



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**INFLUÊNCIA DA MATÉRIA PRIMA E DA QUEIMA SOBRE AS  
PROPRIEDADES DE PRODUTOS OBTIDOS COM MASSAS DA  
CERÂMICA VERMELHA**

**BARTOLOMEU JORGE DA SILVA**

Campina Grande – PB

Junho - 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Influência da matéria prima e da queima sobre as propriedades de produtos obtidos com massas da cerâmica vermelha.

**Bartolomeu Jorge da silva**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

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

Campina Grande – PB  
Junho - 2012

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586i Silva, Bartolomeu Jorge da.  
Influência da matéria prima e da queima sobre as propriedades de produtos obtidos com massas da cerâmica vermelha / Bartolomeu Jorge da Silva. – Campina Grande, 2012.  
109f. : il., color.

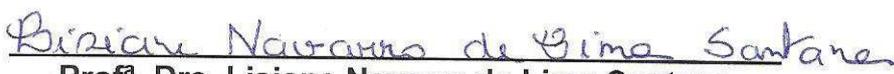
Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Orientadora: Prof. Dr. Lisiane Navarro de Lima Santana.  
Referências.

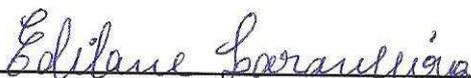
1. Cerâmica Vermelha. 2. Massas Cerâmicas. 3. Ciclo de Queima. I.  
Título.

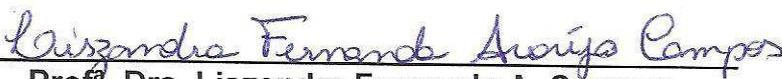
CDU 666.3 (043)

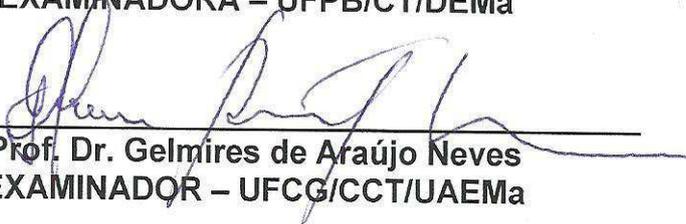
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE BARTOLOMEU JORGE DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

Aprovada em 22 de junho de 2012:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana  
ORIENTADORA – UFCG/CCT/UAEMa

  
Prof.<sup>a</sup>. Dra. Edilane Laranjeira  
EXAMINADORA - UEPB

  
Prof.<sup>a</sup>. Dra. Lizabetha Fernanda A. Campos  
EXAMINADORA – UFPB/CT/DEMa

  
Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves  
EXAMINADOR – UFCG/CCT/UAEMa

  
Prof. Dr. Reginaldo Severo de Macedo  
EXAMINADOR – UFCG/CCT/UAEMa

“E disse Deus: Façamos o homem à nossa imagem, conforme a nossa semelhança;...Criou, pois, Deus o homem à sua imagem; à imagem de Deus o criou; homem e mulher os criou”. (Gênesis, 1: 26, 27).

Portanto, somos pequenos deuses.

## AGRADECIMENTOS

---

- Seria injustificável iniciar meus agradecimentos sem primeiramente dirigi-los a **Deus**, por ter a gente, dado a vida e todas as condições de sobrevivência; ter-nos dotado do mais complexo sistema do universo: um cérebro inteligente com as mais perfeitas “ferramentas” - as mãos. A **Ele** toda honra e glória.
  
- Com uma menção especial, meus agradecimentos a Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> **Lisiane Navarro de Lima Santana** – orientadora - pelo seu incondicional apoio, disponibilidade, orientação, dedicação, paciência e correções nos acompanhamentos às condições necessárias à elaboração deste trabalho.
  
- Ao professor Dr. **Romualdo Menezes**, pela ajuda na realização da caracterização microestrutural, pelas orientações e sugestões durante a execução do trabalho.
  
- Aos Professores Dr. **Gelmires de Araújo Neves**, Dr. **Reginaldo Severo de Macedo** Dra. **Lizandra Fernanda A. Campos** e a Dra. **Edilane Laranjeira** por aceitarem participar da banca examinadora.
  
- Aos colegas de laboratório, **Wherllyson, Renato, Toninho e Neto**, pelo adjutório e parceria durante a realização deste trabalho.
  
- À **Universidade Federal de Campina Grande** – UFCG, Instituição gestora do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, pelo apoio, condições estruturais e materiais à realização deste trabalho.
  
- Aos professores da pós-graduação pelas transmissões dos conhecimentos teóricos, científicos e experimentais o que contribuíram de feitiço direto e indiretamente à minha formação para o doutorado.
  
- Aos Coordenadores do doutorado em Engenharia de Processos, Prof. Dr. **Flávio Honorato** e o Prof. Dr. **Antônio Gilson** e a suas equipes funcionais, pelas gentilezas e prestezas no atendimento às necessidades burocráticas e documentais.

As memórias dos meus pais José Jorge e Elisa Jorge, pela dedicação à minha educação, correções e a doutrinação pelo que é certo, pois é a solidez para nada resultar errado. E, ainda, as memórias de minha irmã Cirlene e irmão Civaldo.

Dedico este trabalho

## Influência da matéria prima e da queima sobre as propriedades de produtos obtidos com massas da cerâmica vermelha.

### RESUMO

Atualmente o setor produtivo de cerâmica vermelha utiliza dois ciclos de queima, lento e rápido. No entanto, o ciclo lento, o mais utilizado pelos ceramistas brasileiros, chega muitas vezes a períodos de 24 a 48 horas de duração, acarretando demora na produção e, conseqüentemente, maior consumo de energia térmica, mais demanda de combustíveis e a geração de resíduos e poluentes. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influencia da taxa de aquecimento sobre a microestrutura e propriedades de peças obtidas a partir de massas empregadas na obtenção de produtos da cerâmica vermelha. Para tanto, foram utilizadas matérias-primas provenientes de olarias dos Estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. As massas foram beneficiadas e posteriormente submetidas às seguintes caracterizações: físicas, químicas, mineralógica, granulométrica e térmica. Os corpos de prova foram conformados por extrusão, em seguida submetidos a queima em temperaturas de 800, 900 e 1000 °C e taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30°C/min, permanecendo na temperatura máxima durante 1 hora. Por fim foram avaliadas as seguintes propriedades: densidade aparente, retração linear, absorção de água e resistência à flexão, também foi avaliada a cor de queima. As massas cerâmicas apresentaram teores de óxidos e plasticidade de acordo com as utilizadas para a produção de produtos da cerâmica vermelha. As peças obtidas com a massa contendo menores teores de óxido de ferro e óxidos alcalinos, quando submetidas às taxas de aquecimento mais rápidas apresentaram melhor estabilidade e propriedades tecnológicas. Através da análise mineralógica dos pós, após a etapa de queima pode-se observar picos característicos das fases quartzo, mulita, anortita, hematita e mica. As superfícies de fratura das peças queimadas apresentaram morfologias caracterizadas por texturas rugosas, presença de poros interconectados e isolados, trincas e partículas de quartzo. Para as maiores taxas de aquecimento foi possível observar a presença de poros maiores e regiões com aspecto esponjoso, característico da presença do defeito denominado “coração negro”.

Palavras-chave: massas cerâmicas, cerâmica vermelha, ciclo de queima.

# Influence of composition and firing on the properties of products obtained with masses of red ceramic.

## Abstract

Currently the production of red ceramic industry uses two firing cycles, slow and fast. However, the low rate is more used in traditional ceramic, periods often reached 24-48 hours, causing delay in the production and therefore increased consumption of thermal energy. This work aimed to evaluate the influence of heating rate on the microstructure and properties of parts obtained from masses used to obtain products of red ceramic. For this purpose, it was used clay masses provided by two red ceramics industries from the state of Paraíba and one from the state of Rio Grande do Norte. The masses were humidified, until reaching the adequate plasticity, remained in rest for 24 hours, and then were submitted to the process of extrusion. Then they were sintered in a laboratory electrical oven, at temperatures of 800, 900 and 1000°C, with different heating rates: 1, 2, 5, 10, 15, 20 and 30°C/min. After the sintering stage it was determined the following properties: water absorption, linear shrinkage, apparent porosity and mechanical bending resistance in three points. The color after firing also was evaluated. The oxide contents and plasticity presented in the ceramic masses are consistent with the ones used for the production of red ceramics. Parts obtained from the mass containing smaller amounts of iron oxide and alkali oxides, when subjected to heating rates faster showed better stability and technological properties. It can be observed for the three temperatures, the presence of characteristic peaks for quartz, mica anorthite, illite, hematite and mullite. The fracture surfaces of the parts were characterized by rough textures, presence of isolated and interconnected pores, cracks and quartz particles. For higher heating rates was possible to observe the presence of larger pores and regions with spongy characteristic.

Keywords: ceramic masses, red ceramic, firing cycle.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

---

Figura 01 – Diagrama granulométrico de Winkler. ....	30
Figura 02 – Depósito de matéria prima. ....	45
Figura 03 – Espectrômetro de raios X ....	46
Figura 04 – Equipamento CILAS 1064 e Difratorômetro da Shimadzu. ....	47
Figura 05 – Ensaio Casagrande ....	48
Figura 06 – Plasticímetro de PFEFFERKORN ....	48
Figura 07 – Extrusora ....	49
Figura 08 – Estufa. ....	49
Figura 09 – Forno elétrico de laboratório ....	50
Figura 10 – Determinação das dimensões ....	51
Figura 11– Princípio de Archimedes ....	52
Figura 12 – Ensaio de flexão em três pontos. ....	53
Figura 13 – Equipamento metalizador ....	54
Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura ....	54
Figura 15 – Balança Bel Engineering ....	54
Figura 16 – Porosímetro de mercúrio ....	54
Figura 17(a) – Difratorograma da matéria-prima A ....	57
Figura 17(b) – Difratorograma da matéria-prima B ....	57
Figura 17(c) – Difratorograma da matéria-prima C ....	57
Figura 18 – Curvas das ATD e termogravimétricas(TG) da massa A900/5.....	61
Figura 19 - Curvas das ATD e termogravimétricas(TG) da massa A900/10.....	61
Figura 20 - Curvas das ATD e termogravimétricas(TG) da massa B900/5 .....	61
Figura 21 - Curvas das ATD e termogravimétricas(TG) da massa B900/10.....	61
Figura 22 - Curvas das ATD e termogravimétricas(TG) da massa C900/5 .....	62
Figura 23 - Curvas das ATD e termogravimétricas(TG) da massa C900/10 .....	62
Figura 24 – Corpos de prova submetidos à queima a 800°C – massas B e C....	63
Figura 25 – Corpos de prova queimados a 900°C – massas A, B e C.....	63
Figura 26 – Corpos-de-prova queimados a 1000°C – massas A, B e C.....	65
Figura 27 – Difratorogramas da massa A sinterizada a 900°C.....	66
Figura 28 – Difratorogramas da massa A sinterizada a 1000°C .....	67
Figura 29 – Difratorogramas da massa B sinterizada a 800°C .....	68

Figura 30 – Difractogramas da massa B sinterizada a 900°C .....	69
Figura 31 – Difractogramas da massa B sinterizada a 1000°C.....	70
Figura 32 – Difractogramas da massa C sinterizada a 800°C .....	70
Figura 33 – Difractogramas da massa C sinterizada a 900°C .....	71
Figura 34 - Difractogramas da massa C sinterizada a 1000°C .....	72
Figura 35 - Micrografias das amostras da massa A a 900°C .....	81
Figura 36 – Micrografias das amostras da massa A a 1000°C.....	83
Figura 37 – Micrografias das amostras da massa B a 800°C .....	85
Figura 38 – Micrografias das amostras da massa B a 900°C .....	87
Figura 39 – Micrografias das amostras da massa B 1000°C.....	89
Figura 40 – Micrografias das amostras da massa C a 800°C.....	93
Figura 41 – Micrografias das amostras da massa C a 900°C .....	92
Figura 42 – Micrografias das amostras da massa C a 1000°C .....	94

LISTA DE TABELAS

---

Tabela 01 – Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha.	29
Tabela 02 – Composição química das massas estudadas. ....	55
Tabela 03 – Distribuição de tamanho de partículas das massas .....	58
Tabela 04 – Distribuição granulométrica das massas analisadas .....	59
Tabela 05 – Plasticidade das amostras (%) .....	60
Tabela 06 – Propriedades tecnológicas dos corpos de prova da massa A .....	73
Tabela 07 – Propriedades tecnológicas dos corpos de prova da massa B .....	76
Tabela 08 – Propriedades tecnológicas dos corpos de prova da massa C. ....	79
Tabela 09 – Análise porosimétrica ao mercúrio de amostras .....	80

## SUMÁRIO

---

<b>1.0 – INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2.0 – OBJETIVOS: Geral e Específicos</b> .....	18
<b>3.0 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	19
3.1 – As matérias-primas .....	20
3.2 – As composições comuns .....	24
3.3 – Algumas considerações sobre as argilas e os materiais não-plásticos .....	27
3.4 – Importância da granulometria para a cerâmica vermelha .....	29
3.5 – Plasticidade .....	31
3.6 – Processos de produção .....	33
3.7 - Transformações de fases de massas utilizadas na indústria da cerâmica vermelha.....	43
<b>4.0 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
4.1 - Materiais .....	45
4.2 – Metodologia.....	45
4.3 – Características química, mineralógica e granulométrica .....	46
4.4 – Avaliação da plasticidade .....	47
4.5 – Absorção de água .....	50
4.6 – Retração linear.....	51
4.7 – Massa específica aparente .....	51
4.8 – Porosidade aparente .....	52
4.9 – Resistência mecânica à flexão .....	52
4.10 – Análise fractográfica .....	53
4.11 – Porosimetria .....	54
<b>5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	55
5.1 – Análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) .....	60
5.2 – Defeitos apresentados pelos corpos de prova após queima.....	62
5.3 – Difractometria de raios-x .....	66
5.4 – Propriedades tecnológicas das massas .....	72
5.5 – Porosimetria .....	80
5.6 – Análises das superfícies de fraturas por MEV .....	81
<b>6.0 – COMENTÁRIOS FINAIS</b> .....	96

<b>7.0 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>97</b>
<b>8.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>98</b>
<b>– REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>

## ACROGRAMAS E SIMBOLOGIAS

---

$\alpha$  – Alfa (alfabeto grego)

$\beta$  – Beta

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas

**a.C** – Antes de Cristo

**AA** – Absorção de água

**ABC** - Associação Brasileira de Cerâmica

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Alumina/óxido de alumínio

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O** - Gipsita

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O** – Caulinita

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>** - Metacaulinita (amorfa)

**CaCO<sub>3</sub>** - Calcita

**CaO** - Óxido de cálcio/Cal

**CO<sub>2</sub>** - Anidrido carbônico/Gás carbônico

**CaMgCO<sub>3</sub>** - Dolomita

**Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>** - Guelenita

**CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** - Anortita

**DRX** - Difração de raios X

**DTA** – Análise Térmica Diferencial

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Óxido férrico (ou de ferro)

**MgO** – Magnésia (ou óxido de magnésio)

**MEA** – Massa específica aparente

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**MPa** – Megapascal

**MnO** – Óxido de manganês

**Na<sub>2</sub>O** e **K<sub>2</sub>O** – Álcalis (óxidos de sódio e potássio)

**Na<sub>2</sub>O** – Óxido de sódio

**NBR** – Norma Brasileira

**(OH)<sub>2</sub>(Al, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** - Montmorilonita

**α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Hematita

**α-FeOOH** - Goetita

**IP** – Índice de Plasticidade

**LL** – Limite de liquidez

**LP** – Limite de plasticidade

**μm** – Micrômetro

**K<sub>2</sub>O** – Óxido de potássio

**TG** – Análise Termogravimétrica (Termogravimetria)

**TRF** - Tensão de ruptura à flexão

**TiO<sub>2</sub>** - Óxido de titânio

**PA** – Porosidade aparente

**PF** – Perda ao fogo

**RL** – Retração linear

**SiO<sub>2</sub>** - Sílica/quartzo

**SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – Razão sílica/alumina

---

## 1.0 - INTRODUÇÃO

---

Fatos históricos e evidências arqueológicas comprovam que os materiais cerâmicos fazem parte das atividades mais antiga da humanidade. Diversos utensílios com indícios de mais de 4.000 a.C, encontrados no oriente, nos levam a compreender quanto o homem utiliza as argilas para atender as suas necessidades básicas, como construções de casas, vasos, depósitos, utilidades domésticas, etc.. Com o desenvolvimento tecnológico, a cerâmica foi evoluindo e novas técnicas de processamento foram se adequando à fabricação de uma série de produtos voltados à aplicação na construção civil.

O segmento da cerâmica vermelha produz, principalmente, blocos, tijolos maciços, elementos de lajes, blocos de vedação e estruturais, telhas, manilhas e pisos rústicos e é muito importante na geração de renda do setor industrial brasileiro (PÉREZ et al., 2010).

As argilas são as matérias-primas mais importantes no processamento de peças da cerâmica tradicional, sendo utilizada na fabricação de todos os tipos de produtos cerâmicos deste setor. Cada produto requer argilas que apresentem características apropriadas, em geral estas não devem conter fases expansivas, a perda ao fogo e retração após secagem e queima deve ser baixa (NAHDI et al., 2001).

As empresas de cerâmica vermelha utilizam na formulação das suas massas diferentes tipos de argilas, com distintas características físicas e mineralógicas. Uma massa cerâmica não pode ser constituída apenas por argilas muito plásticas, em razão das dificuldades de processamento, ocorre então uma necessidade de formulações de massas. Essas massas são compostas de duas argilas, uma mais plástica e outra menos plástica, o que acarreta uma "mistura" de granulometrias, sendo a fração mais "fina" associada à argila e as demais (mais grosseiras) relacionadas aos desplastificantes (quartzo e feldspato).

No Brasil existem cerca de 14.000 empresas de cerâmica vermelha espalhada por todo território nacional, sendo que a maioria das empresas é de pequeno e médio porte. As empresas de cerâmica vermelha utilizam matérias

primas argilosas naturais, as quais estão sujeitas a larga variabilidade de suas propriedades (PINHEIRO e HOLANDA, 2010).

Dentre as etapas do processo de fabricação de peças da cerâmica vermelha, destaca-se a queima, etapa na qual ocorrem transformações estruturais (físicas e químicas), tais como: perda de água adsorvida, desidroxilação, consolidação do formato da peça e formação de novas fases cristalinas, que são determinantes para as propriedades físico-mecânicas do produto final. Portanto, a definição dos parâmetros de queima se constitui na atualidade em um dos principais fatores tecnológicos na indústria de cerâmica vermelha, com implicações econômicas, energéticas e ambientais.

O comportamento das diferentes matérias primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia de produto a serem fabricadas, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima (PINTO et al., 2005).

Além da temperatura, a taxa de aquecimento é uma das principais variáveis que determinam um ciclo de queima. Em processos industriais que utilizam elevadas temperaturas e uma maior velocidade de queima pode proporcionar uma diminuição do custo de produção e aumento da produtividade.

A tecnologia de queima rápida tem se tornado tema de projetos em institutos de pesquisas e universidades, podendo ser uma tecnologia que, em breve, possa contribuir de forma positiva para o setor da cerâmica estrutural e, que logicamente, implicará na diminuição do tempo de queima, aumento da produtividade, economia da energia calorífica e menor agressão ao ambiente.

O constante desenvolvimento de novas tecnologias e a busca por produtos de melhor qualidade, possibilitando uma alta produtividade com uma melhor relação custo-benefício e redução do impacto ambiental vem despertando pesquisas no processamento da cerâmica vermelha. A inclusão da queima rápida nos produtos da cerâmica estrutural ou vermelha é atualmente o mais importante processo de inovação em estudo para otimização do processo de queima desse setor (DUTRA et al., 2009).

Dentro deste contexto, este trabalho visa contribuir com informações a respeito da possibilidade de se utilizar taxas de aquecimento rápido na queima de produtos da cerâmica vermelha, em particular nos blocos cerâmicos.

---

## 2.0 – OBJETIVOS

---

### **2.1 Geral**

Estudar a influência da composição mineralógica, da temperatura e da taxa de aquecimento sobre as propriedades tecnológicas de peças obtidas com massas da cerâmica vermelha.

### **2.2 Específicos**

- ✓ Determinar as características químicas, mineralógicas e granulométricas das massas cerâmicas;
- ✓ Comparar as análises granulométricas com o diagrama de Winkler;
- ✓ Determinar a plasticidade das massas pelos métodos de Casagrande e Pfefferkorn e comparar os resultados obtidos com as características mineralógicas e granulométricas das mesmas;
- ✓ Avaliar a influência da granulometria, da composição mineralógica e do ciclo de aquecimento sobre as propriedades físicas e mecânicas das peças cerâmicas;
- ✓ Analisar as características microestruturais das peças submetidas aos diferentes ciclos de queima.

---

### 3.0 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

As argilas são a base das massas cerâmicas para os produtos cerâmicos convencionais, pois proporciona a essas massas propriedades ligantes, plastificantes e lubrificantes, as quais propiciam densificação e resistência mecânica a verde e seco (ZIMMER, 2003).

As indústrias tradicionais de produtos cerâmicos geralmente possuem matérias primas que cumprem três funções distintas: materiais plásticos, que permitem a conformação; materiais não plásticos, que mantêm a estabilidade dimensional e materiais fundentes, que contribuem para a maior eficiência do processo de sinterização (CORREIA et al., 2007).

Usualmente essas indústrias usam argilominerais sedimentares misturados com outros minerais arenosos para obter uma massa com plasticidade apropriada para cada tipo de peça. As matérias primas têm uma composição química complexa e consiste de uma mistura de três componentes de acordo com o tamanho de partícula: material plástico (argilominerais), materiais não plásticos, chamados siltes (partículas finas) e areia (partículas grossas), (SILVA et al., 2011).

Existe extensa literatura sobre as características e propriedades tecnológicas de argilas brasileiras usadas na fabricação de cerâmica vermelha (SOUSA SANTOS, 1989; MOTA et al., 2008). Verifica-se que na maioria dos trabalhos se busca basicamente determinar se uma determinada massa argilosa está apta ou não para ser utilizada na fabricação de produtos da construção civil. Em particular, as propriedades mecânicas de cerâmica vermelha têm sido pouco estudadas. Este fato é importante tendo em vista que um percentual significativo dos produtos de cerâmica vermelha para construção civil fabricados no Brasil, via de regra, apresentam valores de resistência mecânica inferiores aos recomendados pelas normas técnicas (PINHEIRO e HOLANDA, 2010).

### 3.1 – As matérias-primas

As matérias primas usadas na fabricação de cerâmicos tradicionais podem ser de três tipos, levando em conta o papel que desempenham durante o processamento e o modo como afetam as propriedades tecnológicas: plásticos (argilas), fundentes (feldspato) e inertes (quartzo). A variação de quantidade de cada um destes componentes promove uma gama de possibilidades de propriedades mecânicas (CORREIA et al., 2005).

A argila é a base da massa cerâmica para os produtos cerâmicos convencionais, pois proporciona à massa cerâmica propriedades ligantes, plastificantes e lubrificantes, as quais propiciam densificação e resistência mecânica a verde e seco (ZIMMER, 2003), além de redução na fricção entre os grânulos e redução no atrito entre a parede e a peça conformada (ALBERO, 2000). Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de características tais como plasticidade, resistência mecânica a úmido, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas, o que explica sua grande variedade de aplicações tecnológicas. A plasticidade das argilas desenvolve-se quando o sistema argila-água tem água suficiente para cobrir a superfície acessível dos argilominerais com uma película de água rígida, isto é, não líquida, e mais um pouco de água líquida, isto é, não orientada, a qual age como um meio lubrificante, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada (CAMPOS et al., 1999).

Segundo Vieira (2000), as argilas são as matérias primas utilizadas na fabricação de uma série de produtos cerâmicos. As razões para isto são: a plasticidade; resistência mecânica após queima adequada para uma série de aplicações; possibilitam a aplicação de técnicas de processamento simples e a disponibilidade.

A argila é um material natural e terroso, de granulação fina, que quando umedecida em água adquire certa plasticidade. As argilas são constituídas por argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalino-ferrosos. Além dos argilominerais, contém ainda, geralmente, matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais (SOUZA SANTOS, 1989). A matéria orgânica, também denominada de matéria carbonosa está presente nas

argilas em proporções muito variadas, em função da origem e característica da jazida. A matéria orgânica influi sobre diferentes características e propriedades das argilas, proporcionando à argila uma cor que varia de cinza ao preto em função do seu conteúdo (BARBA, 1997).

Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração, observando-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazimentos muito próximos, em virtude de suas características e particularidades geológicas. O que evidencia a necessidade de estudos de caracterização de modo a se ter o adequado conhecimento das características dos jazimentos, a fim de se poder extrair o seu real potencial tecnológico, poupando esforços e economizando recursos. No Estado da Paraíba a maior parte das argilas é procedente das várzeas dos rios e açudes; entretanto, o estado apresenta 17 bacias hidrográficas, cada uma com características e particularidades geológicas, o que propicia uma grande complexidade e variabilidade composicional às argilas extraídas e utilizadas industrialmente (MENEZES, 2009).

As argilas são constituídas por uma fração argilosa combinada a uma fração não-argilosa. A fração argilosa, também denominada de fração argila, é constituída por argilominerais ou minerais de argila. A fração não-argilosa é constituída de minerais acessórios ou complementares. As argilas apresentam combinações bastante distintas destas duas frações, o que influi fortemente no seu comportamento reológico, nas alterações físicas e químicas durante a etapa de queima e nas propriedades tecnológicas do produto final (BARBA et al., 1997)

Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, para estabelecer quais as formulações e condições de processamento são mais adequadas para se obter produtos com as propriedades finais desejadas. As propriedades do produto final estão estreitamente relacionadas às características iniciais das matérias primas, como granulometria, plasticidade e composição mineralógica, dentre outras (MORAIS e SPOSTO, 2006; DUTRA et al., 2006).

Na prática a formulação granulométrica da massa cerâmica é realizada de forma empírica. A grande maioria das olarias não tem realizado, até os atuais dias, caracterização das matérias primas utilizada e os ceramistas informam que é difícil obter assistência técnica especializada.

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABC, 2010), grande parte das matérias primas utilizadas na indústria cerâmica tradicional é natural, encontrando-se em depósitos espalhados na crosta terrestre. Após a mineração, os materiais devem ser beneficiados, isto é desagregados ou moídos, classificados de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificados. Mesmo no caso da cerâmica vermelha, para a qual se utiliza apenas argila como matéria prima, dois ou mais tipos de argilas com características diferentes entram na sua composição. Raramente emprega-se apenas uma única matéria prima. Dessa forma, uma das etapas fundamentais do processo de fabricação de produtos cerâmicos é a dosagem das matérias primas, que deve seguir com rigor as formulações de massas, previamente estabelecidas. Os diferentes tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças.

Normalmente, é possível fabricar produtos de cerâmica vermelha com argilas que apresentam propriedades variadas, mas que estejam dentro de padrões adequados para o tipo de processamento empregado, assim como, para o produto que se deseja obter. Cabe ressaltar que cada região produtora deve se adequar às suas condições sociais, econômicas e tecnológicas e definir o que se quer produzir e para quem (VIEIRA, 2000).

As matérias prima que compõem massas para cerâmica vermelha, sobretudo massas compostas, podem ser agrupadas em plásticas e não plásticas. As matérias-primas plásticas conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como trabalhabilidade e resistência mecânica a cru. As matérias primas não plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem e na fase do processamento térmico, quando desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações, deformações e a sinterização. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não plásticos são ainda qualificados como inertes, vitrificantes e fundentes (MOTTA et al., 2002).

A produção de blocos e telhas depende muito das características de suas matérias-primas, daí a extrema importância de estudos sobre as características das argilas e das massas que estão sendo utilizadas na fabricação destes produtos.

A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades que seus componentes atribuem às massas cerâmicas permitem estudar as alterações que devem ser feitas nas massas cerâmicas para melhorar as

propriedades de corpos cerâmicos e do produto final. Um dos caminhos que pode ser seguido para o melhor conhecimento das propriedades da matéria prima é o emprego de duas técnicas, concomitantemente: análise química e análise mineralógica. As análises por difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem como resultados as fases presentes na argila e a relação dos elementos constituintes da argila com a sua proporção na forma de óxidos, respectivamente. Por meio da combinação da análise mineralógica qualitativa e da análise química quantitativa, onde os elementos são todos considerados existindo na forma de óxidos, têm-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes na argila (COELHO et al., 2002).

