

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA –DEM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PGCEM**

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS PROVENIENTES DE CANELINHA/SC E
ESTUDO DE FORMULAÇÕES DE MASSAS CERÂMICAS**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA - DEM

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS – PGCEM**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestranda: ELAYNE GRUN – Engenheira Civil

Orientadora: Prof. Dr^a. MARILENA VALADARES FOLGUERAS

Co-orientador: Prof. Dr. SIVALDO LEITE CORREIA

CCT/UDESC – JOINVILLE

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS PROVENIENTES DE CANELINHA/SC
E ESTUDO DE FORMULAÇÕES DE MASSAS CERÂMICAS**

**“Caracterização de Argilas Provenientes de Canelinha/SC
e Estudo de Formulações de Massas Cerâmicas”**

Elayne Grun

MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

“Cerâmica”

FICHA CATALOGRÁFICA

NOME:
DATA DEFESA:
LOCAL:
NÍVEL:
FORMAÇÃO: ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
TÍTULO: PALAVRAS-CHAVE: NÚMERO DE PÁGINAS:
CENTRO: Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC
PROGRAMA: Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM
CADASTRO CAPES:
ORIENTADOR: CO-ORIENTADOR:
PRESIDENTE DA BANCA : MEMBROS DA BANCA :

AGRADECIMENTOS

“Projetistas fazem canais, arqueiros atiram flechas, artífices modelam a madeira e o barro, o homem sábio modela-se a si mesmo”.

Buda Gautama Sakiamuni

SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – COMPOSIÇÃO E FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA.....	4
CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS.....	15
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	22

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....28

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....54

REFERÊNCIAS.....56

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – CONTEXTUALIZAÇÃO

A indústria de cerâmica vermelha produtora de tijolos e telhas vem passando por grande reestruturação para atender às exigências do mercado, promovendo assim uma melhora do seu produto para conseguir manter-se como empresa competitiva. Para isto, tornou-se necessário o controle rigoroso das etapas de fabricação, tais como a seleção e preparo de matérias-primas, os processos de conformação, a secagem e o processo de sinterização. No presente trabalho utilizou-se como base o controle de propriedades importantes como retração de secagem, resistência mecânica e absorção de água.

As empresas que produzem tijolos e telhas são conhecidas também como olarias. Grande parte delas é de gestão familiar tradicional, ou seja, o conhecimento foi adquirido pelos proprietários de forma empírica, ao longo de várias décadas de atividade. Localizam-se próximo às jazidas onde as matérias-primas são extraídas para diminuir os custos com o transporte, pois para a produção de tijolos as matérias-primas devem ter baixo custo.

Estas características fizeram com que surgissem no país grandes pólos cerâmicos onde as empresas se concentram e alguns exemplos desta concentração de empresas de cerâmica vermelha são Canelinha e Criciúma em Santa Catarina, e Santa Gertrudes, em São Paulo.

Apesar do caráter familiar e da tendência de produção em processos rústicos, existem exemplos de empresas que buscaram aplicar esforços no sentido de otimizar o processo, através da implantação de programas de controle de qualidade e instalação de equipamentos especiais como fornos contínuos e sistemas de armazenamento de matérias-primas e mistura adequada.

Dados sobre a indústria cerâmica estrutural no estado de Santa Catarina são relativamente escassos se comparados a indústria cerâmica de revestimentos, mas alguns trabalhos nos dão um panorama geral do setor e sua importância para a economia do estado. Em 2002, Soares et al através de um estudo de caracterização do setor cerâmico estrutural em Santa Catarina, concluíram que a maioria das empresas é de pequeno porte, não possuem mão-de-obra especializada, usam de duas a três argilas na composição da massa, método de conformação por extrusão, utilizam lenha ou serragem como combustível.

Os estudos de caracterização das matérias-primas e a formulação de misturas podem ser desenvolvidos na busca de alternativas para melhorar a qualidade dos produtos obtidos

onde o processo produtivo é rudimentar. Como as empresas da região de Canelinha estão buscando um aumento de qualidade dos produtos para atender as exigências do PBQP-H (Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat), é de fundamental importância conhecer as matérias-primas e estudar as variações nas principais propriedades analisadas através da formulação de misturas.

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo caracterizar argilas e obter formulações de massas cerâmicas utilizadas na produção de tijolos pela indústria cerâmica da região de Canelinha – SC, visando um levantamento das potencialidades destas matérias-primas. E como objetivos específicos podem ser citados:

- avaliar propriedades tecnológicas das argilas;
- estudar a possibilidade de formulações de massas cerâmicas utilizando técnicas de delineamento de misturas;
- avaliar o comportamento mecânico, através da determinação da resistência à flexão das massas desenvolvidas.

Justifica-se a necessidade do estudo apresentado, pela obtenção de resultados de caráter experimental que poderão ser úteis às empresas da região, principalmente os dados de resistência mecânica, retração linear e absorção de água, propriedades diretamente relacionadas com a qualidade final do produto e conseqüentemente com seu valor agregado.

1.3 – DELIMITAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho de pesquisa teve como enfoque principal a caracterização das argilas utilizadas na fabricação de tijolos da região de Canelinha – SC. Ou seja, resultados de propriedades físico-químicas e mecânicas das argilas, e posteriormente das formulações elaboradas. Entretanto a pesquisa não aborda aspectos relativos ao processo produtivo, nem a aplicação prática dos resultados obtidos experimentalmente.

1.4 – ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está dividido em duas partes distintas: a primeira destinada a uma breve revisão da literatura que servirá de fundamentação teórica para a discussão do tema; e outra

destinada à parte experimental, onde serão relacionados os ensaios propriamente ditos, suas formas de execução, análise dos resultados e as conclusões do trabalho.

O trabalho está estruturado em seis capítulos.

No capítulo 2, tem-se um breve histórico da indústria de cerâmica estrutural, aspectos gerais das matérias-primas utilizadas, as massas cerâmicas e o processo de fabricação de tijolos.

No capítulo 3, abordam-se as principais técnicas utilizadas na caracterização de argilas.

No capítulo 4, materiais e métodos, é descrita toda a metodologia utilizada na fabricação dos corpos-de-prova, além das técnicas e procedimentos utilizados.

No capítulo 5, resultados e discussão, apresentam-se os resultados obtidos durante o trabalho de pesquisa.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões a partir dos resultados obtidos e também a sugestão de temas para trabalhos futuros.

O uso do tijolo cerâmico em construção data de quase cinco mil anos, sendo o mais antigo material fabricado pelo homem ainda em uso. Contudo ao invés de tornar-se antiguidade, o produto cerâmico continua sendo largamente utilizado e geralmente é o material de construção preferido pelos usuários (ROMAN, 1999).

2.1 – MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas empregadas na produção de tijolos são basicamente as argilas. Segundo Barba et al (1997) o termo argila se emprega para fazer referência a um material de granulometria fina, que manifesta um comportamento plástico quando misturado com uma quantidade limitada de água. Na natureza, não são encontradas como substâncias puras, e sim como mistura de vários tipos de componentes.

O estudo de matérias-primas argilosas empregadas nas indústrias de cerâmica vermelha estrutural tem como meta a busca de informações que possam auxiliar no desenvolvimento de produtos e processos. O resultado poderá ser refletido através da obtenção de tijolos e telhas de melhor qualidade, seja por mudanças nas formulações das misturas, seja por melhorias no processo de fabricação, através do controle das propriedades das matérias-primas (GRUN *et al*, 2005).

Conhecer uma argila e seus constituintes é de fundamental importância para o processo de fabricação, pois a presença e a quantidade de cada um dos componentes é o que define as propriedades de cada argila. Dentre os principais constituintes de uma argila podemos destacar os argilominerais.

Os argilominerais são filossilicatos hidratados que se apresentam em forma de cristais muito pequenos (<4-8µm) em forma de lâminas hexagonais ou fibras. A estrutura cristalina desses minerais, com poucas exceções, consiste de um arranjo de folhas, formando as camadas, o que justifica a denominação de silicatos em folhas ou filossilicatos (BARBA *et al*, 1997). As camadas individuais são compostas de duas, três ou quatro folhas compostas por estruturas tetraédricas de SiO₂ e estruturas octaédricas de brucita [Mg (OH)₂] ou gibsite [Al (OH)₂]. Formam-se diferentes argilominerais dependendo do tipo de combinação destas estruturas.

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 grupos de 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 $(\text{OH})_2(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$. 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. Por terem potássio em sua estrutura, apresentam uma boa resistência após a sinterização.

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

A sílica é um mineral cuja composição química contém somente silício na forma de óxido, pode se apresentar de diversas formas mineralógicas, onde a mais comumente

indústria cerâmica os feldspatos de maior importância são o potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e o sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), por terem temperatura de fusão relativamente baixa e assim sendo empregados para formar fase líquida nas massas cerâmicas.

O talco é um filossilicato cuja fórmula teórica é $Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2$, 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. O talco não é considerado como um componente presente em argilas da região de Canelinha.

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.

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

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

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).

2.2 – MASSA CERÂMICA

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, 2004).

A indústria cerâmica possui uma massa para cada produto. Essa massa estabelece a proporção, em peso ou volume, das diversas matérias-primas utilizadas. 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.

Segundo Vieira (2001), uma massa cerâmica deve possuir características necessárias para possibilitar uma adequada trabalhabilidade durante o processamento e para a obtenção das propriedades finais requeridas. Na fabricação de peças cerâmicas é bastante comum a mistura de dois ou mais materiais para a composição da massa.

Muitos métodos são utilizados para se desenvolver formulações de massas cerâmicas. A maioria destes métodos utiliza técnicas empíricas, e o procedimento consiste basicamente na escolha das matérias-primas e formulação.

Quando as propriedades finais do produto dependem principalmente da proporção de matérias-primas utilizadas, pode-se fazer uso de uma metodologia específica de experimentos com misturas. Esta técnica representou, em todos os casos relatados, um aumento na abrangência, eficiência e na confiabilidade dos resultados obtidos, requerendo menos tempo, recursos humanos e materiais, contribuindo assim para reduzir o custo de pesquisa e desenvolvimento (CORREIA, 2004).

As massas cerâmicas são formuladas de acordo com alguns fatores dependendo do tipo de processamento e produto final. Muitos autores trabalharam diferentes técnicas de formulação de massas, dependendo da utilização da mesma.

Alguns autores utilizam as propriedades das argilas como base para a formulação de misturas, como Pracidelli e Melchiades (1997), que utilizaram a composição granulométrica através do diagrama de Winckler (figura 2.1). Segundo eles para cada produto há uma distribuição granulométrica que parece ser a mais adequada e uma massa cerâmica não pode ser constituída somente de argilas plásticas, porque apresenta grandes dificuldades no processamento, desde a conformação das peças, incluindo ainda a secagem e a sinterização. A solução destes problemas é fazer uma composição granulométrica adequada, dosando-se grãos finos, médios e grossos.

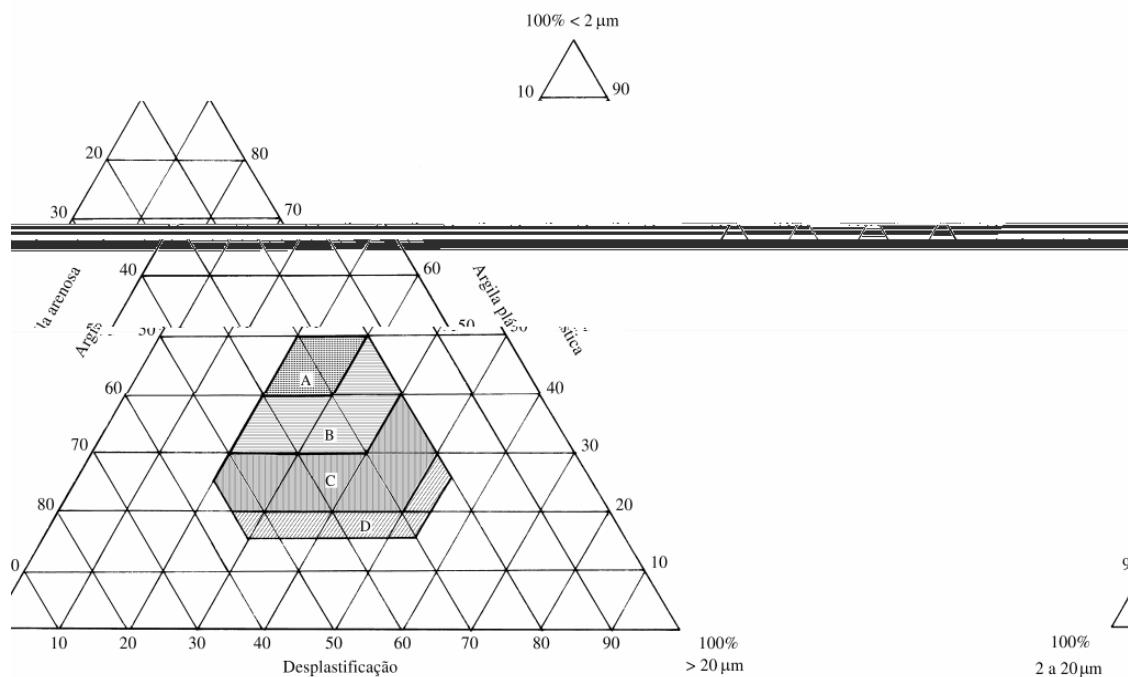


Figura 2.1 – Diagrama de Winckler (SOUZA, SANCHEZ & HOLANDA, 2002).

A tabela 2.1 apresenta as composições granulométricas dos produtos, de acordo com o diagrama de Winckler mostrado na figura 2.1.

Tabela 2.1 - Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha (Pracidelli & Melchhiades, 1997).

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

Saboya e Alexandre (1999), também utilizaram a composição granulométrica como base e trabalharam com um algoritmo de pesquisa operacional de otimização de multivariáveis com restrições. Seu objetivo era de otimizar a exploração de jazidas de matéria prima, evitando o desperdício.

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

Na formulação de massa cerâmica para revestimentos, Vieira (2001) construiu, baseado em experiências italianas, diagramas ternários a partir dos dados da composição química e distribuição de tamanho de partículas. Os estudos sobre misturas de matérias-primas naturais podem ser realizados com o auxílio de diagramas ternários, com variações dos vértices. Alguns utilizam o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ figura 2.2, que considera quase todos os dados da composição química. Os vértices do diagrama ternário são a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), pois são os componentes majoritários da estrutura dos argilominerais e são os principais constituintes das fases formadas durante a sinterização. O outro vértice é constituído pela soma dos óxidos fundentes ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), necessários para possibilitar uma microestrutura compatível com as propriedades finais desejadas.

Figura 2.2– Exemplo de diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

Bittencourt e Silvestre (2001) desenvolveram uma formulação de massa para revestimento poroso através da programação linear aliada ao diagrama triaxial. Com os dados do diagrama triaxial, a programação linear possibilita obter diversas soluções, e pode-se identificar a formulação que mais se adapta ao processo com relação ao percentual de óxidos e ao percentual em massa desejado no produto acabado.

Em 2004, Correia realizou um estudo de desenvolvimento de metodologia de formulação de massas cerâmicas triaxiais utilizando delineamento de misturas e otimização.

