



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**RENATO CORREIA DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURA DE MASSAS DA CERÂMICA  
VERMELHA SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Campina Grande - PB

2016

**RENATO CORREIA DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURA DE MASSAS DA CERÂMICA  
VERMELHA SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisiane Navarro de Lima Santana

**Orientador:** Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Campina Grande - PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237d Santos, Renato Correia dos.  
Desenvolvimento de microestrutura de massas da cerâmica vermelha submetidas a diferentes tratamentos térmicos / Renato Correia dos Santos. – Campina Grande, 2016.  
95f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Profª. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".  
Referências.

1. Cerâmica. 2. Cerâmica Vermelha. 3. Análise Granulométrica. 4. Plasticidade. 5. Materiais - Processamento e Propriedades. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Menezes, Romualdo Rodrigues. III. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). IV. Título.

CDU 666.3 (043)

## **VITAE DO AUTOR**

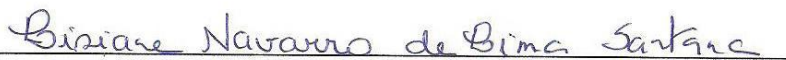
- Graduação em Engenharia de Materiais pela UFCG (2010).
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012).

**RENATO CORREIA DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURA DE MASSAS DA CERÂMICA  
VERMELHA SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

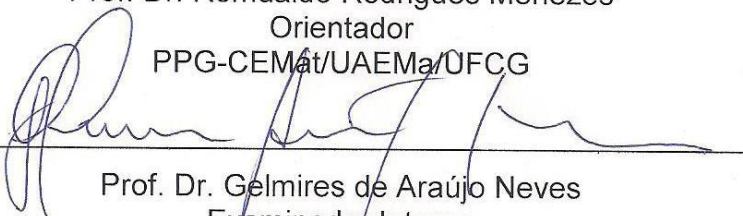
Aprovada em: 29/07/2016



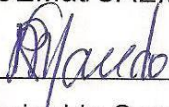
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisiane Navarro de Lima Santana  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCEG



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCEG



Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCEG



Prof. Dr. Reginaldo Severo de Macedo  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCEG



Dr<sup>a</sup>. Ester Pires de Almeida  
Examinadora Externa  
PNPD/UFCEG



Dr. Valmir José da Silva  
Examinador Externo  
PNPD/UFCEG

## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha mãe, **Maria José (Zezé)**, pelo amor, carinho e atenção. Enfim, por ser essa mãe amável e maravilhosa; uma linda esmeralda que com seu jeito meigo e doce ilumina minha vida. Meu muitíssimo obrigado. Eu te amo mãe.

Ao meu pai, **João Correia**, por todo amor e dedicação. Um homem batalhador que com seus cabelos grisalhos e sua paciência sempre foi e é o meu melhor e fiel amigo. Uma jóia rara que tomo como exemplo de ser humano digno e honrado. Eu te amo pai.

A minha irmã, **Renata**, pelo carinho, atenção, apoio e pelos gestos e palavras de incentivo e confiança. Eu te amo maninha.

A minha esposa, **Carla Mary**, que com muito amor e carinho esteve e está ao meu lado em todos os momentos, sempre me apoiando e manifestando gestos e palavras carinhosas de atenção, incentivo e muita confiança. Uma linda menina que com seu jeito meigo e amável conquistou o meu coração. Obrigado minha Princesa, meu amor. Eu te amo.

Ao meu filho, **Pietro**, que chegou para preencher o nosso lar e os nossos corações de alegria e muita felicidade. Um lindo menino que com seu sorriso fácil e alegria tem tornado e tornará os nossos dias ainda mais especiais. Eu te amo meu Príncipe.

A toda minha família pela força, atenção e incentivo dados em todos os momentos decisivos da minha vida.

Eu amo vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelas bênçãos e pela oportunidade de alcançar mais esta conquista.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Lisiane Navarro, pela paciência, apoio, incentivo, presteza, a qual de forma extremamente atenciosa e profissional contribuiu significativamente com seus conhecimentos e orientações para a realização deste trabalho. Meu muitíssimo obrigado Professora.

Ao meu orientador, Prof. Romualdo Menezes, pelas orientações, paciência, atenção, incentivo e encorajamento no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, Gelmires de Araújo e Reginaldo Severo, pelo apoio, acompanhamento e importantíssima colaboração na discussão e desenvolvimento deste trabalho.

A Ester Pires e Valmir José por aceitarem participar da Banca Examinadora contribuindo com seus conhecimentos para o aprimoramento deste trabalho.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG pela paciência, dedicação e ensinamentos disponibilizados. Cada um de forma especial contribuiu para a minha formação profissional. Meu agradecimento.

Aos funcionários Aluízio, André e Márcia pela atenção e presteza.

A Unidade Acadêmica de Matemática pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho.

Aos colegas Thiago, Neto, Renally, Mísia e Tamiris, pela valiosa colaboração na parte experimental deste trabalho.

A todos que, direta e indiretamente, contribuíram na concretização deste sonho.

Muito Obrigado!

## RESUMO

O processo de fabricação de uma peça cerâmica é composto por uma sequência de etapas, sendo quatro as etapas principais: preparação da massa, conformação, secagem e queima. É importante destacar que as propriedades dos produtos cerâmicos estão relacionadas com as características iniciais da matéria-prima, tais como: granulometria, composição química, composição mineralógica e com os parâmetros de processamento. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência das características das massas e das variáveis de processamento sobre a microestrutura e as propriedades tecnológicas de produtos obtidos a partir de massas da cerâmica vermelha. Foram utilizadas argilas e uma massa fornecidas por indústrias de cerâmica vermelha dos Estados de Pernambuco e da Paraíba. As argilas e a massa foram beneficiadas e em seguida, assim como as massas formuladas, caracterizadas através das técnicas de análise granulométrica e avaliação das características de plasticidade, bem como através de análises química, mineralógica e térmica. Os corpos de prova foram conformados por prensagem e extrusão e, posteriormente, submetidos a queima nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência na temperatura máxima de 60 e 180 min. Após tratamento térmico, foi realizada uma avaliação da variação da cor de queima em função das temperaturas supracitadas, bem como analisadas as propriedades tecnológicas (perda de massa ao fogo, retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica à flexão em três pontos), as fases formadas para os diferentes tratamentos térmicos e as morfologias das superfícies de fratura dos corpos de prova. Os resultados mostraram que a interação entre as características granulométricas, mineralógicas e químicas das amostras, a depender do tipo de processo de conformação utilizado e do ciclo de queima estabelecido, acarretam alterações relevantes sobre a microestrutura, impactando sobre as propriedades mecânicas do produto final.

**Palavras-chave:** Queima. Granulometria. Microestrutura. Cerâmica vermelha.



## ABSTRACT

The process for manufacturing a ceramic part consists of a sequence of steps, four major steps: preparation of the dough, shaping, drying and firing. It is important to note that the properties of ceramics are related to the initial characteristics of the raw material, such as particle size, chemical composition, mineralogical composition and processing parameters. Within this context, this study aimed to evaluate the influence of the characteristics of the masses and processing variables on the microstructure and technological properties of products obtained from the mass of red ceramic clays were used and a mass provided by red ceramic industries of Pernambuco and Paraíba States. Clays and mass spectra were processed and then issued as well as the masses, characterized by the granulometric analysis techniques and evaluation of the characteristics of plasticity, as well as through chemical, mineralogical and thermal analysis. The specimens were shaped by pressing and extrusion and subsequently subjected to burning at temperatures of 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C, heating rate of 5°C/min and residence time in the maximum temperature of 60 and 180 min. After heat treatment, an evaluation of the variation in the burning color according to the above temperatures was performed and analyzed technological properties (mass loss on ignition linear firing shrinkage, water absorption, porosity, apparent specific gravity and strength mechanical bending in three points), the phases formed for different heat treatments and the morphologies of the fracture surfaces of the specimens. The results showed that the interaction between the granulometric characteristics, mineralogical and chemical samples, depending on the type of forming process used and the set firing cycle, result in significant changes on the microstructure, an impact on the mechanical properties of the final product.

**Keywords:** Firing. Granulometry. Microstructure. Red ceramic.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constituintes das argilas .....	19
Figura 2 - Diagrama de Winckler.....	28
Figura 3 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento.....	30
Figura 4 - Fluxograma geral das etapas do trabalho .....	38
Figura 5 - Programas de aquecimento dos corpos de prova submetidos a queima a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima .....	42
Figura 6 - Posição das argilas A e B na Carta de Plasticidade de Casagrande .....	49
Figura 7 - Espectros de DRX das argilas A e B.....	51
Figura 8 - ATG e ATD das argilas A e B.....	52
Figura 9 - Posição das massas X, Y e Z na Carta de Plasticidade de Casagrande ..	54
Figura 10 - Diagrama de Winckler (composição granulométrica das massas X, Y e Z) .....	55
Figura 11 - Espectros de DRX das massas X, Y e Z.....	57
Figura 12 - ATG e ATD das massas X, Y e Z.....	58
Figura 13 - Corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem (a) e por extrusão (b), sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima.....	59
Figura 14 - Espectros de DRX dos produtos da massa X, conformados por prensagem e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.....	74
Figura 15 - Espectros de DRX dos produtos da massa Y, conformados por prensagem e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.....	75
Figura 16 - Espectros de DRX dos produtos da massa Z, conformados por prensagem e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.....	76

Figura 17 - Espectros de DRX dos produtos da massa X, conformados por extrusão e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.....	78
Figura 18 - Espectros de DRX dos produtos da massa Y, conformados por extrusão e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.....	79
Figura 19 - Espectros de DRX dos produtos da massa Z, conformados por extrusão e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.....	80
Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem (a, c e e) e por extrusão (b, d e f) e sinterizados a 1000°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima, com 500x de ampliação.....	82
Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem (a, c e e) e por extrusão (b, d e f) e sinterizados a 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima, com 500x de ampliação.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha .....	28
Tabela 2 - Distribuição de tamanho de partículas das argilas A e B nas frações acumuladas em D10, D50, D90 e o diâmetro médio de partículas ( $D_M$ ).....	47
Tabela 3 - Distribuição granulométrica por tamanho de partículas e o Índice de Plasticidade das argilas A e B .....	48
Tabela 4 - Composição química das argilas A e B.....	50
Tabela 5 - Distribuição granulométrica por tamanho de partículas e o Índice de Plasticidade das massas X, Y e Z .....	53
Tabela 6 - Composição química das massas X, Y e Z.....	56
Tabela 7 - Perda de massa ao fogo dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.....	61
Tabela 8 - Perda de massa ao fogo dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.....	61
Tabela 9 - Retração linear de queima dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.....	62
Tabela 10 - Retração linear de queima dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.....	63
Tabela 11 - Absorção de água dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.....	64
Tabela 12 - Absorção de água dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.....	65
Tabela 13 - Porosidade aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.....	66
Tabela 14 - Porosidade aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.....	67
Tabela 15 - Massa específica aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.....	68
Tabela 16 - Massa específica aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.....	69
Tabela 17 - Resistência à flexão dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.....	70

Tabela 18 - Resistência à flexão dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.....	70
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Absorção de água  
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ATD - Análise Térmica Diferencial  
ATG - Análise Termogravimétrica  
b - Largura do corpo de prova no local da ruptura  
C<sub>q</sub> - Comprimento do corpo de prova após queima  
C<sub>s</sub> - Comprimento do corpo de prova após secagem  
DRX - Difração de Raios X  
EDX - Fluorescência de raios X por energia dispersiva  
h - Altura do corpo de prova no local da ruptura  
IP - Índice de Plasticidade  
L - Distância entre os apoios do corpo de prova  
LL - Limite de Liquidez  
LP - Limite de Plasticidade  
MEA - Massa específica aparente  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
M<sub>i</sub> - Massa do corpo de prova imerso em água  
M<sub>q</sub> - Massa do corpo de prova queimado  
M<sub>s</sub> - Massa do corpo de prova seco  
M<sub>u</sub> - Massa do corpo de prova úmido  
P - Carga atingida no momento da ruptura  
PA - Porosidade aparente  
PF - Perda de massa ao fogo  
RF - Resistência mecânica à flexão  
RL - Retração linear de queima

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1	A indústria de cerâmica vermelha .....	17
2.2	Matérias-primas para cerâmica vermelha .....	18
2.3	Caracterização das argilas .....	22
2.4	Processo produtivo.....	26
2.4.1	Formulação de massa cerâmica .....	26
	Empacotamento de partículas .....	29
2.4.2	Conformação .....	31
2.4.3	Secagem .....	33
2.4.4	Queima.....	34
	Reações produzidas durante a queima .....	35
2.5	Microestrutura de materiais cerâmicos.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
3.1	Materiais.....	38
3.2	Metodologia.....	38
3.2.1	Caracterização das amostras.....	39
3.2.2	Massas cerâmicas.....	40
3.2.3	Conformação e tratamento térmico dos corpos de prova.....	40
3.2.4	Caracterizações após a queima .....	43
	Cor dos corpos de prova.....	43
	Propriedades tecnológicas.....	43
	Perda de massa ao fogo (PF).....	43
	Retração linear de queima (RL).....	44
	Absorção de água (AA) .....	44
	Porosidade aparente (PA).....	45
	Massa específica aparente (MEA).....	45
	Resistência mecânica à flexão (RF).....	45
	Caracterização mineralógica e microestrutural das peças .....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
4.1	Caracterização das argilas.....	47
	Análise granulométrica e avaliação da plasticidade .....	47
	Análise química .....	49

	Análise mineralógica .....	51
	Análise térmica.....	52
4.2	Caracterização das massas .....	53
	Análise granulométrica e avaliação da plasticidade .....	53
	Análise química .....	55
	Análise mineralógica .....	57
	Análise térmica.....	57
4.3	Parâmetros avaliados após as etapas de conformação e queima .....	59
	Variação da cor com o aumento da temperatura de queima.....	59
	Propriedades tecnológicas .....	60
	Perda de massa ao fogo (PF).....	61
	Retração linear de queima (RL).....	62
	Absorção de água (AA).....	64
	Porosidade aparente (PA) .....	66
	Massa específica aparente (MEA).....	68
	Resistência mecânica à flexão (RF) .....	69
	Caracterização microestrutural dos produtos .....	72
	Análise mineralógica após queima .....	72
	Análises das superfícies de fratura por MEV.....	81
5	CONCLUSÃO .....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de cerâmica vermelha está entre as indústrias mais tradicionais do mundo no que diz respeito a fabricação de materiais voltados à construção civil, bem como representa o segmento cerâmico com maior volume de movimentação de materiais, fazendo-se presente na maioria das construções do Brasil.

Dentre os principais produtos fabricados por este setor cerâmico, destinados à construção civil, têm-se: tijolos maciços, blocos de vedação e estrutural, telhas, ladrilhos de piso, manilhas e elementos vazados. Todos estes produtos têm como matéria-prima fundamental a argila.

As argilas são materiais muito heterogêneos e apresentam características que dependem tanto da sua formação geológica quanto da localização da extração. Visando a utilização das argilas em processos industriais, é importante e se torna indispensável uma caracterização completa, ou seja, o conhecimento de suas propriedades para que seja possível estabelecer formulações e condições de processamento.

Para obtenção de um produto com propriedades finais desejadas, muitas vezes se faz necessário formular uma massa cerâmica constituída de duas ou mais argilas que irão se complementar em termos de características física, química e mineralógica.

A composição granulométrica de massas de cerâmica vermelha exerce um papel de suma importância no empacotamento, processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos. Para cada produto, há uma distribuição granulométrica específica e que parece ser a mais adequada, sendo o diagrama de Winckler uma ferramenta poderosa para a determinação destas composições. O conhecimento da composição química e mineralógica das argilas permite realizar alterações nas massas cerâmicas para melhorar as propriedades do produto final. Os minerais são responsáveis pelas características típicas, tais como: coesão, plasticidade, trabalhabilidade e resistência mecânica a seco e pós-queima.

As argilas naturais são relativamente abundantes, sendo assim, novas jazidas têm sido descobertas em várias partes do Brasil. Porém, há de se destacar que a cada dia que se passa estão sendo usadas argilas de menor qualidade, isto devido a exaustão daquelas de boa qualidade, o que torna ainda mais necessário e

importante estudos que analisem a aplicabilidade das argilas levando em consideração os parâmetros de processamento.

O estudo das massas argilosas empregadas nas indústrias cerâmicas tem como finalidade buscar informações que possam favorecer a obtenção de produtos de melhor qualidade e reduzir custos, seja por mudanças nas formulações das massas, ou por melhorias no processo de fabricação, incluindo neste contexto o ciclo de queima (temperatura, taxas de aquecimento e tempo de permanência na temperatura máxima).

A queima é uma das principais etapas do processamento, durante o tratamento térmico ocorre um conjunto bastante complexo de reações físico-químicas, as quais dependem da composição (química, mineralógica e granulométrica) dos componentes da massa e do ciclo de queima estabelecido (temperatura, taxa de aquecimento e de resfriamento e do tempo de permanência na temperatura máxima). Com o aumento da temperatura ocorre uma série de transformações, tais como: perda de massa e surgimento de novas fases cerâmicas, fases cristalinas e amorfas, que são determinantes para as propriedades do produto final.

Embora as cerâmicas vermelhas sejam utilizadas desde a antiguidade, o conhecimento das características das massas e de aspectos da microestrutura final, especialmente, das correlações entre estrutura, propriedades e desempenho são temas investigados por pesquisadores nos dias atuais em todo o mundo.

Um dos aspectos de grande relevância da microestrutura das cerâmicas é a porosidade, a qual exerce influência em muitas das propriedades dos materiais cerâmicos, no entanto, existem poucos estudos enfatizando a porosidade de peças da cerâmica vermelha. Outros temas que ainda necessitam de muitas investigações estão relacionados aos aspectos microestruturais alcançados quando as massas cerâmicas são submetidas a diferentes processos de conformação e tratamentos térmicos.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência das características iniciais das massas, bem como dos diferentes processos de conformação e tratamentos térmicos, sobre a microestrutura e as propriedades tecnológicas de produtos obtidos com massas da cerâmica vermelha.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A Indústria de cerâmica vermelha

Juntamente com o desenvolvimento econômico a indústria de cerâmica vermelha vem desenvolvendo-se, ocasionando um aumento na demanda por novos produtos, o que, conseqüentemente, leva a uma maior demanda por argilas (Ngun *et al.*, 2011).

Atualmente, existe um aumento na atividade da construção civil no Brasil, sendo de grande importância para o desenvolvimento econômico, e alguns estudos têm sido realizados buscando analisar as características das matérias-primas, assim como a interação destas com os parâmetros de processamento, permitindo avaliar melhor a aplicabilidade das mesmas (Emmerich e Steudel, 2016; Brito *et al.*, 2015; Rêgo e Soares, 2015; Rodrigues *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2014; Formiga *et al.*, 2013; Maestrelli *et al.*, 2013; Dutra *et al.*, 2009; Vieira *et al.*, 2009).

A maioria das empresas, de médio e pequeno porte, da região nordeste que fabricam produtos da cerâmica vermelha, blocos e telhas, apresenta uma organização simples e familiar, além de enfrentar uma série de problemas ambientais, econômicos e de qualidade de produtos fabricados, entre os quais podem ser destacados os seguintes: desconhecimento das propriedades das argilas e de técnicas modernas de produção de material cerâmico; desconhecimento de normas técnicas sobre a qualidade do produto cerâmico; dificuldade de obtenção de assistência técnica qualificada; gerenciamento da produção; desperdício de matérias primas; desperdício de energia e inexistência de controle de qualidade racional (Pérez *et al.*, 2010).

Para mudar esse quadro é necessário um conhecimento detalhado das características das massas cerâmicas e das propriedades do produto, com dados concisos de suas características físicas e mecânicas, na qual se possam estabelecer modificações necessárias (Zauberas e Boschi, 2004).

As indústrias de cerâmica vermelha estão se adequando e aperfeiçoando o seu processo produtivo para ganhar em produtividade e diminuir as perdas de fabricação dos produtos. Com essa adequação a metodologia de gestão exigida as indústria implantarão em seus produtos um selo de qualidade, que certifica a padronização das peças fabricadas com as exigências normativas.

## 2.2 Matérias-primas para cerâmica vermelha

O termo argila não tem significado genético, podendo ser utilizado para materiais que são resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Souza Santos, 1989).

Segundo Barba *et al.* (1997) o termo argila se emprega para fazer referência a um material de granulometria fina, que manifesta um comportamento plástico quando misturado com uma quantidade limitada de água.

As argilas aplicadas na cerâmica vermelha são também conhecidas como argilas comuns (em inglês “*common clays*”), basicamente, são sedimentos pelíticos consolidados e inconsolidados, assim como argilas aluvionares quaternárias, argilitos, siltitos, folhelhos e ritmitos, que quando queimadas apresentam coloração avermelhadas em temperaturas entre 800 e 1250°C. Possuem uma granulometria composta de partículas finas acompanhado de matéria orgânica, e, na presença de água, as argilas apresentam diferentes graus de plasticidade, além da trabalhabilidade e resistência a verde, a seco e após o processo de queima, que são aspectos importantes e relevantes para fabricação de uma gama de diversidades em produtos cerâmicos (Luz e Lins, 2008).

As argilas têm grande importância em processos industriais e são componentes fundamentais das massas dos produtos da cerâmica tradicional, pois atuam como ligantes, garantem a plasticidade necessária para a conformação a verde e durante o aquecimento, em temperaturas elevadas, sofrem transformações de fases que fornecem resistência à peça. Devido a estas características, a argila é usada como a principal matéria-prima para a fabricação de diversos produtos cerâmicos, tais como: telhas e blocos (Ngun *et al.*, 2011).

A aplicação de argilas como matérias-primas para formulação das massas cerâmicas depende de sua composição e atributos físicos, tornando, então, necessário o conhecimento de tais características para que os requerimentos necessários para cada tipo de produto cerâmico sejam devidamente atendidos (Baccour *et al.*, 2009).

A importância da busca do conhecimento sobre características das matérias-primas argilosas e sua relação com a qualidade dos produtos pode ser confirmada pela grande quantidade de material científico disponível que concentram estudos na

caracterização destes materiais (Viani *et al.*, 2016; Escalera *et al.*, 2014; Formiga *et al.*, 2013). Conhecer uma argila e seus constituintes é de fundamental importância para o processo de fabricação, pois a presença e a quantidade de cada um dos componentes é o que define as propriedades de cada argila. Dentre os principais constituintes de uma argila pode-se destacar os argilominerais.

Os principais grupos de argilominerais são a caulinita, a montmorilonita e a illita, conforme mostrado na Figura 1. Devido aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem propriedades, como: plasticidade e resistência a verde, e após queima, elevada resistência.

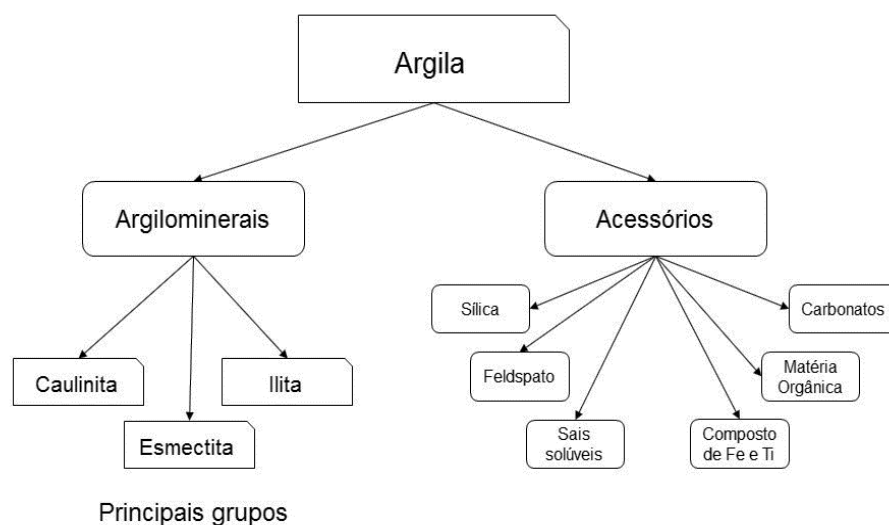


Figura 1 – Constituintes das argilas.

A caulinita é um dos principais argilominerais componentes das argilas. Possui uma estrutura básica de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e é rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Seu emprego como único componente de massa para confecção de produtos da indústria de cerâmica vermelha não é adequado, sobretudo, devido ao seu comportamento refratário durante a queima o que dificulta a obtenção do nível de porosidade especificado. Normalmente, a caulinita possui pouca plasticidade, maior tendência de formar mulita e maior velocidade de secagem da peça (Barba *et al.*, 1997).