Os principais argilominerais presentes em massas da cerâmica vermelha são a caulinita, a montmorilonita e a illita. A caulinita é o argilomineral mais comumente encontrado nas argilas, a estrutura básica é  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A montmorilonita é caracterizada por partículas extremamente finas, sua fórmula geral é dada por  $(\text{OH})_2(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ . Sua principal característica é a capacidade para absorver moléculas de água entre as camadas, devido a isto, argilas ricas neste argilomineral apresentam uma forte tendência a causar trincas de secagem, além de apresentar elevada plasticidade. As illitas apresentam uma parte do silício substituído por alumínio, além de conter mais água entre as camadas e ter uma parte do potássio substituído por cálcio e magnésio. Sua composição química exata é de difícil determinação devido ao fato de apresentarem sempre contaminação por impurezas de difícil eliminação.

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 resistência e durabilidade a agentes químicos em peças sinterizadas.

Os principais compostos de ferro encontrados em argilas são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). As argilas apresentam coloração avermelhada quando o ferro está presente na forma de hematita, e cor preta quando na forma de magnetita.

Os fundentes proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Portanto, são os principais responsáveis pelo processo de densificação, contribuindo para a diminuição da porosidade das peças, conferindo-lhes algumas

das propriedades tecnológicas desejadas. As características que devem ser observadas na escolha de um fundente são: as fases minerais presentes, principais e secundárias, as impurezas e a granulometria (BARBA et al., 1997).

Os desplastificantes reduzem o grau de compactação da massa, com diminuição da plasticidade das argilas. Sua introdução nas composições argilosas reduz as contrações sofridas pela massa, tanto nos processos de secagem como a queima. Para que possam agir com eficácia sobre as características das argilas, devem apresentar granulometria acima de 60  $\mu\text{m}$  e ser usados em quantidades moderadas (PRADICELLI e MELCHIADES, 1997).

As propriedades mecânicas dos produtos de cerâmica vermelha são dependentes da composição das argilas e das condições de processamento empregados. Em particular a temperatura de queima é um parâmetro de processamento que influencia fortemente as propriedades mecânicas. A maioria das empresas de cerâmica vermelha no Brasil não utiliza uma temperatura de queima adequada na fabricação de seus produtos, o qual resulta em produtos de baixa qualidade (PINHEIRO e HOLANDA, 2010). Por outro lado, durante o processo de queima um conjunto bastante complexo de reações físico-químicas, dependentes da temperatura de queima, se processa no interior da massa cerâmica argilosa (SOUZA SANTOS, 1989). Essas reações promovem a formação de novas fases cerâmicas, que são determinantes para as propriedades tecnológicas do produto final.

### **3.2 – As composições comuns**

Áreas de solos com depósitos de argila têm um alto potencial na economia e a composição mineralógica, plasticidade e porosidade são propriedades fundamentais para aplicação industrial. Caulinita-ilita é a mistura de argila mais usada na indústria cerâmica. Os óxidos alcalinos, principalmente  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , em reação com sílica e alumina, promovem formações de fase líquida que facilitam a densificação (BACCOUR et al., 2009).

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica, retração linear de secagem e compactação. Os principais argilominerais são a caulinita, a montmorilonita e a illita.

A caulinita é o argilomineral mais comumente encontrado nas argilas. A estrutura básica é  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias. A montmorilonita é caracterizada por partículas extremamente finas, sua fórmula geral é dada por  $(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ . Sua principal característica é a capacidade para absorver moléculas de água entre as camadas, devido a isto, argilas ricas neste argilomineral apresentam uma forte tendência a causar trincas de secagem, além de apresentar elevada plasticidade.

As illitas apresentam uma parte do silício substituído por alumínio, além de conter mais água entre as camadas e ter uma parte do potássio substituído por cálcio e magnésio. Sua composição química exata é de difícil determinação devido ao fato de apresentarem sempre contaminação por impurezas de difícil eliminação (NORTON, 1973).

As illitas apresentam uma parte do silício substituído por alumínio, além de conter mais água entre as camadas e ter uma parte do potássio substituído por cálcio e magnésio. 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 (NORTON, 1973).

Sabe-se que as argilas são compostas de material argiloso e materiais não-plásticos. Os materiais não-plásticos, representados essencialmente por areias, micas, óxidos de ferro e outros, atuam como agentes desplastificantes nas composições, visto que reduzem a plasticidade destas quando misturados com os materiais argilosos. As argilas plásticas (denominadas industrialmente por “argilas gordas”) apresentam granulometria muito fina, isto é, grãos abaixo de  $2,0 \mu\text{m}$ . Como conseqüência, o processamento de uma composição contendo excessivamente este tipo de argila torna-se complicado, pois a utilização destas argilas em cerâmica vermelha pode trazer problemas de processamento, dificultando a etapa de conformação e secagem.

Para facilitar o processo de fabricação, são introduzidas outras argilas (denominadas “argilas magras”), que apresentam um maior teor de impurezas misturadas aos argilominerais, reduzindo a plasticidade da massa. Neste caso, há necessidade de se fazer uma mistura entre estas argilas, juntamente como os

materiais não-plásticos moídos, a fim de se obter uma distribuição granulométrica adequada ao processamento e às características de qualidade do produto desejado. (PRACIDELLI, 1997).

A sílica é um mineral cuja composição química contém somente silício na forma de óxido, pode se apresentar de diversas formas mineralógicas, onde a mais comumente encontrada é o quartzo (o quartzo 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. Podemos dizer que o quartzo é o “esqueleto”, ou seja, a estrutura da peça cerâmica (NORTON, 1973).

Os carbonatos mais comumente encontrados nas argilas são a calcita e a dolomita. A dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) é o carbonato duplo de cálcio e magnésio, correspondendo a um teor teórico de cerca de 54,5% de carbonato de cálcio e 45,5% de carbonato de magnésio.

O feldspato é um mineral procedente da composição do granito, é normalmente uma mistura em diversas proporções de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e ocasionalmente de bário e de célio. Como matéria-prima é fonte de alumina e sílica. Em baixa temperatura se comporta como refratário, reduzindo o encolhimento da massa e acima de 1200 °C é o principal fundente (GIARDULLO, 2005).

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 ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e o sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), por apresentarem temperaturas de fusão relativamente baixas e assim sendo empregados para formar fase líquida nas massas cerâmicas.

Fundentes são materiais com elevado teor de álcalis ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) que, quando presentes em uma composição cerâmica, reduzem a temperatura de queima e a porosidade do produto. Estas duas condições são importantes para produtos como os de cerâmica vermelha, uma vez que além de baixar o custo, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica (LEGLER et al., 2006).

O quartzo é a forma mais comum de sílica, nas massas facilita a secagem e a liberação de gases na queima. Ele também pode ser usado para diminuir a retração

de secagem, quando usamos argilas muito plásticas. O quartzo é um material desplastificante e na queima geralmente atua como inerte, não reagindo com os demais constituintes. O inconveniente do quartzo no processamento cerâmico é sua transformação alotrópica reversível em temperaturas na ordem de 573 °C, o que acarreta variação de volume e conseqüentemente trincas, reduzindo a resistência mecânica da peça (VIEIRA et al., 2007).

O talco é um filossilicato cuja fórmula teórica é  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ , e suas propriedades principais são: partículas com forma laminar, alto ponto de fusão, baixa capacidade de absorção e alta resistência mecânica. É utilizado para favorecer a fusão, devido à sua capacidade de formar misturas eutéticas com as demais matérias-primas (BARBA, 1997).

A mica é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos como  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (VIEIRA et al., 2008).

As micas são minerais com estrutura e composição complexas, geralmente presentes sob a forma de lamelas douradas e brilhantes visíveis a olho nu. As micas comportam-se como inertes. Por volta de 900 ~ 1000 °C as micas se decompõem e reagem.

Os principais compostos de ferro encontrados em argilas são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). 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  $\text{TiO}_2$ ). 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 (FACINCANI, 2002).

### **3.3 - Algumas considerações sobre as Argilas e os Não Plásticos**

As matérias-primas que compõem massas para cerâmica vermelha, sobretudo massas compostas, podem ser agrupadas em plásticas e não plásticas.

As matérias primas plásticas conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como trabalhabilidade, resistência mecânica a cru, processamento térmico, na estrutura e cor. As matérias primas não plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem e na fase do processamento térmico, quando desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações, deformações e a sinterização. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não plásticos são ainda qualificados como inertes, vitrificantes e fundentes (MOTTA et al., 2002).

As argilas de granulometria muito fina apresentam boa plasticidade, mas precisam de uma considerável quantidade de água para desenvolver completamente essa plasticidade, têm alta resistência mecânica a seco e após a queima. Em razão de seu alto grau de compactação, os canais internos existentes entre as partículas são reduzidos, dificultando a eliminação da água durante o processo de secagem. Com isso, ocorre aumento do gradiente de umidade no interior do produto, provocando fortes retrações diferenciais e deformações, aumentando as perdas no processo de fabricação. Para estes tipos de composição, o ciclo de secagem deve ser longo, com aquecimento lento no início, o que leva à redução da capacidade específica do secador (PRADICELLI e MELCHIADES, 1997).

A matéria orgânica (colóides orgânicos tais como 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, 2004).

Os desplastificantes reduzem o grau de compactação da massa, com diminuição da plasticidade das argilas. Sua introdução nas composições argilosas reduz as contrações sofridas pela massa, tanto nos processos de secagem como a queima. Para que possam agir com eficácia sobre as características das argilas, devem apresentar granulometria acima de 60  $\mu\text{m}$  e ser usados em quantidades moderadas (PRADICELLI e MELCHIADES, 1997).

A adição de não plásticos às argilas reduz a sua interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas, tanto no sentido horizontal, como no vertical. Os pontos de descontinuidade produzem os

poros, que permitem a passagem da água do interior até a superfície da peça. Esta estrutura torna fácil a trabalhabilidade das massas, reduzindo as estratificações concêntricas e as tensões desenvolvidas durante o processo de extrusão. No secador, há redução do ciclo de secagem, devido à facilidade de saída da água, como menores gradientes de umidade (PRADICELLI e MELCHIADES, 1997).

### 3.4 - Importância da granulometria para cerâmica vermelha

A composição granulométrica de massas de cerâmica vermelha exerce papel de fundamental importância no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos. Para cada produto, há uma distribuição granulométrica que parece ser a mais adequada, sendo que o diagrama de Winkler atua como uma ferramenta poderosa para a determinação destas composições. A introdução de materiais não-plásticos (areia, chamota, pó de carvão, etc.) altera a granulometria das massas, visto que suas partículas constituintes apresentam tamanhos consideravelmente maiores que as argilas. A variação da distribuição granulométrica e da plasticidade da massa provoca alterações no comportamento das mesmas durante o processamento. O grau de compactação torna-se menor, facilitando o processo de secagem. Porém, a quantidade de água a ser introduzida na mistura deve ser determinada convenientemente, a fim de se facilitar o processo de extrusão, evitando danos na extrusora. (PRACIDELLI, 1997). A Figura 1 mostra o diagrama granulométrico de Winkler, com as regiões onde se situam os tipos de produtos da cerâmica vermelha.

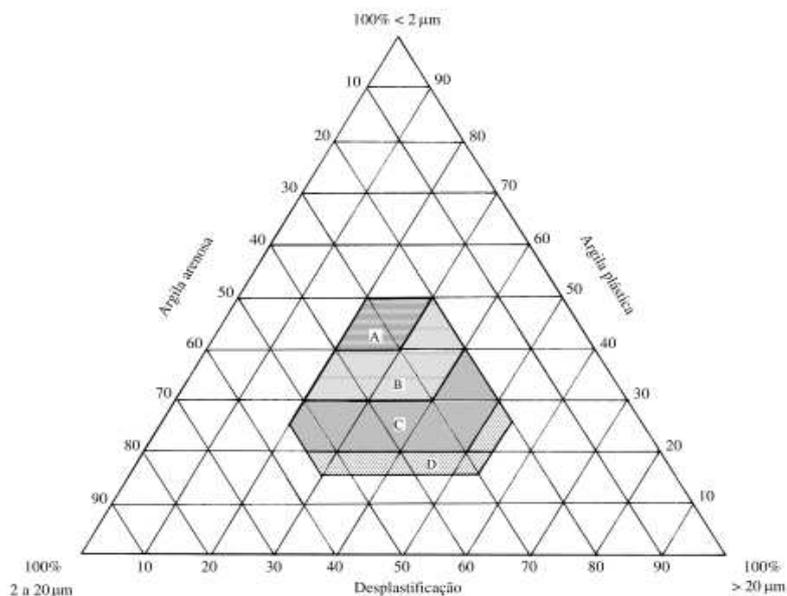
Na Tabela 1 são apresentadas as composições granulométricas dos produtos, de acordo com o diagrama de Winkler, Figura 1.

Tabela 1. Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha.

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

Fonte: PRACIDELLI, 1997.

Figura 1 – Diagrama granulométrico de Winkler.



Fonte: PRACIDELLI, 1997

O diagrama de Winkler orienta-nos no estudo da composição granulométrica das massas cerâmicas. Uma massa cerâmica não pode ser constituída somente de argilas plásticas, porque apresenta grandes dificuldades no processamento, desde a conformação das peças, incluindo ainda a secagem e a queima. A solução destes problemas é fazer uma composição granulométrica adequada, dosando-se grãos finos, médios e grossos. Neste caso, o diagrama de Winkler é a ferramenta ideal para se fazer este estudo.

A preparação da massa é a etapa mais importante no processamento de placas cerâmicas, pois confere à massa determinadas características que influenciam nas outras etapas do processamento bem como nas propriedades finais do produto. Portanto deve-se sempre buscar uma composição de massa ideal (BENLLOCH et al., 1981 e NAVARRO et al., 1981), que apresente os seguintes fatores:

- a) Uma relação entre materiais plásticos (argilas) e materiais não plásticos (quartzo, feldspato, chamota, etc) tal que possibilite fácil compactação e confira ao corpo verde resistência mecânica suficiente para o seu manuseio;
- b) Possibilite fácil defloculação, indispensável quando a preparação da massa é feita por via úmida; e

c) Composição química-mineralógica que possibilite ampla faixa de temperatura de queima, bem como vitrificação suficiente para se obter as propriedades finais desejadas.

### **3.5 - Plasticidade**

A plasticidade de um sistema pode ser definida com a propriedade de se deformar pela aplicação de uma força e manter essa deformação após a retirada dessa força. No sistema argila-água a plasticidade é função da granulometria das partículas, da força de atração entre as partículas de argilominerais, da presença de matéria orgânica e da ação lubrificante da água (SOUZA SANTOS, 1992).

As características de plasticidade de uma argila podem ser estimadas através dos limites de Atterberg, destacando-se os limites de plasticidade, liquidez e o índice de plasticidade. A água expressa percentualmente em relação à massa da argila seca é o limite de plasticidade de Atterberg, ou seja, indica a quantidade de água necessária para alcançar uma consistência plástica. O limite de liquidez é o teor de água expresso em porcentagem de argila seca, acima do qual a massa flui como um líquido, enquanto o índice de plasticidade é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade (SOUZA SANTOS, 1992).

De forma geral a plasticidade se desenvolve quando a argila apresenta água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma água não orientada, que age como meio lubrificante facilitando o deslizamento das placas dos argilominerais umas sobre as outras quando uma tensão tangencial é aplicada (SOUZA SANTOS, 1992). Isso significa que a água age, não somente como um meio inerte para separar as partículas dos argilominerais e para variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também tem um papel muito ativo nas propriedades de plasticidades, orientando as partículas lamelares na direção do fluxo. Como as moléculas de água orientadas estão presas na superfície dos argilominerais por pontes de hidrogênio, elas também servem para ligar as partículas de argilominerais entre si na forma úmida (a verde) da argila, dando origem às várias formas da resistência mecânica da argila verde (RAWET e SOUSA SANTOS (1980) citado por CAMPOS, 1999).

Quando se trata de avaliar a adaptação de uma massa plástica a determinado processo de conformação, o termo trabalhabilidade é usado freqüentemente como

sinônimo de plasticidade. De fato, em termos práticos, podemos 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”. Esta análise traduz de certa forma, o conceito prático de plasticidade e que é muitas vezes definida como sendo o grau de deformação de uma massa até ela entrar em ruptura (RIBEIRO, 2003).

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 (fatores já referidos anteriormente) 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. Se compararmos o comportamento plástico de vários minerais argilosos, a montmorilonita, por exemplo, requer mais água para ser trabalhada do que a caulinita, uma vez que além do filme de água que envolve as partículas, existe outra água que ocupa os espaços intercamadas estruturais na montmorilonita. Além disso, às partículas ou cristais de montmorilonita têm tamanhos e espessuras médias inferiores aos dos cristais de caulinita, apresentando, assim, maior superfície específica (MODESTO, 2005).

Quanto ao *grau de* cristalinidade e tomando como exemplo a caulinita, pode-se afirmar que uma caulinita mal cristalizada apresenta maior plasticidade do que uma caulinita bem cristalizada, porque esta última apresenta cristais de dimensão e espessura média superior.

Existem diversos métodos de medição e caracterização da plasticidade de uma massa argilosa, embora a sua determinação experimental dependa, em alguns casos, da maior ou menor habilidade do operador, sendo a comparação de resultados entre os diferentes ensaios problemáticos. Entre eles destacam-se neste trabalho, o índice de plasticidade de Pfefferkorn e o método de Casagrande.

A plasticidade das argilas e das massas cerâmicas é uma das propriedades determinantes no processamento, sendo um parâmetro importante para a moldagem dos corpos cerâmicos.

O limite de plasticidade é tradicionalmente determinado pelo método de Casagrande e também o de Pfefferkorn, este último avalia a plasticidade medindo o grau de deformação sofrido por um corpo de prova cilíndrico, sujeito à queda de um punção.

Uma argila plástica, ou seja, com uma fração majoritária de minerais argilosos, com granulometria muito fina, tende a apresentar uma elevada plasticidade, bem como, granulometria muito fina e elevada reatividade química e sinterabilidade. Inversamente, uma argila de baixa plasticidade, ou seja, com predominância da fração de minerais acessórios, apresenta partículas mais grossas com formas arredondadas e equidistantes, menor superfície específica e elevada estabilidade térmica, melhorando o controle dimensional (BARBA et al., 1997).

### **3.6 - Processos de Produção**

O processamento industrial da cerâmica vermelha é constituído por três grandes etapas e/ou seqüência: preparação da massa cerâmica, conformação do produto e o tratamento térmico.

O termo massa cerâmica corresponde a uma mistura de matérias-primas preparadas para a fabricação de um produto cerâmico. As massas cerâmicas tradicionais são denominadas de acordo com características particulares, tais como cor, textura e conformação (CORREIA et al., 2004).

Na etapa de preparação da massa cerâmica, em que argilas com maior plasticidade, normalmente, necessitam de maior quantidade de água para desenvolver a umidade ideal para ser conformada. Na secagem, a maior proporção de minerais argilosos em relação aos minerais acessórios, diminui a velocidade de secagem devido a menor permeabilidade da peça. Se considerar apenas os diferentes grupos minerais, tais características podem ser bastante diferentes e relevantes, a exemplo da maior plasticidade dos minerais do grupo da montmorilonita comparando-se as do grupo da caulinita, da maior refratariedade deste com o grupo das illitas, dentre outras características (DUTRA et al., 2006).

É fundamental, para uma boa preparação de massa, que a mistura tenha tempo para homogeneizar e descansar durante certo tempo de modo a diminuir as

tensões sofridas após passar pelos equipamentos e possibilitar ao grão argiloso absorver a água adicionada no processo.

A conformação da peça vem após a preparação da massa. Muitos defeitos são repercussões de um gerenciamento incorreto da matéria prima, em etapas anteriores à conformação. Existem também defeitos que surgem no momento da conformação da peça.

Para o processamento de produtos cerâmicos, a extrusão é usada há mais de 150 anos, tendo a tecnologia sofrido pequenas alterações a partir da década de 50 do século passado. No entanto este processo de conformação industrial tem se revelado essencial nas indústrias da cerâmica vermelha (telhas e blocos). É uma técnica de produção associada a uma elevada produtividade, principalmente para produtos de seção transversal constante (tijolo) e muito importante em termos de homogeneização e retirada do ar da massa. Na etapa de conformação uma massa plástica rígida (teor de umidade entre 18 e 24%) é “empurrada” através de uma boquilha, para formar uma barra de seção constante. É utilizada para se produzir perfis complexos como blocos (tijolos) e elementos de lajes. A máquina utilizada é uma extrusora de vácuo também conhecida como “maromba”. A extrusora possui um caracol de forma helicoidal, que vai empurrando a massa, que é cortada em tamanhos pré-determinados (MORAIS, 2006).

A primeira condição para se obter um bom resultado na extrusão é garantir que o material a ser conformado apresente as mínimas variações possíveis, na composição química, na granulometria e no teor de umidade.

Em todas as etapas, as características das argilas influenciam diretamente no processamento e na qualidade do produto final, a exemplo da etapa de preparação da massa cerâmica, em que argilas com maior plasticidade, normalmente, necessitam de maior quantidade de água para desenvolver consistência ideal para ser conformada por extrusão, processo mais utilizado pelas indústrias.

As empresas de cerâmica vermelha utilizam na formulação de suas massas cerâmicas diferentes tipos de argilas (duas, três ou mais), sendo normalmente duas de característica distintas. Para a obtenção de uma massa cerâmica com um comportamento adequado ao processo de fabricação e obtenção de produtos com as características finais que estejam de acordo com as normas técnicas, é necessário que a proporção entre os diferentes tipos de argilas seja definida com critérios técnicos.

Uma boa massa 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 (MELCHIADES, 1997). A formulação de massas para a fabricação de produtos cerâmicos é uma etapa de pesquisa associada a vários testes até o desenvolvimento de uma massa cerâmica adequada à produção industrial.

O tratamento térmico é a etapa onde as peças são submetidas ao efeito do aumento de temperatura. Fazem parte desta etapa a secagem e a sinterização. O objetivo da secagem é o de eliminar a água, utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica (VIEIRA, 2003).

### Secagem

Após a etapa de conformação, as peças são submetidas a etapa de secagem, natural ou artificial, com temperaturas entre 30 °C e 100 °C. Na secagem, a maior proporção de minerais argilosos em relação aos minerais acessórios, diminui a velocidade de secagem devido à menor permeabilidade da peça.

A secagem pode ser feita em galpão ou estufa, sendo a secagem em galpão 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 manipulação que o acabamento e o transporte até a queima do corpo cerâmico exigem (SOARES, 2004).

A secagem é conhecida como sendo um processo que envolve simultaneamente transferência de calor, massa e variações dimensionais em corpos porosos. A otimização do processo de secagem se dá pelo controle da taxa de secagem, prevenindo rachaduras, fissuras e deformações nos materiais. Neste sentido, vários pesquisadores desenvolveram estudos sobre secagem de argila. (CADÉ et al., 2005).

Argilas muito plásticas e de granulometria muito fina necessitam de grande quantidade de água de amassamento e, portanto, experimenta uma elevada contração de secagem. A velocidade de secagem torna-se lenta, pois, a massa apresenta textura muito compacta, o que dificulta a migração de água até a superfície (TUBINO e BORBA, 2006).

Se durante o processo de secagem, sem o devido controle, a ocorrência de elevados gradientes de umidade e temperatura no interior do sólido pode causar defeitos irreversíveis no mesmo, como aparecimento de trincas, deformações e empenamentos. Isto gera perda da qualidade do produto final, ou sua perda total, diminuindo a produtividade do processo e aumentando custos operacionais. Neste contexto, é fundamental conhecer o mecanismo da distribuição de umidade, os efeitos da secagem e o seu controle, uma vez que estes alteram as propriedades físicas e químicas do produto, e tais alterações afetam sensivelmente o processo de transferência de calor e massa. No entanto, estudar minuciosamente o processo de secagem é uma tarefa difícil e de custo elevado (CADÉ, 2005).

O fenômeno acontece simultaneamente com o transporte de umidade e calor, e é mais freqüente em materiais cerâmicos com umidade inicial alta, e principalmente em produtos de granulação fina. Conforme as condições de secagem, a estrutura do material e geometria do produto, o fenômeno de variações dimensionais, pode causar rachaduras, deformações e até mesmo fraturas dentro dos sólidos. Então se torna importante estudar as formas geométricas dos materiais cerâmicos e sua relação com a perda de água durante o processo de secagem (BATISTA et al., 2009).

Após secagem as peças são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se entre 800 °C a 1000 °C, em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases:

- aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C.

Em função do tipo de produto, o ciclo de queima nas três fases pode variar de alguns minutos até vários dias.

## Queima

A queima é a etapa principal da rota tecnológica de fabricação de um produto cerâmico. É nesta etapa que ocorre a consolidação do formato da peça definido na operação de conformação do pó (KINGERY et al., 1975). A combinação taxa de aquecimento, do tempo de permanência na temperatura máxima de queima, além

de ser muito importante na qualidade final do produto, tem influência no consumo de energia.

Na operação de queima, as peças são submetidas a um tratamento térmico em temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos, situa-se entre 800 a 1700 °C, em fornos contínuos ou intermitentes. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea, alteração na forma dos poros, redução da porosidade, densificação e desenvolvimento de ligações fortes. Portanto, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias primas são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

Na etapa de sinterização, durante a queima via fase líquida, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial de um dos componentes. À medida que se aumenta a temperatura de queima o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram (MELCHIADES et al., 2001).

As matérias primas utilizadas por indústria da cerâmica vermelha têm uma composição química complexa e consistem de misturas naturais de três componentes de acordo com o seu tamanho de grão: material plástico (argilominerais), materiais não plásticos, chamados de silte (partículas finas) e areia (partículas grossas). A composição mineralógica é mais complexa do que a da porcelana da cerâmica tradicional, que é constituída por três componentes: material plástico (argilominerais), agente fundente (geralmente feldspato, usado para reduzir a temperatura de queima) e quartzo (SILVA et al., 2011).

Quando um material argiloso é submetido a um tratamento térmico, em altas temperaturas, verifica-se uma mudança permanente e irreversível, podem ser produzidas transformações que não alteram a composição química, tais como variações alotrópicas ou de inversão, sinterização do material e mudanças de estados sólido-líquido e líquido-gasoso, como também transformações que alteram a composição química, como a oxidação da matéria orgânica e decomposição/desidroxilação do material argiloso (BARBA et al., 1997).

O ciclo de queima deverá ser ajustado de modo que a taxa de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior. Se por um lado a temperatura de queima fornece a energia para que as reações possam ocorrer, por outro, o tempo de queima irá permitir que essas reações possam atingir o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica. Além disso, é a combinação dos fatores temperatura e tempo de queima (ciclo térmico) que estabelece o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima (SOUZA, 2003).

Peças obtidas a partir de argilas sofrem várias alterações durante o estágio de queima, como resultado das modificações física, química e mineralógica. Durante a queima dos filossilicatos, acompanhado de minerais como dolomita, quartzo e hematita, uma série de transformações ocorrem, o que determina as propriedades finais dos produtos cerâmicos (BACCOUR et al., 2009).

Os principais intervalos de temperatura e as suas principais transformações que ocorrem durante a queima de argilas estão descritas abaixo: (BARBA et al., 1997).

- ✓ 100 °C – 160 °C: perda de água livre, absorvida pela argila com preenchimento capilar ou adsorvida na superfície externa dos argilominerais, não eliminada totalmente na secagem;
- ✓ 200 °C – 800 °C: decomposição de hidróxidos e outros minerais que contêm água na sua estrutura;
- ✓ 305 °C – 410 °C: combustão da matéria orgânica;
- ✓ 500 °C – 1200 °C: decomposição de sulfatos, carbonatos, entre outros compostos que contêm oxigênio;
- ✓ 565 °C – 575 °C: transição de fase do quartzo  $\alpha$  para o quartzo  $\beta$ ;
- ✓ Na faixa de 800 °C a 950 °C: ocorrem destruição da estrutura cristalina, a recristalização da estrutura cristalina e sinterização.

Ainda, segundo Baccour et al., (2009) no aquecimento entre 850 e 950 °C, o  $\text{CaCO}_3$  se decompõe em  $\text{CaO}$  acompanhado pela evolução de  $\text{CO}_2$  que será eliminado da estrutura do material queimado. O  $\text{CaO}$  reage com a fase amorfa (metacaulinita), assim, ocorre a formação de fases cristalinas como gelenita e anortita. Segundo a literatura o ferro estrutural favorece as transformações estruturais da metacaulinita para gelenita e posteriormente para anortita.

