

**REFORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA TELHAS DO
MUNICÍPIO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES**

LUIZ ANTÔNIO FONSECA PEÇANHA JUNIOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2006

REFORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA TELHAS DO MUNICÍPIO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES

LUIZ ANTÔNIO FONSECA PEÇANHA JUNIOR

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

Orientador: Prof. Sergio Neves Monteiro

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2006

REFORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA TELHAS DO MUNICÍPIO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES

LUIZ ANTÔNIO FONSECA PEÇANHA JUNIOR

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

Aprovada em 28 de março de 2005

Comissão Examinadora:

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

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

Prof. Mauricio Leonardo Torem (D.Sc., Eng. Metalúrgica e de Materiais – PUC-RIO).

Prof. Dylmar Penteado Dias (D.Sc., Eng. e Ciência dos Materiais - LECIV/UENF).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz Antônio e Maria Conceição, pelo amor e dedicação durante esta longa caminhada.

A minha irmã, Carem Anne, pela compreensão, pelo carinho e apoio dispensados em todos os momentos.

A minha namorada, Lívia Campos, pela atenção e paciência ao longo desses últimos meses.

E em memória de meus eternos avós, João, Lolita e Geraldo que estarão eternamente em meu coração.

AGRADECIMENTOS

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

Ao professor Eduardo Atem de Carvalho pela realização dos ensaios de resistência mecânica das amostras.

Aos professores Dylmar Penteado Dias e Mauricio Torem pela colaboração e críticas construtivas.

Aos técnicos do LAMAV Ronaldo Quintanilha Gomes e Igo pela colaboração quando solicitada.

A técnica Rosane da Silva Toledo Manhães pela realização das análises por difração de raios-x.

Ao professor Rubens Shanchéz pela realização das análises ATD-TG.

Aos meus amigos, professores e funcionários do LAMAV que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta importante etapa de minha vida.

Aos técnicos e amigos do LECIV que estavam sempre dispostos a colaborar.

Ao laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE (UFRJ) pela realização das análises de MEV das amostras.

ÍNDICE

CAPITULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO 2: OBJETIVOS.....	3
CAPITULO 3: JUSTIFICATIVAS.....	4
CAPITULO 4: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1. O segmento de cerâmica vermelha.....	5
4.2. Matérias-primas.....	7
4.2.1. Matérias-primas plásticas.....	7
4.2.1.1. Argilas.....	8
4.2.2. Matérias-primas não plásticas.....	16
4.2.2.1. Inertes.....	17
4.2.2.2. Fundentes.....	18
4.3. Processamento de cerâmica vermelha.....	21
4.3.1. Preparação das matérias-primas.....	23
4.3.2. Conformação.....	25
4.3.3. Secagem.....	28
4.3.4. Queima.....	29
4.4. Pólo cerâmico campista.....	35
4.4.1. Geologia de Campos dos Goytacazes.....	36
4.4.2. Argilas de Campos dos Goytacazes.....	38
4.4.3. Massa cerâmica para telhas de Campos dos Goytacazes	43
CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
5.1. Matérias-Primas.....	48
5.2. Beneficiamento das matérias-primas.....	48
5.3. Caracterização das matérias-primas.....	48
5.3.1. Caracterização química.....	49
5.3.2. Caracterização mineralógica.....	49
5.3.2.1. Difração de raios-X.....	49
5.3.2.2. Análise térmica (ATD/ATG).....	49
5.3.3. Caracterização física.....	49
5.3.3.1. Distribuição de tamanho de partícula.....	49
5.3.3.2. Plasticidade.....	50

5.4. Avaliação da mistura das argilas de Campos dos Goytacazes.....	50
5.4.1. Processamento das composições.....	51
5.4.1.1. Preparo das massas.....	51
5.4.1.2. Conformação.....	51
5.4.1.3. Secagem.....	51
5.4.1.4. Queima.....	51
5.4.2. Caracterização das composições.....	52
5.4.2.1. Distribuição de tamanho de partícula.....	52
5.4.2.2. Plasticidade.....	52
5.4.2.3. Densidade aparente a seco.....	52
5.4.3. Determinação das propriedades tecnológicas.....	52
5.4.3.1. Absorção de água.....	53
5.4.3.2. Retração linear.....	53
5.4.3.3. Tensão de Ruptura à Flexão.....	53
5.4.3.4. Densidade aparente pós Queima.....	54
5.5. Reformulação da massa cerâmica de telhas de Campos dos Goytacazes.....	54
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
6.1. Características das matérias-primas.....	56
6.1.1. Composição Mineralógica.....	56
6.1.2. Composição Química.....	58
6.1.3. Distribuição de Tamanho de Partícula.....	60
6.1.4. Comportamento de Queima.....	61
6.1.5. Plasticidade.....	65
6.2. Avaliação da mistura das argilas “Forte” e “Fraca”.....	66
6.2.1. Distribuição de Tamanho de Partícula.....	66
6.2.2. Plasticidade.....	68
6.2.3. Propriedades Tecnológicas.....	69
6.3. Reformulação da massa cerâmica industrial de Telhas de Campos dos Goytacazes– MIC.....	72
6.3.1. Características e propriedades tecnológicas das massas cerâmicas.....	74
6.3.2. Propriedades tecnológicas de pós queima.....	78
6.3.3. Microestrutura das composições.....	84

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	99
CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

TABELAS

Tabela 4.1. Perfil do setor de cerâmica vermelha no país.....	5
Tabela 4.2. Resumo das condições da natureza que favorecem a formação da caulinita, montmorilonita e illita.....	9
Tabela 4.3. Típica composição química de argila (% em peso).....	13
Tabela 4.4. Composição química de argilas “gorda” e “magra”.....	16
Tabela 4.5. Parâmetros de processamento.....	35
Tabela 4.6. Produção estimada do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes.....	36
Tabela 4.7. Composição mineralógica semiquantitativa de matérias-primas argilosas encontradas na localidade do Carmo no município de Campos dos Goytacazes.....	39
Tabela 4.8. Composição química de argilas típicas do município de Campos dos Goytacazes (% em peso).....	41
Tabela 4.9. Distribuição de tamanho de partículas de matérias-primas argilosas do município de Campos dos Goytacazes.....	42
Tabela 4.10. Limites de plasticidade de matérias-primas argilosas localizadas no município de Campos dos Goytacazes.....	43
Tabela 4.11. Composição química das massas analisadas.....	44
Tabela 5.1. Massas cerâmicas conformadas (% em peso).....	54
Tabela 6.1. Composição química das matérias-primas (% em peso).....	60
Tabela 6.2. Plasticidade das matérias-primas plásticas.....	66
Tabela 6.3. Plasticidade das misturas.....	69
Tabela 6.4. Massas cerâmicas reformuladas.....	73
Tabela 6.5. Composição química das massas cerâmicas (% em peso).....	75
Tabela 6.6. Plasticidade das massas cerâmicas.....	78

FIGURAS

Figura 4.1. Principais pólos de cerâmica vermelha em alguns estados do Sul/Sudeste.....	6
Figura 4.2. Tetraedros formando (a) estrutura hexagonal; (b) octaedro e; (c) folha de octaedro.....	10
Figura 4.3. Representação esquemática da estrutura cristalina dos argilominerais caulinita, illita e montmorilonita.....	10
Figura 4.4. Camada de caulinita.....	11
Figura 4.5. Micrografia mostrando tensões provocadas por quartzo inerte.....	18
Figura 4.6. Diagrama binário leucita-sílica.....	20
Figura 4.7. Fluxograma do processo produtivo de cerâmica vermelha.....	22
Figura 4.8. Pilha de homogeneização ou envelhecimento.....	23
Figura 4.9. Limite de plasticidade segundo Atterberg.....	26
Figura 4.10. Variação da retração por secagem em função da água de conformação – curva de Bigot.....	29
Figura 4.11. Representação esquemática de consolidação de partículas por formação de fase líquida.....	31
Figura 4.12. Diagrama de equilíbrio $Al_2O_3.SiO_2.K_2O$	32
Figura 4.13. Região das Jazidas no município de Campos dos Goytacazes.....	37
Figura 4.14. Difratoograma de raios-X de uma típica argila de Campos dos Goytacazes.....	40
Figura 4.15. Localização do diagrama de Winkler de matérias-primas argilosas do município de Campos dos Goytacazes.....	42
Figura 4.16. Difratoograma de raios-X das massas cerâmicas.....	44

Figura 4.17. Absorção de água das massas cerâmicas em função da temperatura de queima.....	45
Figura 4.18. Retração linear das massas cerâmicas em função da temperatura de queima.....	46
Figura 4.19. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas em função da temperatura de queima.....	46
Figura 5.1. Diagrama esquemático do procedimento experimental utilizado.....	47
Figura 6.1. Difratograma de raios-X da argila FO	57
Figura 6.2. Difratograma de raios-X da argila FR	57
Figura 6.3. Difratograma de raios-X da argila T	58
Figura 6.4. Difratograma de raios-X da areia quartzosa.....	58
Figura 6.5. Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas (% em peso).....	61
Figura 6.6. Curvas de ATD/TG/DTG da argila FO	63
Figura 6.7. Curvas de ATD/TG/DTG da argila FR	63
Figura 6.8. Curvas de ATD/TG da argila T	64
Figura 6.9. Curvas de ATD/TG/DTG da areia quartzosa.....	64
Figura 6.10. Distribuição de tamanho de partículas das misturas FO- FR (% em peso).....	67
Figura 6.11. Diagrama de Winkler para classificação tecnológica de massas para produtos argilosos.....	68
Figura 6.12. Prognóstico da etapa de conformação através da plasticidade.....	69
Figura 6.13. Densidade aparente das composições elaboradas a partir de FO e FR	70

Figura 6.14. Absorção de água das composições elaboradas a partir de FO e FR	71
Figura 6.15. Retração linear das composições elaboradas a partir de FO e FR	71
Figura 6.16. Tensão de ruptura à flexão das composições elaboradas de FO e FR	72
Figura 6.17. Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas (% em peso).....	76
Figura 6.18. Diagrama de Winkler com localização das massas cerâmicas.....	77
Figura 6.19. Prognóstico da etapa de conformação através da plasticidade.....	78
Figura 6.20. Absorção de água em função da temperatura de queima MIC e MPI	79
Figura 6.21. Absorção de água das massas reformuladas em função da temperatura de queima.....	80
Figura 6.22. Absorção de água das massas cerâmicas na temperatura de 900°C.....	80
Figura 6.23. Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima das massas MIC e MPI	81
Figura 6.24. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas reformuladas.....	81
Figura 6.25. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas na temperatura de 900°C.....	82
Figura 6.26. Retração linear em função da temperatura de queima das massas MIC e MPI	83
Figura 6.27. Retração linear em função da temperatura de queima das massas cerâmicas reformuladas.....	83
Figura 6.28. Retração linear das massas cerâmicas na temperatura de 900°C.....	84
Figura 6.29. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa MIC queimada a 900°C.....	84
Figura 6.30. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da massa MIC queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si.....	85

Figura 6.31. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 7MI3AR queimada a 900°C.....	86
Figura 6.32. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da massa 7MI3AR queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si.....	87
Figura 6.33. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 7MI2AR1T queimada a 900°C.....	87
Figura 6.34. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da massa 7MI2AR1T queimada a 900°C com análise química pontual.....	88
Figura 6.35. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 6MI1AR3T queimada a 900°C.....	89
Figura 6.36. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da massa 6MI1AR3T queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si.....	89
Figura 6.37. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 6MI4T queimada a 900°C.....	90
Figura 6.38. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da massa 6MI4T queimada a 900°C com análise química pontual.....	91
Figura 6.39. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 4MI6T queimada a 900°C.	92
Figura 6.40. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa cerâmica de telhas padrão MPi queimada a 900°C.....	93
Figura 6.41. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da massa MPi queimada a 900°C com análise química pontual.....	94
Figura 6.42. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa MIC queimada a 1050°C.....	95

Figura 6.43. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 7MI3AR queimada a 1050°C.....	95
Figura 6.44. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 7MI2AR 1T queimada a 1050°C.	96
Figura 6.45. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 6MI1AR 3T queimada a 1050°C.....	96
Figura 6.46. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 6MI4T queimada a 1050°C.....	96
Figura 6.47. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da massa 4MI6T queimada a 1050°C.....	97

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo reformular uma típica massa de telhas de Campos dos Goytacazes visando uma melhoria de suas propriedades físicas e mecânicas após queima. Isto foi realizado com a utilização de areia quartzosa e argila fundente ílítica. Inicialmente as matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização física, química e mineralógica. Foram preparados corpos de prova por prensagem uniaxial a 28 MPa para queima em temperatura variando de 850°C a 1100°C. As propriedades avaliadas foram: plasticidade, densidade aparente, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão. A microestrutura da região de fratura das cerâmicas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que a utilização de areia reduz a absorção de água da cerâmica, entretanto ocorre um decréscimo da resistência mecânica. A argila fundente ílítica possibilita um refinamento da microestrutura da cerâmica, acarretando redução da absorção de água e incremento da resistência mecânica.

ABSTRACT

This work has for objective to reformulate a typical roofing tile body from Campos dos Goytacazes aiming at an improvement on its physical and mechanical properties. This study was accomplished using quartzitic sand and illitic flux clay. The raw materials were initially submitted to mineralogical, chemical and physical tests. Specimens were prepared by 28 MPa uniaxial pressing before firing at temperatures varying from 850°C to 1100°C. The evaluated properties were: plasticity, bulk density, water absorption and flexural rupture strength. The microstructure of the fractured region was evaluated by scanning electron microscopy, the results showed that the use of sand reduces the water absorption however, it occurs a decrease in the mechanical on the microstructure of the ceramics generating a decrease in mechanical strength.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O município de Campos dos Goytacazes, localizado na Região Norte do Estado do Rio de Janeiro, é um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do país. Atualmente, estima-se que cerca de cem indústrias produzam aproximadamente sessenta milhões de peças/mês (Sindicato da Indústria Cerâmica de Campos dos Goytacazes, 2000). A produção na região é voltada para fabricação de blocos de vedação, que se constitui em produtos de baixo valor agregado. Em menor escala, são produzidas telhas, pisos extrudados, lajotas, blocos estruturais e tijolos aparentes.

Os blocos de vedação correspondem à aproximadamente 90% da produção da região, sendo normalmente queimados em fornos do tipo Hoffmann em temperaturas da ordem de 500 a 700°C. As telhas produzidas em Campos dos Goytacazes são prensadas e, ainda em sua maioria, dos tipos romana e portuguesa de coloração avermelhada. Estima-se uma produção de telhas da ordem de 1% do total da cerâmica vermelha fabricada no município. Há ainda uma pequena produção de telhas do tipo francesa, telhas esmaltadas com poliéster e telhas de coloração clara. Das quatro atuais cerâmicas produtoras de telhas dos tipos romana e portuguesa, três utilizam fornos do tipo Paulistinha e uma utiliza forno do tipo Hoffmann. As telhas do tipo francesa são fabricadas em pequenas quantidades, em torno de 40.000 peças/mês, por olarias rudimentares em fornos do tipo Caieira (Sindicato da Indústria Cerâmica de Campos dos Goytacazes). As temperaturas de patamar alcançadas nas cerâmicas e olarias são da ordem de 800 a 970°C, que está de acordo com patamares mundialmente utilizados para fabricação de telhas cerâmicas.

As telhas produzidas na região de Campos dos Goytacazes apresentam excessiva porosidade o que acarreta uma absorção de água fora das especificações técnicas que é de no máximo 20% para telhas do tipo romana. Esse comportamento é devido principalmente às características das argilas locais, que são predominantemente cauliníticas, o que acarreta um comportamento de queima refratário, com elevado teor de alumina e baixo percentual de óxidos fundentes (Monteiro *et al.*, 2004a, Monteiro *et al.*, 2004b; Vieira *et al.*, 2003a). A elevada perda de massa durante a queima, devido à presença de hidróxidos de alumínio e de ferro e, sobretudo, à elevada quantidade de argilominerais, também contribui para o incremento da porosidade. Estas características, associadas à mão-de-obra não

qualificada, defasagem tecnológica e ausência de controle do processo produtivo contribuem para obtenção de produtos com propriedades inconstantes e que muitas vezes não atendem às normas técnicas (Vieira *et al.*, 2003b).

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

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral reformular uma típica massa cerâmica de telhas de Campos dos Goytacazes visando à redução da porosidade e, com isso, propiciar uma melhoria de seu desempenho técnico, tais como redução da absorção de água e incremento da resistência mecânica. Esta reformulação foi elaborada com a utilização da areia quartzosa local e argila fundente ílítica proveniente do interior do estado de São Paulo.

Este trabalho tem como objetivos específicos avaliar a mistura das argilas locais utilizadas na composição da massa cerâmica de telhas. Além de correlacionar a microestrutura das massas queimadas com as propriedades físicas e mecânicas.

CAPÍTULO 3 - JUSTIFICATIVAS

As principais justificativas para o presente trabalho são:

- Possibilidade de melhorar as características e propriedades das telhas cerâmicas atualmente produzidas em Campos dos Goytacazes, já que não atendem às normas técnicas, sendo assim, consideradas de baixa qualidade.
- Incentivar uma melhor utilização de um recurso natural não renovável, a argila, de forma que se possa alcançar um produto de maior valor agregado em comparação com os blocos de vedação.
- Estima-se que 90% das telhas comercializadas no Estado do Rio de Janeiro sejam provenientes de outras regiões do país (Sindicato da Indústria Cerâmica de Campos dos Goytacazes). Isto indica a existência de um enorme mercado consumidor dentro do próprio estado.

CAPÍTULO 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 O segmento de cerâmica vermelha

Os grupos de cerâmicas tradicionais podem ser classificados com base no emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais da massa base, além de outras características cerâmicas ou técnico-econômicas. Uma dessas classificações é denominada cerâmica tradicional de base argilosa que agrupa basicamente três seguimentos: cerâmica vermelha, cerâmica branca e revestimentos. As indústrias de cerâmica localizam-se no território nacional de acordo com a disponibilidade de matéria-prima, porém, preferencialmente na região sudeste e sul devido a grande quantidade de mineradoras, jazidas e outros fatores (Motta *et al.*, 2001a).

O segmento de cerâmica estrutural ou vermelha caracteriza-se pela cor avermelhada de seus produtos, que são tijolos, blocos, telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais, agregados leve de argila expandida e outros. Este setor é bastante representativo no Brasil, conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Perfil do setor de cerâmica vermelha no país (Associação Brasileira de Cerâmica, 2004).

Empresas	12.000 62,4% blocos e tijolos 37,4% telhas 0,2% tubos
Produto mensal	5,25 bilhões blocos e tijolos 2,25 bilhões telhas 465.000 m tubos
Consumo mensal de argilas	10,5 milhões toneladas para blocos e tijolos 4,5 milhões toneladas para telhas
Número de empregos diretos	650.000
Número de empregos indiretos	2.000.000
Faturamento anual	R\$ 6 bilhões

O Brasil possui cerca de 12.000 unidades produtoras no setor de cerâmica vermelha, gerando cerca de 650.000 empregos diretos e produção aproximada de 65 milhões toneladas/ano (Associação Brasileira de Cerâmica, 2004). Este perfil leva a um consumo de aproximadamente 15,0 milhões de toneladas/ano de argila, principal matéria-prima da indústria cerâmica vermelha. A região Sudeste do Brasil possui aproximadamente 3600 empresas no setor cerâmico, sendo 1600 cerâmicas e 2000 olarias. As cerâmicas têm produção estimada em 500.000 peças/mês, e as olarias 75.000 peças/mês. Ao todo, são estimadas cerca de 11.000 empresas no Brasil, com faturamento da ordem de R\$ 2,8 bilhões (Associação Brasileira de Cerâmica, 2001).

A Figura 4.1 ilustra a posição dos principais pólos produtores e indústrias de cerâmica vermelha nas regiões Sul e Sudeste.

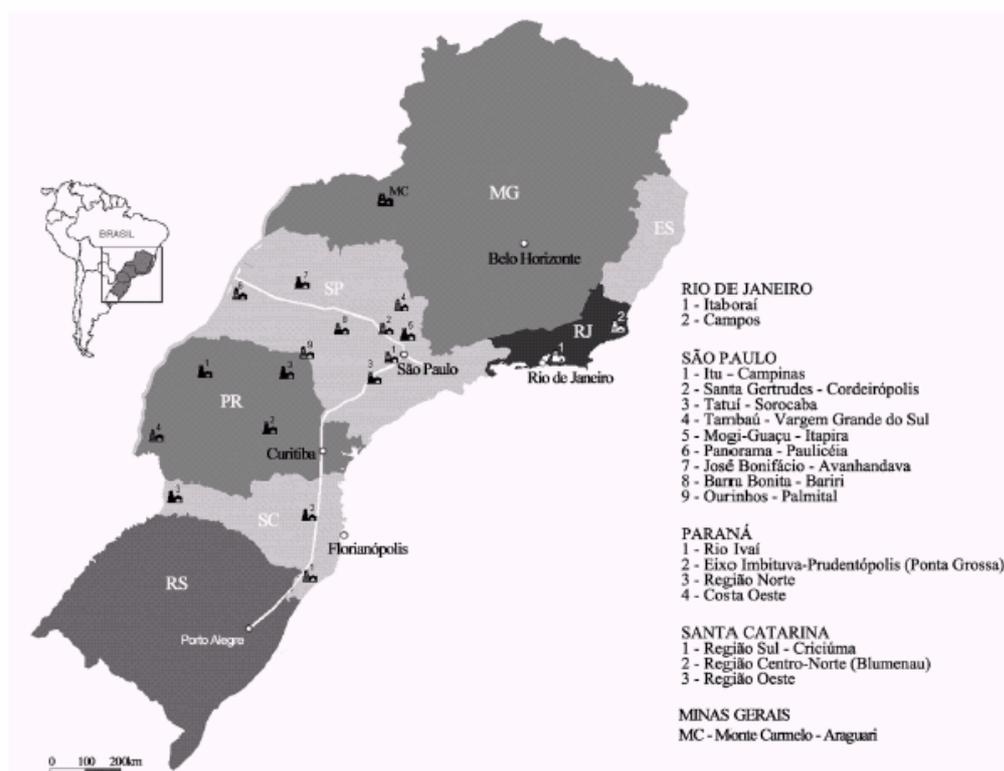


Figura 4.1. Principais pólos de cerâmica vermelha nas regiões Sul e Sudeste (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2003).

Mesmo apresentando este panorama favorável, a indústria cerâmica apresenta problemas associados a uma tecnologia antiga, desenvolvida a mais de 50 anos (Zandonadi, 1996; Duailibi Filho, 1999), além de não possuir programa de habitação, uma grande instabilidade econômica e falta de gerenciamento. Tais

fatores impedem a estabilização do setor cerâmico e a obtenção de produtos de maior valor agregado. A produtividade média no setor está na faixa de 12.000 peças/operário.mês, enquanto o padrão europeu se encontra por volta de 200.000 peças/operário.mês (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2003). O investimento na melhoria de qualidade e produtividade é uma preocupação crescente do setor, mesmo que ainda lentamente. Isto pode ocorrer através de novas técnicas de gestão e, principalmente, pela introdução de plantas mais atualizadas e eficientes, observadas em algumas fábricas de blocos cerâmicos estruturais e de telhas.

4.2. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na composição de massa para fabricação de cerâmica vermelha podem ser agrupadas em dois grupos: matérias-primas plásticas e não plásticas (Sánchez et al., 1990; Beltrán, 1996; Motta et al., 1998). A seguir é apresentada uma descrição das matérias-primas comumente empregadas na fabricação de cerâmicas vermelha.

4.2.1. Matérias-primas plásticas

As matérias-primas plásticas têm como principal finalidade conferir plasticidade à massa cerâmica e são representadas basicamente pelas argilas e caulins. A plasticidade de um material está relacionado à sua capacidade de se moldar quando submetido à aplicação de uma força e manter a forma sem ruptura, quando cessada a atuação da força (Santos, 1989). O desenvolvimento de plasticidade no sistema argila-água é devido à estrutura cristalina dos argilominerais (minerais argilosos), tamanho de partícula e capacidade de troca de cátions (Grim, 1965).

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

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

4.2.1.1. Argilas

As argilas naturais são formadas basicamente de:

- Minerais de argilas, argilominerais, de composição variável.
- Sílica livre, que na maioria das vezes é o quartzo cristalino, com tamanho de partícula superior a $10\mu\text{m}$ (relativamente grande).
- Carbonatos, com tamanho de partícula ultrafino.
- Feldspato, representado pelos alcalinos e alcalinos-terrosos.
- Micas não hidratadas, como a muscovita e biotita.
- Compostos de ferro e titânio.
- Sais solúveis.
- Matéria orgânica.
- Resíduos carbonáticos.

As argilas são estudadas em diversas áreas, o que dificulta a formulação de definição consensual. Do ponto de vista da tecnologia cerâmica, a argila é definida como uma rocha finamente dividida, com alto teor de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $2\mu\text{m}$, constituído na sua maioria de minerais argilosos, contendo ainda outros tipos de minerais (quartzo, dolomita, gibsita, outros), matéria orgânica e impurezas. Além disso, desenvolve plasticidade com adição convencional de água, após secagem perde plasticidade e após queima, em temperaturas na ordem de 1000°C , adquire alta resistência mecânica (Santos, 1989).

A crosta terrestre, uma das camadas estruturais da terra, possui grande concentração de sílica e alumínio. Aproximadamente 75% da crosta é composta de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), sendo o feldspato o mineral mais abundante (aproximadamente 59,5%) (Enciclopédia Visual, 1996). Tal fato justifica a abundância de argila encontrada na crosta terrestre já que esta é proveniente da decomposição de rochas ricas em aluminossilicatos, principalmente o feldspato, tais como: granitos, pegmatitos e outros. Esta decomposição ocorre pela ação mecânica da água, ventos, geleiras e movimentos terrestres, associada à ação química da

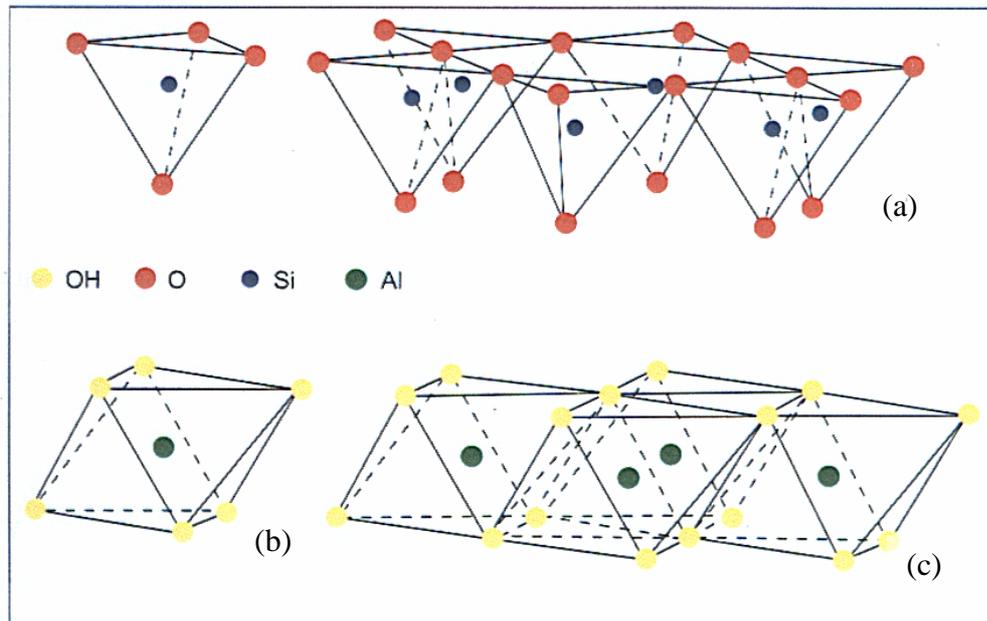


Figura 4.2. Tetraedros formando (a) estrutura hexagonal, (b) octaedro e (c) folha de octaedro (Emiliani & Corbara, 1999).

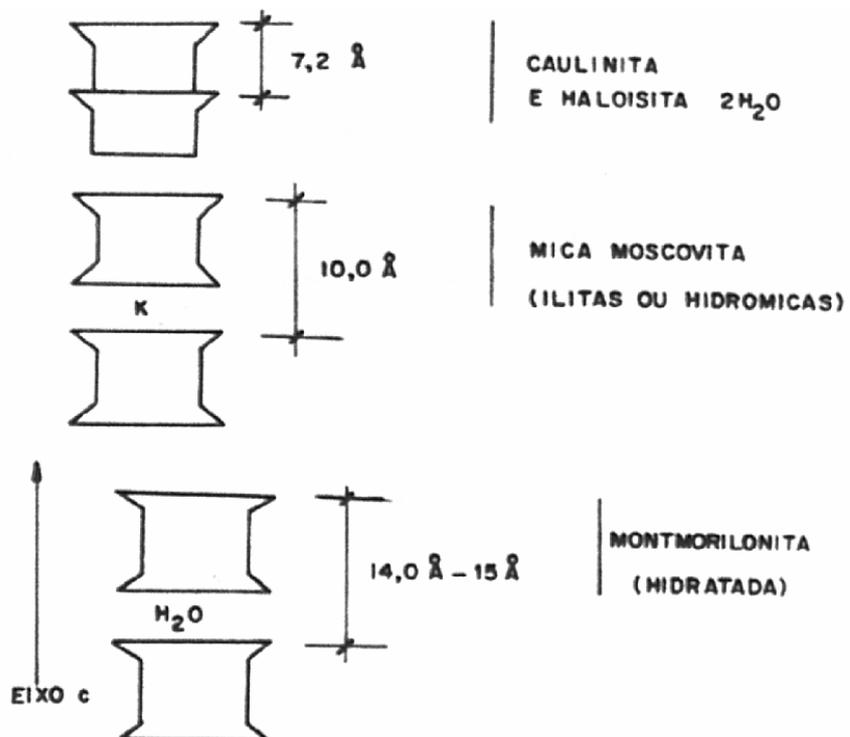


Figura 4.3. Representação esquemática da estrutura cristalina dos argilominerais caulinita, ilita e montmorilonita (Santos, 1989).

A Figura 4.4 mostra o arranjo atômico no interior das camadas da caulinita. Nota-se que há uma substituição de hidroxilas (OH) nos octaedros por oxigênio (O), possibilitando forte união entre as folhas tetraédricas e octaédricas.

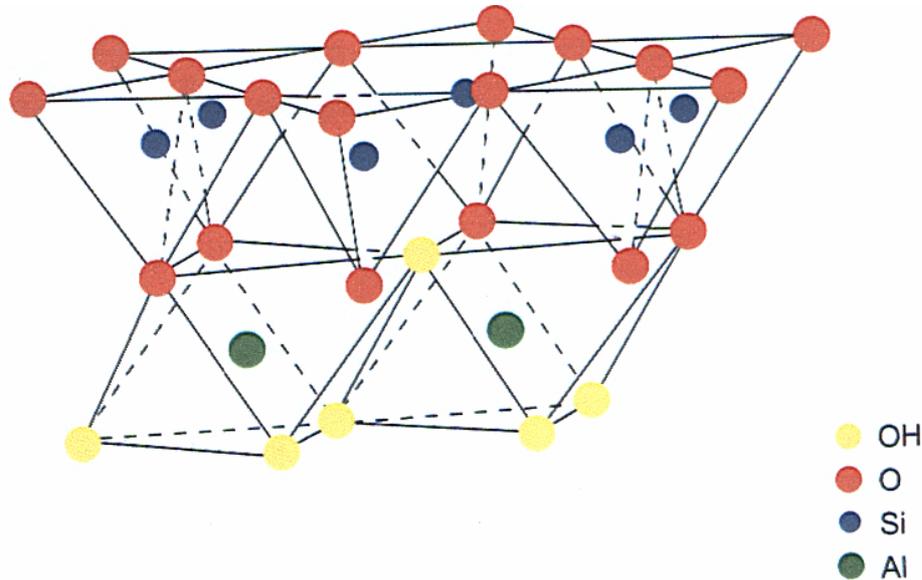


Figura 4.4. Camada de caulinita (Emiliani & Corbara, 1999).

Comportamento térmico da caulinita

A caulinita entre 500-600°C perde água estrutural, formando metacaulinita de acordo com a equação abaixo:



A aproximadamente 980°C, a metacaulinita se decompõe em uma fase conhecida como espinélio de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ou mulita cúbica. Neste caso, há controvérsias a respeito de qual estrutura é formada (Sonuparlak *et al.*, 1987). Em seguida, pode formar-se em uma fase minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina, e uma fase de silicato de alumínio amorfo devido à presença de álcalis, e SiO_2 amorfo. Ao se continuar o aquecimento, o espinélio $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, Si-Al e os aluminosilicatos amorfos produzem dois tipos de mulita. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150°C e 1250°C. Esta mulita forma grandes blocos e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças. A mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de aluminossilicato amorfo mostrando que somente se cristaliza a partir de material fundido. Este material fundido é produzido a partir da fusão eutética de feldspato com aluminossilicato e quartzo. (Bragança *et al.*, 2001; Schroeder & Guertin, 1978).

Em termos plásticos, a caulinita se diferencia da illita, sobretudo, na etapa de queima. A presença de potássio na estrutura da illita possibilita a formação de fase líquida de forma bem mais significativa que uma argila caulinitica. Isto favorece o fechamento da porosidade e a melhoria nas propriedades físicas e mecânicas das peças queimadas (Oliveira *et al.*, 2000). Entretanto, a formação de fase líquida de maneira abrupta, pode reduzir o intervalo de queima ótimo e acarretar problemas dimensionais na peça.

A caulinita se forma em meio ácido com teores de alumínio elevado e baixos teores de álcalis (K_2O ; Na_2O ; CaO) (Abajo, 2000). Ela possui baixos teores de óxidos fundentes, o que acarreta lenta formação de fase líquida e em menor quantidade. Porém com melhor densificação da peça e sem deformação. O mineral caulinitico possui baixa capacidade de adsorção de água, isto o torna pouco plástico quando comparado aos argilominerais do grupo da montmorilonita e illita.

As argilas illíticas possuem uma quantidade relativa de fundentes superior as cauliniticas, provocando a formação mais intensa de fase líquida a menores temperaturas. Os percentuais de K_2O e Na_2O estão por volta de 5%, enquanto que na caulinita não chegam a 1%.

A composição química das argilas é comumente apresentada na forma de óxidos (Sánchez *et al.*, 1997), como pode ser observado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Típica composição química de argila (% em peso) (Sánchez *et al.*, 1997).