A montmorilonita tem uma peculiaridade, é constituída de partículas extremamente finas e sua estrutura básica é de  $(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ . As argilas com esta constituição costumam ser mais plásticas, devido a capacidade de absorver moléculas de água entre as camadas, porém, apresenta uma tendência ao surgimento de trincas na secagem. Em pequenas proporções, é benéfica nas

argilas para cerâmica vermelha porque favorece a plasticidade, a fusibilidade e sinterização.

O argilomineral ilita é encontrado com frequência em argilas de queima vermelha. Sua fórmula química é expressa por  $(OH)_4K_y(Si_{8-y}Al_y)(Al_4Fe_4Mg_4Mg_6)O_{20}$ , onde  $y$  é geralmente igual a 1,5. As ilitas, também são denominadas de argilominerais mecáceos ou mica hidratada, apresentam uma estrutura cristalina semelhante a da montmorilonita, sendo que a diferença é que existe uma substituição maior do alumínio por silício (Souza Santos, 1989). Comparadas às argilas caulínicas, as argilas ilíticas apresentam plasticidade elevadas, secam com mais facilidade e apresentam uma resistência a seco maior. Por terem potássio em sua estrutura apresentam uma boa resistência após a sinterização.

Além dos argilominerais, as argilas têm suas propriedades definidas em função da presença de sílica, carbonatos, feldspatos, talco, micas, compostos de ferro e titânio, além de sais solúveis e matéria orgânica.

A sílica é um mineral cuja composição química contém somente silício na forma de óxido, podendo se apresentar de diversas formas mineralógicas, na qual a forma mais comumente encontrada é o quartzo, que é o mineral mais abundante da crosta terrestre. É utilizado para diminuir a plasticidade, aumentar a permeabilidade da peça à verde e controlar a retração, bem como representa a estrutura da peça cerâmica. A sílica cristalina existe em diferentes formas polimórficas, as estruturas básicas são quartzo, tridimita e cristobalita. As formas mais estáveis são o quartzo abaixo de 573°C, alto quartzo acima de 573 a 867°C, alta tridimita de 867 a 1470°C, cristobalita de 1470 a 1710°C e líquida.

Os carbonatos mais comumente encontrados nas argilas são a calcita e a dolomita. A calcita ( $CaCO_3$ ), em pequenas quantidades auxilia como fundente, quando da queima acima de 1100°C, e ajuda a minimizar trincas favorecendo a secagem da peça. A dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ) é o carbonato duplo de cálcio e magnésio, correspondendo a um valor teórico de cerca de 54,5% de carbonato de cálcio e 45,5% de carbonato de magnésio. A presença de carbonatos diminui a expansão por umidade, além de regular a porosidade (Barba *et al.*, 1997).

Segundo Almada e Vlcek (2000), os feldspatos são minerais constituídos de silicatos de alumínio em proporções variáveis de sódio, potássio e cálcio. A característica tecnológica mais importante é a fusibilidade, pela sua capacidade de

“formar” fases líquidas, que fornece trabalhabilidade, resistência e durabilidade a agentes químicos em peças sinterizadas. Para a indústria cerâmica os feldspatos de maior importância são o potássico ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) e o sódico ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), por terem temperatura de fusão relativamente baixa, sendo assim, empregados para formar fase líquida nas massas cerâmicas.

As micas são minerais com estrutura e composição complexas, geralmente presentes sob a forma de lamelas douradas e brilhantes visíveis a olho nu. Comuns em rochas sedimentares e misturadas em argilas usadas pela indústria cerâmica, as micas apresentam duas diferenças básicas para o talco e pirofilita: primeiro, um quarto dos sítios tetraedrais apresentam  $Al^{3+}$  no lugar do  $Si^{4+}$ , resultando em uma carga negativa, na camada 2:1, por fórmula unitária; segundo, este excesso de carga negativa é balanceado por cátions monovalentes, geralmente  $K^{1+}$ , que ocupam posições entre duas camadas 2:1. Isto dá uma fórmula ideal de  $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$  para o mineral mica com Al nos sítios octaedrais. A mica pode ser di ou trioctaedral, dependendo do cátion que substitui o  $Al^{3+}$  no sítio octaedral. Existem vários tipos de micas (moscovita, biotita e filogopita, são as mais comuns) que podem ter o  $Mg^{2+}$  e o  $Al^{3+}$  substituídos por  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e o potássio, entre camadas, substituído por  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ . A mica na fração argila é, geralmente, chamada de illita (Dixon e Schulze, 2002).

Os principais compostos de ferro encontrados em argilas são a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). As argilas apresentam coloração avermelhada quando o ferro está presente na forma de hematita, e cor preta quando na forma de magnetita. Os compostos de titânio também são responsáveis pela coloração das argilas, os minerais mais comuns são os dióxidos de titânio rutilo e o anatásio (ambos  $TiO_2$ ). Sua presença é observada pela coloração esbranquiçada ou amarelada das peças, mas, geralmente, a presença destes óxidos tende a intensificar a cor proveniente da presença de outros elementos como o ferro.

Algumas argilas apresentam em pequena quantidade alguns compostos solúveis em água, tais como: os sulfatos de cálcio ( $CaSO_4$ ), de magnésio ( $MgSO_4$ ), de sódio ( $NaSO_4$ ) e de potássio ( $K_2SO_4$ ). A presença destes sulfatos pode provocar o aparecimento de eflorescências (depósitos de sais que apresentam cores e manchas indesejáveis).

A matéria orgânica (colóides orgânicos do tipo tanino ou húmus) pode estar presente nas argilas, no entanto, a sua influência na plasticidade é polêmica. A

matéria orgânica pode funcionar como uma “cola” capaz de promover a aderência e aumentar a coesão após secagem, contribuindo, assim, para uma maior trabalhabilidade, mas limitando a mobilidade das lamelas, influenciando negativamente a plasticidade (Ribeiro *et al.*, 2004).

### **2.3 Caracterização das argilas**

Apesar da importância da indústria cerâmica para a economia, em algumas localidades a grande maioria das argilas disponíveis para consumo nunca foi caracterizada satisfatoriamente, e não existem dados técnicos e científicos que possam orientar tanto a correta exploração das jazidas quanto o desenvolvimento de produtos cerâmicos de maior valor agregado. Para tanto, trabalhos interessados em um conhecimento mais aprofundado das características das argilas foram realizados visando suas aplicabilidades como matérias-primas cerâmicas (Santos *et al.*, 2016; Brito *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2014; Goes *et al.*, 2014).

O estudo das matérias-primas argilosas empregadas nas indústrias de cerâmica vermelha visa obter informações que possam auxiliar no desenvolvimento de mudanças nos processos, o que poderá refletir na produtividade e obtenção de produtos de melhor qualidade. Como acontece para todos os sistemas industriais, a caracterização das matérias-primas, a análise das massas e os ensaios realizados nos produtos finais, devem ser tratados como etapas essenciais no processamento de materiais cerâmicos. Sendo assim, existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de argilas, entre as quais as mais usuais são: análise química, análise mineralógica, análise granulométrica e análise térmica.

A análise química consiste em determinar a composição de uma matéria-prima, fornecendo os percentuais de óxidos presentes e, também, os valores de perda ao fogo (Emiliani e Corbara, 1999).

Além disso pode ser realizada através de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos geralmente são através de reações de precipitação seletiva e reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser através de espectrofotometria ou ainda por fluorescência de raios X.

De uma maneira simplificada, a interpretação de uma análise química de uma matéria-prima argilosa segundo Más (2002) pode ser descrita da seguinte maneira:



- óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ): presentes geralmente na forma de feldspatos, são fundentes e conferem resistência mecânica quando sinterizados entre 950 e 1000°C;
- óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e magnésio ( $\text{MgO}$ ): são agentes fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças, indicam a presença de calcita, dolomita e massas calcáreas que requerem moagem e temperaturas de sinterização aproximadamente a 1100°C;
- sílica ou óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ): indica a presença de silicatos e sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre corresponde ao quartzo;
- alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): está em sua maior parte combinada, formando os argilominerais (Souza Santos, 1975);
- óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): responsável pela alteração da coloração vermelha ou amarelada na maioria das argilas, reduz a plasticidade, mas também diminui a retração e facilita a secagem, além de diminuir a resistência mecânica, mas o pouco que funde na sinterização proporciona dureza ao vidrado;
- óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ): desvia a cor para um tom alaranjado;
- óxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ): pode indicar a presença de gesso;
- óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ): altera a cor para marrom;
- carbonatos: ajudam no branqueamento das peças, diminuem a expansão e aumentam a porosidade;
- perda ao fogo: é a diminuição de peso, até um valor constante, que indica uma perda de material devido ao aumento de temperatura. Basicamente, indica o teor de matéria orgânica presente na argila e a quantidade de gás e vapor que são formados durante o aquecimento, resultantes da decomposição dos carbonatos.

A composição mineralógica de um determinado material é definida pelo tipo e pela quantidade dos minerais existentes. Pode ser determinada através da análise mineralógica racional, que combina a composição química quantitativa com a determinação dos minerais encontrados na amostra (difração de raios X, por exemplo).

A técnica de difração de raios X tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. O estudo da composição mineralógica é de fundamental importância no entendimento das propriedades tecnológicas dos produtos de base argilosa.

A composição mineralógica da argila é bastante complexa, sendo constituída por compostos de sílica, alumina e água. Os minerais presentes na composição da matéria-prima dos materiais cerâmicos são responsáveis pelas características típicas, como coesão, plasticidade, trabalhabilidade e resistência mecânica a seco e pós-queima. As argilas são diferenciadas umas das outras, principalmente, por associação de elementos químicos de natureza diversa e distribuição granulométrica (Oliveira *et al.*, 2000 (a)).

Quanto a análise térmica, esta engloba uma série de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas de forma contínua em função da temperatura em um ciclo térmico controlado (Barba *et al.*, 1997).

Uma das técnicas de análise térmica é a análise térmica diferencial (ATD) que tem como principal função indicar através de picos endotérmicos ou exotérmicos a comprovação da existência de minerais essenciais às argilas e que influenciam as propriedades finais da peça. Este método é de uso corrente no Brasil no estudo de argilas, visando, principalmente, à identificação dos argilominerais presentes. No caso de argilas plásticas para uso em cerâmica vermelha é tradicional o uso de ATD para identificação mineralógica (Souza Santos, 1989).

Outra técnica bastante utilizada é a análise termogravimétrica (ATG) que determina a perda ou ganho de massa que uma amostra sofre em função da temperatura e/ou tempo (Barba *et al.*, 1997). A amostra é aquecida de maneira controlada, até uma temperatura pré-determinada, com velocidade constante. Este método de análise complementa a análise térmica diferencial por fazer distinção entre as reações nas quais ocorrem perdas de massa e as reações que não ocorrem estas perdas.

Já com relação a granulometria, esta é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e que influencia em muitas das suas propriedades. Na fabricação de cerâmica, propriedades da argila como a plasticidade, a permeabilidade, e a resistência mecânica antes e depois da secagem

dos corpos, são estritamente ligadas a forma e a dimensão dos grãos que compõe a matéria-prima.

A dispersão do tamanho do grão na argila é contínua, contudo maiores quantidades de finos e grossos e menores quantidades de grãos médios favorecem o empacotamento denso e a resistência mecânica elevada. As argilas possuem uma elevada área de superfície específica; característica esta muito importante na indústria cerâmica, em que a interação sólido-fluido depende diretamente da superfície do sólido (Gomes, 1988).

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras, presumivelmente, representativas dos sedimentos, e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, o que se faz necessário é determinar as dimensões das partículas individuais e estudar a sua distribuição, quer pelo peso de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, além do número de partículas integradas em cada classe. Na realidade, estas três formas têm sido utilizadas (Dias, 2004).

O Diagrama de Winkler é um instrumento que possibilita o estudo da composição granulométrica das massas cerâmicas empregadas na fabricação dos produtos da cerâmica vermelha.

Quanto à plasticidade, esta é definida como a propriedade do material que permite a ele ser deformado quando submetido a uma força, sem ocorrer a ruptura, e manter sua forma após a remoção desta força. Esta característica é fundamental no processo de fabricação, sendo responsável pela modelagem das peças.

Quando se trata de avaliar a adaptação de uma massa plástica a determinado processo de conformação, o termo trabalhabilidade é usado frequentemente como sinônimo de plasticidade. De fato, em termos práticos, pode-se definir dois tipos diferentes de plasticidade: “boa” e “má”. Se a massa se adapta perfeitamente a um processo específico de conformação, define-se a plasticidade como “boa”; por outro lado, se a massa ao ser conformada origina defeitos no produto ou demonstra dificuldades na conformação, a plasticidade é considerada como “má” (Carty e Lee, 1996).

A plasticidade também depende de fatores intrínsecos à própria massa, tais como: os diferentes tipos de minerais argilosos existentes na massa, a própria granulometria das partículas envolvidas e o hábito ou forma dos cristais. As argilas

com composições mineralógicas diferentes apresentam comportamentos plásticos diferentes, embora os seus teores de água possam ser iguais.

Entre as propriedades de maior influência na plasticidade tem-se a composição mineralógica e a granulométrica, sendo que a plasticidade será maior em argilas com maior teor em minerais argilosos e maior percentagem de partículas finas (Gomes, 1988).

Existem diversos métodos de determinação da plasticidade e muitos trabalhos são realizados comparando os mesmos, no entanto, os métodos de Pfefferkorn e Atterberg são largamente usados para determinação da plasticidade de argilas (Andrade *et al.*, 2011; Modesto e Bernardin, 2008).

## 2.4 Processo produtivo

O processo de fabricação de uma peça cerâmica é visto como um processo global, o qual é composto por uma sequência de etapas integradas, desde a escolha da matéria-prima até a última etapa que é a queima da peça, sendo quatro as etapas principais: preparação da massa, conformação, secagem e queima.

A combinação destas etapas transforma uma determinada formulação em um produto final acabado. Todos esses estágios devem ser bem estudados em conjunto, uma vez que as propriedades dos produtos cerâmicos são adquiridas durante sua fabricação, nas quais diferentes etapas influenciam na microestrutura e, conseqüentemente, em nas propriedades mecânicas do produto final (Muller *et al.*, 2015; Alberio, 2000).

### 2.4.1 Formulação de massa cerâmica

Dentre as principais etapas do processo produtivo, destaca-se a formulação de massas para a fabricação de produtos cerâmicos, a qual é uma etapa de pesquisa associada a vários testes até o desenvolvimento de uma massa cerâmica adequada à produção industrial.

É importante destacar que as propriedades dos produtos cerâmicos estão relacionadas, também, com as características iniciais da matéria-prima, tais como: a granulometria, a composição mineralógica, a composição química e a plasticidade (Lee e Yeh, 2008; Macedo *et al.*, 2008).

Como uma única argila não apresenta todas as características necessárias para a produção de cerâmicos, a prática industrial tem sido utilizar misturas de duas ou mais matérias-primas a fim de combinar as suas propriedades (Formiga *et al.*, 2013).

Difícilmente uma única matéria prima fornecerá sozinha a melhor estrutura interna e qualidade possível à massa cerâmica, portanto, o conhecimento das características de composição das matérias primas pode permitir estabelecer a proporção das mesmas para a preparação da massa. Por outro lado, duas massas cerâmicas com a mesma composição podem se comportar de modos diferentes se processados de formas distintas tornando-se necessária as suas caracterizações tecnológicas para avaliar o comportamento e poder diagnosticar se elas são indicadas para a fabricação de um determinado produto cerâmico (Pérez *et al.*, 2010).

Uma massa cerâmica adequada deve ser facilmente processada, resultar em um produto com as características desejadas e ter um baixo custo de produção. Entretanto, sendo as matérias-primas utilizadas de origem natural, é inevitável que suas características variem com o tempo e, conseqüentemente, as características da massa utilizada (Melchiades *et al.*, 1996).

É comum que a escolha das matérias-primas e a formulação da massa cerâmica utilizada sejam feitas de forma empírica, sem conhecimento técnico, de modo a proporcionar determinadas características mecânicas antes e após o processo de queima para alcançar um aparentemente bom desempenho do produto acabado. Sendo que, o processo industrial para a fabricação de produtos cerâmicos compreende várias etapas que começam com a escolha das matérias-primas e a preparação da massa cerâmica, a qual irá sofrer diversas transformações físico-químicas até alcançar as propriedades finais desejadas (Pérez *et al.*, 2010).

Um dos aspectos que chama a atenção nos trabalhos envolvendo composição granulométrica, é que a maioria deles parte de uma massa pré-estabelecida, normalmente, já utilizada, e tem como objetivo a otimização desta massa através de pequenas variações.

Segundo Pracidelli e Melchiades (1997) para cada produto há uma distribuição granulométrica que parece ser a mais adequada, e uma massa cerâmica não pode ser constituída somente de argilas plásticas, porque apresenta grandes

dificuldades no processamento, desde a conformação das peças até a secagem e a sinterização.

A solução destes problemas é fazer uma composição granulométrica adequada, dosando-se grãos finos, médios e grossos. Neste caso, o diagrama de Winckler é a ferramenta ideal para se fazer este estudo. A Figura 2 mostra o diagrama granulométrico de Winckler, com as regiões onde se situam os tipos de produtos da cerâmica vermelha.

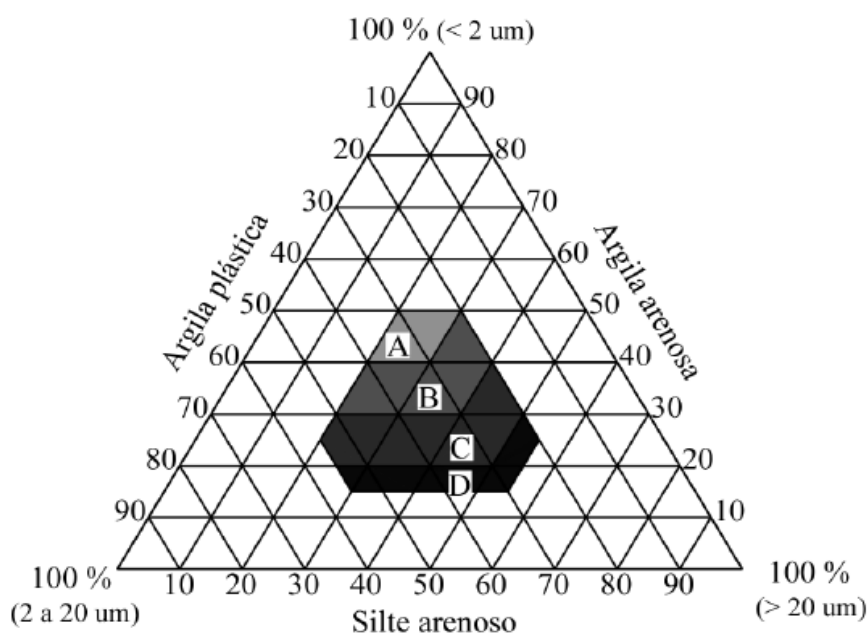


Figura 2 – Diagrama de Winckler.

Fonte: Pracidelli e Melchiades, 1997.

A Tabela 1 apresenta as composições granulométricas dos produtos, de acordo com o diagrama de Winckler mostrado na Figura 2.

Tabela 1 - Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha.

Regiões	Composição granulométrica (%)		
	< 2 $\mu\text{m}$	2 a 20 $\mu\text{m}$	> 20 $\mu\text{m}$
A. Materiais de qualidade com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
B. Telhas, capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
C. Blocos	20 a 30	20 a 55	20 a 50
D. Tijolos	15 a 20	20 a 55	25 a 55

Fonte: Pracidelli e Melchiades, 1997.

As empresas de cerâmica vermelha utilizam na formulação das massas diferentes tipos de argilas, com distintas características físicas e mineralógicas. Uma massa cerâmica não pode ser constituída apenas por argila muito plástica, a adição de outros materiais não plásticos, chamados de desplastificantes (ou reguladores de plasticidade) favorecem a obtenção de massas com plasticidade adequada ao processamento. Para isto, tanto quanto dispor do teor adequado das micropartículas de argilas quanto à quantidade de água presente no material tem importância equivalente na formulação de uma consistência cerâmica com propriedades tecnológicas ideais.

O setor de cerâmica vermelha utiliza a chamada massa monocomponente, composta, basicamente, por argilas, sem a adição de outras substâncias minerais. A formulação da massa é, geralmente, feita de forma empírica pelo ceramista, por meio da mistura de uma argila “gorda”, caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais, com uma argila “magra”, rica em quartzo e menos plástica, que pode ser caracterizada como um material redutor de plasticidade e que permite a drenagem adequada das peças nos processos de secagem e queima. Por meio desta mistura, busca-se a composição de uma massa que tenha certas funções tecnológicas essenciais, tais como (Júnior *et al.*, 2012):

- plasticidade: propiciar a moldagem das peças;
- resistência mecânica da massa verde e crua: conferir coesão e solidez às peças moldadas, permitindo a sua trabalhabilidade na fase pré-queima;
- fusibilidade: favorecer a sinterização e, conseqüentemente, a resistência mecânica e a diminuição da porosidade;
- drenagem: facilitar a retirada de água e a passagem de gases durante a secagem e queima, evitando trincas e dando rapidez ao processo; e
- coloração das peças: atribuir cores às cerâmicas por meio da presença de corantes naturais (óxidos de ferro e manganês).

#### Empacotamento de partículas

O interesse pelo empacotamento das partículas aumentou nas diferentes áreas da engenharia. Este interesse pode ser explicado pelo fato de que uma

grande parte dos materiais naturais ou industriais ser, ou conter, partículas de diferentes formas e tamanhos (Castro e Pandolfelli, 2009).

Oliveira *et al.* (2000) (b) definiu o estudo de empacotamento de partículas como “o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e, assim, sucessivamente”.

O termo empacotamento pode ser representado quantitativamente pela densidade de empacotamento, definida como o volume de sólido em uma unidade de volume total, e possui estreita relação com a distribuição granulométrica dos materiais (Mehta e Monteiro, 2008).

A Figura 3 ilustra a eficiência do empacotamento de partículas, que é influenciada pela distribuição granulométrica, tamanho e quantidade de partículas do sistema, representada por: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas dispersas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.

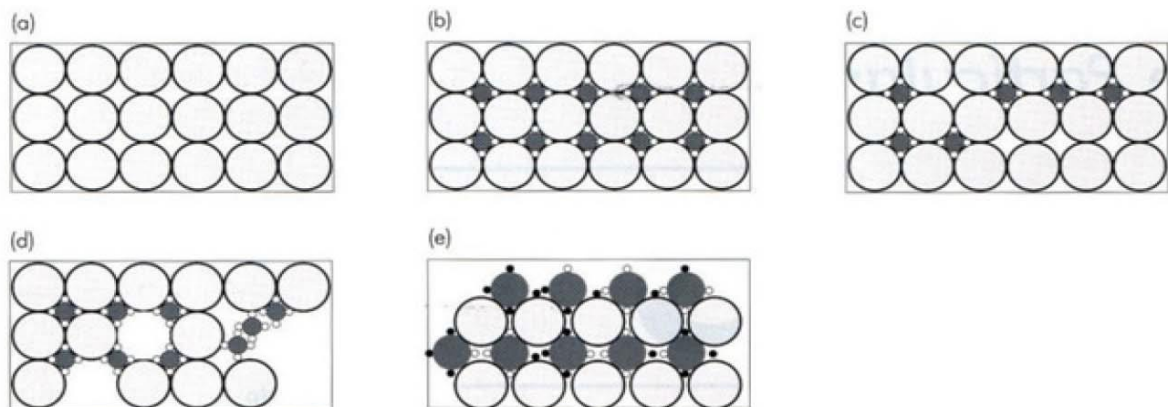


Figura 3 – Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento (Oliveira *et al.*, 2000 (b)).

Segundo Oliveira *et al.* (2000) (b), o empacotamento de partículas pode ser influenciado por diversos fatores, tais como:

- Distribuição granulométrica: o primeiro fator a ser considerado é a existência de partículas com distribuições granulométricas diversas, alterando a condição de monodispersão, podendo obter sistemas com fatores de empacotamento bastante elevados, próximos de 1.



- Morfologia (forma): quanto menos esférica for a partícula, menor será a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha, pois ocorre o atrito entre as partículas a partir do contato das suas superfícies irregulares.
- Porosidade interna das partículas: as partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada ou com porosidade aberta. Para se obter um empacotamento de máxima densidade, considerando uma determinada distribuição granulométrica, é preciso utilizar partículas densas, contudo essas partículas não são as mais usuais.
- Densidade das partículas: se existir uma acentuada diferença de densidade entre os componentes de uma mistura, o processo de compactação deve ser muito cuidadoso para evitar segregações.
- Efeito de parede: o efeito de parede interfere no empacotamento quando a relação entre os diâmetros das partículas seja tal que permita a uma partícula pequena considerar a superfície de contato com a partícula maior como praticamente plana (parede), fazendo com que a porosidade na região próxima à superfície das partículas grandes seja maior que no restante do volume.