Inicialmente, a gelenita, fase intermediária não estável, é formada a partir de óxido de cálcio e metacaulinita. Posteriormente, anortita é formada a partir da gelenita, que é a combinação da sílica e com uma fase rica em alumina devido ao rompimento da estrutura da metacaulinita e ao quartzo residual fino.

Dutra et al., (2006) citam que cada matéria prima argilosa tem um ciclo de queima, o qual depende das características químicas e físicas das argilas, a curva de queima deve ser seguida durante todo o processo de aquecimento, evitando-se uma queima não apropriada e consumo demasiado de energia. Uma curva de queima bem definida está diretamente relacionada com a qualidade do produto final, aumento da produtividade e redução do consumo específico de energia térmica.

Segundo Jordan et al., (2008), acima de 1000 °C, elevados níveis de sinterização são alcançados, indicado pela diminuição da porosidade e da absorção de água. Estes fenômenos coincidem com a destruição da illita e a recristalização de quartzo e espinélio.

A característica que determina a utilização em engenharia de muitos materiais é a sua porosidade. A forma, o tamanho e o volume de poros que um material apresenta podem tornar esse material útil para uma determinada aplicação. As propriedades mecânicas de peças de cerâmica são muito importantes para determinar a sua aplicação para qualquer função específica (BOCCACCINI, 1994; ZWEBEN, 1991). Além disso, segundo Wagh et al., (1993) a resistência à flexão de um corpo cerâmico está relacionada à sua porosidade, estes propuseram as relações entre resistência à flexão e a porosidade em materiais policristalinos cerâmicos. Também a durabilidade de um produto pode depender da sua porosidade.

Para temperaturas de queima até cerca de 950°C obtém-se uma microestrutura porosa, favorável à fabricação de tijolos e blocos cerâmicos. Estes produtos por natureza devem ser notadamente mais porosos, para que eles possam ser usados no processo construtivo de forma adequada. Enquanto que para temperaturas de queima acima de 950 °C obtém-se uma microestrutura mais densa, que favorece a produção de telhas e tubos. Nestes produtos, por exemplo, uma importante propriedade técnica é a impermeabilidade, que exige uma microestrutura notadamente mais densa. (PINHEIRO et al., 2010).

As condições de queima também afetam fortemente a formação do coração negro. O “coração negro” é caracterizado por uma mancha escura, que permanece

no corpo do produto e torna-se visível somente com a ruptura do próprio. A causa deste defeito encontra-se na presença de substâncias orgânicas, que não estão completamente estabilizadas e a uma oxidação incompleta do ferro.

A dinâmica de surgimento deste defeito é a seguinte: as substâncias orgânicas e as impurezas contidas na massa devem oxidar-se e os gases devem ser expulsos da peça. Se os poros da parte externa do produto, que está sempre à temperatura superior a da parte interna, fecham-se ou reduzem-se fortemente, o oxigênio não pode entrar no interior da peça e os produtos da oxidação não podem sair (CHIARA et al., 2000).

Segundo Chiara et al., (2000) o fenômeno é acentuado por situações que reduzem, ou colaboram para reduzir, a permeabilidade da peça aos gases, como:

- umidade incorreta;
- espessura elevada do produto;
- fusão inadequada de alguns componentes da massa.

Para compreender como se portar na presença do coração negro, valem as seguintes observações:

- a combustão das substâncias orgânicas ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 550 e 650 °C;

- a duração deste intervalo de temperatura deve ser longa o suficiente para permitir que se complete a oxidação das substâncias orgânicas e das eventuais impurezas.

Nos casos em que a massa apresenta tendência à formação do coração negro deve-se procurar um ciclo de queima que possibilite a oxidação de toda a matéria orgânica, como a oxidação da matéria orgânica se dá entre 550 e 650 °C, portanto, na medida do possível, deve-se projetar o ciclo de queima de modo a assegurar a completa oxidação da matéria orgânica prolongando-se o estágio de pré-aquecimento. Nos casos de ciclos muito rápidos e/ou fornos muito curtos, a tendência ao aparecimento do coração negro se acentua (DAMIANI et al., 2001). O conhecimento dos fatores que influenciam sua formação é necessário para sua eliminação (BELTRÁN, et al., 1988). Em outras afirmações a formação de coração negro, acima de 950 °C consiste na redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ , causada pelo ambiente redutor gerado pela formação de CO, fruto de uma combustão incompleta da matéria orgânica originariamente presente (BELTRÁN et al., 1988).

Em uma atmosfera oxidante, que é o caso da maioria dos fornos, as possibilidades de ocorrência da formação de "coração negro" são mínimas. A afinidade do oxigênio pelo carbono é muito maior do que pelo ferro e é, portanto, necessário empregar uma atmosfera altamente oxidante na primeira etapa da queima, ou seja, no pré-aquecimento (ELIAS, 1980). Em atmosferas redutoras, geradas pela combustão da matéria orgânica a temperatura de sinterização é menor e a incidência de "coração negro" é maior (CAVA et al., 2002).

A introdução de ciclos de queima rápidos constitui-se numa das mais importantes inovações do setor de materiais cerâmicos. O comportamento das diferentes matérias primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia de produto a serem fabricadas, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima (PINTO et al., 2005).

As primeiras experiências industriais de queima rápida com blocos e telhas cerâmicas foram realizadas em 1989 na Alemanha e em 1992 na Itália (DONDI et al., 1999). No Brasil, ainda não se têm relatos da utilização de queima rápida no setor industrial. Os ciclos de queima mais rápidos no setor industrial brasileiro da cerâmica estrutural utilizam fornos do tipo túnel, com ciclos de queima que variam com o tamanho dos fornos (DUTRA et al., 2009).

No Brasil, a maioria dos ciclos de queima dos produtos da cerâmica estrutural dura em torno de 24 h, sendo normal em alguns casos ciclos que chegam a durar mais de 30 h, ocasionando baixa produtividade e grande consumo de energia térmica. Em uma análise comparativa do processo produtivo da cerâmica estrutural do Brasil e da Alemanha (TAVARES e GRIMME, 2002), foi constatado que o processo de queima do Brasil utiliza ciclos de queima mal planejados, fornos ineficientes e combustíveis de alto impacto ambiental.

O principal combustível utilizado pelas olarias do Brasil é a lenha e a maioria dos fornos utilizados é do tipo intermitente (SOARES, et al., 2004) e poucos são do tipo semi-contínuo. Na Alemanha no processo de queima predomina o uso do gás natural como combustível e fornos contínuos, tipo túnel e a rolos, tornando o processo de queima mais eficiente, com maior produtividade e de menor agressão ambiental (DUTRA et al., 2009).

A tecnologia de queima rápida em fornos do tipo a rolos já é tema de projetos em institutos de pesquisas e universidade, podendo ser uma tecnologia que, em

breve, possa contribuir de forma positiva para o setor da cerâmica estrutural com a diminuição do tempo de queima, aumento da produtividade e menor agressão ao meio ambiente, devido à diminuição da emissão de gases poluentes. Contudo, está associada entre as principais dificuldades para inserir um ciclo de queima rápido na indústria de cerâmica estrutural a grande heterogeneidade das matérias primas (argilas) e o fato das mesmas conterem, normalmente, apreciáveis quantidades de matéria orgânica e ferro, elementos que contribuem de maneira negativa quando se deseja acelerar um ciclo de queima (DUTRA et al., 2009).

Dutra et al., (2009) em estudos afirmam que a inclusão da queima rápida nos produtos da indústria de cerâmica estrutural ou vermelha é atualmente o mais importante processo de inovação para a otimização do processo de queima desse setor. Em seus trabalhos estes fizeram estudos comparativos entre as propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos de base argilosa queimada por um ciclo de queima tradicional (queima lenta) e um ciclo de queima rápida, utilizando matérias primas argilosas procedentes de indústrias de cerâmica estrutural. Os resultados obtidos possibilitaram uma melhor compreensão dos efeitos do ciclo de queima nas propriedades tecnológicas dos produtos da cerâmica estrutural, concluindo que a queima rápida nos produtos da indústria de cerâmica vermelha é possível, partindo-se de uma matéria prima equilibrada entre as quantidades de argilominerais e minerais acessórios e com percentuais toleráveis de óxidos fundentes, matéria orgânica e óxido de ferro.

De modo idealizado, o que se deseja com a queima rápida é gerar energia térmica no forno a alta velocidade, transmitir essa energia a superfície das peças a alta velocidade, fazer penetrar essa energia em seu interior, também a elevada velocidade, e conseguir que as ações físicas e químicas a que é submetida à matéria prima proporcione um produto cerâmico de aceitável qualidade e dentro das especificações técnicas (VERDUCH, 1984).

Schuller et al., (2008) demonstraram que a velocidade de queima de cerâmicas tem influência direta nas propriedades mecânicas. Aplicando dois tipos de queima (rápido e lento) com temperaturas variando de 1080 a 1160 °C estes observaram que a microestrutura das amostras queimadas em um ciclo rápido é muito semelhantes as das amostras sinterizadas usando ciclo de queima lento, porém também se comprovou que as peças submetidas à queima lenta apresentaram tensão de ruptura e massa específica aparente superiores às

queimadas em ciclo rápido. A explicação para esse fato é que, para o ciclo mais lento o material fica mais tempo exposto a altas temperaturas e conseqüentemente favorece a formação de fases cristalinas. Porém, eles concluíram que essas diferenças não são tão significativas em termos de propriedades e menor temperatura, o que explica a preferência por ciclos de queima rápido do setor de revestimentos cerâmicos.

Dutra et al., (2009) consideram que entre os estudos mais importantes para otimizar o ciclo de queima e diminuir o tempo de queima da indústria de cerâmica estrutural é verificar as relações existentes entre a atuação do forno e o conjunto de ações físicas e químicas que ocorrem na matéria prima, considerando que o forno emite energia a qual é transmitida de diversas maneiras ao produto em queima. Por sua vez, o produto capta essa energia emitida e a utiliza para colocar em ação reações das mais diversas naturezas, responsáveis pelas modificações químicas e físicas no produto.

### **3.7 – Transformações de fases de massas utilizadas na indústria da cerâmica vermelha**

As transformações que ocorre durante a queima, interferem diretamente numa série de propriedades finais dos produtos cerâmicos. Durante esse processo, uma vez que as estruturas cristalinas dos minerais excedem os limites de sua estabilidade, eles são parcialmente decomposto, ao mesmo tempo em que outras fases estão sendo formadas (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 1990; JORDÁN et al., 1999, 2001).

A caulinita é uma das fases de muitos corpos cerâmicos. Ilita favorece a etapa de sinterização permitindo a formação de uma fase líquida a uma temperatura mais baixa e, portanto, contribui para o aumento da densidade. A desidroxilação da caulinita produz metacaulinita. A mulita é uma fase que aparece em consequência da queima, sendo proveniente da recristalização da metacaulinita. A fase vítrea formada reduz a porosidade das amostras sinterizadas. A consequência desses fenômenos acima é a melhoria da resistência mecânica.

A queima de misturas com base em argilas de cerâmica cujo principal mineral de argila é a caulinita, em geral, abrange as seguintes etapas durante o

aquecimento: a perda de umidade ( $T < 100$  °C); a oxidação da matéria orgânica (aproximadamente 350 °C), e perda de grupos OH (principalmente da goethita e gibbsita), perda de hidroxila (água quimicamente ligada) da fase caulinita a 500 °C e posterior conversão em metacaulinita; decomposição da metacaulinita em cerca de 850 °C, libertando fases não cristalinas, sílica e gama-alumina; (Si / Al), formação de espinélio a aproximadamente 980 °C e a sua transformação em mulita a aproximadamente 1150 °C (SANTOS et al., 2006).

A reorganização estrutural da metacaulinita entre 980 e 1000 °C produzirá uma fase amorfa rica em  $\text{SiO}_2$  e uma fase espinélio. A 1100 °C, a fase espinélio é transformada em mulita. Durante o processo de resfriamento ocorre a transformação de quartzo  $\beta$  em quartzo  $\alpha$  (SEYNOU, 2011).

---

## 4.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 – Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas massas argilosas fornecidas por empresas que fabricam peças da cerâmica vermelha localizadas nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, identificadas por massas preparadas, aqui denominadas por A, B e C, que são utilizadas na produção de blocos cerâmicos.

### 4.2 – Metodologia

As amostras foram coletadas nas empresas fornecedoras, a Figura 2 representa uma fotografia do depósito de matéria-prima de uma das empresas. As mesmas foram secas para retirar a umidade adquirida naturalmente, posteriormente, desagregadas, moídas e passadas em peneira ABNT nº 200 (abertura 0,074mm) para caracterização e na peneira ABNT nº 80 (abertura 0,18 mm) para serem submetidas ao processo de extrusão.

Figura 2 – Depósito de matéria-prima



Fonte: Próprio autor

### 4.3 – Caracterizações química, mineralógica e granulométrica.

As caracterizações química, física e mineralógica foram feitas através da análise química, análise granulométrica por tamanho de partículas a laser, análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização química utilizou-se espectrômetro de raios X por energia dispersiva (RAY – EDX 720, Energy Dispersive X-RAY Spectrometer – Shimadzu), conforme mostrado na Figura 3. Para o procedimento as massas foram secas em estufa a 110 °C por 24 horas e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm).

Figura 3 - Espectrômetro de raios X



Fonte: Próprio autor

A distribuição granulométrica foi determinada em um equipamento CILAS 1064 (Figura 4a) e a análise mineralógica foi realizada em um equipamento LAB – XRD-6000, da Shimadzu (Figura 4b). Para a análise granulométrica as massas foram passadas em peneira ABNT nº 200 mesh (0,074 mm) e dispersas em 250 ml de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 à velocidade de 17.000 rpm, por 20 minutos, em seguida 15 ml são separados e colocados em dispersor ultrassônico, por 10 minutos até atingir a concentração ideal que é de aproximadamente 150 unidades de difração/área de incidência. Para análise mineralógica foi utilizado radiação Cu K $\alpha$  (40KV/40 mA), 2 $\theta$  de 10 a 60, passo de

0,02º com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. A difração de raios X foi usada para identificar os minerais nas amostras após beneficiamento.

O método de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) consiste no aquecimento em velocidade constante da amostra juntamente com uma substância termicamente inerte ( $Al_2O_3$ ) registrando as diferenças de temperaturas entre o padrão inerte e a amostra em estudo. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma. A análise foi realizada em aparelhagem de análises térmica RB-300, da BP Engenharia utilizando velocidade de aquecimento de 5 e 10 Cº/min até a temperatura máxima de 900 °C. Todas as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 mesh (0,074 mm) e não foram secas antes das análises.

Figura 4 - Equipamento CILAS 1064 (a) e Difratorômetro (b)



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

#### 4.4 - Avaliação da Plasticidade

Para determinar as características de plasticidade foram utilizados os métodos de Arthur Casagrande e Pfefferkorn. O limite de liquidez (LL) indica a quantidade de água acima da qual uma matéria-prima argilosa não apresenta mais uma consistência plástica e passa a se comportar como líquido; o limite de plasticidade (LP) que indica a quantidade de água necessária para alcançar uma consistência plástica e conseqüentemente a capacidade para moldagem por extrusão, para determinar os índices foi utilizado as normas da ABNT, NBR 6459-84 e 7180-84. A

Figura 5 mostra um aparelho de Casagrande e os distintos procedimentos de ensaio. O índice de Atterberg (IP) é obtido através da subtração entre o LL e o LP.

Figura 5 – Ensaio de Casagrande



Fonte: Livro Mecânica dos solos – Vol. 1

Também foi feito a determinação do limite de plasticidade pelo método padronizado por Pfefferkorn, empregando-se um plasticímetro de PFEFFERKORN Mod. CT-283 da Servitech (Figura 6).

Figura 6 - Plasticímetro de PFEFFERKORN

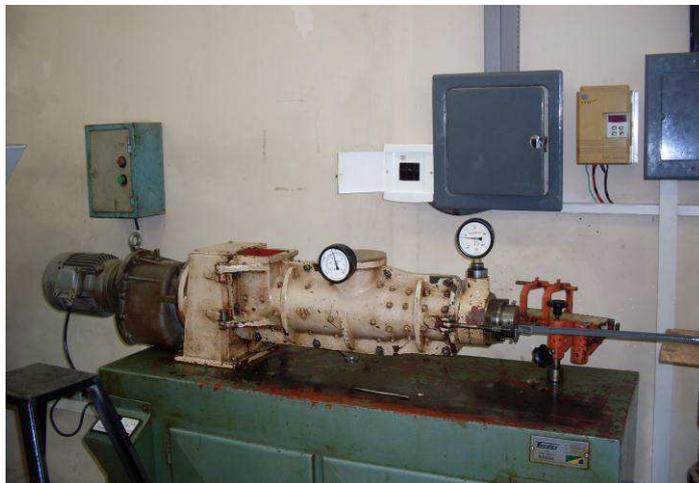


Fonte: Próprio autor

As amostras foram umidificadas até atingir a plasticidade (trabalhabilidade) adequada, utilizando-se o teor de umidade obtido pelo método de Casagrande,

permanecendo por 48 horas em repouso para melhor distribuição da água. Posteriormente, foram submetidas à conformação, utilizando o processo de extrusão, em um equipamento da marca VERDÉS, tipo MR – 600/4, conforme fotografia apresentada na Figura 7.

Figura 7 – Extrusora



Fonte: Próprio autor

Os corpos de prova com geometria retangular de dimensões 10,0 cm x 2,0 cm x 0,5 cm<sup>3</sup>, foram secos em estufa a 110 °C / 24 h.

A Figura 8 mostra a foto da estufa que foi utilizada na etapa de secagem.

Figura 8 – Estufa.



Fonte: Próprio autor

Após secagem foram determinadas suas massas e dimensões. Em seguida foram queimados em um forno elétrico de laboratório (Figura 9), nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, com diferentes taxas de aquecimento: 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min. Posteriormente foram determinadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração linear, massa específica aparente, porosidade aparente e resistência mecânica a flexão em três pontos.

Figura 9 – Forno elétrico de laboratório



Fonte: Próprio autor

#### 4.5 - Absorção de água

O valor de absorção de água é obtido por meio da equação (1), onde  $AA$  é a absorção de água, em porcentagem,  $m_u$  é a massa do corpo-de-prova saturado em água e  $m_s$  é a massa do corpo de prova queimado e seco. As características da absorção de água foram determinadas segundo a Norma ABNT/NBR 15270-1 e NBR 15270-3 (2005).

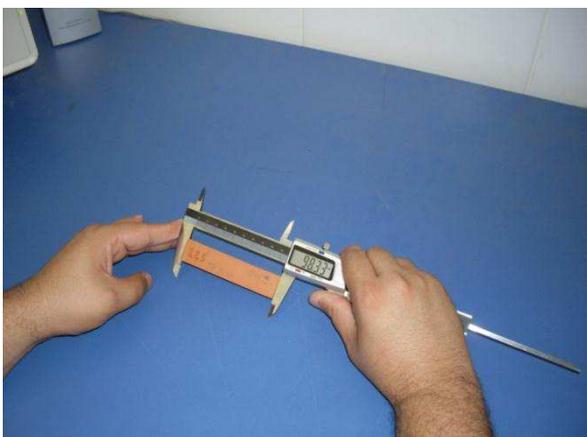
$$AA (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

#### 4.6 - Retração linear

Para a determinação de retração linear dos corpos de prova, após queima, utilizou-se um paquímetro digital DIGIMESS 0-200 mm, com resolução de 0,01 mm, (Figura 10). O cálculo dos valores de retração linear foi realizado de acordo com a equação (2), onde RL indica a retração linear do corpo de prova em percentual,  $L_0$  é o valor do comprimento do corpo-de-prova antes da queima e  $L_f$  é o comprimento do corpo de prova após o processo de queima. Determinada segundo a Norma ABNT/NBR 15270-1 e NBR 15270-3 (2005).

$$LR(\%) = \frac{L_0 - L_f}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

Figura 10 – Determinação das dimensões



Fonte: Próprio autor

#### 4.7 - Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente (MEA) foi determinada pelo princípio de Arquimedes (Figura 11), de acordo com a equação (3), a partir da razão entre a massa seca ( $m_s$ ) e a diferença entre a massa saturada ( $m_u$ ) e a massa do corpo de prova imerso em água ( $m_i$ ). Essa característica física foi determinada segundo a Norma ABNT/NBR 15270-1 e NBR 15270-3 (2005).

$$MEA(g/cm^3) = \frac{m_s}{(\mu - m_i)} \quad (3)$$

Figura 11– Princípio de Archimedes



Fonte: Próprio autor

#### 4.8 - Porosidade aparente

O valor da porosidade aparente é obtido por meio da equação (4), onde PA é o valor da porosidade aparente, em percentual,  $m_u$  é a massa do corpo-de-prova saturado em água,  $m_s$  é a massa do corpo de prova seco e  $m_i$  é a massa do corpo de prova imerso. Característica física determinada segundo a Norma ABNT/NBR 15270-1 e NBR 15270-3 (2005).

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (4)$$

#### 4.9 - Resistência mecânica à flexão

A resistência mecânica do corpo de prova indica a capacidade de suportar esforços exercidos por cargas, que possam levar a ruptura, esmagamento ou quebras; normalmente é obtida por meio de ensaio de flexão por três pontos e é

calculada através de equações que envolvem a força máxima aplicada e as dimensões da peça. Determinada segundo a Norma ABNT/NBR 15270-1 e NBR 15270-3 (2005).

A resistência mecânica dos corpos de prova extrudados foi determinada pela tensão ou módulo de ruptura (MRF) em três pontos. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios mecânicos da Shimadzu, Mod. Autograph AG-X – 50KN, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min. (Figura 12).

Figura 12 – Ensaio de flexão em três pontos



Fonte: Próprio autor

As características físicas das amostras, como absorção de água e massa específica aparente foi determinada segundo a Norma ABNT/NBR 15270-1 e NBR 15270-3 (2005).

#### 4.10 - Análise fractográfica

Para a análise da superfície de fratura das peças submetidas ao ensaio de resistência à flexão em três pontos, foram retiradas das mesmas, através de um corte transversal com micro serra, da superfície onde ocorreu o rompimento, uma pequena amostra com aproximadamente 3 mm de espessura e com dimensões adequadas para acomodação no porta amostra. Para o procedimento das análises as amostras foram colocadas no porta amostra para em seguida serem metalizadas (ouro) com vácuo, em um equipamento da marca Sanyu Electron – SC-701(Figura 13) e posteriormente foram feitas às análises fractograficas em um equipamento de

microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Shimadzu, modelo SSX-550 (Figura 14).

Figura 13 – Equipamento metalizador



Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Próprio autor

#### 4.11 – Porosimetria

Para o procedimento da análise porosimétrica foram obtidos pequenas estilhas de amostras, retirados dos corpos de prova da área de fratura. Antes das análises, os mesmos foram pesados em uma balança de precisão da BEL – Engineering (Figura 15) e o equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio, marca Micromeritics, modelo Autopore IV 9500 (Figura 16), do laboratório de caracterização de materiais da UAEMa/UFCG.

Figura 15 - Balança Bel Engineering



Figura 16 - Porosímetro de mercúrio



Fonte: próprio autor

## 5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 contém os valores da composição química das massas estudadas. Analisando os resultados verifica-se que as composições A, B e C são típicas de massas para cerâmica vermelha, com os componentes majoritários de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o que corresponde aos somatórios sílica+alumina com 77,30; 77,88 e 69,23% respectivamente, estando relacionados à presença de minerais de argila e quartzo livre, acompanhados por quantidade expressiva de óxido de ferro. O teor de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi elevado para as massas A e C, esse elemento é o principal responsável pela cor avermelhada após queima. O óxido férrico não só é um importante fator de coloração do produto queimado, mas também age como fundente, baixando o ponto de fusão da massa, formando a fase vítrea no interior das peças cerâmicas.

Tabela 2 – Composição química das massas estudadas

Matérias-primas/ óxidos	Massa A (%)	Massa B (%)	Massa C (%)
$\text{SiO}_2$	50,96	53,95	45,31
$\text{Al}_2\text{O}_3$	26,34	23,93	23,92
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,53	4,85	10,02
$\text{K}_2\text{O}$	2,45	2,60	3,49
$\text{MgO}$	1,58	1,66	3,92
$\text{CaO}$	0,84	1,22	1,58
$\text{TiO}_2$	1,36	1,09	1,05
Outros óxidos	0,44	0,32	0,84
Perda ao fogo	8,5	10,38	9,87
Total	100	100	100

Em trabalho realizado por VIEIRA et al., (2007) também foi observado a presença de todos os óxidos presentes nas massas estudadas, no entanto, eles também observaram, ainda, a presença do  $\text{Na}_2\text{O}$ . A  $\text{SiO}_2$  está relacionada com os silicatos (argilominerais, micas e feldspatos) e à sílica livre (quartzo). Segundo Vieira et al. (2007), a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é um parâmetro indicativo da quantidade de argilomineral e quartzo livre. De acordo com a composição química teórica da

caulinita, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é de 1,18, valores maiores que este indica sílica livre na forma de quartzo. As razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  das três massas estudadas foram de 1,93 (massa A); 2,25 (massa B) e 1,89 (massa C). Com base nas informações supracitadas constatou-se que as razões foram acima de 1,18, indicando a presença da caulinita, de outros minerais argilosos e não argilosos e de sílica livre na forma de quartzo.

Comparando os resultados com os percentuais de óxidos presentes em uma massa estudada por Pinheiro e Holanda (2010), verificou-se que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , observada pelos autores supracitados foi menor, indicando que a massa apresenta menor teor de quartzo e quando analisado os teores de óxidos fundentes, esta também, apresentou menor quantidade e com mais a presença do MnO e  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Os teores de óxido de ferro foram acima de 4,5 %, os quais são adequados para massas de produtos da cerâmica vermelha. O óxido de ferro pode ser encontrado em argilas na forma de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). As argilas apresentam coloração avermelhada quando o ferro está presente na forma de hematita e cor preta quando na forma de magnetita.

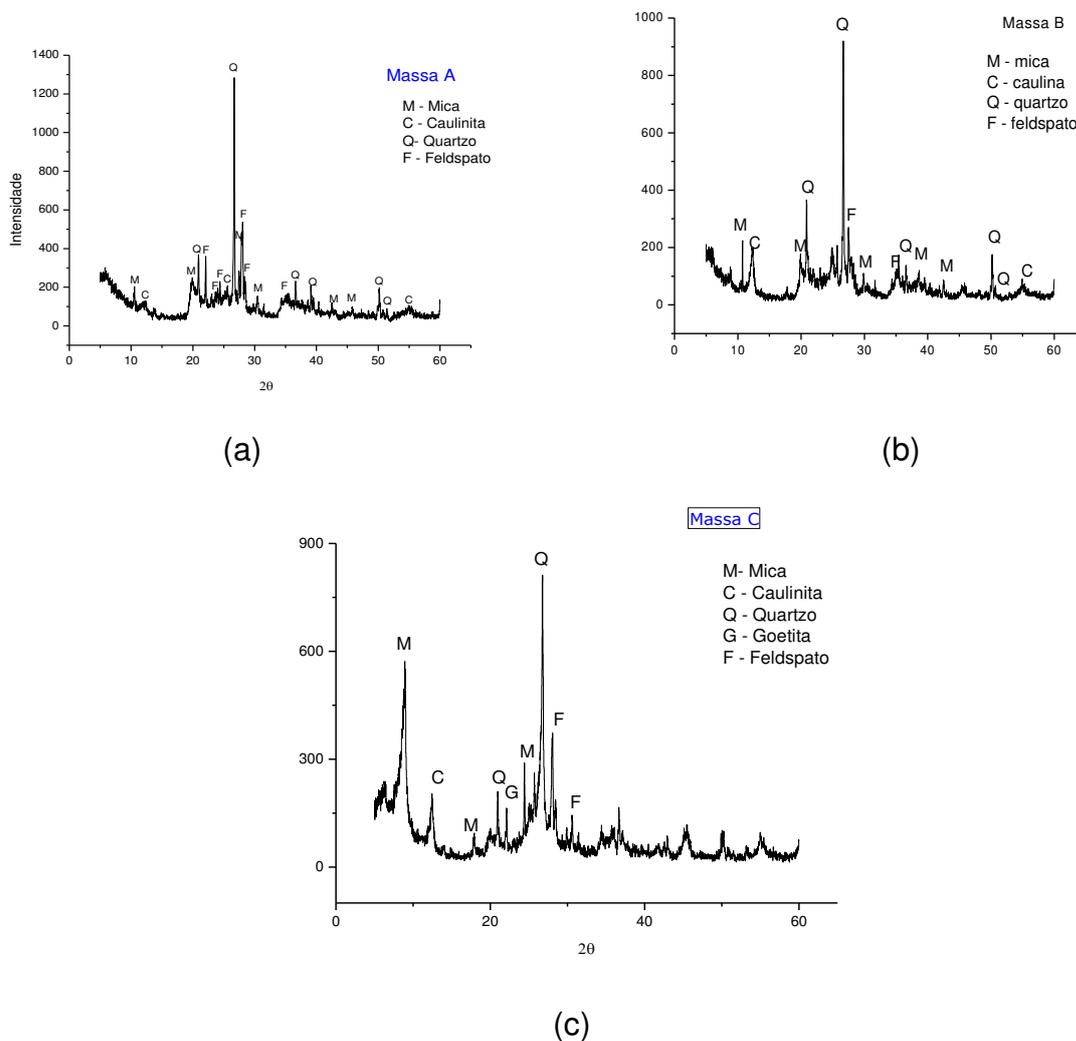
Os teores de  $\text{TiO}_2$  encontrados nas massas foram baixos, não tendo implicações significativas para os produtos de cerâmica estrutural. Segundo FACINCANI (2002) compostos de titânio também são responsáveis pela coloração das argilas.