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

A função desta matéria-prima não se resume unicamente em oferecer plasticidade à massa. Analisando a composição química das argilas pode-se observar como será seu comportamento e suas funções dentro da massa cerâmica:

- Sílica (SiO_2)

Provém tanto do mineral argiloso quanto do quartzo livre e de outros aluminossilicatos. O quartzo possui grande resistência mecânica e química, dureza sete na escala Mohs e é refratário. Na

temperatura de 573°C apresenta dilatação volumétrica durante o aquecimento, que é reversível durante o resfriamento.

Quando o quartzo se apresenta em granulometria relativamente grossa, durante o aquecimento, ao se expandir mais que a argila, irá alterar a textura da peça e provocar redução da resistência mecânica devido à propagação de trincas. O quartzo aumenta a refratariedade da argila e diminui sua retração de queima. Um aumento na quantidade de sílica pode provocar um eventual aumento de quartzo livre e conseqüentemente:

- Diminuição de resistência mecânica a seco.
- Aumento da permeabilidade da peça seca, acelerando a secagem.
- Redução na contração de queima, devido ao aumento da refratariedade e expansão do quartzo.
- Melhoria na resistência ao impacto.

Quanto menor a quantidade de sílica, maior será sua plasticidade.

- Alumina (Al_2O_3)

É o segundo composto de maior abundância na argila, perdendo apenas para a sílica. Encontra-se na sua maioria formando parte da argila. A concentração de alumina em uma argila é um indicador da quantidade de minerais argilosos e plasticidade da argila.

Durante a sinterização, a alumina em combinação com a sílica dá lugar a formação de mulita, composto cristalino em forma de agulhas, que aumenta a resistência mecânica da peça.

- Óxido de Ferro (Fe_2O_3)

O óxido de ferro é um dos responsáveis pela coloração avermelhada das peças. Argilas livres de óxido de ferro, quando queimadas, dão uma coloração clara ao produto final. Já com 1% de óxido de ferro a argila se encontra amarelada e intensifica a cor com teores mais elevados.

O ferro pode se encontrar na forma de dois óxidos: ferroso (Fe_3O_4) e férrico (Fe_2O_3). O ferroso forma composto de cor azulada e, às vezes, quando em contato com o oxigênio do ar se oxida, mudando a cor da argila poucos dias após a sua extração. O óxido ferroso também pode ser formado durante a queima quando há pouco oxigênio ou quando se alcança altas temperaturas. Caso a quantidade de oxigênio no interior da peça não seja suficiente para completar a oxidação da matéria orgânica, o CO formado poderá se combinar com um oxigênio do Fe_2O_3 , cor avermelhada, transformando-o em Fe_3O_4 , cor escura, responsável pela formação do defeito conhecido como “coração negro”.

O óxido férrico, forma mais estável, é o principal responsável pela cor avermelhada das peças. Sinterizações abaixo de 1050°C , o óxido férrico encontra-se na forma de hematita (Fe_2O_3), acima desta temperatura transforma-se em magnetita (Fe_3O_4).

O FeO seus compostos são fundentes muito ativos, já o Fe_2O_3 é refratário.

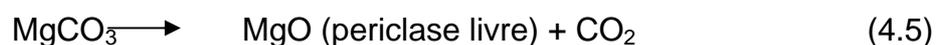
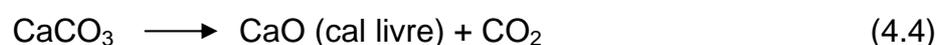
- Dióxido de Titânio (TiO_2)

Encontra-se na argila em percentuais de 0,1 a 0,4%, normalmente na forma de rutilo. Assim como o óxido de ferro, ajuda na coloração amarelada da argila.

- Óxido de Cálcio e Magnésio (MgO e CaO)

Encontram-se nas argilas como carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, sendo mais abundante na forma de carbonato de cálcio. Atuam como modificadores dos poderes de fundência, porém prejudicam a tonalidade final do produto.

Durante a queima o MgCO_3 se decompõe a partir de 600°C e o CaCO_3 se decompõe a 900°C liberando CO_2 , deixando na peça o óxido de cálcio ou magnésio. As reações são as seguintes:



O CO₂ formado nas reações acima se acumula nos poros da peça, causando expansão e contribuindo para neutralização das retrações de queima, além do aumento da porosidade do produto queimado.

- Óxido de Sódio e Potássio (álcalis livre)

Atuam como fundentes. O óxido de sódio encontra-se na faixa de 0,5%, enquanto o óxido de potássio entre 1,5 e 4%. Em argilas caulínicas, onde os percentuais destes óxidos somados não chegam a 1%, a temperatura de queima varia entre 1100°C e 1200°C. Enquanto que, com argilas ílíticas os percentuais superam 5% e as temperaturas variam entre 825°C e 850°C.

Estes óxidos começam a vitrificar a temperaturas relativamente baixas (700°C), formando vidros mais viscosos. A vitrificação prossegue gradualmente com o aumento da temperatura, acompanhada de uma retração proporcional.

Vale lembrar que a vitrificação não está unicamente relacionada com fundentes, mas também com a granulometria das argilas. Altos percentuais de fundentes associados a uma granulometria fina, aumentam a velocidade de vitrificação da peça.

- Perda ao fogo - PF:

Indica a perda de massa a 1000°C em consequência de:

- Decomposição de carbonatos.
- Combustão de substâncias orgânicas e sulfatos.
- Decomposição de hidróxidos.
- Perda de água adsorvida.
- Perda de grupos hidroxilas do retículo cristalino dos minerais argilosos.

Este último fator responde pelo aumento da perda ao fogo associado ao aumento de minerais argilosos e, conseqüentemente, plasticidade. Uma PF entre 6 e 12% pode ser considerada normal, abaixo de 5% indica percentuais relativamente altos de inertes, principalmente como quartzo (Santos, 1989).

As argilas utilizadas na produção de telhas e tijolos possuem teor de alumina (Al_2O_3) entre 10 e 20%. A razão sílica/alumina é um indicativo da quantidade de argilominerais e plasticidade da argila. Quando a argila possui baixo teor de sílica e alto de alumina, corresponde a teores relativamente altos de minerais argilosos e de plasticidade, além de baixo percentual de quartzo livre (Abajo, 2000).

As argilas plásticas são denominadas de “gordas” ou “fortes”, devido ao alto percentual de minerais argilosos, possuem granulometria fina e uma grande quantidade de matéria orgânica em sua composição (Silveira & Silva, 2000). Sua alta plasticidade dificulta o processamento, sendo necessária a incorporação de argila denominada “magra” ou “fraca”, de baixa plasticidade, ou ainda a utilização de matéria-prima não plástica com a finalidade de redução da plasticidade como, por exemplo, a areia (Pracidelli & Melchiades, 1997).

A Tabela 4.4 mostra a composição química típica de argila “forte” e argila “fraca”. Verifica-se que a argila “forte” apresenta um percentual de sílica menor do que a encontrada na argila “fraca”. Encontra-se também um percentual de alumina maior na argila “gorda” do que na argila “magra”.

Tabela 4.4. Composição química de argilas “gorda” e “magra” (Silveira & Silva, 2000).

Percentagem de Minerais	Argilas de São Gonçalo do Amarante- RN	
	Argila Fraca	Argila Forte
SiO ₂	66,46	54,7
Al ₂ O ₃	16,05	18,96
Fe ₂ O ₃	4,27	9,01
CaO	2,46	1,4
MgO	1,54	2,92
Na ₂ O	3,53	2,17
K ₂ O	2,26	2,55
MnO	0,07	0,12
TiO ₂	0,78	1,03
P ₂ O ₅	0,12	0,12
Perda ao Fogo	3,0	7,62
Total	100,0	100,0

4.2.2. Matérias-primas não plásticas

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

Na fase de conformação, as matérias-primas não plásticas reduzem a necessidade de água, reduzindo posterior retração da peça e o tempo de secagem. Porém, sua maior importância se encontra na etapa de processamento térmico, onde as matérias-primas não plásticas controlam transformações, deformações e a

sinterização, além de formar novas fases quando da reação com as demais matérias-primas (Motta *et. al.*, 2004).

As matérias-primas não plásticas, quando usadas em demasia, podem trazer desvantagens como:

- Redução da resistência mecânica, tanto a seco quanto queimada, devido a grande descontinuidade provocada na cadeia dos elementos ligantes.
- Retração de resfriamento no forno e fissuras capilares com o emprego de desplastificantes silicosos.
- Gastos com equipamentos de homogeneização para introduzir o desplastificante à massa e outros.

4.2.2.1. Inertes

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

O quartzo, um material inerte amplamente utilizado em cerâmica vermelha, apresenta variação polimórfica, com a transformação de inversão de quartzo de baixa (α) para quartzo de alta temperatura (β), que ocorre a 573°C , com uma variação de volume de 0,8%. As transformações de inversão são severas porque acontecem rapidamente e acompanhadas de acentuadas variações de volume. Tensões violentas são geradas, podendo trincar a peça se não forem tomados cuidados especiais. Esta variação não irá causar danos no corpo cru em consequência de sua flexibilidade, entretanto, será problemática durante o resfriamento, quando a peça já se encontra sinterizada (Bragança *et al.*, 2001). A Figura 4.5 mostra a micrografia de uma peça já sinterizada sofrendo tensões do quartzo inertizado devido à variação volumétrica ocorridas por volta de 573°C durante o resfriamento do sinterizado (Kilikoglou & Vernis., 1995; Zauberas & Riella, 2001).

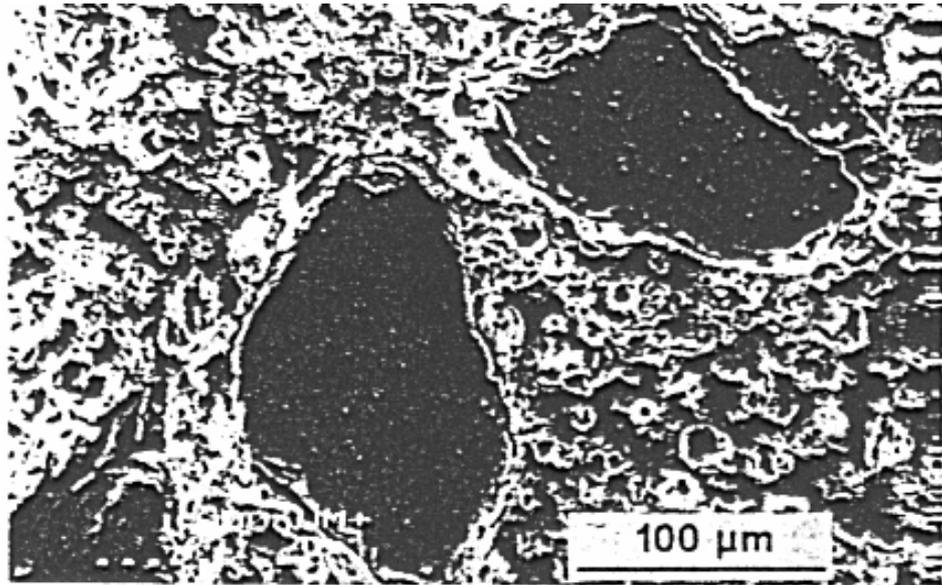


Figura 4.5. Micrografia mostrando tensões provocadas por quartzo inerte (Kilikoglou & Vernis, 1995).

Na prática sabe-se que a presença de quartzo com tamanho de partícula relativamente pequeno, entre 10-30 μm , pode aumentar a resistência mecânica da peça, impedindo a propagação de trincas ou de dividir a propagação, aumentando o caminho a ser percorrido pela mesma (Kilikoglou *et al.*, 1995). Já para em partículas superiores a 30 μm , formam-se trincas ao redor da partícula em função das transformações de fase (Shuller, 1967).

A dissolução do quartzo residual na fase líquida é de grande importância no controle da viscosidade da fase líquida. A sílica aumenta a viscosidade da fase líquida, aumentando a tenacidade desta fase. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro da partícula (Handbook of Ceramics, 1979).

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

4.2.2.2. Fundentes

Os fundentes, normalmente representados pelos feldspatos, feldspatóides e filitos possibilitam a formação de fase líquida durante a queima, que é o principal mecanismo de sinterização responsável pela redução da porosidade e coesão das partículas.

O feldspato pertence ao grupo dos minerais mais abundantes na crosta terrestre e pode ser encontrado em rochas como: granito, cianito e outros. Esses minerais são alumino-silicatos contendo metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Durante a queima, os feldspatos atuam como fundentes (aportando óxidos alcalinos), formando fase líquida que permite a diminuição da porosidade. A Figura 4.6 mostra o diagrama binário leucita ($K_2O-Al_2O_3-4SiO_2$) sílica (SiO_2). Observa-se que o feldspato potássico apresenta um ponto de fusão incongruente a $1150^\circ C$ e forma um eutético binário com a sílica a $990^\circ C$ (Kingery, 1976).

A presença dos álcalis Na_2O e K_2O é responsável pela fundência dos feldspatos, sendo o teor desses álcalis que determina o valor econômico do feldspato. O feldspato também pode apresentar Fe_2O_3 e TiO_2 que são óxidos corantes escurecedores da tonalidade da massa, logo, indesejáveis em cerâmica de base clara.

O Brasil apresenta grandes reservas de feldspatos no estado de Minas Gerais. Este mineral normalmente é o mais caro dentre as matérias-primas para formulação de massas, sendo utilizado em percentuais que oscilam entre 35 e 50%. Em princípio deseja-se sempre uma matéria-prima com elevado teor de álcalis e baixos teores de óxidos corantes.

Figura 4.6. Diagrama binário leucita-sílica (Kingery *et al.*, 1976).

O filito cerâmico, também denominado de leucofilito ou apenas filito, é uma rocha metassedimentar muito fina constituída basicamente de sericita, clorita e quartzo. Apresenta um conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhe características fundentes. Devido à sua natureza química e mineralógica, o filito apresenta propriedades semelhantes à dos materiais não-plásticos e plásticos, podendo compor até 50% de muitas massas cerâmicas do processo via úmida, sobretudo nas indústrias paulistas, favorecidas pela sua relativa abundância no sul do Estado. O filito poderia, em princípio, ser usado como substituto parcial do feldspato pelo alto teor de potássio que vai (até 6%), proveniente da mica muscovita finamente dividida ou sericita (Angeleri, 1966).

O filito é utilizado no sul do Brasil para fabricação de telhas cerâmicas (Motta *et al.*, 2001b).

4.3. Processamento de cerâmica vermelha

O segmento de cerâmica vermelha utiliza como matéria-prima basicamente a argila comum (sendo considerada, desta forma, do tipo monocomponente), mas raramente ela é utilizada sozinha. Normalmente se utiliza duas ou mais argilas com características próprias (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2004). Normalmente utiliza-se a mistura de uma argila “forte”, caracterizada por elevada plasticidade, granulometria fina, e grande quantidade de argilomineral; com uma argila “fraca”, que é rica em quartzo e possui baixa plasticidade.

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

De forma geral, o processo de fabricação constitui as etapas de preparação da matéria-prima e da massa, formação das peças, tratamento térmico, e acabamento. A Figura 4.7 mostra o fluxograma do processo produtivo de cerâmica vermelha (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2003). Antes do processo de fabricação, os materiais devem ser beneficiados, desagregados ou moídos e classificados com a granulometria.

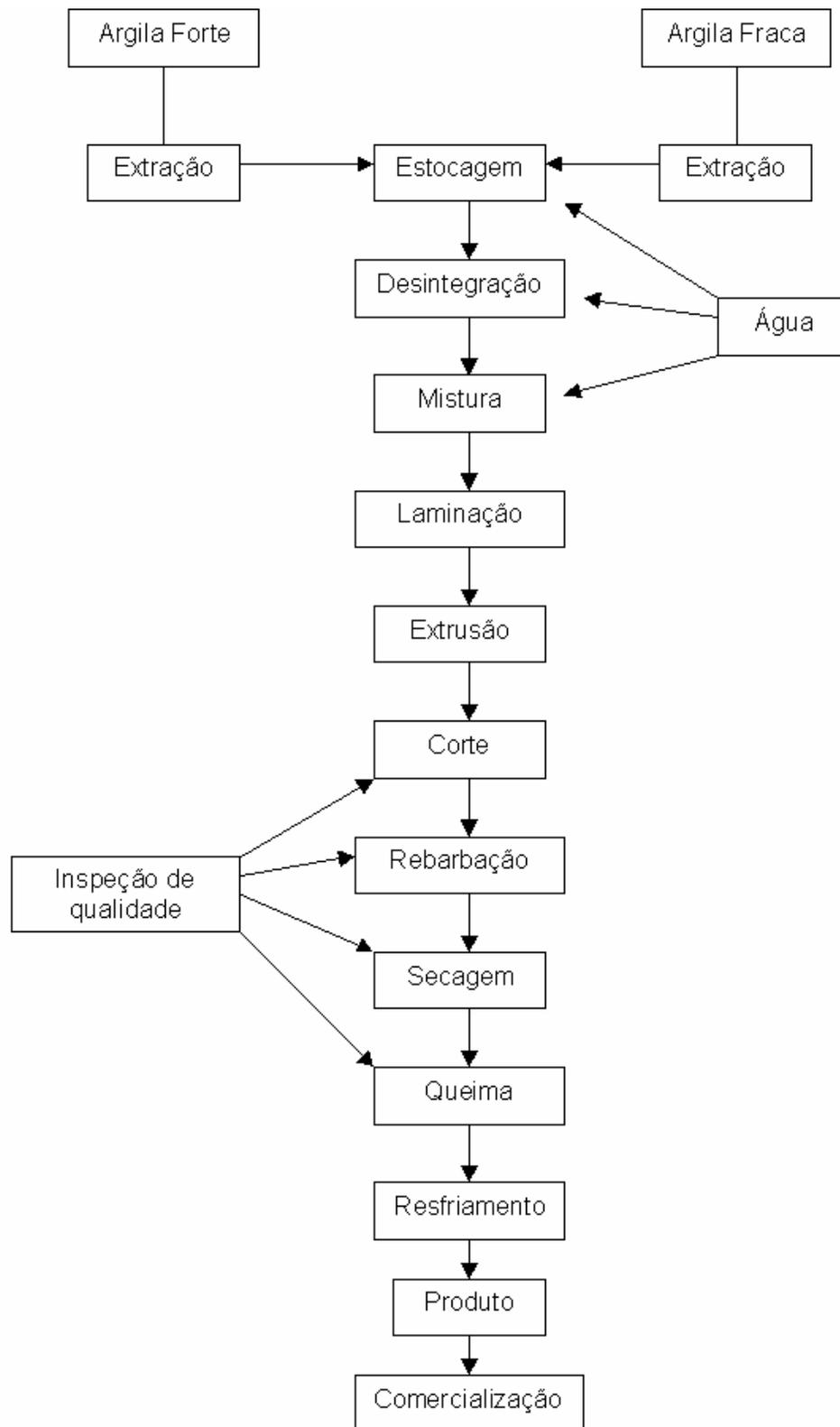


Figura 4.7. Fluxograma do processo produtivo de cerâmica vermelha (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2003).

4.3.1. Preparação das matérias-primas

A preparação pode ser classificada em dois grandes grupos:

- Preparação Indireta:

Consiste em formar pilhas de homogeneização, também conhecidas como pilhas de descanso, como mostra a Figura 4.8, para estocar argila misturada com água e muitas vezes matéria orgânica. Desta forma aumenta-se a plasticidade das massas e diminui o risco de trincas na peça durante secagem. O principal objetivo da formação de pilhas de homogeneização e envelhecimento, durante períodos de meses e até mesmo anos, é minimizar variações nas propriedades das matérias-primas pela decomposição de compostos como sulfatos e matéria orgânica (Abajo, 2000; Navarro & Albaro, 1981).

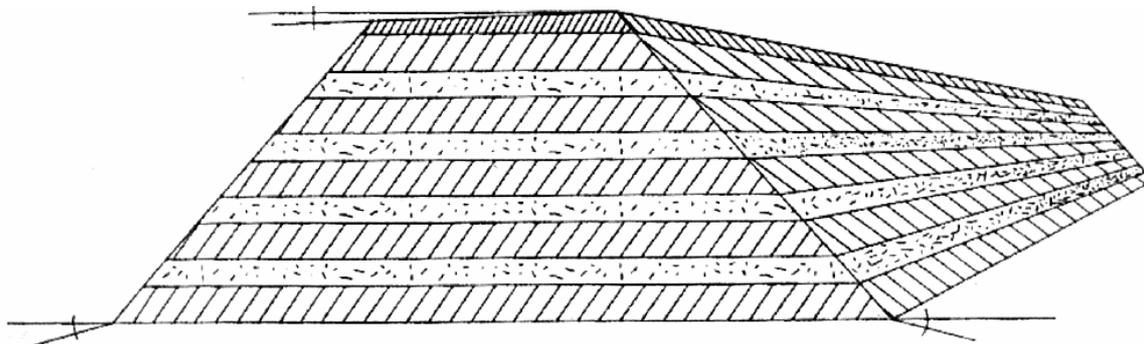


Figura 4.8. Pilha de homogeneização ou envelhecimento (Abajo, 2000).

Para formação das pilhas se deposita o material em camadas horizontais. E ainda, para jazidas com grande variabilidade de argilas, deve-se utilizar camadas muito finas no empilhamento e evitar grandes variações no material que forma a mesma camada. A altura das pilhas deve oscilar entre 5 e 8 m, com um comprimento variável (5 a 25m).

As vantagens de formar pilhas no pátio de fábrica é a extração de matéria-prima em período favorável do ano (o mais seco) são: tornar independente a etapa de extração e produção e maior regularidade nas características das massas cerâmicas.

Homogeneização

A homogeneização é de extrema importância na produção de cerâmica vermelha, uma vez que a irregularidade na composição da matéria-prima é a causa mais freqüente dos problemas que se apresentam durante o processo de fabricação e da falta de constância na qualidade do produto acabado. Para se conseguir a homogeneização desejada, faz-se necessário, que dentro de cada camada, as argilas apresentem o mínimo de variações, como já foi mencionado.

O grau de homogeneização ou mistura que se realiza nas pilhas depende basicamente do número de camadas: quanto maior o número de camadas, maior será a homogeneidade. Portanto, quanto mais irregular se apresentar a matéria-prima na jazida, maior número de camadas será preciso para efetuar a homogeneização.

Envelhecimento

Esta etapa consiste em estocar a argila misturada com água e às vezes com substâncias orgânicas, diminuindo a tendência de fissuração na secagem devido ao aumento da plasticidade das massas.

Durante o envelhecimento a argila seca contrai e trinca, desagregando-se gradualmente. A isto se deve somar as variações de umidade e temperatura entre o dia e a noite bem como as chuvas ocasionais. Este é um processo lento e complexo que não pode ser substituído pela simples desagregação mecânica da argila recém retirada.

- Preparação Direta:

Nesta preparação, que normalmente se realiza no “chão” da fábrica, tem-se grande dependência da utilização de maquinários (custo elevado). Esta etapa se divide em: destorroamento, dosagem, moagem, mistura ou homogeneização.

O destorroamento diminui o tamanho das partículas do material, facilitando etapas posteriores. Utilizam-se britadores de mandíbulas, moinho de bolas e outros equipamentos de acordo com a dureza e umidade da matéria-prima. A dosagem tem por objetivo (Más, 2002, Motta *et al.*, 2001a) misturar diferentes argilas e

desplastificantes; tornar independente o funcionamento das máquinas; estabelecer uma alimentação constante e regular, evitando-se atrasos e paradas.

A moagem é a etapa em que se controla a granulometria da massa, parâmetro de grande importância já que irá influenciar na compactação e nas propriedades pós queima. Esta etapa pode ser realizada por via seca ou semi-úmida. A moagem via semi-úmida é a mais utilizada por permitir que as argilas possam ser processadas secas ou úmidas, além de produzir peças mais resistentes ao impacto. Requer ainda pouca manutenção (desintegradores) e obtém-se uma granulometria mais grosseira que reduz alguns problemas durante secagem e queima (Santos, 1989, Barba et al., 1997).

A etapa de homogeneização tem a finalidade de permitir a produção de peças com propriedades finais as mais semelhantes possíveis, garantindo uma reprodutividade padronizada (Verdusch, 1995).

4.3.2. Conformação

Esta etapa é realizada para densificação das partículas em uma forma próxima do produto final, utilizando carga suficiente para gerar resistência mecânica mínima para manuseio do corpo verde. Esta resistência é propiciada pelo adensamento entre as partículas devido às irregularidades das superfícies destas (Kingery *et. al.*, 1976). Pós que possuem maior distribuição de tamanho de partícula alcançam maior grau de densificação.

Existem diferentes métodos empregados para obter conformação de uma massa, porém para o escopo deste trabalho destacam-se duas entre elas: extrusão e prensagem.

Extrusão

Esta é uma técnica comum para produção de cerâmica vermelha, utilizada para diferentes tipos de produtos (Reed *et al.*, 1960, Benbow *et al.*, 1989). A conformação por extrusão consiste em comprimir uma massa plástica contra um perfil, tendo este o formato da seção reta que se deseja. Esta técnica é de fácil automação, permitindo uma elevada produtividade.

Mesmo sendo necessário um controle de plasticidade e adoção de medidas para se obter produtos de boa qualidade, esta técnica se torna um tanto quanto

empírica, justificado pelo grande número de variáveis envolvidas no processo e diferentes características do material extrudado (Wight Junior & Reed, 2001, Handle & Muhiacker, 2001).

A plasticidade da massa é um parâmetro de grande influência na extrusão. Um aumento da plasticidade gera maior coesão interna das partículas, logo, melhor deslizamento entre máquina e massa, facilitando, portanto, a passagem da massa pelo perfil. Ao contrário, a redução de plasticidade da massa diminui a resistência interna das partículas, aumentando atrito entre massa e máquina, logo, dificultando o processo (Oller, 1981).

Um método bastante conhecido e utilizado para determinação da plasticidade é o método de Atterberg (NBR 6459, 1984; NBR 13582, 1984), através do qual determina-se o limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e o índice de plasticidade (IP). O LP indica a porcentagem mínima de água necessária para se fazer moldar uma massa, LL determina a umidade na qual uma massa não tem mais suficiente consistência para ser moldável e IP é a diferença entre LL e LP. A Figura 4.9 apresenta o limite de plasticidade segundo Atterberg (Más, 2002). Detalhes práticos sobre os parâmetros de plasticidade serão apresentados no capítulo de Materiais e Métodos.

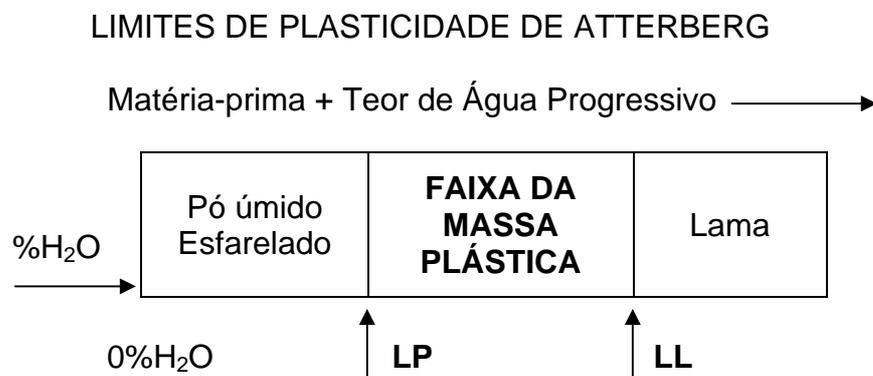


Figura 4.9. Limite de plasticidade segundo Atterberg (Más, 2002).

Nota-se que a plasticidade interfere na qualidade final do produto extrudado. Para isso deve-se, sempre que possível, extrudar a massa na zona de máxima plasticidade. Nas massas com elevados teores de umidade, perto do limite líquido, facilmente ocorre o deslizamento das partículas, pelo que a massa argilosa tenderá a agarrar-se às hélices da extrusora e fluir pelo centro da fieira com maior velocidade. Algo semelhante ocorrerá se diminuir o teor de umidade e trabalhar

abaixo da zona de máxima plasticidade (Ribeiro *et al.*, 2003). O atrito nas paredes da extrusora aumenta e a massa argilosa tenderá também a fluir com maior velocidade no centro, enquanto que as forças de compressão desenvolvidas no interior da extrusora e o desgaste dos componentes metálicos aumentam.

Quanto menos plástica for a massa argilosa, maior sensibilidade terá a possíveis variações de umidade. Uma variação de 1, 2 ou 3% de umidade em uma massa plástica poderá não ser notada em termos de extrusão, porém em uma massa “magra” provocará uma alteração total da plasticidade. De um modo geral, pode-se afirmar que argilas “gordas” com elevada plasticidade deslizam melhor sobre a superfície da hélice, traduzindo-se numa maior pressão e, conseqüentemente, numa melhor homogeneização e compactação da massa argilosa na zona de saída. Por outro lado, argilas “magras”, de baixa plasticidade, grão áspero e elevados atritos devem ser utilizadas na fabricação de peças com grande seção de saída, o que pressupõe menor pressão de saída (Ribeiro, 2003). Para realizar uma extrusão eficiente deve-se regular parâmetros como a quantidade de água para se garantir uma consistência adequada e mínimas variações na matéria-prima (Vieira *et al.*, 1998). Deve-se evitar quantidade excessiva dela, devido à possível formação de trincas e maior gasto energético na etapa de secagem.

Prensagem

Existem diferentes tipos de técnicas empregadas na prensagem que é o método mais usado para confecção de corpo de prova (Sanchez *et al.*, 1996; Batista & Beltran, 1986). A prensagem consiste na utilização de uma matriz preenchida pelo material que sofrerá a aplicação de carga em uma ou mais direções.

A prensagem mais comum e econômica é a uniaxial. Consiste na aplicação de uma carga em uma única direção sobre uma matriz contendo o pó cerâmico. Pode-se usar uma ação de pistão (superior) ou dupla ação (superior e inferior).

A prensagem uniaxial tem como característica a produção de peças com grandes gradientes interiores de densidade. Devido ao atrito entre as partículas e a parede da matriz, que perde energia ao longo da prensagem, ocorre uma concentração de maior densidade na parte superior da peça e uma região de menor densidade na parte inferior da peça. A ação de duplo pistão diminui este gradiente e concentra a região de maior densidade nas extremidades superior e inferior da peça, enquanto a região de menor densidade se posta no centro do corpo.

4.3.3. Secagem

A etapa de secagem tem por objetivo retirar a umidade, por evaporação, adicionada à peça antes da etapa de conformação (Oller, 1981). Apesar de parecer uma etapa simples, esta é de grande complexidade devido aos diversos fatores envolvidos:

- Natureza da argila;
- Grau de homogeneização;
- Geometria da peça;
- Uniformidade da secagem;
- Tensões de moldagem e outros.

A curva de Bigot (Más, 2002), Figura 4.10, permite avaliar a etapa de secagem relacionando variações dimensionais com a perda de água do corpo (Barba, A., 1997). Analisando a curva, observa-se uma primeira etapa de secagem, chamada de secagem crítica, que corresponde à linha A-B. Nesta etapa a retração ocorre pela saída de água entre as partículas. Caracteriza-se por ser uma etapa problemática. A segunda etapa, representada pela linha B-C, a retração ocorre devido à eliminação de água intersticial (Vieira *et al.*, 2003b).

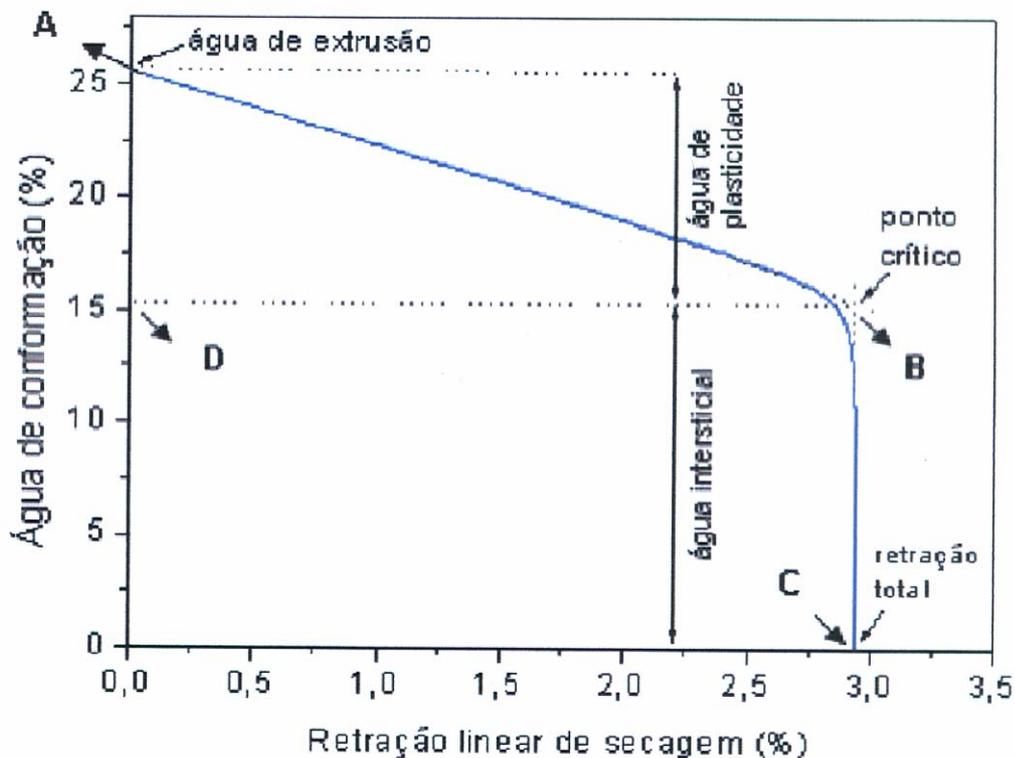


Figura 4.10. Variação da retração por secagem em função da água de conformação – curva de Bigot (Vieira *et al.*, 2003b).

4.3.4. Queima

A sinterização é um processo que ocorre sempre que um material na forma de pó é submetido a temperaturas relativamente elevadas. É um processo termodinâmico de não equilíbrio, consistindo basicamente no aquecimento de compactos verdes, tendo como resultado a formação de uma estrutura sólida coerente através da redução de área superficial. Sinterização é o fenômeno decorrente da tendência de sistemas particulados de diminuir sua energia livre através de união entre partículas.