O empacotamento de partículas é de interesse na obtenção, por exemplo, de concretos, misturas asfálticas, cerâmicas estruturais e revestimentos isolantes térmicos (Castro e Pandolfelli, 2009).

As vantagens obtidas pelo empacotamento de partículas, principalmente, de agregados grandes, são melhorias na resistência, rigidez, fluência, retração por secagem e permeabilidade. A utilização de maior densidade de empacotamento acompanhada de granulometria contínua e menores diferenças de tamanho entre as partículas nas diversas graduações resultam na redução da segregação (Koehler e Fowler, 2007).

#### 2.4.2 Conformação

A etapa de conformação é fundamental, uma vez que é nesta que o material adquire a forma e características estruturais pretendidas (Freitas *et al.*, 2009).

Dependendo do tipo de produto que se desejar fabricar, um tipo de processo de conformação é selecionado para tal tarefa.

Como o processo de conformação apresenta grande influência nas características do produto acabado, este deve ser devidamente controlado, pois as variáveis da máquina e, também, da matéria-prima podem contribuir nas características do produto final (Amorós, 2000).

A indústria de cerâmica vermelha do Brasil utiliza processos manuais ou mecânicos de moldagem para fabricação de telhas e blocos, sendo estes por extrusão, o mais usado, ou por prensagem.

A extrusão é atualmente concentrada na fabricação de cerâmicas vermelhas como blocos e telhas. Está associada a uma alta produtividade, principalmente, para produtos de secção transversal constante, na qual a homogeneização e a retirada do ar da massa dentro da extrusora têm grande importância para as características finais do produto acabado.

O processo de extrusão consiste na passagem forçada de uma massa cerâmica plástica por uma boquilha ou saída com determinado formato, as forças de compressão no interior de uma extrusora apresentam dois picos em zonas diferentes. O primeiro, de baixa intensidade, surge logo no fim da primeira hélice junto ao cortador interno na entrada da câmara de vácuo, onde surge a primeira restrição à passagem da massa. O outro pico, com início na zona de pré-compressão e máximo à entrada da sobre boca, tem maior intensidade e define a zona onde se desenvolvem as forças de compressão do material e os desgastes elevados dos componentes da extrusora (Ribeiro *et al.*, 2003).

As principais vantagens da utilização da extrusão são o seu baixo custo e a possibilidade de produzir formatos diversos, bem como peças de comprimentos elevados. Tem como inconvenientes o fato de promover a orientação das partículas e de necessitar de uma operação de remoção do ligante utilizado, na cerâmica tradicional, a água (Degarmo *et al.*, 2003).

Já a prensagem é uma técnica de conformação amplamente utilizada pela indústria cerâmica devido as suas características específicas como elevada produtividade e facilidade de automação. O processo de conformação é baseado na compactação de uma massa, contida no interior de uma matriz rígida ou molde flexível através de aplicação de pressão uniaxial ou isostática (Albero, 2000).

### 2.4.3 Secagem

A secagem é uma etapa bastante delicada e complexa no processo de fabricação de cerâmica vermelha. É comum nesta etapa ocorrerem defeitos de secagem nas peças e que são perceptíveis somente após queima. A compreensão dos mecanismos envolvidos na secagem permite, por exemplo, uma melhor compreensão dos defeitos e da forma de como evitá-los (Vieira *et al.*, 2003).

O objetivo da secagem é o de eliminar a água, utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica (Vieira *et al.*, 2003). Devido à complexidade de formas das peças, a etapa de conformação utiliza uma quantidade de água relativamente alta, entre 16 e 26% dependendo das matérias-primas utilizadas (Más, 2002). A eliminação de água ocorre por evaporação através do aporte de calor, mediante uma corrente de ar (Barba *et al.*, 1997).

A secagem pode ser realizada de duas formas: secagem natural ou secagem artificial. Na secagem natural as peças são dispostas em prateleiras, em galpões cobertos, e secas pelo ar ambiente. Em algumas indústrias estas prateleiras são próximas aos fornos, acelerando a secagem. Na secagem artificial as peças são colocadas em estufas que, geralmente, recuperam gases quentes dos fornos ou utilizam fonte própria de calor através de uma fornalha. A secagem em galpão é a mais utilizada pelas olarias. As perdas durante o processo de secagem giram em torno de 5%. Após a secagem, o produto deve ter resistência suficiente para possibilitar a sua manipulação, o acabamento e o transporte até a queima (Soares *et al.*, 2004).

A retração que as peças de cerâmica vermelha sofrem durante a etapa de secagem é um parâmetro de grande importância tecnológica. Durante a secagem são geradas tensões que podem levar ao aparecimento de defeitos que comprometem a qualidade das peças. A evolução da retração linear de secagem em função da perda de água de conformação é representada através da chamada curva de Bigot (Barba *et al.*, 1997 e Oller, 1981). A curva de Bigot é uma representação gráfica da percentagem de água de conformação em função da retração de secagem. O conhecimento desta curva auxilia no estabelecimento de um ciclo de secagem. Isto permite otimizar o tempo de forma que as peças não apresentem defeitos e, por outro lado, não permaneçam secando por tempos demasiadamente longos o que implicaria em aumento de custo.

#### 2.4.4 Queima

A etapa de queima é de fundamental importância e determinante na obtenção das propriedades tecnológicas desejadas no produto final, pois ocorre a transferência de energia térmica necessária para promover uma série de reações químicas e físicas como, por exemplo, decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização entre outras (Cargnin *et al.*, 2011). Estas reações dependem da composição química, mineralógica e granulométrica dos componentes da massa e do ciclo de queima estabelecido, ou seja, da temperatura, da taxa de aquecimento e de resfriamento, bem como do tempo de permanência na temperatura máxima.

No tratamento térmico, podem ocorrer mudanças iniciais devido à decomposição e transformações de fase em algumas das fases presentes. Ao aquecer compactados de pós-finos ocorrem três grandes alterações que são: aumento no tamanho de grão, mudança no formato dos poros e mudança no tamanho e quantidade de poros, normalmente, reduzem. Na maioria das cerâmicas ocorre a reação do estado sólido formando novas fases, transformações polimórficas, decomposição de compostos cristalinos formando novas fases e diversas outras mudanças de grande importância.

O consumo de energia para a produção de produtos cerâmicos em larga escala é muito alto e se tornou uma questão crítica, como consequência de uma maior preocupação ambiental, de modo que aspectos relacionados ao ciclo de queima estão sendo cada vez mais investigados (Michot *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, uma das inovações nas indústrias de materiais cerâmicos foi a introdução de altas taxas de aquecimento e de resfriamento, reduzindo de forma significativa o tempo de queima, sendo este um tema de projetos de pesquisas em universidades e centros de pesquisas em todo o mundo.

A queima rápida foi inserida no processamento de produtos do setor da cerâmica estrutural (blocos e telhas) em 1989 na Alemanha e em 1992 na Itália (Dondi *et al.*, 1999). No Brasil, existem poucas fábricas deste setor que aplicam ciclos de queima rápida, as quais utilizam fornos do tipo túnel. Os ciclos de queima são definidos de acordo com o tamanho dos fornos (Lee e Yeh, 2008). Esta tecnologia proporciona redução no tempo de queima, aumento da produtividade,

redução de custos e menor agressão ao meio ambiente, devido à diminuição da emissão de gases poluentes (Dutra *et al.*, 2009).

As argilas estão entre os mais complexos sistemas cerâmicos, devido ao comportamento dos minerais durante o aquecimento. No processo de queima, uma vez que as estruturas cristalinas dos argilominerais excederem seus limites de estabilidade, elas são parcialmente (ou completamente) destruídas, enquanto outras estão sendo simultaneamente formadas. A destruição da estrutura pré-existente não ocorre imediatamente, os processos são regidos pelo sistema termodinâmico e propriedades cinéticas (Santana *et al.*, 2014; Serra *et al.*, 2014; Noni *et al.*, 2011).

O comportamento de massas da cerâmica tradicional durante o aquecimento tem sido bastante estudado nos últimos anos (Saleiro e Holanda, 2012; Dutra *et al.*, 2009), mas ainda há muita controvérsia, pois é difícil descrever os mecanismos que atuam durante o aquecimento, devido a composição das argilas, tamanho das partículas (Li *et al.*, 2009), presença de pequenas quantidades de diferentes componentes (impurezas ou não), a variabilidade do grau de cristalinidade e as diferentes interações ou reações que ocorrem entre os constituintes (Lecomte-Nana *et al.*, 2011).

A busca por alternativas que gerem tecnológicas de baixo custo, que congreguem os anseios da população e as “necessidades” do setor produtivo, deve ser intensificada em virtude da elevada demanda de materiais cerâmicos, frente o significativo crescimento da construção civil. O que evidencia que há uma grande necessidade de desenvolvimento nesse setor industrial, não apenas por uma questão tecnológica e/ou econômica, mas também pela importância social.

#### Reações produzidas durante a queima

A queima provoca variações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da peça cerâmica, diferenciando-se de acordo com a matéria-prima utilizada na fabricação. Estas variações estão exemplificadas a seguir:

- Físicas e químicas: mudanças na estrutura química e cristalina, na porosidade, na cor, no tamanho (dilatação ou contração), aumenta a resistência a umidade e aumento da estabilidade a certos agentes químicos.
- Mecânicas: aumento da resistência à compressão, à tração e à abrasão.

As mudanças nas propriedades decorrem de reações químicas provocadas pelo aumento da temperatura da peça cerâmica. São estas reações: desidratação com perda de umidade, calcinação com reações que provocam perda de massa na forma de gases, transformando a estrutura cristalina e a composição química da peça, oxidação ligando elementos químicos presentes na peça com o oxigênio da atmosfera do forno, formação de silicatos e sinterização

Segundo Souza *et al.* (2003), essas reações químicas são identificadas a partir das curvas de ATD que demonstram o comportamento dos argilominerais quando aquecidos a uma determinada temperatura através de vales endotérmicos e exotérmicos. Para as argilas com predominância cauliniticas verifica-se a formação de três vales endotérmicos e um vale exotérmico.

O primeiro vale endotérmico entre 60-64°C está relacionado à remoção da água adsorvida da argila que é típica de materiais argilosos com partículas de caulinita. O segundo vale endotérmico entre 268-276°C está relacionado com a remoção de água da gibsitita, ou seja, desidratação do hidróxido de alumínio e uma transformação de fase de transição da alumina. Esta transição são fases metaestáveis. O terceiro vale endotérmico em torno de 449-503°C é mais elevado do que os outros. Este se deve principalmente à formação de metacaulinita, neste caso, a remoção de água quimicamente ligada a caulinita. Esta perda de água estrutural não modifica o aspecto morfológico das plaquetas de caulinitas pseudo-hexagonal, no entanto, esta nova fase é amorfa.

O vale exotérmico na faixa de 950-959°C está relacionado com a formação de novas fases cristalinas de alta temperatura, tais como a formação de mulita e espinélio após a destruição total da estrutura de metacaulinita (Chen *et al.*, 2004).

Em relação às peças cerâmicas com maiores dimensões como os blocos, por exemplo, mais lento deve ser o aquecimento e o resfriamento. Peças com seções mais finas podem ser queimadas mais rapidamente que aquelas de maior espessura. Massas com elevado teor de sílica devem ser submetidas a taxas de aquecimento e resfriamento bem controladas, principalmente, nos intervalos de temperatura onde ocorrem as transformações de fases, devido às variações de volume. Em temperaturas em torno de 573°C têm início as transformações físicas da sílica, sendo acompanhada de grande expansão no aquecimento e contração no resfriamento.

## 2.5 Microestrutura de materiais cerâmicos

As propriedades das peças cerâmicas são determinadas por aspectos microestruturais desenvolvidos durante a etapa de queima, destacando-se as fases presentes, a porosidade e tamanho dos grãos. As novas fases cristalinas são muitas vezes agrupadas como novos minerais (Serra *et al.*, 2013). O volume relativo das fases presentes pode ser determinado por diagramas de equilíbrio de fases.

Quando argilas são submetidas a temperaturas acima de 1000°C, normalmente, a microestrutura final contém cristais de mulita, grãos de quartzo e/ou cristobalita dispersos na matriz vítrea. Alguns trabalhos têm mostrado que a resistência mecânica de peças cerâmicas depende da presença de agulhas de mulita alongadas e das partículas de alta resistência envolvidas na matriz vítrea, pois estas atuam como inclusões, causando deflexão no caminho das trincas (Kamseu *et al.*, 2007; Tucci *et al.*, 2007).

A porosidade pode ser caracterizada pela sua fração volumétrica e seu tamanho, forma e distribuição comparada com outras fases. A quantidade de poros pode variar de zero a até 90% do volume total. Muitas propriedades variam muito com a forma e distribuição dos poros (Sereda, 2002). Antes da queima praticamente todos os poros presentes são poros abertos, durante a queima a fração de poros diminui e, portanto, alguns poros abertos são eliminados diretamente e muitos são transformados em poros fechados.

O tamanho de grão pode afetar as propriedades, normalmente, cerâmicas feitas de grãos policristalinos finos são mecanicamente mais fortes que aquelas formadas por grãos grosseiros.

A microestrutura dos materiais cristalinos também é constituída de defeitos como: trincas, contornos de grãos, contornos de subgrãos, falhas de empilhamento e inclusões. O conhecimento da estrutura, composição, quantidade, tamanho, morfologia, relações de orientação e distribuição dos defeitos auxiliam a previsão de algumas propriedades dos materiais (Padilha e Ambrósio, 1985).

O estudo da microestrutura dos materiais envolve a caracterização química, identificação de fases e descrição de principais características geométricas. As técnicas de análise microestrutural apresentam como ideia central o princípio básico de que a microestrutura é um fator determinante nas propriedades dos materiais e, portanto, é necessário obter informações qualitativas e quantitativas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas argilas fornecidas por uma indústria de cerâmica vermelha do Estado de Pernambuco, identificadas por A e B, e uma massa preparada fornecida por uma indústria de cerâmica vermelha do Estado da Paraíba, denominada por Z.

#### 3.2 Metodologia

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa consistiu nas etapas mostradas e descritas no Fluxograma da Figura 4.

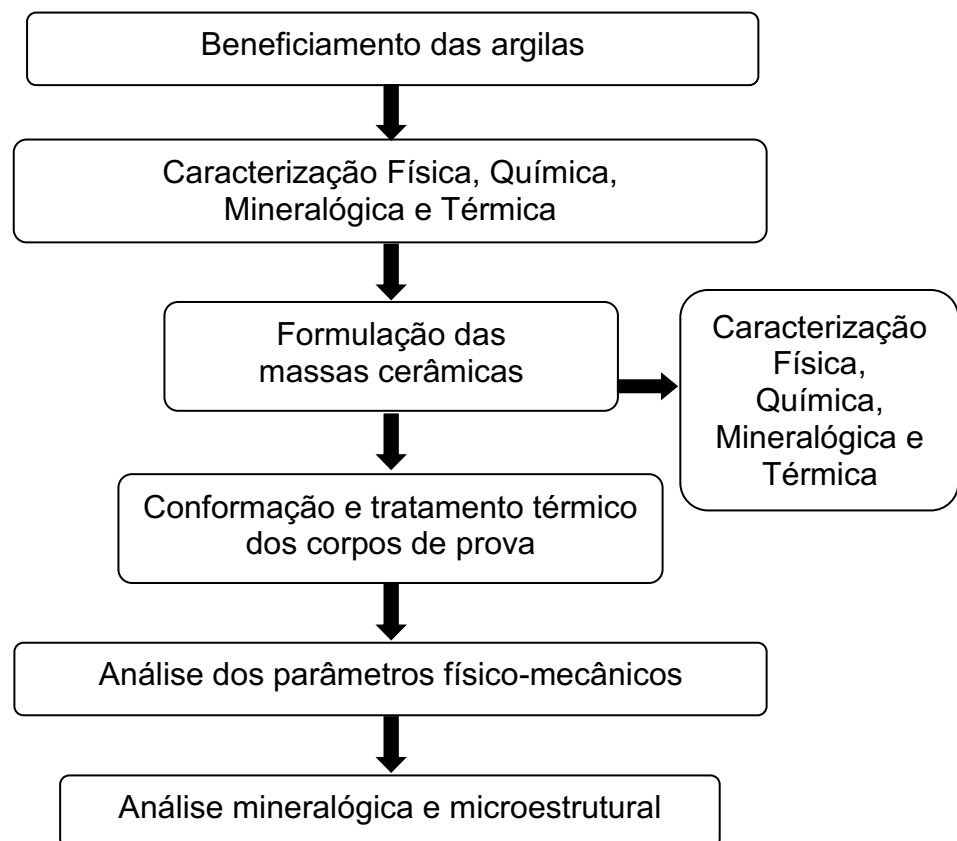


Figura 4 – Fluxograma geral das etapas do trabalho.



Todas as etapas, desde o beneficiamento das matérias-primas até as caracterizações após a etapa de queima, foram realizadas nas dependências dos laboratórios pertencentes a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

A coleta e a preparação das amostras de argilas naturais e da massa preparada foram realizadas seguindo a metodologia descrita por Souza Santos (1992). Na primeira etapa do trabalho as amostras foram secas, desagregadas em triturador e moinho tipo martelo, e em seguida submetidas a peneiramento em peneiras ABNT N° 200 (abertura 0,074 mm), ABNT N° 100 (abertura 0,15 mm) e ABNT N° 80 (abertura 0,177 mm).

### 3.2.1 Caracterização das amostras

As amostras foram submetidas a ensaios de caracterização física através das técnicas de análise granulométrica e avaliação das características de plasticidade, bem como através das técnicas de análises química, mineralógica e térmica.

Para a realização das análises granulométricas, as amostras foram passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm). Para defloculação das amostras foi utilizado o hexametáfosfato de sódio como agente dispersante, e as mesmas foram dispersas em água destilada com ultra-som durante 5 minutos; em seguida, foram analisadas em uma fase líquida, associadas com um processo de medida a laser, em um equipamento da marca CILAS, modelo 1064LD. A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração a laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas.

O índice de plasticidade foi determinado pelo método Casagrande. Após secagem, as amostras foram passadas em peneira ABNT N° 80 (0,177 mm) e em seguida foram determinados o limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) pelo ensaio de Casagrande, segundo recomendações técnicas da ABNT NBR 6459 e NBR 7180 (1984).

Para determinação da composição química, as amostras foram secas a 110°C em estufa por 24 horas, passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm) e

submetidas a análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo EDX-720.

As análises mineralógicas por difração de raios X das amostras na forma de pó, passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm), foram realizadas em um difratômetro XRD – 6000 da SHIMADZU, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de  $0,02^\circ$ , tempo de contagem de 0,6 s e varredura de 5 a  $60^\circ$ .

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) são úteis em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas. As análises térmicas supracitadas foram realizadas com o auxílio do equipamento de análise térmica modelo DTG-60H da SHIMADZU, com razão de aquecimento de  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , numa faixa de temperatura de 25 a  $1.000^\circ\text{C}$ , e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado.

### 3.2.2 Massas cerâmicas

Na segunda etapa do trabalho, foram analisadas duas massas com a mistura das argilas A e B. As massas X e Y foram formuladas com 50% da argila A e 50% da argila B, sendo que, na formulação X a argila A utilizada foi peneirada em peneira ABNT N° 80 e a argila B em peneira ABNT N° 100, enquanto que na formulação Y a argila A utilizada foi peneirada em peneira ABNT N° 100 e a argila B em peneira ABNT N° 80. Além das massas X e Y, também foi analisada uma massa fornecida por uma empresa que produz blocos cerâmicos, essa foi denominada Z.

As massas X, Y e Z foram submetidas à caracterização física através das técnicas de análise granulométrica e avaliação das características de plasticidade, bem como através das técnicas de análise química, análise mineralógica e análise térmica.

### 3.2.3 Conformação e tratamento térmico dos corpos de prova

Para confecção dos corpos de prova foram utilizados os processos de prensagem e extrusão.

Para a conformação por prensagem foram adicionados 8% de água as composições com o objetivo de manter constante o teor de umidade das amostras, as quais foram vedadas em sacos plásticos por um período mínimo de 24 horas, para uma melhor distribuição da umidade, e em seguida foram levadas ao moinho de bolas por 24 horas para melhorar a homogeneização. Em conformidade com a metodologia proposta por Souza Santos (1992), foram confeccionados corpos de prova retangulares, nas dimensões 5,0 cm x 1,5 cm x 0,5 cm, aplicando-se na pré-prensagem 13,33 MPa por 10 segundos e na prensagem 20 MPa por 20 segundos, em uma prensa da marca Servitech, modelo CT-335.

Para a conformação dos corpos de prova por extrusão acrescentou-se aproximadamente 25% de água as massas. Logo após, transferiu-se as massas umidificadas para sacos plásticos onde permaneceram por 48 horas. Posteriormente, foram extrudados corpos de prova retangulares, nas dimensões 5,0 cm x 1,5 cm x 0,5 cm, para cada uma das massas, utilizando uma extrusora de laboratório da marca Verdés.

Na etapa seguinte, todos os corpos de prova foram pesados, tiveram as medidas dimensionais aferidas e, posteriormente, submetidos a secagem em estufa da marca MED CLAVE a 110°C durante um período de 24 horas, visando à eliminação da água de moldagem. Em seguida, foram submetidos a queima em um forno elétrico de laboratório da marca INTI Equipamentos Termoelétricos nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, em atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de 5°C/min, a partir da temperatura ambiente (~30°C), até a temperatura máxima, a qual foi mantida em diferentes patamares, ou seja, 60 e 180 minutos, completando, assim, os ciclos de queima, conforme os programas de aquecimento ilustrados na Figura 5. O resfriamento ocorreu no próprio forno até a temperatura ambiente.

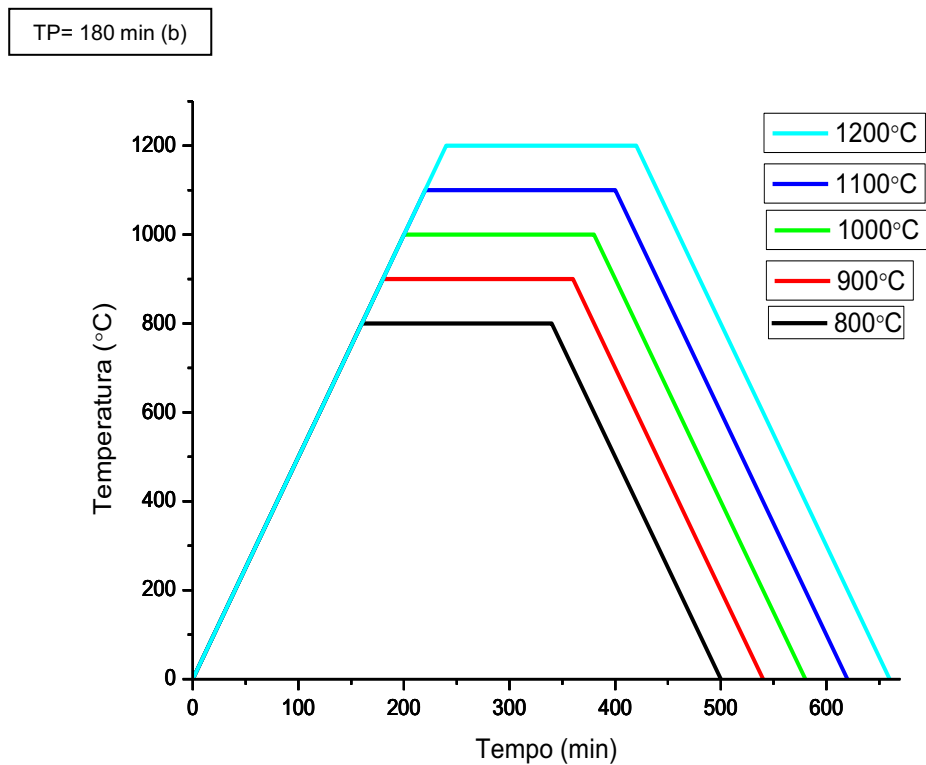
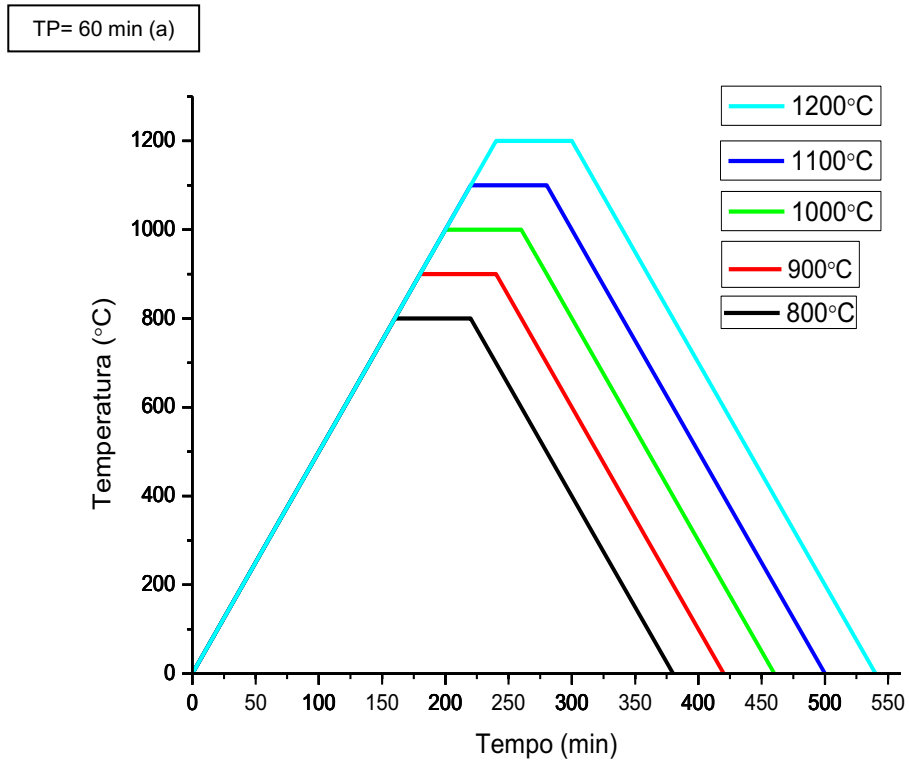


Figura 5 – Programas de aquecimento dos corpos de prova submetidos a queima a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.