A massa C apresentou maior teor de MgO, a presença desse óxido geralmente indica a presença de dolomita ou clorita (espécie de mica). O percentual de óxidos fundentes ( $\text{K}_2\text{O}$ , MgO e CaO) para as massas foram de 4,87 % (massa A), 5,48% (massa B) e 8,99% (massa C). Pode se observar que a massa C apresenta uma menor relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maior teor de óxidos fundentes, provavelmente as peças obtidas com essa massa irão apresentar maior densificação.

Foi observada uma elevada perda ao fogo para as massas e segundo Milheiro et al., (2005) a elevada perda ao fogo está associada com a presença de argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica. Comparando os resultados com os valores determinados por Sousa et al., (2006) verificou-se que são similares.

A Figura 17 (a, b e c) apresenta os difratogramas das amostras A, B e C, respectivamente, obtidos por difração de raios X (DRX).

Figura 17 – Difratogramas das massas A, B e C.



Analisando a Figura 17 verifica-se que as massas apresentaram as seguintes fases cristalinas: caulinita, mica, feldspatos e quartzo para as massas A e B, já a amostra C, além das fases supracitadas apresentou ainda pico característico da goetita. Como citado na revisão bibliográfica a caulinita e a mica são aluminossilicatos que fazem parte da composição de massas da cerâmica vermelha e são responsáveis pela plasticidade da massa e da resistência mecânica após a conformação; o quartzo e o feldspato atuam como desplastificantes da massa. Durante a etapa de queima, o feldspato, componente que apresenta menor temperatura de fusão, formará a fase líquida e o quartzo, será submetido apenas a transformações reversíveis ( $\alpha - \beta$ ) é considerado o esqueleto da peça.

Na Tabela 3 constam os resultados da distribuição de tamanho das partículas das amostras estudadas. Os resultados são referentes aos diâmetros para as frações acumuladas em  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  e pelo diâmetro médio. As massas A, B e C apresentam um diâmetro médio de 26,25; 26,89 e 28,25  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Verifica-se para os diâmetros a  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}\%$  de massa acumulada, que os valores apresentados pelas massas “A e B” são muito próximos. A massa “C” apresenta para  $D_{50}\%$  de massa acumulada diâmetro de 21,86  $\mu\text{m}$ , sendo este muito maior que o apresentado pelas massas “A e B”, caracterizando a diferença da distribuição granulométrica das massas. As massas A e B exibem valores bem próximos para os respectivos diâmetros, mas quando comparadas com a massa “C”, pode se observar que esta teve uma distribuição granulométrica bastante diferenciada, notoriamente para todos os diâmetros considerados.

Tabela 3 - Distribuição de tamanho de partículas das massas

Massa Cerâmica	Diâmetro a 10% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 50% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 90% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
A	2,86	12,62	71,82	26,25
B	2,35	12,74	73,53	26,89
C	3,06	21,86	63,98	28,25

A distribuição granulométrica da massa cerâmica interfere sobre a plasticidade, preenchimento do molde, estabilidade dimensional e sobre os pontos de contato entre as partículas, que irão interferir sobre as reações na etapa de sinterização.

Agne (2007) em seu trabalho analisou cinco massas e mostrou a distribuição do tamanho de partículas com valores de 10, 50 e 90%. Para 10% de massa acumulada o diâmetro ficou abaixo de 1,0  $\mu\text{m}$  para todas as massas, para 50% ficou entre 5,0 e 6,0  $\mu\text{m}$ , enquanto para 90% ficou compreendido entre 20,0 a 24,0  $\mu\text{m}$ . Observou-se que as massas apresentadas na Tabela 3 apresentaram maior diâmetro e distribuição granulométrica mais heterogênea quando comparadas com as analisadas por Agne.

A Tabela 4 contém os resultados da massa acumulada para diâmetros abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , entre 2 a 20  $\mu\text{m}$  e acima de 20  $\mu\text{m}$ . Esses resultados serão comparados

com o diagrama de Winkler, ferramenta que pode ser utilizada para preparar massas com composição granulométrica adequada para produtos da cerâmica vermelha. Para tijolos furados a massa deverá conter a seguinte composição: de 20 a 30% de argila plástica ( $< 2,0 \mu\text{m}$ ); de 20,0 a 55,0% de argila arenosa ( $2,0$  a  $20,0 \mu\text{m}$ ) e de 20 a 50% para a fração de desplastificante, acima de  $20,0 \mu\text{m}$  (PRACIDELLI e MELCHIADES 1997).

Analisando os valores verifica-se que as amostras A, B e C apresentam a fração argila abaixo do mínimo recomendado pelo diagrama de Winkler (fração argila entre 20 e 30%) para a produção de tijolos cerâmicos. No entanto para a fração de argila arenosa ( $2$  a  $20 \mu\text{m}$ ) todas as massas apresentaram valores dentro dos estabelecidos pelo diagrama. Para a faixa granulométrica acima de  $20,0 \mu\text{m}$  apenas a massa C apresentou valor acima do recomendado.

Dutra et al., (2009) também realizaram trabalhos com massas utilizadas para a fabricação de peças da cerâmica vermelha e estes observaram que as composições também não se ajustavam na região do diagrama de Winkler, como adequadas para a produção tijolos. Macedo et al. (2008) comenta que o diagrama de Winkler auxilia no estudo da composição granulométrica ótima, indicando a dosagem de partículas finas, médias e grossas, que possibilitariam obter as melhores propriedades no produto final. No entanto, trabalhos analisando a viabilidade de utilização de argilas em cerâmica vermelha, indicaram argilas, cujas composições também não se encaixavam na região do diagrama de Winkler, como adequadas para a produção de blocos cerâmicos (SOUSA, 2002 e VIEIRA, 2003).

Tabela 4 - Distribuição granulométrica das argilas analisadas

Amostras	Composição granulométrica (%)		
	$< 2\mu\text{m}$	$2 - 20 \mu\text{m}$	$>20 \mu\text{m}$
A	10,95	47,54	41,51
B	7,97	52,93	39,10
C	6,01	41,51	52,48

A Tabela 5 contém os valores de plasticidade das massas determinadas pelos métodos de Casagrande e Pferfferkorn. Observou-se que a massa A

apresentou maior plasticidade, o que está condizente com os resultados obtidos nas análises química e granulométrica.

Em relação à determinação dos índices e coeficientes das plasticidades, avaliadas pelos dois métodos, percebe-se apenas uma pequena diferença nos valores, mas que são aceitáveis, pois estes empregam formas diferenciadas de avaliar a plasticidade. Andrade et al., (2010) determinaram a plasticidade de argilas por esses dois métodos e também observaram certa semelhança entre os resultados.

Tabela 5 – Índices de plasticidade das amostras.

Método /Amostra	A	B	C
Casagrande (%)	28,36	23,96	28,00
Pferfferkorn (%)	28,00	23,40	29,00

As características e os valores das plasticidades das massas cerâmicas em estudo estão de acordo com os parâmetros da importância para a trabalhabilidade da cerâmica vermelha, pois estão indicados à adequação para moldagem por extrusão ou prensagem.

### 5.1. Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

As Figuras 18 a 23 apresentam as curvas das ATD e ATG das três massas (A, B e C), analisadas na temperatura máxima de 900 °C e com as taxas de aquecimento de 5 e 10 C°/min. Observando-se a curva da ATD da massa A, Figura 18, observa-se um pico endotérmico com máximo em 120,0 °C característico da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 543,10°C, característica da perda de hidroxilas. Na Figura 19, observa-se a presença desses mesmos picos para as temperaturas de 122,94 °C e 565,15 °C, respectivamente. Entre 200 e 450°C observa-se a presença de uma banda exotérmica, fenômeno característico da combustão da matéria orgânica. O pico exotérmico acima de 800°C é característico da destruição do reticulado cristalino dos silicatos. A ATG da massa (A) mostrou uma perda máxima de massa equivalente a 17,84%, para os 5 °C/min, enquanto para os 10 °C/min foi de 11,23%, essa diferença de perda de massa pode estar associada a combustão da matéria orgânica, que é mais completa quando a taxa de aquecimento é mais lenta.

Figura 18 – Curvas das análises da massa A – 900/5

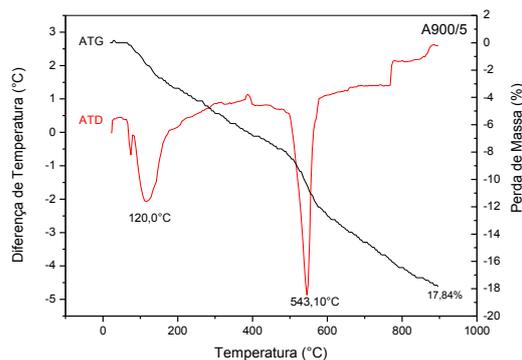
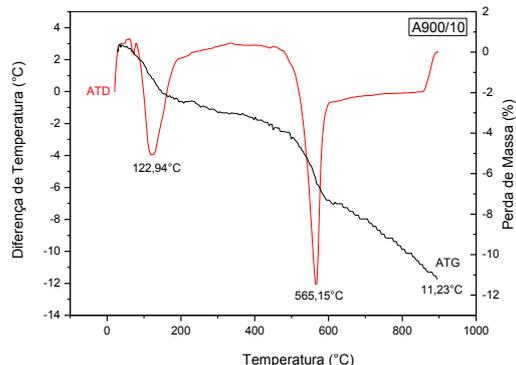


Figura 19 – Curvas de análises massa A – 900/10



As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas das ATD e ATG, simultaneamente da massa B. Foram observados os seguintes picos: endotérmicos a 109,15 e a 543,10 °C e exotérmicos a 295,98 e a 504,47 °C, com uma perda de massa de 15,50 %, relativos à taxa de aquecimento dos 5°C/min. Para os 10 °C/min os picos endotérmicos surgidos foram a 120,18 e 565,15 °C e os exotérmicos a 54,00 e 314,62 °C e teve uma perda de massa de 8,91 %.

Figura 20 - Curvas das análises da massa B – 900/5

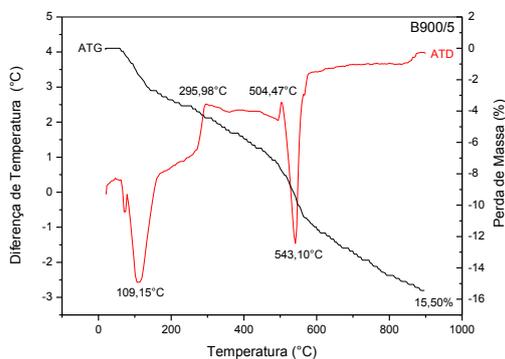
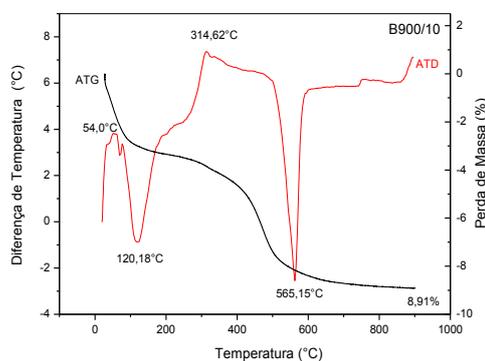


Figura 21 - Curvas das análises da massa B – 900/10



As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas das ATD e TG, conjuntamente, da massa C. Foram observados os seguintes picos: endotérmicos a 120,18 e a 534,35 °C e exotérmicos a 243,84; 324,28 e a 750,40 °C, com uma perda de massa de 11,25%, à taxa de aquecimento dos 5 °C/min. Para os 10 °C/min, os picos endotérmicos

surgidos foram a 116,51 e 548,60 °C e um exotérmico a 350,50 °C, tendo uma perda de massa de 6,76 %.

Figura 22 - Curvas das análises da massa C - 900/5

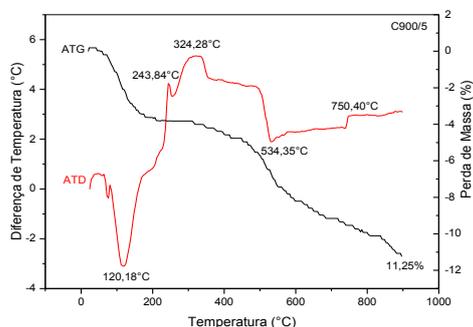
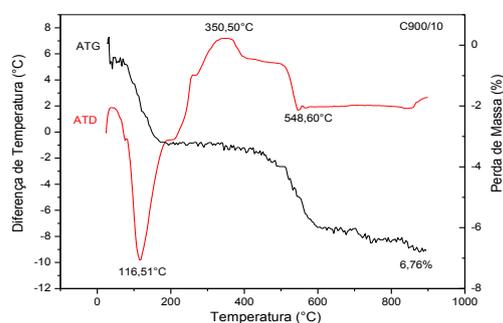


Figura 23 – Curvas das análises da massa C – 900/10



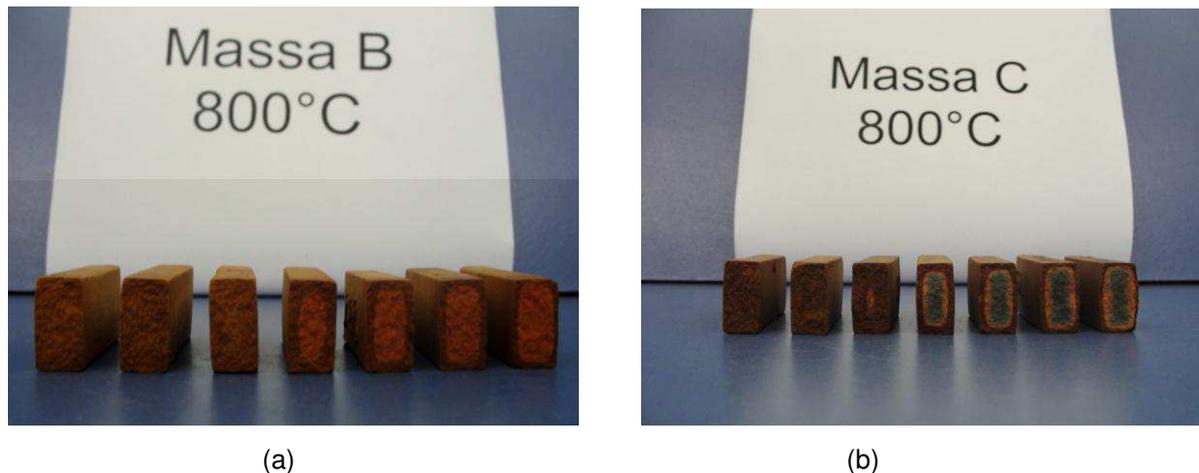
## 5.2 – Defeitos apresentados pelos corpos de prova após a etapa de queima.

A Figura 24(a e b) mostra a superfície de fratura dos corpos de prova obtidos com as massas B e C, queimados a 800 °C, com as suas respectivas taxas de aquecimento, com as variáveis de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min.

Percebe-se que nas taxas de 1, 2 e 5 °C/min os corpos de prova apresentaram aspectos uniformes, podendo-se concluir que, quanto a análise visual da superfície de fratura, para essas taxas a velocidade de aquecimento proporcionou as transformações adequadas, pois não observar-se a presença de coração negro, sendo um indicativo da completa decomposição da matéria orgânica. No entanto, para as taxas superiores (10, 15, 20 e 30 °C/min) iniciou o surgimento do defeito denominado “coração negro”, o qual foi mais acentuado na taxa de 30 °C/min (aquecimento rápido), o que pode estar relacionado com a combustão incompleta da matéria orgânica presente nas massas e também do ferro.

Para a massa C, observa-se na região central da peça, uma coloração mais escura, que deve estar relacionado com a maior quantidade do óxido de ferro nesta massa. Em vista do acima exposto, se pode concluir, provavelmente, que quanto maiores foram às concentrações de ferro e carbono nas matérias-primas mais intenso será o desenvolvimento do coração negro.

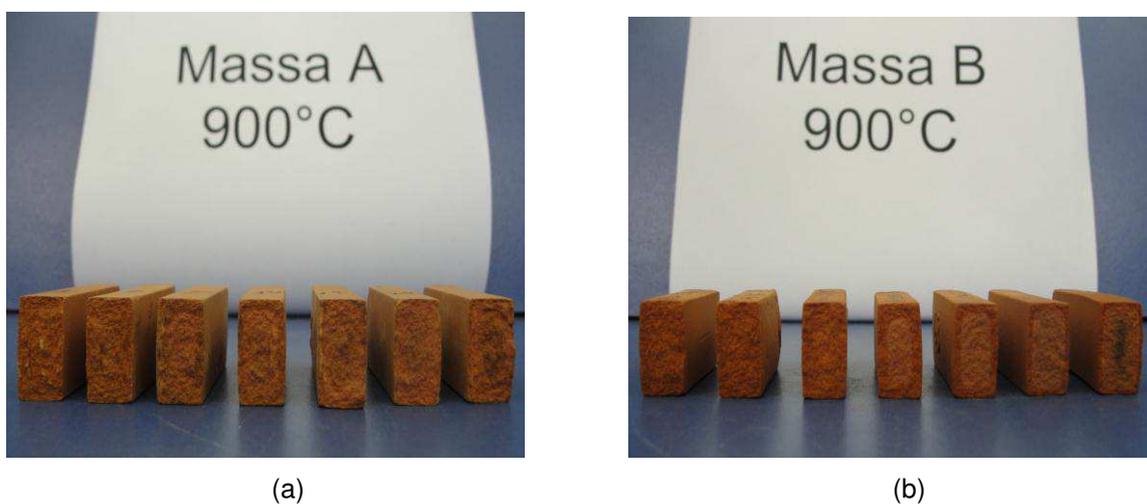
Figura 24 – Corpos de prova queimados a 800 °C – massas B e C



Fonte: próprio autor

A Figura 259(a, b e c) apresenta a superfície de fratura dos corpos de prova obtidos com as massas “A B e C”, queimados a 900 °C, para as taxas de aquecimento lentas e rápidas. Para os corpos de prova da massa A, até a taxa de aquecimento de 20 °C/min, os corpos de prova se mantiveram estáveis, vindo a aparecer aos 30 °C/min um pequeno indício de formação de coração negro, fato também observado para os corpos de prova da massa B, mas com uma pequena amplitude. Para a massa C os efeitos foram evidentes já a partir dos 10 °C/min, com o surgimento de uma região central alaranjada, tendência inicial para a formação do coração negro, indicando que não houve uma decomposição completa da matéria orgânica e também do ferro.

Figura 25 – Corpos de prova queimados a 900 °C – massas A, B e C



Fonte: Próprio autor



(c)

Fonte: Próprio autor

A Figura 26(a, b e c) apresenta os corpos de prova obtidos com as massas A, B e C queimados a 1000 °C, com as taxas de aquecimento. Observa-se que, para os corpos de prova obtidos com as massas A e B, a partir da taxa de aquecimento de 10°C/min a presença da coloração escura, coração negro, já é bastante pronunciada, assim como, a deformação pirolástica.

Para os corpos de prova obtidos com a massa C, os defeitos estavam expostos de forma mais pronunciados, as peças apresentaram uma deformação bastante acentuada, observando-se também a presença de trincas na região do coração negro.

Segundo (DAMIANI et al., 2001), o inchamento é uma consequência da liberação de CO e CO<sub>2</sub>, resultantes da redução dos óxidos de ferro e da sílica pelo carbono, a temperaturas relativamente elevadas, quando a permeabilidade da peça já foi bastante reduzida, dificultando a saída dos gases. Ainda segundo os autores supracitados, quando essa condição se estabelece e a temperatura continua aumentando: a) a reação que dá origem aos gases prossegue e produz um volume cada vez maior de gases; b) os gases aprisionados tendem a se expandir, devido ao aumento do volume e da temperatura e aumentam a pressão exercida sobre as paredes que os contém, no interior da peça; c) uma fração cada vez maior da massa, no local, se funde e se transforma em líquido; d) a viscosidade da fase líquida diminui com a elevação da temperatura.

Figura 26 – Corpos de prova com as diferentes taxas das massas A, B e C a 1000 °C



(a)



(b)



(c)

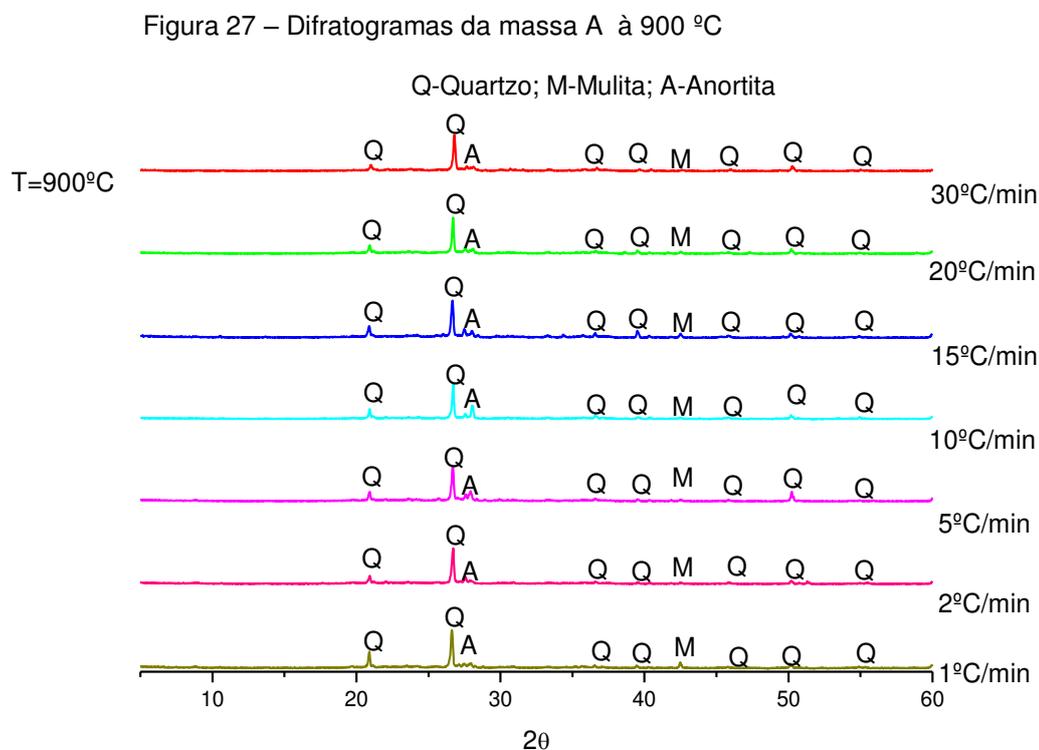
Fonte: Próprio autor

O "coração negro" ocorreu com maior frequência para a queima rápida. Para se obter um produto de melhor qualidade, é necessário se ter conhecimentos das características das massas e também da queima, pois como citado acima a inserção de oxigênio no início da etapa de queima, proporcionará a combustão completa da matéria orgânica e minimizará a possibilidade do surgimento deste defeito.

A causa desse acontecimento pode estar associada, entre as principais dificuldades para inserir um ciclo de queima rápido na indústria de cerâmica estrutural e a grande heterogeneidade das matérias primas e, ainda, das mesmas apresentarem, normalmente, apreciáveis quantidades de matéria orgânica e ferro, elementos que contribuem de maneira negativa quando se deseja acelerar um ciclo de queima.

### 5.3 - Difractometria de Raios X

Na Figura 27 apresenta os difratogramas de DRX das análises realizadas com os corpos de prova obtidos com a massa A, sinterizados a 900 °C, nas várias taxas de aquecimento.

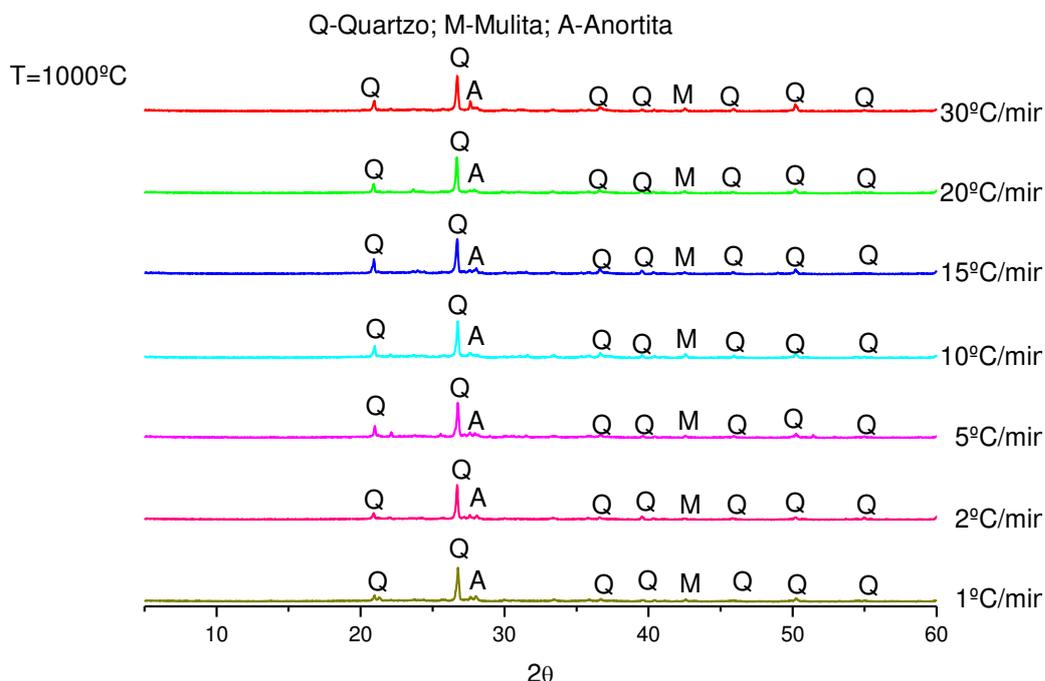


Durante o aquecimento, dois tipos de processos ocorrem: decomposição e transformações e fases (BACCOUR et al., 2009). Percebe-se que os picos das fases cristalinas foram idênticos, mas com o surgimento de algumas mudanças de fases, onde aparecem picos característicos das fases mulita, anortita e quartzo. 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 (REAL, 1977).