Esta é a etapa em que peças conformadas ganham rigidez e a maioria de suas propriedades para seu uso final. Nesta etapa, a estrutura das peças deixa de ser um conjunto de partículas rodeadas de poros e se tornam uma estrutura onde as partículas se encontram intimamente ligadas e com uma porosidade relativamente baixa, ocorrendo a densificação da matriz, sobretudo, pela formação de fase líquida (Kingery *et. al*, 1976).

A presença de fundentes na composição da massa é a grande responsável pela quantidade de fase líquida formada durante o processo de sinterização. Desta forma, os fundentes influenciam diretamente no aumento da densificação da peça (Kingery *et. al*, 1976).

Para a realização de uma rápida densificação é necessário que se tenha suficiente formação de fase líquida, molhamento das partículas sólidas pelo líquido e uma boa solubilidade dos sólidos no líquido formado (Kingery *et. al.*, 1976). A pressão de capilaridade decorrente da fase líquida resulta em densificação por diferentes processos que ocorrem simultaneamente, tais como:

1. Primeiramente, na formação de fase líquida há um rearranjo das partículas gerando um empacotamento mais efetivo. Este processo pode conduzir a uma completa densificação se o volume do líquido presente for suficiente para preencher completamente os interstícios;
2. Nos pontos de contato, onde há concentração de tensão entre as partículas, pode ocorrer deformação plástica e fluência, o que pode permitir um novo rearranjo das partículas;
3. Durante o processo de sinterização há a dissolução de pequenas partículas e o crescimento de partículas maiores por transferência de material via fase líquida.

Devido à existência de uma pressão capilar constante, rearranjos de partículas adicionais poderão ocorrer resultando em crescimento do grão ou mudança do formato do grão;

4. Quando ocorre a transferência de material da área de contato sólido/líquido há uma aproximação entre os centros das partículas, resultando em retração das peças;

5. Finalmente há um completo molhamento, recristalização e crescimento de grãos suficientes para originar um esqueleto sólido.

A Figura 4.11 mostra, de forma esquemática, a ligação entre as partículas sólidas através de formação de fase vítrea. Os pontos vítreos de contato, formados após o resfriamento, atuam como “pontos de solda” entre as partículas sólidas. Em temperaturas superiores a 1150°C , a fase líquida é normalmente predominante nos revestimentos cerâmicos (Funk, 1982).

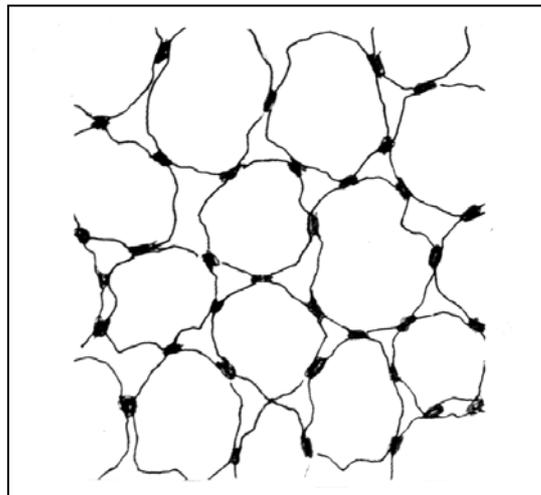


Figura 4.11. Representação esquemática de consolidação de partículas por formação de fase líquida (Funk, 1982).

A Cerâmica vermelha possui na sua constituição, principalmente, SiO_2 e Al_2O_3 . O K_2O quando presente forma eutético com SiO_2 e Al_2O_3 a temperaturas mais baixas que os demais óxidos fundentes e por essa razão, um diagrama bastante utilizado no estudo das possíveis fases formadas é o diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, apresentado na Figura 4.12 (Alper, 1995). Pode ser observado

neste diagrama que a sílica funde a 1723°C e a alumina a 2020°C. A temperatura do eutético do sistema ternário é 990°C e o início da formação dos cristais de feldspato potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) a partir da fase líquida é 1140°C.

Para uma composição definida de sílica e alumina, aumentando-se o teor de óxido de potássio, observa-se um aumento significativo da quantidade de fase líquida formada e uma diminuição da temperatura de fusão das cerâmicas (Alper, 1995).

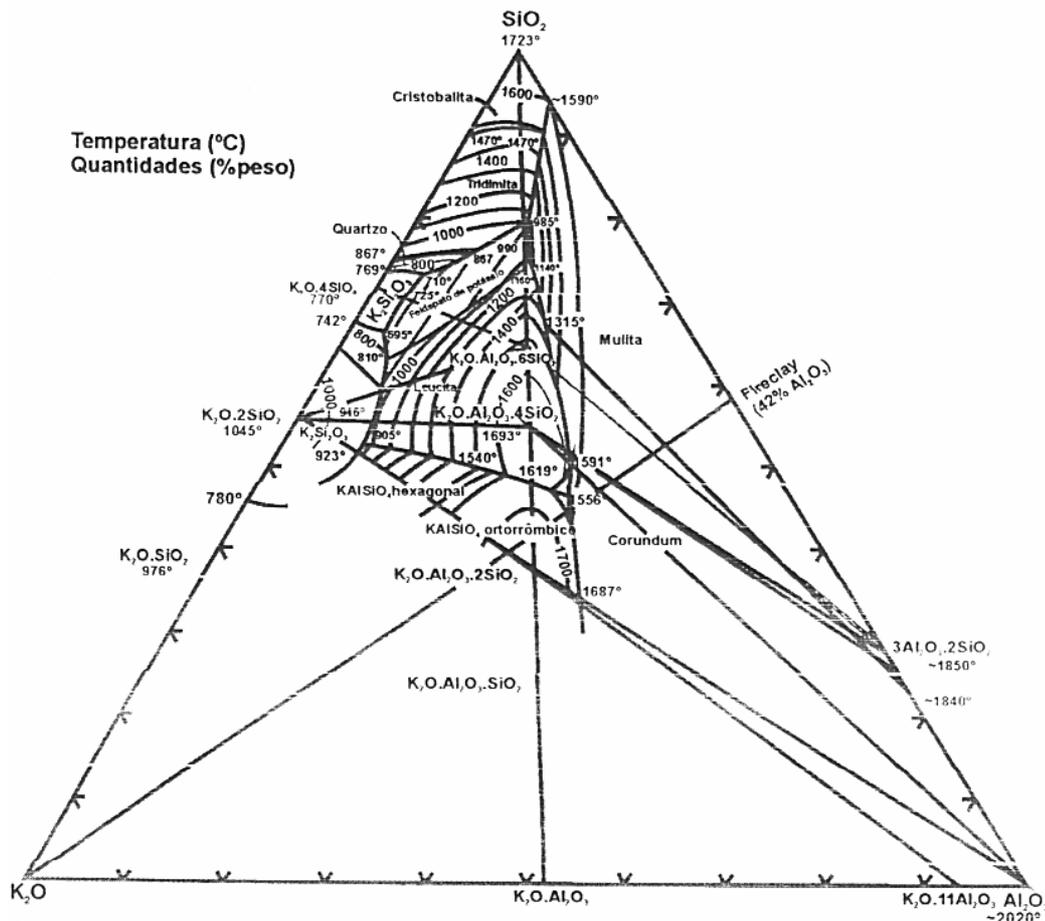


Figura 4.12. Diagrama de equilíbrio $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot K_2O$ (Alper, 1995).

Reações de queima

A seqüência de reações químicas durante a queima de cerâmicas ternárias (argila/quartzo/feldspato) é mostrada a seguir (Funk, 1982):

1. A estrutura cristalina da caulinita que contém grupos de hidroxilas e a desidroxilação destes grupos para formar metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ocorre a aproximadamente 550°C. A equação química que representa este processo é:



2. A inversão do quartzo- α para quartzo- β ocorre a 573°C. Devido à flexibilidade relativamente elevada das demais partículas, a inversão de quartzo é de pouca consequência durante o aquecimento.

3. A sanidina, um feldspato alcalino misto, que é estável em temperaturas elevadas, forma-se entre 700 e 1000°C. A temperatura de formação aparentemente depende da razão sódio:potássio.

4. A metacaulinita se transforma numa estrutura tipo espinélio e sílica amorfa livre entre 950 e 1000°C, como mostra a equação química abaixo:



ou



onde: \oplus representa a vacância. A fase alumina- γ [$0,282\text{Al}_8(\text{Al}_{13,33}\oplus_{2,66})\text{O}_{32}$] e o espinélio de aluminossilicato [$0,562\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67}\oplus_{5,33})\text{O}_{32}$] são os produtos da reação. A sílica assim produzida é amorfa. A estrutura exata da fase espinélio continua sendo uma questão controvertida e a literatura apresenta evidências conflitantes com respeito à existência destas fases.

5. A sílica amorfa liberada durante a decomposição da metacaulinita é altamente reativa, possivelmente assistindo à formação do eutético a 990°C.

6. O ponto eutético do feldspato potássico aparece a 990°C. Para o feldspato sódico, o eutético aparece a 1050°C. A menor temperatura de formação de fase líquida do feldspato potássico é benéfica para a redução da temperatura de queima. Além disso, a presença de albita (alumino-silicato de sódio) pode reduzir a temperatura de formação de fase líquida em 60°C. Com o aumento da temperatura a porosidade é eliminada por sinterização de fase líquida.

7. Massas de porcelana geralmente contêm dois caminhos de evolução da mulita: primária e secundária. A fonte exata e a temperatura que ocorre a formação destes

diferentes tipos de mulita continuam a ser debatidas. Entretanto, a fase espinélio, sendo do tipo metaestável, certamente se transforma em mulita a 1075°C. A reação química que descreve a conversão em mulita é a seguinte:



ou



8. A 1200°C a fase líquida se torna saturada em quartzo e a transformação do quartzo- α em cristobalita se inicia.

9. Acima de 1200°C os cristais de mulita crescem como cristais prismáticos em torno dos grãos de feldspato remanescentes.

10. Quando se inicia o resfriamento da peça, fenômenos como deformação piropástica e relaxação dentro da fase vítrea evitam o desenvolvimento de tensões residuais até que a temperatura de transição vítrea seja alcançada. Com o resfriamento abaixo da temperatura de transição vítrea, tensões residuais são desenvolvidas devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e as fases cristalinas (mulita e quartzo e, em alguns casos, alumina e cristobalita).

11. O resfriamento em torno da temperatura de inversão do quartzo (573°C) resulta num decréscimo de 2% do volume das partículas de quartzo, o que pode produzir tensão suficiente para causar trincamento da matriz vítrea e dos grãos de quartzo.

12. Finalmente, ocorre a inversão de cristobalita α para β a 225°C, que é similar à inversão do quartzo, mas produz uma maior mudança volumétrica (aproximadamente 5%); com a maior barreira de energia de ativação, esta transformação é menos severa que a do quartzo β e quartzo α .

A sinterização tem efeito sobre diversas propriedades do compactado, tais como: dureza, resistência mecânica, absorção de água, condutividade térmica etc.

Quanto maior o grau de sinterização verifica-se um melhoramento destas propriedades.

O processamento e parâmetros como temperatura e tempo de sinterização são fatores que influem diretamente no processo produtivo. A Tabela 4.5 mostra vantagens e desvantagens de alguns destes parâmetros.

Tabela 4.5. Parâmetros de processamento.

<i>Ajuda na sinterização</i>	<i>Desvantagens</i>
<i>Diminuição de tamanho de partícula</i>	Difícil compactação
<i>Maior tempo</i>	Maior custo e grãos
<i>Maior temperatura</i>	Maior contração, grão, custo
<i>Aumento da compactação</i>	Desgaste de ferramenta

4.4. Pólo Cerâmico Campista

O município de Campos dos Goytacazes localiza-se no norte do Estado do Rio de Janeiro, com aproximadamente 406.989 habitantes em uma área de aproximadamente 4.037 Km² (IBGE, 2002). Este município consiste em uma planície formada sobre uma antiga baía, sobre a qual o Rio Paraíba discorreu em épocas geológicas passadas, originando, após regressão, diversas formações deltaicas (Lamego, 1974). Desta forma, tal planície, é constituída por sedimentos quaternários com abundância em material argiloso, sendo: cerca de 620 Km² de sedimentos argilosos, onde, aproximadamente 664x10⁶ m³ de argilas plásticas e 927 x 10⁶ m³ de argilas siltosas (Ramos, 2000).

O pólo cerâmico campista, existente há mais de 40 anos, motivado por este vasto depósito de argilas sedimentares fluvio-lacustre é considerado um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do estado. Possui cerca de 100 indústrias que geram uma produção de 60 milhões de peças/mês, o que acarreta um consumo de aproximadamente 2.000.000 t / mês de argila (Sindicato da Indústria Cerâmica de Campos dos Goytacazes). A distribuição da produtividade cerâmica na região é mostrada na Tabela 4.6. Observa-se a predominância da produção de blocos de vedação, além da relativa baixa produtividade de telhas, produto de maior valor

agregado (Holanda & Vieira, 2000). É importante mencionar que a produção de telhas no município diminuiu do ano de 2000 em diante, devido ao fechamento da maior fábrica da região, a Cerâmica Primeira.

Tabela 4.6. Produção estimada do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes (Fonte: Sindicato da Indústria Cerâmica de Campos dos Goytacazes).

<i>Tipo de produto</i>	<i>Produção mensal</i>	<i>Cerâmicas produtoras</i>
<i>Blocos de vedação</i>	<i>52.000.000</i>	<i>63</i>
<i>Blocos de laje</i>	<i>5.000.000</i>	<i>20</i>
<i>Telhas</i>	<i>1.200.000</i>	<i>06</i>
<i>Tijolos aparente</i>	<i>800.000</i>	<i>10</i>
<i>Piso extrudado</i>	<i>5.000</i>	<i>01</i>

4.4.1. Geologia de Campos dos Goytacazes

As argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha encontram-se na margem direita do rio Paraíba do Sul. A Figura 4.13 mostra as planícies, de inundação de onde estas argilas são retiradas e também onde se encontram as indústrias (Ramos, 2000).

Os sedimentos quaternários ocorrentes na área, que engloba a baixada campista, podem ser agrupados em dois tipos: sedimentos marinhos e flúvio-lacustres. Os sedimentos marinhos são constituídos, na sua maioria, de areias quartzosas litorâneas de coloração amarelada e acinzentada. Já os sedimentos flúvio-lacustres são constituídos de uma mineralogia rochosa diversificada, dependente da origem fluvial ou lacustre (Lamego, 1945). Os sedimentos fluviais são constituídos por argilas e siltes, micáceos, de coloração acinzentada e areias quartzosas de coloração branco-amarelada. Por sua vez, os de origem lacustre foram depositados em ambientes de água doce e pouco salobra, formado por depósitos de lagos e lagoas. O sedimento¹ característico é uma argila plástica de coloração cinza-negra com alto conteúdo de matéria-orgânica. Existe ainda um conjunto de sedimentos depositados em ambientes de água salobra, bastante

plásticos e material de cor negra, formado basicamente de matéria orgânica coloidal (Lamego, 1974; Ramos, 2000).

Devido a essas características geológicas, as matérias-primas argilosas da região de Campos dos Goytacazes apresentam grande heterogeneidade. Com granulometria fina aliada à alta plasticidade o que as torna ideal para produção de cerâmica vermelha.

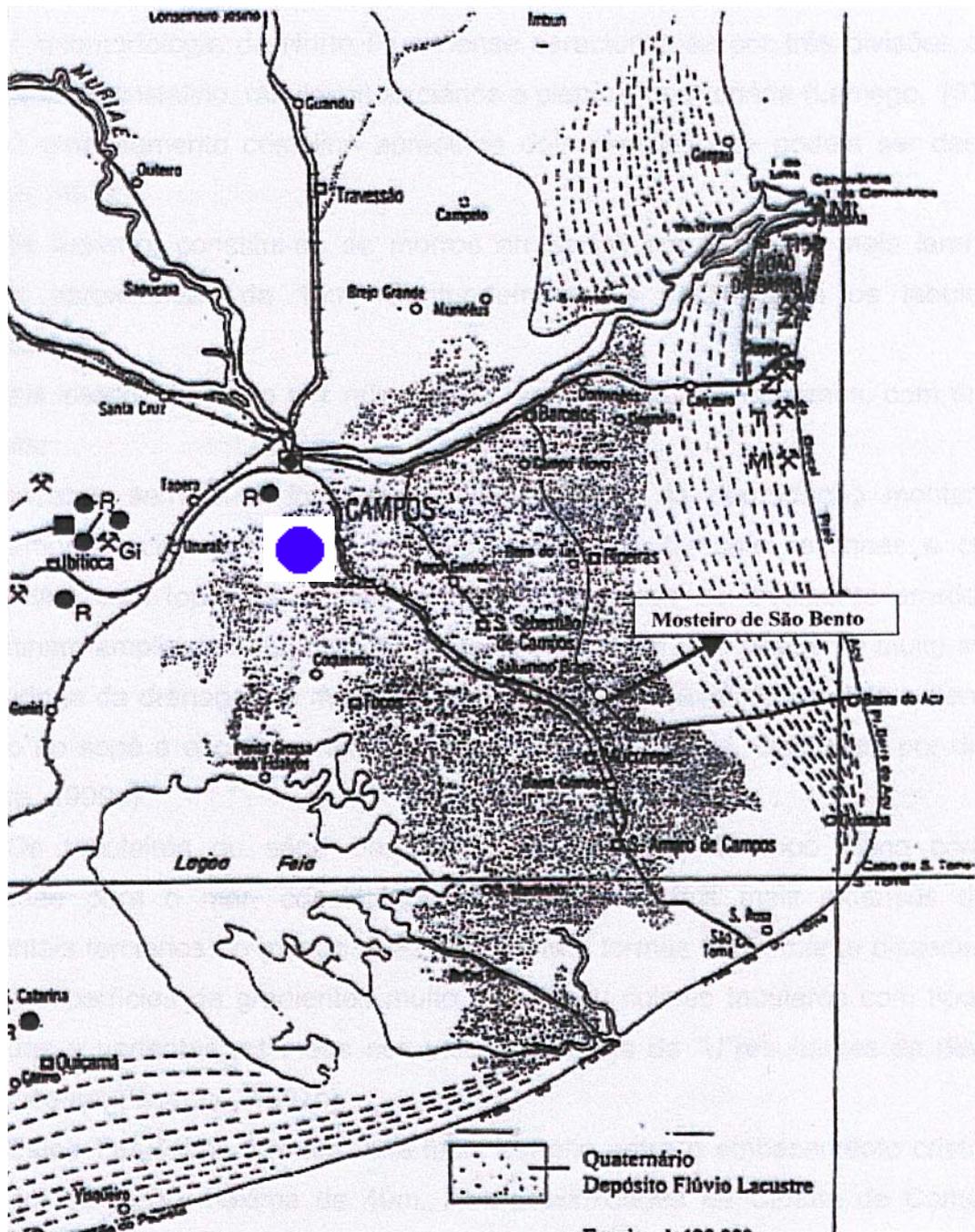


Figura 4.13. Região das jazidas no município de Campos dos Goytacazes (Ramos, 2000).

 Localização geográfica da fazenda Santa Helena.

O Norte Fluminense pode ser dividido em três regiões geomorfológicas (Lamego, 1974):

- Embasamento Cristalino

O embasamento cristalino pode ser representado por duas regiões:

- Mais externo: morros com altitude cerca de aproximadamente 15 m em forma de meia laranja, podendo ser confundidos com os tabuleiros do Barreiras.
- Mais interno: relevo forte, serras e morros íngremes (Ferreira, 1999).

- Tabuleiros

Séries Barreiras são elevações de topo plano com suave declividade para o mar, constituindo no Brasil um dos mais extensos depósitos continentais terciários que se tem conhecimento. Com forma suavemente dissecada com extensas superfícies de gradiente suave ou colinas tabulares com tipos planos alongados e vertentes retilíneas nos vales em forma de "U" (Barroso, 1997).

- Planície Quaternária

Divide-se em planície marinha e flúvio-lagunar. A planície marinha constitui-se por uma sucessão de cordões arenosos e superfícies sub-horizontais com amplitude inferior a 5 m (Ferreira, 1999). Já a planície flúvio-lagunar possui terreno argiloso e apresenta superfície plana muito mal drenada, com lençol freático subafluente.

4.4.2. Argilas de Campos dos Goytacazes

As argilas campistas são de grande diversidade, sendo provenientes dos diferentes depósitos formados. Algumas são denominadas de acordo com sua cor apresentada na jazida, como: argila amarela, argila amarela acinzentada, argila cinza e argila preta (Monteiro & Vieira, 2002). O mineral argiloso predominante é a caulinita (Alexandre, 2000), porém, é comum a presença de minerais como: quartzo, mica, goetita, gibsita e rutilo.

Alexandre (1997; 2000) conclui que mesmo com a grande diversidade das argilas, estas demonstraram certa homogeneidade mineralógica com variação nas suas proporções, provavelmente devido ao fato de serem provenientes de depósitos argilosos com mesma origem sedimentar e formação geológica recente.

A Tabela 4.7 apresenta a composição mineralógica de algumas argilas de Campos dos Goytacazes estudadas por Vieira (*et al.*, 2001). Observa-se a predominância do mineral argiloso caulinita em praticamente todas as argilas, variando entre 40,7% a 64,4%, com exceção do silte cinza. O quartzo apresenta-se como segundo mineral predominante, seguido da mica e hidróxidos (gibbsita e goetita).

Tabela 4.7. Composição mineralógica das matérias-primas argilosas encontradas na localidade do Carmo no município de Campos dos Goytacazes (Vieira, 2001).

Matérias-Primas	Mineral (% em peso)			
	Caulinita	Mica	Quartzo	Hidróxidos
Argila amarela "barro fraco"	56,6	11,8	22,0	9,6
Argila amarela- acinzentada "barro forte"	58,4	11,2	21,8	8,6
Argila cinza	64,6	9,5	19,5	6,4
Argila preta	61,9	4,8	25,9	7,4
Silte cinza	40,7	18,8	34,4	5,7

Estes resultados foram confirmados por Monteiro & Vieira (2002) quando da investigação de quatro argilas típicas do município através da técnica de difração de raios-X (Figura 4.14), comprovando a predominância caulinitica das argilas e a existência de outros minerais já citados.

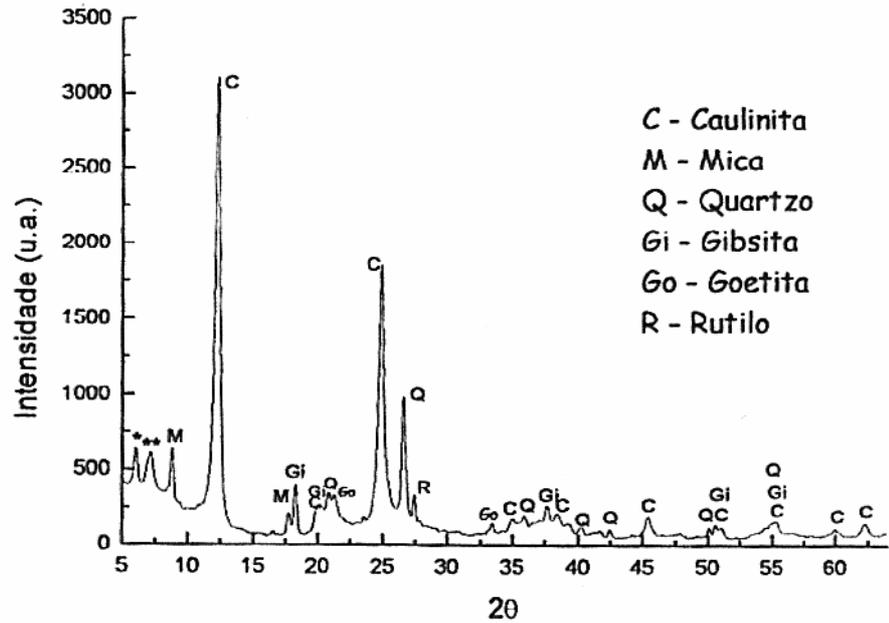


Figura 4.14. Difratograma de raios-X de uma argila típica de Campos dos Goytacazes (Monteiro e Vieira, 2002).

As argilas campistas possuem porcentagem relativamente baixa de sílica (Tabela 4.8), que associada a alto teor de alumina revela elevado percentual de argilomineral e baixo teor de quartzo livre. Entretanto, a presença de gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), observada pela técnica de difração de raios-X, mostra que nem toda alumina presente encontra-se associada aos argilominerais. A gibsitita contribui para aumento da perda ao fogo e refratariedade do material. Observa-se que os teores de óxidos de cálcio e magnésio são baixos para todas as argilas, devido à ausência de carbonatos nas matérias-primas. Já os teores de óxido de ferro variam consideravelmente de uma argila para outra.

Os teores elevados de perda ao fogo nas matérias-primas analisadas, à exceção do silte cinza, estão relacionados com a fração significativa de argilomineral. Os teores de sais solúveis apresentados na Tabela 4.8 são satisfatórios, não provocando patologias como eflorescências. Entretanto, o elevado teor de carbono orgânico na argila preta pode acarretar o defeito conhecido por “coração negro” quando da sua utilização como matéria-prima na produção de peças cerâmicas.

Tabela 4.8. Composição química de argilas típicas do município de Campos dos Goytacazes (% em peso) (Vieira, 2001).

Composição	Matérias-Primas				
	Argila amarelada	Argila amarela-acinzentada	Argila cinza	Argila preta	Silte cinza
SiO₂	44,70	44,07	46,73	45,18	61,68
Al₂O₃	29,03	29,97	32,42	31,32	20,21
Fe₂O₃	9,15	9,15	4,00	3,82	4,84
TiO₂	1,34	1,36	1,50	1,18	1,12
K₂O	1,55	1,44	1,19	0,62	2,36
Na₂O	0,40	0,47	0,41	0,37	0,78
CaO	0,28	0,22	0,19	0,30	0,48
MgO	1,09	1,04	0,66	0,45	1,01
P₂O₅	0,22	0,19	0,09	0,12	0,10
Mn₂O₃	0,13	0,06	0,02	0,02	0,06
Perda ao Fogo	12,11	12,03	12,79	16,63	7,36
Carbono orgânico	0,44	0,33	0,58	2,30	0,30
Sais solúveis SO₄ (Ca, Na, Mg, K)	0,020	0,020	0,015	0,015	0,040

Observa-se na Tabela 4.9 que, exceto o silte cinza, as matérias-primas da região apresentam elevado percentual de partículas com diâmetro equivalente menor que 2 µm, que são característicos aos minerais argilosos, além de baixo percentual superior a 63 µm (Vieira, 2001). Através da Figura 4.15 observa-se que apenas a argila amarela encontra-se em região satisfatória, de acordo com o diagrama de Winkler, para produtos de cerâmica vermelha. Por outro lado, as argilas amarela-acinzentada, cinza e preta apresentam excessivo percentual de partículas menor que 2 µm. Já o silte cinza apresenta excesso de partículas maior que 20 µm.

Tabela 4.9. Distribuição de tamanho de partículas de matérias-primas argilosas do município de Campos dos Goytacazes (Vieira, 2001).

granulometria	Frações granulométricas das matérias-primas (% em peso)				
	Amarela	Amarela-acinzentada	Cinza	Preta	Silte Cinza
> 63 μm (#250)	9,0	4,0	2,3	3,0	42,0
63 – 20 μm	14,0	14,0	11,5	9,5	23,0
20 – 2 μm	28,0	25,0	23,2	19,5	13,0
< 2 μm	49,0	57,0	63,0	68,0	22,0

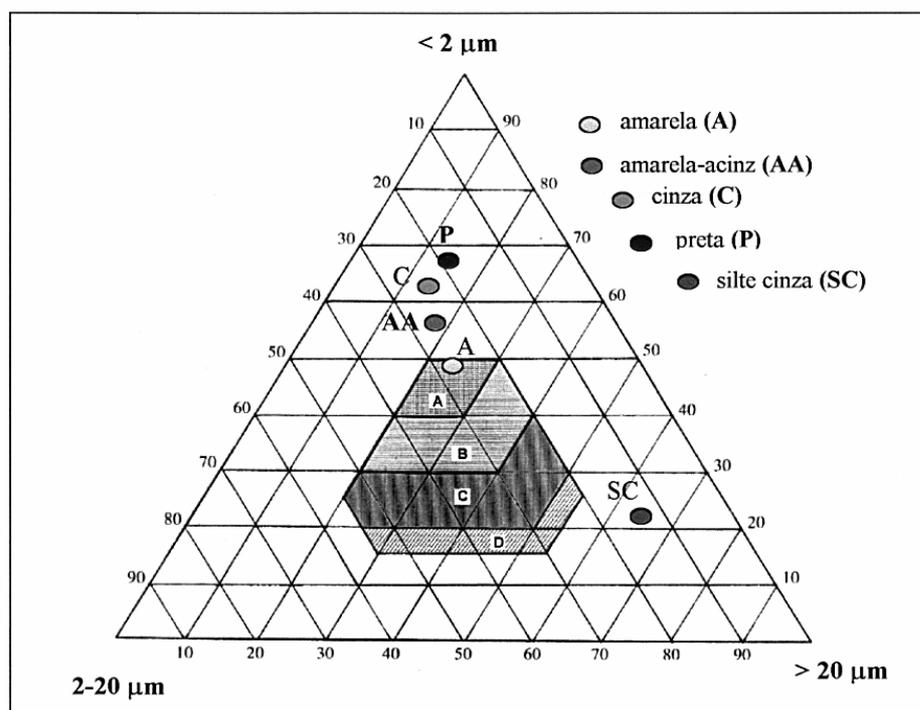


Figura 4.15. Localização no diagrama de Winkler de matérias-primas argilosas típicas do município de Campos dos Goytacazes (Vieira, 2001).

Observa-se na Tabela 4.10 que as matérias-primas argilosas da região apresentam limites de plasticidade próximos, variando de 25% a 30%. O silte cinza apresenta um índice de plasticidade de 12%, sendo considerado de média plasticidade. Já as demais matérias-primas variam seu índice entre 33% a 39%. O limite de plasticidade é um valor de grande interesse, uma vez que o percentual de água adicionada às matérias-primas para conformação por extrusão é um pouco acima do limite de plasticidade (Vieira, 2001).

Tabela 4.10. Limites de Atterberg das matérias-primas argilosas localizadas no município de Campos dos Goytacazes (Vieira, 2001).

Limites de Atterberg	Matérias-Primas				
	Amarela	Amarela-acinzentada	Cinza	Preta	Silte cinza
LP (%)	29	30	30	28	25
LL(%)	62	69	64	64	37
IP(%)	33	39	34	36	12

LP = Limite de Plasticidade, LL = Limite de liquidez, IP = índice de Plasticidade.

4.4.3. Massa cerâmica para telhas de Campos dos Goytacazes

Existe na região uma grande dificuldade para produção de telhas dentro das especificações técnicas exigidas, principalmente no que se refere ao parâmetro de absorção de água, que deve ser menor que 20% para, por exemplo, telhas tipo romana (NBR 13582, 1996).

O trabalho de Vieira (*et. al.*, 2003b) teve por objetivo estudar e comparar os resultados de caracterização de uma massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes com outras três massas utilizadas para produção de telhas de reconhecida qualidade, provenientes de pólos cerâmicos da região de PiauÍ, Santa Catarina e Portugal. A Figura 4.16 mostra o difratograma de raios-X das massas analisadas. O resultado mostra que a massa de Santa Catarina apresenta uma composição mineralógica simples, apenas quartzo e caulinita. PiauÍ e Portugal possuem além desses dois minerais, a mica e ilita. Já para a massa de Campos observa-se também a presença de picos de difração associados à gibsita e minerais argilosos esmectícos (Vieira *et. al.*, 2003b).

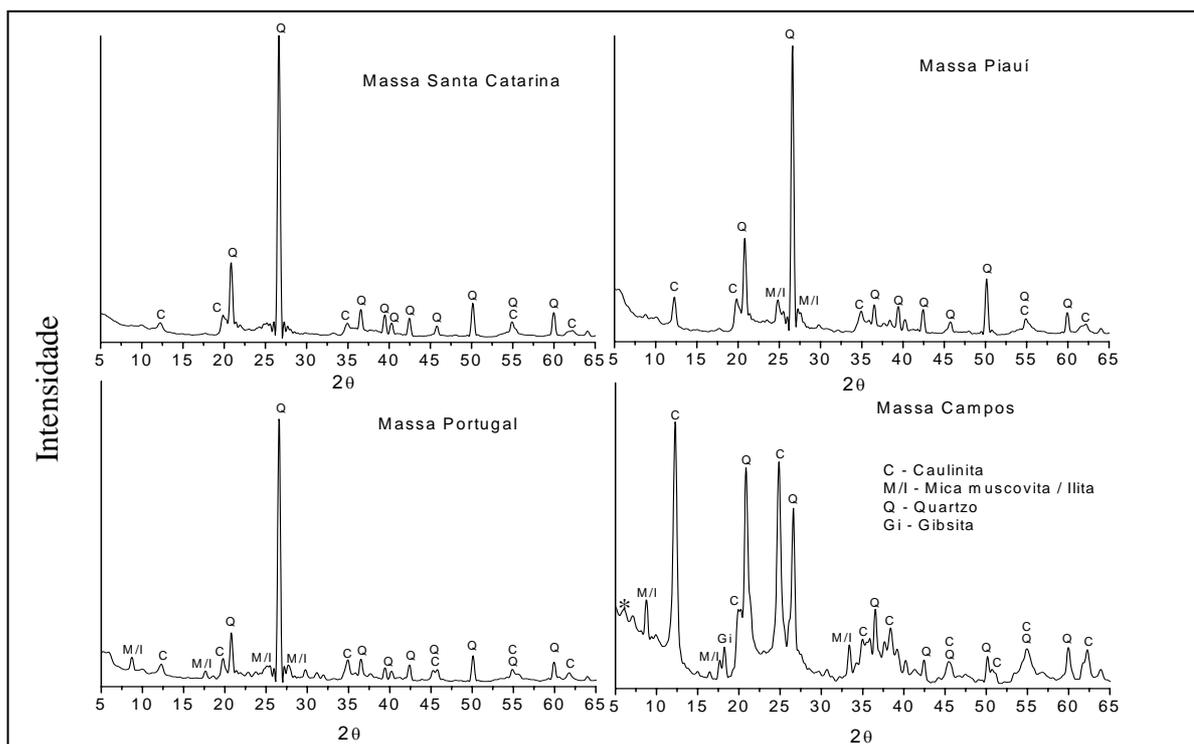


Figura 4.16. Difratoograma de raios-X das massas cerâmicas (Vieira *et. al.*, 2003b).

A composição química das massas (Tabela 4.11) mostra que a massa de Campos apresenta um menor teor de sílica dentre as massas avaliadas e maior teor de alumina, indicando a presença de maior quantidade de minerais argilosos. Além disso, a perda ao fogo é significativamente mais elevada.