O delineamento ou planejamento de experimentos com misturas é uma técnica estatística desenvolvida para o estudo de misturas

possível a alteração isolada do teor de uma única matéria-prima. Esta técnica se corretamente utilizada, fornece como resposta equações que descrevem a variação das propriedades de interesse em função dos teores das matérias-primas nas formulações, permitindo que sejam estimadas as propriedades de interesse de formulações não-ensaiadas (ZAUBERAS & BOSCHI, 2004).

Outro diagrama empregado para a formulação de massas cerâmicas é o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ representado na figura 2.3, onde o óxido de ferro (Fe_2O_3) (responsável pela coloração após a sinterização), a soma dos óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (indica a presença de fundentes) e a soma dos óxidos alcalino-terrosos ($\text{CaO} + \text{MgO}$) (indicando a presença de carbonatos) constituem os vértices do diagrama.

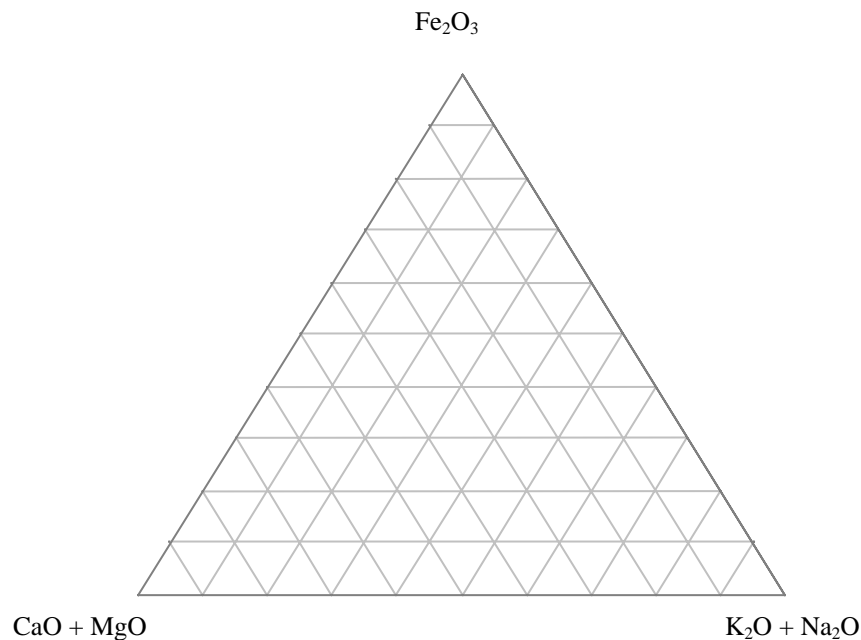


Figura 2.3 – Exemplo de diagrama ternário do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

Segundo Correia, 2004, podemos considerar um diagrama ternário com os seguintes vértices: um componente plástico (argilas), um componente fundente (feldspatos) e um componente inerte (quartzo), figura 2.4.

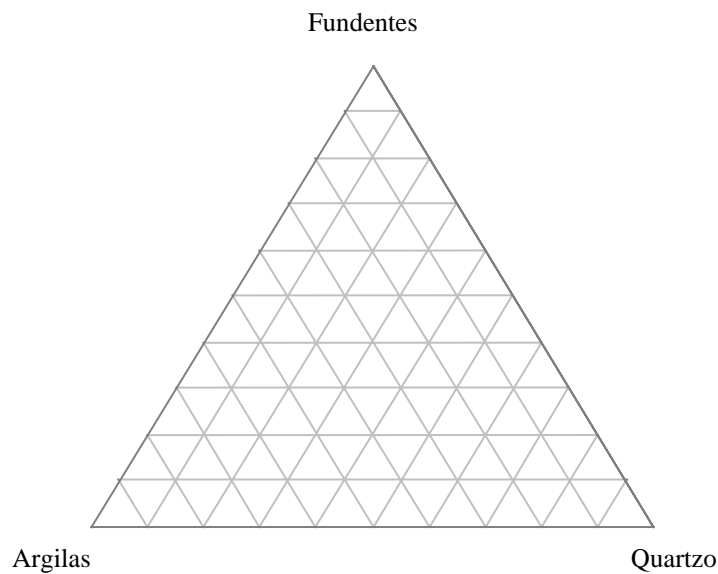


Figura 2.4 – Exemplo de diagrama ternário do sistema Argila-Quartzo-Fundentes.

2.3 – Processo de Fabricação

Na fabricação de um tijolo, em olarias de pequeno porte o processo de produção é simples, e em geral consiste nas seguintes etapas: extração da matéria-prima; estocagem a céu aberto e/ou em local coberto (para épocas de chuva, evitando assim o excesso de umidade); desagregação; mistura de no máximo duas argilas; ajuste do teor de água se necessário; conformação por extrusão; secagem natural; e queima em fornos intermitentes, em temperatura inferior à 1000°C (MÁS, 2002).

2.3.1 – Beneficiamento

Compreendem as etapas de moagem, dosagem e alimentação, controle de umidade, desintegração e laminação. A moagem ou britagem é um método de cominuição que tem por objetivo diminuir o tamanho das partículas, ou seja, transformá-las em pó. A etapa de dosagem consiste em abastecer o processo produtivo com as matérias primas, respeitando as devidas proporções, basicamente é feita por volume de material ou por peso (com maior precisão) (MÁS, 2002).

As matérias-primas naturais geralmente são dosadas em volumes. Onde os volumes são as “conchas” da pá-carregadeira. Este método exige que as matérias-primas individuais estejam armazenadas em lotes separados. No caso de dosagem por peso pode ser feito através de esteira rolante, onde as matérias-primas são dosadas através de um caixão alimentador com

registro regulável sobre uma esteira aferida (é preciso verificar o peso dosado por minuto), ou por meio de balanças eletrônicas (MÁS, 2002).

Em seguida as matérias-primas são misturadas e o teor de água é verificado, passam então por um desintegrador que desmancha os torrões maiores (até 30cm) que porventura possam estar presentes nas argilas. Em alguns casos para se obter um melhor resultado são necessárias várias repetições. Na etapa de mistura é utilizado um misturador que apresenta facas intercaladas girando em sentidos opostos que diminuem ainda mais o tamanho dos torrões. Se necessário pode ser adicionada água à mistura. Os laminadores são usados para desagregar os torrões e homogeneizar a massa.

2.3.2 – Conformação

Compreende as etapas de extrusão e corte. A extrusão é um método de conformação amplamente empregado, onde 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 tijolos e capas para 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.

2.3.3 – 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). Devido à complexidade de formas das peças, a etapa de conformação utiliza uma quantidade de água relativamente alta, entre 16 e 26% dependendo das matérias-primas utilizadas (MÁS, 2002).

A 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 exige (SOARES, 2004).

Em seguida temos o processo de densificação, através da sinterização, onde os produtos adquirem suas propriedades finais. A sinterização é uma das fases mais importantes do processo cerâmico, pois é nela que o material adquire as propriedades adequadas a seu uso.

A finalidade é aglomerar as partículas formando uma massa coesa que traz como consequência a redução da área específica total, volume aparente total e aumento da resistência mecânica do produto cerâmico (VAN VLACK, 1973).

O objetivo principal da sinterização é consolidar o formato definido pela operação de conformação. Para isso, a massa é formulada de modo que durante as temperaturas mais elevadas parte da massa se transforme em um líquido viscoso que escorre e ocupa os espaços vazios entre as partículas mais refratárias e dessa forma reduz a porosidade e provoca a aproximação das partículas, o que leva à retração. Durante o resfriamento, esse material líquido se transforma em um vidro que liga as partículas mais refratárias e aumenta a resistência mecânica da peça (MELCHIADES, QUINTEIRO & BOSCHI, 1996).

As peças são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos cerâmicos 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 a temperaturas inferiores à 200 °C.

O ciclo de sinterização compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias. 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 e a soldagem dos grãos. Embora o controle durante esta etapa seja fundamental para reduzir as perdas e obter um produto final de qualidade, poucas empresas o realizam, acarretando perdas da ordem de 5%.

O processo de fabricação de tijolos foi representado na forma de fluxograma onde são apresentadas as principais etapas envolvidas (figura 2.5). Pode observar-se que a única matéria-prima empregada é a argila, sendo que esta é classificada em argila “dura” e argila “mole”. Dependendo do local, estas argilas também podem ser conhecidas como argilas “magras” e argilas “gordas” ou mesmo argilas plásticas e argilas não-plásticas.

Esta nomenclatura leva em conta exclusivamente a plasticidade medida empiricamente. Para as argilas, as etapas de beneficiamento que podem ser consideradas são britagem e moagem, no caso de argilas mais “duras”, que é seguida de dosagem e mistura, onde pode ser controlado o teor de umidade, e por fim a massa obtida passa pelo desintegrador e por processo de laminação. Em seguida o processo de conformação que compreende nas etapas de extrusão e corte. As peças então seguem para a etapa de tratamento térmico que envolve secagem e sinterização.

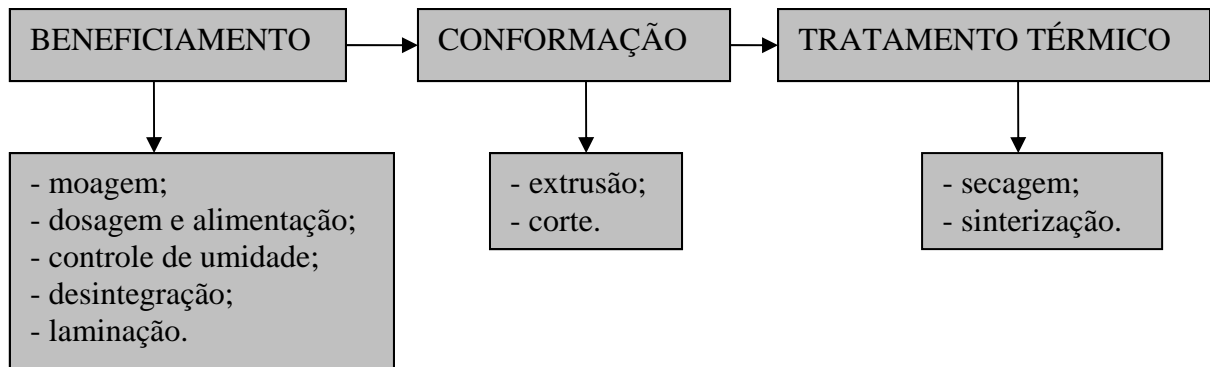


Figura 2.5 - Fluxograma de fabricação de cerâmica vermelha.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS

A constituição do produto cerâmico e as suas características dependem da natureza e da quantidade dos minerais ou compostos químicos presentes e de outros parâmetros próprios da matéria-prima como a granulometria, o comportamento térmico e o comportamento em presença de água.

As matérias-primas empregadas na fabricação de peças cerâmicas, ou seja, as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturaram durante o processo de formação. Devido a este fator, suas propriedades dependem da natureza dos minerais presentes, do seu estado de degradação e de suas proporções (BARBA et al, 1997).

Assim, caracterizar uma argila é conhecer a variabilidade de suas propriedades, utilizando-se de técnicas comuns (como as usadas para medir propriedades físicas e mecânicas) ou mais sofisticadas (como é o caso da difração de raios-X) (SANTOS, 1975).

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de argilas, as mais usuais são: análise química, análise térmica, análise mineralógica através de difração de raios-X, além de propriedades tecnológicas que refletem os resultados do tratamento térmico como a retração linear, porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica.

3.1 – ANÁLISE QUÍMICA

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

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

Atualmente a fluorescência de raios-X é freqüentemente utilizada para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não-destrutivo.

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

- óxido de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O): presentes geralmente na forma de feldspatos, são fundentes e conferem resistência mecânica quando sinterizados entre 950 e 1000°C;

- óxido de cálcio (CaO) e magnésio (MgO): são agentes fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças, indicam a presença de calcita, dolomita e massas calcáreas que requerem moagem e temperaturas de sinterização aproximadamente a 1100°C;

- sílica ou óxido de silício (SiO_2): indica a presença de silicatos e sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre corresponde ao quartzo;

- alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3): está em sua maior parte combinada, formando os argilominerais (SANTOS, 1975);

- óxido de ferro (Fe_2O_3): responsável pela coloração vermelha ou amarelada na maioria das argilas, reduz a plasticidade, mas também diminui a retração e facilita a secagem. Também diminui a resistência mecânica, mas o pouco que funde na sinterização proporciona dureza ao vidrado (BITENCOURT, 2004).

- óxido de titânio (TiO_2): desvia a cor para um tom alaranjado;

- óxido de enxofre (SO_3): pode indicar a presença de gesso;

- óxido de manganês (MnO_2): altera a cor para marrom;

- carbonatos: ajudam no branqueamento das peças, diminuem a expansão e aumentam a porosidade;

- perda ao fogo: é a diminuição de peso, até um valor constante, que indica uma perda de material devido ao aumento de temperatura. Basicamente indica o teor de matéria orgânica presente na argila e a quantidade de gás e vapor que são formados durante o aquecimento, resultantes da decomposição dos carbonatos.

3.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Possibilita a identificação dos minerais presentes, e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais. O equipamento de difração de raios-x é basicamente um tubo emissor de raios-X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios-X (de comprimento de onda conhecido), sobre uma camada fina de pó, que gira no centro do goniômetro. Como consequência o feixe se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o correspondente difratograma.

O método de difração de raios-X em relação a outros métodos físicos como a análise térmica diferencial, ou químicos, como a análise química, oferece a vantagem de que o difratograma apresenta um número grande de picos, o que facilita a identificação, principalmente no caso de misturas, onde pode haver superposição de alguns picos, mas nunca de todos (SANTOS, 1975).

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios-X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados (ALBERS et al, 2002).

A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades que seus componentes atribuem às massas cerâmicas permitem estudar os beneficiamentos que devem ser feitos para alterar uma ou várias propriedades do corpo cerâmico, e melhorar as propriedades do produto final (COELHO, ROQUEIRO & HOTZA, 2002).

As análises de 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. Através da combinação da análise química, qualitativa e 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. Essa técnica tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios-X. Esse conceito é o de análise racional (SANTOS, 1989).

3.3 – ANÁLISE TÉRMICA

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

Uma das técnicas de análise térmica é a análise térmica diferencial (ATD) que tem como principal função indicar através de picos endotérmicos ou exotérmicos a comprovação da existência de minerais essenciais às argilas e que influenciam as propriedades finais da peça (SILVEIRA & SALLET, 2002).

O método de análise térmica diferencial (ATD) é de uso corrente no Brasil no estudo de argilas, visando principalmente à identificação dos argilominerais presentes. No caso de argilas plásticas para uso em cerâmica vermelha é tradicional o uso de ATD para identificação mineralógica (SANTOS, 1989).

Esta técnica permite observar as transformações que geram trocas energéticas, devido a fenômenos físicos ou químicos. Estas trocas energéticas podem ser endotérmicas (onde ocorre absorção de calor) ou exotérmicas (onde ocorre liberação de calor). Para cada troca energética, aparece um pico no gráfico, e de acordo com a temperatura desses picos e sua direção, pode-se identificar o mineral, ou a transformação ocorrida com a amostra.

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

De uma maneira geral os argilominerais apresentam características de comportamento térmico semelhantes, como perda de água e transformações de fases. Em virtude disso, a seguir temos um “roteiro” do comportamento de uma argila em diferentes temperaturas.

