

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

**APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO DE
EXPERIMENTOS PARA FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS
PARA TELHAS**

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ROSE MEIRE PENHA REVOREDO DE MACEDO

Orientadores:

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Natal, maio de 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO DE
EXPERIMENTOS PARA FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS
PARA TELHAS**

ROSE MEIRE PENHA REVOREDO DE MACEDO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadores:

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Maio de 2007
Natal-RN

*Dedico este trabalho
aos homens da minha vida, meu esposo Harim e
meus filhos Harim Júnior, Hudson e Gabriel.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por ter permitido a oportunidade de passar por este processo engrandecedor;

À minha família que sempre me apoiou e incentivou. Em especial ao meu esposo, Harim R. de Macêdo, pelo amor e companheirismo, que muito me encorajou em todos os momentos desta caminhada;

Aos meus filhos, Harim Júnior, Hudson e Gabriel pelo amor e compreensão;

Aos meus orientadores, professor Rubens Maribondo do Nascimento e professor Marcus Antônio de Freitas Melo pela cordialidade, atenção e carinho, que permitiram encontrar neste trabalho, ensinamentos técnicos elucidativos, amizade sincera e exemplo de amor ao trabalho;

À professora Carla Vivacqua, Allan Robert e Raphael pela colaboração no desenvolvimento do trabalho experimental;

Ao companheiro de estudos, Ricardo Dutra, cuja troca de informações foi de fundamental importância no enriquecimento deste trabalho;

Aos colegas do Laboratório de Materiais: Ricardo, Márcio, José Carlos, Olavo, Gilberto, Adriano, Jaquelígia, Pedro, Formiga, Rosa, Júlio, Luciano, Ulisses e Alessandra pela compreensão, apoio e companheirismo demonstrados durante o tempo de convívio;

Aos funcionários e estagiários dos Laboratórios da UFRN, que com muito carinho foram importantes ao desenvolvimento deste trabalho.

A todos, que direta ou indiretamente, contribuíram na concretização deste sonho;

Aos proprietários das indústrias cerâmicas, que muito gentilmente forneceram matéria-prima para o desenvolvimento desta pesquisa;

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – CERÂMICA	3
2.1. Cerâmica vermelha.....	3
2.1.1. Matérias-primas.....	3
2.1.2. Argilas.....	4
2.1.3. Composição mineralógica.....	7
2.1.3.1. Minerias do grupo caulinita.....	8
2.1.3.2. Minerais do grupo montmorilonita.....	9
2.1.3.3. Minerais do grupo illita-mica moscovita.....	10
2.1.3.4. Minerais do grupo alumínio hidratados.....	11
2.1.4. Composição química.....	14
2.1.5. Composição de fases.....	17
2.1.6. Granulometria.....	18
2.2. TELHAS.....	19
2.2.1. Classificação.....	20
2.2.1.1. Capa e Canal.....	20
2.2.1.2. Francesa ou Marselhesa.....	21
2.2.1.3. Romana.....	21
2.2.1.4. Outros tipos.....	21
2.2.2. Normas vigentes.....	22
2.2.3. Processo produtivo.....	24
2.2.3.1. Extração da argila.....	24
2.2.3.2. Preparação da matéria-prima.....	26
2.2.3.3. Produção das peças.....	27
2.2.3.4. Secagem e queima.....	27
2.2.3.5. Outras etapas.....	29
2.2.3.6. Variações no processo produtivo.....	29
2.2.4. Requisitos de desempenho.....	30
2.2.4.1. Dimensões e características geométricas.....	30
2.2.4.2. Resistência à flexão.....	30
2.2.4.3. Absorção d' água.....	30
2.2.4.4. Impermeabilidade.....	31
2.2.4.5. Peso e massa específica.....	31
2.2.4.6. Liquidez e Plasticidade (Limites de Atterberg)	32
2.2.4.7. Cor.....	33
2.2.4.8. Porosidade.....	34
2.2.5. Defeitos.....	34
2.2.5.1. Grânulos de calcário.....	34
2.2.5.2. Lascas e bolhas superficiais.....	35
2.2.5.3. Coração negro.....	35