Tabela 4.11. Composição química das massas analisadas (Vieira *et. al.*, 2003b).

Massas	Determinações								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	PF
Campos	44,56	29,64	9,21	1,44	1,41	0,51	0,24	1,10	11,43
Santa Catarina	68,35	15,60	5,96	1,17	1,36	0,23	0,14	0,71	5,83
Piauí	61,39	19,74	6,93	1,11	2,20	0,23	0,31	0,91	6,91
Portugal	63,94	18,68	6,05	0,76	2,82	0,32	0,09	1,56	5,57

No comportamento de queima, a massa de Campos apresenta maiores valores de absorção de água dentre as massas estudadas até a temperatura de 1025°C (Figura 4.17). Este comportamento é atribuído à sua elevada perda ao fogo, elevado percentual de Al₂O₃ e baixo percentual de óxidos alcalinos. Diferentemente das demais massas cerâmicas, a massa de Campos só alcançou valores de absorção de água de 18% em temperaturas superiores a 1000°C. E ainda apresentou, dentre as massas avaliadas, maiores valores de retração linear (Figura 4.18). Entretanto, a massa de Campos foi a que apresentou maior tensão de ruptura à flexão, como

mostra a figura 4.19. Isto é atribuído ao menor teor de quartzo livre presente em sua composição mineralógica.

Estes resultados mostram, portanto, que a formulação de massa cerâmica para telhas não é uma tarefa trivial, pois se deve obter um compromisso entre a trabalhabilidade/plasticidade da massa, permeabilidade e características microestruturais do produto final compatíveis com o desempenho exigido por normas.

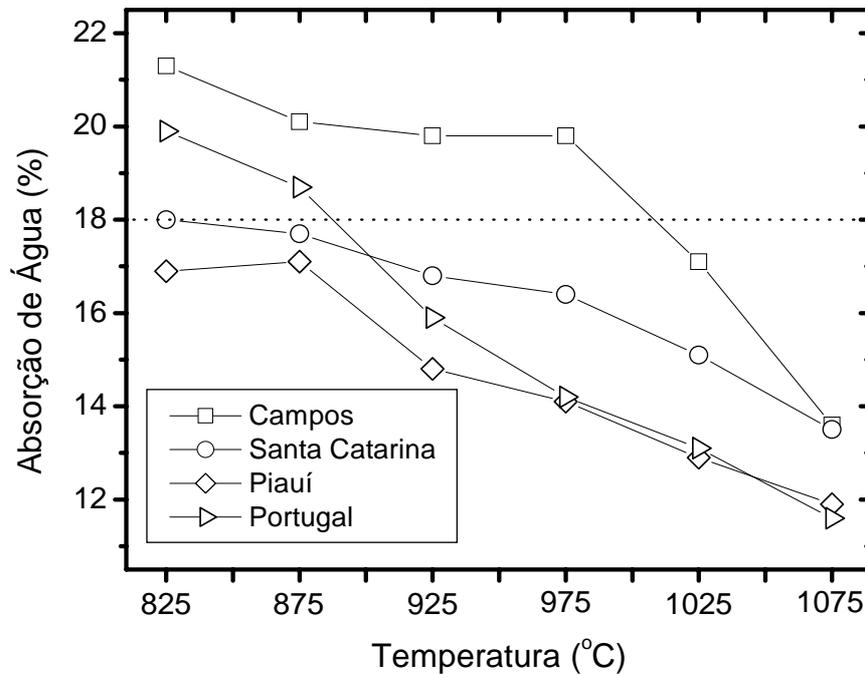


Figura 4.17. Absorção de água das massas cerâmicas em função da temperatura de queima (Vieira *et. al.*, 2003b).

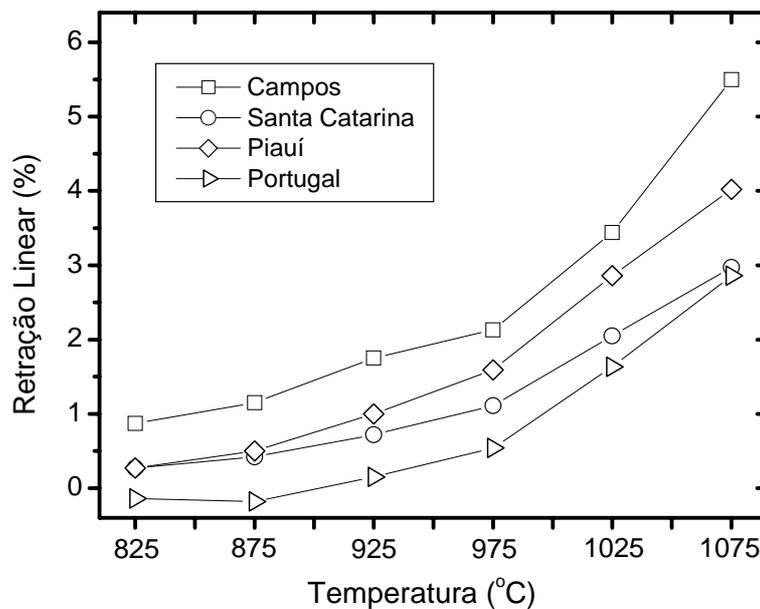


Figura 4.18. Retração linear das massas cerâmicas em função da temperatura de queima (Vieira *et. al.*, 2003b).

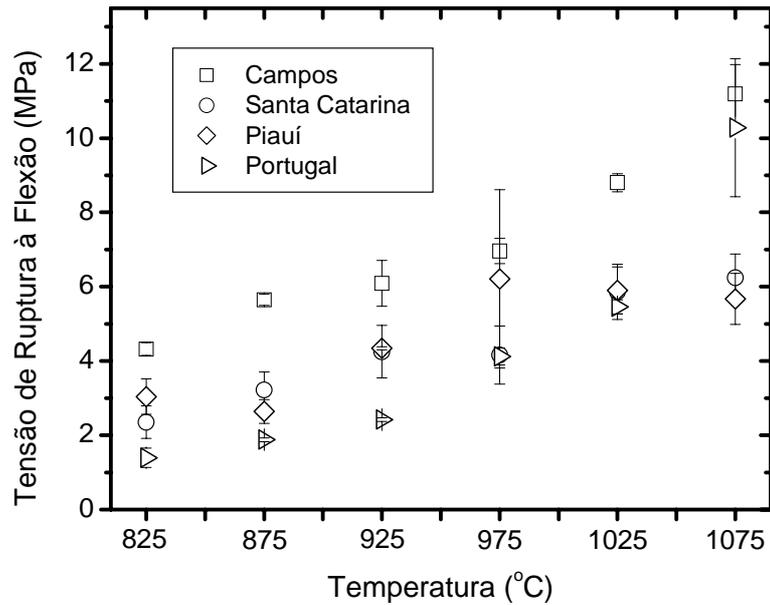
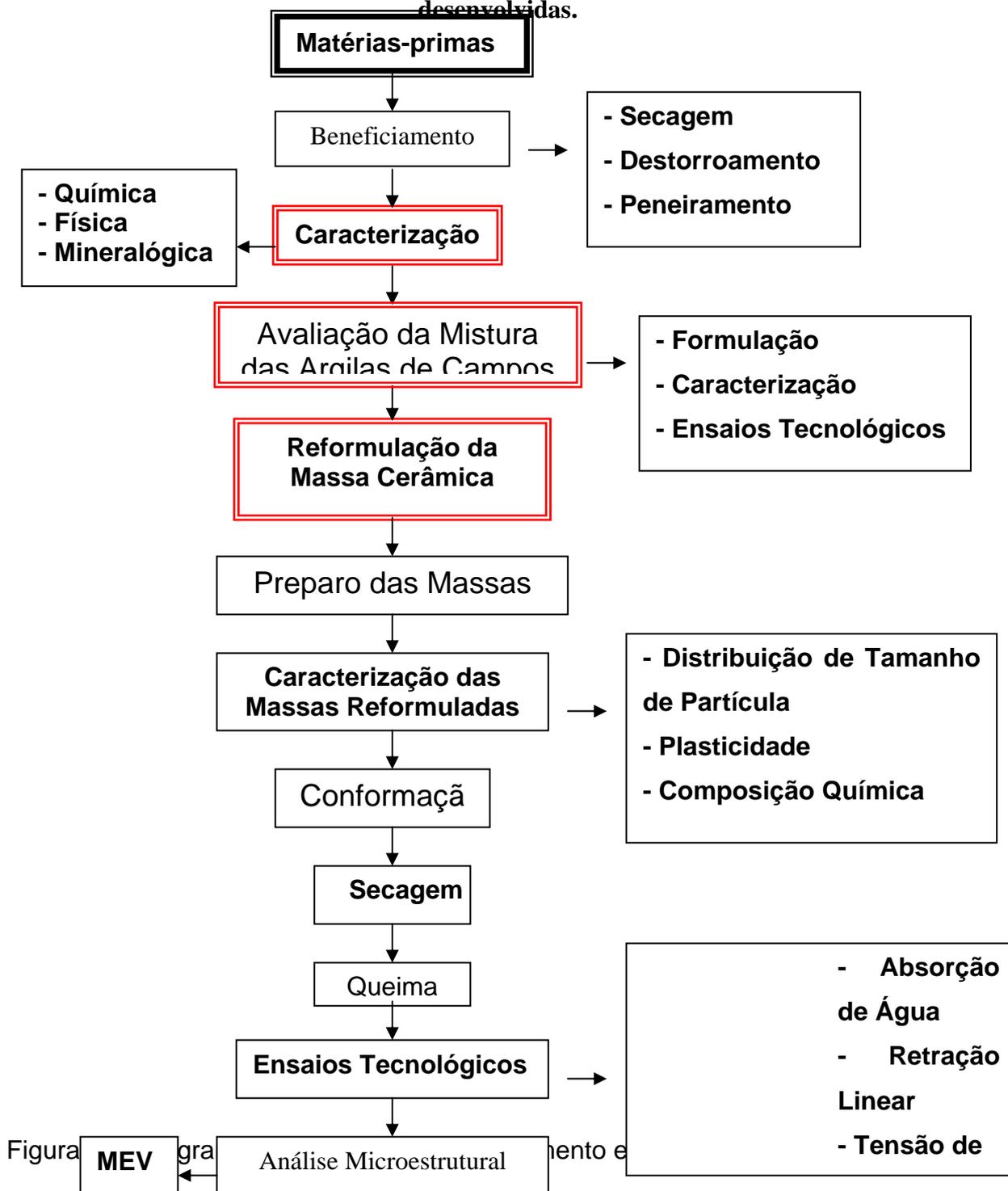


Figura 4.19. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas em função da temperatura de queima (Vieira *et. al.*, 2003b).

Observando os resultados de publicações, como os citados anteriormente, tem-se a necessidade de adequar as massas cerâmicas para telha da região de Campos dos Goytacazes com o propósito de obter um produto final normalizado. Este objetivo será alcançado através de reformulações da massa cerâmica com a finalidade de suprir as deficiências das matérias-primas do local utilizando outras matérias-primas já conhecidas no ramo da cerâmica vermelha.

CAPITULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

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



A seguir, cada uma destas etapas será discutida de maneira mais detalhada.

5.1. Matérias-primas

Para realização deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Duas argilas típicas do município de Campos dos Goytacazes usadas na produção industrial de cerâmica vermelha. São denominadas de “fraca” e “forte”. Como foi indicado na Revisão Bibliográfica a argila “forte” é aparentemente mais plástica e com menor quantidade de areia que a argila “fraca”. Para fabricação de telhas foi utilizado uma composição da massa de 70% em peso de argila “forte” e 30% em peso de argila “fraca”, denominada **MIC** (Massa Industrial de Campos).
- Uma argila predominantemente ilítica de caráter fundente denominada de “taguá mole”. Esta argila é proveniente da jazida da Empresa Calcáreo Cruzeiro, localizada no município de Limeira, pólo cerâmico de Santa Gertrudes, interior do Estado de São Paulo. A jazida é caracterizada por apresentar três perfis horizontais de material argiloso. Optou-se pela argila do perfil superior, denominada de “mole”, por apresentar maior facilidade de laminação.
- Areia quartzosa, proveniente da região de Campos dos Goytacazes. Esta areia é comumente utilizada por algumas cerâmicas locais para fabricação de cerâmica vermelha.
- Uma massa industrial de telhas proveniente do pólo cerâmicos do Piauí denominada de **MPI** (Massa Piauí). As telhas obtidas a partir desta massa são de reconhecida qualidade técnica e apresentam absorção de água na faixa de 16%, com temperatura de queima entre 800 e 850°C.

5.2. Beneficiamento das matérias-primas

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

5.3. Caracterização das matérias-primas

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

5.3.1. Caracterização química

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

5.3.2. Caracterização mineralógica

5.3.2.1. Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados em amostras na forma de pó, utilizando-se um difratômetro marca SEIFERT, modelo URD 65, operando com radiação de Cu-k_α e 2θ variando de 5° a 65° , pertencente ao Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

5.3.2.2. Análise térmica (ATD/ATG)

A análise térmica das matérias-primas foi realizada no setor de Polímeros do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). As análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) foram conduzidas simultaneamente em um equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, operando sob fluxo de oxigênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura máxima de 1200°C .

5.3.3. Caracterização física

5.3.3.1. Distribuição de tamanho de partícula

A análise granulométrica das matérias-primas foi realizada por peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181 (1984). Inicialmente, executou-se as operações preliminares de peneiramento grosseiro (até a peneira de 2 mm – 10 mesh) e peneiramento fino (até a peneira de 0,075 mm – 200 mesh). Para a

realização do ensaio de sedimentação o material foi passado na peneira 200 mesh. Desta, saiu uma quantidade suficiente para adição de uma solução de hexametáfosfato de sódio tamponada com carbonato de sódio com a finalidade de desagregar as partículas. O procedimento para o ensaio de sedimentação baseia-se na Lei de Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e viscosidade do fluido (Equação 5.1). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil da UENF, empregando-se a relação:

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

Onde:

V = velocidade terminal;

g = gravidade;

d = diâmetro esférico equivalente;

ρ = massa específica do material;

ρ_f = massa específica do fluido;

η = viscosidade do meio fluido.

5.3.3.2. Plasticidade

A plasticidade das argilas foi obtida através dos limites de Atterberg, de acordo com as normas NBR 7181 (1984) e NBR 7180 (1984).

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

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

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a pasta argilosa pode ser conformada em rolos, com cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a pasta flui como um líquido quando ligeiramente agitada. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil da UENF.

5.4. Avaliação da Mistura das Argilas de Campos dos Goytacazes

Esta etapa faz parte do objetivo específico do trabalho e consiste na otimização da mistura mais adequada das matérias-primas de Campos dos Goytacazes mencionadas no item 5.1, utilizadas para a fabricação de telhas cerâmicas.

Foram preparadas cinco composições com diferentes percentuais das argilas FO (forte) e FR (fraca) de Campos dos Goytacazes: 100% em peso FO (**FO**); 70%FO e 30%FR (**7FO 3FR**); 50%FO e 50%FR (**5FO 5FR**); 30%FO e 70%FR (**3FO 7FR**) e 100%FR (**FR**). Estas composições foram caracterizadas e queimadas a 900°C, temperatura típica utilizada na fabricação de telhas na Região Norte Fluminense e, posteriormente, submetidas a ensaios tecnológicos.

5.4.1. Processamento das composições

5.4.1.1. Preparo das massas

As massas receberam 8% de umidade e novo peneiramento em malha 20 mesh, seguido de descanso de 24 horas para conformação dos corpos de prova.

5.4.1.2. Conformação

Corpos de prova nas dimensões 114,3 mm x 25,4 mm x 10 mm foram preparados por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável utilizando uma carga de prensagem de 8 toneladas. Isto corresponde a uma pressão de 28 MPa. Para tal compactação foi utilizada uma prensa Shultz, modelo PHS 30 ton.

5.4.1.3. Secagem

Esta etapa foi realizada em uma estufa utilizando uma temperatura de 110°C por 24 horas, até a obtenção de peso constante dos corpos de prova.

5.4.1.4. Queima

A queima foi realizada em forno Maitec, modelo FL 1300/20, na temperatura de 900°C para a etapa de avaliação da mistura das argilas, já para a etapa de reformulação da massa cerâmica industrial de telhas de Campos dos Goytacazes foi utilizada temperatura de 850° a 1100°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3°C/min, com 120 minutos de permanência na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno.

5.4.2. Caracterização das composições

Para caracterização das formulações foram realizados os seguintes ensaios:

5.4.2.1. Distribuição de tamanho de partícula

A análise granulométrica das matérias-primas foi realizada por peneiramento e sedimentação de acordo com o item **5.3.3**.

5.4.2.2. Plasticidade

A plasticidade das composições foi obtida através dos limites de Atterberg, de acordo com o item **5.3.3**.

5.4.2.3. Densidade aparente a seco

Na determinação da densidade aparente a seco foi utilizado o método dimensional, de acordo com a seguinte equação:

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

Onde:

ρ_{ap} = densidade aparente da peça a seco (g/cm³);

M = massa do corpo de prova seco (g);

V = volume do corpo de prova (cm³).

5.4.3. Determinação das propriedades tecnológicas

As propriedades tecnológicas pós queima das composições foram: absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão (três pontos), densidade aparente pós queima. Utilizando-se sete corpos de prova para cada temperatura de queima.

5.4.3.1. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373 (1972). Os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C durante 24 horas, sendo resfriados em dessecador e pesados. Em seguida, foram colocados em um recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, sendo depois resfriado enquanto ainda submerso em água. Posteriormente, retirou-se a água superficial de cada peça pesando-se novamente cada peça. O cálculo de absorção de água é feito de acordo com a Equação 5.4.

$$AA = [(m_a - m_q) / m_q] \cdot 100 \quad (5.4)$$

Onde:

AA = absorção de água, em %.

m_a = massa da peça úmida, em g.

m_q = massa da peça queimada e seca, em g.

5.4.3.2. Retração linear

A determinação da retração linear das peças pós queima foi realizada de acordo com a ABNT-MB-305, utilizando paquímetro de resolução de 0,01 mm. O cálculo de retração linear é realizado de acordo com a Equação 5.5 :

$$RL = [(L_0 - L) / L_0] \cdot 100 \quad (5.5)$$

Onde:

RL = retração linear, em %.

L_0 = comprimento do corpo de prova seco, em mm.

L = comprimento do corpo de prova queimado, em mm.

5.4.3.3 Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão a 3 pontos dos corpos de prova foi determinada de acordo com ASTM C674-77 (1977), utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON, modelo 5582. A velocidade de aplicação da carga foi de 0,1 mm/min. A distância entre os apoios foi de 90 mm. O cálculo de tensão de ruptura à flexão foi realizado de acordo com a Equação 5.6:

$$\sigma = 3LP / 2bd^2 \quad (5.6)$$

Onde:

σ = tensão de ruptura à flexão, em MPa.

P = carga aplicada, em N.

L = distância entre os apoios, em mm.

b = largura do corpo de prova, em mm.

d = altura do corpo de prova, em mm.

5.4.3.4. Densidade aparente pós Queima

Na determinação da densidade aparente de queima foi utilizado o método dimensional de acordo com a Equação 5.3.

5.5. Reformulação da massa cerâmica de Campos dos Goytacazes

Após avaliação das misturas das argilas de Campos, foi realizada a reformulação da massa cerâmica industrial de telhas constituída por 70% em peso de argila “forte” e 30% em peso de argila “fraca”. Tais reformulações foram feitas a partir da areia quartzosa de Campos e argila fundente íltica “taguá”, de Limeira-SP. Para efeito comparativo, foi utilizada uma massa cerâmica de telhas proveniente do pólo cerâmico de Teresina – PI (**MPi**). A Tabela 5.1 mostra as massas conformadas.

Tabela 5.1. Massas cerâmicas conformadas (% em peso).

Matérias-primas	Massas Conformadas						
	MIC	7MI3AR	7MI2AR1T	6MI1AR3T	6MI4T	4MI6T	MPI
MIC	100	70	70	60	60	40	-
Areia	-	30	20	10	-	-	-
Taguá	-	-	10	30	40	60	-
MPI	-	-	-	-	-	-	100

As massas foram preparadas utilizando os mesmos procedimentos descritos no item **5.4.1**. Para caracterização das reformulações foi realizado os seguintes ensaios: distribuição de tamanho de partícula, plasticidade e composição química.

As propriedades tecnológicas de queima das composições estudadas foram: absorção de água, retração linear, tensão de ruptura à flexão a três pontos e densidade de queima.

A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por porosimetria por introdução de mercúrio. Os ensaios de MEV foram realizados nas superfícies de fratura de peças cerâmicas selecionadas após serem submetidas a ensaios de resistência mecânica. Foi utilizado um microscópio Jeol, modelo JSM 6460LV com EDS acoplado, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Características das matérias-primas

6.1.1. Composição mineralógica

As Figuras 6.1 a 6.4 apresentam os difratogramas de raios-X das argilas “forte” **FO**, “fraca” **FR**, argila taguá **T** e areia. Observa-se que as argilas **FO** e **FR** apresentam composição mineralógica similar, sendo observados picos característicos correspondentes à caulinita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quartzo – SiO_2 , gibsita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e mica muscovita – $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A caulinita é o argilomineral presente no caulim e em muitas argilas utilizadas para fabricação de produtos cerâmicos destinados à construção civil. Este mineral é responsável pelo desenvolvimento de plasticidade e apresenta comportamento de queima refratário, conforme será discutido adiante. O quartzo se constitui na principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A mica muscovita é um mineral com morfologia lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. A argila fundente **T** apresenta picos predominantes de quartzo, seguidos de feldspato potássico e plagioclásio, além de minerais micáceos (ilita/mica muscovita) e hematita. A ilita apresenta caráter fundente durante a queima devido ao seu elevado teor de K_2O e menor teor de Al_2O_3 em comparação com a caulinita (Santos *et. al.*, 1999; Beltrán *et. al.*, 1988; Oliveira *et. al.*, 2000). O feldspato potássio atua como fundente aportando óxidos alcalinos para a formação de fase líquida que permite a diminuição de porosidade da cerâmica durante a sinterização. A 990°C , o feldspato potássico forma eutético binário com a sílica (Kingery *et al.*, 1976). Já a areia se caracteriza pela predominância de quartzo, apresentando como impureza traços de mica muscovita e caulinita.

Estas características mineralógicas das matérias-primas investigadas indicam como principais características o caráter refratário das argilas de Campos dos Goytacazes, a elevada fundência da argila “taguá-mole” e o comportamento inerte da areia que irá atuar como material não plástico na etapa de conformação,

proporcionando maior estabilidade dimensional nas peças durante a etapa de secagem e queima.

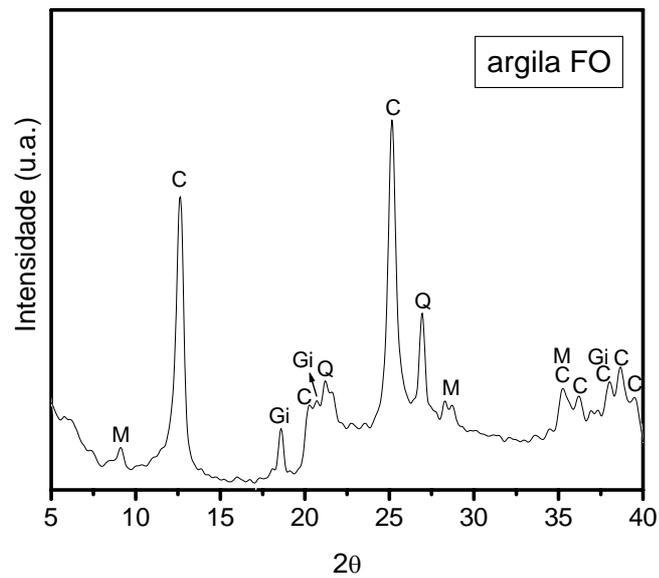


Figura 6.1. Difratoograma de raios-X da argila **FO**. **C** = caulinita; **G** = gibsita; **M** = mica muscovita; **Q** = quartzo.

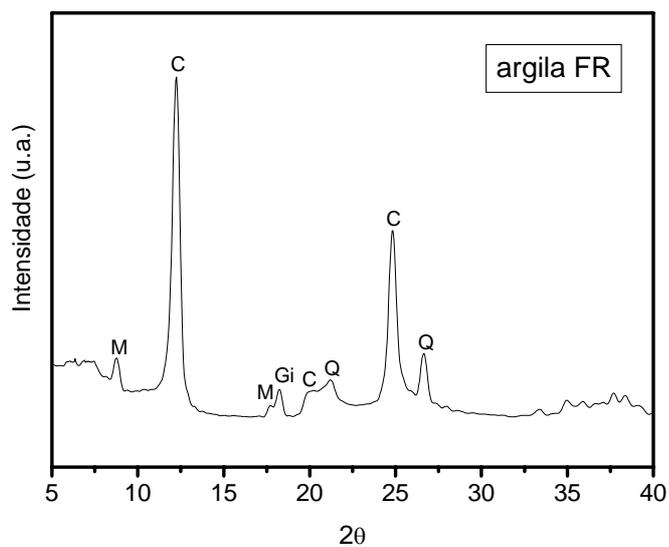


Figura 6.2. Difratoograma de raios-X da argila **FR**. **C** = caulinita; **G** = gibsita; **M** = mica muscovita; **Q** = quartzo.

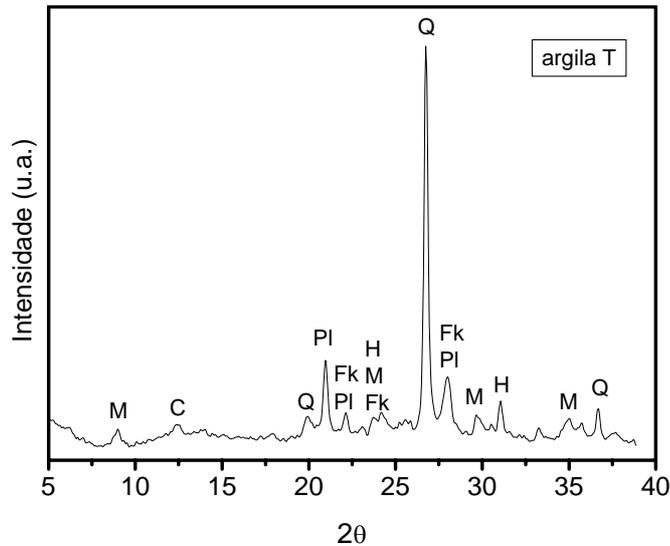


Figura 6.3. Difratoograma de raios-X da argila **T**. **C** = caulinita; **F** = feldspato potássico; **M** = mineral micáceo; **Q** = quartzo; **P** = plagioclásio; **H** = hematita.

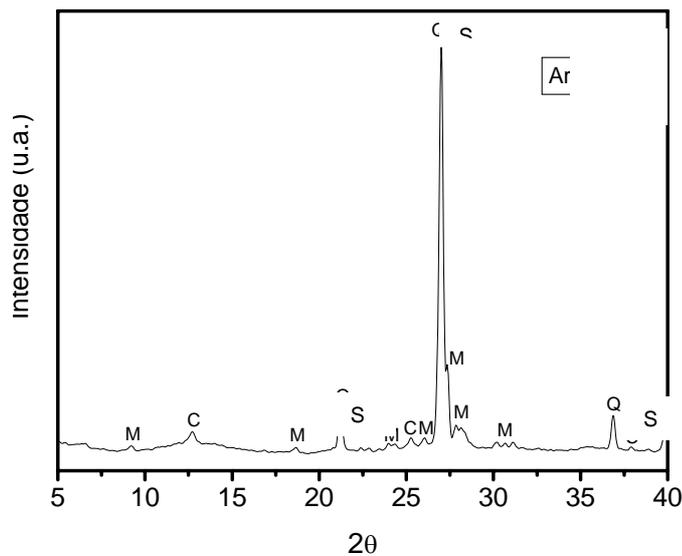


Figura 6.4. Difratoograma de raios-X da areia quartzosa. **C** = caulinita; **M** = mineral micáceo; **Q** = quartzo.

6.1.2. Composição química

A Tabela 6.1 apresenta a composição química das matérias-primas. É possível observar que as argilas são predominantemente constituídas de SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto que a areia apresenta teor bastante elevado de SiO_2 .

Através da relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, pode-se afirmar que a argila **FO** apresenta uma maior quantidade de caulinita e menor quantidade de quartzo em comparação com a

argila FR. Isto foi confirmado através da granulometria das argilas. Esta relação quanto mais próxima a 1,18, correspondente a caulinita teórica, indica uma maior quantidade de caulinita presente na argila. A relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ das argilas **FO** e **FR** é de 1,88 e 2,60, respectivamente.

O elevado valor de óxido de ferro, superior a 3%, nas três argilas proporciona uma coloração avermelhada após a queima. O óxido de cálcio presente nas argilas está geralmente associado à calcita, CaCO_3 (Navarro & Albaro, 1981). Observa-se na Tabela 6.1 que os teores de CaO são baixos, indicando ausência de carbonato de cálcio. O MgO pode estar associado à presença de dolomita, CaMgCO_3 , e ainda estar presente nos minerais micáceos (Navarro & Albaro, 1981). O teor relativamente mais elevado de MgO da argila **T** é devido à presença de ilita. Os óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) são fundentes muito ativos e tem como finalidade a formação de fase líquida, necessária para uma densificação acentuada da cerâmica após a queima através da consolidação das partículas. Estes óxidos se encontram formando compostos como os feldspatos, minerais micáceos como a mica muscovita e ilita, presentes nas matérias-primas investigadas (Oliveira *et. al.*, 2000). Os maiores valores de óxidos alcalinos para a argila **T** estão associados à presença de ilita, que confere a esta argila um comportamento fundente durante a queima, desejável para redução da porosidade da cerâmica, principal motivo da utilização deste material como referência neste trabalho. A perda ao fogo (PF) ocorre principalmente devido à perda de água de constituição dos argilominerais, desidratação de hidróxidos, oxidação de matéria orgânica e decomposição de carbonatos (Santos, 1989). A elevada perda ao fogo das argilas **FO** e **FR** esta associada à perda de água de constituição da caulinita e ainda à desidratação da gibsitita. Isto foi comprovado através das análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD). Já o baixo valor relativo de perda ao fogo da argila **T** está relacionado com a menor quantidade de argilomineral, como a própria predominância da ilita sobre a caulinita, e ausência de hidróxidos. Finalmente, a areia é composta predominantemente por SiO_2 . Os demais constituintes são provenientes de impurezas, como a mica muscovita e caulinita, mostrados na Figura 6.4.

Tabela 6.1. Composição química das matérias-primas (% em peso).

Matérias-primas	Determinações								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Argila FO	48,84	25,94	9,14	1,30	0,30	0,83	1,91	0,46	14,1
Argila FR	55,75	21,48	8,55	1,18	0,39	0,98	2,27	0,74	12,2
Argila T	67,34	15,10	5,82	0,63	0,41	1,48	3,61	0,59	5,85
Areia	92,19	3,31	1,02	0,89	0,33	0,25	1,02	0,49	1,0

6.1.3. Distribuição de Tamanho de Partícula

A Figura 6.5 apresenta a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. Nesta Figura as diferentes faixas de tamanho de partícula estão associadas à fração argila e silte, bem como areia fina e areia grossa, de acordo com classificação granulométrica dos solos da International Society of Soil Science (Santos, 1989). Observa-se que a argila **FO** apresenta maior teor de partículas com diâmetro esférico equivalente menor que 2 μm quando comparadas às demais argilas. Esta fração granulométrica está associada predominantemente aos argilominerais, confirmando resultados já analisados na composição química, Tabela 6.1, que mostra grande quantidade de argilomineral para esta argila. No caso das argilas **FO** e **FR**, pode-se correlacionar esta fração granulométrica à caulinita. A argila **FR** apresenta maior teor de areia em comparação com a argila **FO** e **T**. A areia, conforme esperado, é quem possui maior teor de fração areia, com 81% de areia fina e 14% de areia grossa. As partículas de areia na forma de quartzo, sobretudo, as de tamanho grosseiro, são problemáticas para a etapa de queima da cerâmica devido ao risco de aparecimento de trincas causadas pela transformação alotrópica do quartzo em temperaturas da ordem de 570°C (Carty & Senapati, 1998), acarretando redução da resistência mecânica da cerâmica. Por outro lado, a presença de areia é importante para ajustar a plasticidade/trabalhabilidade da argila e para reduzir a retração de secagem e de queima. O percentual de areia recomendado em massa cerâmica vermelha situa-se entre 15 a 30% (Facincani, 1997).

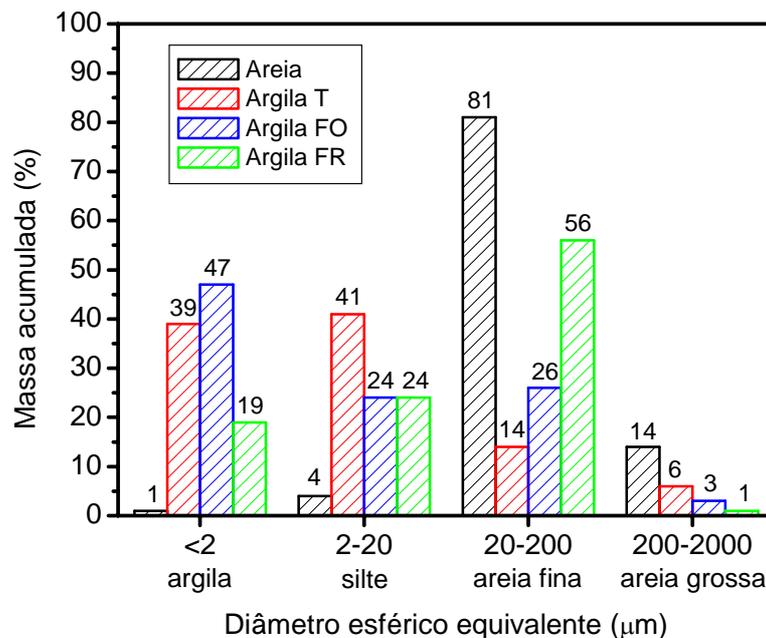
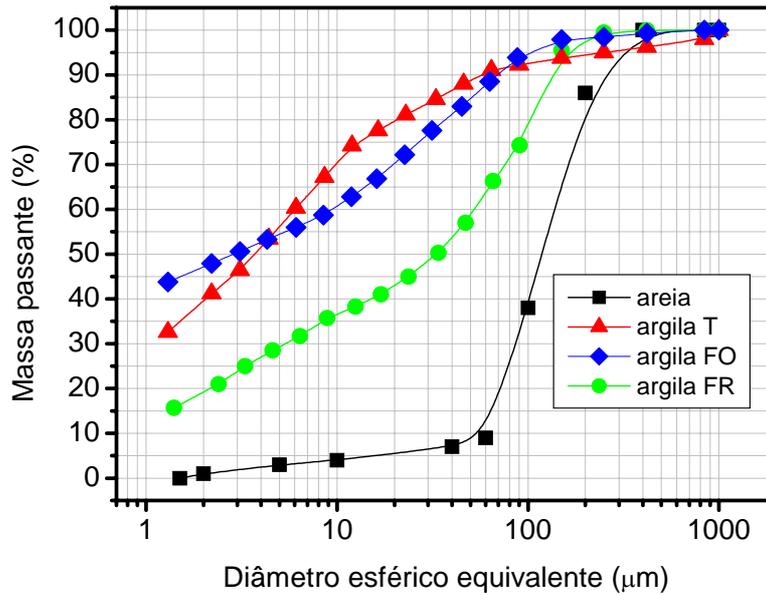


Figura 6.5. Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas (% em peso).