Existem dois tipos de água: a água da umidade, que evapora por volta de 100°C e a água interna do cristal, que é eliminada entre 550°C e 600°C. Durante a saída de água de umidade o forno funciona como um secador. A 500°C ainda existem moléculas de água compondo a estrutura dos argilominerais e que não foram afetadas na etapa de secagem. No momento exato em que perder essa água de constituição as propriedades argilosas, associadas à plasticidade, serão perdidas de modo irreversível. Entre 550°C e 600°C essa água é eliminada. Apenas acima desta temperatura pode ser identificada como o início efetivo da sinterização, fica registrada como uma absorção de calor (um pico endotérmico no ensaio de ATD).

Entre 560°C e 580°C pode haver uma variação dimensional considerável devido à presença de sílica livre na forma de quartzo na composição das matérias-primas, como resultado disso podem surgir trincas durante o resfriamento. Entre 850°C e 1000°C ocorre a decomposição dos carbonatos, eles se transformam em óxido de cálcio e não reagem com os silicatos.

Acima de 900°C os fundentes (óxidos de potássio, sódio e ferro, entre outros) formam fase líquida. No resfriamento esta fase líquida solidifica formando “pontos de solda” entre as partículas cristalinas. Podemos imaginar a sinterização do corpo cerâmico como a formação de “soldas internas” entre as partículas cristalinas. Na fase anterior as partículas estavam ligadas pela plasticidade.

Às vezes existem sais no material cerâmico em forma de eflorescências brancas. Os materiais salinos são bem diferentes dos silicatos cerâmicos. Acima de 950°C os sais, em parte se volatilizam pela chaminé, em parte reagem com os silicatos. Assim os sais solúveis acabam sendo eliminados com o aumento da temperatura. Acima de 950°C ocorre a volatilização da maioria dos sais. Existe uma relação da temperatura de sinterização e o aparecimento das eflorescências, ou seja, temperaturas de sinterização inferiores a 900°C favorecem a sua formação.

A partir de 1000°C os argilominerais se reorganizam em novas estruturas cristalinas. A queda da absorção de água evidencia o preenchimento dos poros.

3.4 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

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

Na análise granulométrica não se pretende mais do que analisar o tamanho das partículas de uma determinada amostra e a forma como elas se distribuem nessa mesma amostra. Uma das técnicas mais utilizadas atualmente é através do Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo - LALLS (Low Angle Laser Light Scattering), que consiste em fazer passar um laser pela amostra das partículas e recolher os dados da intensidade de luz em diferentes ângulos de distribuição. A distribuição do tamanho das partículas é obtida através da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos (DIAS, 2004).

3.5 – CURVA DE GRESIFICAÇÃO

Segundo Melchiades et al (1996), duas das principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a sinterização são a diminuição da porosidade, que pode ser caracterizada pela absorção de água (AA), e a retração, que é geralmente caracterizada através da retração linear (RL). Portanto podemos usar essas variáveis como parâmetros para avaliar o comportamento de uma determinada massa cerâmica durante a queima. A curva de

gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) da peça com a temperatura de queima.

As principais propriedades físicas estudadas nas argilas são a retração linear, a absorção de água, porosidade e densidade aparente. Neste caso as propriedades são medidas em corpos-de-prova, e podem ser observados após a secagem e/ou após a sinterização.

A retração linear consiste na variação das dimensões lineares em porcentagem e seu valor será positivo quando houver retração e negativo quando houver expansão. A absorção de água é a capacidade que o material possui de aumentar a sua massa absorvendo a água que o envolve.

A porosidade aparente determina a quantidade de poros abertos presentes na amostra, já a densidade aparente é a razão entre o peso do corpo-de-prova seco e o seu volume aparente.

A resistência mecânica do corpo-de-prova indica a capacidade de suportar esforços exercidos por cargas, que possam levar a rupturas, 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.

3.6 – APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS

Existem muitos trabalhos de caracterização de argilas de várias regiões, com objetivos diversos. Alguns serão citados a seguir demonstrando os resultados alcançados pelos autores, através da relação entre propriedades, metodologias de aplicação de técnicas específicas ou simplesmente sua caracterização.

Placência e Salvetti (2001), demonstraram através da caracterização de argilas de Angélica/MS que as propriedades de retração linear, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão são dependentes da granulometria, densidade e percentual de quartzo.

Ainda em Mato Grosso do Sul, mas na formação Ponta Grossa e Aquidauana (SALES, GESICKI & SALVETTI, 2001) foram comparados resultados de propriedades físicas de corpos-de-prova conformados com massa cerâmica obtida a partir da mistura de diferentes percentuais de matéria-prima.

Em 2001, Dutra e Pontes realizaram um estudo de caracterização de argilas de João Pessoa - PB, através de ensaios de análise granulométrica, limites de Atterberg e ensaios cerâmicos (massa específica, porosidade aparente, absorção de água, retração linear e

resistência à flexão), correlacionando algumas propriedades com a temperatura de sinterização.

Argilas provenientes da jazida localizada no município de Itajá – RN, utilizadas na indústria de cerâmica vermelha, foram caracterizadas por Silveira e Sallet (2002) através de análise química e análise térmica diferencial.

Existem muitos trabalhos de caracterização de argilas, mas de uma maneira geral as técnicas mais utilizadas são as que aqui serão empregadas: análise química, análise mineralógica, análise granulométrica, análise térmica e a curva de gresificação.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as metodologias empregadas na caracterização das matérias-primas utilizadas na presente pesquisa. A proposta do trabalho foi caracterizar diferentes argilas provenientes da região de Canelinha, em Santa Catarina para definir um modelo de formulação adequado para a obtenção de massas cerâmicas que possam ser empregadas na confecção de corpos cerâmicos destinados a indústria de cerâmica vermelha.

O trabalho foi dividido em três etapas que são: a caracterização das argilas selecionadas; formulação de diferentes misturas, utilizando o conceito de delineamento de misturas; e finalmente, a caracterização das peças obtidas utilizando como parâmetros a análise térmica, a curva de gresificação e a resistência mecânica.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Para o desenvolvimento do trabalho foram selecionadas sete argilas coletadas em duas empresas do ramo de cerâmica vermelha. Estas empresas de pequeno porte foram escolhidas por serem das poucas olarias que armazenam suas matérias-primas separadamente e que de certa forma controlam seus estoques. As argilas foram escolhidas num primeiro momento por apresentarem as características mais distintas entre todas as disponíveis. Estas argilas foram identificadas como argilas A, B, C, D, E, F e G.

Todas as argilas foram beneficiadas e posteriormente caracterizadas utilizando diferentes técnicas, cujo procedimento será descrito a seguir. Alguns ensaios preliminares foram realizados, com o intuito de caracterização, ou seja, foi criado um banco de dados de cada argila, com o objetivo de conhecer suas propriedades tecnológicas e escolher quais se ajustam às composições desejadas.

4.1.1. Preparação das argilas

As argilas em estado bruto foram desagregadas manualmente, depois se adicionou água (35% em massa), e foram homogeneizadas em moinho de bolas por aproximadamente 40 minutos, formando assim barbotinas. Em seguida permaneceram em estufa à 110°C por aproximadamente 24 horas, com o objetivo de eliminar a água livre. Após secagem, as argilas foram novamente ao moinho de bolas por mais 40 minutos para homogeneização e então passadas por peneira ABNT 50. Os resíduos da peneira passaram por desaglomeração através

de almofariz-pistilo e retornaram a peneira, até não haver mais resíduos. Os pós obtidos foram identificados e armazenados. Este procedimento foi repetido para cada uma das sete argilas e através dos pós obtidos desse processo foi possível a caracterização das argilas utilizando as técnicas descritas a seguir.

4.1.2. Características Físicas e Químicas

As características físicas e químicas das argilas foram observadas através de ensaios de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise térmica e análise granulométrica.

- **Análise Química**

A análise química foi realizada em amostras na forma de pó, no laboratório do CTC-Criciúma através de equipamento de fluorescência de raios-X. Os resultados de análise química, juntamente com os resultados de difratometria de raios-X foram utilizados para a determinação da composição mineralógica quantitativa das argilas utilizando o método racional. Os resultados foram obtidos com o auxílio do laboratório de materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

- Difratometria de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados em amostras na forma de pó, num difratômetro Shimadzu 6000, operando com radiação de Cu-K α , e 2 θ variando de 4° a 70°. Devido aos elevados teores de sílica livre na forma de quartzo foi utilizado o método proposto por ALBERS *et al* (2002), para minimizar a presença de quartzo facilitando assim a identificação das demais fases.

Para cada argila foram realizados quatro ensaios utilizando: amostras na forma de pó compactadas em porta amostra adequado para o equipamento; amostras orientadas por deposição em lâminas; amostras depositadas em lâminas e glicoladas; e amostras depositadas em lâminas e calcinadas a 500°C por duas horas.

- Análise Térmica

Os ensaios de análise térmica diferencial (ATD), e termogravimétrica (ATG) foram realizados em instrumento de análise térmica simultânea marca Netzsch, modelo STA449C. As amostras na forma de pó foram aquecidas de 25°C até 1400°C, com taxa de 10°C/min, em atmosfera de ar.

- Distribuição granulométrica

A análise da distribuição granulométrica foi realizada em amostras na forma de pó pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, seguindo a técnica LALLS (Low Angle Laser Light Scattering).

4.1.3. Propriedades Tecnológicas

Para determinação das propriedades tecnológicas, e construção das curvas de gresificação, foram confeccionados corpos-de-prova retangulares (20x60x5mm) conformados por prensagem uniaxial em matriz de aço temperado, empregando pressão de 40 MPa. Os corpos-de-prova foram sinterizados nas temperaturas de: 900°C, 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C, e 1250°C, em forno mufla de laboratório com taxa de aquecimento de 10°C/min e permaneceram por 2 horas na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno.

As propriedades tecnológicas determinadas foram: retração linear, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.

- Retração linear (RL)

Através do controle dimensional dos corpos de prova, antes e após a sinterização, calculou-se a retração linear levando-se em conta a maior dimensão do corpo de prova, utilizando a equação 4.1 (SANTOS, 1975). Foram desprezadas as medidas relacionadas a corpos de prova que apresentaram grande deformação resultante da formação de fase líquida.

$$R(\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \quad (4.1)$$

onde : L_f = comprimento final do corpo de prova
 L_i = comprimento inicial do corpo de prova

- Absorção de água (AA)

Os corpos de prova tiveram sua massa medida em três etapas diferentes: a seco (P_s), submetidos à umidade natural; a úmido (P_u), depois de terem sido mergulhados em água deionizada por 24 horas e retirado o excesso de água com papel absorvente; e submerso (P_i), no qual o corpo de prova tem sua massa medida através de um dispositivo, totalmente submersa. O procedimento segue o princípio de Arquimedes. O valor da absorção de água é dado através da equação 4.2 (SANTOS, 1975).

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \quad (4.2)$$

4.2 – FORMULAÇÃO DAS MISTURAS

Com base nos resultados obtidos na caracterização das argilas, foram selecionadas três argilas, com características distintas, às quais representam todas as amostras anteriormente analisadas. As argilas escolhidas foram a argila B rica em ferro, e argilominerais; a argila F rica em feldspatos; e a argila G com quantidade significativa de sílica livre na forma de quartzo.

Para a combinação destas três matérias-primas foi empregado um sistema de delineamento de misturas, utilizando um arranjo simplex-centróide {3,2}, aumentado com pontos interiores configurando um total de 10 composições, representadas em um diagrama ternário em que os vértices correspondem às composições contendo argila B, F ou G isoladamente (Figura 4.1).

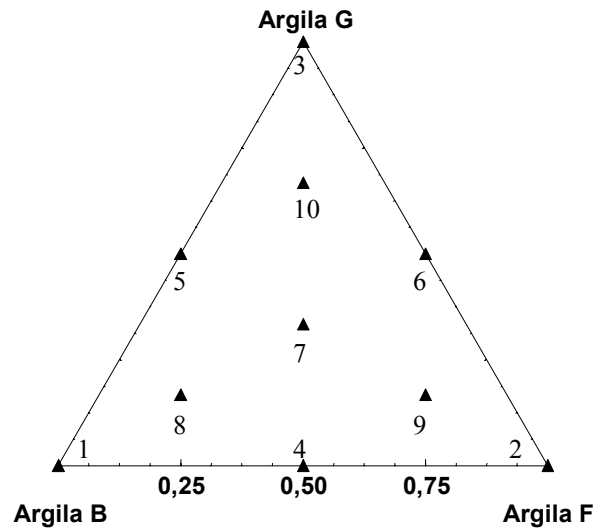


Figura 4.1 Sistema ternário argila B–argila F–argila G, mostrando as matérias-primas e os pontos do simplex.

As argilas selecionadas (na forma de pó, previamente beneficiadas) foram misturadas nas proporções pré-estabelecidas, de forma manual num primeiro momento e em seguida em moinho de bolas por 40 minutos, com o objetivo de homogeneização das misturas. Umidificou-se (7% em massa), e misturou-se manualmente para eliminação dos “grumos” formados pela adição de água, em seguida passou-se a mistura em peneira ABNT 50. As proporções das misturas estão representadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composições consideradas na formulação das misturas (% massa)

Composição	% Argila B	% Argila F	% Argila G
m1	100	0	0
m2	0	100	0
m3	0	0	100
m4	50	50	0
m5	50	0	50
m6	0	50	50
m7	33,33	33,33	33,33
m8	66,67	16,67	16,67
m9	16,67	66,67	16,67
m10	16,67	16,67	66,67

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

De posse das composições na forma de pó, foram realizados ensaios de difração de raios-X e análise térmica para avaliar as propriedades das misturas. Seguindo o procedimento descrito anteriormente foram preparados corpos-de-prova retangulares ($30 \times 70 \times 5 \text{ mm}^3$) conformados por prensagem uniaxial em matriz de aço a 40 MPa. Foram prensados 35 corpos-de-prova para cada composição, totalizando 350 amostras, sendo que foram feitas duas replicações, finalizando um total de 700 corpos-de-prova.

Foram sinterizados, uma amostra de cada composição nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C, com o intuito de observar o comportamento de queima das composições. As propriedades de retração linear e absorção de água foram determinadas conforme descrito anteriormente e seus resultados foram utilizados na elaboração da curva de gresificação. A temperatura de 1000°C foi determinada com base nestes dados e também nas informações de temperatura de trabalho utilizadas pelas empresas de cerâmica vermelha.

As 250 amostras da primeira replicação e as 300 da segunda, foram sinterizadas a 1000°C, em forno mufla de laboratório com taxa de aquecimento de 10°C/min e permaneceram por 2 horas na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno. Nestes corpos de prova foram observados os valores de resistência mecânica e de retração linear.

Com o intuito de comprovar que o aumento da resistência mecânica é proporcional ao aumento da temperatura de sinterização, foram sinterizadas cinco amostras de cada composição a 1200°C. Nestas amostras foram observados os valores de resistência mecânica e retração linear. A resistência mecânica foi determinada através de ensaio de flexão. A carga de ruptura (CR) e o módulo de resistência à flexão (MRF) foram obtidos através do ensaio de resistência mecânica por flexão em três pontos utilizando-se Máquina Universal de Ensaio, marca EMIC modelo DL 30000, célula de carga CCE1KN de $100 \pm 0,01$ Kgf.