A Figura 28 consta a série dos difratogramas da massa A sinterizada a 1000°C com suas correspondentes taxas de aquecimento. As fases presentes são as mesmas encontradas para os corpos de prova sinterizados a 900 °C. O pico de caulinita não é visto; a caulinita é transformada em metacaulinita pela remoção dos

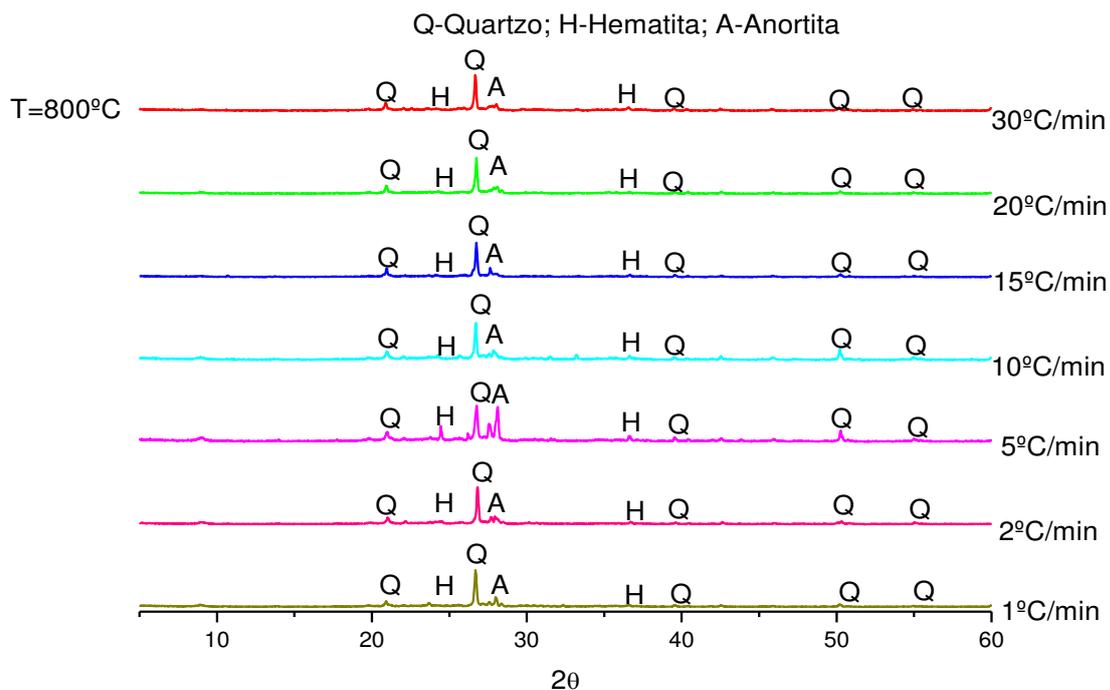
grupos hidroxila da rede de silicato acima de 450 °C. Segundo Baccour et al. (2009), entre 850 e 950 °C, o  $\text{CaCO}_3$  se decompõe em  $\text{CaO}$  acompanhado pela liberação de  $\text{CO}_2$  para fora da estrutura dos compostos. O  $\text{CaO}$  reage com a fase amorfa (metacaulinita) com o aumento da temperatura, assim, ocorre a formação de fases cristalinas como anortita.

Figura 28 – Difratogramas dos corpos de prova da massa A à 1000 °C



A Figura 29 apresenta os difratogramas, relativos às taxas de aquecimento, dos corpos de prova da massa B, sinterizados na temperatura 800 °C. Percebe-se que os picos das fases cristalinas presentes para as taxas de 1, 2, 10, 15, 20 e 30 °C/min são característicos do quartzo e da anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Para as taxas de aquecimento lento (1, 2 e 5 °C/minuto) além do quartzo e da anortita surgiu também a hematita. A hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas. Esta fase cristalina apresenta seus picos característicos mais intensos quando se utilizou um ciclo de queima lento (5 °C/min), observou-se que ocorreram ligeiras diferenças nas intensidades e largura dos picos de difração. Isto pode estar relacionado à influência do ciclo de queima sobre as transformações de fases, e segundo PINTO et al., (2005), um ciclo de queima lento tende a favorecer a cinética das reações e faz com que as mesmas se completem de forma adequada (PINTO et al., 2005).

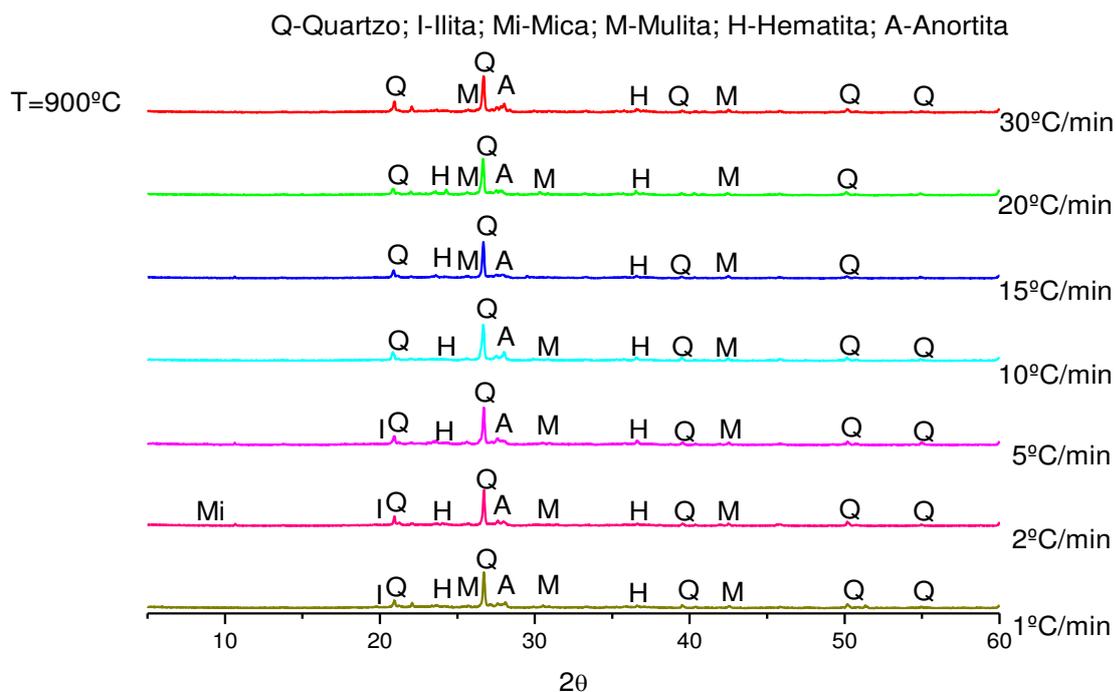
Figura 29 – Difratomogramas dos corpos de prova da massa B a 800 °C



A Figura 30 apresenta os difratogramas dos corpos de prova da massa B queimada à temperatura de 900 °C/min com suas taxas de aquecimento e as fases cristalinas presentes em cada uma delas. Nota-se que em relação às temperaturas discutidas anteriormente, ocorreu o surgimento de novas fases. Nas taxas de 1, 15, 20 e 30 °C/min as fases presentes foram o quartzo, mulita, anortita e hematita.

A hematita geralmente provém da decomposição dos hidróxidos de ferro ou da ilita. A mulita é proveniente da recristalização da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita (SOUZA et al., 2008). O argilomineral caulinita se transforma durante a queima na fase amorfa metacaulinita em temperaturas ao redor de 500 °C, nesta temperatura, a caulinita sofreu desidroxilação.

Figura 30 – Difratogramas dos corpos de prova da massa B a 900 °C



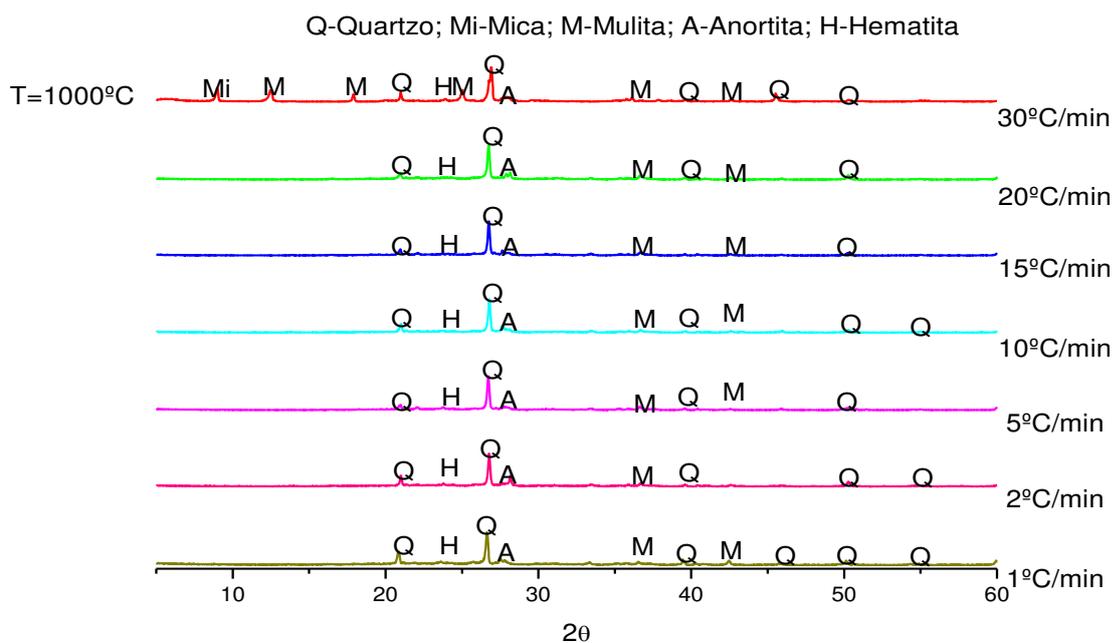
A Figura 31 mostra os difratogramas da massa B sinterizada a 1000 °C com suas respectivas taxas de aquecimento. Nota-se que nessa temperatura e com as taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10, 15 e 20 °C/min. as fases mostraram-se inalteradas com a evolução das taxas, apenas com as presenças de quartzo, mulita e anortita. A baixa concentração de alumina verificado na Tabela 2 implica em uma limitação da quantidade de mulita que será cristalizada durante o aquecimento destas massas.

Chen et al., (2004) mencionaram que, quando aquecido a 950 °C o grupo  $\text{SiO}_4$  combinam com o grupo  $\text{AlO}_6$  para formar a fase espinélio. Esta fase aparece em 920 °C e persiste até 1150 °C.

Sanz et al., (1988) citado por Silva et al., (2011), também observaram que a 980 °C há segregação de sílica não-cristalina, cristalização de espinélio com estrutura de  $\gamma$ -alumina e formação de um núcleo de mulita com baixa cristalinidade.

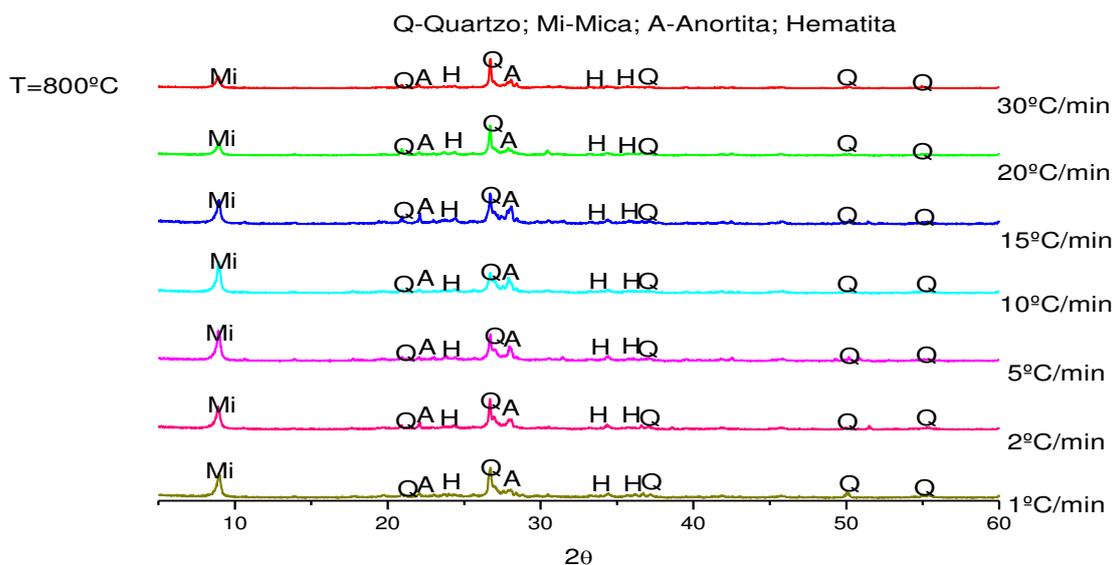
Seynou et al., (2011) estudaram uma massa utilizada para a fabricação de produtos da cerâmica vermelha, composta basicamente por caulinita, ilita e quartzo e observaram que a caulinita quando aquecida se transformou inicialmente em metacaulinita, com a continuação do aquecimento, entre 980 e 1000 °C surgiu uma fase amorfa rica em  $\text{SiO}_2$ , e as fases espinélio e mulita.

Figura 31 – Difratomogramas dos corpos de prova da massa B a 1000 °C



A Figura 32 mostra os difratogramas dos corpos de prova da massa C, à temperatura de sinterização de 800 °C e suas respectivas taxas de aquecimento.

Figura 32 – Difratomogramas dos corpos de prova da massa C a 800 °C

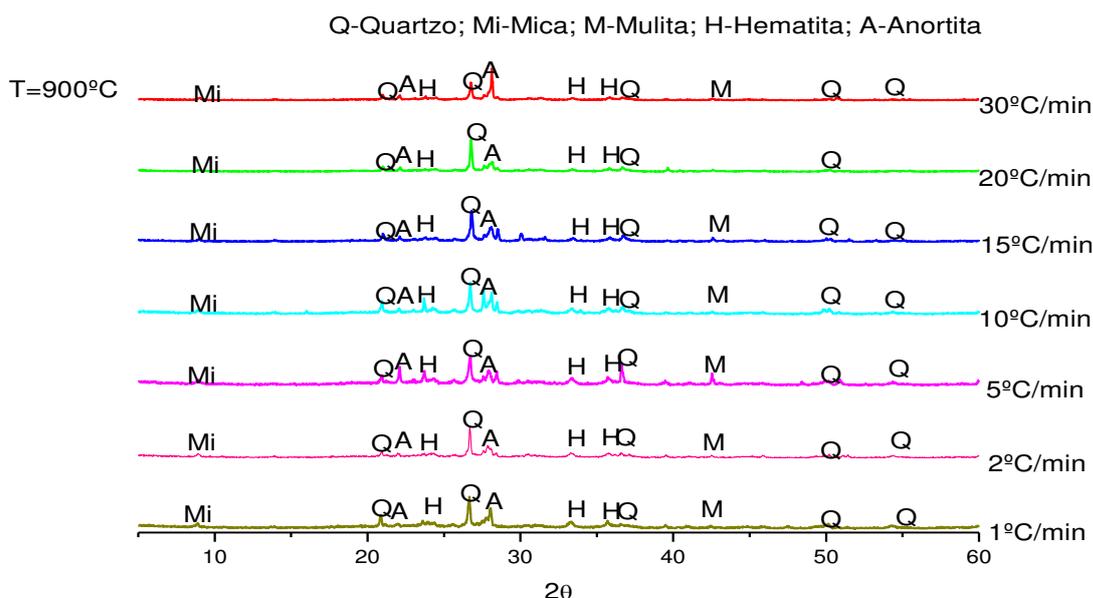


Percebe-se que os picos presentes são característicos do quartzo, mica e anortita para todas as taxas de aquecimento. O quartzo é uma das formas cristalinas da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e é estável abaixo de 870 °C. O quartzo e geralmente a mica

muscovita, são fases ditas residuais, isto é, presentes inicialmente nas argilas em seu estado natural.

A Figura 33 mostra a sequência dos difratogramas da massa C sinterizada com 900 °C de temperatura e suas respectivas taxas de aquecimento. As fases presentes na taxa de 1 °C/min foi a mica, quartzo, anortita e hematita, aos 2 °C/min a hematita desaparece, permanecendo as demais, já aos 5 °C/min a hematita volta a surgir juntamente com a mulita e demais fases. Acima dos 10 °C/min as fases se mantiveram estáveis com todos os compostos já citados.

Figura 33 – Difratogramas dos corpos de prova da massa C a 900 °C

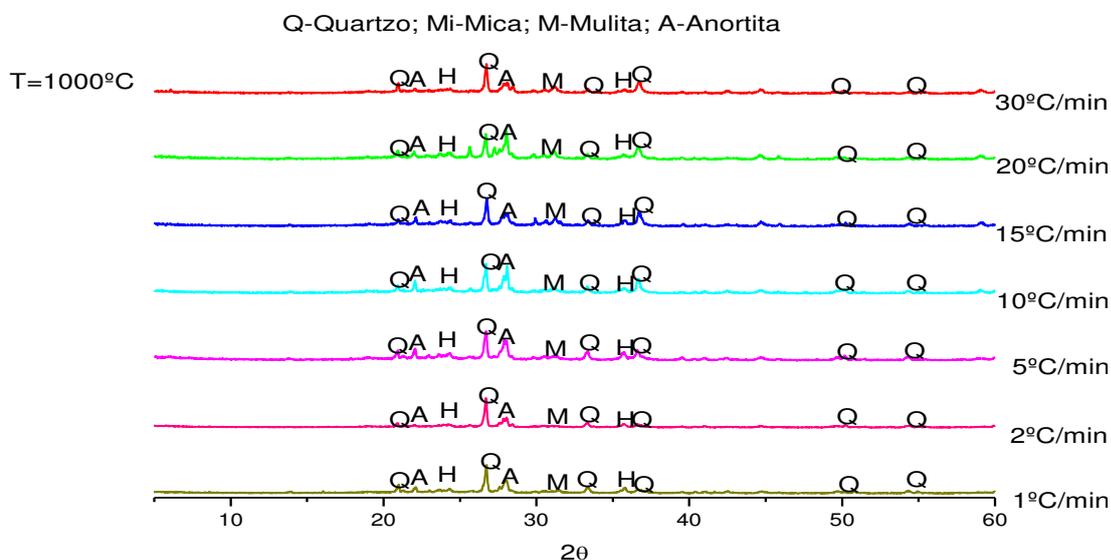


A Figura 34 mostra os difratogramas da massa C queimada a 1000 °C e suas respectivas taxas de aquecimento. As fases presentes permanecem inalteradas em relação às temperaturas anteriores, no entanto, não se observou a presença da mica. Os picos do quartzo foram observados em todas as temperaturas de queima. No entanto, em temperaturas mais altas os picos são menos intensos. Isto se deve provavelmente a dissolução parcial do quartzo na fase líquida viscosa formada em alta temperatura (MANHÃES et al., 2009).

Jórdan et al., (2001) estudaram as transformações mineralógicas ocorridas durante a queima de seis diferentes matérias primas utilizadas na fabricação de produtos da cerâmica tradicional. As amostras foram queimadas na faixa de 800-1150 °C. Segundo os autores, quando a temperatura é aumentada para 800 °C,

CaCO se decompõe em CaO, a ilita se decompõe e as fases do tipo espinélio aparecem. O CaO reage com quartzo e wollastonite, surge a gelenita metaestável. Com o aumento da temperatura o conteúdo de gelenita diminui de intensidade e piroxenos aparecem na faixa de 950 °C.

Figura 34 – Difratomogramas dos corpo bnde prova da massa C a 1000 °C



#### 5.4 - Propriedades Tecnológicas das Massas

Na Tabela 6 estão apresentados os valores das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova queimados nas temperaturas de 900 e 1000 °C da massa A. Para a absorção de água os valores foram bem elevados, variando de 9,27 a 13,38% (900 °C) e de 3,65 a 12,35% (1000 °C), esse fator pode estar relacionado com menor empacotamento e ao maior percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>) presente na massa. A absorção de água é uma propriedade importante para os fabricantes de blocos cerâmicos que está relacionada com a porosidade aberta.

Vários fatores podem afetar a absorção de água, tais como: a natureza dos argilominerais que constituem as matérias-primas utilizadas, a sua distribuição granulométrica, temperatura e tempo de queima. Na maior parte dos casos, a absorção diminui com o aumento da temperatura ou do tempo de queima. A presença de óxidos fundentes pode auxiliar a densificação do corpo cerâmico e, portanto, baixar a absorção. Ainda que indiretamente, a absorção também pode ser

relacionada à resistência mecânica após queima de produtos cerâmicos (absorções elevadas geralmente correspondem a baixas resistências mecânicas).

Tabela 6 - Propriedades tecnológicas dos corpos de prova da massa A

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	AA (%)	RL (%)	PA (%)	MEA g/cm <sup>3</sup>	TRF (MPa)
900	1	13,38	0,61	25,49	1,90	13,10 <sup>±0,79</sup>
	2	12,55	0,35	25,60	2,04	13,91 <sup>±1,57</sup>
	5	12,74	0,34	25,20	1,97	14,27 <sup>±1,19</sup>
	10	11,36	0,40	19,61	1,73	14,33 <sup>±0,62</sup>
	15	9,27	0,42	19,00	2,05	13,01 <sup>±1,12</sup>
	20	10,21	0,60	19,42	1,90	12,49 <sup>±0,44</sup>
	30	10,52	0,53	19,18	1,82	12,08 <sup>±0,64</sup>
1000	1	4,16	4,47	8,63	2,08	11,46 <sup>±0,35</sup>
	2	3,65	4,48	7,61	2,08	11,19 <sup>±0,43</sup>
	5	12,35	1,16	23,44	1,90	12,95 <sup>±0,81</sup>
	10	8,04	1,90	14,90	1,85	14,19 <sup>±1,60</sup>
	15	8,24	2,00	14,65	1,78	12,01 <sup>±0,96</sup>
	20	8,33	1,89	15,17	1,82	16,07 <sup>±1,09</sup>
	30	7,31	1,95	13,39	1,83	14,14 <sup>±0,63</sup>
Especificações		≤ 25	NE	≤ 35	≥ 1,7	≥ 5

A retração linear a 900 °C foi bastante baixa, quando comparada com a queima aos 1000 °C, todas inferiores a 1% e para todos os ciclos, pode ser que esse resultado seja atribuído a quantidade de minerais acessórios, em especial o quartzo. A porosidade aparente manteve-se dentro dos padrões, diminuindo da taxa mais lenta à mais rápida. A massa específica aparente (MEA) manteve-se entre 1,73 a 2,09 g/cm<sup>3</sup> entre as duas temperaturas e em relação às taxas analisadas. A resistência mecânica teve seu melhor comportamento para o ciclo de 5 °C/min, provavelmente essa taxa favoreceu o melhor equilíbrio entre as reações químicas e físicas, ou seja, o desenvolvimento de uma microestrutura com menor quantidade de defeitos. Certos aspectos foram determinantes para se comprovar que a temperatura não é único parâmetro a se definir durante a queima de materiais cerâmicos de base argilosa, tendo também outras variáveis importantes, como a

taxa de aquecimento e os tempos de isothermas, os quais influenciam nas propriedades finais do produto, principalmente na densificação e resistência mecânica do material.

À temperatura de 1000 °C e as suas respectivas taxas de queima, os resultados apresentados, mostra que para a absorção de água (AA) houve comportamento bastante instável, oscilando com valores baixos para as taxas de 1 e 2 °C/min, alto para a taxa de 5 °C/min, voltando a cair para as taxas de ciclo altos, 15, 20 e 30 °C/min. A retração linear (RL) apresentou oscilações com o aumento da taxa de aquecimento, sendo maior para o ciclo lento e baixa para o rápido, mas com pequenas variações. A porosidade aparente (PA) teve aumento gradativo com o aumento da taxa, mas também com algumas oscilações, sendo a maior para os 5 °C/min, voltando a cair para os ciclos mais altos. A massa específica aparente foi a mais linear, pois foi diminuindo com o aumento da taxa de aquecimento, apesar de apresentar pequenas variações nos seus valores. Esses resultados provavelmente estão relacionados ao ciclo rápido de queima nos quais as reações químicas não atingem o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica e segundo SOUZA (2003) a combinação dos fatores temperatura e tempo de queima (ciclo térmico) estabelecem o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima.

Os resultados de resistência mecânica (TRF) estão dentro das especificações, mas com o melhor comportamento para a taxa de 20°C/min.

As variações observadas também podem estar relacionadas à formação do “coração negro”, que foi bem notado para todas as taxas a partir dos 10 °C/min, inclusive com a formação de fissuras internas e inchamento das peças (defeito volumétrico), mas mesmo assim os resultados encontram-se dentro das especificações, no entanto, têm que ser considerados esses defeitos.

Numa análise abrangente dos resultados das temperaturas e dos ciclos estudados, considerados de queima rápido acima dos 10 °C/min, quando analisados os resultados referentes a resistência mecânica, vemos que esses tiveram os maiores valores para a temperatura de queima de 1000 °C, mas divergindo em algumas das outras propriedades, quando são equiparados aos ciclos abaixo de 10 °C/min. Essas variações podem ter sua explicação pela formação do “coração negro”, já mencionado acima.

A Tabela 7 apresenta os resultados das propriedades físicas e mecânicas dos corpos-de-prova obtidos com a massa cerâmica da indústria B e queimados nas

temperaturas de 800, 900 e 1000 °C e nos ciclos de queima lenta (1~5 °C/min) e rápida (a partir de 10 °C/min).

Para a absorção de água à temperatura de 800 °C verifica-se que nesta temperatura a absorção apresentou uma diminuição nos valores em relação ao aumento da taxa de aquecimento. A retração linear variou de 0,09 a 0,38, segundo BACCOUR et al., (2009) nesta faixa de temperatura o comportamento de densificação de massas da cerâmica vermelha é influenciado pela presença de fundentes como,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e  $Fe_2O_3$ , que favorecem a formação da fase vítrea. A porosidade aparente quantifica a porosidade aberta do material, seu resultado está associado à absorção de água. A massa específica aparente se apresentou bem próxima com seus valores, enquanto a maior resistência à flexão ficou com a taxa de 30 °C/min.

A influência da porosidade sobre as propriedades mecânicas das cerâmicas é obtida nos materiais cerâmicos no momento da conformação dos mesmos. Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa sobre as propriedades mecânicas. Porém, o efeito negativo sobre a resistência à flexão se resume em dois aspectos: os poros reduzem a área da seção reta através da qual uma carga é aplicada, e eles também atuam como concentradores de tensão. A influência da porosidade sobre a resistência é relativamente drástica, pois é comum encontrarmos uma porosidade de 10% em volume que seja responsável por uma diminuição de até 50% da resistência a flexão.

A 900 °C a absorção de água decresceu com a taxa de aquecimento, um comportamento que foi favorecido com o crescimento da taxa e que manteve estável a retração linear, a baixa absorção de água aliada com a menor retração linear, à taxa de 30 °C/min, contribuiu para se obter a maior tensão de ruptura à flexão. Aos 1000 °C, também foi observado o decréscimo da absorção de água com o aumento da taxa de aquecimento, mas com algumas oscilações nas taxas intermediárias, com igual comportamento para a retração linear. Nessa temperatura o comportamento da tensão de ruptura à flexão não foi linear, apresentando valores crescentes e decrescentes com as diferentes variações das taxas de aquecimento, fator que pode estar associado à formação do “coração negro” a essa temperatura de queima.

Tabela 7 - Propriedades tecnológicas dos corpos de prova da massa B

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	AA (%)	RL (%)	PA (%)	MEA g/cm <sup>3</sup>	TRF (MPa)
800	1	13,34	0,17	24,93	1,87	11,52 <sup>±0,47</sup>
	2	13,05	0,16	24,31	1,86	11,09 <sup>±0,95</sup>
	5	13,12	0,09	24,38	1,86	10,81 <sup>±0,64</sup>
	10	11,81	0,35	22,03	1,86	10,76 <sup>±0,54</sup>
	15	12,02	0,38	22,34	1,86	11,83 <sup>±0,57</sup>
	20	11,42	0,11	21,21	1,86	12,12 <sup>±0,50</sup>
	30	10,99	0,13	20,39	1,85	12,65 <sup>±0,32</sup>
900	1	13,50	0,76	25,27	3,66	12,36 <sup>±0,49</sup>
	2	13,08	1,39	25,14	3,75	12,55 <sup>±0,50</sup>
	5	12,86	0,93	18,77	2,80	12,53 <sup>±0,83</sup>
	10	10,98	1,04	21,88	4,25	14,27 <sup>±0,44</sup>
	15	10,82	0,88	20,34	4,64	15,55 <sup>±0,25</sup>
	20	19,62	0,68	19,67	5,06	12,70 <sup>±0,46</sup>
	30	10,05	0,71	20,52	4,42	15,95 <sup>±1,66</sup>
1000	1	8,38	2,85	11,43	2,04	12,43 <sup>±0,80</sup>
	2	7,82	2,98	15,63	2,10	13,15 <sup>±1,13</sup>
	5	8,04	2,84	16,05	2,11	12,78 <sup>±0,34</sup>
	10	7,33	2,72	15,37	2,08	12,42 <sup>±0,44</sup>
	15	6,90	2,69	12,32	1,93	12,23 <sup>±0,98</sup>
	20	7,54	2,82	11,96	1,86	11,13 <sup>±1,86</sup>
	30	7,73	2,92	12,11	1,82	12,31 <sup>±0,69</sup>
Especificações		≤ 25	NE	≤ 35	≥ 1,7	≥ 5

Os menores comportamentos da absorção de água e retração linear estão relacionados à formação de fases cristalinas (silicatos e aluminossilicatos de cálcio e/ou magnésio) alterando o curso das reações que ocorrem, sobretudo, a altas temperaturas. Essas fases interferem nas reações de formação de fase líquida. Este comportamento está relacionado ao incremento da temperatura e, conseqüentemente, a exposição das peças nessa temperatura e da cinética das reações.