2.2.5.4. Empenamentos.....	36
2.2.5.5. Trincas.....	36
CAPÍTULO 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1. SELEÇÃO DO PLANEJAMENTO.....	38
3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	38
3.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
3.3.1. Planejamento fatorial.....	40
3.3.2. Projetos de experimentos com misturas.....	41
3.4. EXPERIMENTOS COM PONTO CENTRAL.....	44
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1. SELEÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	46
4.2. IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA.....	48
4.3. ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	50
4.3.1. Ensaio de conformidade das telhas cerâmicas.....	50
4.3.1.1. Análise da forma e dimensão.....	50
4.3.1.2. Absorção de água.....	51
4.3.1.3. Impermeabilidade.....	52
4.3.1.4. Resistência à flexão.....	52
4.3.2. Matéria-prima.....	53
4.3.2.1. Secagem e Moagem.....	54
4.3.2.2. Formulação e Compactação.....	54
4.3.2.2.1. Planejamento.....	54
4.4. ETAPAS DA FORMULAÇÃO DAS MASSAS.....	59
4.4.1. Moagem.....	59
4.4.2. Compactação.....	60
4.5. ENSAIOS PARA OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES DE RESPOSTA.....	60
4.5.1. Retração linear (RL).....	60
4.5.2. Absorção de água (AA).....	61
4.5.3. Módulo de ruptura à flexão (RF).....	61
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1. AVALIAÇÃO DE CONFORMIDADE DE TELHAS PRODUZIDAS NO RN.....	62
5.1.1. Inspeção visual.....	62
5.1.2. Forma e dimensões.....	63
5.1.3. Absorção de água.....	64
5.1.4. Impermeabilidade.....	65
5.1.5. Módulo de ruptura à flexão.....	65
5.2. ENSAIOS COM MATÉRIA-PRIMA.....	66
5.2.1. Índice de plasticidade.....	66
5.2.2. Análise química por Fluorescência de Raio-X (FRX)	68
5.2.3. Difração de Raio X (DRX)	69
5.2.4. Análise Termogravimétrica e Diferencial.....	73
5.3. FORMULAÇÃO.....	77
5.4. PROPRIEDADES.....	77