As amostras foram colocadas sobre os apoios do equipamento, com distância entre apoios de 50 mm. A força foi aplicada de maneira gradativa, de modo a obter uma velocidade de aumento de pressão de 1 mm/min.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados da caracterização das argilas individualmente e em seguida os resultados obtidos nas misturas, denominadas aqui como composições. Posteriormente são discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento de misturas que foram preparadas tendo como base um modelo de planejamento experimental de misturas.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Neste item foram organizados os resultados da caracterização das argilas através de análise química por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise racional, análise térmica (ATD/ATG), curva de gresificação (AA/RL) e análise granulométrica. O resultado final desta etapa do trabalho foi a seleção das argilas a serem utilizadas no modelo de formulação. Como complemento temos uma visão geral a respeito das características das argilas da região.

5.1.1 – Análise Química

Os resultados de análise química das argilas estão apresentados na tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Composição química das argilas obtida por Fluorescência de Raios-X (% massa).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	PF
Argila A	64,1	19,26	6,65	0,06	0,12	1,49	0,04	1,11	0,22	0,04	6,9
Argila B	40,5	25,8	19,55	0,06	0,06	0,44	0,08	1,37	0,22	0,04	12
Argila C	65,4	17,86	4,54	0,21	0,55	3,3	0,06	0,93	0,57	0,12	6,5
Argila D	64,3	18,7	4,94	0,19	0,49	3,24	0,06	0,94	0,61	0,11	6,5
Argila E	66,7	19,33	3,38	0,12	0,14	1,61	0,03	1,11	0,3	0,04	7,3
Argila F	62,4	17,75	6,79	0,38	0,66	2,78	0,22	1,00	1,42	0,09	6,5
Argila G	66,6	17,82	5,36	0,14	0,14	1,11	0,04	1,13	0,34	0,04	7,3

Dentre as amostras analisadas apenas a argila B apresenta um teor de sílica significativamente inferior às demais, o que, aliado aos baixos teores de Na₂O e K₂O, é indicativo de que esta argila apresenta elevado teor de argilomineral, e praticamente ausência

de feldspatos. Esta argila apresenta também como diferencial o elevado teor de ferro que pode estar presente em solução na estrutura dos argilominerais ou na forma de óxidos como hematita ou magnesita.

As demais amostras apresentam valores semelhantes de SiO_2 na forma de quartzo e argilominerais, sendo que as argilas C e D podem ser consideradas como semelhantes em toda a composição, apresentando a possibilidade de presença de feldspatos, principalmente potássicos.

A semelhança na composição das argilas pode ser visualizada através da representação das composições em um diagrama ternário, considerando como vértices o SiO_2 , como indicativo da presença de sílica livre e argilominerais, o Al_2O_3 , como indicativo da presença de argilominerais e o vértice constituído pela soma de Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO e MgO . (Figura 5.1). Este último vértice considera a soma de componentes presentes em óxidos livres, carbonatos e feldspatos.

A presença de óxido de silício, em sua forma livre é importante na definição da resistência a verde dos componentes cerâmicos conformados, e em etapa anterior à sinterização. Esta característica favorece as ações que envolvem a manipulação das peças.

Por outro lado, a presença deste mesmo óxido de silício, livre na forma de quartzo, pode ser indesejada visto que, durante o tratamento térmico de sinterização ocorre a transformação do quartzo α para quartzo β , que pode gerar a introdução de defeitos como a formação de trincas, e que pode ser refletido em propriedades importantes como absorção de água e resistência à fratura.

Como alternativa para melhor avaliação das diferenças observadas nas argilas, com base em sua composição química, foi construído um novo diagrama ternário considerando como vértices o Fe_2O_3 , maior responsável pela coloração após sinterização, a soma dos teores de Na_2O e K_2O , como indicativo da presença de fundentes, e a soma $\text{CaO}+\text{MgO}$, como indicativo da presença de carbonatos.(Figura 5.2).

Neste diagrama podemos notar que em todas as argilas a possibilidade da presença de carbonatos é bastante reduzida. E que, conforme observado anteriormente, a argila B deve ser considerada como uma grande fonte de ferro. Na prática esta argila é empregada para conferir a coloração vermelha às peças. Quanto às demais argilas, apesar de apresentarem composições bastante semelhantes, é evidente a tendência de apresentarem variações em relação às proporções de feldspatos e óxidos livres, indicando que algumas devem apresentar caráter fundente mais acentuado.

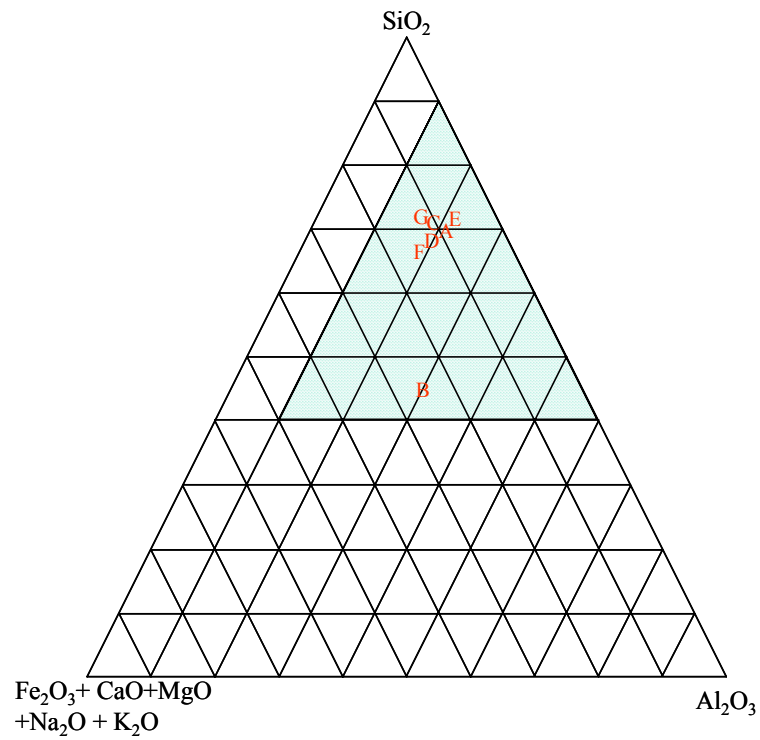


Figura 5.1 – Diagrama ternário do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$

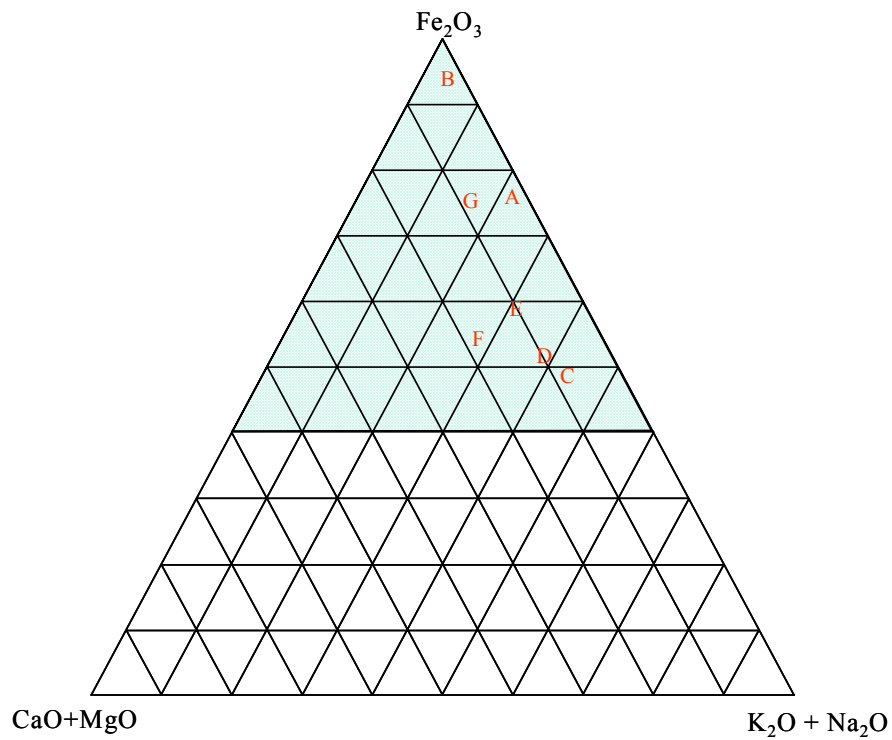


Figura 5.2 – Diagrama ternário do sistema Fe_2O_3 - $\text{CaO}+\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$

5.1.2 – Difração de Raios-X

A efetiva identificação das fases cristalinas presentes nas diferentes argilas foi obtida através da difratometria de raios-X. A seguir são apresentados os difratogramas obtidos utilizando amostras na forma de pó, compactadas manualmente no porta-amostra de difração; amostras glicoladas, para avaliar o efeito do etileno glicol no espaçamento interplanar na direção 001; amostras calcinadas, ou seja, termicamente tratadas a 500°C, para promover a remoção da água adsorvida nos argilominerais (provocando a desestruturação do arranjo em camadas típico dos argilominerais), alterando também a distância interplanar na direção 001.

A análise das amostras calcinadas também foi utilizada para a identificação dos óxidos isolados, visto que nos difratogramas das argilas calcinadas os picos característicos dos argilominerais foram eliminados, favorecendo a visualização dos picos característicos dos óxidos.

O objetivo da técnica é a identificação das fases cristalinas presentes na forma de argilominerais pela identificação dos principais picos característicos e o efeito dos diferentes tratamentos sobre a posição destes picos, o que pode claramente ser observado nas figuras de 5.3 a 5.9 onde são apresentados os diversos espectros obtidos para cada argila.

Os resultados mostraram que todas as argilas têm como características principais a presença de argilominerais na forma de caulinita e illita/mica. Como previsto inicialmente, a argila B apresenta reduzido teor de quartzo livre e não existe a identificação de linhas características da presença de feldspatos. Para esta argila a presença de hematita é nítida, com baixo grau de ordenamento. Para as argilas A e B existem indícios da presença de TiO₂ na forma de anatásio (essa fase foi identificada através da análise do difratograma completo, realizado no intervalo de 2 a 70°).

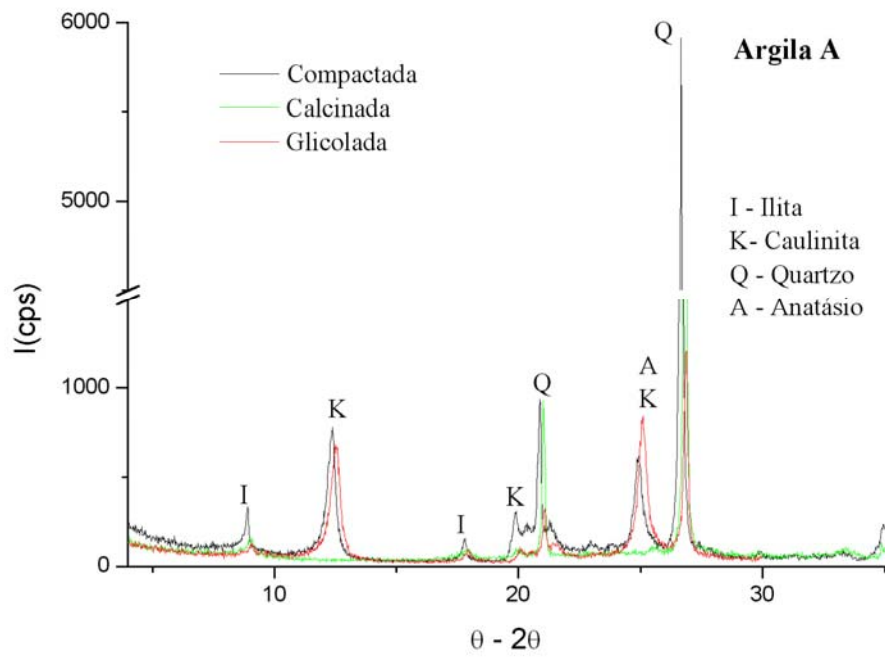


Figura 5.3 - Difratoograma de Raios-X da argila A.

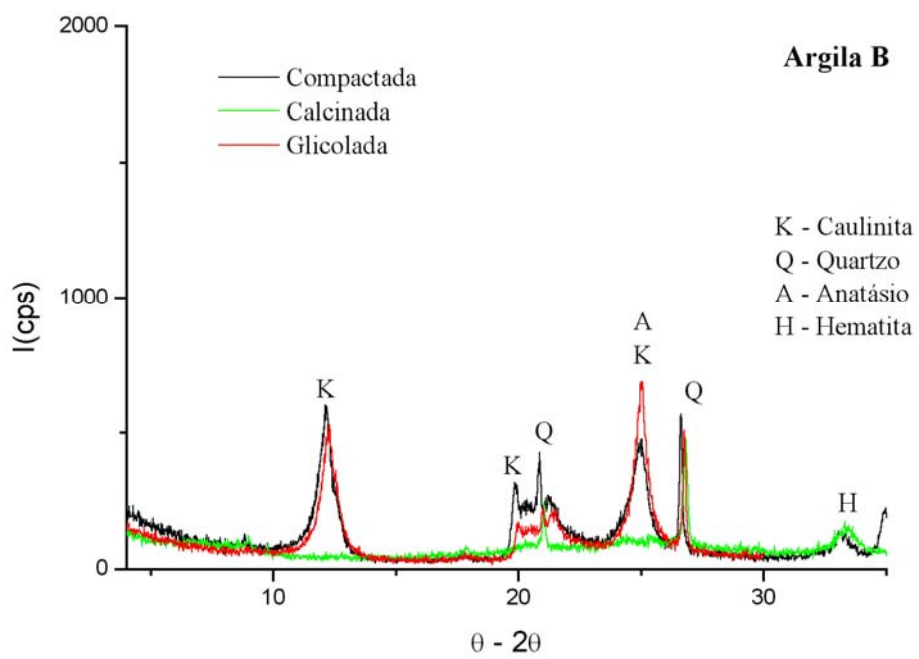


Figura 5.4 - Difratoograma de Raios-X da argila B.

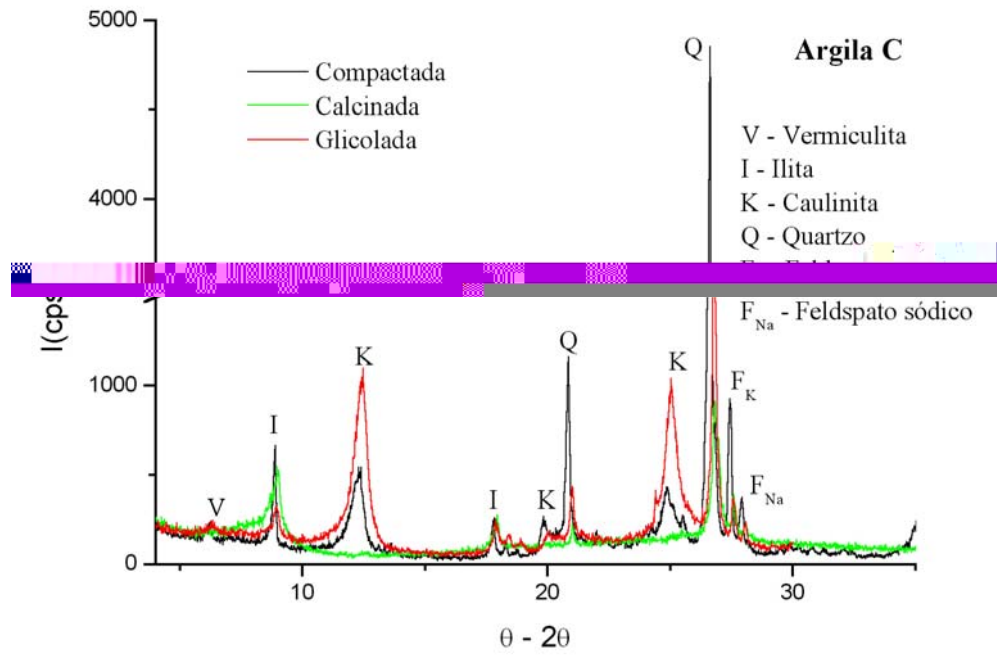


Figura 5.5 - Difratoograma de Raios-X da argila C.