6.1.4. Comportamento de Queima

As curvas de ATD/TG das matérias-primas estão apresentadas nas Figuras 6.6 a 6.9.

Os gráficos das argilas **FO** e **FR**, Figuras 6.6 e 6.7, respectivamente, são bastante semelhantes em virtude da composição mineralógica das argilas. Os picos

endotérmicos nas temperaturas em torno de 60°C correspondem à perda de água livre. Os picos endotérmicos observados nas temperaturas em torno de 260°C são devidos à desidratação da gibsita. A desidroxilação da caulinita ocorre em temperaturas em torno dos 495°C. Finalmente, em temperaturas próximas a 870°C, observa-se a ocorrência de um pico exotérmico, associado à formação de novas fases a partir da decomposição da metacaulinita (Okada *et. al.*, 1986; Sonuparlak *et. al.*, 1987). Observa-se que a perda de massa das argilas está associada, sobretudo, à eliminação de água de constituição da caulinita. Para a argila **FO** esta perda de massa foi de 9,1% que representa aproximadamente 65% do total da perda de massa. Já para a argila **FR** esta perda de massa foi de 6,8% que representa aproximadamente 56% do total da perda de massa desta argila.

O comportamento térmico da argila **T**, Figura 6.8, mostra uma perda de massa total de 5,85%, associada à eliminação de água de constituição de argilominerais, pico endotérmico a 511,7°C, água de umidade e possivelmente a eliminação de água adsorvida à cátions trocáveis. A perda de massa associada tanto à eliminação de água de umidade quanto à eliminação de água adsorvida estão associadas à reações endotérmicas, porém não evidentes na curva de ATD.

Finalmente, a areia apresenta um comportamento térmico com pouca perda de massa, 1%, associada à eliminação de água de constituição da caulinita, com pico a 460,1°C, e de um eventual hidróxido, possivelmente a gibsita, com pico a 245,5°C, não identificado nas curvas de DRX, Figura 6.4. É observado também um pronunciado efeito endotérmico, a 573,5°C, atribuído à transformação alotrópica do quartzo- α para o quartzo- β . Esta transformação reversível é acompanhada de um aumento de volume de 0,8% (Kilikoglou & Vernis, 1995). Este comportamento do quartzo causa uma redução da resistência mecânica da cerâmica devido ao aparecimento de trincas, sobretudo, no resfriamento, conforme já mostrado no Capítulo 4 deste trabalho.

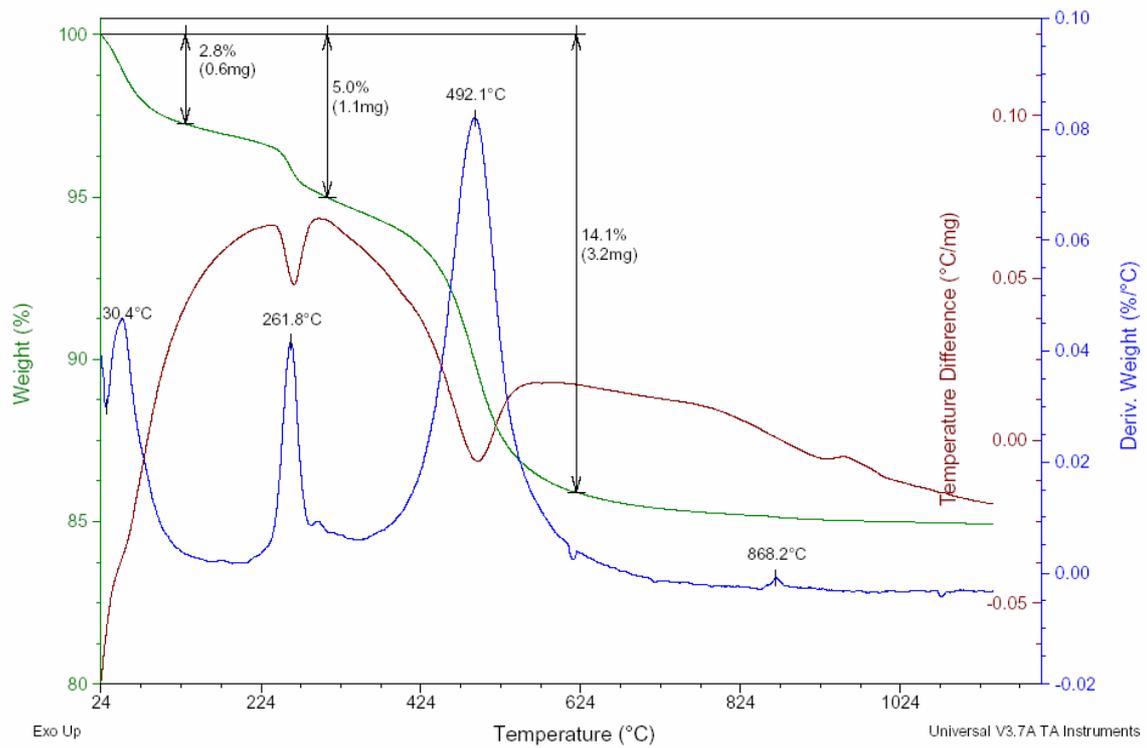


Figura 6.6. Curvas de ATD/TG/DTG da argila FO.

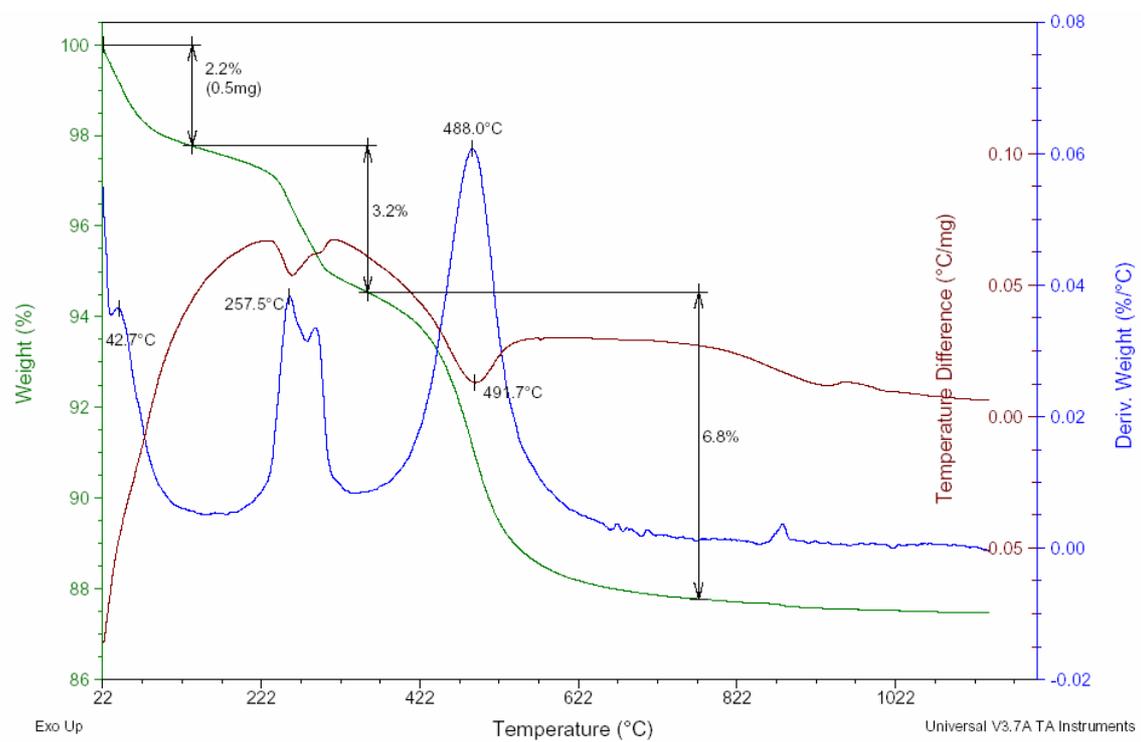


Figura 6.7. Curvas de ATD/TG/DTG da argila FR.

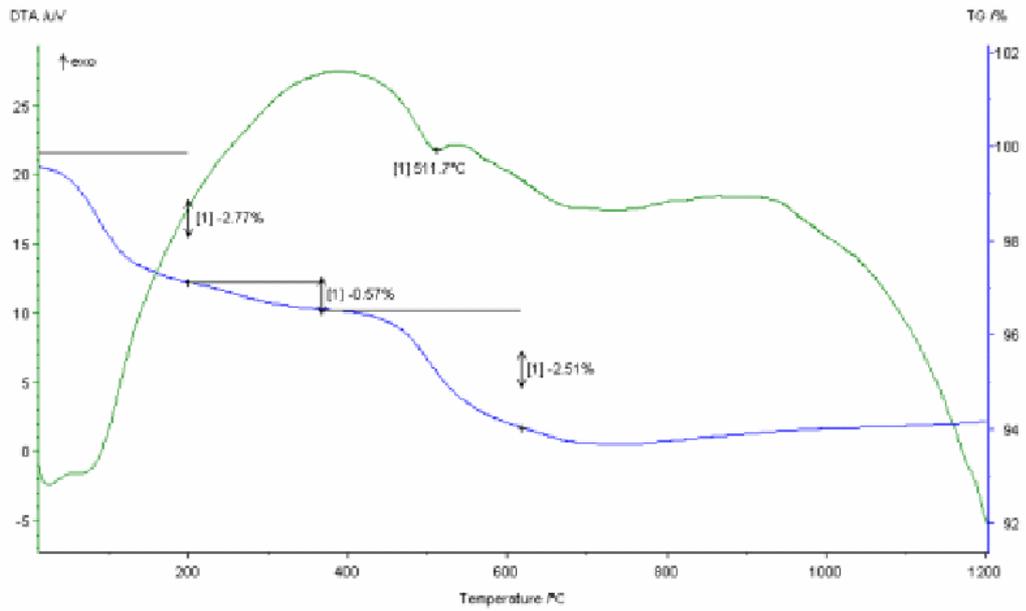


Figura 6.8. Curvas de ATD/TG da argila T.

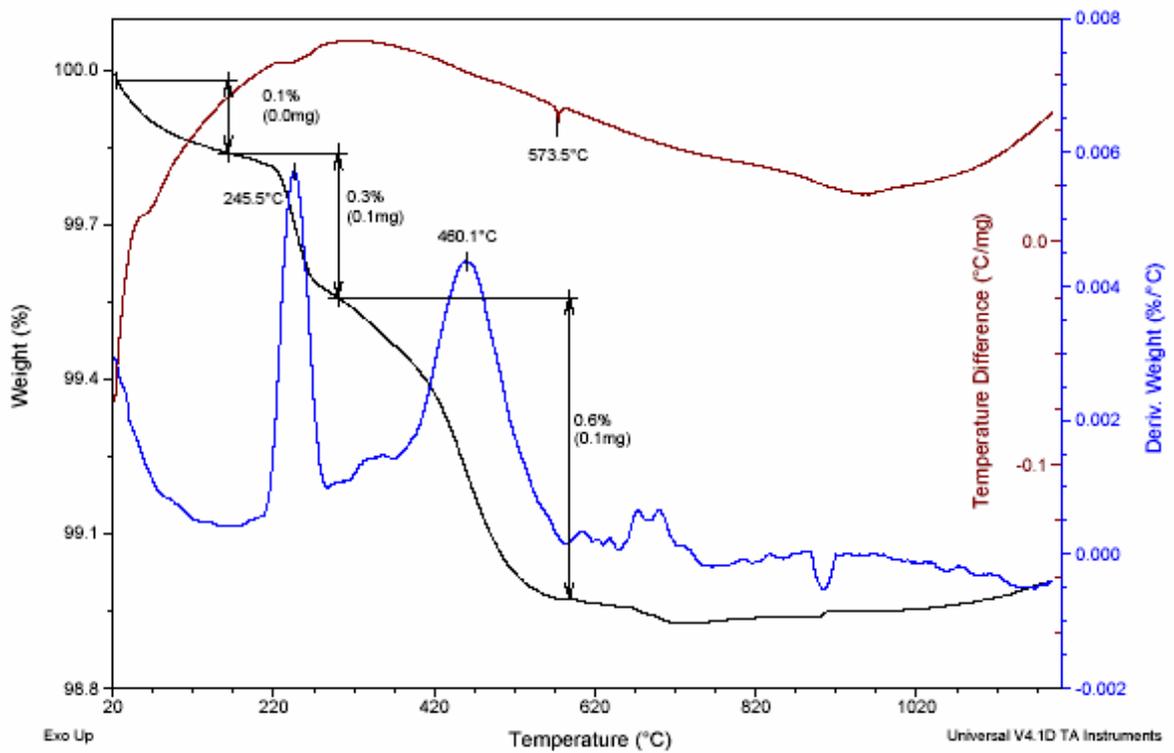


Figura 6.9. Curvas de ATD/TG/DTG da areia quartzosa.

6.1.5. Plasticidade

A Tabela 6.2 apresenta a plasticidade das matérias-primas plásticas, determinada através dos limites de Atterberg. A plasticidade das argilas se desenvolve quando se adiciona uma certa quantidade de água. Com isso, a mistura argila/água se constitui em massa coesiva que pode ser moldada com facilidade. O desenvolvimento de plasticidade em argilas é de fundamental importância, pois orienta sua utilização desde a antiguidade para a obtenção de diversos produtos cerâmicos.

O limite de plasticidade **LP** indica a quantidade de água necessária para alcançar uma consistência plástica e, conseqüentemente, a capacidade para moldagem por extrusão. Observa-se que mesmo possuindo uma quantidade relativa de minerais argilosos (responsáveis pela plasticidade) inferior à argila **FO**, a argila **T** possui plasticidade próxima a tal argila. A razão para isto pode ser o elevado teor de silte da argila **T**. Na fração granulométrica do silte, pode haver também partículas de minerais argilosos e um certo desenvolvimento de plasticidade. Já a argila **FR** obteve plasticidade inferior às outras duas, resultado justificado pela menor quantidade de minerais argilosos encontrado nesta.

O limite de liquidez **LL** indica a quantidade de água acima da qual uma matéria-prima argilosa não apresenta mais uma consistência plástica e passa a se comportar como líquido. A argila **FO** apresenta valor consideravelmente mais elevado que a argila **T**. Neste caso, o maior teor de mineral argiloso da massa industrial foi fundamental para o seu elevado valor de **LL**. E, analogamente, o menor teor de argilomineral foi o responsável pelo baixo valor de **LL** da argila **FR**.

Por fim, o índice de plasticidade **IP** indica a faixa de consistência plástica de uma matéria-prima argilosa. Recomenda-se na literatura (Abajo, 2000) que o **IP** das argilas ou massa argilosas seja superior a 10%. Do contrário, uma pequena variação na água de conformação pode mudar o estado de consistência do material e prejudicar a produção. Este índice é obtido através da Equação 5.2. O maior valor de **IP** da argila **FO** em relação às argilas **T** e **FR** indica que a primeira suporta maior variação na água de conformação sem mudança do estado plástico.

Tabela 6.2. Plasticidade das matérias-primas plásticas.

Limites de Atterberg	Matérias-primas plásticas		
	Argila FO	Argila FR	Argila T
LP	32,5	28,1	30,0
LL	63	61,5	55,0
IP	30,5	32,5	25,0

6.2. Avaliação da Mistura das Argilas FO e FR

6.2.1. Distribuição de Tamanho de Partícula

As argilas **FO** e **FR** são geralmente misturadas empiricamente pelas indústrias cerâmicas de Campos dos Goytacazes para a elaboração das massas cerâmicas. O critério utilizado para a determinação da composição ideal é geralmente a facilidade de extrusão, avaliada através da amperagem da extrusora e aspecto visual das peças recém extrudadas com verificação da presença de trincas e empenos.

Para este estudo, foram preparadas 5 composições com diferentes percentuais das argilas **FO** e **FR** para avaliar a mistura mais adequada destas argilas para a fabricação de telhas cerâmicas. Estas composições foram queimadas a 900°C, que corresponde a uma típica temperatura utilizada para fabricação de telhas na Região Norte Fluminense.

A Figura 6.10 mostra distribuição de tamanho de partícula das misturas **FO-FR**. Conforme resultado já apresentado na Figura 6.5, observa-se que a composição com 100% **FO** possui maior quantidade relativa de fração “argila”, argilominerais, em comparação com **FR**. As composições intermediárias seguem corretamente esta análise, uma vez que diminuindo a porcentagem de **FO** e aumentando a porcentagem de **FR**, as composições apresentam uma redução na quantidade de fração “argila” e incremento da fração areia.

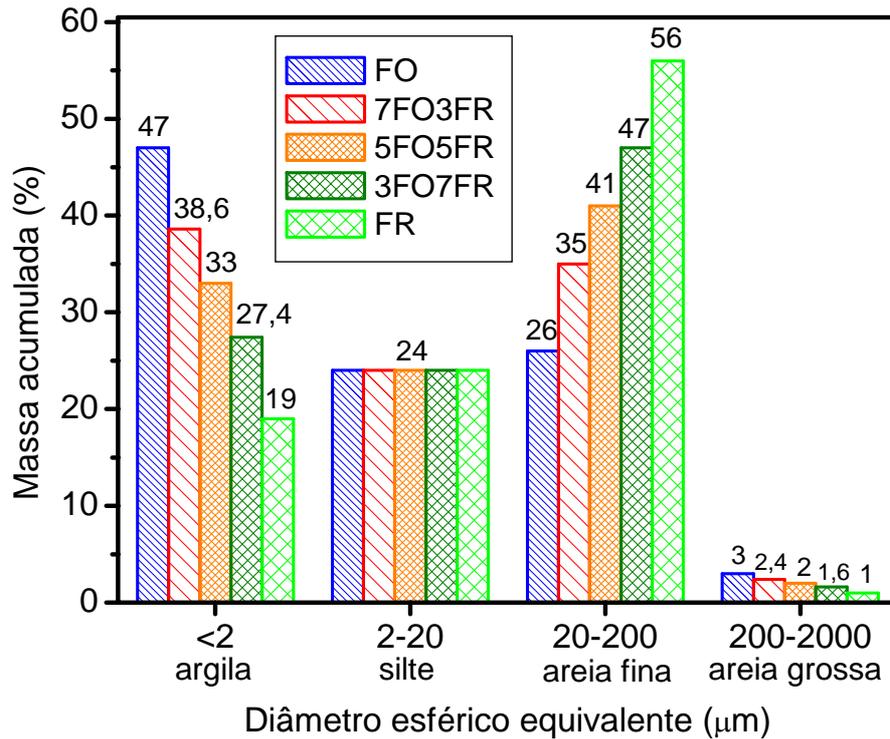


Figura 6.10. Distribuição de tamanho de partícula das misturas FO-FR (% em peso).

O diagrama de Winkler (Winkler, 1954) é uma ferramenta baseada na distribuição de tamanho de partículas de argilas que estabelece sua utilização para a fabricação de determinados produtos de cerâmica vermelha. No diagrama são delimitadas quatro regiões consideradas apropriadas para diferentes produtos de cerâmica vermelha. A região de interesse neste trabalho é a 3, considerada apropriada para fabricação de telhas. Observa-se na Figura 6.11 que a argila FO está localizada nesta região, constituindo-se assim uma massa cerâmica natural para a fabricação de telhas. A utilização da argila FR desloca as misturas para baixo do diagrama, afastando-as da fração < 2 µm e aproximando-se da fração areia (> 20 µm). Assim, a utilização de até 70% em peso de FR em mistura com a FO ainda é adequada para a fabricação de telhas. É possível observar também que a granulometria grosseira de FR a posiciona na região 1, apropriada para fabricação de tijolos maciços. Contudo, esta aparente adequação de FO, bem como das misturas investigadas com até 70% de FR, diz respeito apenas à trabalhabilidade por extrusão, não avaliando sua fundência e, portanto, o comportamento de queima.

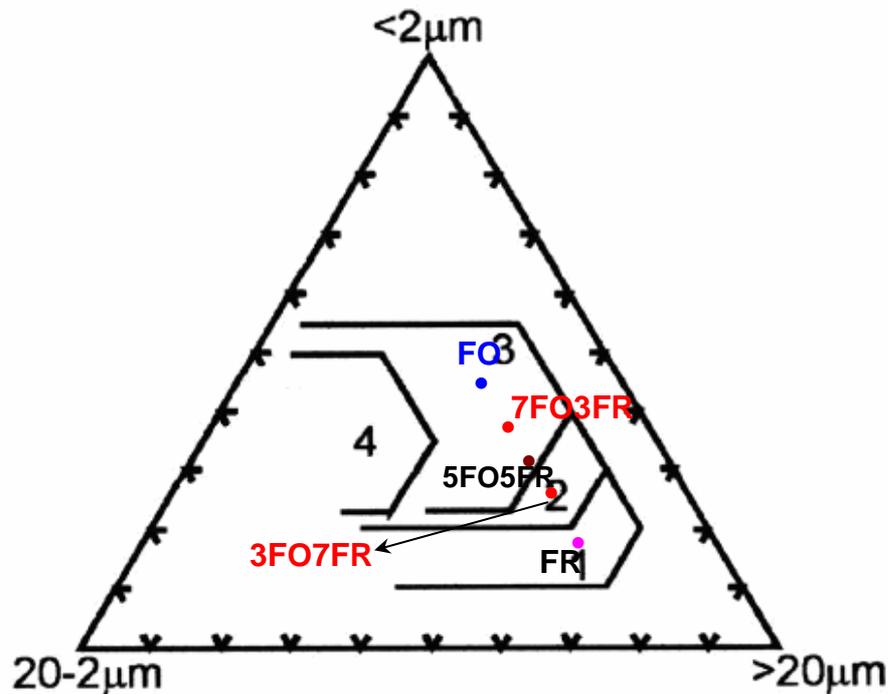


Figura 6.11. Diagrama de Winkler para classificação tecnológica de massas cerâmicas.

6.2.2. Plasticidade

A Figura 6.12 mostra um gráfico elaborado a partir dos Limites de Atterberg, a partir do qual pode-se obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão das argilas (Heystek, 1964). A formulação com 100% **FO** posiciona-se fora da região aceitável, devido ao seu alto limite de plasticidade, conforme mostrado na Tabela 6.3. Isto é consequência da sua quantidade elevada de caulinita. Por outro lado, **FR** posiciona-se em região mais próxima ao limite de extrusão ótima. Isto indica que **FR** é uma massa cerâmica natural em termos de trabalhabilidade/plasticidade. Entretanto, o diagrama de Winkler, Figura 6.11, mostra que para fabricação de telhas a argila **FR** não é adequada, pois uma massa para telhas exige maior plasticidade em comparação aos blocos de vedação pela sua geometria ser mais complexa, apresentando curvaturas. As demais composições elaboradas com mistura destas argilas, inclusive o traço industrial **7FO3FR**, encontram-se em região aceitável e praticamente idêntica. De acordo com o diagrama de Winkler, estas composições estariam adequadas para a fabricação de telhas.

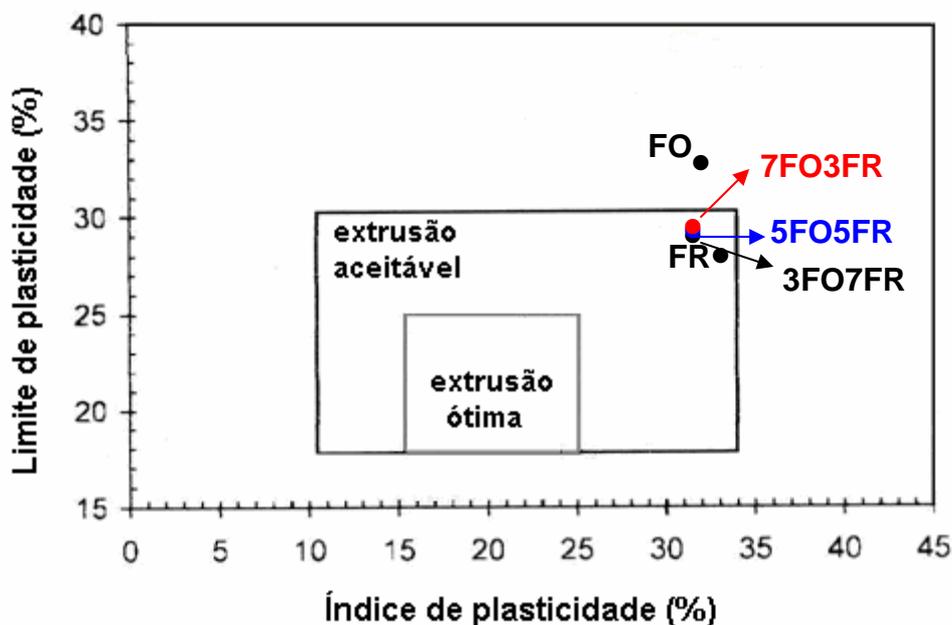


Figura 6.12. Prognóstico da etapa de conformação através da plasticidade.

Tabela 6.3. Plasticidade das misturas.

Limites de Atterberg	FO	7FO3FF	5FO5FF	3FO 7FR	FR
LP	32,5	28,8	28,3	28,4	28,1
LL	63,0	60,3	59,8	60,1	61,5
IP	30,5	31,6	31,5	31,7	32,5

6.2.3. Propriedades Tecnológicas

A Figura 6.13 apresenta as densidades aparentes a seco e pós queima das misturas. É possível observar que a **FR** apresenta um grau de empacotamento a seco aferido pela densidade aparente superior ao da **FO**. Isto pode estar relacionado com a quantidade de areia presente nas argilas. A areia, com seu tamanho de partícula maior que da caulinita, pode estar contribuindo para otimizar o empacotamento das partículas dos diversos constituintes mineralógicos presentes na argila. À exceção da composição **7FO3FR**, as demais misturas não apresentam

variação da densidade aparente a seco em comparação com a **FO**. O valor da densidade aparente a seco mais elevado da composição **7FO3FR** em comparação com a **FO** pode ser devido a uma variação no teor de água utilizada para conformação dos corpos de prova. A Figura 6.13 mostra ainda que todas as composições sofreram redução em sua densidade após a etapa de queima. Isto evidencia que, para a temperatura de queima utilizada de 900°C, ocorreu sinterização dos corpos de prova sem densificação. Este comportamento é atribuído ao caráter refratário das matérias primas utilizadas, devido à predominância da caulinita. A **FR**, mesmo com uma maior quantidade de areia que atua como inerte durante a queima, apresenta uma densidade aparente pós queima superior à da **FO**. Isto mostra que na temperatura de 900°C, os mecanismos de sinterização de argilas caulínicas são pouco desenvolvidos e que o grau de empacotamento a seco influencia de forma significativa na porosidade das cerâmicas obtidas a partir de argilas caulínicas. Outro fator que contribuiu para a obtenção de um menor valor de densidade aparente pós queima para a **FO** é a sua elevada perda de massa devido à eliminação de grupos de hidroxilas da caulinita e da gibsita.

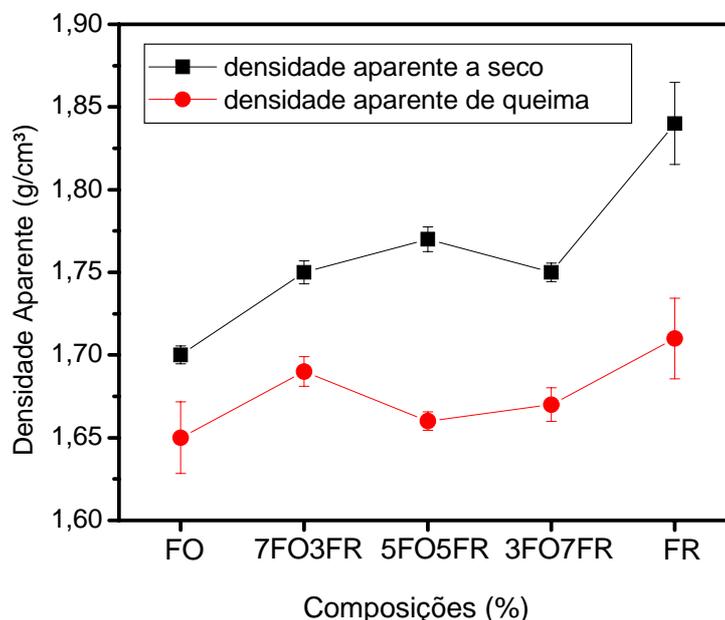


Figura 6.13. Densidade aparente das composições elaboradas a partir de **FO** e **FR**.

A Figura 6.14 apresenta a absorção de água das composições investigadas. Observa-se uma redução significativa na absorção de água de acordo com a diminuição da quantidade de FO na mistura. Como a absorção de água é uma propriedade relacionada com a porosidade aberta do material, este comportamento

ocorre basicamente por dois motivos. O primeiro é atribuído ao menor grau de empacotamento a seco da argila **FO**. O segundo, é a contribuição da perda de massa durante a queima para o incremento da porosidade e como se pode ser observado na Tabela 6.1 (FO possui maior perda ao fogo que a argila **FR**).

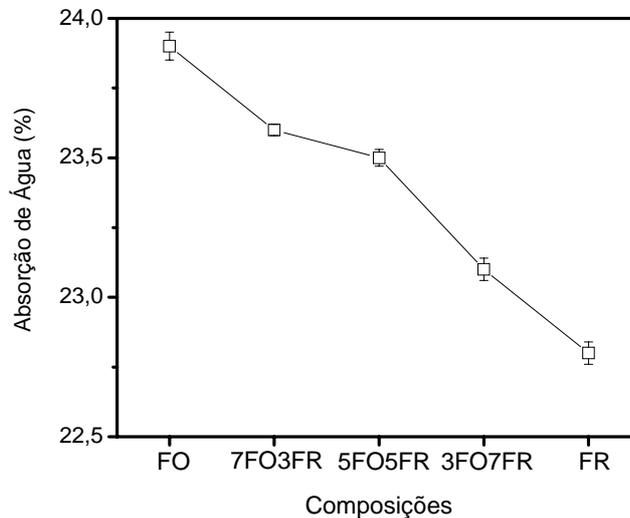


Figura 6.14. Absorção de água das composições elaboradas a partir de **FO** e **FR**.

Observa-se, de acordo com a Figura 6.15, uma redução na retração linear com a diminuição da quantidade de **FO** na mistura. Esta redução nos valores de retração linear se dá devido à redução da perda de massa para maiores percentuais de incorporação de argila **FR** e à maior quantidade de areia que atua como inerte durante a queima. O maior grau de empacotamento a seco da **FR** em comparação com a **FO** também contribui para este comportamento.

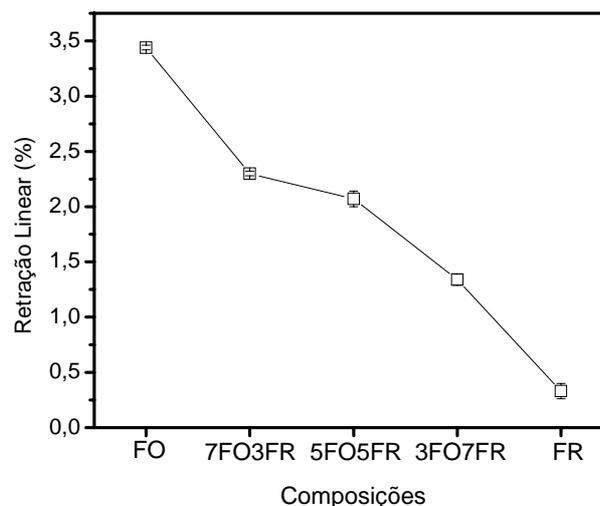


Figura 6.15. Retração linear das composições elaboradas a partir de **FO** e **FR**.

A Figura 6.16 apresenta a tensão de ruptura à flexão das composições investigadas. Observa-se que ocorre uma redução da resistência mecânica com o aumento da quantidade de **FR** na mistura. Isto é atribuído à maior presença de areia nesta argila, conforme mostrado na Figura 6.5. As partículas de areia na forma de quartzo apresentam um comportamento bem conhecido na literatura (Carty & Senapati, 1998), alteração de volume devido à transformação alotrópica em temperaturas em torno de 570°C. Isto pode ocasionar trincas ao redor das partículas de quartzo, sobretudo durante o resfriamento.

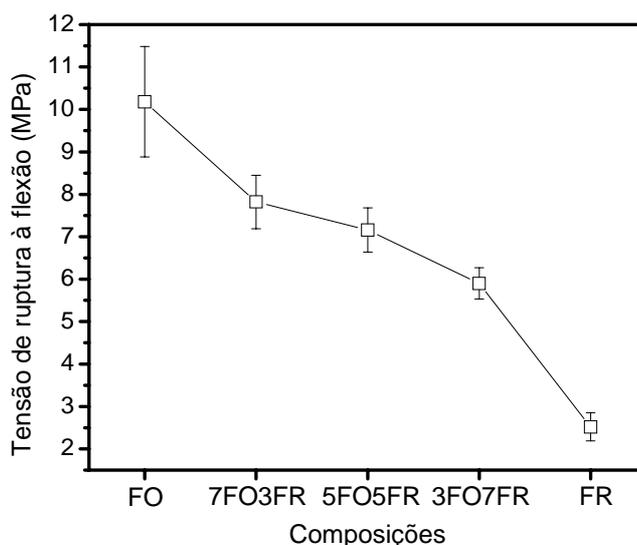


Figura 6.16. Tensão de ruptura à flexão das composições elaboradas de **FO** e **FR**.