Como citado inicialmente a absorção de água está relacionada com a porosidade aberta, ou seja, os poros que estão conectados com a superfície do espécime e com a densificação. Com o aumento da temperatura de sinterização os poros ficam arredondados e menores. Sinterização acima de 950 °C acelera a formação da fase líquida, que pode preencher os poros e gerar a contração do material cerâmico, ocorrendo densificação.

O ensaio de densidade aparente também foi efetuado com as peças já queimadas, confirmando a maior densificação das peças queimadas a 800 °C,

ficando com valor médio de  $2,23 \text{ g/cm}^3$ . As peças queimadas a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  tiveram resultados médios de  $1,98 \text{ g/cm}^3$  e aos  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  com a média de  $1,99 \text{ g/cm}^3$ .

Para a resistência à flexão em três pontos com relação às três temperaturas e aos ciclos de queima utilizados na sinterização dessa massa (B), observa-se que essa propriedade apresentou relativamente pequenas oscilações nas temperaturas de  $800$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , mas para os  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  esse comportamento foi bem satisfatório com valores superiores  $12,36 \text{ MPa}$ , chegando até aos  $15,95 \text{ MPa}$  para a taxa dos  $30^\circ\text{C/min}$ , o que estabelece, dentre as três temperaturas de queima, aquela que seria mais propícia para ser praticada no tocante à resistência mecânica, já que este é o principal parâmetro das propriedades, visto ainda, uma associação com os menores valores de absorção de água. A tensão de ruptura à flexão é um parâmetro indicativo da resistência mecânica de um produto cerâmico. Ela indica a capacidade da peça suportar esforços exercidos por cargas que possam levar a ruptura, esmagamentos ou quebra.

Percebe-se que o comportamento mecânico está bastante correlacionado com os parâmetros estudados. A resistência à flexão de todas as peças queimadas e submetidas aos ensaios são valores superiores ao mínimo exigido. A temperatura de queima é um fator importante que afeta a resistência dos produtos finais das peças cerâmicas. A amostra tornando-se mais densa é um importante índice de qualidade da engenharia para materiais de construção. Segundo Baccour et al., (2009), esse comportamento é devido a estrutura que é composta principalmente de dolomita, silicatos e aluminato de cálcio, bem como, de  $\text{MgO}$ . Os autores afirmam ainda que, a progressiva formação de silicato de cálcio e a presença de matérias primas mais finas melhoram a compactação das amostras durante a moldagem, favorecendo a resistência mecânica.

Acima de  $950^\circ\text{C}$ , o comportamento da densificação das massas da cerâmica vermelha é influenciado pela presença dos óxidos de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que favorecem a formação de uma fase vítrea. Sabe-se que a porosidade, defeito volumétrico concentrador de tensões, influencia negativamente sobre a resistência mecânica. A perda ao fogo que ocorre após a queima está relacionada com o desenvolvimento da porosidade e densificação.

Na Tabela 8 apresenta-se os valores das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova obtidos com a massa cerâmica da indústria "C" e submetidos a temperatura de queima de  $800$ ,  $900$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  com suas respectivas taxas de

aquecimento. Para a absorção de água verifica-se que esta diminuiu gradativamente com o aumento da temperatura e taxas de aquecimento. A absorção de água, uma propriedade importante para telhas e blocos cerâmicos, está relacionada com a porosidade aberta do corpo cerâmico, a absorção diminui com o aumento da temperatura ou do tempo de queima. A presença de óxidos fundentes na temperatura de tratamento térmico pode auxiliar a densificação do corpo cerâmico e, portanto, abaixar a absorção, conforme se observa na tabela, no entanto, a retração linear teve comportamento inverso para o que se pode atribuir a sílica livre que diminui a retração e a resistência mecânica, mas paradoxalmente, o pouco que funde no cozimento é que dá o vidrado endurecedor, visto que as menores taxas de retração ocorreu na menor temperatura e taxas de aquecimento e que foi crescendo gradativamente com o aumento da temperatura e suas respectivas taxas.

Ainda que indiretamente, a absorção também pode ser relacionada à resistência mecânica após queima de produtos cerâmicos (absorções elevadas geralmente correspondem a baixas resistências mecânicas). Observa-se também, que a absorção de água está associada com a retração linear, pois enquanto esta cresce aquela diminui. No entanto, os melhores valores de resistência foram alcançados para a temperatura de 1000 °C e em particular com a taxa de 20 °C/min, podendo estar relacionado com a melhor densificação, que pode ter sido favorecida pela formação de maior quantidade de fase líquida, promovida pelos óxidos fundentes, uma vez que além de reduzir a absorção de água aumentam a resistência mecânica.

A resistência mecânica de um material, uma das principais propriedades dos materiais cerâmicos, se comporta inversamente proporcional com a absorção de água. Isto porque, a absorção de água tem relação direta com a porosidade e seu tamanho de grão; em outras palavras, uma maior resistência mecânica é obtida quando há simultaneamente baixa porosidade e pequeno tamanho de grão. Todavia, deve-se limitar, o tanto quanto possível, a porosidade do material, uma vez que na tentativa de baixá-la pode-se provocar uma deformação, já é uma função específica da temperatura e do tempo de queima (VAN VLACK, 1973).

Tabela 8 - Propriedades tecnológicas dos corpos de prova da massa C.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	AA (%)	RL (%)	PA (%)	MEA g/cm <sup>3</sup>	TRF (MPa)
800	1	12,07	0,23	22,67	1,88	10,71 <sup>±1,23</sup>
	2	12,15	0,08	22,73	1,87	10,11 <sup>±1,39</sup>
	5	12,03	0,07	22,52	1,87	9,66 <sup>±0,54</sup>
	10	11,48	0,14	21,72	1,89	9,99 <sup>±0,50</sup>
	15	11,71	0,28	21,54	1,84	10,55 <sup>±0,02</sup>
	20	11,46	0,11	18,77	1,64	11,59 <sup>±0,63</sup>
	30	11,68	0,17	21,12	1,81	11,43 <sup>±1,65</sup>
900	1	10,89	1,37	20,81	2,00	9,89 <sup>±0,84</sup>
	2	10,75	0,69	20,61	1,92	10,94 <sup>±0,83</sup>
	5	10,42	0,53	20,06	1,92	9,79 <sup>±1,29</sup>
	10	10,07	0,89	19,04	1,89	12,06 <sup>±0,73</sup>
	15	10,56	0,87	19,67	1,87	11,52 <sup>±0,73</sup>
	20	11,03	0,86	19,97	1,81	11,21 <sup>±0,34</sup>
	30	11,76	0,07	20,70	1,76	11,85 <sup>±0,67</sup>
1000	1	7,26	2,93	14,64	2,02	10,69 <sup>±0,74</sup>
	2	7,09	3,19	14,32	2,02	10,31 <sup>±0,56</sup>
	5	6,95	2,97	13,49	1,94	12,01 <sup>±1,20</sup>
	10	6,82	2,85	10,92	1,60	19,93 <sup>±1,41</sup>
	15	6,97	3,31	10,11	1,45	21,63 <sup>±1,30</sup>
	20	6,79	2,83	9,36	1,38	22,31 <sup>±0,95</sup>
	30	7,45	2,92	9,70	1,30	21,61 <sup>±1,32</sup>
Especificações		≤ 25	NE	≤ 35	≥ 1,7	≥ 5

Analisando as informações expostas nas Tabelas 7, 8, e 9 e discutindo-se os resultados apresentados em um comparativo entre elas, observa-se que os corpos de prova obtidos com as massas A, B e C, apresentaram comportamento dentro dos valores especificados pelas normas. Pode-se constatar que os melhores resultados ficaram com a massa C quando submetida à queima a 1000 °C, o que pode estar relacionada com as composições química e mineralógica da massa. Pode-se observar que esta massa apresentou melhor relação sílica/alumina e maiores teores de óxidos fundentes, permanecendo dentro da faixa adequada para cerâmica vermelha. Os óxidos fundentes geralmente conferem resistência mecânica quando sinterizada entre 950 e 1000 °C, neste caso o fundente alcalino (K<sub>2</sub>O) contribui para formação da fase líquida e, concomitante, para o fechamento da porosidade aberta dos corpos cerâmicos.

## 5.5 – Porosimetria

A Tabela 9 apresenta os resultados das análises da porosimetria de algumas amostras das três massas estudadas, foram escolhidos duas taxa de aquecimento que representassem o ciclo de queima lento e o rápido.

Tabela 9 – Análise porosimétrica ao mercúrio de amostras

Amostras	Velocidade (°C/min)	Densidade Aparente (g/MI)	Porosidade (%)
A	5	2,48	22,80
	20	2,35	19,67
B	5	2,57	26,68
	20	2,41	23,16
C	5	2,64	27,09
	20	2,46	31,53

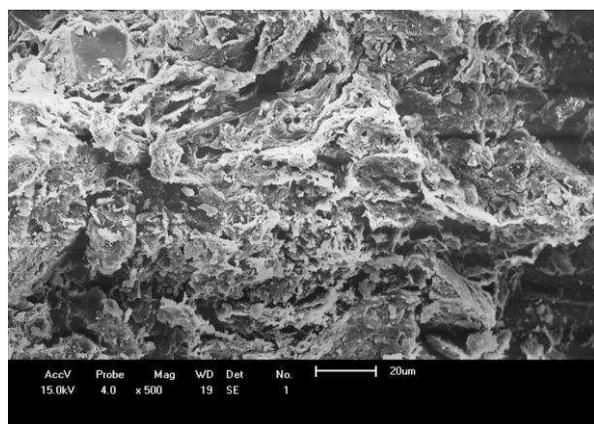
Conforme se observa na Tabela 9, a porosidade das amostras obtidas com a massa C foi maior para as duas taxas de aquecimento, corroborando com a distribuição do tamanho de partículas apresentado na Tabela 3. Essa massa apresentou um diâmetro médio de partículas maior, assim como, uma distribuição de tamanho menos uniforme, o que pode ter comprometido o empacotamento das partículas.

Comparando esses dados com os apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8, com a resistência mecânica, observou-se que as amostras obtidas com a massa C apresentaram menor resistência mecânica. Portanto, estes resultados são condizentes, pois os poros são defeitos volumetricos e eles atuam como concentradores de tensão, reduzindo a resistência mecânica.

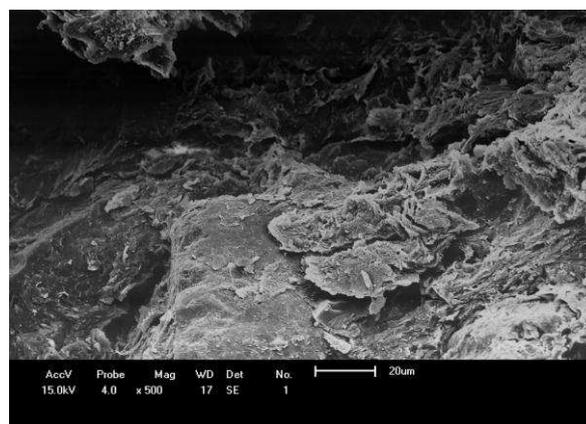
## 5.6 - Análises das superfícies de fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 35 (a-g) mostra as micrografias por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova obtidos com a massa A, submetidos a queima à temperatura de 900°C, com taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min. Percebe-se que as morfologias das amostras apresentam diferentes texturas, farpadas e com irregularidades, presença de poros bem isolados e de tamanhos variados, alguns com morfologia esférica e outros irregulares. Observou-se também a presença de trincas e de partículas de quartzo. Esses defeitos volumétricos irão influenciar de forma negativa sobre as propriedades mecânicas. Para as amostras submetidas às taxas de aquecimento mais lentas (Figura 29 - a, b e c) percebe-se uma morfologia mais uniforme, com trincas mais fechadas e de menores tamanhos. As amostras submetidas a taxas maiores (Figura 29 - d, e, f e g) apresentaram trincas maiores e mais abertas, principalmente ao redor das partículas de quartzo. Oliveira e Holanda (2008) analisaram a superfície de fratura de peças obtidas com massas da cerâmica vermelha e também observaram que estas apresentaram textura rugosa e a estrutura é notadamente 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.

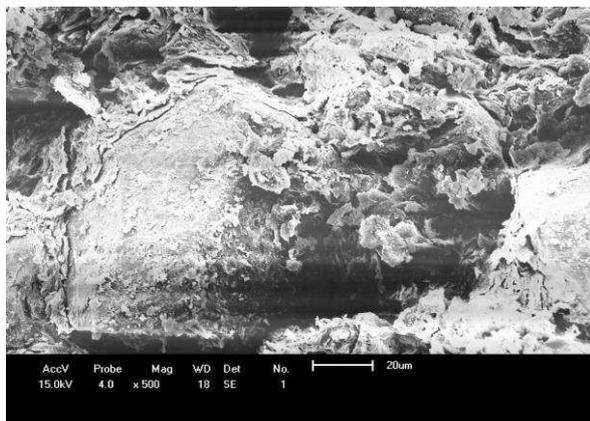
Figura 35 - Micrografias das amostras obtidas com a massa "A" (900 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



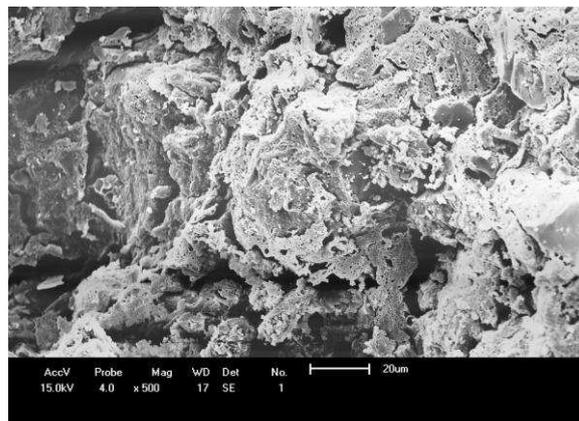
(a)



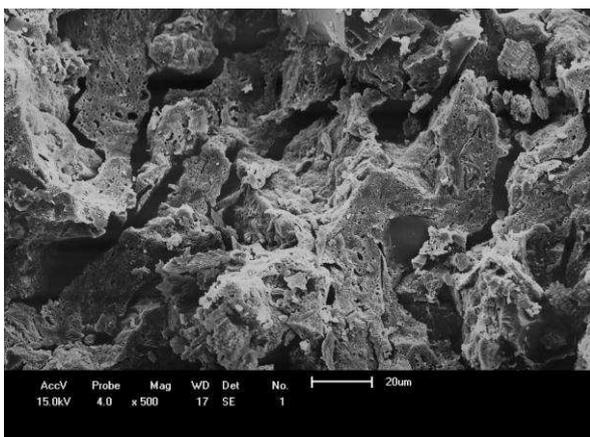
(b)



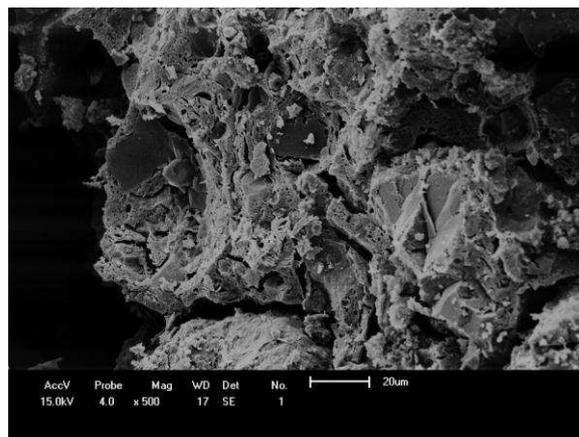
(c)



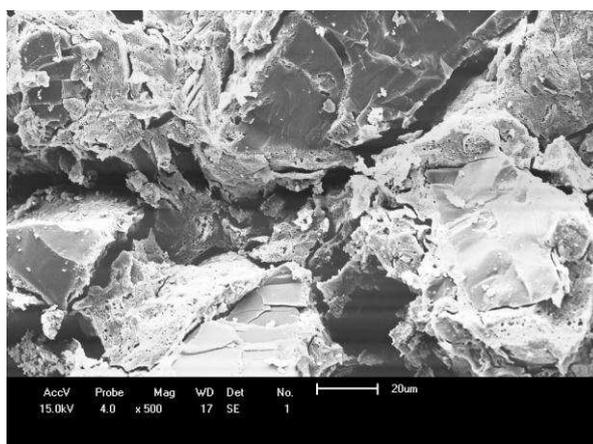
(d)



(e)



(f)

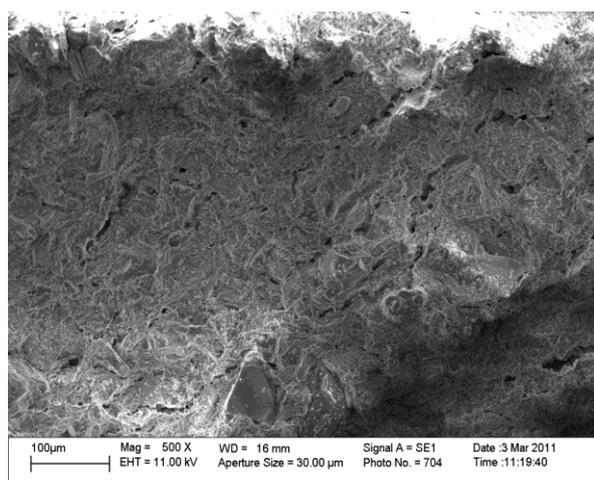


Fonte: próprio autor (g)

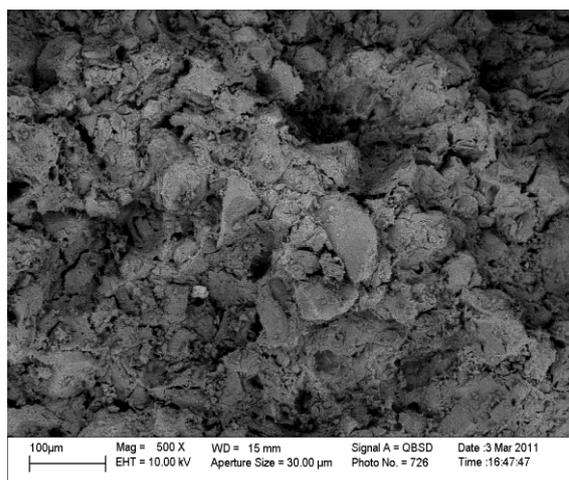
A Figura 36 mostra a evolução microestrutural da superfície de fratura em função da temperatura e da taxa de aquecimento dos corpos de prova (peças de cerâmica vermelha) obtidos com a massa A, submetidos a queima à temperatura de 1000 °C, com taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min.

Observando-se as Figuras (a-c) percebe-se uma superfície de fratura muito rugosa e a estrutura é notadamente porosa. Fica evidente a presença de um grande volume de poros abertos na forma de vazios interpartículas na estrutura. Os poros apresentam morfologia irregular típica do estágio inicial de sinterização. As placas de metacaulinita amorfa que são fracamente ligadas durante o processo de queima podem ser observadas. Quando a taxa de aquecimento é elevada até os 15, 20 e 30 °C (Fig. d-g), não ocorrem grandes modificações na estrutura da cerâmica vermelha. Nesta temperatura ainda está presente um grande volume de poros abertos, mas apresenta uma superfície de fratura com textura mais suave e menos porosa, o volume de poros abertos diminuiu significativamente. A formação de uma fase líquida são os principais responsáveis 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.

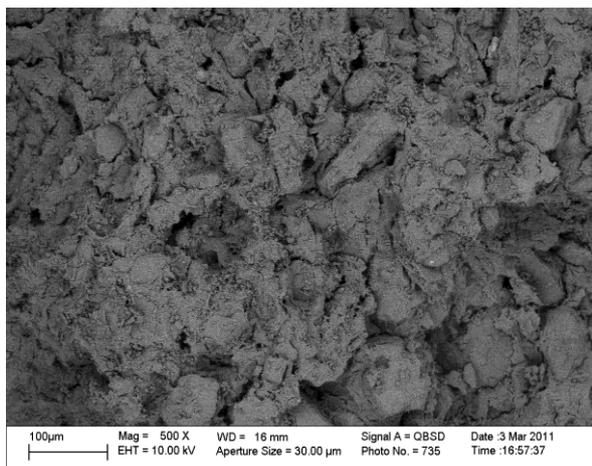
Figura 36 – Micrografias das amostras obtidas com a massa “A” (1000 °C): (a), (b) e (c), ciclo tradicional e de (d-g), ciclo rápido.



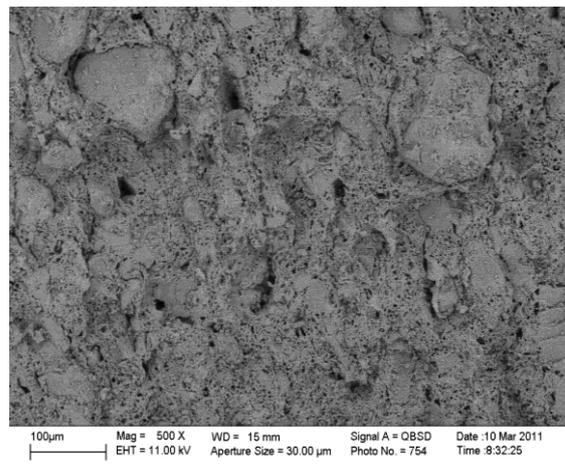
(a)



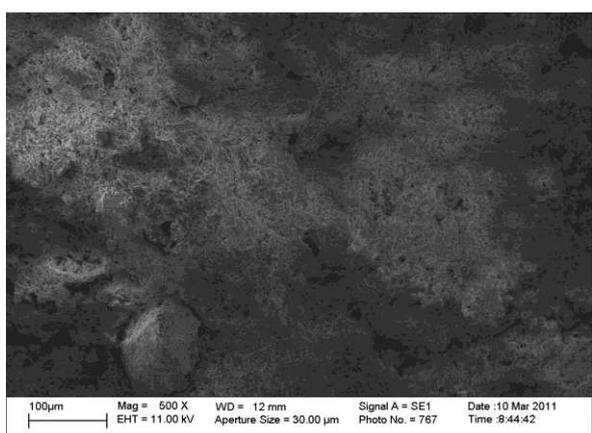
(b)



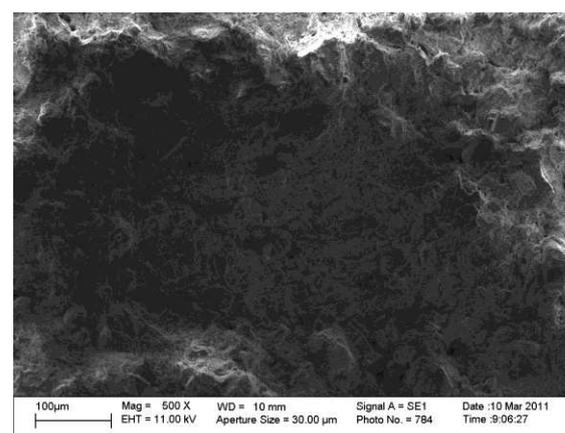
(c)



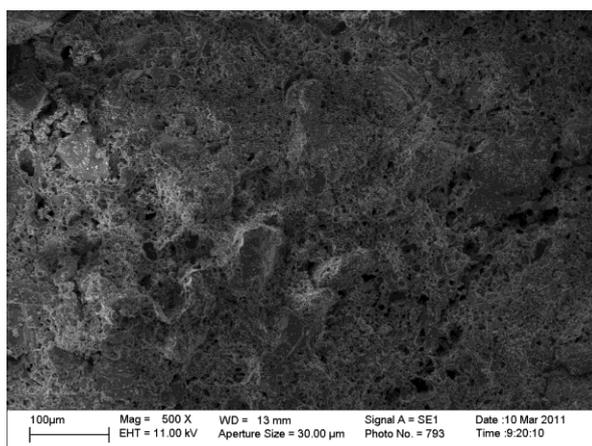
(d)



(e)



(f)



Fonte: próprio autor (g)

Presença de poros esféricos bem distribuídos e também ramificações destes, contribuíram para as peças apresentarem uma microestrutura mais densa, com textura menos rugosa e com defeitos volumétricos menores, quando comparados com os observados para a temperatura de 900 °C. Para as taxas mais baixas observaram-se poros de maior tamanho e superfícies mais irregulares, quando

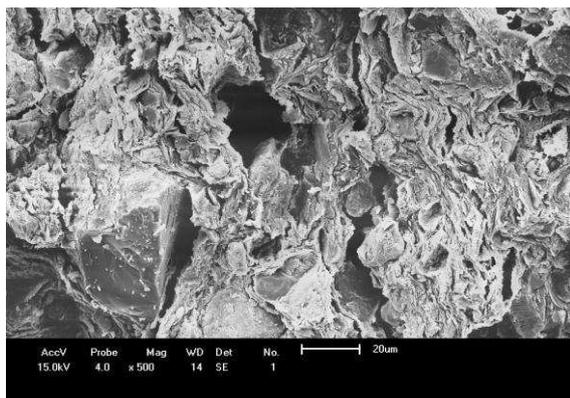
comparadas com as taxas altas. A estrutura mais homogênea com respeito à porosidade aberta contribuirá para maior resistência mecânica da peça cerâmica. Segundo Oliveira e Holanda (2008), a superfície de fratura com textura aparentemente mais suave é resultado de um maior grau de sinterização da peça 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.

A Figura 37(a-g) mostra as microestruturas da superfície de fratura dos corpos de prova obtidos com a massa da cerâmica B, submetidos à temperatura de queima de 800 °C com taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min., respectivamente. Observa-se que as mesmas apresentam aspectos microestruturais similares, tais como: poros abertos, regiões não densas, muitas partículas de quartzo, e trincas ao redor das mesmas.

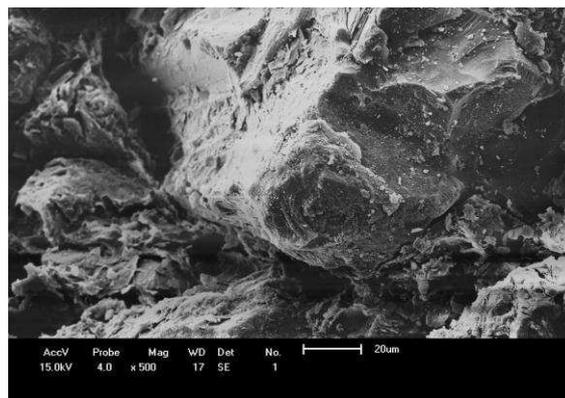
A presença de trincas próximas às partículas de quartzo sugere que as mesmas podem ter sido geradas durante a etapa de resfriamento. O quartzo quando aquecido a 573 °C sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) para quartzo  $\beta$  (alta temperatura), durante o resfriamento o processo se reverte quartzo  $\beta$  para quartzo  $\alpha$ , ocorrendo aumento de volume de suas partículas (ZAUBERAS e RIELLA, 2001).

Fazendo uma correlação com as propriedades tecnológicas, percebe-se que há uma relação intrínseca com os aspectos microestruturais, pois para a taxa de 10 °C/minuto observou-se a menor resistência mecânica e uma microestrutura com maior quantidade de trincas.