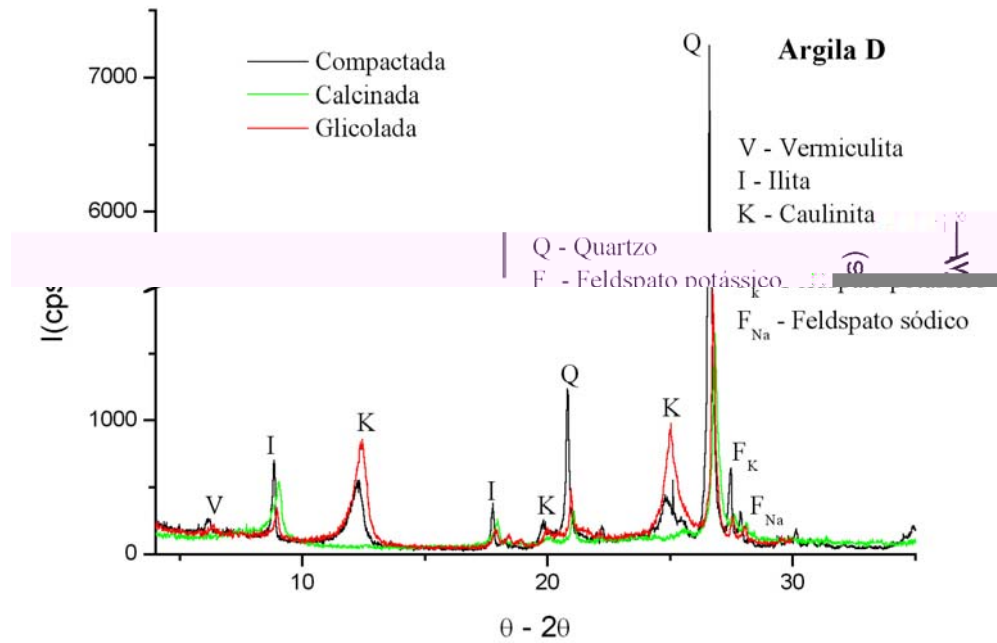


Figura 5.6 - Difratoograma de Raios-X da argila D.

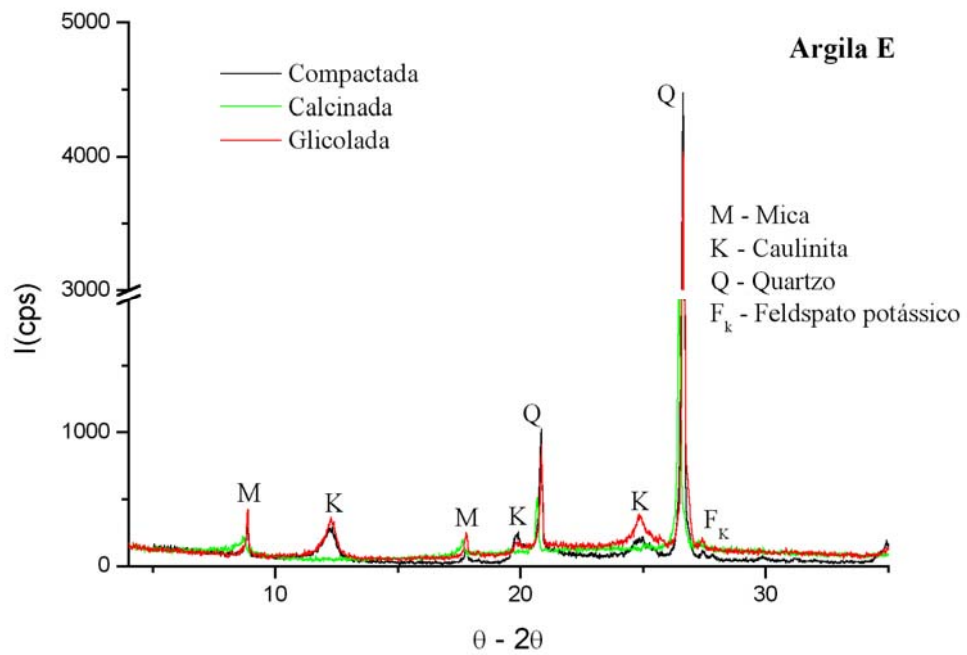


Figura 5.7 - Difratoograma de Raios-X da argila E.

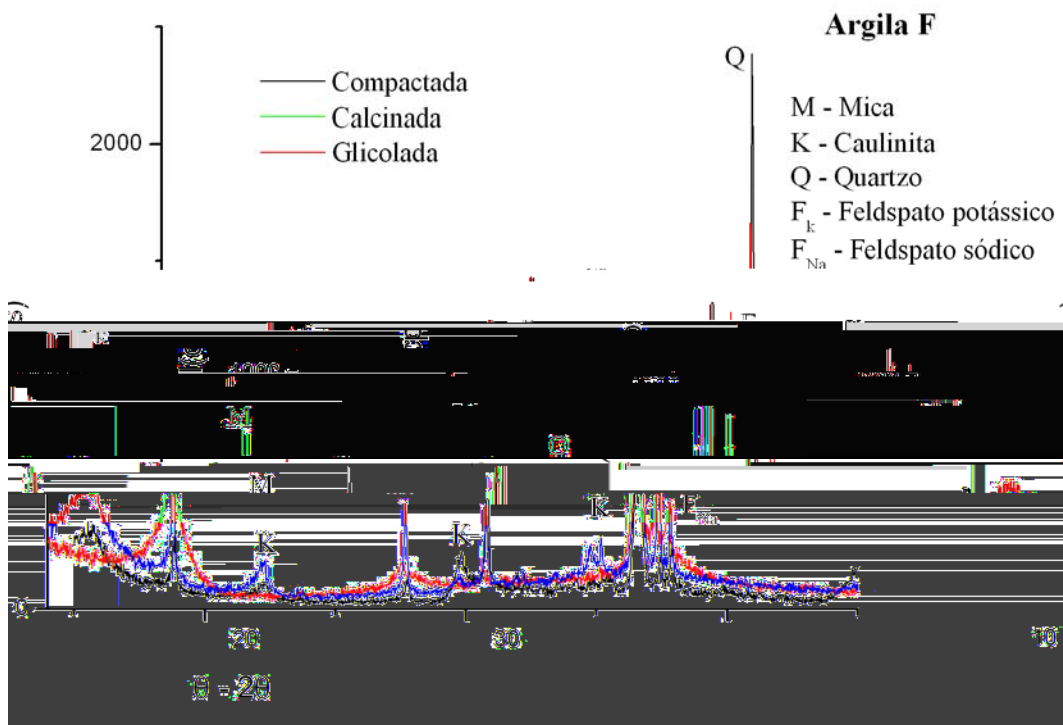


Figura 5.8 - Difratoograma de Raios-X da argila F.

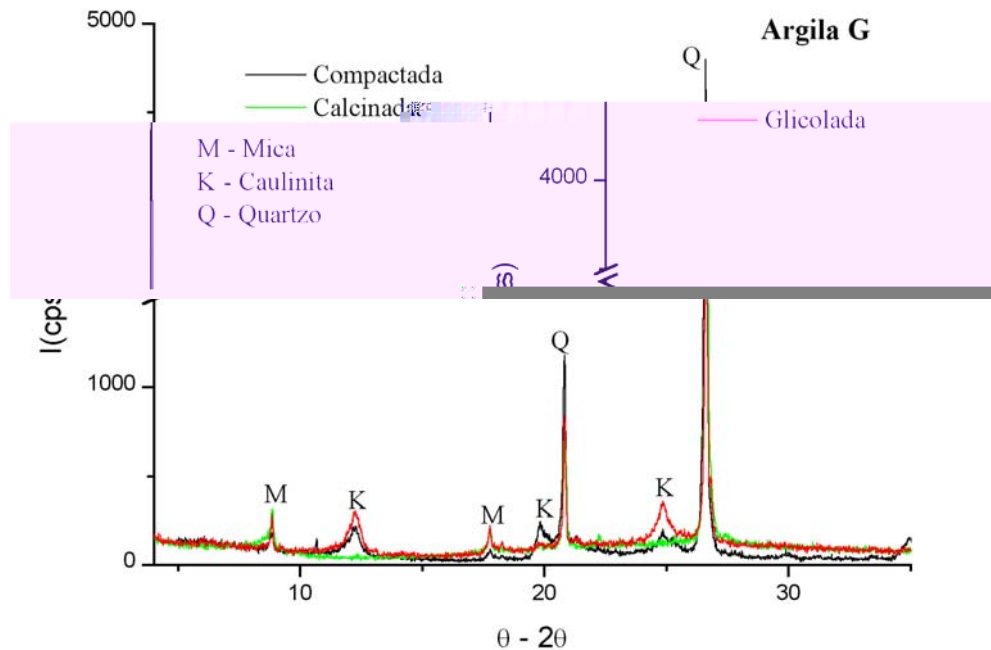


Figura 5.9 - Difratoograma de Raios-X da argila G.

As argilas A e G não apresentam linhas características da presença de feldspato, indicando que estas argilas devem apresentar menor caráter fundente. Por outro lado, nas argilas C, D e F é claramente identificada a presença de feldspatos, tanto sódico como potássico, sendo mais intenso para a argila F. Estas informações estão em conformidade com as observações feitas com base na análise química.

5.1.3 – Análise Racional

A combinação dos dados de difratometria de raios-X e análise química permitiram a construção de uma tabela onde são apresentados valores de análise mineralógica quantitativa. Esta análise é feita com base no teor de cada óxido presente no material e na composição estequiométrica de cada fase presente. Os resultados foram obtidos utilizando o método proposto por pesquisadores da Universidade Federal de Santa Catarina.

A tabela 5.2 resume as informações apresentadas até o momento, mostrando a composição das argilas estudadas em termos de argilominerais, quartzo livre e fundentes. Fica claro que as argilas C, D e F são as que devem apresentar o maior caráter fundente, enquanto as argilas A e G devem apresentar comportamento refratário. O diferencial fica sempre definido para a argila B que apresenta características bastante especiais.

TABELA 5.2 – Composição mineralógica quantitativa das argilas (%).

	Argilomineral	Quartzo	Feldspato	Outros*
Argila A	50,19	40,1	0	9,71
Argila B	61,71	10,02	0	28,27**
Argila C	46,09	39,4	14,51	0
Argila D	48,4	37,59	14	0,01
Argila E	49,34	43,81	6,85	0
Argila F	42,82	38,91	18,27	0
Argila G	45,39	45,6	0	9,01

*Em outros se incluem todos os demais componentes mineralógicos identificados por difração de raios-X.

** Dentre os quais 20,61% são de hematita.

Esta comparação pode ser apresentada de forma mais clara em um diagrama ternário (Figura 5.10) tendo como vértices as composições em argilominerais, quartzo livre e fundentes. A análise do diagrama mostra de forma clara que a argila B é predominantemente composta por argilominerais. As argilas B, A e G são as que apresentam menor teor de feldspatos. Entretanto não se pode esquecer que a argila B apresenta elevado teor de ferro que também deve atuar como fundente. As argilas C, D e F apresentam teores de feldspatos elevado, sendo que a argila F apresenta a maior concentração.

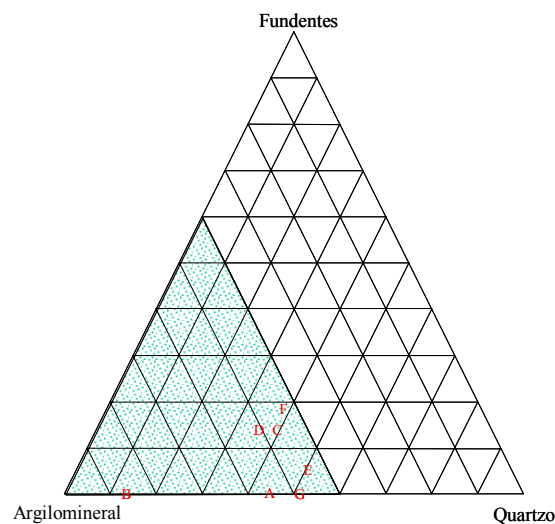


Figura 5.10 - Diagrama ternário do sistema Argila-Quartzo-Fundentes, para as argilas estudadas.

5.1.4 – Análise Térmica

Através de resultados provenientes da análise termogravimétrica apresentados na tabela 5.3, pudemos confirmar e complementar as informações obtidas até o momento. As curvas indicam que para todas as argilas são identificados três eventos associados à perda de massa durante o aquecimento no intervalo de 25°C a 600°C (considerando desprezíveis as perdas que ocorrem acima desta temperatura).

O primeiro deles, no intervalo entre 0°C e 200 °C, está associado à perda de umidade superficial. Entre 201°C e 450°C existe perda de massa, que em geral está associada à decomposição da matéria orgânica presente. Por último, entre 451°C e 600°C existe a perda de hidroxilas resultantes da decomposição dos argilominerais.

Tabela 5.3 – Perda de massa das argilas nos intervalos de temperatura indicados (% massa).

	0 a 200°	201 a 450°	451 a 600°
Argila A	2,7	1,27	4,38
Argila B	3,06	3,12	6,81
Argila C	1,81	2,68	2,82
Argila D	1,66	2,34	2,99
Argila E	2,3	2,47	3,58
Argila F	6,79	1,31	2,10
Argila G	2,57	3,03	3,01

Comparando os dados pode-se dizer que a argila B, novamente, apresenta comportamento diferenciado, com indícios de que esta apresenta maior perda de massa associada à presença de matéria orgânica, e também com maior perda associada à decomposição de argilominerais.

As argilas C e D, confirmando o que foi definido anteriormente, apresentam comportamento bastante semelhante, sugerindo que estas argilas podem ser substituídas entre si em qualquer processo sem que ocorram mudanças significativas. A argila F foi a que apresentou a menor perda de massa no intervalo entre 201°C e 450°C, o que leva a concluir que esta argila apresenta menor teor de matéria orgânica, podendo influir diretamente no seu comportamento plástico. Por sua vez, a argila G apresenta perda de massa associada à matéria orgânica semelhante ao observado para a argila B.

5.1.5 Curva de Gresificação

Complementando a análise do comportamento térmico das argilas, foi avaliado o comportamento durante a sinterização das peças obtidas por compactação uniaxial. Os resultados de absorção de água e retração linear estão representados nas figuras 5.11 a 5.13. Nesta representação, as argilas foram divididas em 3 grupos, com base na semelhança entre as argilas.