### 3.2.4 Caracterizações após a queima

#### Cor dos corpos de prova

Após cada ciclo de queima foi realizado uma avaliação da variação da cor dos corpos de prova, procurando correlacionar com a composição química e as possíveis reações químicas ocorridas durante o aquecimento.

#### Propriedades tecnológicas

Após a queima nas temperaturas citadas, os corpos de prova foram submetidos à determinação das propriedades tecnológicas. Foram analisadas as seguintes propriedades: perda de massa ao fogo (PF), retração linear de queima (RL), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e resistência mecânica à flexão (RF).

Todas as propriedades determinadas neste trabalho irão referir-se à média aritmética dos resultados dos ensaios realizados com os corpos de prova das massas, apresentando um dado estatístico no mínimo apreciável.

#### Perda de massa ao fogo (PF)

Calculada pela Equação 1, a perda de massa ao fogo (PF) quantifica quanto de massa que o material perde em relação ao aumento de temperatura de sinterização. Foi utilizada uma balança analítica da marca MARTE – AS2000C, com capacidade de 2000 g e precisão de 0,01 g, para pesagem dos corpos de prova secos a 110°C e submetidos a queima.

$$PF(\%) = \frac{(M_s - M_q)}{M_q} \times 100 \quad (1)$$

Onde: PF é a perda de massa ao fogo (%)

Ms é a massa do corpo de prova seco (g)

Mq é a massa do corpo de prova queimado (g)

### Retração linear de queima (RL)

A retração linear de queima (RL) é obtida com base na variação dimensional linear dos corpos de prova sinterizados. As medidas de comprimento dos corpos de prova após secagem a 110°C e após a etapa de queima foram aferidas com o uso de um paquímetro digital DIGIMESS 100.176BL PLUS, com precisão de 0,01 mm, e a retração linear de queima foi calculada através da Equação 2.

$$RLq(\%) = \frac{(C_s - C_q)}{C_q} \times 100 \quad (2)$$

Onde: RLq é a retração linear de queima (%)

Cs é o comprimento do corpo de prova após secagem (cm)

Cq é o comprimento do corpo de prova após queima (cm)

### Absorção de água (AA)

A absorção de água é o valor em percentagem (%) da massa de água absorvida pelo corpo de prova após a queima. Para determinação desta propriedade, foi adotado o seguinte procedimento: os corpos de prova foram pesados após a saída do forno em balança analítica e em seguida submersos em recipientes com água destilada por 24 horas; passado esse tempo, foram retirados dos recipientes, sendo efetuada a remoção do excesso de água superficial e a imediata pesagem dos referidos corpos de prova para verificação de suas novas massas. A capacidade de absorção de água foi calculada segundo a Equação 3.

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_q)}{M_q} \times 100 \quad (3)$$

Onde: AA é a absorção de água (%)

Mu é a massa do corpo de prova úmido (g)

Mq é a massa do corpo de prova queimado (g)

### Porosidade aparente (PA)

O cálculo da porosidade aparente (PA) fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a queima, dos corpos de prova em relação ao seu volume total. Foi avaliada através do método de Arquimedes utilizando-se como fluido de imersão a água na temperatura ambiente segundo a Equação 4.

$$PA(\%) = \frac{(M_u - M_q)}{(M_u - M_i)} \times 100 \quad (4)$$

Onde: PA é a porosidade aparente (%)

M<sub>u</sub> é a massa do corpo de prova úmido (g)

M<sub>q</sub> é a massa do corpo de prova queimado (g)

M<sub>i</sub> é a massa do corpo de prova imerso em água (g)

### Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é definida como a relação entre a massa de uma amostra e a soma dos volumes ocupados pelas partículas e pelos poros, a qual foi determinada pela Equação 5.

$$MEA \left( \frac{g}{cm^3} \right) = \frac{M_q}{(M_u - M_i)} \quad (5)$$

Onde: MEA é a massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>)

M<sub>u</sub> é a massa do corpo de prova úmido (g)

M<sub>q</sub> é a massa do corpo de prova queimado (g)

M<sub>i</sub> é a massa do corpo de prova imerso em água (g)

### Resistência mecânica à flexão (RF)

A resistência mecânica à flexão (RF) dos corpos de prova, calculada de acordo com a Equação 6, foi determinada pela tensão de ruptura à flexão, esta pelo método de três pontos, utilizando-se a máquina universal de ensaios mecânicos, modelo DL10.000 da marca EMIC, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min.

$$RF \left( \frac{Kgf}{cm^2} \right) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (6)$$

Onde: RF é a resistência mecânica à flexão (kgf/cm<sup>2</sup>)

P é a carga atingida no momento da ruptura (kgf)

L é a distância entre os apoios do corpo de prova (cm)

b é a largura do corpo de prova no local da ruptura (cm)

h é a altura do corpo de prova no local da ruptura (cm)

#### Caracterização mineralógica e microestrutural das peças

Para a realização dos ensaios de análise mineralógica, por difração de raios X, dos pós sinterizados e obtidos a partir das massas X, Y e Z foi utilizado o mesmo equipamento e parâmetros citados inicialmente na caracterização das argilas. As amostras foram provenientes dos corpos de prova queimados, triturados e passados em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm).

A caracterização morfológica da superfície de fratura dos corpos de prova queimados e submetidos ao ensaio de resistência mecânica à flexão em três pontos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (modelo SSX-550 da SHIMADZU), com 500x de ampliação. As amostras foram inicialmente metalizadas com ouro e, posteriormente, tiveram as superfícies de fratura analisadas.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das argilas

Análise granulométrica e avaliação da plasticidade

A Tabela 2 apresenta os dados de distribuição de tamanho de partículas representada pelas frações acumuladas em D10, D50, D90 e pelo diâmetro médio de partículas ( $D_M$ ) das argilas analisadas.

De acordo com os dados apresentados, verifica-se que a argila A apresentou uma distribuição granulométrica diferenciada para todos os diâmetros considerados, apresentando maior diâmetro médio de partículas. A distribuição granulométrica de uma massa cerâmica interfere significativamente sobre a plasticidade, preenchimento do molde, estabilidade dimensional e sobre os pontos de contato entre as partículas que, conseqüentemente, irão interferir sobre as reações que ocorrerá durante a etapa de queima.

Tabela 2 – Distribuição de tamanho de partículas das argilas A e B nas frações acumuladas em D10, D50, D90 e o diâmetro médio de partículas ( $D_M$ ).

<b>Fração acumulada (%) / Matéria prima</b>	<b>Diâmetro a 10% (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro a 50% (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro a 90% (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Argila A</b>	2,50	20,31	51,54	23,97
<b>Argila B</b>	1,71	15,64	45,89	20,25

A Tabela 3 apresenta, respectivamente, os dados de distribuição granulométrica por tamanho de partículas e os limites de Atterberg das argilas, determinados através do método de Casagrande.

Analisando os dados apresentados, observa-se que as amostras apresentaram fração argila abaixo do mínimo indicado pelo diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchiades, 1997) para massas cerâmicas, que é de 15%, visando a confecção de produtos da cerâmica vermelha, no entanto, a argila B apresentou percentuais de partículas médias e grossas dentro do desejado. É comum considerar a fração acumulada, da massa da cerâmica tradicional, da faixa

granulométrica com dimensão inferior a 2  $\mu\text{m}$ , como sendo da argila, a fração silte, entre 2 e 20  $\mu\text{m}$ , e a fração areia, teria as partículas com diâmetros superiores a 20  $\mu\text{m}$ . A fração argila está relacionada, sobretudo, aos minerais argilosos, que são os responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade do sistema argila + água. Em trabalhos realizados por Jordán *et al.* (2014) e Eliche-Quesada *et al.* (2011) com argilas utilizadas para fabricação de produtos da cerâmica vermelha, também foi observado que as composições não se ajustavam adequadamente nas regiões delimitadas no diagrama de Winkler.

Tabela 3 – Distribuição granulométrica por tamanho de partículas e o Índice de Plasticidade das argilas A e B.

Matéria prima	Fração acumulada (%)			Limites de Atterberg (%)		
	< 2 $\mu\text{m}$	2 a 20 $\mu\text{m}$	> 20 $\mu\text{m}$	L.L.	L.P.	I.P.
<b>Argila A</b>	7,92	41,54	50,54	37,40	21,50	15,90
<b>Argila B</b>	11,46	46,10	42,44	34,80	17,80	17,00

Sendo: L.L.: Limite de Liquidez; L.P.: Limite de Plasticidade; I.P.: Índice de Plasticidade.

Comparando os resultados com os de argilas investigadas por Zaied *et al.* (2015) e Macedo *et al.* (2008) verifica-se que os valores para o índice de plasticidade apresentados na Tabela 3 pelas argilas A e B estão dentro do intervalo observado para cerâmica vermelha, que é de 10 a 30%, podendo ser classificadas como altamente plásticas ( $IP > 15$ ).

A plasticidade depende da presença de fração argilosa e é também influenciada pela morfologia das partículas, composição química e mineralógica. A argila B apresentou maior plasticidade, o que está de acordo com os dados apresentados, pois esta apresentou granulometria mais fina, o que, provavelmente, está relacionado com uma maior quantidade de material plástico.

Os parâmetros de plasticidade das argilas estudadas apresentados na Tabela 3 e traçados na Carta de Plasticidade de Casagrande da Figura 6 indicam que as argilas A e B pertencem às argilas ilíticas. Comparadas às argilas caulínicas, as argilas ilíticas apresentam plasticidade elevadas, secam com mais facilidade e apresentam uma resistência a seco maior.

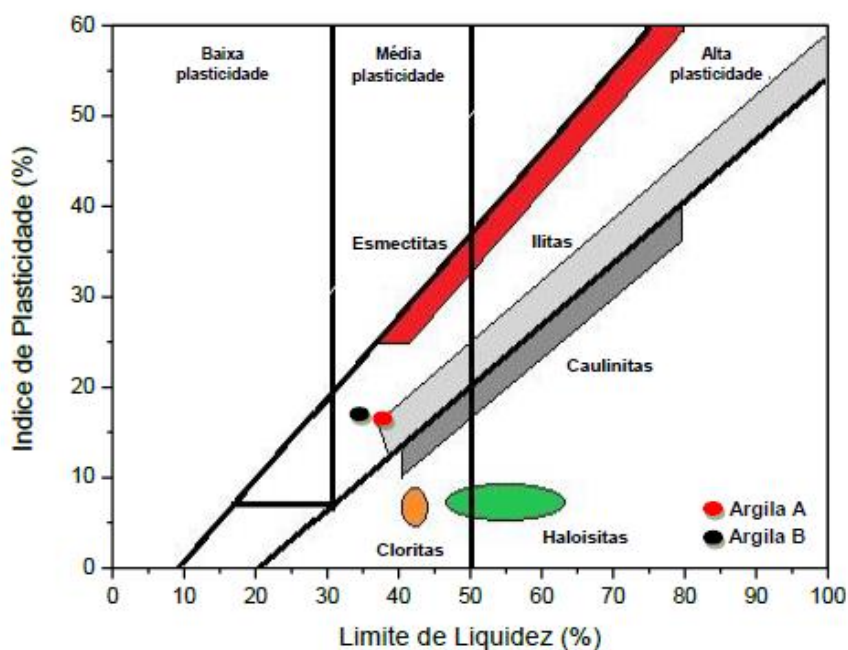


Figura 6 – Posição das argilas A e B na Carta de Plasticidade de Casagrande (Holtz e Kovacs, 1981).

As argilas ilíticas apresentam estrutura cristalina similar à das micas, é deficiente em álcalis, comparativamente com a muscovita, composta por argilominerais do grupo da illita que engloba variedades micáceas constituídas por silicatos hidratados de alumínio, ferro, potássio e magnésio. É intermediária entre as cauliniticas e as esmectíticas.

#### Análise química

O resultado da composição química, em forma de óxidos, das argilas encontra-se na Tabela 4. Observa-se que as argilas apresentaram composição típica de argilas da cerâmica tradicional, com predominância do óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) variando de 6,21 a 6,87%, o qual é responsável pela cor avermelhada dos produtos após a etapa de queima. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que também age como fundente baixando o ponto de fusão da massa, favorecendo a formação da fase vítrea no interior das peças cerâmicas. Em estudos realizados por Bennour *et al.* (2015) (a), Jordán *et al.* (2014) e Nzeukou *et al.* (2013), utilizando argilas para cerâmica vermelha, também foram observados a presença de todos os óxidos presentes nas argilas A e B.

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) está relacionada com os silicatos (argilominerais, micas e feldspatos) e à sílica livre (quartzo). O maior teor de sílica livre diminui a plasticidade da massa, melhora a permeabilidade e a estabilidade dimensional das peças cerâmicas. Com relação aos teores de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a qual está relacionada com a proporção de mineral argiloso e do feldspato, verifica-se que as argilas A e B apresentaram valores bem próximos. A argila A apresentou menor teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), provavelmente, possui maior percentual de minerais argilosos.

Tabela 4 – Composição química das argilas A e B.

Óxidos	Matérias-primas	
	Argila A (%)	Argila B (%)
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	44,21	47,12
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	32,57	30,68
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	6,87	6,21
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	1,63	2,21
<b><math>\text{MgO}</math></b>	1,01	1,01
<b><math>\text{CaO}</math></b>	---	0,30
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	0,91	0,95
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	---	---
<b>Outros óxidos</b>	0,20	0,27
<b>PF*</b>	12,60	11,25
<b>Total</b>	100	100

Sendo: PF\* – Perda ao fogo, determinada com a queima a  $1000^\circ\text{C}$ , após secagem a  $110^\circ\text{C}$ .

Quanto aos óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e alcalino terrosos ( $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ ), os quais são óxidos fundentes e importantes para formação da fase vítrea durante a queima, pode-se observar que as argilas contêm elevados teores, o que é um indicativo de que há uma concentração razoável de feldspatos nas matérias primas. Há de se destacar que não foi detectado a presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  em nenhuma das argilas.

A perda ao fogo apresentada pelas argilas é característica da presença de água livre, adsorvida e de constituição das matérias primas, como também da oxidação da matéria orgânica. Comparando com os resultados do trabalho realizado

por Bennour *et al.* (2015) (a), verificou-se similaridade com os valores apresentados pelas matérias-primas analisadas neste trabalho.

### Análise mineralógica

As composições mineralógicas por difração de raios X das argilas estudadas são discutidas a partir dos espectros de DRX da Figura 7.

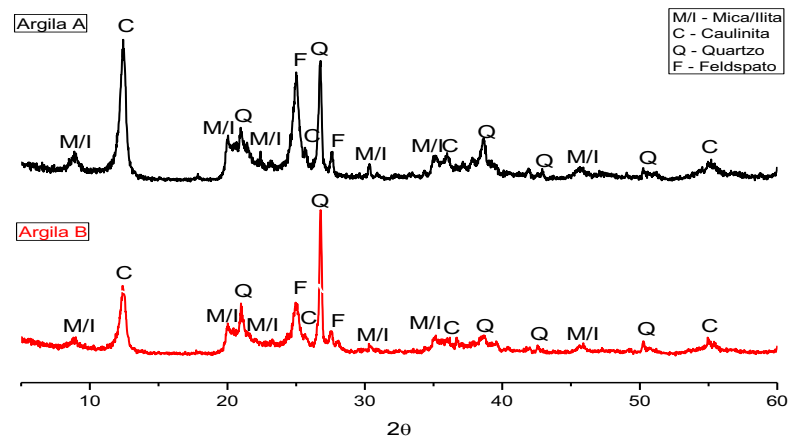


Figura 7 – Espectros de DRX das argilas A e B.

Os espectros de DRX das argilas A e B apresentaram basicamente picos característicos das seguintes fases cristalinas: caulinita (JCPDS 14-0164), mica/ilita (JCPDS 83-1808), quartzo (JCPDS 46-1045) e feldspato (JCPDS 89-8575). A presença de caulinita é caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,07 e 3,56 Å; o quartzo é caracterizado por 4,22 e 3,32 Å; a mica/ilita por 9,93 Å e o feldspato pelas distâncias interplanares de 4,29 e 3,26 Å. Observa-se que os picos de maior intensidade estão associados ao quartzo, bem como são detectados picos de baixa intensidade associados à caulinita.

Comparando os espectros de DRX das argilas estudadas com os apresentados em trabalhos realizados por Nkayema *et al.* (2016) e Phonphuak *et al.* (2016), os autores também observaram que as argilas por eles analisadas apresentaram basicamente os mesmos picos característicos das fases cristalinas supracitadas.

Entre as fases cristalinas presentes nas argilas, destaca-se a caulinita, a qual é um aluminossilicato que faz parte da composição de massas da cerâmica

tradicional e é responsável pela plasticidade da massa e resistência mecânica das peças conformadas. O feldspato e o quartzo são materiais não plásticos e atuam como desplastificantes. De acordo com Cavalcante *et al.* (2008) e Zauberas e Riella (2001), a presença do quartzo fornece estabilidade garantindo, assim, uma melhor secagem e a liberação de gases durante a queima, bem como minimizando a retração e desempenhando um importante papel na microestrutura da peça cerâmica.

### Análise térmica

A Figura 8 apresenta as curvas simultâneas das análises termogravimétrica e térmica diferencial das argilas A e B.

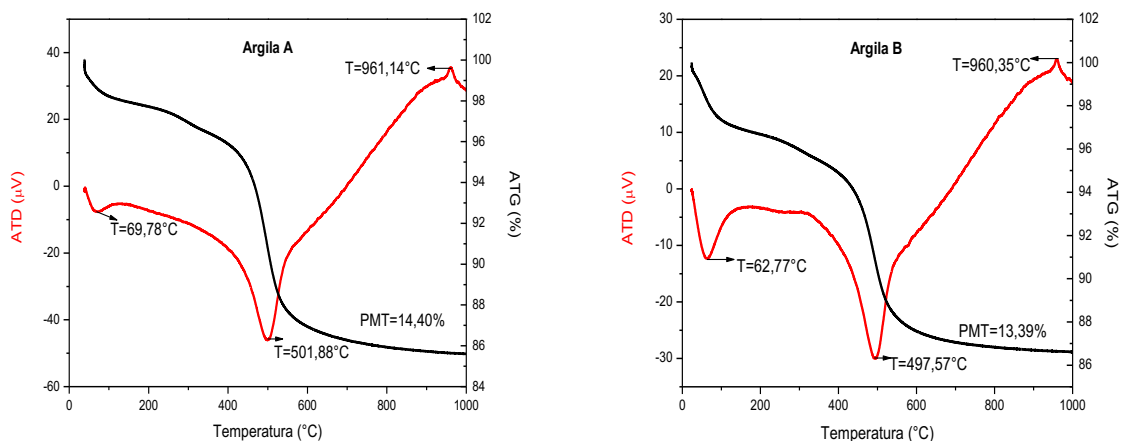


Figura 8 – ATG e ATD das argilas A e B.

A análise termogravimétrica revela que a perda de massa ficou entre 13,39 e 14,40% para queima até aproximadamente 1.000°C. Esta perda de massa está associada a perda de água livre e adsorvida, perda de água de hidroxilas dos argilominerais e oxidação da matéria orgânica, influenciando na porosidade da cerâmica após queima, conforme demonstrado por Vieira *et al.* (2009).

Analisando as curvas de ATD, pode-se observar picos endotérmicos em aproximadamente 65°C, característico da presença de água livre e adsorvida, em torno de 500°C correspondente a desidroxilação, bem como banda exotérmica entre 140 e 390°C correspondente à oxidação da matéria orgânica, além de pico exotérmico à 960°C, correspondente à nucleação de mulita.

Observa-se que as curvas de análise termogravimétrica e da análise térmica diferencial das argilas estão de acordo com os termogramas apresentados em trabalhos realizados por Dondi *et al.* (2014), Nzeukou *et al.* (2013) e Macedo *et al.* (2008), os quais utilizaram em seus estudos argilas para cerâmica vermelha, sendo observado muitas similaridades com as analisadas neste trabalho.

## 4.2 Caracterização das massas

### Análise granulométrica e avaliação da plasticidade

Na Tabela 5 estão apresentados, respectivamente, os dados de distribuição granulométrica por tamanho de partículas e os limites de Atterberg das massas X, Y e Z, determinados através do método de Casagrande.

Tabela 5 – Distribuição granulométrica por tamanho de partículas e o Índice de Plasticidade das massas X, Y e Z.

Massas	Fração acumulada (%)			Limites de Atterberg (%)		
	< 2 $\mu$ m	2 a 20 $\mu$ m	> 20 $\mu$ m	L.L.	L.P.	I.P.
<b>Massa X</b>	16,05	53,24	30,71	36,65	18,86	17,79
<b>Massa Y</b>	8,49	42,89	48,62	37,80	20,82	16,98
<b>Massa Z</b>	11,49	46,61	41,90	31,20	15,08	16,12

Sendo: L.L.: Limite de Liquidez; L.P.: Limite de Plasticidade; I.P.: Índice de Plasticidade.

Analisando a Tabela 5, observa-se que a massa X apresentou composição granulométrica que está de acordo com o diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchiades, 1997), cujos percentuais de partículas finas, médias e grossas estão dentro da faixa ideal para a produção de tijolos maciços. Já com relação às massas Y e Z, estas apresentaram fração argila abaixo do mínimo indicado para massas visando a fabricação de produtos da cerâmica vermelha, inclusive para a produção de tijolos maciços, mesmo apresentando percentuais de partículas médias e grossas dentro da faixa ideal para a fabricação dos referidos produtos e de blocos.

Jordán *et al.* (2014) e Eliche-Quesada *et al.* (2011) utilizaram em seus estudos massas destinadas a fabricação de produtos da cerâmica vermelha, cujas composições apresentavam distribuição granulométrica que se ajustavam e que não

se ajustavam dentro das regiões delimitadas no diagrama de Winkler para fabricação de blocos e telhas.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5, verifica-se que as massas podem ser classificadas como altamente plásticas ( $IP > 15$ ). Observa-se ainda que a massa X com maior fração argila apresentou maior plasticidade. Comparando com trabalhos realizados por Zaiid *et al.* (2015) e Macedo *et al.* (2008), observa-se que as massas X, Y e Z apresentaram parâmetros de trabalhabilidade que as possibilitam ser conformadas tanto por prensagem quanto por extrusão.

Os parâmetros de plasticidade das massas estudadas, apresentados na Tabela 5 e traçados na Carta de Plasticidade de Casagrande da Figura 9, indicam que as massas X, Y e Z são predominantemente ilíticas. Massas com características de argilas ilíticas apresentam plasticidade de média a alta, tenderão a apresentar uma maior facilidade de secagem, além de apresentar uma boa resistência após a realização da queima, tendo como fator contribuinte a presença de potássio em sua composição.