6.3. Reformulação da Massa Cerâmica Industrial de Telhas de Campos dos Goytacazes – MIC

Nos itens anteriores foram apresentadas as características das matérias-primas utilizadas neste trabalho, bem como um estudo para verificar a melhor formulação para a fabricação de telhas exclusivamente com **FO** e **FR** de Campos dos Goytacazes. Neste estudo foi observado que a formulação industrial composta por 70% **FO** e 30% **FR** propriedades físicas e mecânicas intermediárias em comparação com **FO** e **FR**. Desta forma, foi decidido manter a formulação original e realizar a reformulação a partir desta composição.

Os critérios utilizados para a reformulação da massa **MIC** consistiram no incremento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, redução da PF e incremento do teor de óxidos alcalinos, sobretudo K_2O . Foram escolhidas como matérias-primas para elaborar a reformulação uma areia quartzosa de Campos dos Goytacazes e uma argila fundente ílfica (**T**) proveniente do município de Limeira-SP. Optou-se por utilizar esta

argila por falta de conhecimento da disponibilidade deste tipo de material no Estado do Rio de Janeiro. Logicamente outros fundentes poderiam ser testados, inclusive materiais disponíveis no Estado do Rio de Janeiro. Entretanto, na faixa de temperatura utilizada comumente para a fabricação de telhas na Região Norte Fluminense, 900°C, os fundentes não plásticos como o granito, utilizado sob a forma de pó, não se mostrou eficiente, conforme resultados apresentados no Capítulo 4. Além disso, este trabalho é uma continuidade de uma linha de pesquisa do LAMAV/UENF que visa obter uma massa cerâmica que permita a obtenção de telhas com qualidade. Logicamente que as idéias de pesquisa não se limitam a este trabalho. Sugestões para trabalhos futuros serão apresentadas no Capítulo 8.

Para efeito comparativo com as massas **MIC** e reformuladas, foi utilizada uma massa cerâmica de telhas proveniente do pólo cerâmico de Teresina-PI (**MPI**). Esta massa cerâmica é de reconhecida qualidade já que possibilita a obtenção de telhas cerâmicas extrudadas queimadas a 830°C com 12 a 13% de absorção de água.

A Tabela 6.4 mostra as cinco massas reformuladas com o objetivo de reduzir a porosidade da massa MIC e, conseqüentemente, reduzir a absorção de água, sem prejudicar a trabalhabilidade, reduzir a retração linear e reduzir a resistência mecânica da massa MIC. A primeira massa, 7MI3AR, consistiu numa tentativa de solução local, e, portanto, de mais baixo custo. Em seguida, incorporou-se a argila taguá em até 60% em peso com redução da areia até a sua total eliminação nas massas formuladas.

Tabela 6.4. Massas cerâmicas reformuladas.

Matéria-Prima	Massas reformuladas				
	7MI3AR	7MI2AR1T	6MI1AR3T	6MI4T	4MI6T
MIC*	70	70	60	60	40
Areia	30	20	10	-	-
Argila T**	-	10	30	40	60

* = Massa Industrial de telhas de Campos dos Goytacazes composta por 70% de FO e 30% de FR; ** = Argila fundente denominada de taguá.

6.3.1. Características e Propriedades Tecnológicas das Massas Cerâmicas

A Tabela 6.5 mostra a composição química das massas cerâmicas utilizadas nesta etapa do trabalho. Observa-se que a **MIC** possui menor quantidade relativa de sílica e maior quantidade relativa de alumina, Al_2O_3 , em comparação com as demais massas cerâmicas. Desta forma, esta mesma massa possui menor razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2,07, dentre as massas investigadas. Isto indica indiretamente que a massa **MIC** tem elevada plasticidade, elevada perda de massa e elevada retração linear. Já a massa **7MI3AR** e a massa **MPI** possuem altos valores $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 3,47 e 3,28, respectivamente, indicando menor quantidade de argilomineral e maior teor de sílica livre na forma de quartzo. Todas as massas obtiveram elevados valores de óxidos corantes, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, responsáveis pela coloração avermelhada. Os baixos valores de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) justifica-se pela ausência de carbonatos nas matérias-primas. De acordo com a soma dos óxidos alcalinos, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, confirma-se o caráter fundente da argila ilítica utilizada neste trabalho, uma vez que entre as massas reformuladas a porcentagem desses óxidos aumenta proporcionalmente com o acréscimo da argila **T**. Com relação à perda ao fogo (PF), destaca-se uma maior quantidade relativa para a massa **MIC** (associada à maior quantidade de caulinita e ainda à presença de hidróxido de alumínio, a gibsita). Por outro lado, a massa **MPI** apresenta baixo valor de PF que contribui para reduzir a retração pós queima e a porosidade.

Tabela 6.5. Composição química das massas cerâmicas (% em peso).

Massas cerâmicas	Determinações								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF
MIC	50,91	24,60	8,96	1,26	0,33	0,88	2,02	0,54	10,12
7MI3AR	63,30	18,21	6,58	1,15	0,33	0,69	1,72	0,53	7,22
7MI2AR1T	60,81	19,39	7,06	1,13	0,34	0,81	1,98	0,54	7,68
6MI1AR3T	59,97	19,62	7,22	1,03	0,35	0,99	2,40	0,55	7,62
6MI4T	57,30	20,8	7,70	1,01	0,36	1,12	2,66	0,56	8,08
4MI6T	60,77	18,90	7,08	0,88	0,38	1,24	2,97	0,57	7,06
MPI	61,39	18,68	6,05	0,76	0,09	1,56	2,82	0,32	5,57

A Figura 6.17 mostra a distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas. Observa-se que a massa **MPI** apresenta maior teor de partículas com diâmetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$, associadas predominantemente aos argilominerais, e baixos valores para fração areia. Entre as massas reformuladas verifica-se coerência nos resultados com aumento na fração $< 2 \mu\text{m}$ e diminuição na fração entre 20–2000 μm à medida que se reduz a quantidade de areia e aumenta a quantidade de argila **T** nas formulações. A areia em fração grossa pode ser um risco na etapa de queima devido ao aparecimento de trincas. Por outro lado, sua presença é importante como material inerte, regulando a retração e formando a fase majoritária da cerâmica de aluminossilicato. A massa **MIC** possui ainda valores relativamente intermediários nas diversas faixas de tamanho, com maior parte de suas partículas concentrada na fração argila.

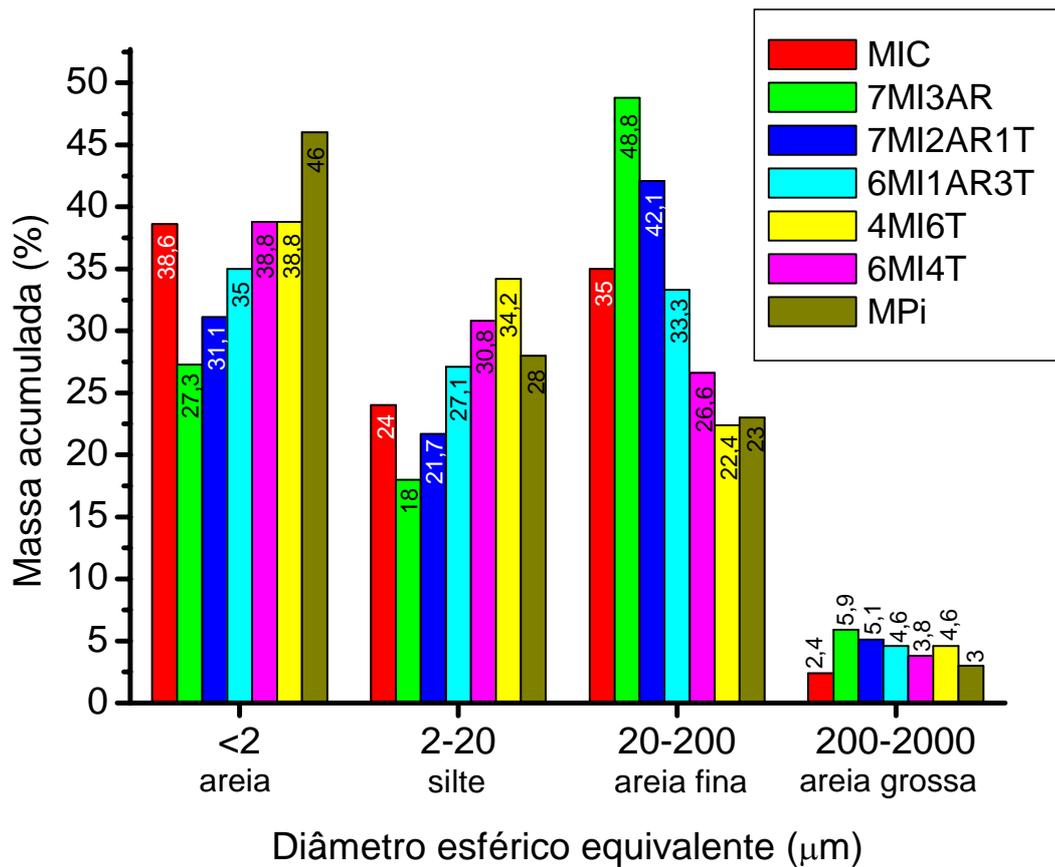


Figura 6.17. Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas (% em peso).

A Figura 6.18 mostra a localização das massas dentro do Diagrama de Winkler (Winkler, 1954). Nele estão delimitadas regiões apropriadas para a fabricação de determinados produtos. A região 1 é indicada para fabricação de produtos de difícil conformação e que necessitam de uma massa com alta plasticidade; a região 2 é apropriada para fabricação de tijolos furados; a região 3 é apropriada para fabricação de telhas e a região 4 é apropriada para fabricação de tijolos maciços. Como se pode observar, apenas as massas **7MI3AR** e **4MI6T** não se encontram totalmente na região adequada para fabricação de telhas. Entretanto, estas massas posicionam-se próximas à região 3.

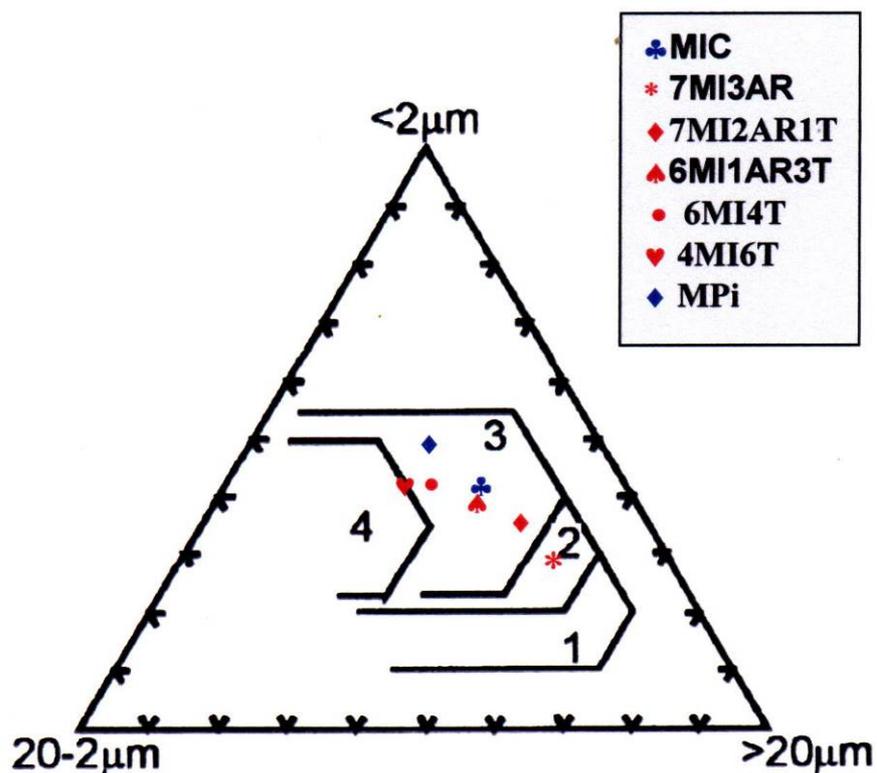


Figura 6.18. Diagrama de Winkler com localização das massas cerâmicas.

A Figura 6.19 mostra um prognóstico da etapa de conformação por extrusão a partir dos limites de Atterberg das massas cerâmicas. É possível observar que a massa **MIC** localiza-se distante da região de extrusão ótima. Por outro lado, a massa **MPi** e a massa reformulada **7MI3AR** estão localizadas na região de extrusão ótima, devido aos elevados valores de **LP** e **IP** (Tabela 6.6). Já a massa **6MI1AR3T** localiza-se em posição intermediária. Estes resultados comprovam a excessiva plasticidade da massa de telhas de Campos dos Goytacazes e ainda a qualidade da massa **MPi**. Em termos de plasticidade/trabalhabilidade a melhor massa reformulada é a **7MI3AR**. Entretanto, de acordo com o diagrama de Winkler esta massa não é adequada para a fabricação de telhas. Esta questão pode ser melhor esclarecida realizando-se um teste piloto, fabricando telhas de tamanho natural.

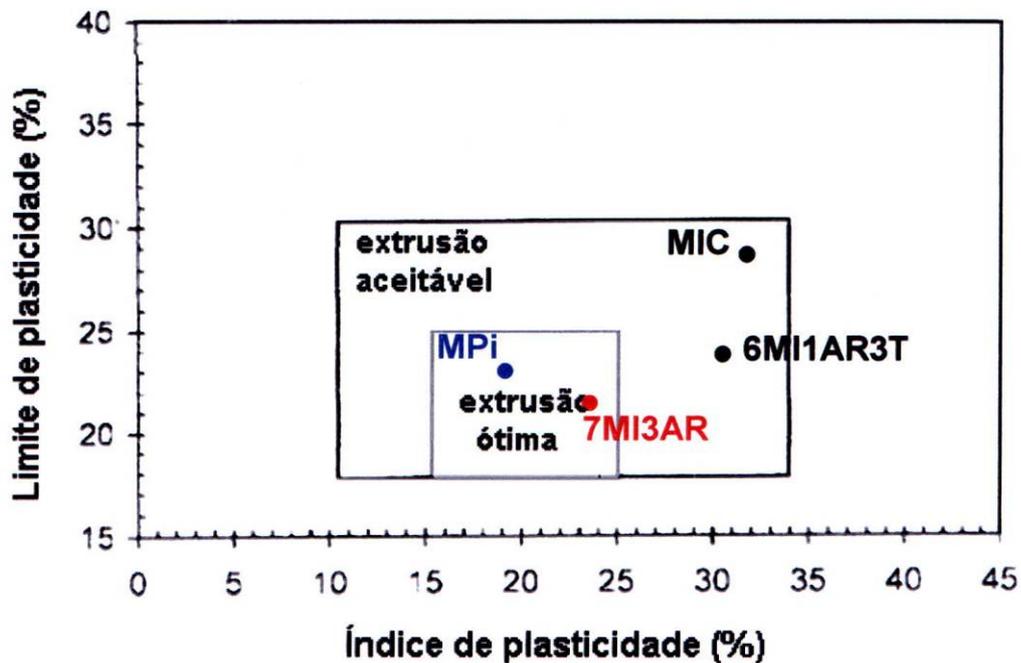


Figura 6.19. Prognóstico da etapa de conformação através da plasticidade.

Tabela 6.6. Plasticidade das massas cerâmicas.

Limites de plasticidade	Massas cerâmicas						
	MIC	7MI3AR	7MI2AR1T	6MI1AR3T	6MI4T	4MI6T	MPI
LP	28,8	21,5	21,1	23,9	28,5	25,5	23
LL	60,3	44,9	48,2	54,1	58,8	55,7	39
IP	31,6	23,4	27	30,3	30,3	30,2	19

6.3.2. Propriedades Tecnológicas pós queima

A Figura 6.20 mostra a absorção de água das massas cerâmicas **MIC** e **MPI**. Observa-se que **MIC** possui maiores valores de absorção de água em todas as temperaturas de queima quando comparada à **MPI**. Na temperatura típica de queima industrial da **MIC**, 900°C, esta apresenta uma absorção de água superior a 100% da absorção de água da **MPI**. A **MIC** só atinge o patamar máximo permitido por norma (NBR 13582, 1996) para a absorção de água de 20%, na temperatura de 1020°C. Este comportamento mais refratário da **MIC** é devido à sua predominância caulínica, com baixo percentual de fundentes associado à elevada perda de massa

durante a queima. É possível observar também que a partir de 950°C a **MIC** apresenta uma redução brusca da absorção de água. Este comportamento é atribuído à maior formação de fase líquida. Entretanto, como será visto adiante, isto acarreta maior retração. A redução da absorção de água com o incremento da temperatura de queima é atribuída ao decréscimo da porosidade que ocorre como consequência das reações de sinterização. Com o aumento da temperatura, há maior formação de fase líquida.

A Figura 6.21 apresenta a absorção de água das massas reformuladas. Observa-se que até a temperatura de 950°C, as massas reformuladas apresentam um comportamento bem similar. A partir daí, nas massas com maior quantidade de argila fundente, como a **T**, a absorção de água reduz mais bruscamente.

A Figura 6.22, mostra os valores da absorção de água de todas as massas investigadas na temperatura de 900°C. Observa-se que todas as massas reformuladas apresentam menores valores de absorção de água em comparação com **MIC**. Como exemplo, a **6MI1AR3T** apresenta uma absorção de água cerca de 25% menor que **MIC** e ainda dentro da norma técnica. Entretanto, nota-se que a **MPI** ainda apresenta um valor de absorção de água bem inferior às massas formuladas. Isto indica que mesmo a incorporação de 60% em peso de argila fundente na **MIC** não é suficiente para que se alcance o nível de porosidade da **MPI**.

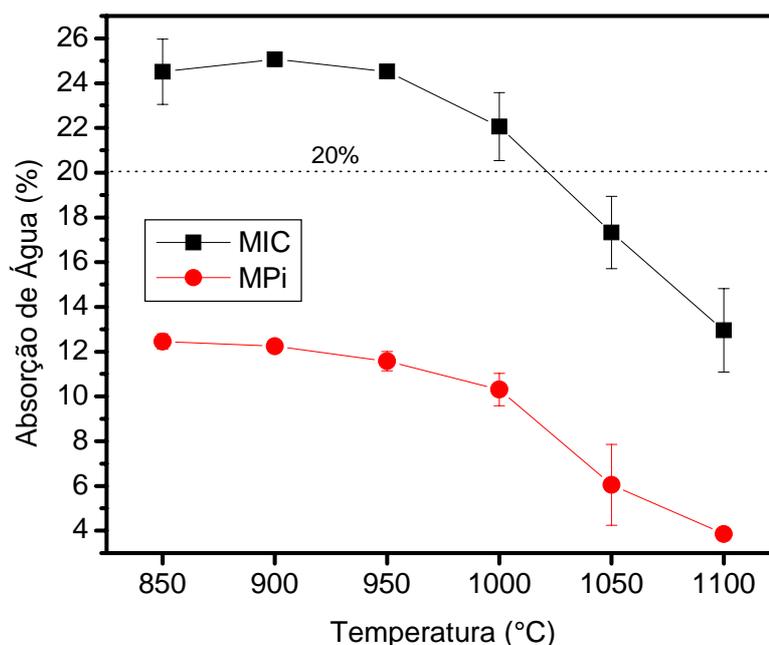


Figura 6.20. Absorção de água em função da temperatura de queima **MIC** e **MPI**.

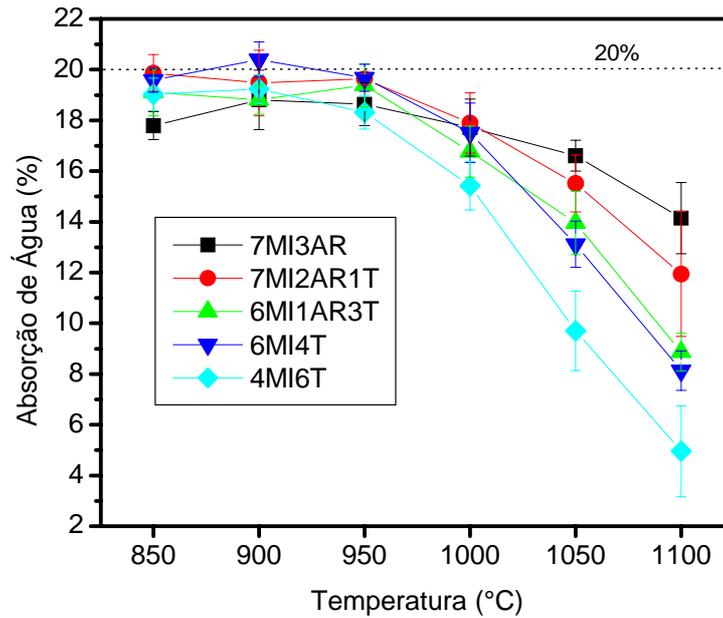


Figura 6.21. Absorção de água das massas reformuladas em função da temperatura de queima.

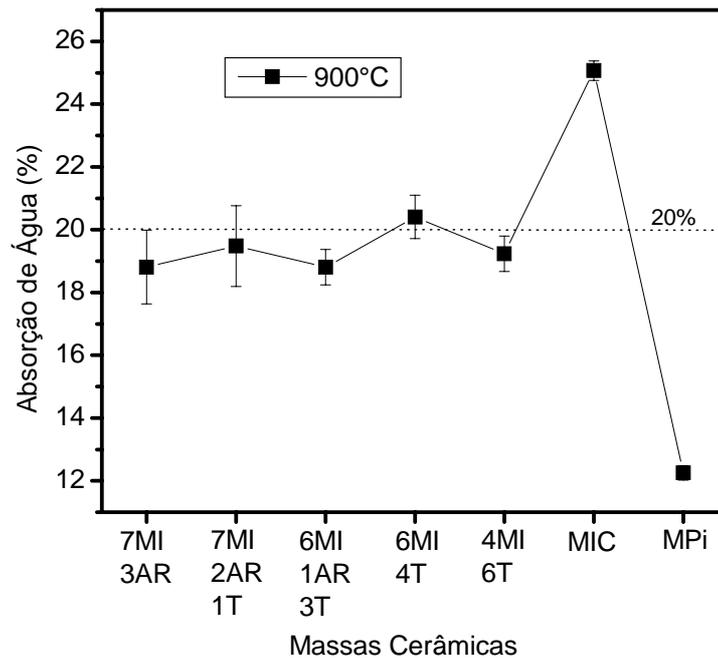


Figura 6.22. Absorção de água das massas cerâmicas na temperatura de 900°C.

A Figura 6.23 mostra a resistência mecânica das massas cerâmicas **MIC**, e **MPi**. Observa-se que a **MIC** apresenta valores de tensão de ruptura à flexão inferiores em todas as temperaturas em comparação com a **MPi**. Este comportamento é atribuído à maior porosidade da **MIC**. O incremento da resistência

mecânica com a temperatura é devido à redução da porosidade como consequência das reações de sinterização.

A Figura 6.24 apresenta a resistência mecânica das massas reformuladas. Observa-se que a redução da areia e introdução da argila **T** possibilita um incremento da resistência mecânica.

Na típica temperatura de queima industrial de Campos dos Goytacazes, 900°C (Figura 6.25) é observado que a introdução de areia na **MIC** reduziu sua resistência mecânica. A partir de 30% de incorporação de **T** a **MIC** apresenta um incremento da tensão de ruptura à flexão da ordem de 48%. Entretanto, a **MPI** ainda apresenta um valor de resistência mecânica bem superior à todas as massas reformuladas, comprovando sua melhor qualidade.

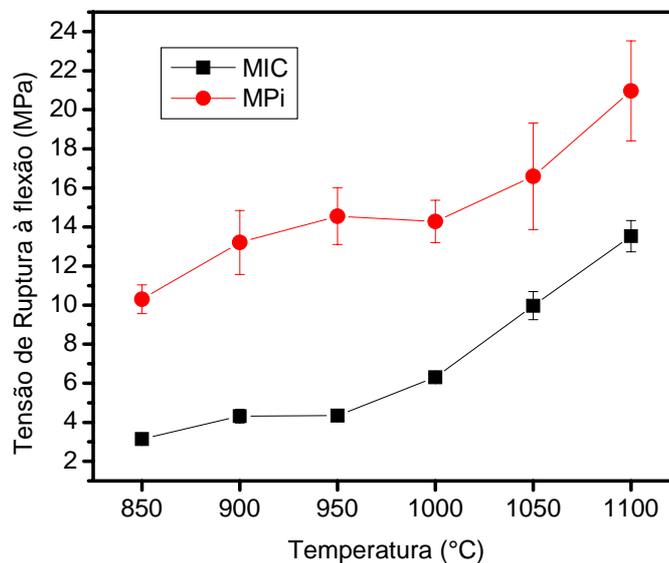


Figura 6.23. Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima das massas **MIC** e **MPI**.

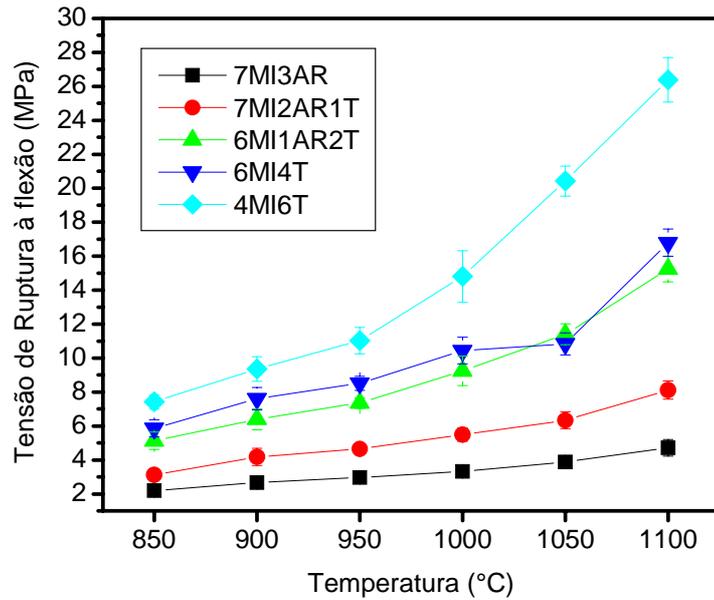


Figura 6.24. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas reformuladas.

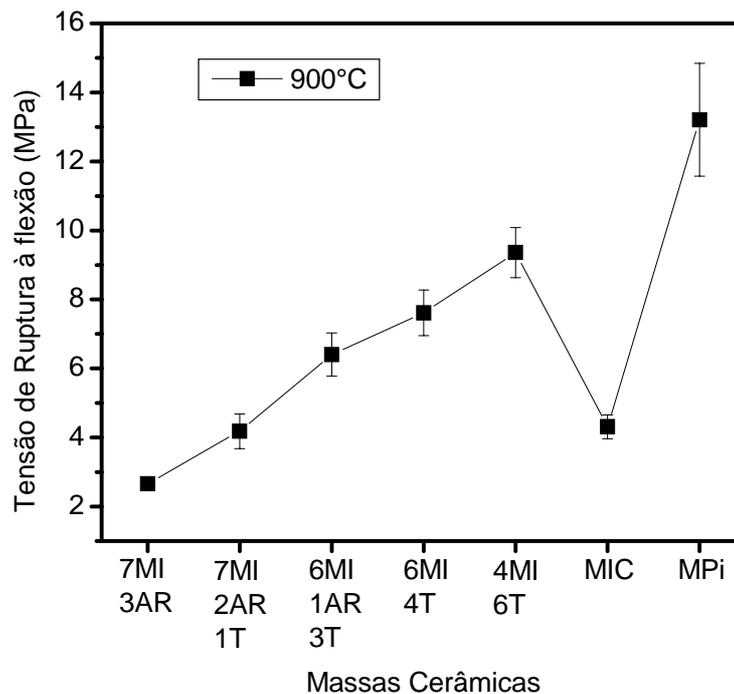


Figura 6.25. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas na temperatura de 900°C.

A Figura 6.26 mostra a retração linear das massas cerâmicas **MIC** e **MPi**. A **MIC** apresenta maiores valores de retração linear em comparação com a **MPi** em todas as temperaturas analisadas. Embora a **MPi** apresente uma melhor sinterização, que poderia ter como consequência maior retração, a elevada perda de

peso da **MIC** associada à maior quantidade de quartzo livre, contribuíram para o resultado obtido.

Entre as massas reformuladas (Figura 6.27) observa-se que o incremento de argila fundente (**T**) possibilita um aumento da retração linear, que é ainda mais significativo com o aumento da temperatura de queima. Finalmente, a 900°C (Figura 6.28), a **MIC** obteve elevados valores de retração linear quando comparado com às demais massas. Isto é atribuído à sua maior perda de peso durante a etapa de queima associado à uma menor quantidade de quartzo livre.

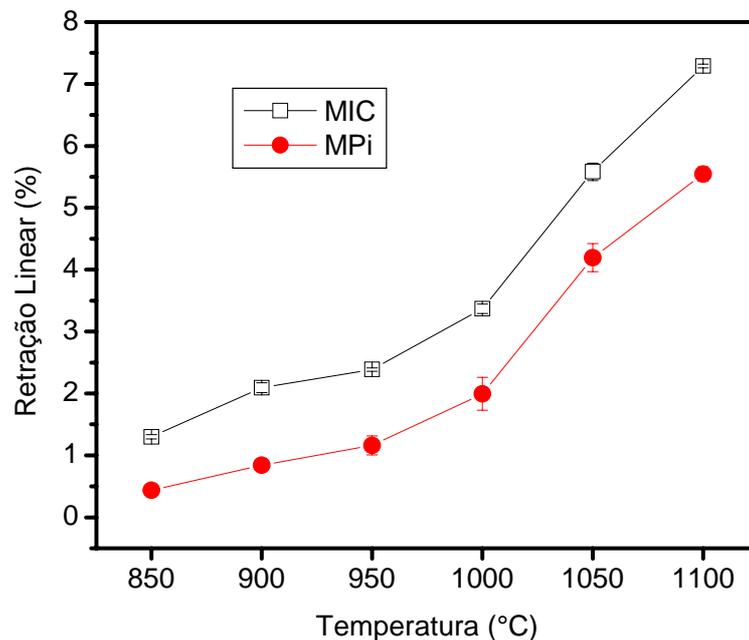


Figura 6.26. Retração linear em função da temperatura de queima das massas **MIC** e **MPi**.

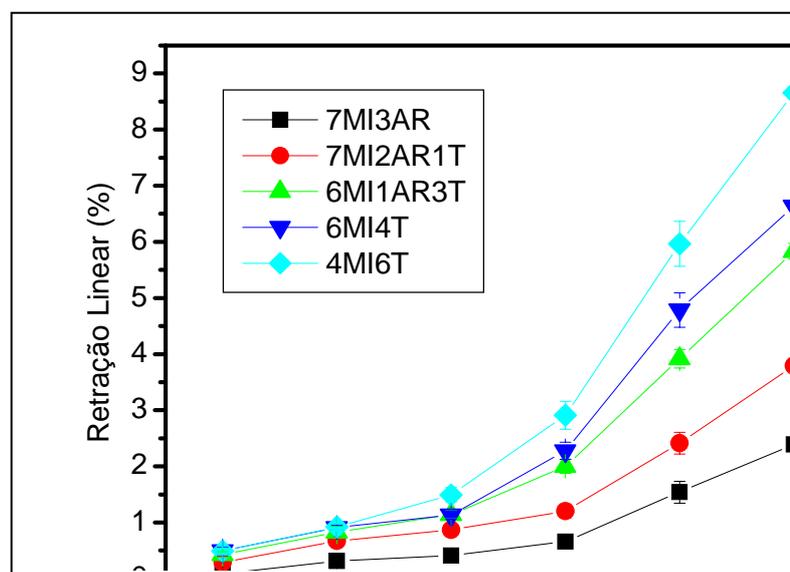


Figura 6.27. Retração linear em função da temperatura de queima das massas cerâmicas reformuladas.