O primeiro grupo, formado pelas argilas A, E e G, com composições químicas próximas, mostra que as argilas E e G podem ser consideradas como semelhantes, do ponto de vista comportamento de sinterização, enquanto a argila A apresenta comportamento ligeiramente diferenciado, mas com taxa de redução da absorção de água iguais. Esta mesma argila G foi a que apresentou maior retração durante a sinterização, entretanto foi a que apresentou menor absorção de água inicial, a 900°C.

O segundo “grupo” foi definido pela argila B, que da mesma forma que não encontrou similaridade com propriedades de outras argilas com base na análise da composição química, também não encontrou semelhança com outras argilas em termos de comportamento de sinterização. Esta argila apresentou elevada retração durante o tratamento térmico, o que praticamente inviabiliza seu uso como matéria-prima independente na confecção de corpos cerâmicos, e apesar de seu elevado teor de ferro, não traz grandes benefícios no processo de sinterização, como os obtidos na presença de feldspatos.

O terceiro grupo definido pelas argilas C, D e F, mostra que a argila F é a única que apresenta um caráter fundente um pouco mais acentuado, atingindo absorção de água próximo a zero em temperaturas da ordem de 1200°C. As argilas C e D apresentam comportamento intermediário, enquanto as demais se mostram como materiais com baixa sinterabilidade, apresentando absorção de água final da ordem de 10%.

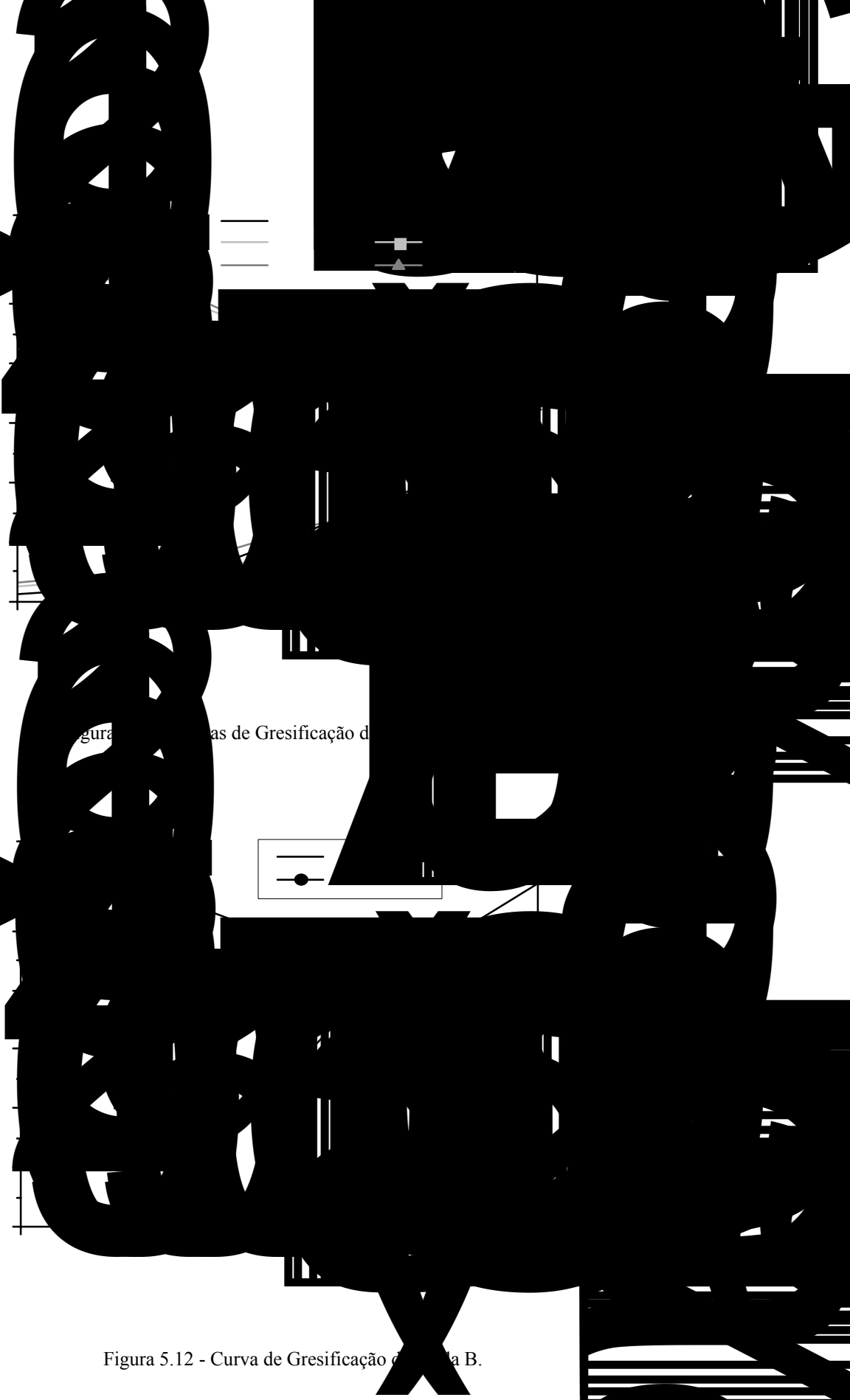


Figura 5.12 - Curva de Gresificação de Material B.

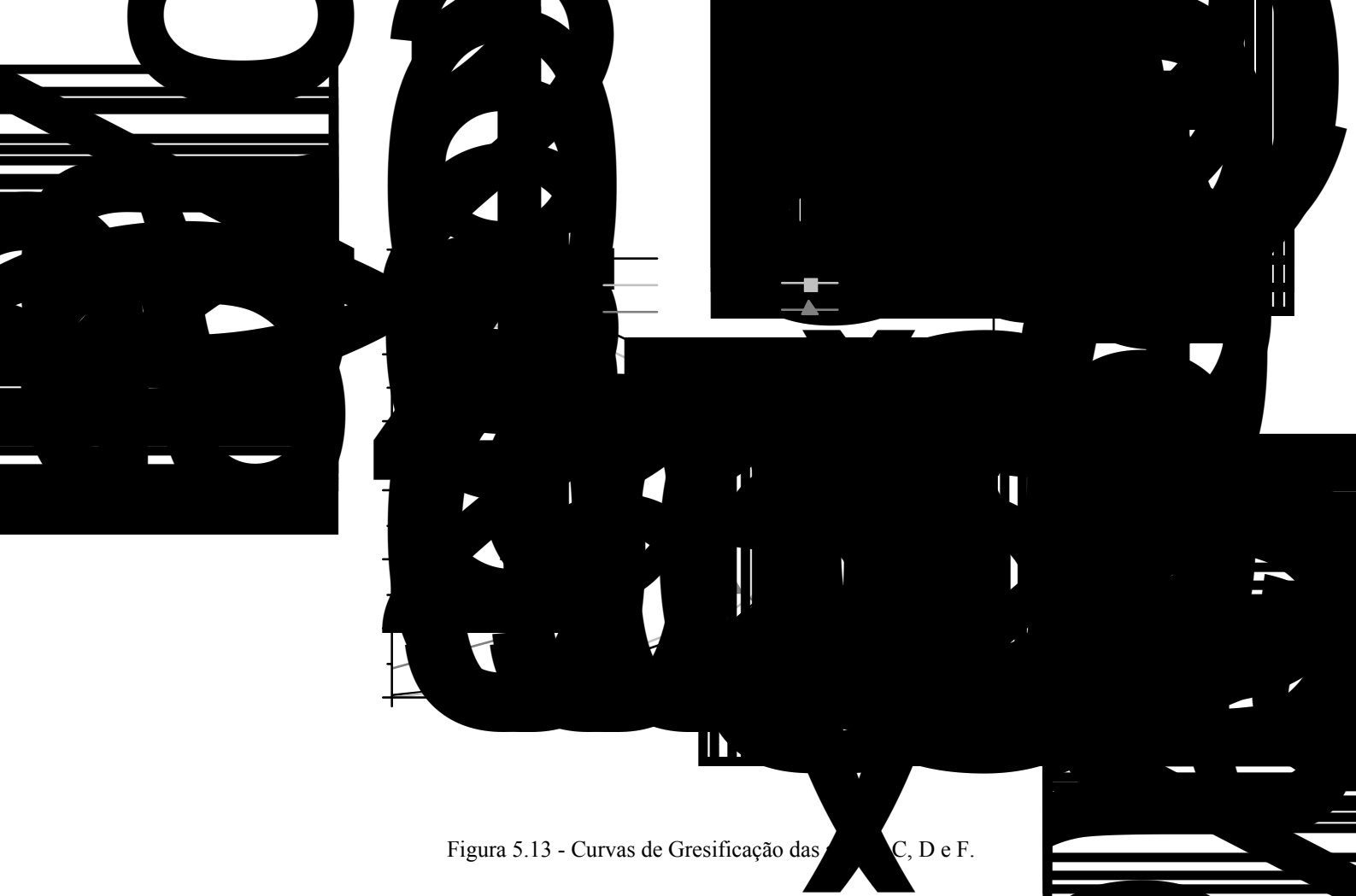


Figura 5.13 - Curvas de Gresificação das amostras C, D e F.

5.1.6 – Análise de Distribuição Granulométrica

A curva de distribuição granulométrica (Figura 5.14), é citada por vários autores como critério para definir a quantidade de argilominerais presentes em uma argila, visto que quanto maior o teor de finos, ou seja, quanto maior a concentração de partículas abaixo de $1\ \mu\text{m}$, maior a concentração de argilominerais.

Aqui a metodologia foi testada, entretanto os valores numéricos obtidos foram definidos como sendo fortemente influenciados por variáveis experimentais como equipamento utilizado e procedimento experimental desenvolvido pelos laboratórios.

Assim, neste trabalho os resultados foram apresentados apenas com caráter qualitativo, mostrando efetivamente que existem diferenças na fração grosseira presente nas diversas argilas consideradas no estudo.

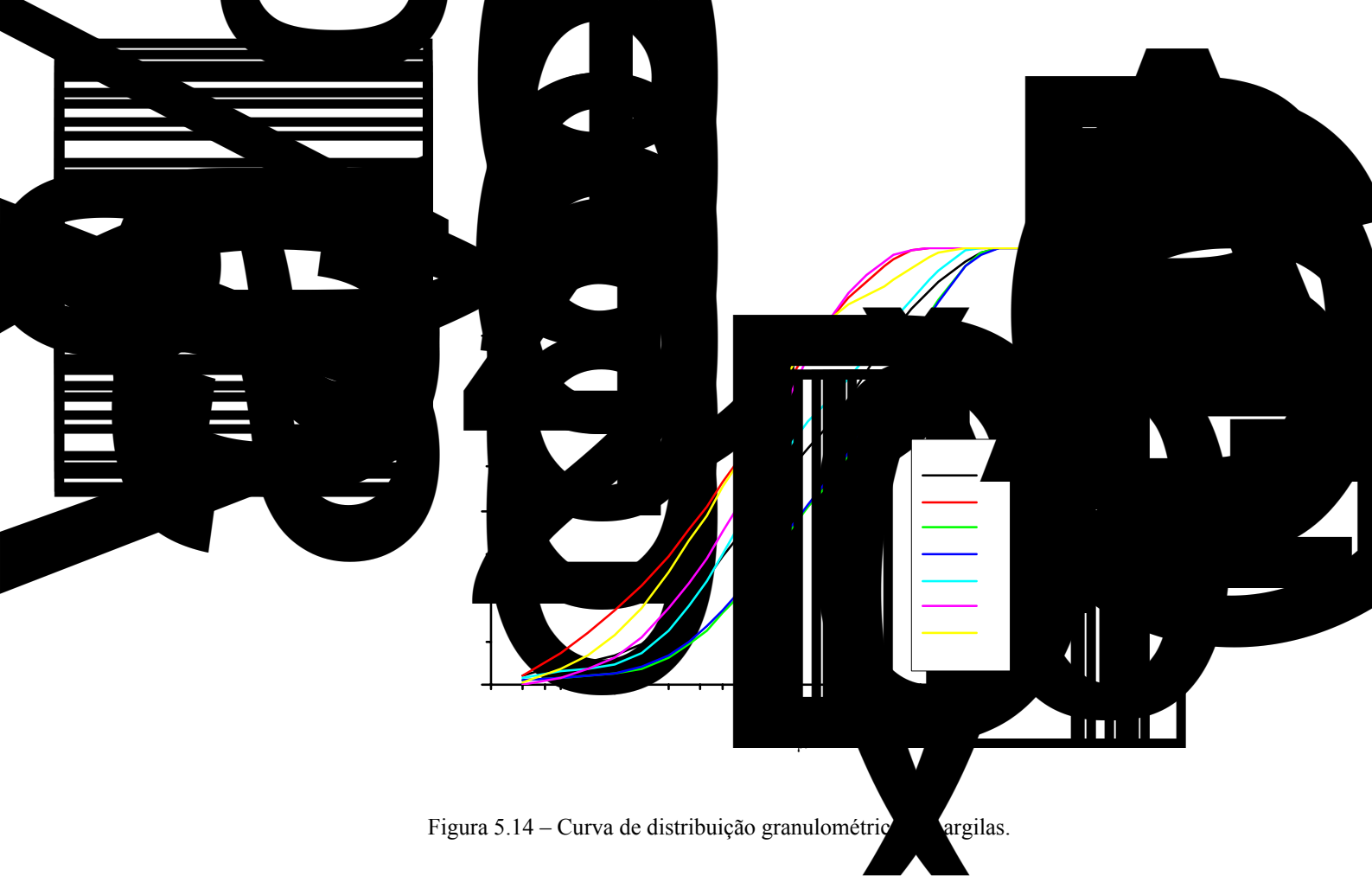


Figura 5.14 – Curva de distribuição granulométrica das argilas.

5.1.7 – Seleção de argilas para estudo de misturas

Todos os resultados obtidos mostraram que as argilas são predominantemente caulínicas, com presença de illita. A composição química e mineralógica mostrou que existem algumas argilas em que a presença de fundentes é verificada enquanto outras não. Em relação à presença de matéria orgânica existem grandes semelhanças entre as argilas. Por fim a curva de gresificação mostrou que os resultados das análises racional e térmica trazem informações que afirmam e justificam a construção destas curvas como ferramenta útil na seleção de matérias-primas para a formulação de massas cerâmicas.

Assim, com base na análise dos resultados obtidos até o momento foram selecionadas para a continuidade do estudo, as argilas B, como fonte de argilomineral; a argila F, como fonte de feldspatos, ou fundentes; e a argila G como fonte de quartzo.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

Como foi dito anteriormente, as argilas selecionadas foram as argilas B, F e G, por representarem cada subgrupo com propriedades distintas. A argila B foi escolhida como fonte de ferro e argilominerais, a argila F fonte de feldspatos e a argila G como fonte de quartzo. As misturas foram realizadas nas proporções anteriormente descritas no item 4.2, seguindo o delineamento de misturas através de um arranjo simplex-centróide aumentado.

Para evitar a sobreposição dos resultados obtidos na caracterização das argilas, optou-se por uma caracterização mais simplificada das misturas, resultando em ensaios de análise térmica (TG/DTA), curva de gresificação e resistência mecânica.

O uso de técnicas que aplicam a lei da aditividade para prever o comportamento de misturas foi utilizado por alguns autores como Silva em 2001, e tem validade certa em misturas de argilas para alguns parâmetros, como composição química e mineralógica, mas nem sempre podem ser consideradas no caso de propriedades tecnológicas como retração térmica e densidade, principalmente quando ocorrem interações entre componentes da mistura.