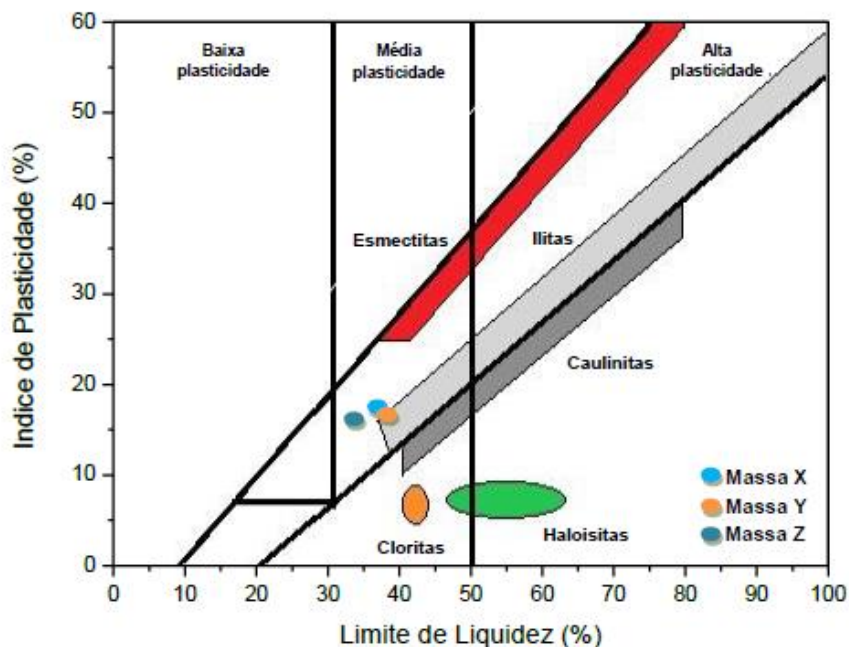


Figura 9 – Posição das massas X, Y e Z na Carta de Plasticidade de Casagrande (Holtz e Kovacs, 1981).

Os dados da composição granulométrica das massas X, Y e Z foram inseridos no diagrama de Winckler (Figura10).



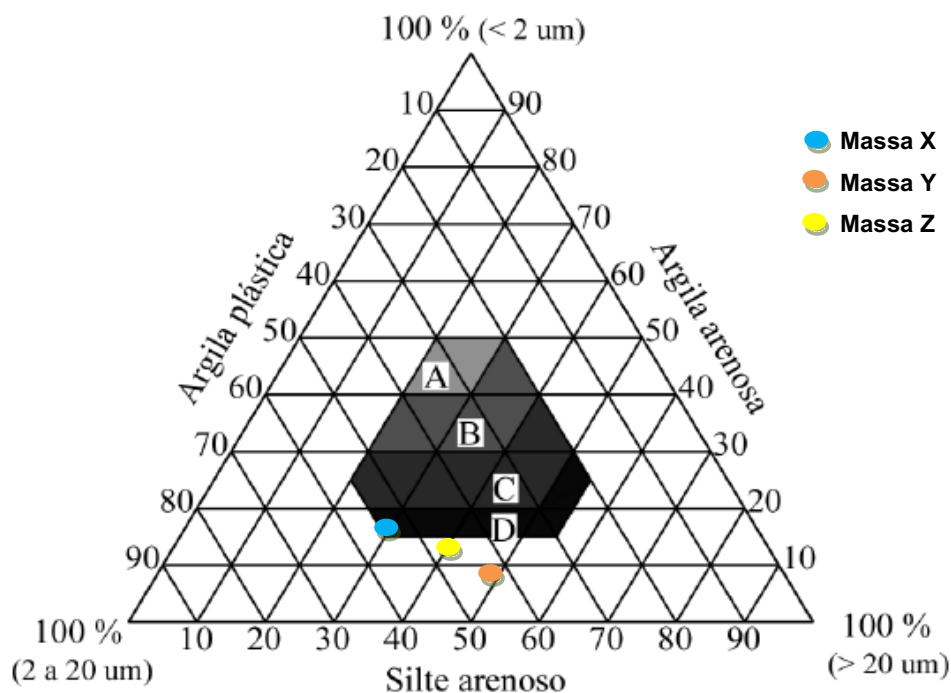


Figura 10 – Diagrama de Winckler (composição granulométrica das massas X, Y e Z).

Pode-se verificar que a massa X ficou inserida dentro da região em que a composição granulométrica é adequada para a produção de tijolos maciços, ao tempo em que as demais amostras não se inseriram dentro das regiões do diagrama de Winckler com as faixas granulométricas estabelecidas para os produtos da cerâmica vermelha.

#### Análise química

Os resultados da composição química, em forma de óxidos, das massas X, Y e Z encontram-se na Tabela 6. Observa-se uma composição típica de massa para cerâmica vermelha, com predominância de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , variando de 5,15 a 8,12%, o qual é responsável pela cor avermelhada dos produtos após a etapa de queima. Em estudos realizados por Maillard *et al.* (2014) e Nzeukou *et al.* (2013), que analisaram massas para cerâmica vermelha, também foram observados teores de óxidos bem próximos aos presentes nas massas X, Y e Z.

Com relação aos teores de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a qual estar relacionada com a proporção de mineral argiloso e do feldspato, verifica-se que as massas X e Y apresentaram valores bem próximos. A massa Z apresentou a menor razão

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , o que sugere que a referida massa apresenta uma maior quantidade de sílica livre

Tabela 6 – Composição química das massas X, Y e Z.

Óxidos	Massas		
	Massa X (%)	Massa Y (%)	Massa Z (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,15	47,06	44,15
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	32,06	33,00	24,33
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,49	5,15	8,12
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,86	1,51	3,58
<b>MgO</b>	1,05	0,92	2,35
<b>CaO</b>	0,21	0,05	1,34
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,67	0,65	0,99
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	---	---	---
<b>Outros óxidos</b>	0,81	0,28	2,12
<b>PF*</b>	11,70	11,38	13,02
<b>Total</b>	100	100	100

Sendo: PF\* – Perda ao fogo, determinada com a queima a 1000°C, após secagem a 110°C.

Pode-se observar que as massas X, Y e Z contêm elevados teores de óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e alcalino terrosos ( $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ ), o que é um indicativo de que há uma concentração razoável de feldspatos nelas. Há de se destacar que não foi detectado a presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  em nenhuma delas.

Em trabalhos realizados por Coletti *et al.* (2016), Nzeukou *et al.* (2013), Hongtao *et al.* (2012), Mustafi *et al.* (2011) e Jordan *et al.* (2008) utilizando argilas para cerâmica vermelha, as peças conformadas com as massas com maiores quantidades de óxidos fundentes apresentaram maior densificação e, conseqüentemente, maior resistência mecânica.

A perda ao fogo apresentada pelas massas é característica da presença de água livre, adsorvida e de constituição das matérias primas, como também da oxidação da matéria orgânica. Comparando com os resultados do trabalho realizado por Bennour *et al.* (2015) (a), verificou-se similaridade com os valores apresentados pelas massas analisadas neste trabalho.

## Análise mineralógica

As composições mineralógicas por difração de raios X das massas X, Y e Z são discutidas a partir dos espectros de DRX da Figura 11.

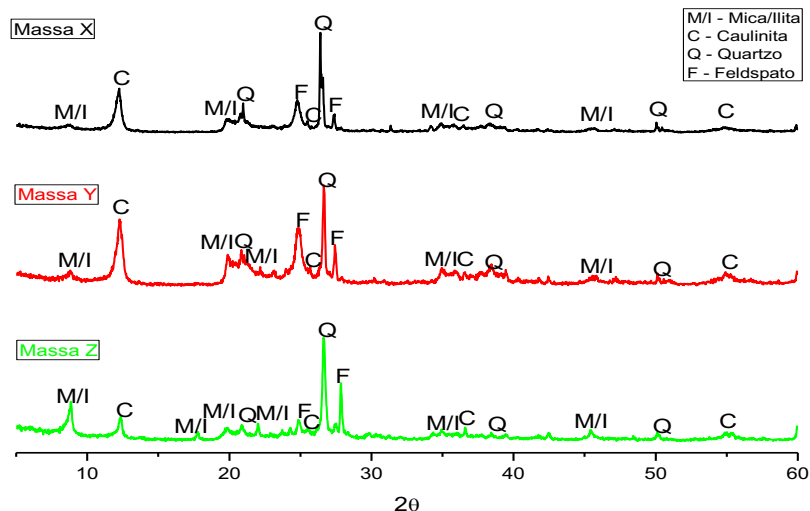


Figura 11 – Espectros de DRX das massas X, Y e Z.

Os espectros de DRX das massas analisadas apresentaram basicamente picos característicos das seguintes fases cristalinas: caulinita (JCPDS 14-0164), mica/ilita (JCPDS 83-1808), quartzo (JCPDS 46-1045) e feldspato (JCPDS 89-8575). A presença de caulinita é caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,07 e 3,56 Å; o quartzo é caracterizado por 4,22 e 3,32 Å; a mica/ilita por 9,93 Å e o feldspato pelas distâncias interplanares de 4,29 e 3,26 Å. Observa-se que os picos de maior intensidade estão associados ao quartzo, bem como são detectados picos de baixa intensidade associados à caulinita. Comparando os espectros de DRX das massas estudadas com os apresentados em trabalhos realizados por Bennour *et al.* (2015) (b) e Dondi *et al.* (2014), os autores também observaram que as massas por eles analisadas apresentaram basicamente os mesmos picos característicos das fases cristalinas supracitadas.

## Análise térmica

A Figura 12 apresenta as curvas simultâneas das análises termogravimétrica e térmica diferencial das massas X, Y e Z.

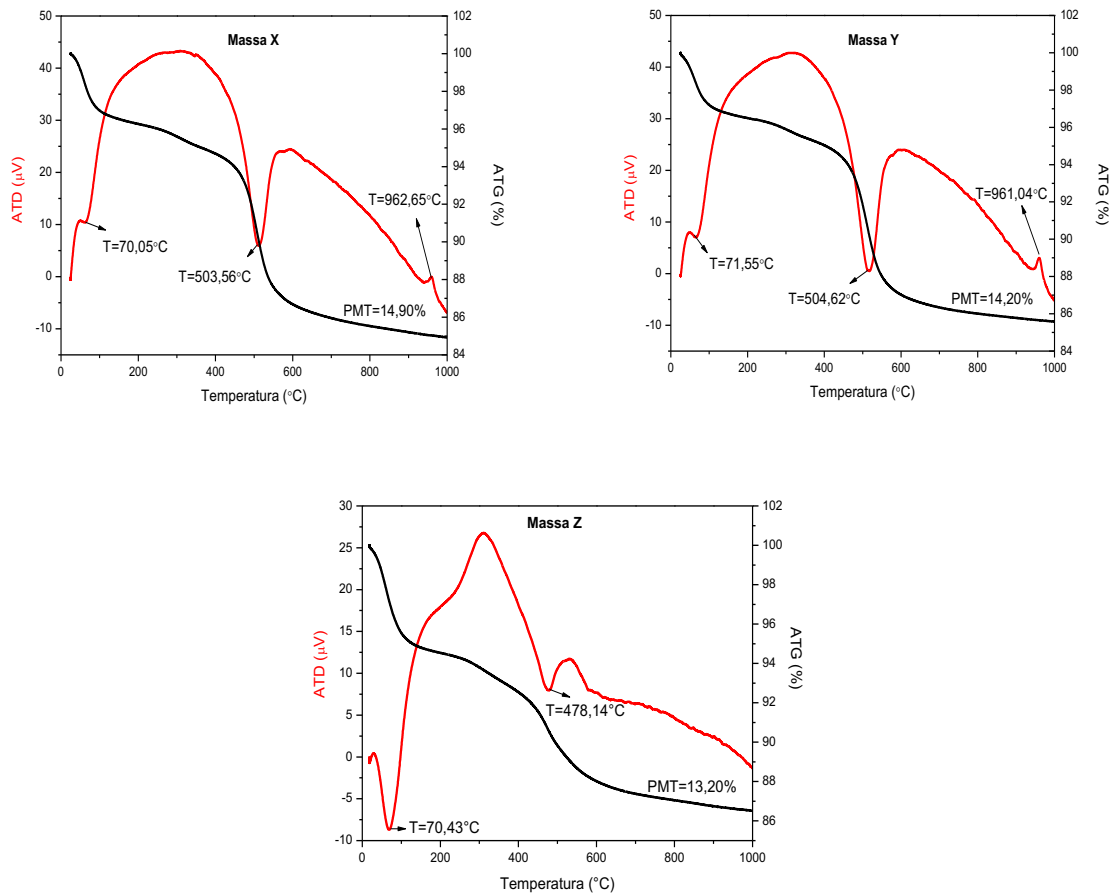


Figura 12 – ATG e ATD das massas X, Y e Z.

Durante o processo de fabricação de produtos cerâmicos a base de argilas, a queima pode atingir temperaturas até aproximadamente 1200°C. A análise termogravimétrica revela que a perda de massa ficou entre 13,20 e 14,20% para queima até aproximadamente 1.000°C. Esta perda de massa está associada a perda de água livre e adsorvida, perda de água de hidroxilas dos argilominerais e oxidação da matéria orgânica, influenciando na porosidade da cerâmica após queima, conforme demonstrado por Jordan *et al.* (2008).

Para temperaturas acima de 100°C a água adsorvida fisicamente é perdida, entre 105 e 500°C a água adsorvida quimicamente é removida da superfície e das intercâmbios dos argilominerais (Drits e McCarthy, 2007).

Analisando as curvas de ATD das massas estudadas, pode-se observar picos endotérmicos em aproximadamente 70°C, característico da presença de água livre e adsorvida, em torno de 500°C correspondente a desidroxilação, bem como banda exotérmica entre 140 e 400°C correspondente à oxidação da matéria

orgânica, além de pico exotérmico à 960°C, correspondente à nucleação de mulita. Nota-se que as curvas de ATG e ATD das três massas estão de acordo com os termogramas apresentados em trabalhos utilizando massas para cerâmica vermelha realizados por Nzeukou *et al.* (2013) e Macedo *et al.* (2008).

### 4.3 Parâmetros avaliados após as etapas de conformação e queima

Variação da cor com o aumento da temperatura de queima

A Figura 13 ilustra a mudança de coloração dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, em função da temperatura de queima.

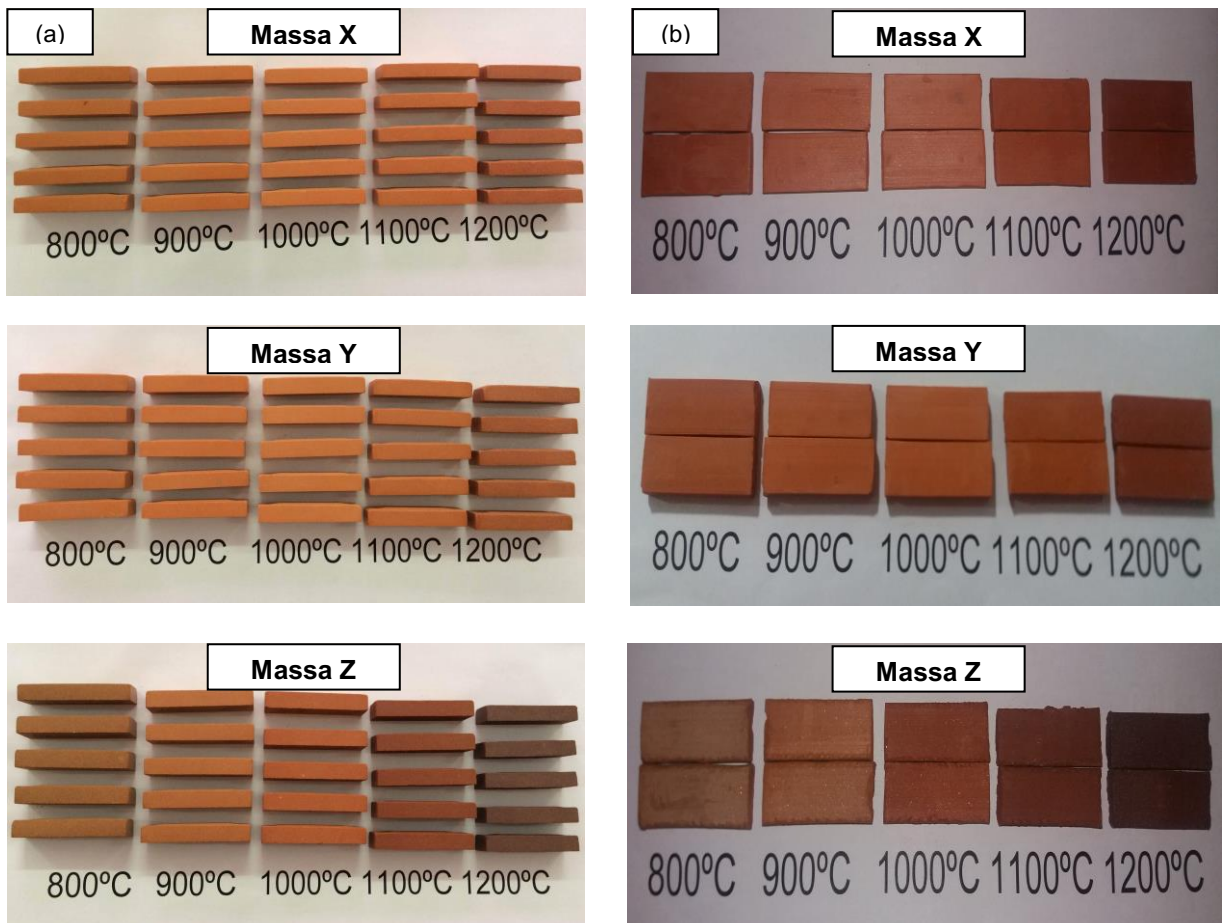


Figura 13 – Corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem (a) e por extrusão (b), sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima.

Analisando a Figura 13, observa-se que com o aumento da temperatura de queima ocorreu a intensificação na cor dos corpos de prova das massas X e Y, conformados pelos processos de prensagem e de extrusão, variando de uma tonalidade amarelo-avermelhada até vermelha. Já os corpos de prova da massa Z, também conformados pelos processos supracitados, apresentaram uma variação de coloração distinta para todas as temperaturas de queima, variando da cor marrom até a cor preta quando da queima a 1200°C.

Fazendo uma correlação dos aspectos observados na coloração dos corpos de prova com a análise química, pode-se observar que a massa Z, que apresentou maiores teores de óxido de ferro e de fundentes foi a que mais se destacou com relação a mudança de cor com o aumento da temperatura. Segundo Barba *et al.* (1997), em temperaturas mais elevadas, parte do óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vai se integrando progressivamente a fase vítrea, e uma outra parte do óxido férrico se reduz a FeO. Sendo assim, a cor de queima das peças vai adquirindo uma tonalidade marron-escura.

Além disso, verifica-se que as massas conformadas por prensagem apresentaram uma cor de queima menos acentuada para todas as temperaturas quando comparadas com a cor apresentada pelos corpos de prova confeccionados por extrusão. O fato pode ser explicado devido ao maior grau de homogeneidade das massas e maior aproximação das partículas proporcionado pelo processo de extrusão, evidenciando uma baixa permeabilidade gasosa da massa.

#### Propriedades tecnológicas

Os resultados a seguir referem-se às propriedades tecnológicas dos corpos de prova das massas X, Y e Z, processados por prensagem e por extrusão, e sinterizados nas temperaturas de queima de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 e 180 min na temperatura máxima. A análise conjunta das propriedades físico-mecânicas das amostras foi realizada comparando-se os dados obtidos em laboratório com os recomendados para massas cerâmicas usadas na fabricação de blocos e telhas (Souza Santos, 1992), tomando também como referência os valores especificados segundo recomendações técnicas da ABNT NBR 15270 e NBR 15310 (2005).

## Perda de massa ao fogo (PF)

As Tabelas 7 e 8 apresentam a perda de massa ao fogo dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, respectivamente.

Tabela 7 – Perda de massa ao fogo dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.

Perda de massa ao fogo (%)					
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	9,34±0,28	9,07±0,26	5,89±0,34
		180	9,53±0,28	9,30±0,02	6,05±0,50
900	5	60	10,29±0,42	9,92±0,54	7,06±0,49
		180	10,25±0,55	10,40±0,37	6,89±0,46
1000	5	60	11,39±0,75	11,84±0,80	7,39±0,45
		180	10,14±0,60	10,33±0,46	6,75±0,72
1100	5	60	10,33±0,34	10,17±0,76	7,28±0,45
		180	10,61±0,34	10,84±0,38	7,42±0,64
1200	5	60	10,52±0,49	10,43±0,27	7,64±0,35
		180	10,97±0,70	10,65±0,47	7,17±0,64

Tabela 8 – Perda de massa ao fogo dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.

Perda de massa ao fogo (%)					
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	9,16±0,38	12,22±0,57	7,87±0,36
		180	10,50±0,35	10,07±0,62	7,78±0,04
900	5	60	11,22±0,63	10,96±0,39	8,36±0,53
		180	12,38±0,48	11,70±0,54	8,22±0,13
1000	5	60	11,11±0,34	10,84±0,57	8,92±0,46
		180	12,63±0,78	12,17±0,65	9,16±0,26
1100	5	60	12,52±0,57	12,59±0,56	8,98±0,77
		180	13,05±0,97	12,93±0,64	9,32±0,43
1200	5	60	12,16±0,44	12,54±0,49	8,82±0,38
		180	12,89±0,78	12,69±0,69	8,83±0,49

Analisando os dados apresentados nas Tabelas 7 e 8, pode-se observar que a partir de 900 °C a perda de massa ficou praticamente constante, comparando

esses resultados com a análise termogravimétrica constata-se que as reações que determinam a perda de massa ocorrem até aproximadamente 800°C, e a partir desta temperatura ocorrem transformações de fases, no entanto, sem perda de massa. Verifica-se valores aproximados de perda de massa para todas as temperaturas e tempos de permanência considerados.

A perda de massa ao fogo da argila está associada, principalmente, a perda de água de constituição dos argilominerais, na qual ocorre a quebra da estrutura cristalina para formar novas fases.

#### Retração linear de queima (RL)

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados da retração linear de queima dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, respectivamente.

Tabela 9 – Retração linear de queima dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.

Retração linear de queima (%)					
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	0,93±0,05	0,98±0,06	0,16±0,01
		180	0,87±0,07	0,93±0,07	0,20±0,03
900	5	60	1,54±0,03	1,68±0,09	0,24±0,01
		180	1,62±0,14	1,79±0,12	0,28±0,02
1000	5	60	1,88±0,03	1,97±0,07	0,51±0,05
		180	1,98±0,13	2,12±0,21	0,61±0,10
1100	5	60	4,92±0,06	4,57±0,37	3,11±0,07
		180	5,88±0,17	5,97±0,23	3,50±0,20
1200	5	60	6,82±0,18	6,49±0,27	8,33±0,21
		180	7,90±0,22	7,57±0,51	8,88±0,40

Pode-se observar que a retração linear dos corpos de prova queimados até 1000°C é pequena. Segundo Soares *et al.* (2010), em corpos cerâmicos queimados abaixo de 1000°C prevalece a sinterização por via fase sólida que acontece de forma lenta e é menos efetiva na densificação da peça cerâmica. Em temperaturas maiores ocorre uma maior quantidade de formação de fase líquida promovida pelo



material fundente presente na massa, este líquido tende a preencher os espaços vazios entre o material inerte do corpo de prova aumentando significativamente a retração.

De acordo com os dados apresentados, observa-se que os maiores valores encontrados para retração linear de queima foram para os corpos de prova submetidos a queima a 1200°C, comprovando a relação entre a retração e a temperatura de queima. A retração linear de queima apresentou oscilações com o aumento da temperatura, sendo maior para os ciclos em que o tempo de permanência na temperatura máxima foi de 180 min.

Tabela 10 – Retração linear de queima dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.

Retração linear de queima (%)					
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	1,14 ±0,08	0,57±0,06	0,12±0,02
		180	1,04±0,07	0,85±0,10	0,16±0,02
900	5	60	1,69±0,09	1,68±0,09	0,18±0,02
		180	1,91±0,08	1,93±0,04	0,34±0,03
1000	5	60	2,27±0,15	2,03±0,07	1,79±0,15
		180	2,43±0,16	2,28±0,19	1,72±0,09
1100	5	60	7,29±0,61	7,38±0,37	4,46±0,22
		180	8,37±0,59	8,92±0,51	4,33±0,30
1200	5	60	9,23±0,57	7,24±0,42	8,26±0,28
		180	9,84±0,37	10,13±0,21	8,86±0,43

Conforme os resultados obtidos, verificou-se que as massas X e Y apresentaram índices de retração linear semelhantes nas cinco temperaturas de queima. Os corpos de prova das referidas massas apresentaram maior retração linear a 1100 e 1200°C.