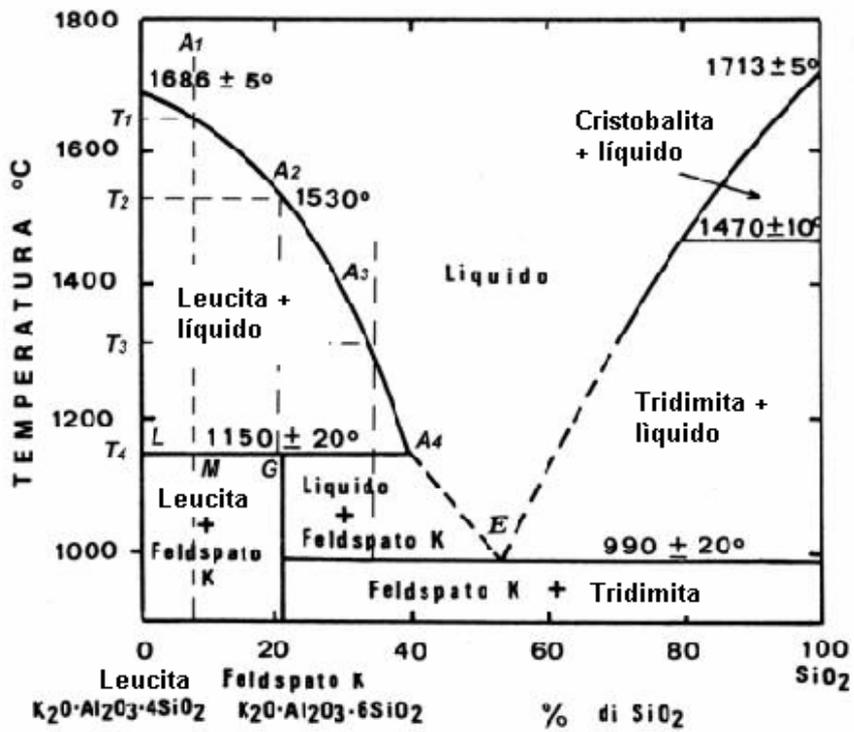
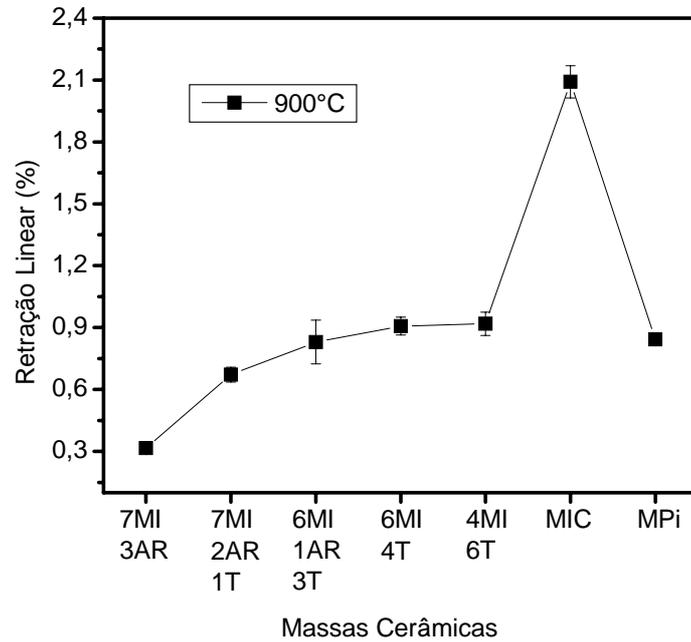
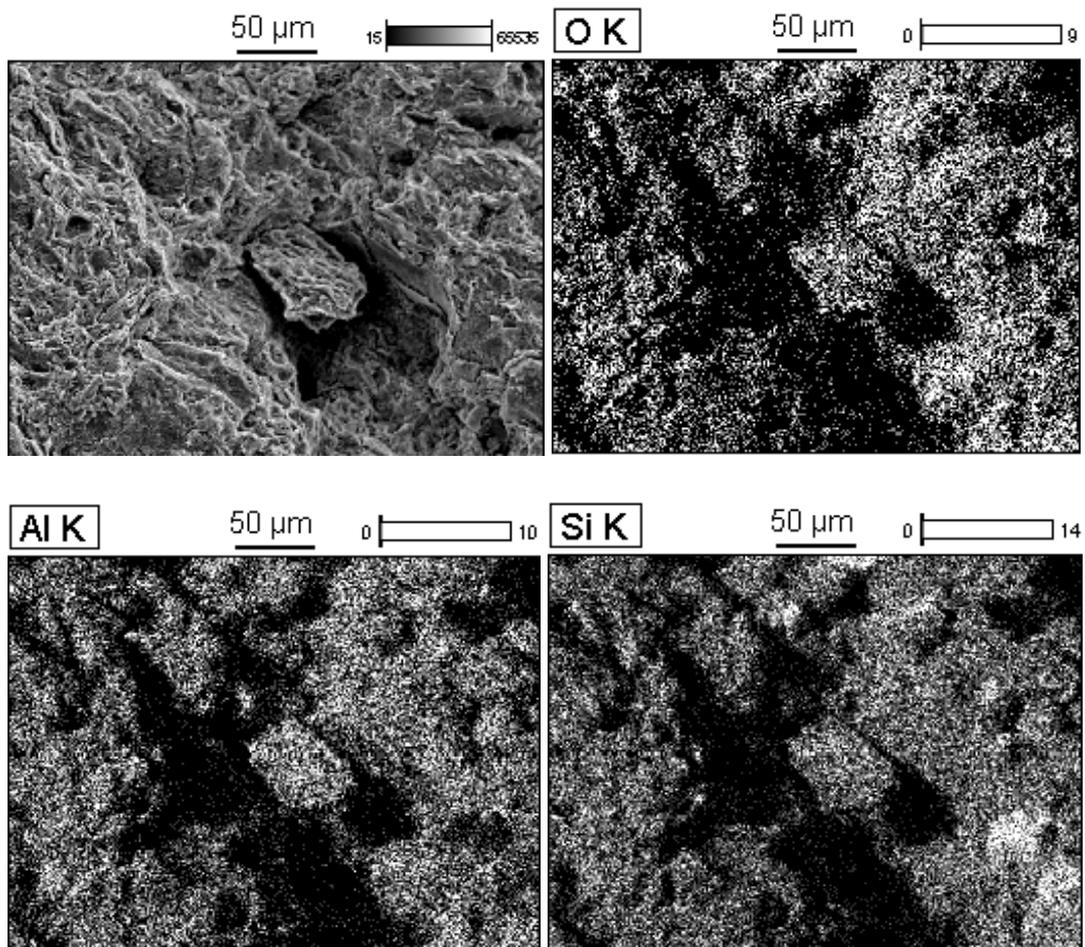


Figura 6.28. Retração linear das massas cerâmicas na temperatura de 900°C.

6.3.3. Microestrutura das Composições



A Figura 6.29 mostra a superfície de fratura da **MIC** queimada a 900°C. Observa-se uma microestrutura altamente porosa, evidenciando o aspecto lamelar da matriz de aluminossilicato. A interconectividade da porosidade é uma característica de cerâmica argilosa queimada em temperaturas na faixa de 900°C. A formação de fase líquida, principal mecanismo para a consolidação microestrutural da cerâmica argilosa, ainda não é suficiente para eliminar a porosidade aberta. Além disso, o caráter refratário das argilas de Campos dos Goytacazes dificulta ainda mais a redução da porosidade.

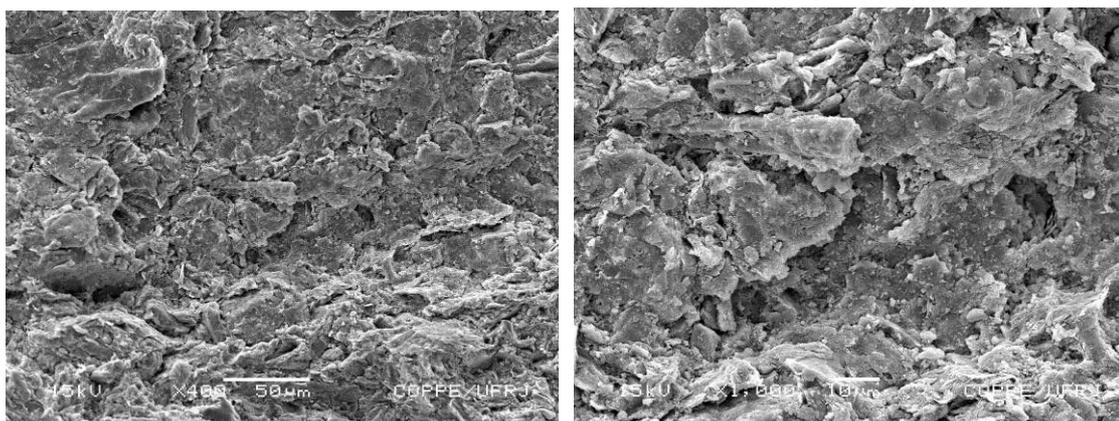


Figura 6.29. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **MIC** queimada a 900°C.

A Figura 6.30 mostra a micrografia da superfície de fratura da **MIC** queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si. Observa-se que em praticamente toda a região o Al e Si estão associados formando a matriz amorfa de aluminossilicato. Nota-se também uma região porosa no centro da Figura 6.30. Este tipo de porosidade, com tamanho relativamente elevado, poderia ter sido evitado com um aumento na pressão de compactação dos corpos de prova. Entretanto, isto acarretaria um grau de empacotamento mais elevado ao observado em peças industriais. Conseqüentemente, a microestrutura seria menos porosa, mas não representativa de uma condição industrial.

Figura 6.30. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da **MIC** queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si.

A Figura 6.31 mostra a superfície de fratura da **7MI3AR** queimada a 900°C. A incorporação de 30% de areia quartzosa na **MIC** acarretou uma maior rugosidade na superfície de fratura. Isto ocorre porque nas partículas rugosas de quartzo permanecem inertes durante a queima. Além disso, devido à sua transformação alotrópica e ao seu coeficiente de dilatação térmica diferente da matriz silicática, ocorrem trincas e vazios ao redor da sua superfície, conforme mostrado na Figura 6.31. Nesta Figura é possível observar uma região porosa entre uma partícula de quartzo com aproximadamente 100 µm e a matriz argilosa. A Figura 6.32 comprova que a partícula descrita é de quartzo.

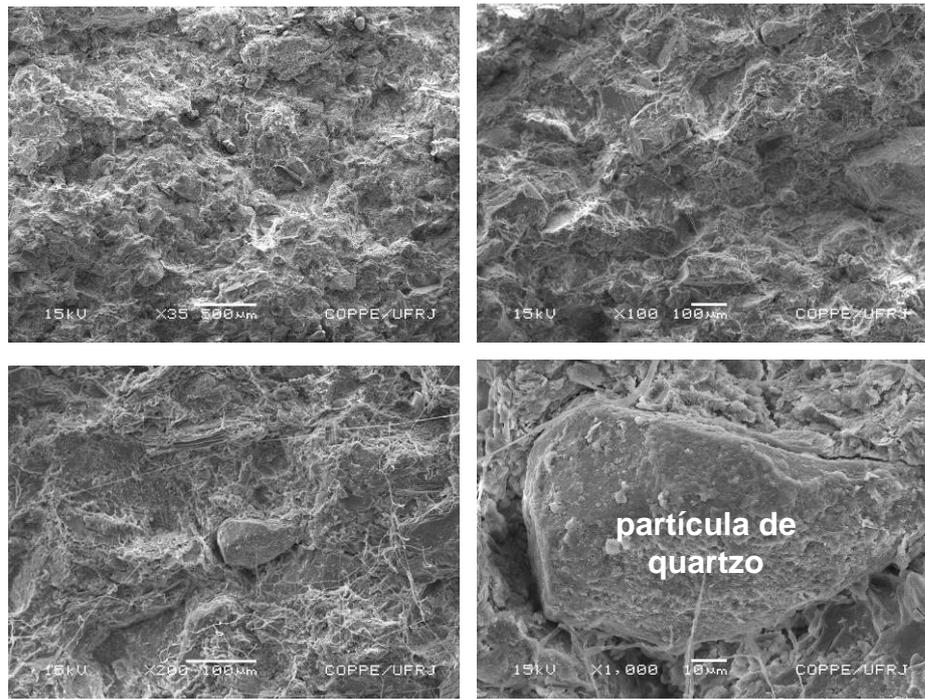


Figura 6.31. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **7MI3AR** queimada a 900°C.

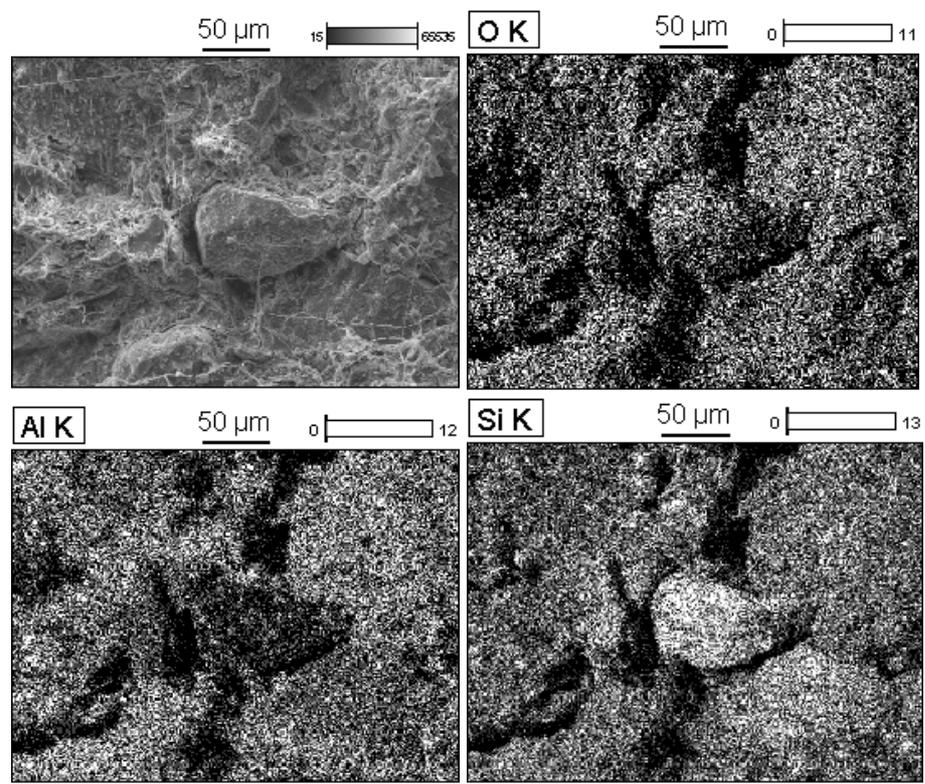


Figura 6.32. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da **7MI3AR** queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si.

A Figura 6.33 mostra as micrografias da superfície de fratura da **7MI2AR1T** queimada à 900°C. É possível observar que a substituição de 10% de areia pela argila **T** possibilitou um refinamento da microestrutura em comparação com a **7MI3AR**. É possível observar uma partícula de quartzo de aproximadamente 100 µm aparentemente com pouca aderência com a matriz de aluminossilicato. A Figura 6.34 comprova que a partícula de quartzo está envolvida pela matriz argilosa.

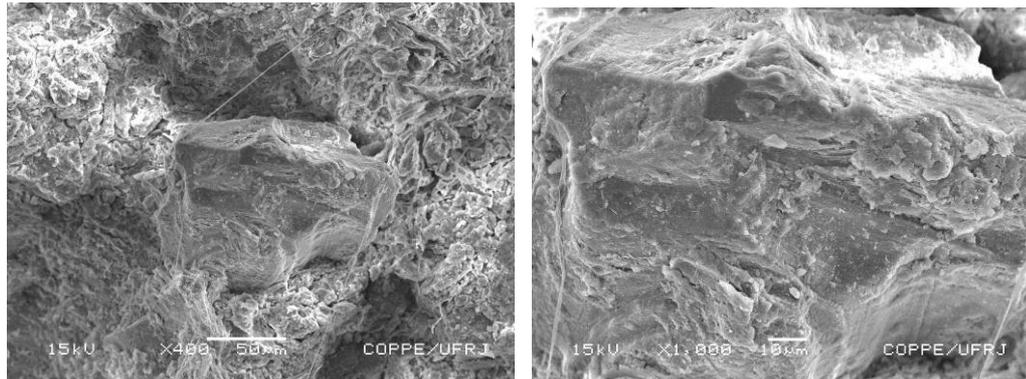
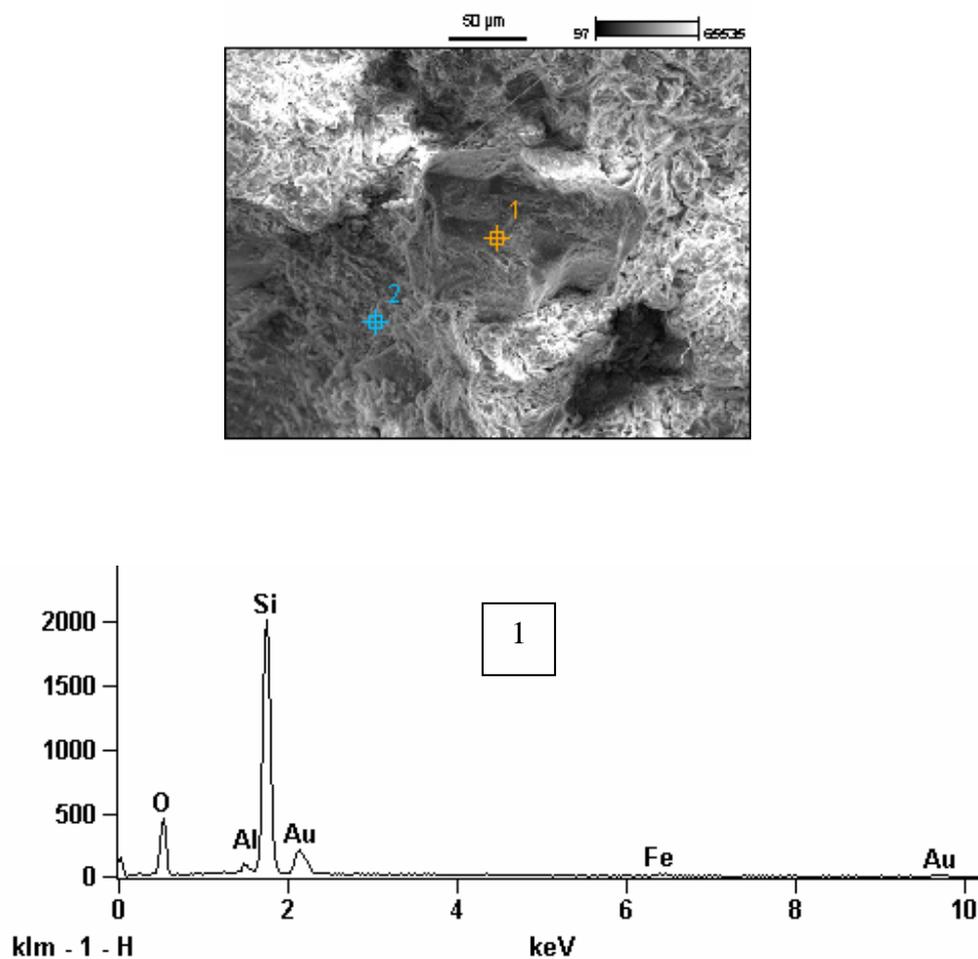


Figura 6.33. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **7MI2AR1T** queimada a 900°C.



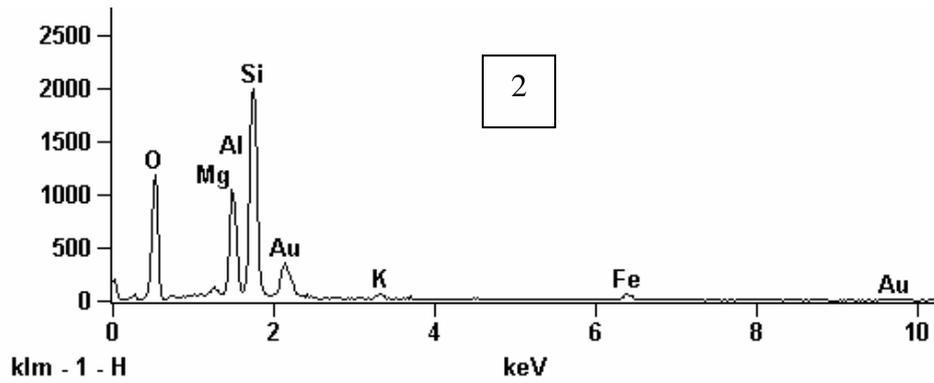


Figura 6.34. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da **7MI2AR1T** queimada a 900°C com análise química pontual.

A Figura 6.35 mostra as micrografias da superfície de fratura da **6MI1AR3T** queimada a 900°C. O incremento na quantidade de argila **T** incorporada promove o aparecimento de regiões mais densificadas em comparação com as massas anteriores. Entretanto, uma microestrutura com textura rugosa, porosidade interconectada e partículas de quartzo de grosseira, Fig. 6.36, ainda é observada.

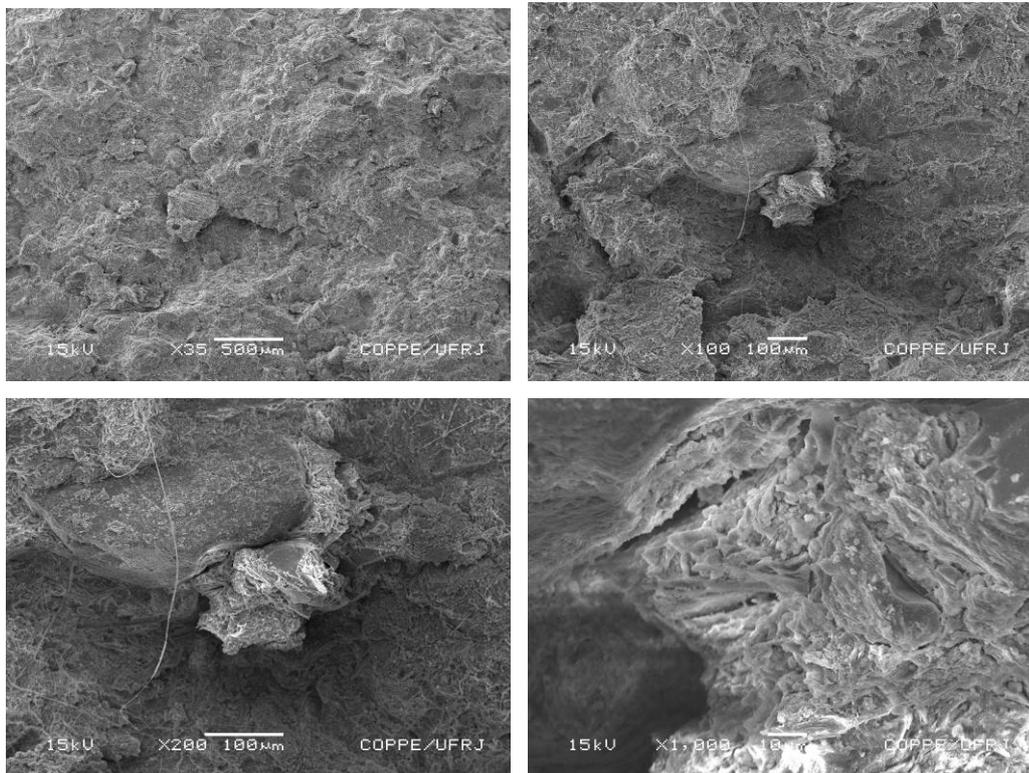


Figura 6.35. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **6MI1AR3T** queimada a 900°C.

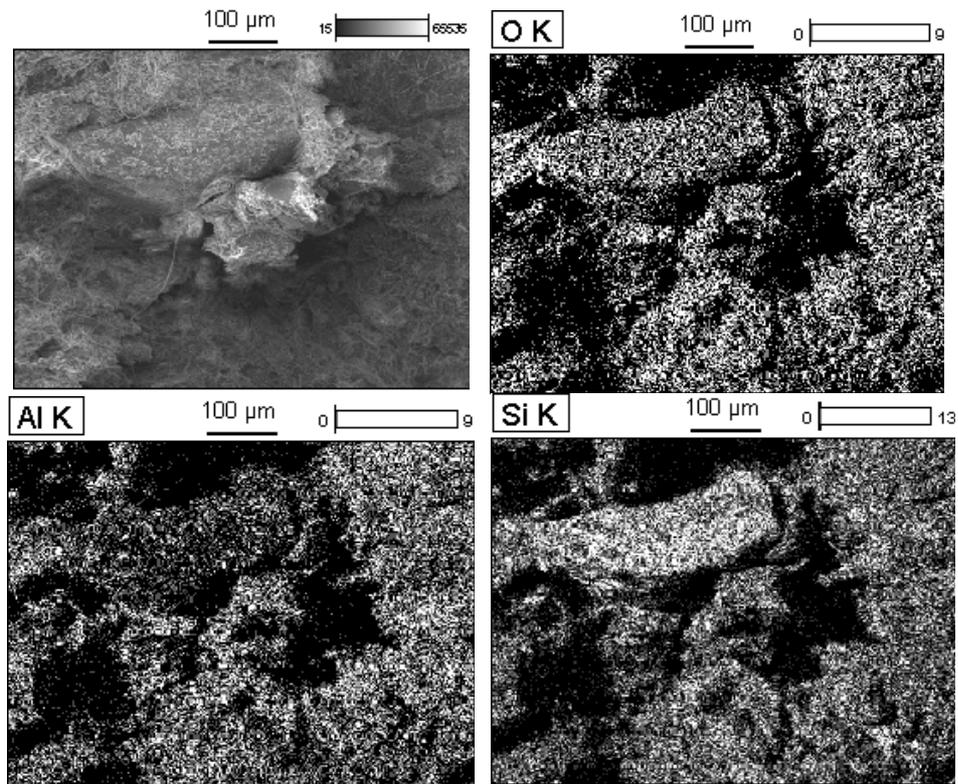


Figura 6.35. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **6MI1AR3T** queimada a 900°C.

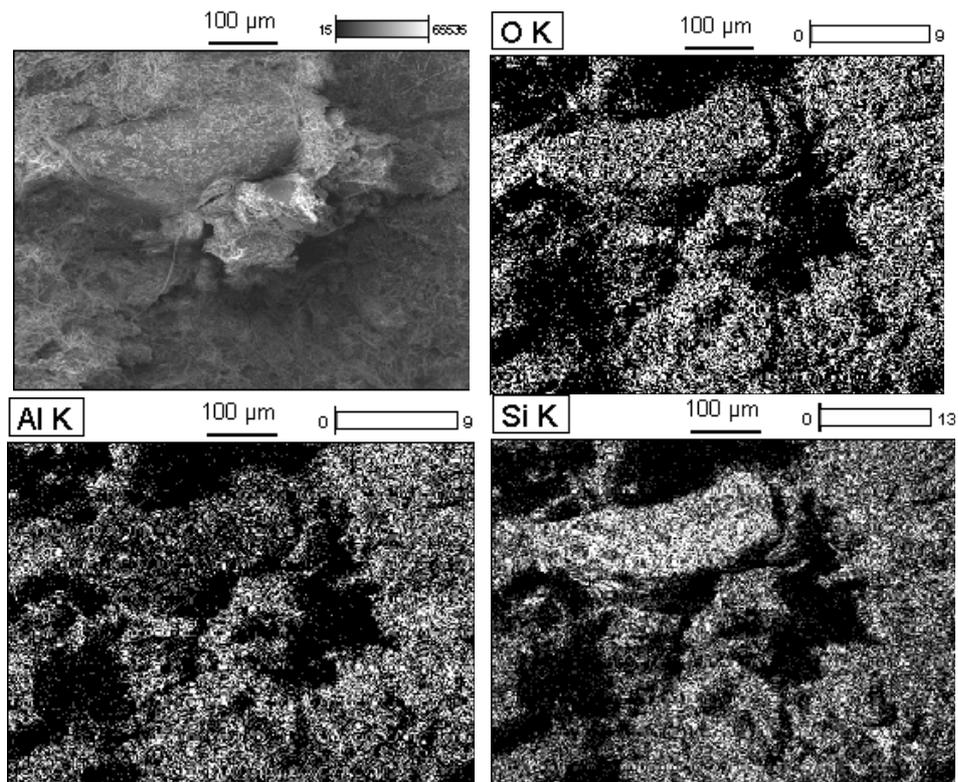


Figura 6.36. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da **6MI1AR3T** queimada a 900°C com mapeamento por EDS de O, Al e Si.

A Figura 6.37 mostra a micrografia da **6MI4T** queimada a 900°C. Embora a porosidade aberta desta massa seja similar à **MIC**, aferida indiretamente pela absorção de água, a textura mais fina associada a menor quantidade de partículas de quartzo, resultam num incremento da resistência mecânica desta massa em comparação com a massa **MIC**. Ainda assim, é possível observar partícula de quartzo com tamanho da ordem de 100 μm parcialmente descolada da matriz argilosa. A análise química pontual (Figura 6.38) comprova a partícula de quartzo envolvida pela matriz de aluminossilicato.

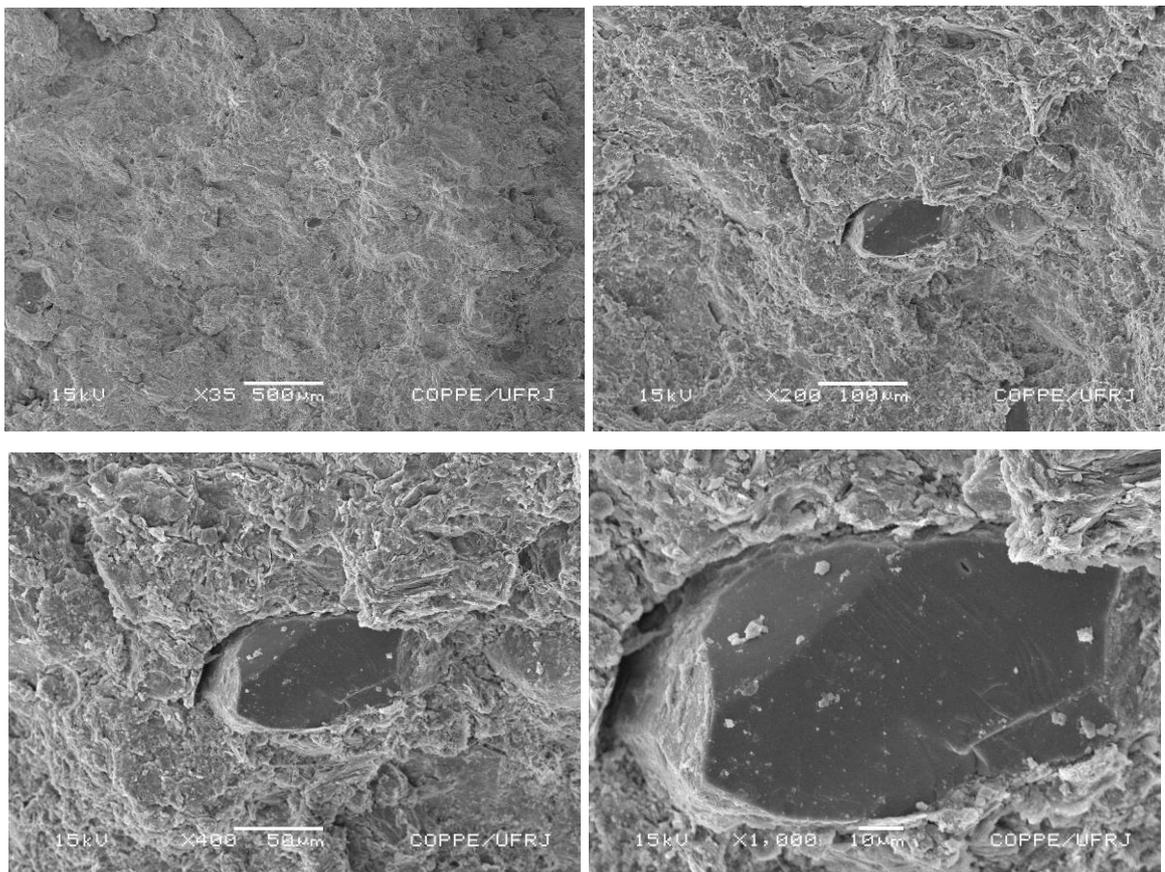


Figura 6.37. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **6MI4T** queimada a 900°C.

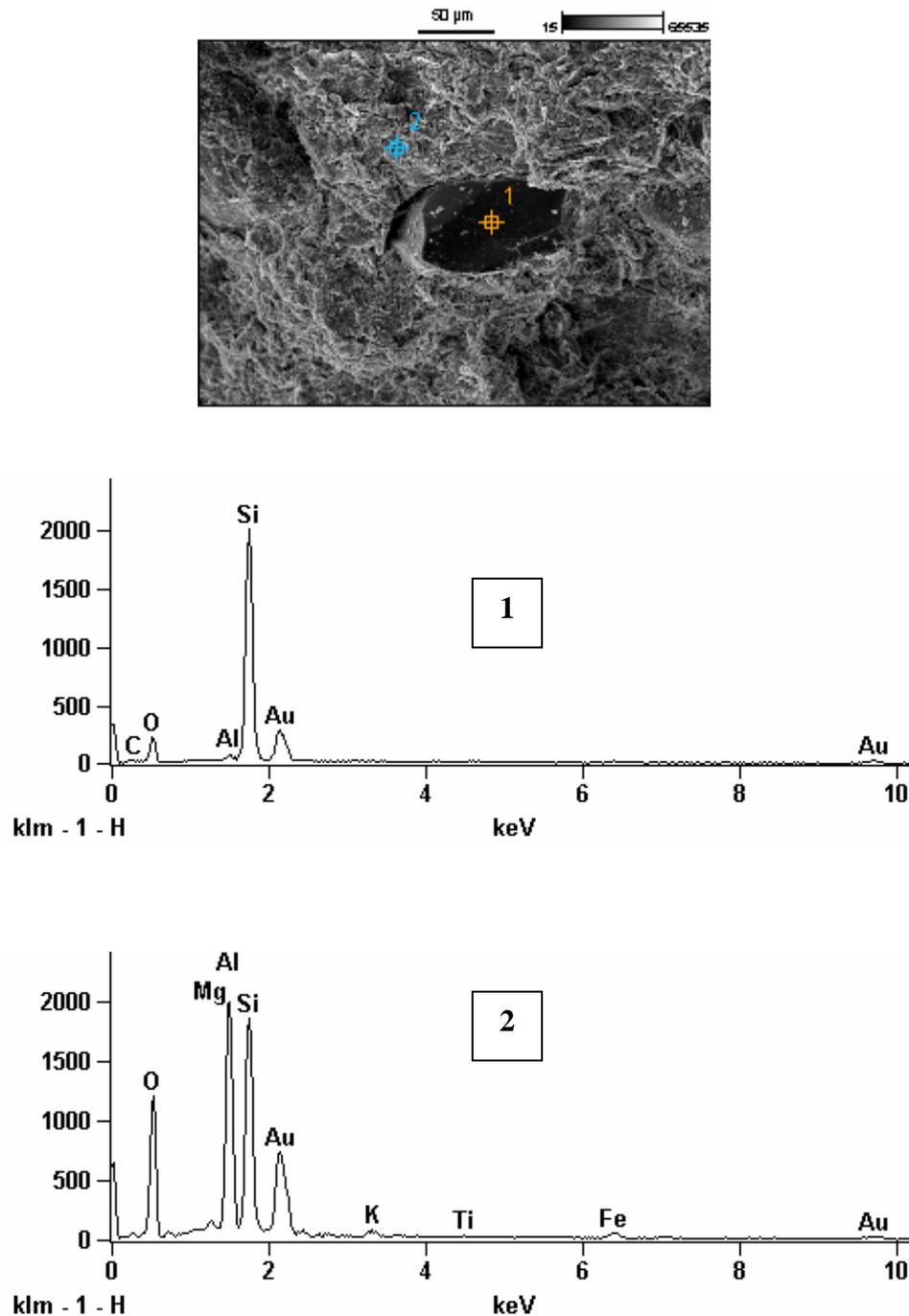


Figura 6.38. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da **6MI4T** queimada a 900°C com análise química pontual.

A Figura 6.39 mostra a micrografia da **4MI6T** queimada a 900°C. Nesta massa a microestrutura apresenta uma textura mais fina e com porosidade de menor tamanho em comparação com as demais massas. Esta massa também apresenta uma partícula de quartzo parcialmente descolada da matriz argilosa.