As tabelas 5.4 e 5.5 apresentam as composições químicas e mineralógicas das misturas, determinadas pela proporção de cada matéria-prima. A análise química e mineralógica das misturas não foi realizada em laboratório, sendo assumida como verdadeira a lei de aditividade, visto que anteriormente ao tratamento térmico não existem interações entre as matérias-primas que possam causar alterações de composição ou de fases.

Com base nos dados de fases mineralógicas presentes nas misturas, foi construído um diagrama ternário, com vértices correspondendo a fundentes, argilominerais e quartzo. Como deveria ser, todas as composições estão situadas dentro da área definida pelo triângulo de vértices dados pelas composições das argilas originais, ou seja, as composições M1, M2 e M3. Entretanto foi possível observar, comparando com a figura 5.10, que uma maior dispersão na distribuição das composições foi possível, se comparado com as matérias-primas originais, o que mostra uma das grandes vantagens de se trabalhar com misturas ao invés de utilizar matérias-primas individualmente.

Tabela 5.4 - Composição química das misturas.

Misturas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	PF
M1	40,5	25,8	19,6	0,1	0,1	0,4	0,1	1,4	0,2	0,0	12,0
M2	62,4	17,8	6,8	0,4	0,7	2,8	0,2	1,0	1,4	0,1	6,5
M3	66,6	17,8	5,4	0,1	0,1	1,1	0,0	1,1	0,3	0,0	7,3
M4	51,5	21,8	13,2	0,2	0,4	1,6	0,2	1,2	0,8	0,1	9,3
M5	53,6	21,8	12,5	0,1	0,1	0,8	0,1	1,3	0,3	0,0	9,7
M6	64,5	17,8	6,1	0,3	0,4	1,9	0,1	1,1	0,9	0,1	6,9
M7	55,9	20,3	10,5	0,2	0,3	1,4	0,1	1,2	0,7	0,1	8,5
M8	48,5	23,1	15,1	0,1	0,2	0,9	0,1	1,3	0,4	0,0	10,3
M9	59,5	19,1	8,7	0,3	0,5	2,1	0,2	1,1	1,0	0,1	7,6
M10	61,6	19,1	8,0	0,2	0,2	1,3	0,1	1,1	0,5	0,0	8,0

Tabela 5.5 - Composição mineralógica das misturas.

Misturas	Argilomineral	Quartzo	Feldspato	Outros*
M1	61,7	10,0	0,0	28,3
M2	42,8	38,9	18,3	0,0
M3	45,4	45,6	0,0	9,0
M4	52,3	24,5	9,1	14,1
M5	53,6	27,8	0,0	18,6
M6	44,1	42,3	9,1	4,5
M7	50,0	31,5	6,1	12,4
M8	55,8	20,8	3,0	20,3
M9	46,4	35,2	12,2	6,2
M10	47,7	38,6	3,0	10,7

*Em outros se incluem todos os demais componentes mineralógicos identificados por difração de raios-X.

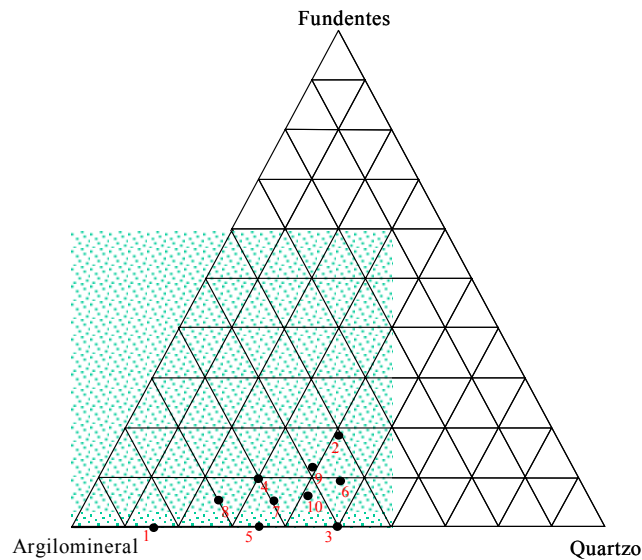


Figura 5.15 – Diagrama ternário do sistema Argila - Quartzo - Fundentes, para as misturas estudadas.

5.2.1 Análise Térmica

Os resultados da análise termogravimétrica, apresentados na tabela 5.6, indicam que assim como para as argilas, para todas as misturas são identificados três eventos associados à perda de massa durante o aquecimento no intervalo de 25°C a 600°C (considerando-se desprezíveis as perdas de massa que ocorrem acima desta temperatura).

O primeiro deles, no intervalo entre 0°C e 200°C, está associado à perda de umidade superficial. Entre 201°C e 450°C existe perda de massa, associada à decomposição da matéria orgânica presente. E entre 451°C e 600°C existe a perda de hidroxilas resultantes da decomposição dos argilominerais.

Na mesma tabela são apresentados os resultados estimados com base na lei da aditividade. Pode-se observar que apenas os valores de perda de massa associadas à perda de umidade superficial apresentam diferenças significativas entre os valores experimentalmente determinados e os valores estimados. Esta umidade pode estar associada não só a características das matérias-primas, mas também a condições de armazenamento. Quanto às perdas de massa associadas à decomposição da matéria orgânica e dos argilominerais, os valores são bastante semelhantes, indicando que pode ser analisada como se fossem aditivas, apesar de que as composições são diferenciadas.

Tabela 5.6 – Perda de massa das misturas nos intervalos de temperatura indicados (%).

Misturas	Valores Experimentais			Valores estimados		
	0 a 200°	201 a 450°	451 a 600°	0 a 200°	201 a 450°	451 a 600°
M1	3,06	3,12	6,81	3,06	3,12	6,81
M2	6,79	1,31	2,10	6,79	1,31	2,10
M3	2,57	3,03	3,01	2,57	3,03	3,01
M4	5,86	2,31	4,24	4,93	2,22	4,46
M5	4,57	3,16	4,67	2,82	3,08	4,91
M6	4,94	2,38	2,54	4,68	2,17	2,56
M7	5,48	1,78	4,65	4,14	2,49	3,97
M8	4,63	2,71	4,91	3,60	2,80	5,39
M9	5,89	2,28	3,02	5,47	1,90	3,04
M10	3,94	2,71	3,30	3,36	2,76	3,49

Comparando os dados pode-se dizer que a composição M1, por se tratar da argila B pura, apresenta maior perda de massa associada à presença de matéria orgânica, e também maior perda associada à decomposição de argilominerais.

5.2.2 Curva de Gresificação

Complementando a análise do comportamento térmico das misturas, foi avaliado o comportamento durante a sinterização das peças obtidas por compactação uniaxial. Os resultados de absorção de água e retração linear estão representados nas figuras 5.16 e 5.17, e mostram que a composição M2 é a única que apresenta um caráter fundente mais acentuado, atingindo absorção de água próximo a zero em temperaturas da ordem de 1200°C.

A composição M4 apresentou comportamento intermediário, enquanto as demais se mostram como materiais com baixa sinterabilidade, apresentando absorção de água final da ordem de 10%.

A tentativa de considerar as propriedades avaliadas como propriedades que seguem a lei da a700008ode

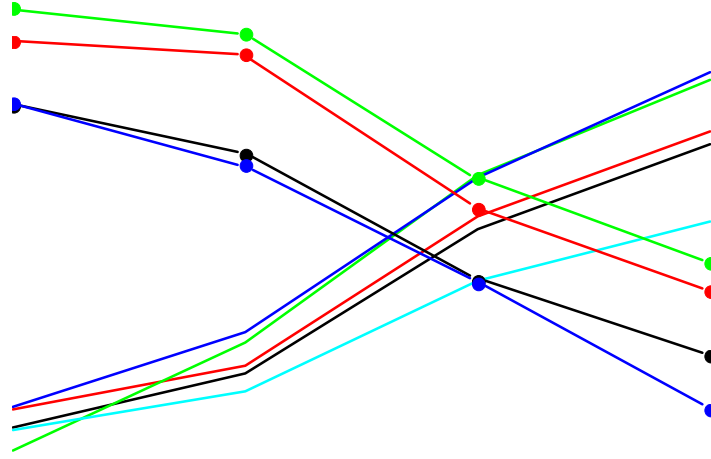
contraditórios quando comparados com os resultados propostos por SILVA (2001), indicando também que a aplicabilidade da metodologia depende de caso para caso, não podendo ser assumido como regra.

O uso dos valores de densidade aparente mostrou-se pouco significativo do ponto de vista da definição da qualidade da mistura. Seu valor reflete uma combinação de parâmetros que incluem a densidade e a quantidade de cada matéria-prima utilizada nas misturas; as transformações ocorridas durante o aquecimento do material e o comportamento de densificação da peça.

Os valores de retração linear, apresentados nas figuras 5.16 e 5.17, mostram que o aumento da temperatura resultou em uma variação significativa em todas as composições, menos para a composição M2. Para a composição a temperatura máxima de 1000°C é suficiente para que a peça em decréscimo de volume exce gerado inicialmente com a composição de materiais fundent



Figura 5.16 - Curva de gresificação das misturas M1 a M5.



Para a construção deste modelo foi utilizado grau de significância de 3%, sendo que os valores X_1 , X_2 e X_3 , correspondem aos teores de argila B, argila F e argila G, respectivamente. Como ponto de referência foi considerada a composição contendo 33,3% de cada uma das três argilas. Os cálculos foram realizados apenas para a condição de sinterização de 1000°C, por ser a temperatura que mais se aproxima das condições convencionalmente encontradas nas indústrias cerâmicas da região de Canelinha.

$$RL = 3,32x_1 + 4,11x_2 + 1,01x_3 - 4,51x_1x_2 - 0,71x_1x_3 - 2,89x_2x_3 \quad \text{eq. 5.1.}$$

$$AA = 18,98x_1 + 7,59x_2 + 16,12x_3 + 6,27x_1x_2 + 4,14x_1x_3 + 2,43x_2x_3 \quad \text{eq 5.2.}$$

Com base nos modelos matemáticos acima foram construídos os diagramas de valores previstos de absorção de água e retração linear onde pode ser verificada a influência de cada uma das três matérias-primas consideradas. Os resultados mostram que a adição da argila F resultará sempre no aumento da retração linear e na redução da absorção de água, o que é facilmente explicado pela presença de materiais fundentes na forma de feldspatos. Por sua vez, o aumento da quantidade de argila G, pouco interfere na absorção de água, entretanto reduz a retração durante a sinterização, o que pode ser positivo visto que elevados valores de retração linear podem dificultar o controle dimensional das peças. Por fim, a utilização da argila B resulta em aumento da absorção de água e da retração linear, o que em princípio pode ser controverso, mas é justificado pelo processo de sinterização não envolver a eliminação de porosidade aberta.

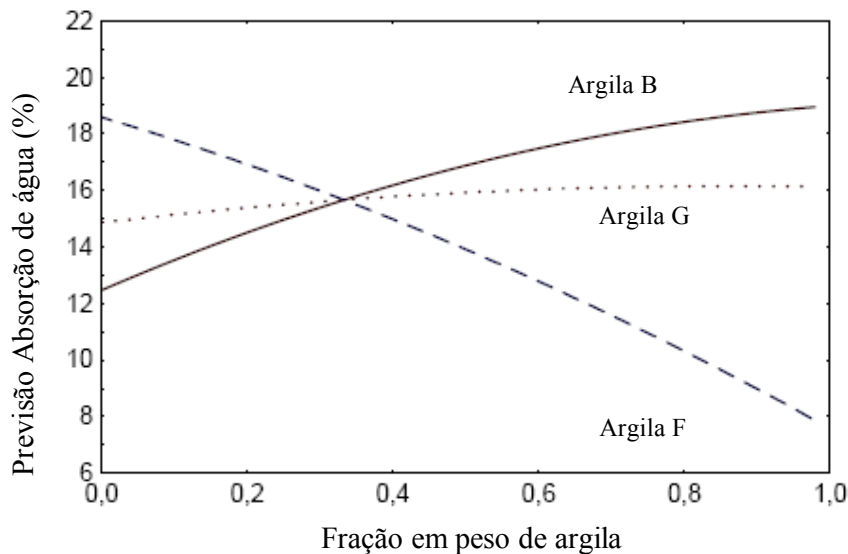


Figura 5.18 – Diagrama de valores previstos de absorção de água.

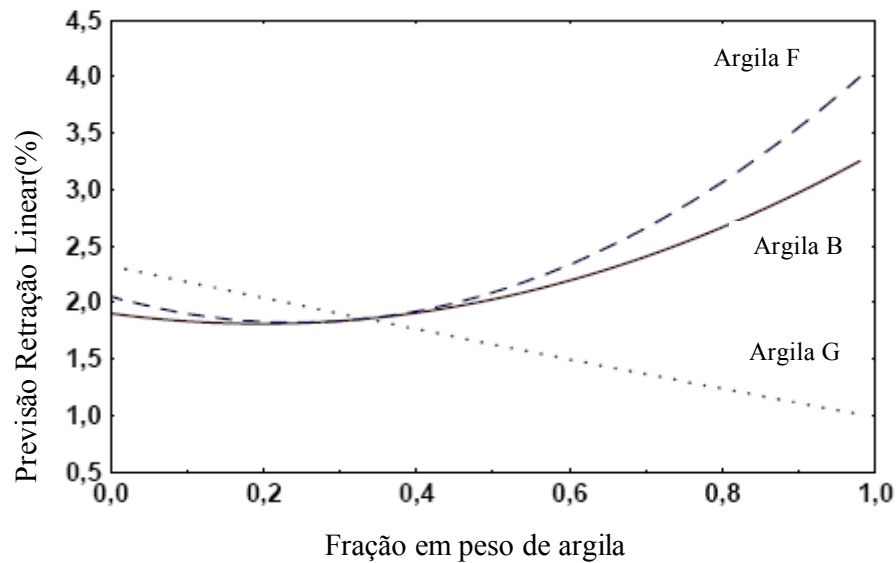


Figura 5.19 – Diagrama de valores previstos de retração linear.

5.2.3 – Resistência Mecânica

Uma das principais propriedades que é avaliada na produção de componentes cerâmicos, e que em muitos casos é utilizada como critério qualitativo para a classificação do produto é a resistência mecânica, que é determinada freqüentemente através de ensaios de flexão. De forma geral a qualidade do produto está associada ao valor da resistência à fratura e também a repetibilidade dos resultados obtidos.

Em relação a valores, a resistência à fratura em materiais cerâmicos sofre influência de parâmetros como método experimental utilizado e dimensões dos corpos-de-prova. Neste caso como o objetivo é a comparação dos valores de resistência à fratura das 10 diferentes composições fixou-se o tipo de ensaio, flexão em 3 pontos, e as dimensões do corpo de prova. Desta forma deve-se considerar que os valores obtidos não podem ser considerados válidos para componentes de dimensões maiores e formatos diferenciados.

Em relação a repetibilidade tomou-se o cuidado de realizar o ensaio utilizando 25 corpos-de-prova para cada mistura, sendo a informação apresentada através do módulo de Weibull. Toda a série de experimentos foi realizada em duas séries também chamadas replicações.

Os resultados determinados para a resistência mecânica dos corpos de prova, das 10 misturas, sinterizadas a 1000°C e 1200°C estão apresentados nas figuras 5.20 e 5.21. Por sua vez, a tabela 5.7 apresenta os valores de módulo de Weibull para todas as misturas.