5.4.1. Retração linear (RL).....	78
5.4.2. Absorção de água (AA).....	80
5.4.3. Resistência à flexão (RF).....	81
5.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TAXA DE QUEIMA NAS PROPRIE- DADES FÍSICO-MECÂNICAS.....	83
5.5.1. Formulação A.....	83
5.5.2. Formulação U.....	85
5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	86
5.7. AVALIAÇÃO DO MODELO DAS RESPOSTAS.....	87
5.7.1. Análises individuais.....	87
5.7.2. Validação dos modelos.....	89
5.7.3. Análises conjuntas.....	90
5.8. EXPERIMENTOS CONFIRMATÓRIOS.....	92
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina dos argilominerais.....	14
Figura 2.2 – Diagrama granulométrico de Winkler.....	19
Figura 2.3 – Tipos de telhas.....	22
Figura 2.4 – Fluxograma do processo produtivo da telha.....	24
Figura 2.5 – Etapas de extração da argila.....	25
Figura 2.6 – Etapas de preparação da matéria-prima.....	26
Figura 2.7 – Diagrama de funcionamento do Aparelho de Casagrande.....	32
Figura 3.1 – Espaço fatorial “simplex” para uma mistura com três componentes.....	42
Figura 3.2 – Espaço fatorial “simplex” para uma mistura com quatro componentes..	43
Figura 3.3 – Representação cartesiana do espaço experimental de uma mistura com três componentes.....	43
Figura 3.4 – Sistemas de coordenadas “simplex” para três componentes.....	43
Figura 3.5 – Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta.....	45
Figura 4.1 – Áreas de potenciais minerais para materiais cerâmicos do Rio Grande do Norte.....	47
Figura 4.2 – Fluxograma da avaliação do grau de conformidade.....	48
Figura 4.3 – Fluxograma do desenvolvimento experimental.....	49
Figura 4.4 – Ensaio de dimensão de telha cerâmica.....	50
Figura 4.5 – Autoclave utilizado no ensaio de absorção de água.....	51
Figura 4.6 – Ensaio de impermeabilidade de telha cerâmica.....	52
Figura 4.7 – Flexímetro utilizado em ensaio de resistência à flexão de telha cerâmica...	53
Figura 4.8 – Representação do plano fatorial utilizado com a presença de ponto central	55
Figura 4.9 – Região restrita do tetraedro que corresponde a todos os pontos da mistura.	56
Figura 4.10 – Combinação do plano fatorial com as formulações da mistura.....	56
Figura 4.11 – Corpo-de-prova prensado.....	58
Figura 5.1 – Defeitos visuais de telhas cerâmicas.....	62
Figura 5.2 – Gráficos da análise granulométrica.....	67
Figura 5.3 – Difratoograma da argila X1.....	69
Figura 5.4 – Difratoograma da argila X2.....	69
Figura 5.5 – Difratoograma da argila X3.....	70
Figura 5.6 – Difratoograma da argila X4.....	70
Figura 5.7 – Percentuais dos principais argilominerais nas formulações.....	73
Figura 5.8 – Curvas de TG e DTA da argila X1.....	74
Figura 5.9 – Curvas de TG e DTA da argila X2.....	75
Figura 5.10 – Curvas de TG e DTA da argila X3.....	76
Figura 5.11 – Curvas de TG e DTA da argila X4.....	76
Figura 5.12 – Retração linear em função das formulações.....	79
Figura 5.13 – Absorção de água em função das formulações.....	81
Figura 5.14 – Resistência à flexão em função das formulações.....	82
Figura 5.15 – Micrografia da formulação J.....	86
Figura 5.16 – Espectro de EDS realizado sobre a formulação J.....	87
Figura 5.17 – Interações das formulações-base, percentuais de X1, temperatura e taxa de aquecimento para a absorção de água.....	94
Figura 5.18 – Interações das formulações-base, percentuais de X1, temperatura e taxa de aquecimento para a resistência à flexão.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Exemplos de composições químicas de argilas para cerâmica vermelha....	15
Tabela 2.2 – Técnicas instrumentais mais comuns para a determinação elementar e de fases de cerâmicas.....	17
Tabela 2.3 – Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha.....	18
Tabela 2.4 – Normas vigentes para telhas cerâmicas.....	23
Tabela 2.5 – Peso máximo da telha seca.....	31
Tabela 4.1 – Pólos produtivos de cerâmica vermelha do Estado do Rio Grande do Norte.....	46
Tabela 4.2 – Propriedades de resposta para corpos-de-prova de telhas cerâmicas.....	48
Tabela 4.3 – Fatores e seus respectivos níveis.....	54
Tabela 4.4 – Componentes da mistura e suas possíveis concentrações.....	56
Tabela 4.5 – Formulações da mistura utilizadas no experimento.....	57
Tabela 4.6 – Temperatura e taxa de aquecimento das formulações.....	58
Tabela 5.1 – Defeitos visuais das empresas cerâmicas A e B.....	63
Tabela 5.2 – Dimensões das telhas cerâmicas.....	63
Tabela 5.3 – Absorção de água em telhas.....	64
Tabela 5.4 – Resistência à flexão em telhas.....	65
Tabela 5.5 – Limite de liquidez e limite de plasticidade das argilas.....	66
Tabela 5.6 – Distribuição de tamanho de partículas das argilas.....	67
Tabela 5.7 – Composição química das argilas.....	68
Tabela 5.8 – Análise racional das argilas.....	71
Tabela 5.9 – Argilominerais das formulações.....	72
Tabela 5.10 – Agrupamento das formulações.....	77
Tabela 5.11 – Valores médios de retração linear para as formulações.....	78
Tabela 5.12 – Valores médios de absorção de água para as formulações.....	80
Tabela 5.13 – Formulações com melhores resultados de absorção de água.....	81
Tabela 5.14 – Valores médios de resistência à flexão para as formulações.....	82
Tabela 5.15 – Modelo linear de regressão obtido com efeito significante.....	88
Tabela 5.16 – Modelo quadrático de regressão obtido com efeito significante.....	88
Tabela 5.17 – Formulações utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores teóricos e experimentais das propriedades físico-mecânicas.....	89
Tabela 5.18 – Modelo de regressão obtido a partir das formulações, temperatura e taxa de queima.....	90
Tabela 5.19 – Formulações e condições recomendadas para cada propriedade.....	91
Tabela 5.20 – Formulação ótima para as três propriedades físico-mecânica.....	91
Tabela 5.21 – Retração linear a partir das formulações iniciais (J , O e S), percentuais e condições de queima.....	92
Tabela 5.22 – Absorção de água a partir das formulações iniciais (J , O e S), percentuais e condições de queima.....	93
Tabela 5.23 – Resistência à flexão a partir das formulações iniciais (J , O e S), percentuais e condições de queima.....	93