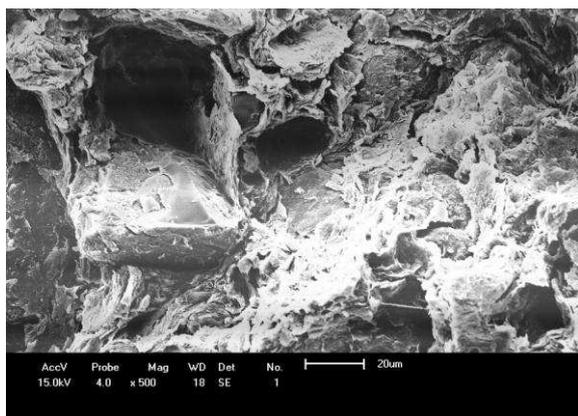
Figura 37 - Micrografias das amostras obtidas com a massa "B" (800 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



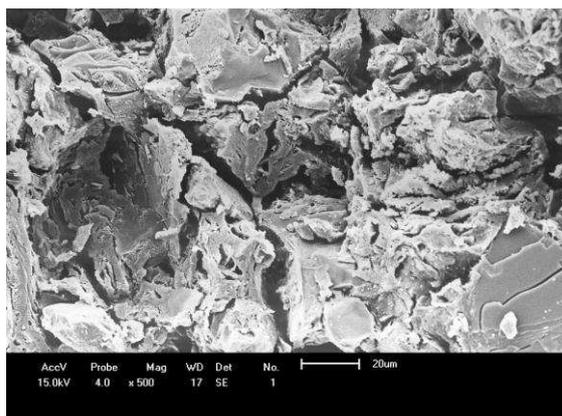
(a)



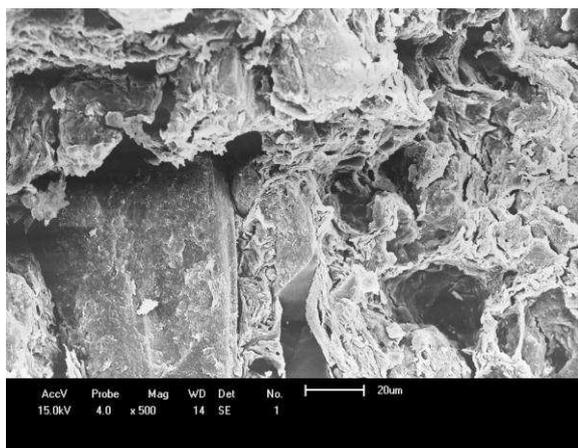
(b)



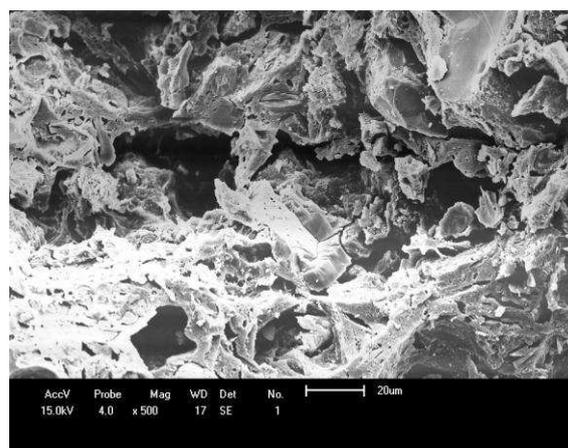
(c)



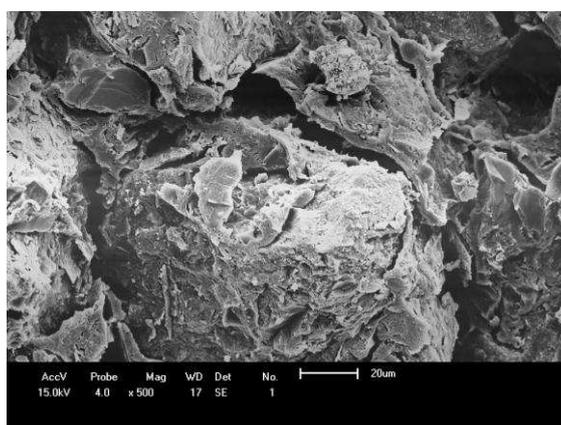
(d)



(e)



(f)

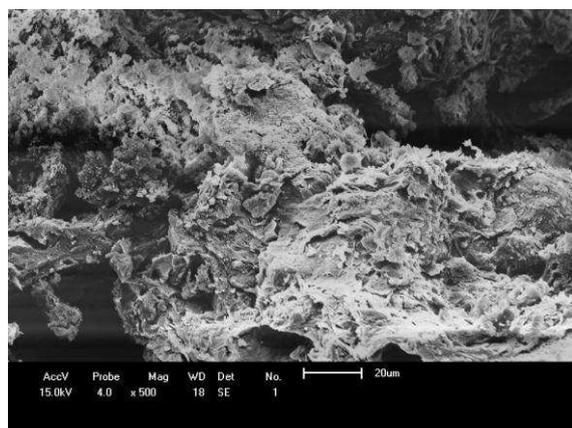


Fonte: próprio autor (g)

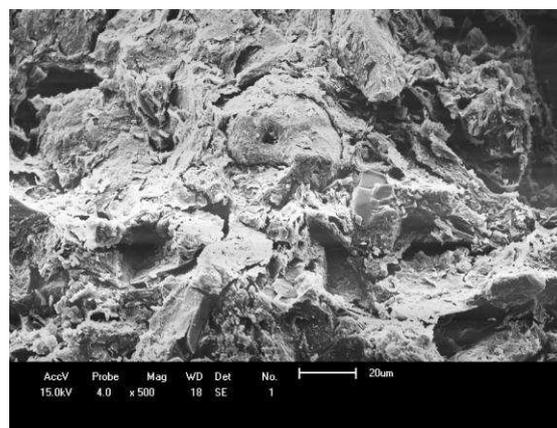
A Figura 38(a-g) mostra as microestruturas da superfície de fratura dos corpos de prova obtidos com a massa da cerâmica B, submetidos à temperatura de queima de 900 °C com taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min., respectivamente. Observa-se que as microestruturas apresentam poros com

morfologia esférica, trincas e partículas de quartzo. De acordo com a Tabela 2, essa massa apresenta óxido de cálcio, e segundo Pinto et al., (2005), a porosidade de peças obtidas a partir de massas que possuem carbonato de cálcio pode estar relacionada com a decomposição deste durante a queima, sobretudo quando a taxa de aquecimento é acima dos 10 °C/min. Para as taxas mais baixas foram observadas regiões mais densas, provavelmente a matriz cerâmica é mais rica em fases cristalinas, como mostrado nas Figura (a-c). Observa-se uma estrutura mais porosa, para as taxas de aquecimento de 20 e 30 °C/mim. o que irá influenciar de forma negativa sobre as propriedades tecnológicas.

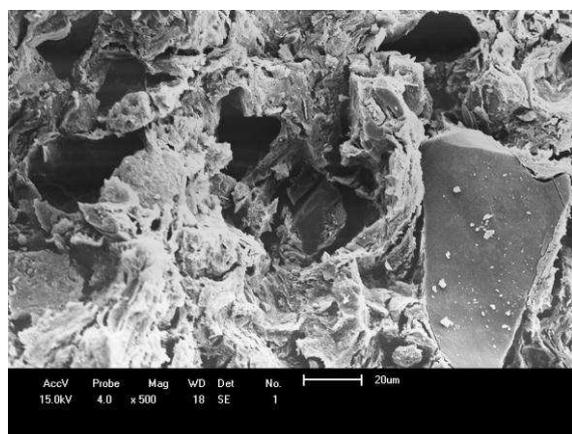
Figura 38 - Micrografias das amostras obtidas com a massa "B" (900 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



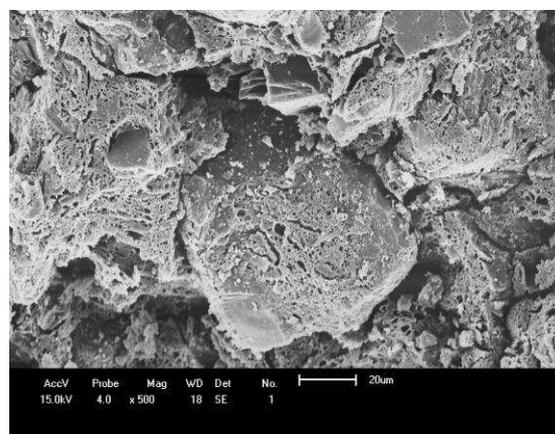
(a)



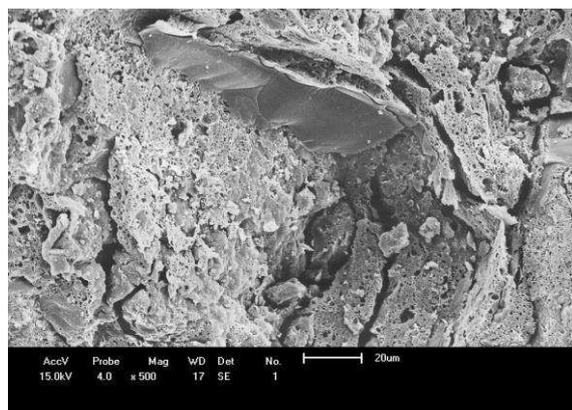
(b)



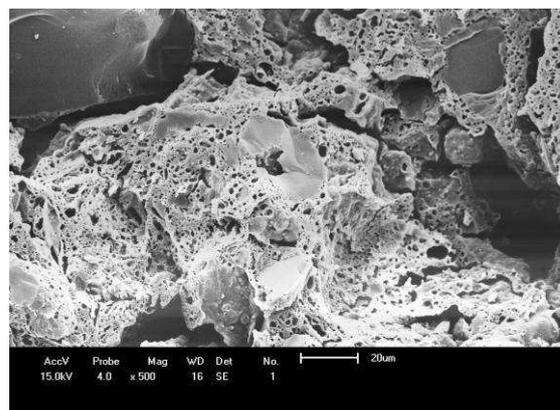
(c)



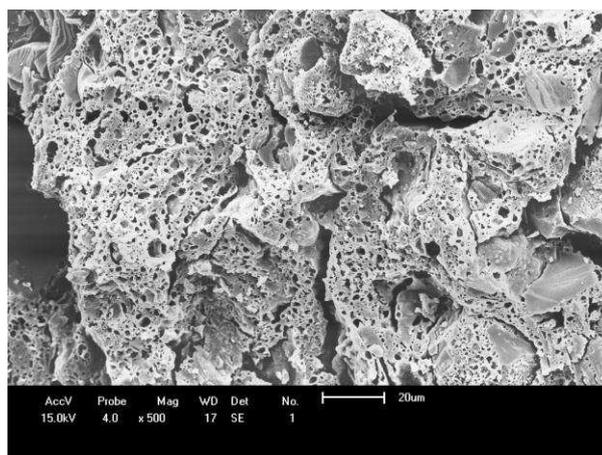
(d)



(d)



(f)



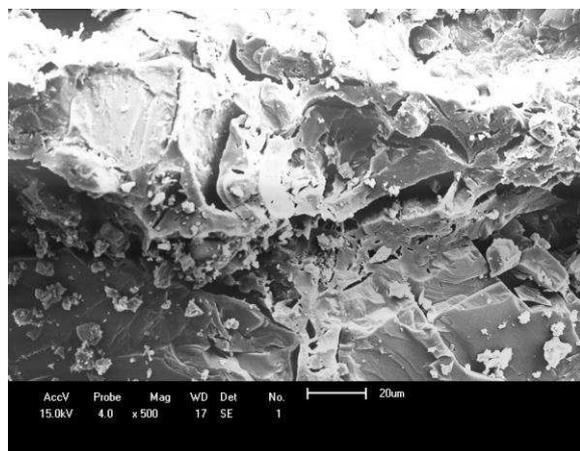
Fonte: próprio autor (g)

A Figura 39(a-g) mostra as microestruturas das superfícies de fratura dos corpos de prova obtidos com a massa da cerâmica B e submetidos à temperatura de queima de 1000 °C, taxas de aquecimento 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min, respectivamente. Podem-se observar microestruturas com alta porosidade para todas as taxas estudadas, poros interconectados, trincas e partículas de quartzo. Esses aspectos microestruturais são condizentes com os observados por Dutra (2007), que também estudou o comportamento de massas cerâmicas submetidas à queima com taxas de aquecimento rápido.

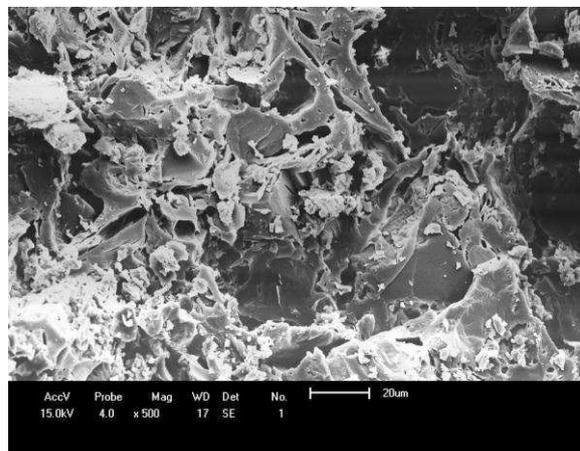
Comparando com as microestruturas das amostras submetidas à temperatura de 900 °C pode-se destacar a presença de poros com tamanho maiores. Pode-se observar que, as peças submetidas a 1000 °C apresentaram inchamento, principalmente para as maiores taxas de aquecimento, segundo Damiani et al. (2001) esse inchamento é uma consequência da liberação de CO e CO<sub>2</sub>, resultantes da redução dos óxidos de ferro e da sílica pelo carbono, a temperaturas relativamente elevadas, quando a permeabilidade da peça já foi bastante reduzida,

dificultando a saída dos gases. E ainda segundo os autores supracitados, o despreendimento de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O durante a queima criam grandes quantidades de “vazios” no interior da peça, se sua permeabilidade não permitir a saída dos gases. Esses “vazios”, por sua vez, podem comprometer as propriedades mecânicas da peça.

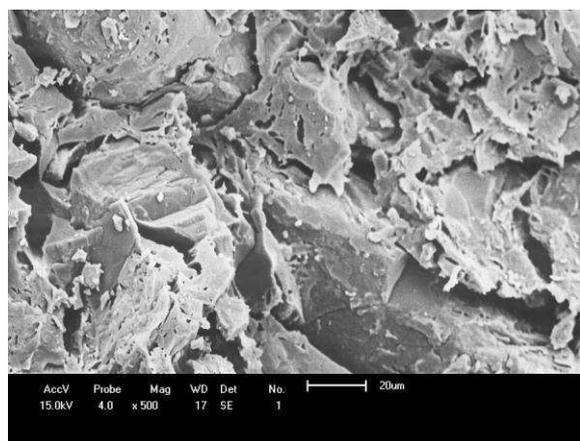
Figura 39 - Micrografias das amostras obtidas com a massa “B” (1000 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



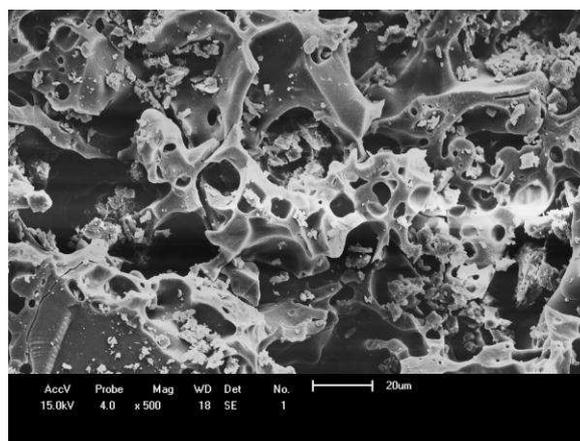
(a)



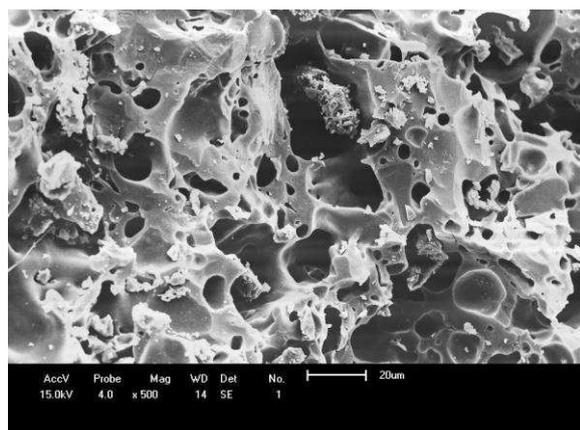
(b)



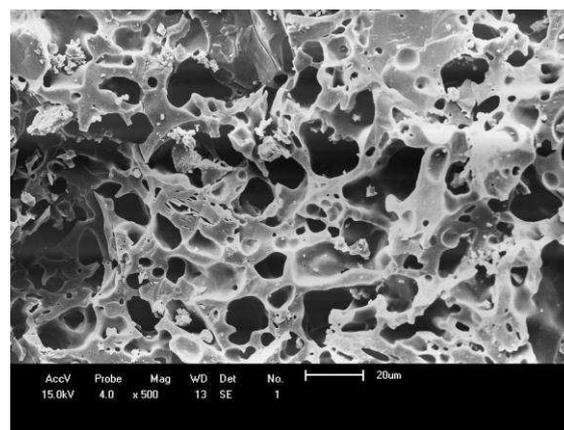
(c)



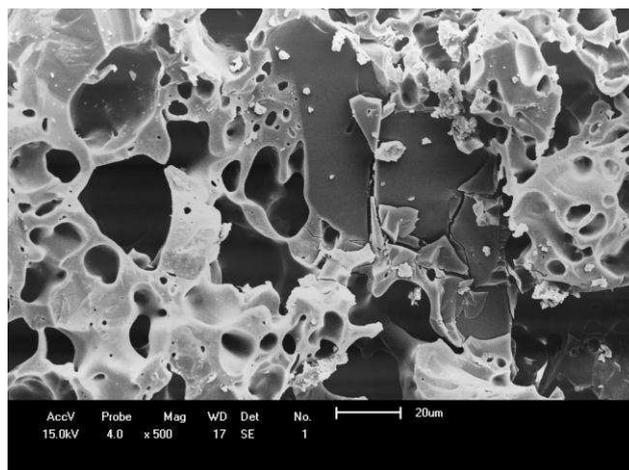
(d)



(e)



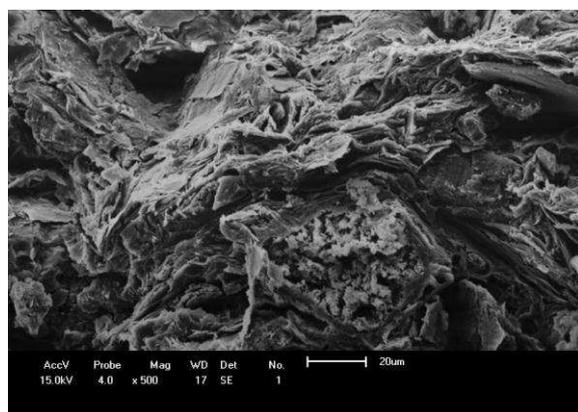
(f)



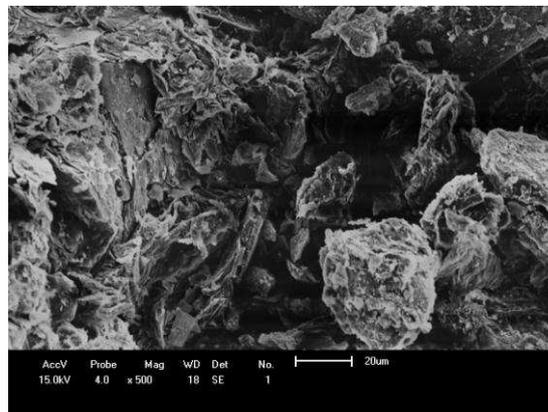
Fonte: próprio autor (g)

A Figura 40 mostra as microestruturas da superfície de fratura em função da temperatura de queima (800 °C) e das taxas de aquecimento (1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min.) dos corpos de prova obtidos com a massa da cerâmica C. Observa-se para todas as taxas uma textura rugosa, que provavelmente está associada ao processo de sinterização não totalmente consolidado, poros irregulares e grandes e trincas. Pinheiro e Holanda (2010) estudaram o efeito da temperatura de queima nas propriedades de cerâmica vermelha e estes também observaram a presença de uma superfície de fratura muito rugosa e uma estrutura notadamente porosa. Segundo esses autores, a morfologia irregular é típica do estágio inicial de sinterização.

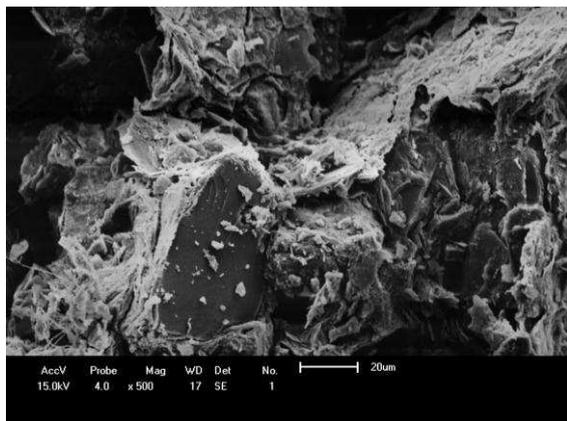
Figura 40 - Micrografias das amostras obtidas com a massa "C" (800 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



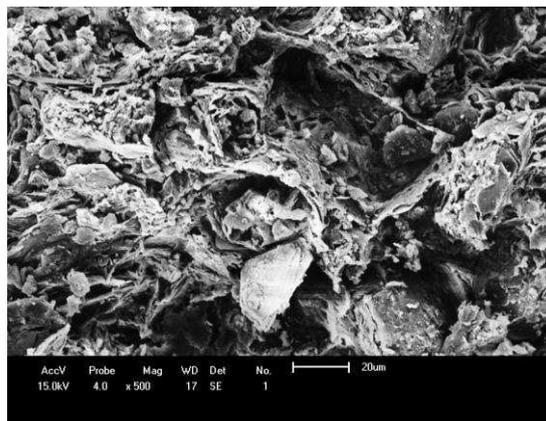
(a)



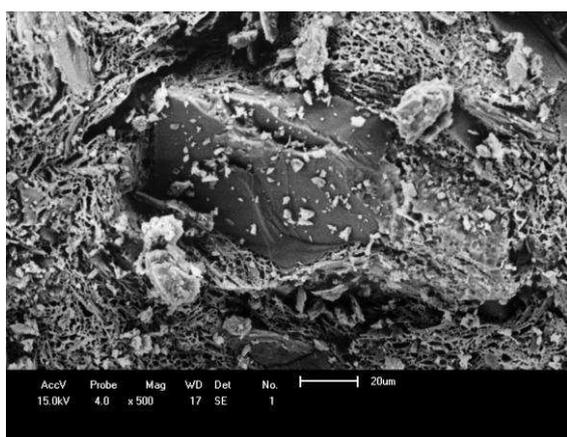
(b)



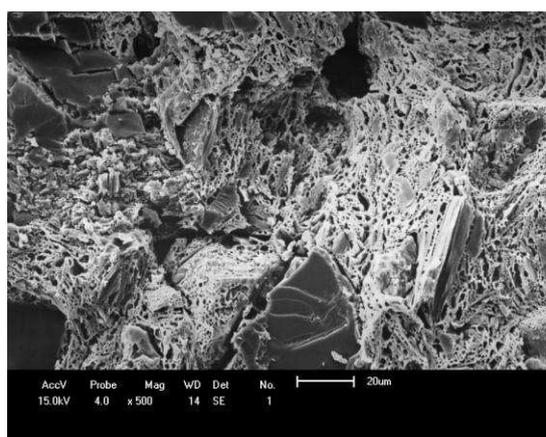
(c)



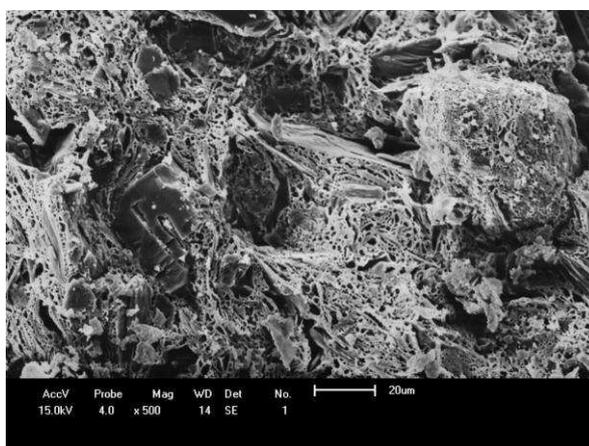
(d)



(e)



(f)

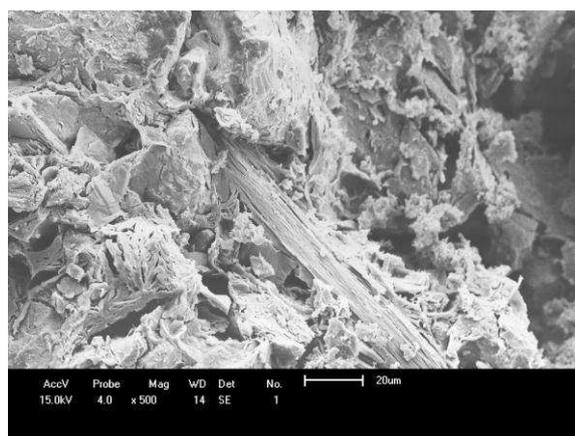


Fonte: próprio autor (g)

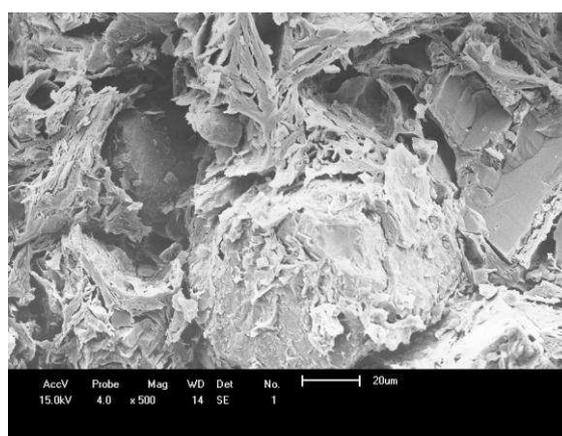
A Figura 41 apresenta a evolução das microestruturas da superfície de fratura (rompimento) analisadas em função da queima e da taxa de aquecimento dos corpos de prova obtidos com a massa da cerâmica C, submetidos à temperatura de

queima aos 900°C e as suas taxas de aquecimento respectivas (Fig. a-g), com as variações sequenciais de: 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min. Quando a temperatura foi elevada para 900 °C, não ocorreram grandes modificações na microestrutura, nesta temperatura ainda está presente um grande volume de poros abertos. Percebe-se uma grande quantidade de partículas de quartzo, regiões pouco sinterizadas e áreas com aspecto esponjoso, que pode ser atribuído a um processo de sinterização não consolidado totalmente.