Comparando os valores de resistência mecânica dos componentes sinterizados a 1000°C com os obtidos para os sinterizados a 1200°C, observa-se que para todos os casos existe aumento significativo da resistência à fratura. Este efeito confirma a idéia de que o baixo desempenho de muitos componentes de cerâmica estrutural está associado à temperatura relativamente baixa de sinterização.

Nas figuras são apresentados valores obtidos em duas repetições do procedimento de ensaio, sendo que existem variações significativas nos valores médios obtidos para cada repetição, além da dispersão natural dos resultados dentro de uma única repetição.

Outro ponto importante a ser destacado na análise destes resultados é que um melhor comportamento mecânico da mistura sinterizada a 1000°C não necessariamente significa melhor comportamento da mesma mistura sinterizada a 1200°C.

Uma análise superficial, com base nestes dois diagramas permitiria dizer apenas que a mistura M2, constituída apenas pela argila F, é a que apresenta maior resistência à fratura quando sinterizada a 1000°C, entretanto esta mistura também apresenta a maior

dispersão dos resultados obtidos em repetições e dentro da mesma amostra. Portanto, a escolha seria o trabalho com misturas M6 ou M9.

Para a mistura sinterizada a 1200°C, as dispersões dos resultados são menores e a dispersão de resultados dentro de uma única amostra é menor.

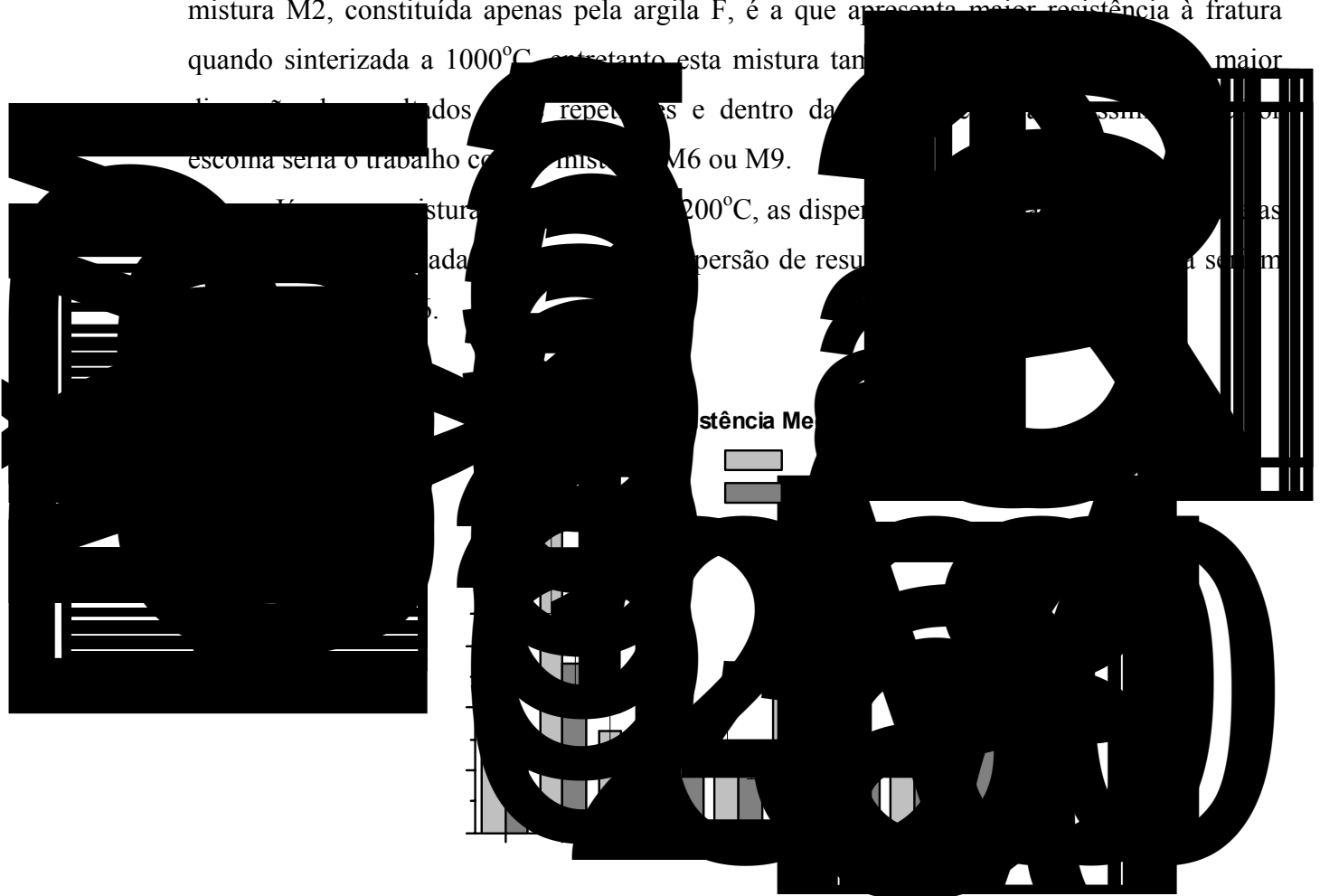


Figura 5.20 - Resistência mecânica média e desvio padrão das misturas 1000°C.



Figura 5.21 - Resistência mecânica média e desvio padrão das misturas 1200°C.

Os valores de módulo de Weibull, determinados para as misturas sinterizadas a 1000°C estão apresentados na tabela 5.7. Pode-se observar que estes valores variaram significativamente para as diferentes replicações, mostrando que a dispersão dos resultados não depende apenas das matérias-primas, mas também de todo o processo de preparação das misturas, do processo de conformação e sinterização.

Tabela 5.7 - Valores de módulo de Weibull para as replicações 1 e 2 para amostras sinterizadas a 1000°C

Replicação	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1	7,78	2,99	4,24	2,76	3,55	3,65	5,73	4,17	7,42	5,43
2	6,44	2,84	7,03	6,7	7,07	2,57	4,55	7,02	2,16	5

A apresentação dos resultados na forma como foi colocada permitiu a identificação das misturas que apresentaram maior resistência, maior repetibilidade e menor dispersão, mas da mesma forma que para os valores de densidade, não permitiu a identificação da influência de cada componente da mistura sobre o processo. Para uma análise mais segura e completa, se utilizou a análise dos valores com base no delineamento de misturas, através da representação da superfície de resposta. Neste procedimento a superfície de resposta é expressa na forma de uma função f através de uma equação polinomial (eq. 5.3, CORREIA, 2004).

$$f = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{eq. 5.3.}$$

onde: q = número de variáveis;
 X_i = fração molar de cada constituinte;
 β_i = Parâmetros constantes definidos pelo modelo estatístico.

Da mesma forma que para a retração linear, descrita no item 5.2.2, foi utilizado grau de significância de 3%, sendo que os valores X_1 , X_2 e X_3 , correspondem aos teores de argila B, argila F e argila G, respectivamente. Os cálculos foram realizados apenas para a condição de sinterização de 1000°C, por ser a temperatura que mais se aproxima das condições convencionalmente encontradas nas indústrias cerâmicas da região de Canelinha.

$$RL = 3,32x_1 + 4,11x_2 + 1,01x_3 - 4,51x_1x_2 - 0,71x_1x_3 - 2,89x_2x_3 \quad \text{eq. 5.4.}$$

$$RM = 6,91x_1 + 21,75x_2 + 8,7x_3 + 23,98x_1x_2 - 2,64x_1x_3 - 14,57x_2x_3 \quad \text{eq. 5.5.}$$

Com base nos modelos matemáticos acima foram construídos os diagramas correspondentes às superfícies de resposta para a resistência a fratura e retração linear, que estão apresentadas nas figuras 5.22 e 5.23, respectivamente.

Os resultados mostram que as composições com maior teor de argila F sempre serão aquelas que apresentarão maior resistência mecânica, e também maior retração de sinterização, o que pode estar diretamente associada a maior densificação.

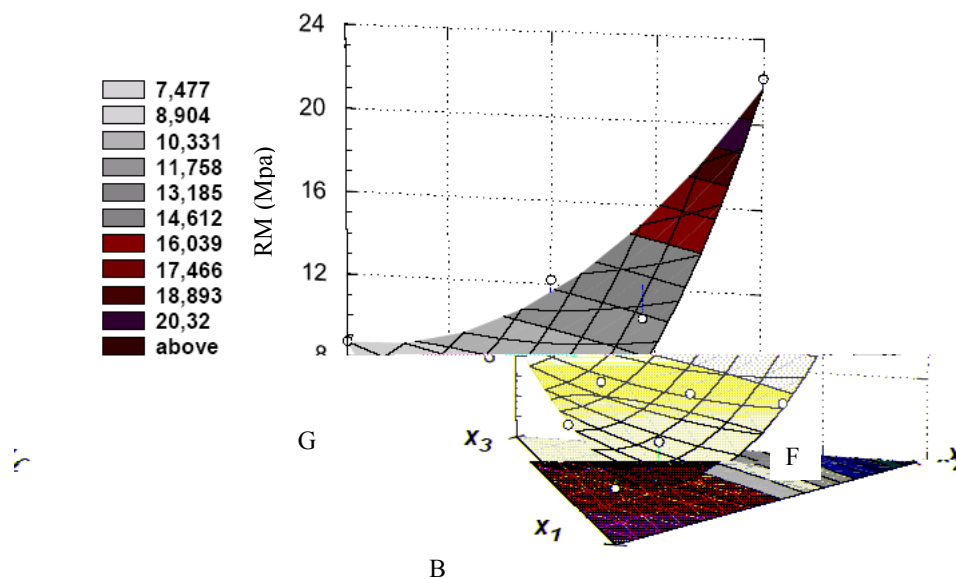


Figura 5.22 – Superfície de resposta para a Resistência à fratura (1000°C).

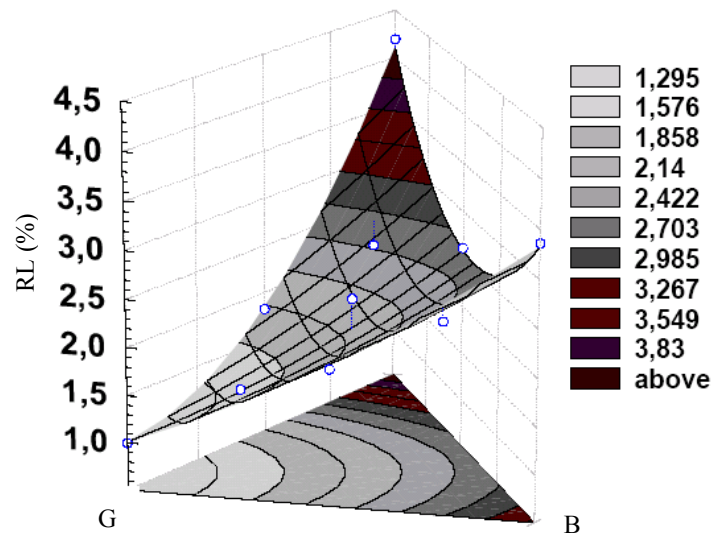


Figura 5.23 – Superfície de resposta para a Retração Linear (1000°C).

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

No presente capítulo são apresentadas as conclusões a partir dos resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa e também a sugestão de temas para trabalhos futuros. Ao término deste trabalho foi possível concluir que os objetivos inicialmente propostos foram alcançados.

6.1 - CONCLUSÕES

Na análise mineralógica quantitativa das argilas observou-se que apesar de todas as argilas serem predominantemente cauliníticas e ilíticas, mesmo assim houve uma variação significativa quanto à composição das diferentes amostras de argilas. Esta variação tornou viável o estudo de formulação de misturas, e indicam que podem ser obtidos produtos cerâmicos com propriedades otimizadas, visto que se torna possível a combinação dos benefícios de cada matéria-prima.

Por sua vez, a análise do comportamento térmico das argilas através da curva de gresificação demonstrou que a temperatura de sinterização de 1000°C garante a estabilidade dimensional das peças, apesar de não ser uma temperatura em que a sinterização das matérias-primas ou mesmo das misturas seja efetiva. Este efeito justifica a baixa resistência mecânica dos componentes cerâmicos produzidos nas olarias.

O uso de técnicas de delineamento de misturas favorece a definição da melhor condição de trabalho, entretanto a avaliação individual de cada formulação é fundamental para comparar os mecanismos envolvidos no processo. O uso da argila B, rica em argilominerais, aumenta os valores de retração linear e absorção de água das misturas. A argila F aumenta a retração linear e diminui a absorção de água devido ao elevado teor de fundentes, aumentando também os valores da resistência mecânica. Já a argila G, rica em quartzo, diminui a retração linear, enquanto mantém constantes os valores de absorção de água.

Para as misturas sinterizadas a 1200°C, a retração linear é de no máximo 10% e a absorção de água varia de 0 a 12%, o que inviabiliza a utilização de pelo menos 5 das 10 misturas formuladas. No entanto, a temperatura de sinterização utilizada pela indústria de uma maneira geral não ultrapassa os 1000°C, e nesta temperatura os dados de retração linear não chegam a 4% (inferior a 12%) e a absorção de água varia de 8 a 20% (devem estar entre 8 e 25%), viabilizando o uso de todas as misturas estudadas.

O comportamento térmico das argilas, analisado através de análise termogravimétrica, para as temperaturas estudadas pode ser considerado como uma propriedade aditiva, pois os dados estimados e os dados obtidos experimentalmente para as misturas são bastante semelhantes. Em temperaturas mais baixas (que correspondem à perda de umidade superficial) os valores para algumas misturas apresentaram diferenças significativas que podem ser explicadas pelas condições de armazenamento. No entanto, em temperaturas mais elevadas, onde ocorre a decomposição da matéria orgânica e dos argilominerais, os valores se aproximam bastante, mostrando que a interação entre as matérias-primas não altera de forma significativa as transformações que ocorrem no material.

O estudo de formulação realmente permitiu a obtenção de massas cerâmicas com características diferentes, principalmente com relação à resistência mecânica, onde os valores apresentaram variações significativas nos valores médios obtidos para cada repetição, além da dispersão natural dos resultados dentro da mesma repetição.

Na sinterização a 1000°C, que é a condição que mais se aproxima das convencionalmente encontradas nas indústrias cerâmicas da região de Canelinha, as misturas que apresentaram melhores resultados de resistência mecânica foram: M9 (66,67% de argila F); e M6 (50% de argila F). Apesar da grande dispersão dos resultados (devido às matérias-primas, o processo de preparação das misturas, o processo de conformação e sinterização), ainda assim, estes dados confirmam os resultados obtidos a partir dos modelos matemáticos, que mostraram que as composições com maior teor de argila F sempre apresentariam maior resistência mecânica.

6.2 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de aprofundar ou dar continuidade a alguns aspectos não abordados ou citados de forma superficial no presente trabalho de pesquisa sugerimos alguns temas para trabalhos futuros.

- Produzir corpos-de-prova utilizando o método de conformação por extrusão;
- Formular misturas a partir dos dados de análise granulométrica;
- Estudar o comportamento em condições de fábrica das misturas que apresentaram melhores resultados de resistência mecânica;
- Utilizar os modelos matemáticos para estimar o comportamento de outras misturas não utilizadas para a construção do modelo, com o objetivo de validar o mesmo.

et al

et al

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)