RESUMO

MACEDO, Rose Meire Penha Revorêdo de. **Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas**. 2007. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal.

O Estado do Rio Grande do Norte é um dos principais produtores de cerâmica vermelha do nordeste brasileiro. A região do Vale do Assu destaca-se na produção de telhas cerâmicas, cuja principal constituição são argilas plásticas ílíticas, abundantes na região. O estudo das formulações de massas cerâmicas, juntamente com o auxílio do planejamento experimental para misturas, tem sido utilizado por pesquisadores, visando a diminuição do número de experimentos necessários para a otimização de formulações. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo estudar o efeito das formulações, temperatura e taxa de queima nas propriedades físico-mecânicas das massas cerâmicas para fabricação de telhas da região do Vale do Assu, utilizando planejamento de experimentos para misturas. Quatro argilas usadas em duas indústrias cerâmicas da região foram utilizadas como matéria-prima e submetidas a ensaios de difração de raio X, composição química, TG/DTA, distribuição de tamanho de partícula e plasticidade. Foram definidas formulações iniciais e confeccionados corpos-de-prova por prensagem uniaxial e de simples efeito a 25 MPa e queimados a 850, 950 e 1050 °C, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min. As propriedades tecnológicas de queima avaliadas foram retração linear, absorção de água e resistência à flexão (três pontos). Resultados mostram que a temperatura 1050 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min foi a melhor condição de queima, pois apresentou efeito de significância em todas as propriedades físico-mecânicas. O modelo foi validado a partir da produção de três novas formulações com frações mássicas diferentes das formulações iniciais e queimadas com temperatura a 1050 °C e taxa de queima de 5 °C/min. Considerando as formulações, temperaturas e taxas de aquecimento como variáveis das equações, outro modelo foi sugerido, onde a partir da aplicação do planejamento de experimentos para misturas foi possível obter uma formulação ótima, cujo erro experimental é o menor em relação às demais formulações.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, formulações de massas, propriedades físico-mecânicas, planejamento de experimentos.