Fazendo uma comparação entre os corpos de prova conformados por prensagem com as massas X, Y e Z, observa-se um comportamento muito semelhante para os obtidos com as massas X e Y, no entanto, para a massa Z a retração linear de queima foi menor até 1100°C.

Segundo Nzeukou *et al.* (2013), geralmente, argilas com maior quantidade de quartzo mostram menor contração linear, fato que pode explicar o

comportamento observado, pois a massa Z apresentou menor relação  $Al_2O_3/SiO_2$ , sugerindo que esta apresenta uma maior quantidade de sílica livre, o quartzo presente nas massas conferiu aos corpos cerâmicos uma estabilidade dimensional. No entanto, para a temperatura de 1200°C esta apresentou uma maior retração, destacando-se a maior quantidade de fundentes presentes nesta massa, os quais fundem a temperatura acima de 1150°C produzindo a fase líquida responsável pela densificação dos corpos de prova.

Verificou-se também que os resultados de retração linear foram maiores para as massas conformadas por extrusão. Fato que pode ser explicado devido ao maior grau de homogeneidade da massa e maior aproximação das partículas do processo de extrusão, conforme análise também realizada por Freitas *et al.* (2009).

#### Absorção de água (AA)

Nas Tabelas 11 e 12 encontram-se os resultados da absorção de água dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, respectivamente.

Tabela 11 – Absorção de água dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.

Absorção de água (%)					
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	25,31±0,09	24,41±0,42	16,35±0,16
		180	22,66±0,54	21,19±0,48	17,04±0,35
900	5	60	25,16±0,61	24,64±0,47	16,33±0,37
		180	22,80±0,47	22,51±0,50	17,01±0,18
1000	5	60	24,44±0,57	23,83±0,34	15,22±0,37
		180	21,91±0,59	21,36±0,45	15,58±0,54
1100	5	60	16,22±0,34	16,26±0,35	9,93±0,33
		180	13,85±0,59	14,56±0,19	10,54±0,44
1200	5	60	13,01±0,33	12,44±0,39	3,05±0,30
		180	10,70±0,37	11,12±0,22	1,10±0,05

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, verifica-se que as massas X e Y, quando submetidas às temperaturas de queima de 800, 900 e

1000°C apresentaram valores de absorção de água da ordem de 22 a 25%, sendo superiores a 20%, valor máximo admissível para fabricação de telhas (ABNT NBR 15310, 2005), e fora do intervalo de 8 a 22% admissível para fabricação de blocos (ABNT NBR 15210, 2005).

Os valores elevados de absorção de água podem estar relacionados com o menor empacotamento, ao maior percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>) e menor teor de fundentes. Porém, quando submetidas às temperatura de queima de 1100 e 1200°C, verificou-se que os valores de absorção apresentaram-se dentro das especificações normativas. Enquanto isso, os corpos de prova da massa Z apresentaram valores de absorção de água abaixo de 20% em todas as temperaturas de queima.

Tabela 12 – Absorção de água dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.

<b>Absorção de água (%)</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Massa X</b>	<b>Massa Y</b>	<b>Massa Z</b>
<b>800</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	22,02±0,90	21,27±0,59	15,07±0,27
		<b>180</b>	21,87±0,51	21,04±0,68	15,06±0,34
<b>900</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	21,31±0,28	21,18±0,53	14,24±0,62
		<b>180</b>	21,47±0,57	21,04±0,64	14,08±0,19
<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	20,08±0,68	20,35±0,60	11,18±0,52
		<b>180</b>	20,65±0,59	20,85±0,39	10,78±0,59
<b>1100</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	8,87±0,59	8,98±0,52	7,01±0,33
		<b>180</b>	7,42±0,46	6,92±0,70	6,97±0,60
<b>1200</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	6,15±0,20	5,27±0,31	2,06±0,13
		<b>180</b>	4,16±0,37	3,99±0,39	1,20±0,09

Com relação aos dados apresentados na Tabela 12, observou-se que as massas X, Y e Z, quando submetidas à temperatura de queima de 1200°C, apresentaram valores de absorção de água inferior a 8%, ficando fora do intervalo de 8 a 22% admissível para fabricação de blocos.

Conforme os resultados obtidos, verifica-se que as massas apresentaram um decréscimo nos valores de absorção de água à medida que se evidenciou um aumento de temperatura de queima. Os melhores valores foram verificados com a massa Z quando submetida à temperatura de queima de 1200°C. Este

comportamento pode estar relacionado tanto com o desenvolvimento de fases cristalinas como de fase amorfa. Acima de 1000°C ocorre a formação de fase líquida, que contribui para o processo de sinterização, diminuindo a porosidade devido ao preenchimento dos poros, ocorrendo desse modo densificação.

A absorção de água é uma propriedade importantíssima que está relacionada com a porosidade aberta. Dentre os fatores que podem afetar a absorção de água, destacam-se: a natureza dos argilominerais que constituem as matérias-primas utilizadas, a distribuição granulométrica, bem como a temperatura e tempo de queima. A existência de óxidos fundentes pode auxiliar o processo de densificação do corpo cerâmico e conseqüentemente a absorção de água baixará.

#### Porosidade aparente (PA)

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados da porosidade aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, respectivamente.

Tabela 13 – Porosidade aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.

Porosidade aparente (%)					
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	40,15±0,75	39,43±0,73	30,23±0,40
		180	37,44±0,77	35,98±0,55	30,97±0,62
900	5	60	40,69±0,88	40,02±0,63	30,17±0,49
		180	38,32±0,94	38,07±0,71	31,08±0,71
1000	5	60	39,71±0,91	39,37±0,62	28,62±0,65
		180	37,22±0,67	37,16±0,66	28,96±0,74
1100	5	60	29,91±0,34	30,07±0,46	20,39±0,53
		180	26,73±0,99	27,24±0,94	21,17±0,64
1200	5	60	25,35±0,52	24,52±0,68	6,99±0,32
		180	22,10±0,36	22,61±0,67	2,62±0,06

De acordo com os dados apresentados na Tabela 13, verifica-se a conformidade entre a relação inversa existente entre a porosidade aparente e a temperatura de queima. Observa-se que os valores apresentados pelos corpos de

prova da massa Z estão dentro do especificado que é de no máximo 35% de porosidade (Souza Santos, 1992), em todos os ciclos de queima.

Tabela 14 – Porosidade aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.

<b>Porosidade aparente (%)</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Massa X</b>	<b>Massa Y</b>	<b>Massa Z</b>
<b>800</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	37,80±0,50	35,92±0,58	28,65±0,72
		<b>180</b>	35,94±0,79	35,07±0,27	27,20±0,43
<b>900</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	37,65±0,55	35,74±0,70	25,94±0,57
		<b>180</b>	37,44±0,41	36,18±0,45	25,72±0,48
<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	33,29±0,98	34,94±0,71	21,63±0,42
		<b>180</b>	35,55±0,67	34,40±0,59	21,52±0,52
<b>1100</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	18,73±0,84	18,52±0,79	14,41±0,43
		<b>180</b>	15,59±0,80	14,94±0,78	15,03±0,53
<b>1200</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	13,13±0,80	11,57±0,90	4,57±0,19
		<b>180</b>	9,48±0,45	8,80±0,52	2,75±0,07

Assim como para o processo de prensagem (Tabela 13), os menores valores de porosidade aparente, para todas as temperaturas de queima, foram observados para os corpos extrudados obtidos com a massa Z.

Verificou-se também que os resultados de porosidade aparente das massas X e Y, quando submetidas às temperaturas de queima de 1100 e 1200°C, foram bem menores para as massas conformadas por extrusão. Fato este que pode ser explicado devido ao maior grau de homogeneidade da massa e maior aproximação das partículas durante o processo de extrusão, auxiliada pela formação de fase líquida.

Antes da queima, praticamente, todos os poros presentes são poros abertos. Durante a queima a fração de poros diminui e, portanto, alguns poros abertos são eliminados diretamente e muitos são transformados em poros fechados. Como resultado disto a fração dos poros fechados inicialmente sobe e depois passa a diminuir. Poros abertos são, geralmente, eliminados quando a porosidade decresce até 5%. Na argila existem impurezas suficientes para formar uma fase vítrea.

A porosidade nas cerâmicas é um fator prejudicial para o seu desempenho mecânico, todavia facilita o processo de secagem e evita o aparecimento de defeitos mais comprometedores, por consequência da formação de gases durante a queima.

#### Massa específica aparente (MEA)

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados da massa específica aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, respectivamente.

A massa específica aparente está associada a absorção de água e porosidade aparente que foram apresentadas anteriormente. Analisando os dados das Tabelas 15 e 16, observa-se que para todas as amostras o aumento da temperatura de queima provocou um aumento nos valores de massa específica aparente. Entretanto, os resultados da massa específica aparente dos corpos de prova da massa Z, conformados tanto por prensagem quanto por extrusão, superaram o valor mínimo de referência de  $1,7 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 15 – Massa específica aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.

<b>Massa específica aparente (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Massa X</b>	<b>Massa Y</b>	<b>Massa Z</b>
<b>800</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	$1,57 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,02$
		<b>180</b>	$1,65 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,01$	$1,81 \pm 0,01$
<b>900</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	$1,60 \pm 0,01$	$1,61 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,02$
		<b>180</b>	$1,67 \pm 0,01$	$1,71 \pm 0,01$	$1,82 \pm 0,01$
<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	$1,63 \pm 0,01$	$1,65 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,02$
		<b>180</b>	$1,71 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,02$
<b>1100</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	$1,84 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,02$	$2,06 \pm 0,03$
		<b>180</b>	$1,94 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,01$	$2,01 \pm 0,03$
<b>1200</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	$1,94 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$
		<b>180</b>	$2,04 \pm 0,05$	$2,04 \pm 0,02$	$2,37 \pm 0,02$

Observa-se uma certa similaridade entre os valores da massa específica aparente das massas X, Y e Z em todos os ciclos de queima. Verifica-se que os valores da massa específica aparente das amostras apresentaram um ligeiro

acréscimo com o aumento da temperatura de queima e, principalmente, para os ciclos em que o tempo de permanência na temperatura máxima foi de 180 min.

Tabela 16 – Massa específica aparente dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )		
			Massa X	Massa Y	Massa Z
800	5	60	1,70±0,01	1,68±0,02	1,86±0,01
		180	1,65±0,01	1,66±0,01	1,80±0,02
900	5	60	1,75±0,01	1,68±0,02	1,81±0,01
		180	1,74±0,02	1,70±0,01	1,82±0,01
1000	5	60	1,70±0,01	1,71±0,01	1,92±0,01
		180	1,70±0,01	1,73±0,01	1,99±0,01
1100	5	60	2,12±0,03	2,04±0,01	2,02±0,01
		180	2,12±0,01	2,15±0,01	2,16±0,01
1200	5	60	2,18±0,01	2,19±0,01	2,25±0,01
		180	2,28±0,02	2,25±0,01	2,26±0,01

#### Resistência mecânica à flexão (RF)

Nas Tabelas 17 e 18 encontram-se os resultados da resistência mecânica à flexão, pelo método de três pontos, dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão, respectivamente.

De acordo com os dados apresentados, observa-se que, de uma forma geral, à medida que foi elevada a temperatura de queima, ocorreu um ligeiro aumento dos valores de resistência à flexão para as amostras.

O aumento dos valores da resistência à flexão das amostras é caracterizado pelo aumento da densificação da massa. Este comportamento pode estar relacionado ao fato das reações químicas terem atingido o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica, bem como em virtude da combinação dos fatores temperatura e tempo de queima, os quais irão estabelecer as transformações sofridas por um material cerâmico durante o processo de queima, de acordo com Souza *et al.* (2003).

Tabela 17 – Resistência à flexão dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem.

<b>Tensão de ruptura à flexão (MPa)</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Massa X</b>	<b>Massa Y</b>	<b>Massa Z</b>
<b>110</b>			0,93±0,02	0,86±0,04	1,24±0,10
<b>800</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	1,43±0,25	1,47±0,10	1,60±0,12
		<b>180</b>	2,55±0,06	2,39±0,10	1,51±0,11
<b>900</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	1,89±0,14	1,73±0,08	2,05±0,14
		<b>180</b>	3,32±0,07	2,28±0,15	1,96±0,05
<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	1,94±0,13	2,33±0,21	2,65±0,16
		<b>180</b>	3,50±0,11	3,28±0,21	2,32±0,17
<b>1100</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	4,93±0,17	4,81±0,36	7,01±0,28
		<b>180</b>	9,55±0,28	6,64±0,41	6,30±0,22
<b>1200</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	9,39±0,32	9,15±0,40	17,40±0,36
		<b>180</b>	15,98±0,41	11,98±0,39	20,56±0,50

Tabela 18 – Resistência à flexão dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por extrusão.

<b>Tensão de ruptura à flexão (MPa)</b>					
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Massa X</b>	<b>Massa Y</b>	<b>Massa Z</b>
<b>110</b>			2,42±0,10	2,35±0,19	2,73±0,18
<b>800</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	6,03±0,16	5,98±0,13	7,75±0,26
		<b>180</b>	7,78±0,75	7,23±0,46	7,97±0,38
<b>900</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	9,39±0,48	10,23±0,37	10,39±0,36
		<b>180</b>	10,68±0,41	9,82±0,52	10,32±0,37
<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	11,56±0,55	11,23±0,60	10,21±0,47
		<b>180</b>	12,91±0,69	11,55±0,59	10,49±0,63
<b>1100</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	22,79±0,53	20,58±0,60	24,46±0,80
		<b>180</b>	25,20±0,65	24,40±0,59	23,69±0,69
<b>1200</b>	<b>5</b>	<b>60</b>	27,53±0,64	24,36±0,62	28,26±0,42
		<b>180</b>	31,77±0,52	28,78±0,65	35,26±0,63

De acordo com os dados apresentados na Tabela 17, observa-se que para as temperaturas de queima de 1100 e 1200°C, as amostras apresentaram valores de resistência à flexão dentro dos recomendados para blocos ( $\geq 5,5$  MPa) e para telhas ( $\geq 6,5$  MPa), sendo que os corpos de prova das massas X e Y não apresentaram valores acima do mínimo de referência de 5,5 MPa para a temperatura de queima de 1100°C quando permaneceram durante 60 min nesta temperatura.



Conforme os dados apresentados na Tabela 18, verifica-se que a partir de temperatura de queima 900°C as amostras apresentaram valores de resistência mecânica à flexão dentro dos recomendados para blocos ( $\geq 5,5$  MPa) e para telhas ( $\geq 6,5$  MPa).

Comparando os tempos de permanência na temperatura máxima durante a queima das amostras, observa-se que a resistência mecânica à flexão foi maior a um tempo de permanência de 180 min. Provavelmente, o maior tempo de permanência na temperatura máxima favoreceu o melhor equilíbrio entre as reações químicas e físicas, ou seja, o desenvolvimento de uma microestrutura com menor quantidade de defeitos, conforme observou Vieira *et al.* (2009) em estudo realizado com massas para confecção de produtos da cerâmica vermelha. Outros pesquisadores também analisaram a influência dos parâmetros de queima sobre as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos e verificaram que a resistência mecânica é fortemente dependente da temperatura de queima (Souza *et al.*, 2002 e Stepkowska e Jefferis, 1992).

Quando o processo de conformação usado foi a extrusão os valores se apresentaram acima do mínimo de referência a partir da temperatura de queima de 800°C, evidenciando o quanto que o processo de conformação utilizado pode influenciar na fabricação de produtos cerâmicos. De uma maneira geral, os resultados demonstraram que o processo de extrusão é mais eficiente em se tratando do grau de compactação de massas cerâmicas, atribuindo características técnicas interessantes ao produto acabado.

Analisando conjuntamente as propriedades físico-mecânicas das amostras, verifica-se que ficou evidenciada a influência que o processo de conformação utilizado exerce sobre a confecção de peças cerâmicas. Afirmar esta corroborada com os resultados expressivos das propriedades tecnológicas das amostras quando da conformação por extrusão. Observa-se que o processo de extrusão foi preponderante para orientação das partículas e elevação do grau de compactação das massas cerâmicas, atribuindo propriedades superiores aos corpos de prova, se comparado com o processo de prensagem.

Com relação aos diferentes tratamentos térmicos aos quais os corpos de prova foram submetidos, observa-se que, praticamente, em todos os ciclos de queima ocorreu um ligeiro acréscimo/decrécimo, a depender da propriedade avaliada, com o aumento da temperatura de queima, com destaque para os ciclos

em que o tempo de permanência na temperatura máxima foi de 180 min, o que veio a favorecer as reações químicas e físicas ocorridas. Ficou evidente a influência dos parâmetros de queima sobre as propriedades avaliadas.

Por fim, verifica-se que os resultados demonstraram que a interação entre as características iniciais das massas mantém uma estreita relação de dependência com o tipo de processo de conformação utilizado e com o tratamento térmico estabelecido, permitindo a ocorrência de alterações microestruturais que estão diretamente relacionadas com as propriedades físico-químicas das peças produzidas.

## Caracterização microestrutural dos produtos

### Análise mineralógica após queima

As composições mineralógicas obtidas por difração de raios X das massas X, Y e Z conformadas por prensagem e sinterizadas nas temperaturas de queima de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 e 180 min na temperatura máxima, são discutidas com base nos espectros de DRX das Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

Durante o processo de aquecimento dos filossilicatos, acompanhados de minerais como quartzo, feldspato, calcita, dolomita e hematita, uma série de transformações ocorrem, as quais serão decisivas para a estabilidade das propriedades dos produtos cerâmicos. A formação de novas fases passa por uma reorganização estrutural quando a decomposição térmica ocorre, modificando as propriedades físicas dos corpos cerâmicos.

Os espectros de DRX apresentaram basicamente picos característicos das seguintes fases cristalinas: mica/ilita (JCPDS 83-1808), quartzo (JCPDS 46-1045), feldspato (Ficha JCPDS 89-8575) e hematita (JCPDS 33-0664), além de picos característicos de mulita (JCPDS 18-1225).

Verifica-se que, para as temperaturas de 800 e 900°C, além do quartzo e do feldspato, ainda há a presença de picos da mica/ilita, no entanto, o pico de caulinita não foi mais detectado. Entre 500 e 600°C a caulinita é transformada em metacaulinita devido a desidroxilação (McConville e Lee, 2005).

De acordo com a literatura, o colapso da estrutura do argilomineral caulinita ocorre de forma gradual e a proporção de metacaulinita aumenta com a temperatura (Stevenson e Gurnick, 2016). A desidroxilação da caulinita está consistente com as análises de ATG e ATD (Figura 12), que mostra uma perda de peso e uma reação endotérmica nesta faixa de temperatura.

A destruição da estrutura dos argilominerais montmorilonita e illita ocorre de forma abrupta, para a montmorilonita entre 700 e 800°C e para a illita entre 800 e 900°C (Stevenson e Gurnick, 2016).

A partir de 1100°C observa-se o surgimento de picos da hematita, cuja intensidade é maior para a temperatura de 1200°C e para o tempo de permanência de 180 min. A hematita é a principal fase responsável pela cor avermelhada, amarelada, amarelo-avermelhada e até a cor preta observada nos materiais cerâmicos (Barba *et al.*, 1997 e Stepkowska e Jefferis, 1992). Até a temperatura de 1200°C ainda foram observados picos residuais de quartzo.

O feldspato começa a fundir acima de 1000°C e a fase mulita apresenta os primeiros picos a 1100°C, que são intensificados com o aumento da temperatura e do tempo de permanência na temperatura máxima, fatores que podem ter influenciado na difusão dos íons de sílica e alumina favorecendo a formação da mulita. A mulita que é uma fase desejada nas cerâmicas, pois aumenta a resistência mecânica do produto final e alguns fatores, tais como: os elementos fundentes sódio, potássio e ferro na estrutura da argila intensificam a formação desta fase (Li *et al.*, 2009).

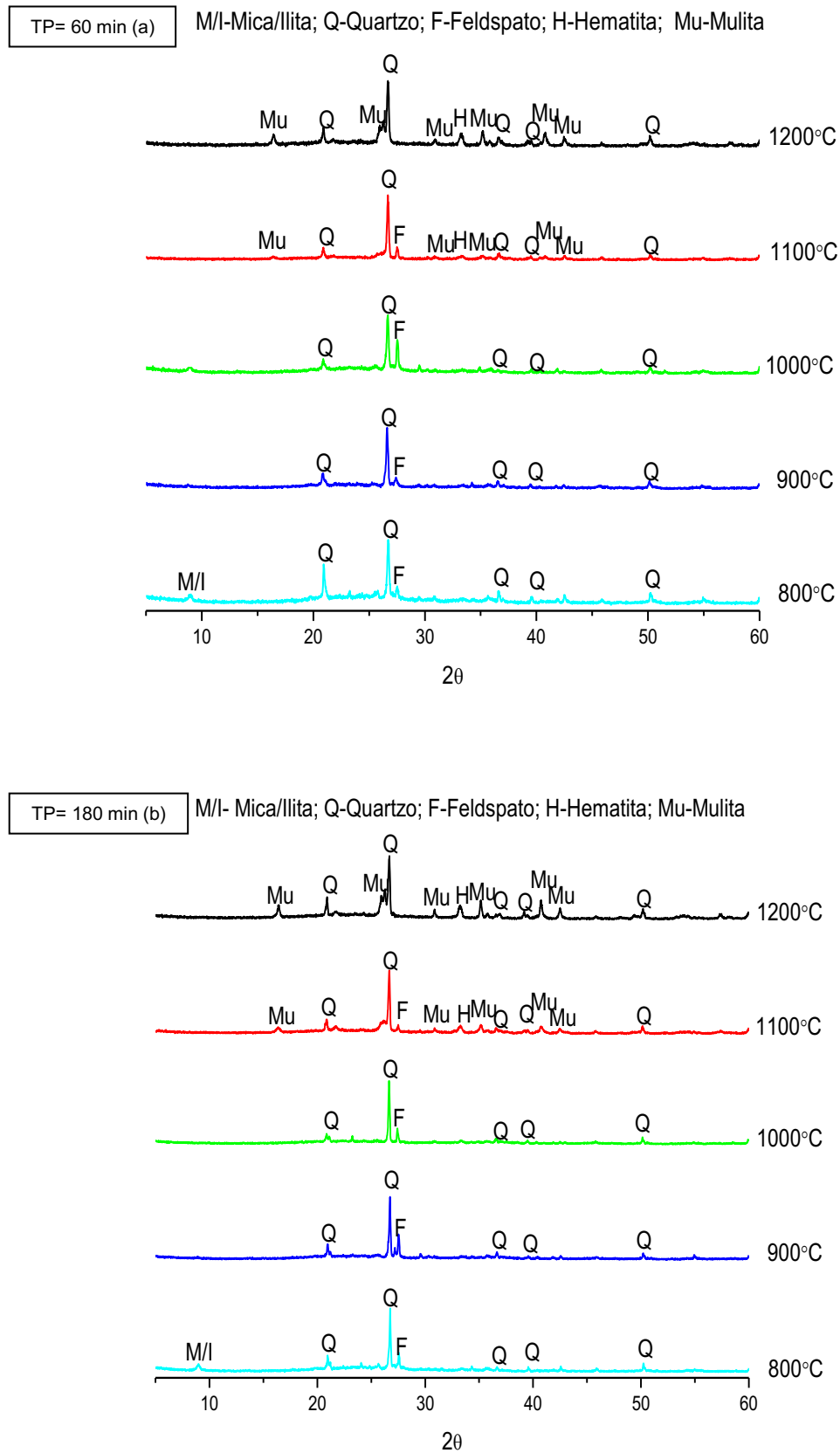


Figura 14 – Espectros de DRX dos produtos da massa X, conformados por prensagem e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.