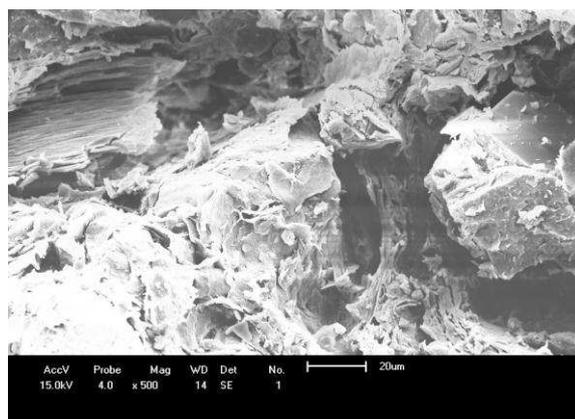
Figura 41 - Micrografias das amostras obtidas com a massa “C” (900 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



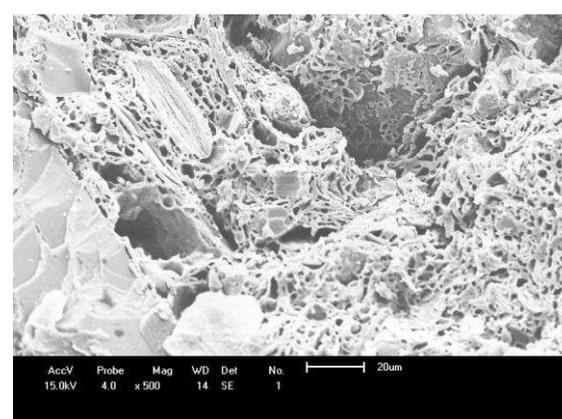
(a)



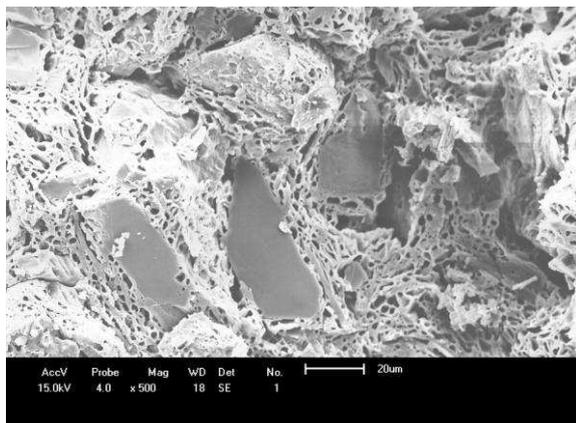
(b)



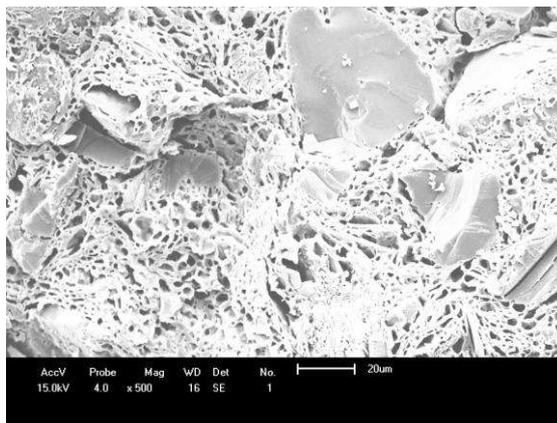
(c)



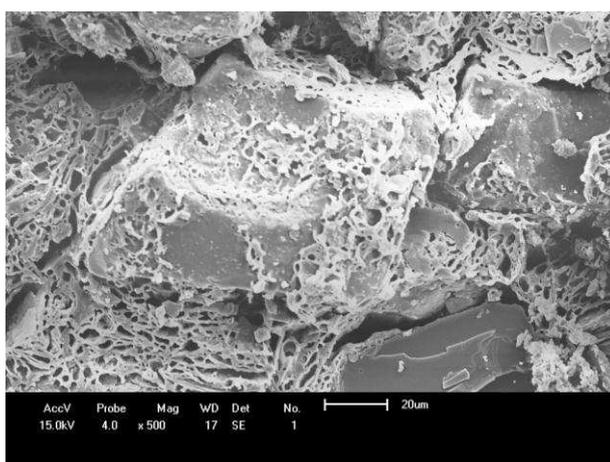
(d)



(e)



(f)

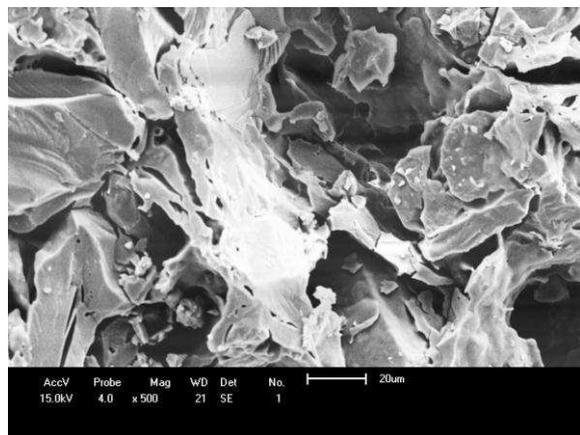


Fonte: próprio autor (g)

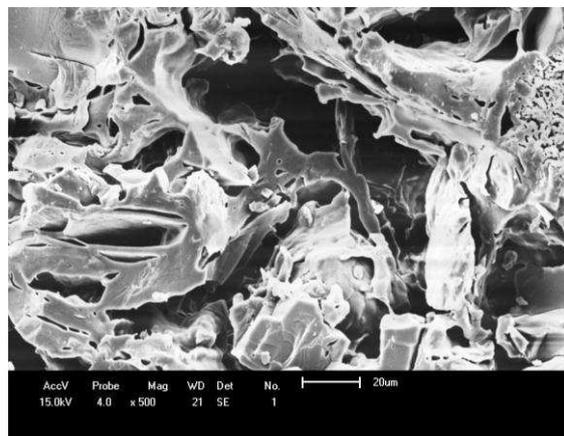
A Figura 42 (a-g) apresenta o desenvolvimento do comportamento das microestruturas da superfície de fratura, avaliadas em função da queima e da taxa de aquecimento, dos corpos de prova obtidos com a massa da cerâmica C submetidos à temperatura de queima aos 1000 °C. Para as taxas de aquecimento mais baixas as superfícies de fratura são rugosas, apresentam partículas de quartzo e poros. Para as taxas de aquecimento mais rápidas pode-se observar uma microestrutura com poros maiores, o que estar diretamente relacionado ao surgimento do defeito denominado “coração negro”, que favorece o inchamento das peças. Percebe-se também que os poros são maiores quando comparados com as temperaturas de 800 e 900 °C. Quanto às partículas de quartzo, essas foram evidentes para todas as taxas e temperaturas de queima sabe-se que, por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da

peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado, razão disso ele é visto bem íntegro.

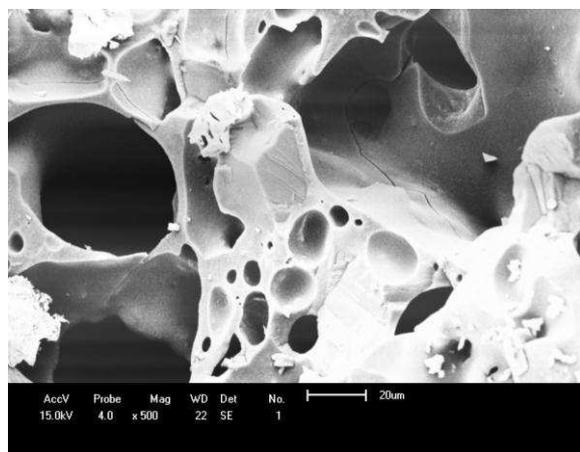
Figura 42 - Micrografias das amostras obtidas com a massa "C" (1000 °C): (a-c), ciclo tradicional e de (d-g) ciclo rápido.



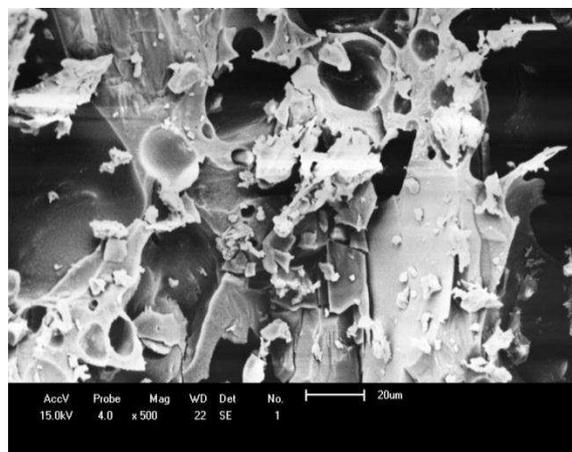
(a)



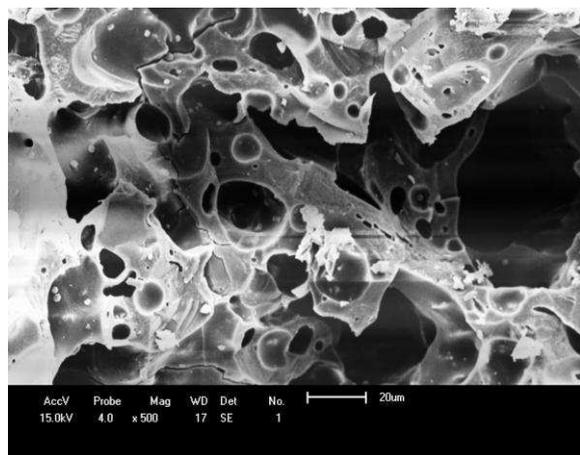
(b)



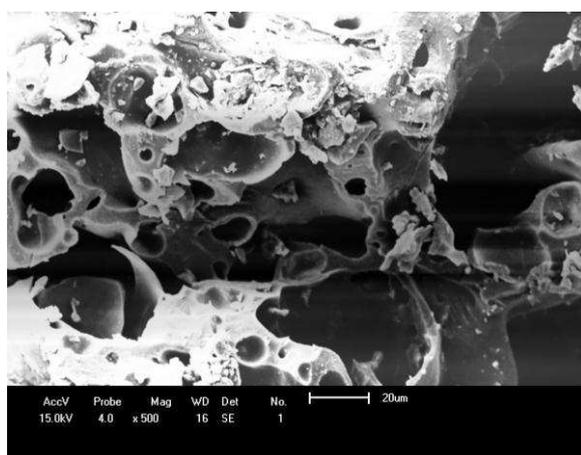
(c)



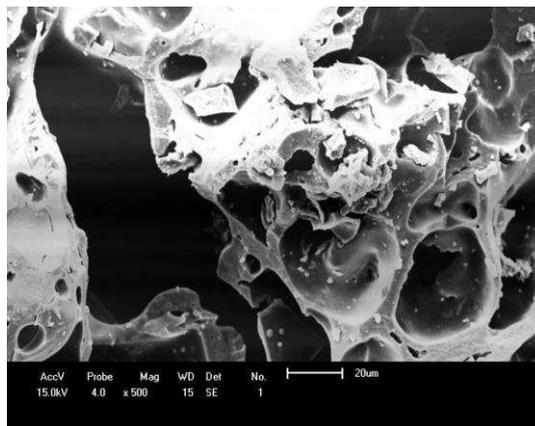
(d)



(e)



(f)



Fonte: próprio autor (g)

---

## 6.0 – COMENTÁRIOS FINAIS

---

A etapa final no processamento de materiais cerâmicos é a queima, com esse fenômeno a peça conformada é submetida ao aquecimento em altas temperaturas, o corpo é consolidado e tem a sua microestrutura definida.

A grande diversidade de argilas encontradas na superfície terrestre permite que se obtenham produtos cerâmicos com diversas propriedades tecnológicas. Neste trabalho, as massas apresentaram composições que se enquadram dentro dos padrões da cerâmica vermelha, apesar da granulometria não atender ao estabelecido pelo diagrama de Winkler para blocos cerâmicos. O conhecimento das características químicas, mineralógicas, granulométricas e térmicas das massas cerâmicas é de fundamental importância para o processamento e especificamente para a definição de uma curva de queima. Com a realização deste trabalho verificou-se que, taxas de aquecimento rápido é um avanço tecnológico de grande economia energética para a indústria da cerâmica vermelha, no entanto, ainda não é possível emprega-lo em massas que apresentem características semelhantes às trabalhadas nesta pesquisa (massas contendo matéria orgânica e alto teor de óxido de ferro), pois as peças apresentam defeitos que comprometem as propriedades do produto final. As taxas rápidas contribuíram substancialmente para a formação do defeito denominado “coração negro” e, conseqüentemente, deformações físicas das peças, como o inchamento.

Através da análise visual das superfícies de fratura das peças pode-se observar a presença de partículas de quartzo, trincas ao redor dessas partículas e poros interconectados. Ficou evidente que, com o aumento da taxa de aquecimento, as peças com maior presença do “coração negro” apresentavam grandes trincas no centro dos mesmos, assim como, foi observado áreas com aspecto esponjoso.

---

## 7.0 - CONCLUSÃO

---

Diante dos resultados obtidos neste estudo, podem-se evidenciar as seguintes conclusões:

As características química, mineralógica e granulométrica das massas cerâmicas estão de acordo com as utilizadas para a produção de produtos da cerâmica vermelha.

As massas não apresentaram percentuais de massa acumulada abaixo de 2,0  $\mu\text{m}$  de acordo com a recomendação do diagrama de Winkler para a produção de blocos cerâmicos.

Os valores de plasticidade das massas obtidos pelos métodos de Casagrande e Pfefferkorn variaram entre 24 a 29% e foram condizentes com os resultados apresentados nas análises química e granulométrica.

As peças obtidas com a massa contendo maiores teores de óxido de ferro e óxidos alcalinos apresentaram as melhores propriedades quando submetidas às taxas de aquecimento mais rápidas.

Os resultados da difratometria de raios-X mostraram que, após a etapa de queima as massas apresentam picos característicos das fases quartzo, mulita, anortita, hematita, ilita e mica.

As superfícies de fratura das peças queimadas apresentaram morfologias caracterizadas por texturas rugosas, presença de poros interconectados e isolados, trincas e partículas de quartzo.

A queima rápida na produção de peças da cerâmica vermelha é viável, mas é necessário estabelecer uma massa com composição adequada, de forma a se ter um equilíbrio entre as quantidades dos argilominerais e dos demais componentes acessórios, para se atingir uma microestrutura e propriedades que satisfaçam as especificações dos produtos que fazem parte dessa classe de materiais.

---

## 8.0 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

- ✓ Fazer um tratamento de purificação nas massas da cerâmica vermelha, para eliminar a matéria orgânica, e submetê-las a aquecimento rápido, para verificar se haverá redução na formação do coração negro.
- ✓ Avaliar a influência dos parâmetros de queima estudados em outras massas cerâmicas, com teores de ferro abaixo dos apresentados pelas massas empregadas neste trabalho.
- ✓ Estudar a influência da incorporação de resíduos sólidos, provenientes de processos de beneficiamento de minérios (caulim e granito), sobre o comportamento de peças obtidas com massas cerâmicas, empregadas na produção de blocos, quando da inclusão de taxas de aquecimento rápido.
- ✓ Estudar o comportamento de massas cerâmicas que apresentem composição granulométrica de acordo com o diagrama de Winkler, quando submetidas a aquecimento rápido.

---

## REFERÊNCIAS

---

ABC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acesso em: Nov de 2010.

AGNE, L. S. Análise Comparativa das Massas Produzidas pelas Indústrias Cerâmicas com Tecnologia de Via Seca dos Estados do Rio Grande do Sul e Sul de Santa Catarina. **Cerâmica Industrial**, v.12, n. 3, p. 39-40, 2007.

ALBERO, A.A., PORCAR, V.B., FUENTES, A.B., NAVARRO, J.E.E., BENLLOCH, A.E., MEDALL, F.N., Defectos de Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos. Instituto de Tecnologia Cerâmica-AICE, Castellón-España, p. 59–65, 1991.

ALBERO, 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, 2000.

ALMADA, M.M.; VLCEK, T.F. Pilhas de Homogeneização: uma Nova Visão para Feldspato Cerâmico. **Cerâmica Industrial**. V.5, n.4, p. 31-34, 2000.

AMORÓS, J.L.; SANCHEZ, E.; GARCIA-TEN, J.; SANZ, V.; MONZÓ, M. “Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas” – **Instituto de Tecnologia Cerámica**, Castellón, Espanha, p.1-7, 1998.

ANDRADE, F.A.; AL-QUERESHI, H.A.;HOTZA, D. Measuring and modeling the plasticity of Clays. *Materials Research*, v.13, n.3, p.395-399, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Determinação do Limite de Liquidez: Método de Ensaio - NBR 6459, Rio de Janeiro, RJ (1984).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Determinação do Limite de Plasticidade: Método de Ensaio - NBR 7180, Rio de Janeiro, RJ (1984).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA E NORMAS TÉCNICAS, NBR 15270-1, "Componentes cerâmicos - Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos", Rio de Janeiro, RJ (2005).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA E NORMAS TÉCNICAS, NBR 15270-3, "Componentes cerâmicos - Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação - Métodos de ensaio", Rio de Janeiro, RJ (2005).

BACCOUR, H.; MEDHIOUB M.; JAMOSSI, F., MHIRI, T. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. **journal of materials processing technology**. v. 209, p. 2812–2817, 2009.

BARBA, A.; FELIU, C. Materias primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. 1ed. **Castellón** : Instituto de Tecnologia Ceramica – AICE, 290p, 1997.

BARBA, A; BELTRÁN, V; FELIU, C; GARCIA, J; GINÉS, F; SÁNCHEZ, E; SANZ, V; Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. **Instituto de Tecnología Cerámica**, 1997.

BATISTA, V.R.; NASCIMENTO, J.J.S.; LIMA, A.G.B. de. Secagem e retração volumétrica de tijolos cerâmicos maciços e vazados: uma investigação teórica e experimental. **Matéria**. Rio de Janeiro, v.14, n.4, p. 1088-1100, 2009.

BELTRÁN, V., BLASCO, A., ESCARDINO, A., NEGRE, F. Formation of black core during the firing of floor and wall tiles. **Interceram**, v. 37,p. 15-21, 1988.

BENLLOCH, A. E., AMOROS ALBARO, J.L., NAVARRRO, J.E.E. Estudio de pastas de gres para pavimentos, Bol.Soc.Esp. Ceram, v. 20, n. 1, p. 17-24, 1981.

BELTRÁN V.; BLASCO, A.; ESCARDINO, A.; . NEGRE, F., "Formation of black core during the firing of floor and wall tiles", **Interceram**, v.3, p. 15-21, 1988.

BOCCACCINI, A.R., Comment on dependence of ceramic fracture properties on porosity. **Journal of Materials Letters**. v. 13, p.1035–1037, 1994.

CADÉ, M.A., NASCIMENTO, J.J.S., LIMA, A.G.B., "Secagem de tijolos cerâmicos vazados: uma aproximação por volumes finitos", **Revista Matéria**, v. 10, n. 3, p. 443-453, 2005.

CAMPOS, L. F. A.; MACEDO, R. S. DE KIYOHARA, P. K., FERREIRA, H. C., Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, p. 140-145, 1999.

CAVA, S.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; TASCA, A.; MENDONÇA, T.; HERTER, C. G.; BARBOSA JR, J. C. Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 56-60, São Paulo, 2000.

CHEN, Y.-F., WANG, M.-C., HON, M.-H., Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 24, p.2389–2397, 2004.

CHIARA, G. D.; BORRONI, G. M.; CHIARA, A.D. **A tecnologia do processo de produção na indústria de cerâmica vermelha**. ICE-Instituto Italiano p/ o comércio exterior. Florianópolis, 2000.

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

CORREIA, S.L; HOTZA, D.; SEGADÃES, A.M. Uso de técnicas de planejamento experimental e programação não linear para otimização de massas cerâmicas triaxiais. **Matéria**, V.9, n.4, p. 271-279, 2004.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.KIZ; SEGADÃES, A. M., **Cerâmica**, v. 51, p. 230-238, 2005.

CORREIA, S.L HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Uso de técnicas de planejamento experimental e programação não linear para otimização de massas cerâmicas triaxiais. **Matéria**, V.9, n.4, p. 271-279, 2007.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. (2), p.12-16, 2001.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; VENTURI, I. **Brit. Ceram. Trans**, v. 98, n.1, p.12-18, 1999.

DUTRA, R.P.S.; P.A.S. ARAÚJO; M.L. VARELA; R.M. NASCIMENTO; U.U. GOMES; C.A. PASKOCIMAS. **Propriedades Tecnológicas de Materiais Cerâmicos de Base Argilosa Conformados por Extrusão e Submetidos a Diferentes Ciclos de Queima**. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

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**, São Paulo, v. 55, n. 333, p. 100-106, 2009.

DUTRA, R. P. S. Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica Vermelha. Tese de Doutorado. UFRN, 2007.

ELIAS, X., "The formation and consequences of black core in ceramic ware", **Interceram**, v.3, p. 380-84, 1980.

ESCARDINO, A., BARBA, A., BLASCO, A., NEGRE, F., "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware: IV, Relationship between effective diffusivity of oxygen through oxidized layer and properties characterising its porous structure", **Brit. Ceram. Trans. J.**, v. **94**, p. 26-40, 1995.

FACINCANI, EZIO. **Tecnologia cerâmica: Cerâmica Estrutural**. Trad. Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

GIARDULLO, C.; GIARDULLO, P.; SANTOS, U. P. **O Nosso Livro de Cerâmica**. São Paulo, s/ed., 2005.

GONZALEZ-GARCIA, ROMERO-ACOSTA, F., GARCIA-RAMOS, V., G., GONZALEZ-RODRIGUEZ, M.,. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Appl. Clay Sci.* V. 5, p. 361–375, 1990.

HILDEBRANDO, E. A.; SOUZA, J. A. S; NEVES, R. F. **Influência do tipo de argila nas propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos obtidos com lama vermelha do processo Bayer.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, p. 1574-1583, 2006.

HUSEIN MALKAWI, A.I., ALAWNEH, A.S., ABU-SAFAQAH, O.T. Effect of organic matter on the physical and physicochemical properties of an illitic soil. *Applied Clay Science* v.14, p.257–278, 1999.

in kaolin ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 24, p.2389–2397, 2004.

JORDAN, M. M., BOIX, A., SANFELIU, T.; DE LA FUENTE, C., Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. ***Applied Clay Science***, v.14, p. 225–234, 1999.

JORDÁN, M.M.; SANFELIU, T.; DE LA FUENTE, C. Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. ***Applied Clay Science***, v. 20, p.87–95, 2001.

JORDÁN, 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.

KINGERY, W. D. BOWEN, H. K. UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, USA 295, 1975.

LEGLER, H. C. M.; VICENZI, J.; BERGMANN C. P. Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica. ***Cerâmica Industrial***, v.14, n. (4), p.14-23, 2006.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v.54, n.332, p. 411-417, São Paulo, 2008.

MANHÃES, J. P. V. T.; MOREIRA, J. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental Cerâmica. v.55, n.336, São Paulo, 2009.

MEDEIROS, B.L., **Secagem de argila com ar quente produzido por radiação solar**, Tese de M.Sc., Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil, 1977.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. A curva de gresificação: Parte I. **Ceram. Ind.** V.4, n. 30, 1997

MELCHIADES, F. G.; DEL ROVERI, C.; SOTÉRIO, JAIRO.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A.O.. Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões. - **Cerâmica Industrial**, v.6, n. (5), p.27-33, 2001.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C., Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físico-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MILHEIRO, F. A. C; FREIRE, M.N; SILVA, A.G.P.; HOLANDA, J.N.F. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic Clay, **Ceramics International**, v. 31, p. 757–763, 2005.

MODESTO, C. O. **Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos das estações de tratamento de efluentes e de argila das empresas Eliane Revestimentos Cerâmicos**. Dissertação de Mestrado, UFSC - Florianópolis, 2005.

MORAIS, D. M.; SPOSTO, R. M. Propriedades Tecnológicas e Mineralógicas das Argilas e suas Influências na Qualidade de Blocos Cerâmicos de Vedação que

Abastecem o Mercado do Distrito Federal. **Cerâmica Industrial**, v.11, n. (5/6), p. 35-38, 2006.

MOTA, L.; TOLEDO, R.; MACHADO, F. A. L.; HOLANDA, J. N. F.; VARGAS, H., FARIA JR, R. T. Thermal characterisation of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing **Appl. Clay Sci.** v. 42, p. 168-174, 2008.

MOTTA, J.F.M; JUNIOR, M.C.; TANNO, L.C., ZANARDO, A. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**. v. 7, n. (1), p. 33-40, 2002.

MONTEIRO, N.; VIEIRA, C. M. F. **Ceram. Int.** v.30, n.3, 381. 2004.

NAHDI, K., GASMI, N., TRABELSI AYEDI, M., KBIR-ARIGUIB, N. Characterization and thermal behaviour of Jebel Ressas clay. **J. Soc. Chim. Tunisie**, v. 4, p. 125–1134, 2001.

NAVARRO, J.E.E., AMORÓS ALBARO, J.L. Matérias-primas para la fabricación de pavimentos y revestimientos ceramicos. **Técnica Cerámica**, n. 91, p. 119-130, 1981.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradução Jefferson Vieira de Souza, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

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, n.330, p. 167-173, 2008.

PARDO, F.; MESEGUER, S.; JORDÁN, M. M; SANFELIU, T.; GONZÁLEZ, I. Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 147–150, 2011.

PÉREZ, C. A. S.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D.; GOBB, C. D.; THOMÉ, A. Caracterização de Massas Cerâmicas Utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha em São Domingos do Sul – RS. **Cerâmica Industrial**, v.15, n. (1), p.38-43, 2010.

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

PINTO, M. F.; SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica vermelha para revestimento. **Cerâmica**, n. 51, p. 225-229, 2005.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massa para cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 1-2, p. 31-35, 1997.

TUBINO, L. C. B.; BORBA, P. Etapas do Processo Cerâmico e sua Influência no Produto Final – Massa, Extrusão, Secagem e Queima. **D o s s i ê t é c n i c o**, SENAI-RS, 2006.

REAL, C., Análisis por difracción de rayos X de fases de alta temperatura resultantes de materias primas de interés industrial. Tesis de Grado. Fac. de Ciencias. Universidad de Sevilla, 1977.

RIBEIRO, M. J.; ANTÓNIO, A.L. F.; JOÃO, A. L. Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. **Cerâmica Industrial**, v.8, n. (1), p. 37-42, 2003.

*RIBEIRO, C. G.; CORREIA, M.G.; FERREIRA, L. G.; GONÇALVES, A. M.; MANUEL J.P.R.; ANTÓNIO, A. L. F.* Estudo sobre a Influência da Matéria Orgânica na Plasticidade e no Comportamento Térmico de uma Argila. **Cerâmica Industrial**, v.9, n. (3), p.1-4, 2004

SANTOS, H. S., KIYOHARA, P., COELHO, A.C.V., SANTOS, P.S. Electron microscopy study of the transformations during firing of Brazilian high-alumina clays. **Cerâmica**. v. 52, p. 125–137, 2006.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda.,1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vols. 1 e 2 , Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1992

SANZ, J., MADANI, A., SERRATOSA, J.M., MOYA, J.S., AZA, S. Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite–mullite transformation. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 71, p.418–421. 1988.

SCHULLER, D.; E. C. BIANCH; P. R. AGUIAR. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, São Paulo, v..54, n.332, p. 435-442, 2008.

SEYNOU, M.; MILLOGO, Y.; OUEDRAOGO, R..; TRAORÉ, K.; TIRLOCQ, J. Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso. **Applied Clay Science**, n. 51, p. 499–502, 2011.

SILVA, R.A.; TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A. E.; SANTOS, D.I.; ROMERO, M.; RINCÓN J.M. Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. **Applied Clay Science**. v. 52, p.165–170, 2011.

SOARES, J. M. D.; TOMAZETTI, R. R.; TAVARES, R.B.; Pinheiro, I. S.. 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.

SOUSA, S. J. G. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, PPGECM-CCT, Campos dos Goytacazes, RJ, 2003.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Formulação de Massas de Revestimento Cerâmico Poroso (BIII) com Matérias-Primas do Norte Fluminense. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 4, p. 29-33, 2006

SOUZA, C.C.; VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 194–202, 2008.

SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. Características e propriedades físico-mecânicas de materiais caulínícos queimados. **Cerâmica**, v.102, n. 48, 2002.

TAVARES, S.F. GRIMME, F.W. **Anais do IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, Foz do Iguaçu, PR, 731, 2002.

TUBINO, L. C. B.; BORBA, P. **Etapas do Processo Cerâmico e sua Influência no Produto Final – Massa, Extrusão, Secagem e Queima**. SENAI-RS, 2006.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. Tradução: Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VERDUCH, A.G., Bol. Soc. Esp. **Ceram**. Vidrio, 23, 387, 1984.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Characterization of red ceramic body used in the production of bricks in the region of Campos dos Goytacazes, RJ. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 14-17, 2000.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; MONTEIRO, S. N. Utilização de gnaiss fino em massa cerâmica para telhas. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 245-250, 2003.

*VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N.* Características e efeito da fração granulométrica < 2 µm no comportamento de queima de uma argila. **Cerâmica**, n. 53, p. 249-254, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO, S. N. Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienito. **Cerâmica**, v.54, n. 330, 2008.

VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R.M.; MONTEIRO, S.N. Massas cerâmicas para telhas: avaliação microestrutural. **Revista Matéria**, v.15, n.1, p 50-55, 2010.

WAGH, A.S., SINGH, P., POEPEL, R.B., Dependence of ceramic fracture properties on porosity. **Journal Material Science**. v. 28, p. 3589 - 3593, 1993.

WEBB, P. A.; CLYDE, O.R.R., Analytical Methods in Fine particle Technology, **Micromeritics Instrument Corporation**, Norcross, GAUSA, p.155-191, 1997.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.

ZIMMER, A. “Uso da cinza leve de carvão mineral como matéria-prima de placas cerâmicas para revestimento”; **Dissertação de Mestrado**, PPGEM, UFRGS, 2003.

ZWEBEN, C., Ceramic matrix composites — mechanical properties and test methods. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**. V. 12, n. (1-2), p.409–503. 1991.