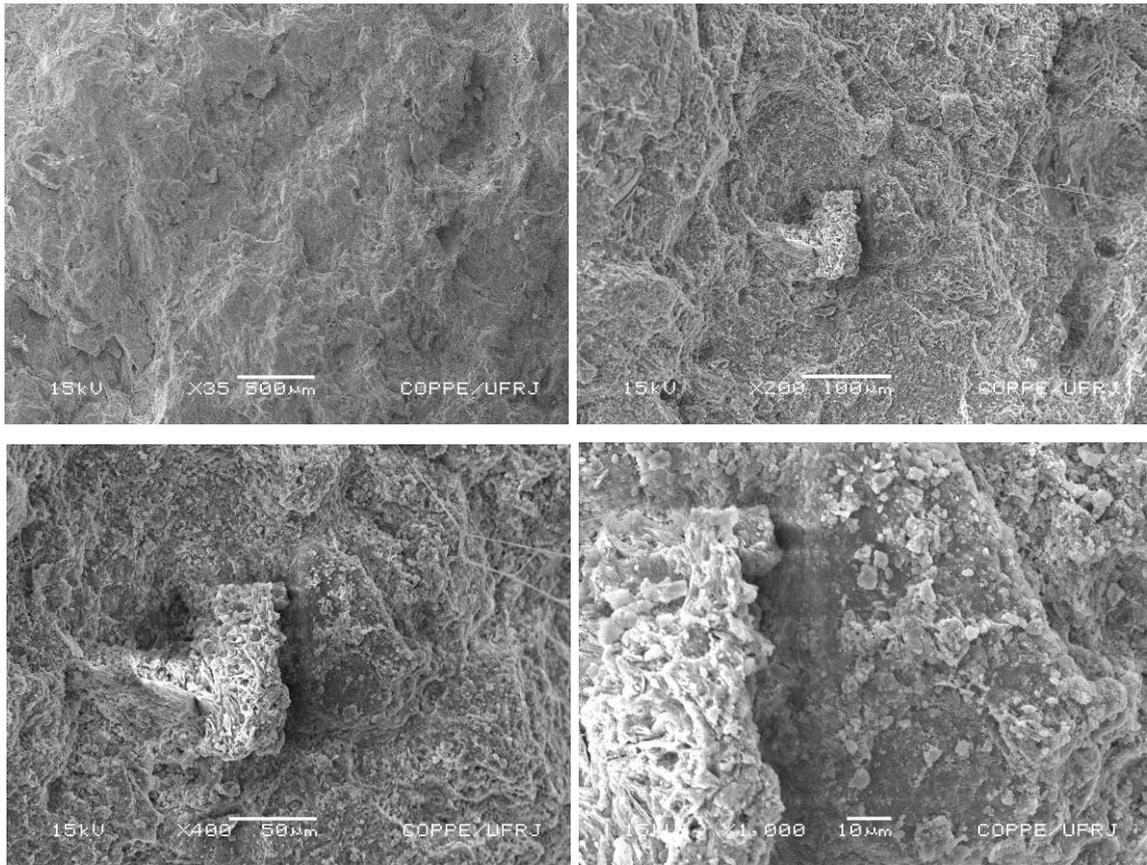


Figura 6.39. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **4MI6T** queimada a 900°C.

A Figura 6.40 mostra a micrografia da **MPi** queimada a 900°C. Esta massa apresenta, em comparação às demais massas, uma textura da superfície de fratura mais planar. Embora haja porosidade de tamanho superior a 100 μm, Figura 6.41, poros de pequeno tamanho predominam entre as lamelas parcialmente sinterizadas.

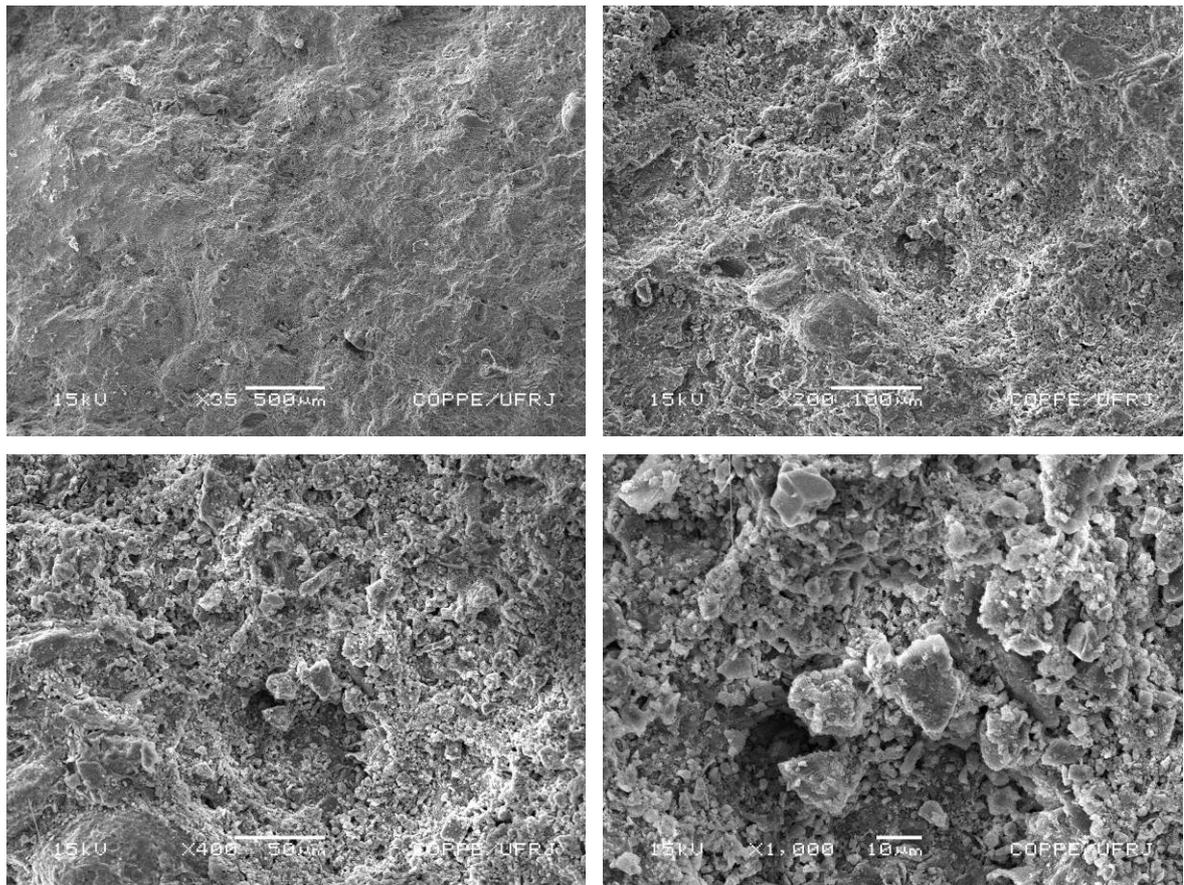
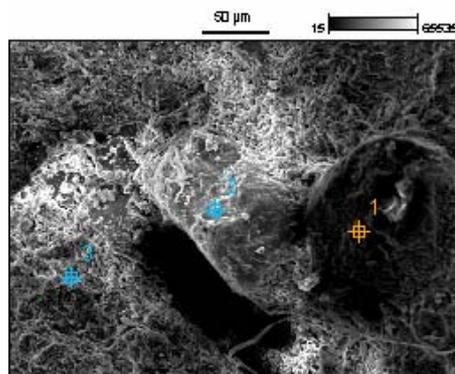


Figura 6.40. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **MPI** queimada a 900°C.



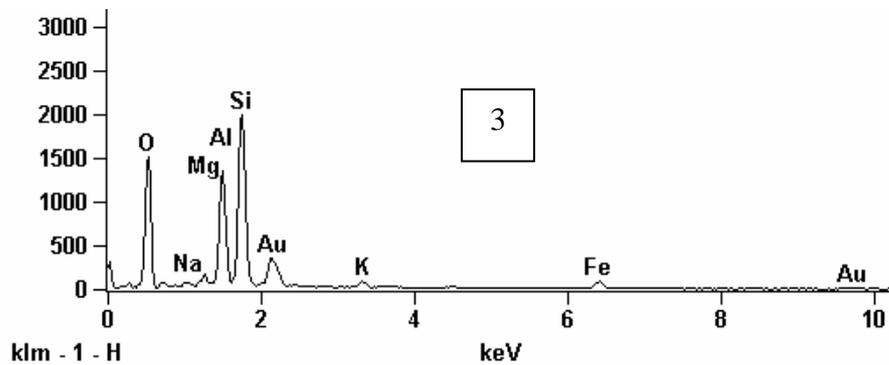
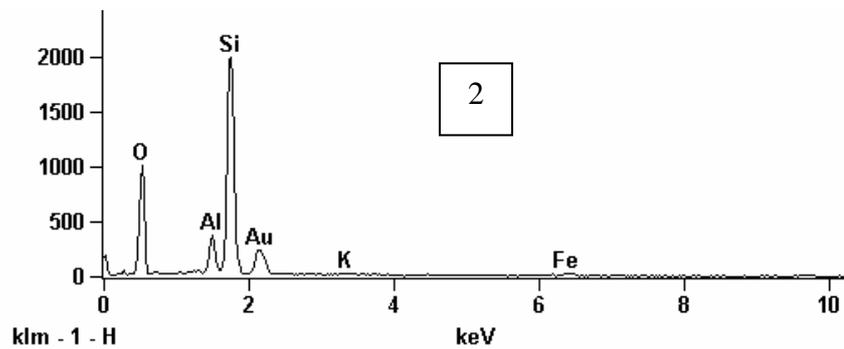
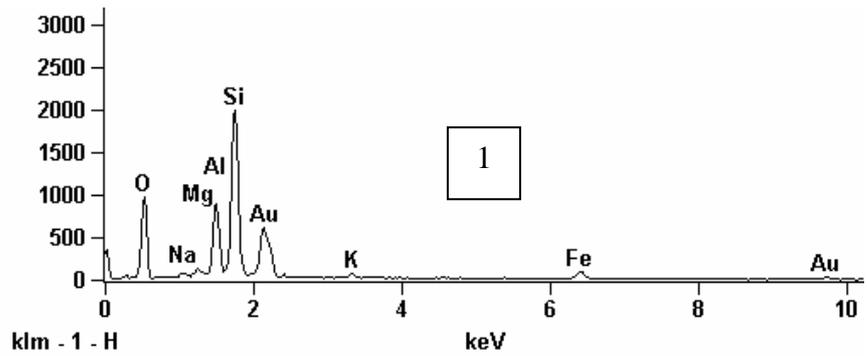


Figura 6.41. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da **MPi** queimada a 900°C com análise química pontual.

As Figuras 6.42 a 6.47 mostram, respectivamente, as micrografias das **MIC**, **7MI3AR**, **7MI2AR1T**, **6M1ARI3T**, **6MI4T**, **4MI6T**, queimadas a 1050°C. Nota-se uma menor porosidade e textura mais fina em comparação com a superfície de fratura das massas queimadas a 900°C. Isto é conseqüência da sinterização por fase líquida e por difusão no estado sólido das partículas, proporcionando uma redução significativa da absorção de água e incremento da resistência mecânica. Por outro lado, ocorre também um incremento da retração, como já foi apresentado.

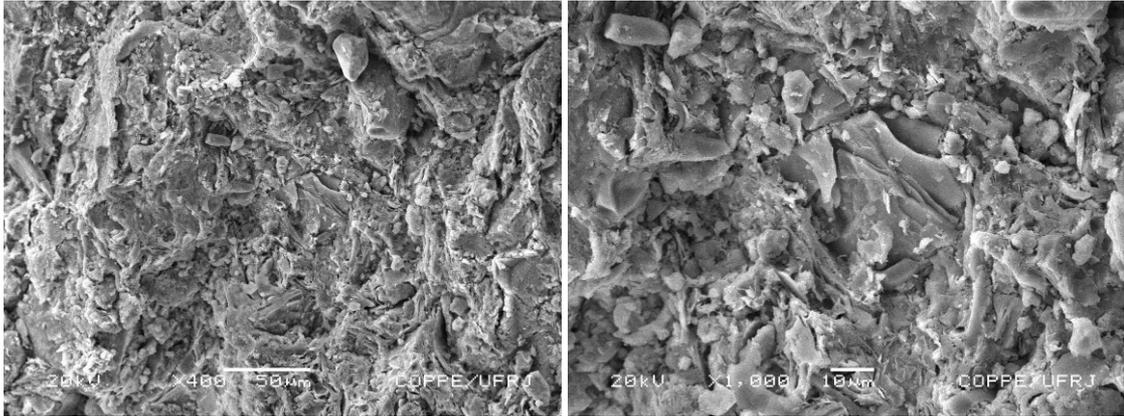


Figura 6.42. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **MIC** queimada a 1050°C.

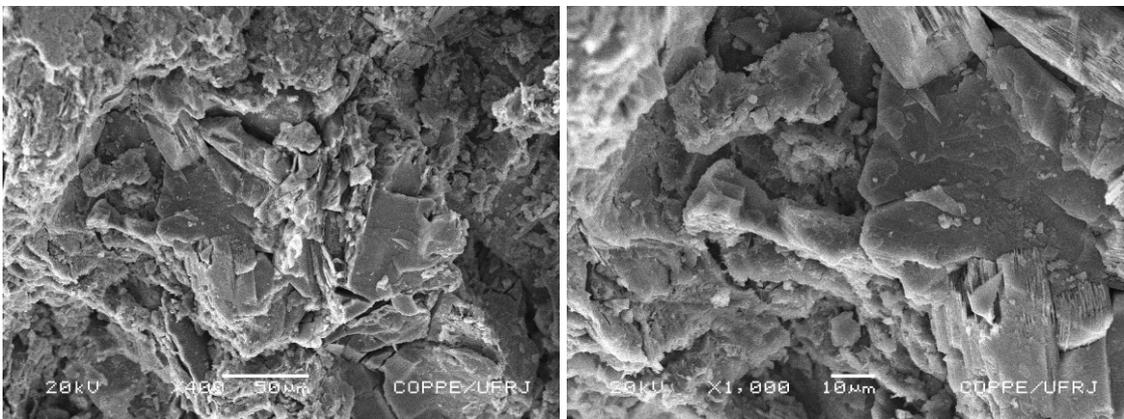


Figura 6.43. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **7MI3AR** queimada a 1050°C.

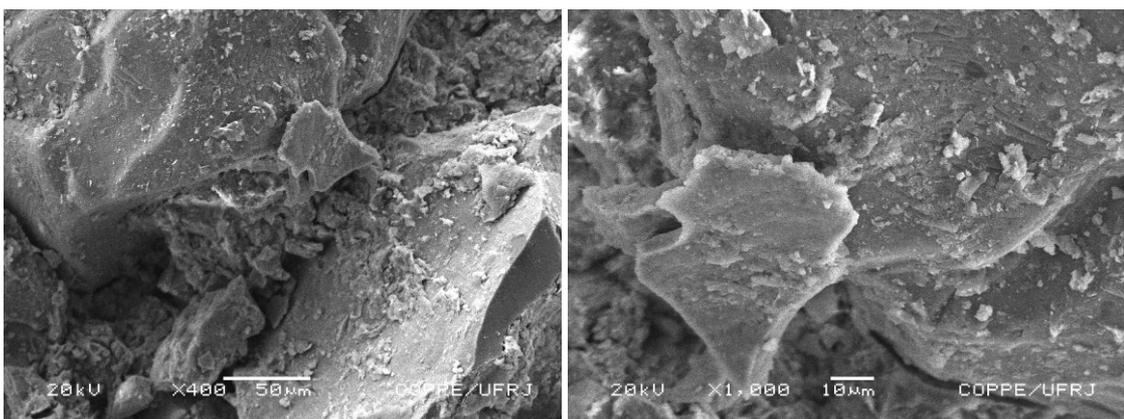


Figura 6.44. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **7MI2AR 1T** queimada a 1050°C.

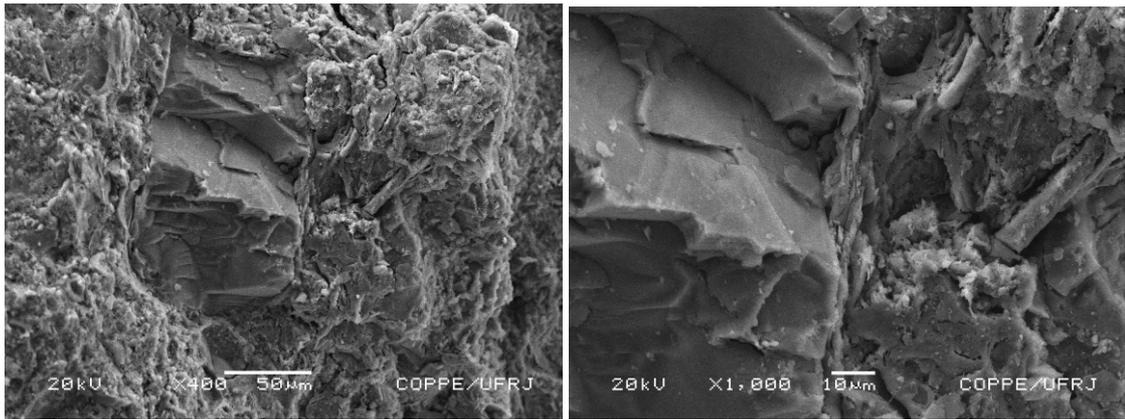


Figura 6.45. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **6MI1AR 3T** queimada a 1050°C.

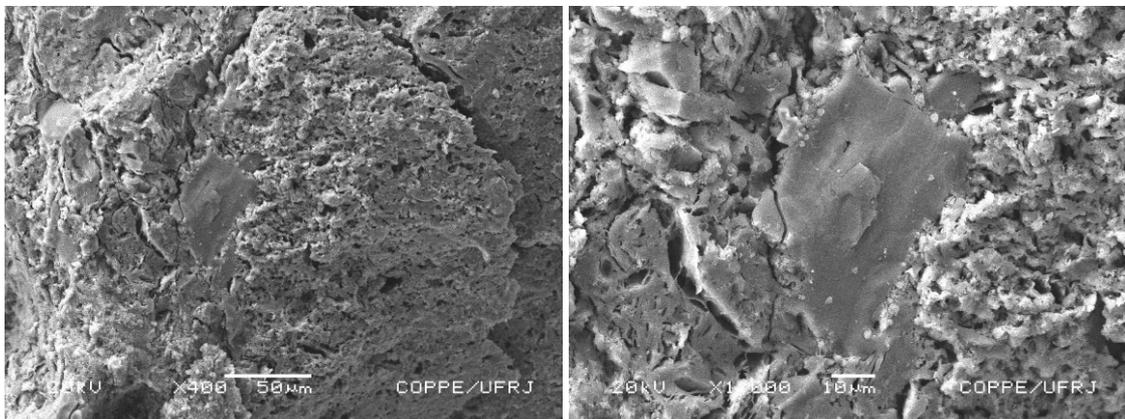


Figura 6.46. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **6MI4T** queimada a 1050°C.

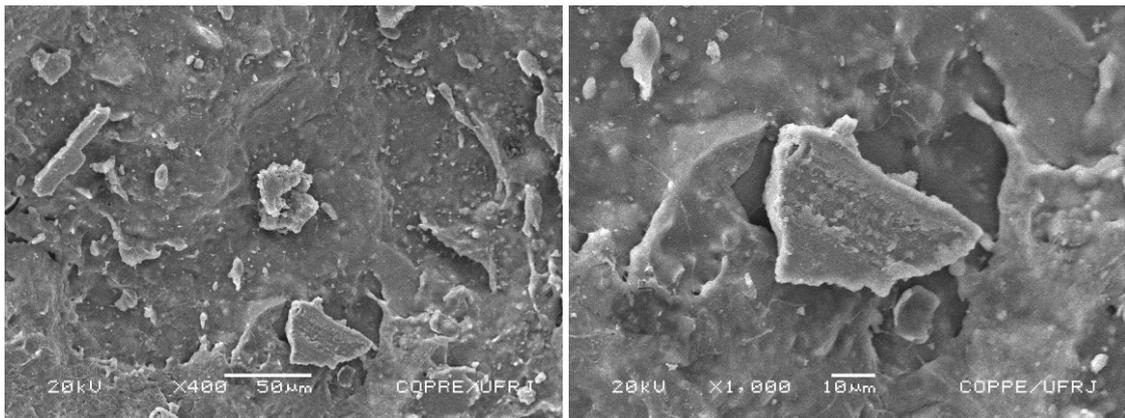


Figura 6.47. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da **4MI6T** queimada a 1050°C.

A micrografias apresentadas mostraram que as partículas de quartzo, de tamanho superior a 50 μm , apresentaram porosidade ao redor de sua superfície, separando-as da matriz argilosa. Isto é um importante fator limitante da resistência mecânica da cerâmica argilosa juntamente com a porosidade aberta interconectada. O incremento de argila **T** com redução da areia e da massa argilosa caulinítica de Campos dos Goytacazes, promoveu um refinamento da microestrutura das cerâmicas avaliadas. A massa **MPI** apresentou uma microestrutura mais sinterizada, com menor quantidade de defeitos em comparação com as demais massas. Como foi apresentado, isto proporcionou menor absorção de água e maior resistência mecânica. O incremento da temperatura de queima promoveu redução da porosidade e refinamento da microestrutura. Entretanto, na temperatura de 1050°C ainda foi possível observar porosidade aberta interconectada nas massas com menores quantidades de argila **T**.

Como considerações finais da etapa de reformulação da **MIC**, pode-se afirmar que a incorporação de 30% de argila **T** e 10% de areia é a alternativa mais recomendável dentre as investigadas. A **6MI1AR3T** apresentou absorção de água 25% menor que a **MIC**, e ainda dentro da norma, maior resistência mecânica, cerca de 48% e com menor retração. Com o incremento de argila **T**, também ocorreu uma melhoria das propriedades analisadas. Entretanto, isto acarretou também incremento no custo, que será discutido a seguir.

Do ponto vista de viabilidade econômica, algumas considerações devem ser feitas:

- Custo estimado da argila taguá-mole em Campos dos Goytacazes: R\$ 150,00 / tonelada, que inclui frete e custo da matéria-prima.
- Preço de venda do milheiro da telha prensada de Cerâmica de Campos dos Goytacazes: R\$ 480,00. Considerando um peso de 2,3 kg por telha, pode-se obter um preço de venda de R\$ 209,00 / tonelada de telha.
- Preço de custo da telha: R\$ 157,00 / tonelada. Este valor foi obtido considerando um custo de fabricação de 75% do valor de venda.
- Custo das argilas de Campos dos Goytacazes: R\$ 5,00 / tonelada. Isto inclui a extração e transporte até a cerâmica.

- Considerando uma incorporação de 30% de argila taguá na massa de telhas o incremento no custo de fabricação será de R\$ 43,50 / tonelada, que equivale a 28% ou ainda a R\$100,00 / milheiro.
- Em Campos dos Goytacazes, as telhas provenientes de Santa Catarina são vendidas por R\$ 630,00 / milheiro, ocupando um outro nicho de mercado, devido a sua qualidade, não competindo diretamente com as telhas fabricadas em Campos dos Goytacazes, consideradas telhas populares. O incremento de R\$ 100,00 / milheiro com a incorporação de 30% de argila taguá-mole poderia disponibilizar no mercado um produto intermediário entre as telhas populares de Campos dos Goytacazes e as de Santa Catarina.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

- Através dos resultados obtidos na reformulação de uma típica massa cerâmica de telhas de Campos dos Goytacazes com a introdução de areia quartzosa e argila fundente, foi possível concluir que:
- As argilas de Campos dos Goytacazes, denominadas de “forte” e “fraca” são tipicamente cauliníticas. De acordo com a sua granulometria, a argila “forte” apresenta uma menor quantidade de quartzo em comparação com a argila “fraca” e maior quantidade de caulinita.
- Devido ao seu menor grau de empacotamento a seco e maior perda de massa durante a queima, a argila “forte” apresenta maiores valores de absorção de água e de retração linear pós queima em comparação com a argila “fraca”. Entretanto, devido a menor quantidade de areia, a argila “forte” apresenta maior resistência à flexão.
- Apesar da redução da resistência mecânica, a utilização da argila “fraca” na composição da massa cerâmica para telhas se faz necessária para ajustar a plasticidade/trabalhabilidade da massa e ainda para reduzir tanto a retração pós queima quanto a absorção de água.
- A típica massa de telhas de Campos dos Goytacazes não possibilita alcançar o patamar de absorção de água de 20% nas temperaturas industriais de aproximadamente 900°C. Isto só ocorre acima de 1020°C. Entretanto, a retração linear é excessiva, o que pode acarretar problemas dimensionais e de fissuração.
- Em comparação com uma massa de telhas de reconhecida qualidade (massa Piauí), a massa de Campos dos Goytacazes apresenta elevado percentual de alumina, baixo percentual de sílica e de fundentes e ainda excessiva perda de massa durante a queima.
- A introdução de 30% de areia quartzosa na massa de telhas de Campos dos Goytacazes, embora tenha otimizado a plasticidade, parece ter sido excessiva para

a fabricação de telhas. Além disso, embora a absorção de água tenha reduzido, sua utilização foi prejudicial para a resistência à flexão.

- A utilização de argila taguá-mole aumenta o poder fundente da massas industrial de Campos dos Goytacazes reduzindo absorção de água e melhorando a resistência à flexão.
- Os resultados mostraram que a utilização de 30% de argila taguá-mole é suficiente para que as telhas de Campos dos Goytacazes se enquadrem dentro da faixa de absorção de água exigida por norma. Entretanto, devido ao custo deste material, proveniente do Estado de São Paulo, o preço de venda destas telhas seria intermediário entre o preço praticado atualmente com as telhas de Campos e as telhas de maior qualidade, proveniente do Estado de Santa Catarina. Ou seja, proporcionaria a fabricação de uma telha de qualidade e preço intermediários.

CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se destacar:

- Realizar testes em escala piloto nas indústrias da região Norte Fluminense;
- Investigar a existência de argila “taguá-mole” no Estado do Rio de Janeiro como forma de evitar custos com transporte;
- Verificar a utilização de fundentes não plásticos encontrados na região Norte Fluminense com diferentes granulometrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abajo, M. F. (2000). “Manual Sobre Fabricación de Baldosas”. Tejas y Ladrillos. Editora. BERALMAR S. A. Espanha. Application in Quality Control. Tile e Brick Int. V. 6, n. 4, p. 21-23.

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

Alexandre, J. (2000). “Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmica vermelha”. Tese de Doutorado em Ciências de Engenharia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, LECIV, Campos – RJ, 174p.

Alper, A. M. (1995). “Phase Diagrams in advanced Ceramics”. Academic Press, Inc.

Angeleri, F. B. (1966). “Argilas, Caulins e filitos para grés sanitário”. Cerâmica 12 (47/48), 223.

Anuário Brasileiro de Cerâmica (2003). Anuário Brasileiro de Cerâmica. p. 50-54.

Associação Brasileira de Cerâmica (2001). “Cerâmica no Brasil: Panoramas Setoriais” [online]. <http://www.abceram.org.br/cerambrasil/panoramas/index.htm>. Acesso em: setembro de 2004.

Associação Brasileira de Cerâmica (2004). Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acesso em: setembro de 2004.

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

Barba, A. (1997). “Matérias primas para la fabricación de suportes de baldosas cerámicas”. Editora Castellon - Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE. V.1, 291p.

Barroso, J. A. (1997). “Evolução da Planície Costeira do Rio Paraíba do Sul” – Seminário proferido no LCENG – CCT – UENF. Campos dos Goytacazes, RJ.

Batista, J.; Beltran, V. (1986). "Arcillas de la provincia de Valencia". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 25 (4): 231:235.

Beltrán, V.; Bagan, V.; Sánchez, E.; Negre, F. (1988). "Técnica Cerámica" 164, p 280.

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

Benbow, J.J. (1989). "Prediction of paste extrusion pressure". Am. Ceram. Soc. Bull. 68: 1821-1824.

Bragança, S. R.; Lengler, H. C. M.; Bergman, C. P. (2001). "Análise da reação sílica-feldspato e sua influência nas propriedades de material cerâmico". Anais do 45º Congresso de Cerâmica Vermelha. Junho, 2001. Florianópolis.

Carty, W. M.; Senapati, U. (1998). J. Am. Ceram. Soc. 81, 3.

Duailibi Filho, J. (1999). "Mercado de cerâmica vermelha estrutural". ABC Informativo, n.26.

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

Enciclopédia Visual (1996). O globo. Ed. Rio de Janeiro, p 208.

Facincani, E. (1997). "Tecnología Cerámica – Los Ladrillos". 3. ed. Barcelona: Faenza Editrice Iberica, p. 31.

Ferreira, C. E. O. (1999). "Mapeamento e Qualificação das Coberturas inconsolidadas Aplicados ao Planejamento territorial na Escala 1:25.000 Folha de Macaé, Estado do Rio de Janeiro". Dissertação de Mestrado em Ciências – Geologia de Engenharia e Ambiental. Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UFRJ, 64 p.

Funk, J. E. (1982). "Designing the optimum firing curve for porcelains". Ceramic Bulletin. 62 (6):632-635.

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

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

Handle, P.; Muhiacker, D. (2001). "Numerically optimized extrusion auxiliaries – Part 1". Ziegelindustrie Int. 1/2, 31-36.

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

Holanda, J. N. F.; Vieira, C. M. F. (2000). "Perfil Regional: Análise da situação atual e perspectiva de crescimento do setor de cerâmica estrutural de Campos dos Goytacazes". Mundo Cerâmico. Abr/mai p 29.

IBGE (2002). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>.

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

Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. (1976). "Introduction to ceramics". A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York. 1032p.

Lamego, A. R. (1974). "O Homem e o Brejo". 2º ed., Editora Lidador Ltda, Rio de Janeiro, p 230.

Más, E. (2002). "Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha". Editora Pólo Produções Ltda, São Paulo. (Apostilas).

Monteiro S. N.; Vieira C. M. F. (2002). "Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State" (Brasil). *Tile e Brinck Int.*, V. 18, no. (3).

Monteiro, S. N.; Sanchez, R. J.; Vieira, C. M. F. (2004a). "Comparison of Roofing Tile Clay Ceramic Bodies from Campos dos Goytacazes", Brazil. *Silicates Industriels*. v. 69, p. 103-109.

Monteiro, S. N.; Fonseca Junior, L. A. P.; Vieira, C. M. F. (2004b). "Reformulation of roofing tile body with granite waste from sawing operation". *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, p.2349 - 2356.

Motta, J. F. M.; Cabral Junior, M.; Tanno, L.C. (1998). "Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimento cerâmico: Desafios ao setor produtivo". *Cerâmica Industrial*, vol. 3, nº 4-6, 30-38.

Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Junior, M. C. (2001a). "As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos". *Cerâmica Industrial*. 6 (2).

Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Junior, M. C. (2001b). "As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas cerâmicas tradicionais". *Cerâmica Industrial*, 7, (1).

Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Junior, M. C. (2004). "As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins". *Cerâmica Industrial*. 9 (2).

Navarro, J. E. E.; Albaro, J. L. A. (1981). "Matérias-Primas para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos". *Técnica Cerámica*. 91; p. 119-130.

NBR 7181 (1984) - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da análise granulométrica de solos. Rio de Janeiro

NBR 6459 (1984) – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do limite de plasticidade de solos. Rio de Janeiro.

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

NBR 13582 (1996) – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Telha cerâmica tipo romana, Rio de Janeiro.

Oliveira, A. P. N.; Montedo, O. R. K.; Pizete, J.; Casagrande, M. (2000). “Matérias primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final”. *Cerâmica Informação*, 10; p. 57-65.

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

Okada, K.; Otsuka, N.; Oosaka, J. (1986). “Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (10) p. C-251-C-253.

Pracidelli, S.; Melchades, F. G. (1997). “Importância da Composição Granulométrica de Massa para Cerâmica Vermelha”. *Cerâmica Industrial*. V. 2. p. 31 –35.

Ramos, I. S. (2000). “Delimitação, Caracterização e Cubagem da Região de exploração de Argilas no Município de Campos dos Goytacazes”. Dissertação (Mestrado em Ciência de Engenharia) Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Reed, J. S.; Martin, T. J.; Carlson, W. G. (1960). “Mechanics of Extrusion”. *Science of Whitewares*, The American Ceramic Society, Ohio, p. 157 – 168.

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

Ribeiro, J. P. M. (2003). “Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massa de cerâmicas vermelhas”. *Cerâmica Industrial*. (8) 1 Janeiro/Fevereiro.

Sánchez, E.; Garcia, J.; Sanz, V.; Ochandio, E. (1990). "Raw Material Selection Criteria for the Production of Floor and Wall Tiles". *Tile & Brick Int.* vol. 6, nº 4, 15-21.

Sánchez, E.; Garcia, J.; Ginés, F.; Negre, F. (1996). "Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidades de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas". *Cerâmica Industrial.* 01 (03):13-22.

Sánchez, E.; Gines, F.; Agramunt, J.V.; Monzó, M. (1997). "Control de Calidad de las Arcillas Empleadas en la Fabricación de Los Soportes de Baldosas Cerámicas". *Qualicer 98.* Castellon-Espanha.

Santos, P. S. (1989). "Ciência e Tecnologia das Argilas". 2 ed. São Paulo, Edgard Blucher. v. 01, 408 p.

Santos, C. V.; Chagas, A. A. P.; Castral Jr., J. (1999). "Estudo da Influência da proporção dos argilominerais illita/kaolinita nas propriedades físicas de argilas da região de Santa Gertrudes (SP)". 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis-SC, Anais da Associação Brasileira de Cerâmica, p. 7701-7711.

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

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

Silveira, G. C. L.; Silva, D. (2000). "Caracterização Físico-Química de argilas para aplicação de cerâmica estrutural". Congresso brasileiro de engenharia dos materiais, São Paulo. Anais.

Sonuparlak, B.; Sarikaya, M.; Aksay, I. A. (1987). "Spinel Phase Formation during 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mulite Reaction Series". *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (11); p. 837-842.

Verdusch, A. G. (1995). "Características de las arcillas empleadas en la fabricación de ladrillos". *Técnica Cerámica.* 232:214-228.

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

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

Vieira, C. M. F.; Soares, T. M.; Monteiro, S. N. (2003a). "Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através de curva de Bigot". *Cerâmica Industrial*, V. 8, n. 1, p. 42-44.

Vieira, C. M. F.; Soares, T. M.; Monteiro, S. N. (2003b). "Massas cerâmicas para telhas: Caracterização e comportamento de queima". *Cerâmica Industrial*, São Paulo, V. 49, n. 312, p. 245-250.

Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N. (2004). "Applied Clay Science". 27, 229.

Wight Jr., J. F.; Reed, J. S. (2001). "Polymer-Plastized ceramic extrusion. Parte 1", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80, 31-35.

Winkler, H. G. F. (1954). *Ver. Dtsch. Keram. Ges.* 31, 337.

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

Zauberas, R. T.; Riella, H. G. (2001). "Defeitos da queima causados pelo quartzo em monoporosas". *Cerâmica Industrial*. V. 6, n. 2, p. 41-43.