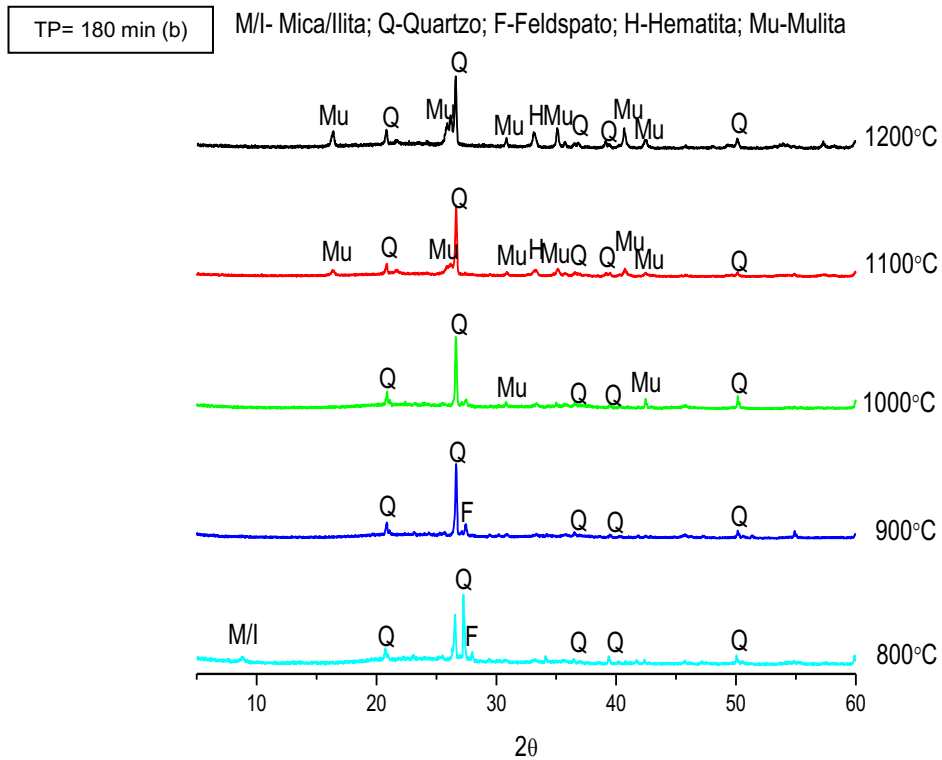
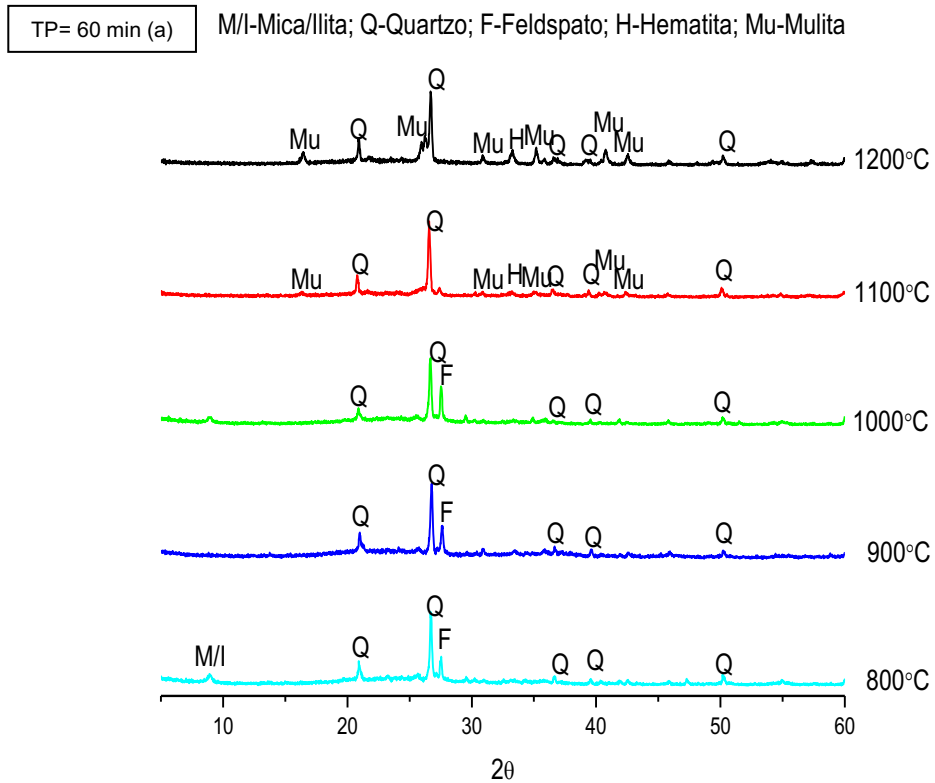


Figura 15 – Espectros de DRX dos produtos da massa Y, conformados por prensagem e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.

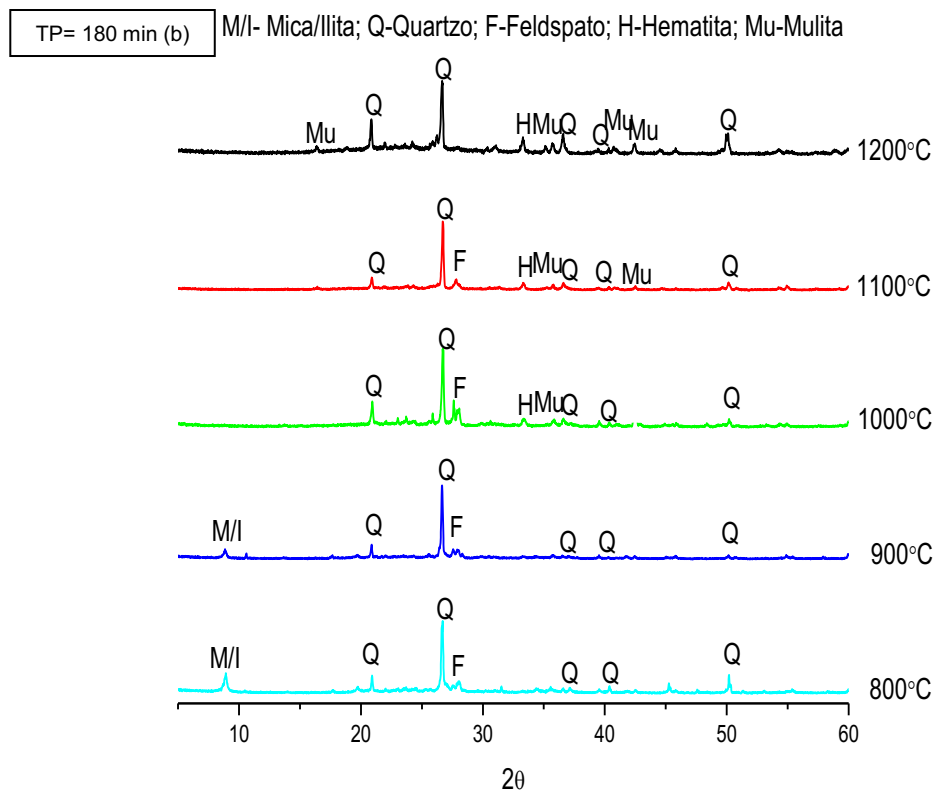
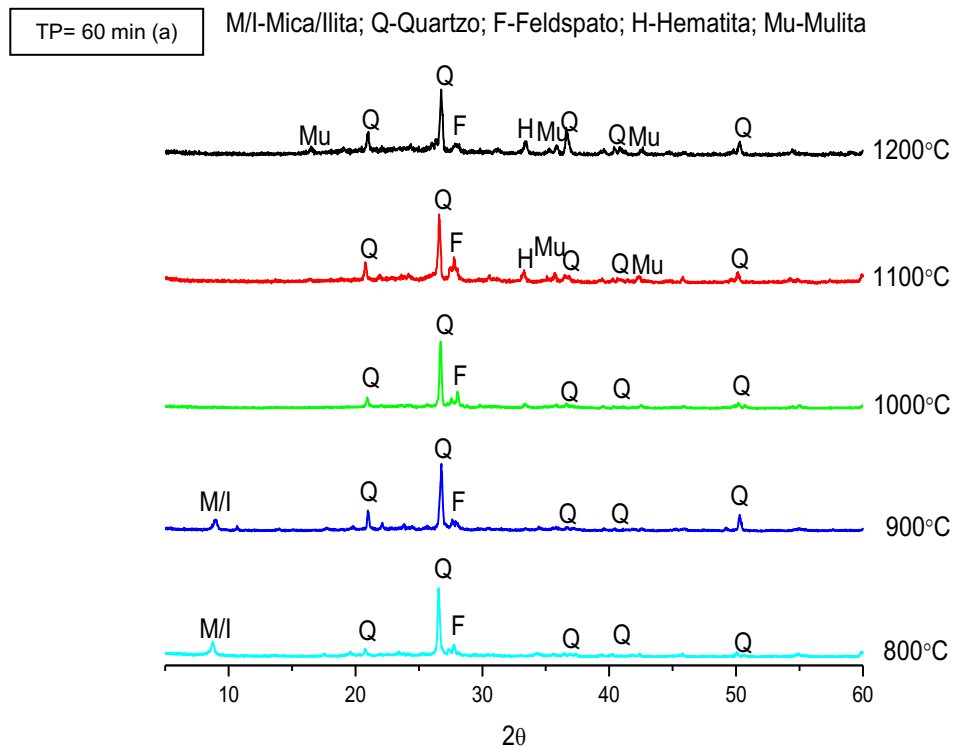


Figura 16 – Espectros de DRX dos produtos da massa Z, conformados por prensagem e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.

Nos espectros de DRX da Figura 16, verificam-se basicamente picos característicos das mesmas fases cristalinas observadas nos espectros de DRX das Figuras 14 e 15, destacando-se a maior intensidade dos picos de mica/ilita, o que corrobora com o maior potencial de óxido de potássio observado na análise química da massa Z (Tabela 6). Observa-se que a estrutura cristalina da ilita é mantida até 900°C, entre 700 e 850°C começa a destruição da estrutura e a difusão dos íons na rede ocorre entre 875 e 1000°C (Gualtieri e Ferrari, 2006). Comparando os difratogramas das massas X, Y e Z, conformadas por prensagem pode-se observar que a estrutura da mica/ilita foi mantida até a faixa de 900°C para a massa com maior teor de potássio (massa Z), provavelmente, por apresentar maior quantidade do argilomineral seria necessário maior tempo ou temperatura de queima.

Verifica-se também picos de mulita de menor intensidade e picos de quartzo mais intensos após queima a 1200°C, fato que também pode está relacionado com a menor razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e maior quantidade de sílica livre presente nesta massa.

Bennour *et al.* (2015) (b) e Escalera *et al.* (2014) também estudaram as transformações térmicas de massas utilizadas para a fabricação de produtos da cerâmica vermelha, estes observaram que durante o aquecimento, inicialmente, caulinita foi transformada em metacaulinita, e com a continuação do aquecimento, entre 800 e 1000°C surgiu uma fase amorfa rica em  $\text{SiO}_2$ , e a fase de mulita, as quais foram fundamentais para as propriedades tecnológicas das amostras.

As composições mineralógicas por difração de raios X das massas X, Y e Z, conformadas por extrusão e sinterizadas nas temperaturas de queima de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 e 180 min na temperatura máxima, são discutidas com base nos espectros de DRX das Figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

Os espectros de DRX apresentaram basicamente picos característicos das mesmas fases cristalinas supracitadas anteriormente. Ao mesmo tempo, também observa-se que assim como nos difratogramas das Figuras 14, 15 e 16 os picos de maior intensidade estão associados ao quartzo, bem como há picos de baixa intensidade associados a mica/ilita e a mulita, a qual é de imensa importância para a resistência mecânica da cerâmica e sua quantidade varia de acordo com a temperatura de queima.

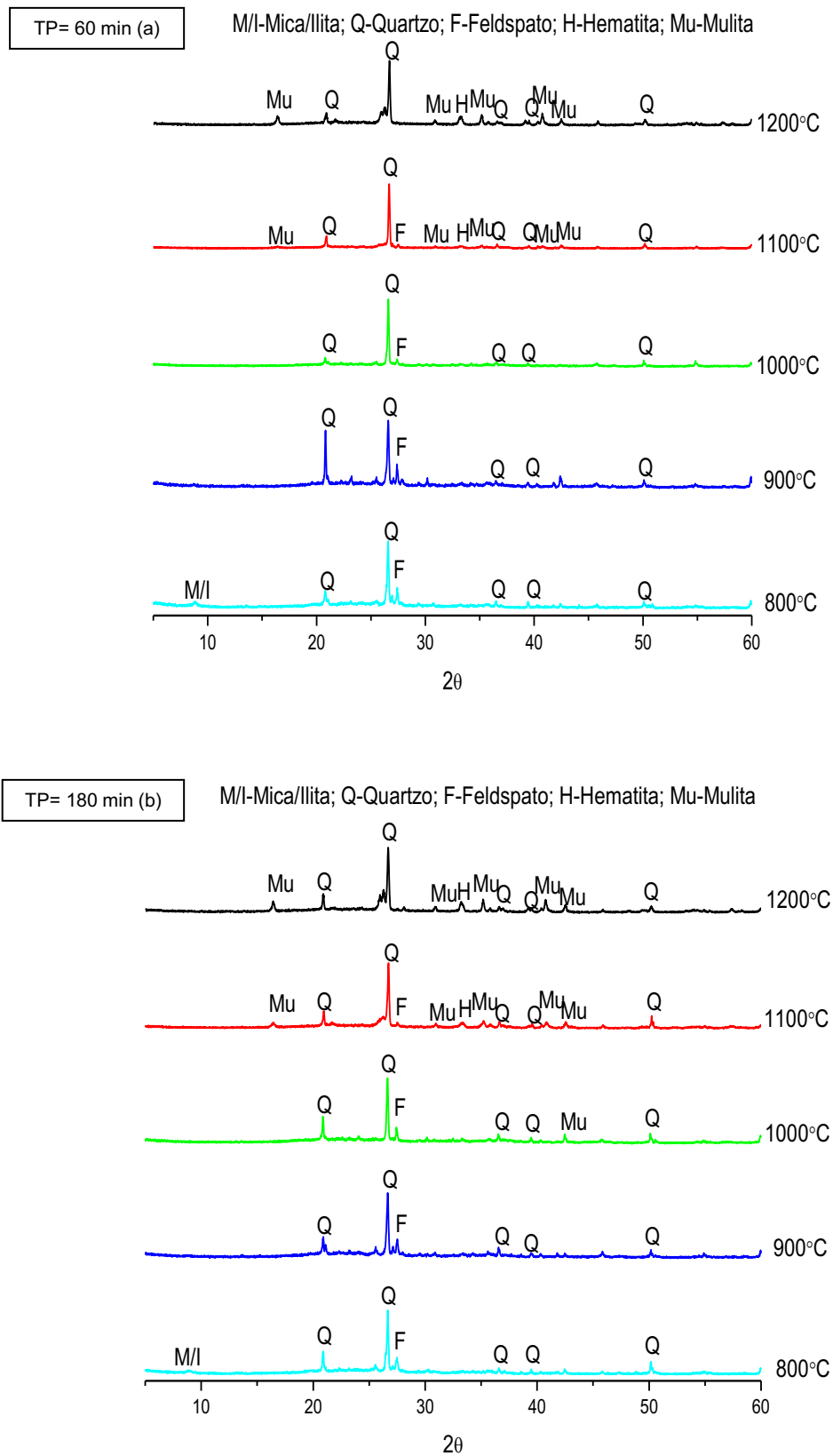


Figura 17 – Espectros de DRX dos produtos da massa X, conformados por extrusão e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.



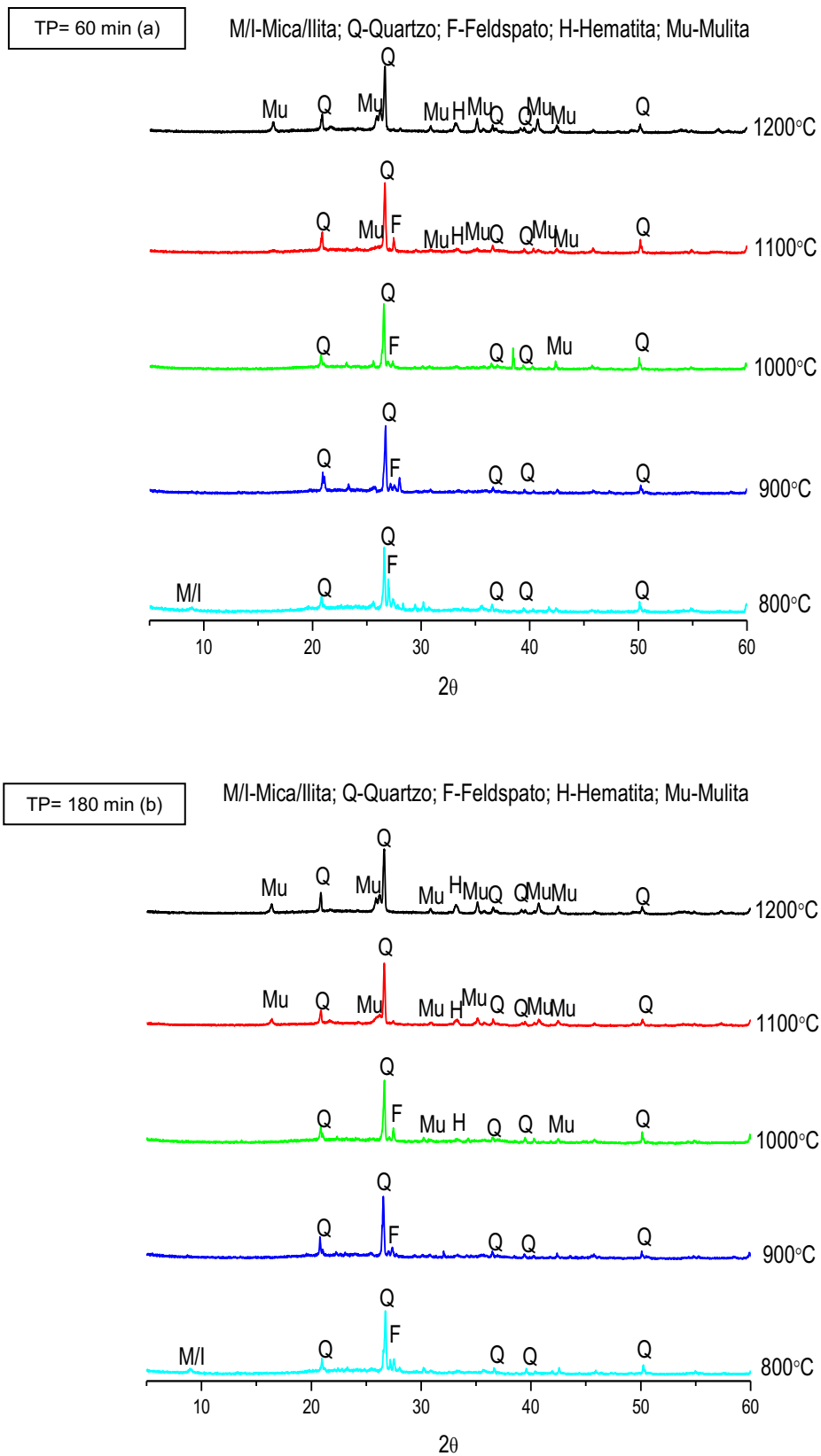


Figura 18 – Espectros de DRX dos produtos da massa Y, conformados por extrusão e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.

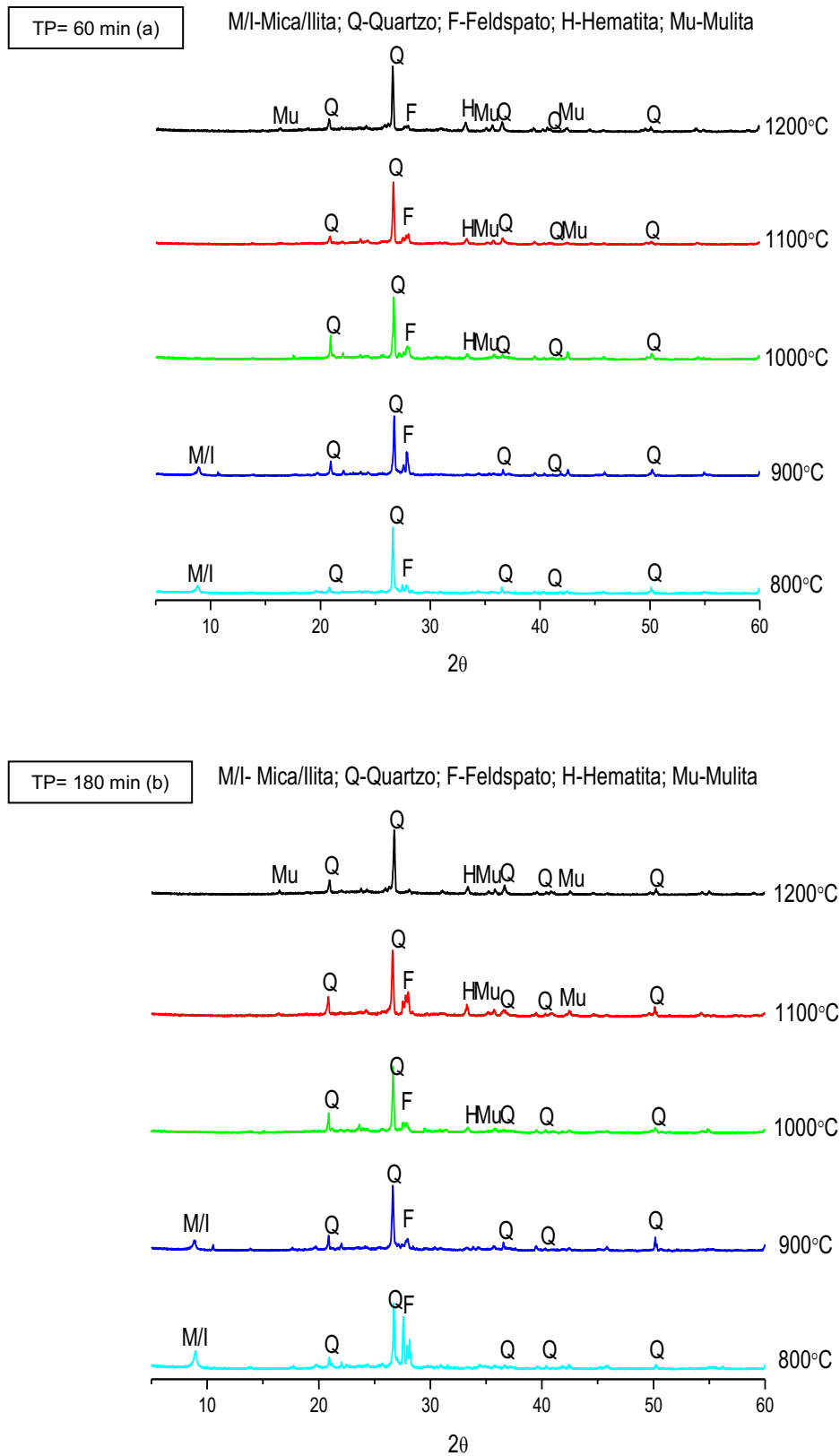


Figura 19 – Espectros de DRX dos produtos da massa Z, conformados por extrusão e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempos de permanência de 60 min (a) e de 180 min (b) na temperatura máxima.

## Análises das superfícies de fratura por MEV

A Figura 20 ilustra as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e por extrusão e sinterizados a 1000°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima.

Analisando as micrografias, pode-se observar a evolução do processo de sinterização ao submeter as amostras a tratamento térmico com tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima. As morfologias das amostras apresentam texturas rugosas e com irregularidades, presença de poros isolados e de tamanhos variados, alguns com morfologia esférica e outros irregulares. Observou-se, também, a presença de trincas e de partículas de quartzo. Estes defeitos volumétricos influenciaram negativamente sobre as propriedades mecânicas dos corpos de prova confeccionados.

Para as amostras conformadas por prensagem e submetidas a queima com tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima (Figura 20 - a, c e e), verificou-se trincas maiores e mais abertas, principalmente, ao redor das partículas de quartzo. Já as amostras conformadas por extrusão e submetidas a queima com tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima (Figura 20 - b, d e f) apresentaram uma morfologia mais uniforme, com trincas mais fechadas e menores.

Oliveira e Holanda (2008) analisaram a superfície de fratura de peças obtidas com massas de cerâmica vermelha e, também, observaram que estas apresentaram textura rugosa e estrutura porosa. Segundo os autores a textura grosseira é resultado da fraca sinterização sólida entre as partículas de metacaulinita e minerais acessórios presentes e a ocorrência de destacamento de material durante a solicitação mecânica.

Observou-se ainda aglomerados de partículas de diferentes tamanhos. Aspectos microestruturais semelhantes foram observados em trabalho realizado por Saleiro e Holanda (2012).

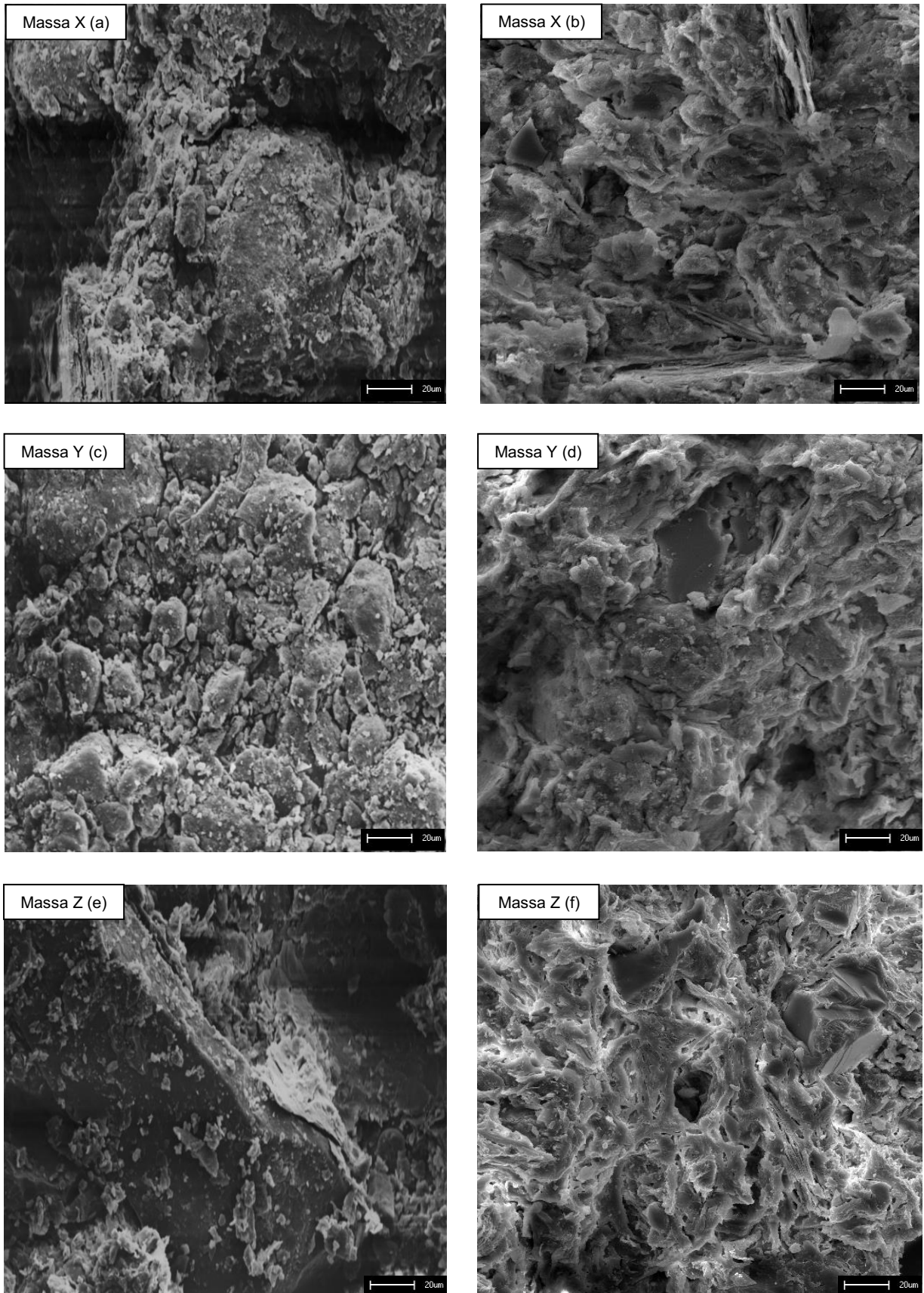


Figura 20 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem (a, c e e) e por extrusão (b, d e f) e sinterizados a 1000°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima, com 500x de ampliação.

A Figura 21 ilustra as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem e extrusão e sinterizados a 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima.

Verifica-se que quando a temperatura de queima foi elevada para 1200°C, ocorreram grandes modificações na estrutura das peças cerâmicas. Nesta temperatura ainda está presente um determinado volume de poros abertos, mas verificam-se superfícies de fratura com textura mais suave e menos porosa, implicando na diminuição significativa do volume de poros. A formação de fase líquida é o principal responsável pela eliminação de grande quantidade de porosidade aberta no interior da peça de cerâmica vermelha. A rigor a fase líquida quando resfriada se transforma em filamentos finos de vidro que tende a preencher parcialmente os poros abertos na estrutura da peça cerâmica.

Presença de poros esféricos bem distribuídos e também ramificações destes contribuíram para as peças apresentarem uma textura menos rugosa e com defeitos volumétricos menores, quando comparados com os observados para a temperatura de queima de 1000°C. A estrutura mais homogênea com respeito à porosidade aberta contribuiu para a maior resistência mecânica das peças cerâmicas.

Segundo Oliveira e Holanda (2008), a superfície de fratura com textura aparentemente mais suave é resultado de um maior grau de sinterização da peça cerâmica, correspondendo a uma microestrutura mais densa. Isto é decorrente do maior grau de sinterização e a presença de certo volume de fase vítrea na peça cerâmica em temperaturas mais altas.

Quanto às partículas de quartzo, estas foram evidentes para todas as temperaturas de queima e tempos de permanência na temperatura máxima por estarem de forma grosseira nas massas. O quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado, razão pela qual o mesmo é visto de forma bem íntegra nas micrografias.

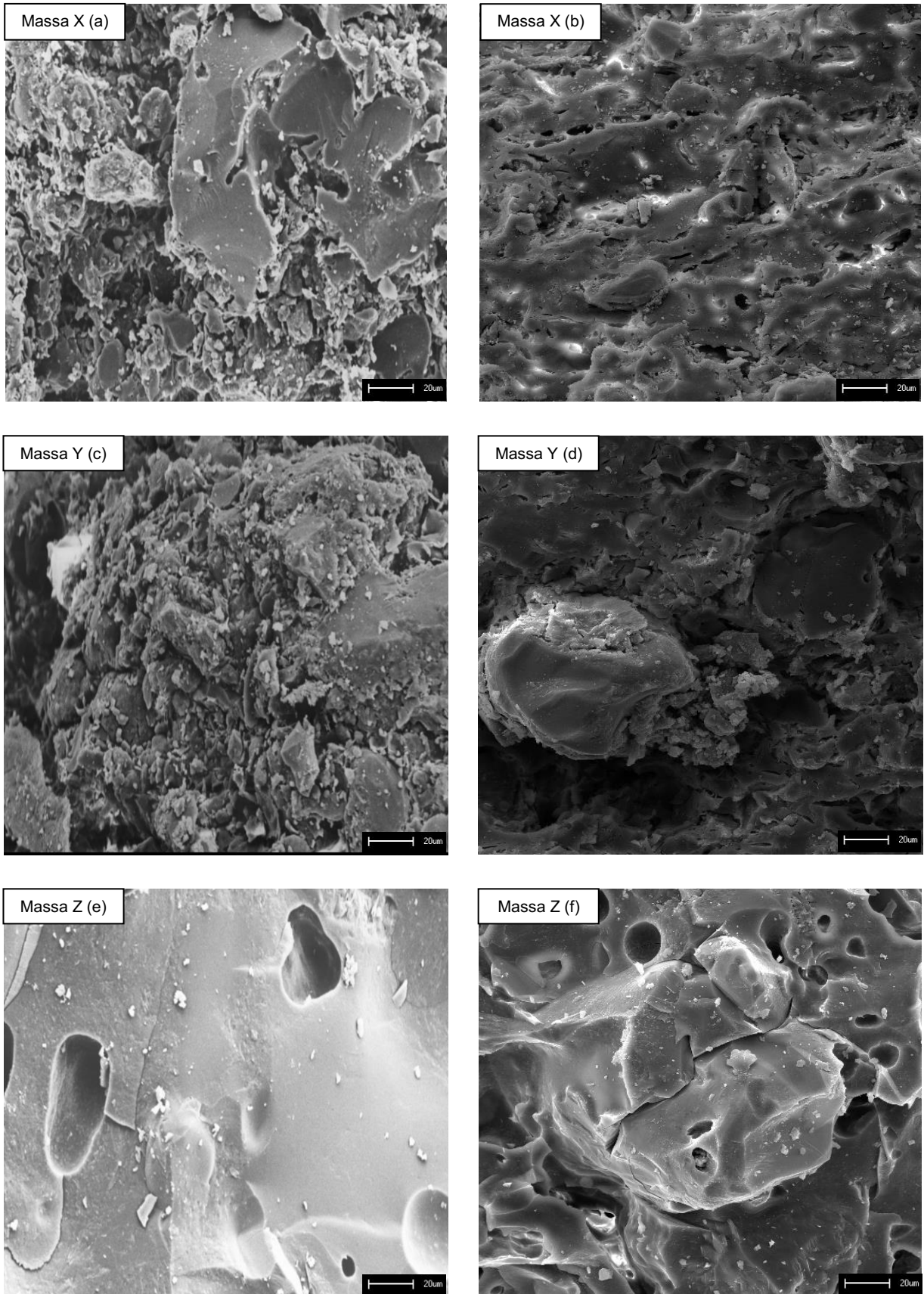


Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova das massas X, Y e Z, conformados por prensagem (a, c e e) e por extrusão (b, d e f) e sinterizados a 1200°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 180 min na temperatura máxima, com 500x de ampliação.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como finalidade avaliar a influência das características das massas e de diferentes processos de conformação e tratamentos térmicos sobre a microestrutura e as propriedades tecnológicas de peças obtidas a partir de massas da cerâmica tradicional. Com base nos resultados experimentais, pode-se concluir que:

- as argilas apresentaram granulometria com teor de fração argila abaixo do mínimo indicado pelo diagrama de Winkler para fabricação de produtos da cerâmica vermelha, características de matérias-primas com alta plasticidade, composições químicas com predominância de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e teores razoáveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e as seguintes fases mineralógicas: caulinita, mica/ilita, quartzo e feldspato;
- a interação entre as características granulométricas, mineralógicas e químicas dependem do tipo de processo de conformação utilizado e do ciclo de queima estabelecido, acarretando, conseqüentemente, alterações sobre as propriedades tecnológicas do produto final;
- o processo de extrusão se sobrepôs quando comparado com o processo de prensagem, uma vez que a extrusão proporcionou uma melhor homogeneização e empacotamento das partículas;
- o aumento do tempo de permanência na temperatura máxima de queima proporcionou o melhor balanceamento entre as reações químicas e físicas;
- a evolução microestrutural das amostras revelou a ocorrência de modificações na morfologia das superfícies de fratura com o aumento da temperatura de queima, evidenciando uma textura mais suave e menos porosa, o que impactou na fabricação de peças com propriedades mecânicas melhoradas;

Os estudos mostraram que a interação entre as características iniciais das massas e os parâmetros de processamento são determinantes para se atingir uma microestrutura e propriedades finais desejadas quando da fabricação de produtos cerâmicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERO, J. L. A. A operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 23-28, 2000.

ALMADA, M. M.; VLCEK, T. F. Pilhas de Homogeneização: uma Nova Visão para Feldspato Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 31-34, 2000.

ALMEIDA, K. S.; SOARES, R. A. L.; MOURA, C. S. Análise dos Impactos Ambientais Gerados pela Indústria de Cerâmica Vermelha no Piauí. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 33-34, 2014.

AMORÓS, J. L. A. A operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O preenchimento das Cavidades do Molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 23-28, 2000.

ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 1-7, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6459**: Determinação do limite de liquidez – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7180**: Determinação do limite de plasticidade – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15270**: Blocos cerâmicos para alvenaria, especificação. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15310**: Telhas, especificação. Rio de Janeiro, 2005.

BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOUCSI, F.; MHIRI, T. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clay from Tunisia. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 2812-2817, 2009.

BENNOUR, A.; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; BOUSSEN, S.; HATIRA, N. Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). **Applied Clay Science**, v. 115, p. 30-38, 2015 (a).



BENNOUR, A.; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; HATIRA, N.; BOUSSEN, S.; OUAJA, M.; ZARGOUNI, F. Identification and traditional ceramic application of clays from the Chouamekh region in south-eastern Tunisia. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 212-220, 2015 (b).

BARBA, A.; BELTÁN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINES, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997.

BRITO, I. P.; ALMEIDA, E. P.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SILVA, V. J.; SANTANA, L. N. L. Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias primas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 61, p. 391-398, 2015.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; SOUZA, A. A. U. de; JUNIOR NONI, A. de. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo B11a. **Cerâmica**, v. 57, p. 461-466, 2011.

CARTY, W. M.; LEE, C. **The Characterization of Plasticity**. Science of Whitewares – American Ceramic Society, 1996.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18-32, 2009.

CAVALCANTE, W. F. V.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do potencial de produção de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias, **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 29-33, 2008.

CHEN, Y.; WANG, M.; HON, M. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389-2397, 2004.

COLETTI, C.; CULTRONE, G.; MARITAN, L.; MAZZOLI, C. How to face the new industrial challenge of compatible, sustainable brick production: Study of various types of commercially available bricks. **Applied Clay Science**, v. 124-125, p. 219-226, 2016.

DEGARMO, E. P.; BLACK, J. T.; KOHSER, R. A. **Materials and processes in manufacturing**. 9th edition. New York: Wiley, 2003.

DIAS, A. J. **A Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas Marinhos**, e-book, Universidade do Algarve – Faro, 2004.

DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. Soil Mineralogy with Environmental Applications. **Soil Science Society of America Books Series**, v. 7, p. 431-466, 2002.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; VENTURI, I. Microstructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing. **British Ceramic Transactions**, v. 98, p. 12-18, 1999.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. H. Clays and bodies for ceramic tiles: reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91-109, 2014.

DRITS, V. A.; MCCARTHY, D. K. The nature of structure-bonded H<sub>2</sub>O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, p. 45-58, 2007.

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

ELICHE-QUESADA, D.; MARTÍNEZ-GARCÍA, C.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L.; COTES-PALOMINO, M. T.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; CRUZ-PÉREZ, N.; CORPAS-IGLESIAS, F. A. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 270-276, 2011.

EMILIANI, G. P.; CORBARA, F. C. **Tecnologia Cerâmica: La Lavorazione**, volume II, Italy: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 1999.

EMMERICH, K.; STEUDEL, A. Análise Térmica de Matérias Primas Argilosas. **Cerâmica Industrial**, v. 21, p. 14-19, 2016.

ESCALERA, E.; TEGMAN, R.; ANTTI, M. L.; ODÉN, M. High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic–illitic clays heated to 1250°C. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 100-105, 2014.

FORMIGA, F. L.; ANDRADE, J. C. S.; ARAÚJO, P. A. S.; MACEDO, D. A.; MARTINELLI, A. E.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. Indústrias

Cerâmicas da Região do Seridó (RN): Panorama Sócio-econômico e Caracterização Tecnológica de Matérias primas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, p. 30-36, 2013.

FREITAS, C. S. R.; PEREIRA, I. A. F. S.; PEREIRA, M. L. G.; SIMÕES, T. C. R.; FERREIRA, A. A. L. Influência de Diferentes Processos de Conformação nas Características Finais de Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 14, p. 15-18, 2009.

GOES, J. R.; AZEVEDO, T. F.; DUTRA, T. X. C.; SANTOS, V. B.; JUNIOR, J. B. S.; BARRETO, L. S. Avaliação da potencialidade de argilas da formação geológica Calumbi e Riachuelo em Sergipe para aplicação em revestimento cerâmico. **Cerâmica**, v. 60, p. 211-217, 2014.

GOMES, C. F. “**Argilas - O que são e para que servem**”. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GUALTIERI, A. F.; FERRARI, S. Kinetics of illite dehydroxylation. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 33, p. 490-501, 2006.

HOLTZ, R. D.; KOVACS, W. D. **Kansas geotechnical survey, current research in earth science**. Bulletin, Part 3, The Relationship Between Geology and Landslide Hazards of Atchison, USA: Kansas and Vicinity, 1981.

HONGTAO, H.; QINYAN, Y.; YUANFENG, Q.; BAOYU, G.; YAQIN, Z.; HUI, Y.; JINZE, L.; QIAN, L.; YAN, W. The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 67-73, 2012.

JORDAN, M. M.; MONTERO, M. A.; MESEGUER, S.; SANFELIU, T. Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 266-271, 2008.

JORDÁN, M. M.; PARDO, F.; SANFELIU, T.; MESEGUER, S. Ceramic behaviour of some clay deposits from Guayas province, Ecuador: Preliminary study. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 619-622, 2014.

JÚNIOR, M. C.; TANNO, L. C.; SINTONI, A. ; MOTTA, J. F. M. ; COELHO, J. M. A Indústria de Cerâmica Vermelha e o Suprimento Mineral no Brasil: Desafios para o Aprimoramento da Competitividade. **Cerâmica Industrial**, v. 17, p. 36-42, 2012.

KAMSEU, E.; LEONELLI, E.; C., BOCCACCINI, D. N.; VERONESI, P.; MISELLI, P.;

PELLACANI, G.; CHINJE MELO, U. Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. **Ceramics International**, v. 33, p. 851-857, 2007.

KOEHLER, E. P.; FOWLER, D. W. **Aggregates in self-consolidating concrete**. Austin: International Center for Aggregates Research. 353p. (Research Report ICAR, 108-2F), 2007.

LECOMTE-NANA, G. L.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 445-451, 2011.

LEE, V., YEH, T. Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 485, p. 5-13, 2008.

LI, J., LIN, H., LI, J., WU, J. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2929-2936, 2009.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MACEDO, R. S.; MENEZES; R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p. 411-417, 2008.

MAILLARD, P.; AUBERT, J. E. Effects of the anisotropy of extruded earth bricks on their hygrothermal Properties. **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 56-61, 2014.

MÁS, E. **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha**, Editora Pólo Produções Ltda, 2002.

MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2267-2276, 2005.

MAESTRELLI, S. C.; ROVERI, C. D.; NUNES, A. G. P.; FAUSTINO, L. M.; AIELO, G. F.; PINTO, L. P. A., MANOCHIO, C.; CAL, T. M. L.; RIBEIRO, F. F.; MARIANO, N. A. Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG. **Cerâmica**, v. 59, p. 242-248, 2013.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3ª ed., São Paulo: Editora Ibracon, 2008.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 1, p. 30-31, 1996.

MICHOT, A.; SMITH, D. S.; DEGOT, S.; LECOMTE, G. L. Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31 p. 1377-1382, 2011.

MODESTO, C. O.; BERNARDIN, A. M. Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method. **Applied Clay Science**, v. 40, p. 15-19, 2008.

MULLER, N. S.; VEKINIS, G.; KILIKOGLU, V. Impact resistance of archaeological ceramics: The influence of firing and temper. **Journal of Archaeological Science: Reports**, 2015.

MUSTAFI, S.; AHSAN, M.; DEWAN, A. H.; AHMED, S.; KHATUN, N.; ABSAR, N. Effect of waste glass powder on physic-mechanical properties of ceramic tile. **Journal Science Research**, v. 24, p. 169-180, 2011.

NGUN, B. K.; MOHAMAD, H.; SULAIMAN, S. K.; OKADA, K.; AHMAD, Z. A. Some ceramic properties of clays from central Cambodia. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 33-41, 2011.

NKAYEMA, D. E. N.; MBEY, J. A.; DIFFO, B. B. K.; NJOPWOUO, D. Preliminary study on the use of corn cob as pore forming agent in lightweight clay bricks: Physical and mechanical features. **Journal of Building Engineering**, v. 5, p. 254-259, 2016.

NZEUKOU, A. N.; FAGEL, N.; NJOYA, A.; KAMGANG, V. B.; MEDJO, R. E.; MELO, U. C. Mineralogy and physico-chemical properties of alluvial clays from Sanaga valley (Center, Cameroon): Suitability for ceramic application. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 238-243, 2013.

NONI, A.; HOTZA, D.; SOLER, V. C.; VILCHES, E. S. Influence of composition on mechanical behavior of porcelain tile. Part. III: effect of the cooling rate of the firing cycle, **Materials Science and Engineering**, v. 528, p. 3330-3336, 2011.

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

OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; PIZETE, J.; CASAGRANDE, M. Matérias primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. **Cerâmica Informação**, v. 10, p. 57-65, 2000 (a).

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000 (b).

OLIVEIRA, E. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p.167-173, 2008.

PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO, F. F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. Ouro Preto: Hemus Editora Ltda, 1985.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, p. 223-230, 2014.

PÉREZ, C. A. S.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. Caracterização de Massas Cerâmicas Utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha em São Domingos do Sul – RS. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 38-43, 2010.

PHONPHUAK, N.; KANYAKAM, S.; CHINDAPRASIRT, P. Utilization of waste glass to enhance physicalemental properties of fired clay brick. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3057-3062, 2016.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 2, p. 31-35, 1997.

RÊGO, V. R.; SOARES, R. A. L. Avaliação do Processo Produtivo e das Propriedades Tecnológicas de Blocos Cerâmicos Produzidos na Região da Grande Teresina. **Cerâmica Industrial**, v. 20, p. 42-45, 2015.

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A. Aspectos Fundamentais sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 37-42, 2003.

RIBEIRO, C. G.; CORREIA, M. G.; FERREIRA, L. G.; GONÇALVES, A. M.; RIBEIRO, M. J. P.; FERREIRA, A. A. L. Estudo sobre a Influência da Matéria Orgânica na Plasticidade e no Comportamento Térmico de uma Argila. **Cerâmica Industrial**, v. 9, p. 1-4, 2004.

RODRIGUES, V. O.; SOUZA, W. R.; LIMA, R. H. C.; CASTRO, R. T. Caracterização das Matérias Primas Empregadas na Fabricação de Produtos do Pólo Cêramico de Iranduba-AM. **Cerâmica Industrial**, v. 20, p. 37-40, 2015.

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

SANTANA, L. N. L.; GOMES, J.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; MENEZES, R. R.; SEGADÃES, A. M. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 28-33, 2014.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras**, São Paulo: Ed. Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª edição revisada e ampliada. v.1, 2 e 3. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. v.1 e 2, 2ª ed. rev. e at. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SANTOS, C. P.; OLIVEIRA, H. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MACEDO, Z. S. Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe - Brasil, **Cerâmica**, v. 62, p. 147-156, 2016.

SEREDA, P. J. **The Structure of Porous Building Materials**. CBD-127, 2002.

SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; SUAREZ, G.; AGIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Firing transformations of an argentine an calcareous commercial clay, **Cerâmica**, v. 59, p. 254-261, 2013.

SERRA, M. F.; ACEBEDO, M. F.; CONCONI, M. S.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Thermal evolution of the mechanical properties of calcareous earthenware. **Ceramics International**, v. 40, p. 1709-1716, 2014.

SOARES, J. M. D.; TOMAZETTI, R. R.; TAVARES, I. S.; PINHEIRO, R. B. Panorama Sócio-Econômico das Indústrias de Cerâmica Vermelha da Região Central do Estado do Rio Grande do Sul. **Cerâmica Industrial**, v. 9, p. 39-46, 2004.

SOARES, R. A. L.; CASTRO, R. J. S.; NASCIMENTO, R. M. do; MARTINELLI, E. A. Influência do Teor de Calcário no Comportamento Físico, Mecânico e Microestrutural de Cerâmicas Estruturais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 38-42, 2010.

SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. Characteristics and Physicalmechanical Properties of Fired Kaolinitic Materials. **Cerâmica**, v. 48, p. 102-107, 2002.

SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. Thermal and structural characterization of Brazilian South-Eastern kaolinitic clays. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 293-305, 2003.

STEPKOWSKA, E. T.; JEFFERIS, S. A. Influence of microstructure on firing colour of clays. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 319-342, 1992.

STEVENSON, C. M.; GURNICK, M. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fi red earthenware. **Journal of Archaeological Science**, v. 69, p. 54-63, 2016.

TUCCI, A.; ESPOSITO, L.; MALMUSI, L.; RAMBALDI, E. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1875-1881, 2007.

VIANI A.; SOTIRIADIS, K.; LEN, A.; ŠAŠEK, P.; ŠEVČÍK, R. Assessment of firing conditions in old fired-clay bricks: The contribution of X-ray powder diffraction with the Rietveld method and small angle neutron scattering. **Materials Characterization**, v. 116, p. 33-43, 2016.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N. Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha através da Curva de Bigot. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 42-46, 2003.



VIEIRA, C. M. F.; TEIXEIRA, S. S.; MONTEIRO, S. N. Efeito da temperatura de queima nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha contendo chamote. **Cerâmica**, v. 55, p. 332-336, 2009.

ZAIED, F. H.; ABIDI, R.; SLIM-SHIMI, N.; SOMARIN, A. K. Potentiality of Clay raw materials from grain the ceramic industry. **Applied Clay Science**, v. 112, p. 1-9, 2015.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 40-45, 2001.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 9, p. 25-28, 2004.