ABSTRACT

Rio Grande do Norte State stands out as one great producer of structural clay of the Brazilian northeastern. The Valley Assu ceramic tiles production stands out obtained from illitic ball clays that abound in the region under study. Ceramics formulation and the design of experiments with mixture approach, has been applied for researchers, come as an important aid to decrease the number of experiments necessary to the optimization. In this context, the objective of this work is to evaluate the effects of the formulation, temperature and heating rate in the physical-mechanical properties of the red ceramic body used for roofing tile fabrication of the Valley Assu, using design of mixture experiments. Four clays samples used in two ceramics industry of the region were used as raw material and characterized by X-ray diffraction, chemical composition, differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA), particle size distribution analysis and plasticity techniques. Afterwards, they were defined initial molded bodies and made specimens were then prepared by uniaxial pressing at 25 MPa before firing at 850, 950 and 1050 °C in a laboratory furnace, with heating rate in the proportions of 5, 10 e 15 °C/min. The following technological properties were evaluated: linear firing shrinkage, water absorption and flexural strength. Results show that the temperature 1050 °C and heating rate of 5 °C/min was the best condition, therefore presented significance in all physical-mechanical properties. The model was accepted as valid based on the production of three new formulations with different mass fractions of the initial molded bodies and heated with temperature at 1050 °C and heating rate of 5 °C/min. Considering the formulation, temperature and heating rate as variables of the equations, another model was suggested, where from the application of design of experiments with mixtures was possible to get a best formulation, whose experimental error is the minor in relation to the too much formulations.

Keywords: red ceramic, mass formulations, physical-mechanical properties, design of experiments.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Cerâmica vermelha é todo produto resultante da queima de argila que apresenta cor vermelha. É também denominada cerâmica estrutural, por apresentar propriedades de resistência a determinadas solicitações mecânicas (SANTOS, 1989). A cerâmica vermelha, representada, principalmente, por tijolos e telhas para alvenaria tem papel importante na construção civil. Seus produtos são materiais quimicamente estáveis, duráveis, resistentes e largamente utilizados (SELHORST, 2001).

As indústrias de cerâmica vermelha no Brasil apresentam-se, em sua maioria, de pequeno e médio porte, utilizando, em geral, tecnologia desenvolvida há mais de 30 anos (ABC, 2002). No Nordeste, os principais produtores são os Estados da Bahia, Ceará e Rio Grande do Norte. A produção da cerâmica vermelha (tijolos e telhas) norte-riograndense tem como principal objetivo atender a demanda do mercado interno.

A indústria de cerâmica vermelha já está consolidada no Estado do Rio Grande do Norte. Aproximadamente 60% da produção é realizada por três grandes pólos: Pólo de Assu (argilas provenientes da planície aluvial do Rio Assu); Pólo de São Gonçalo do Amarante (argilas provenientes da planície aluvial do Rio Potengi); e Pólo de Parelhas (argilas provenientes das planícies de pequenos rios e riachos e de várzeas de açudes locais) (NESI, 1999).

No Estado do Rio Grande do Norte, este segmento é constituído predominantemente por micro-empresas, de gestão familiar ou associativa, de baixa demanda tecnológica, geralmente, localizadas em municípios do interior do Estado, principalmente na zona rural. Esse setor é de grande importância para a economia do Estado, sendo responsável pela geração de empregos aos pequenos municípios (SENAI-RN, 2001).

Os principais produtos fabricados pelo setor cerâmico, destinados à construção civil, são os tijolos maciços e furados, de diversos tamanhos; telhas de vários modelos; tubos cerâmicos, blocos cerâmicos de vedação e estruturais, lajes para forro e piso, elementos vazados e lajotas para piso.

Os produtos comercializados pelas indústrias cerâmicas, normalmente, não são obtidos a partir de análises laboratoriais da matéria-prima ou planejamento estatístico das formulações

utilizadas, devido ao tempo e o custo, aceitando apenas o conhecimento do senso comum do oleiro. No entanto, já existem trabalhos realizados por alguns pesquisadores (SILVEIRA, 2004; CORREIA, 2005; CAMPOS et al, 2005) que utilizam instrumentos estatísticos para planejamento das formulações cerâmicas com o objetivo de obter informações sobre o efeito das variáveis presentes na mistura e no processo sobre as propriedades do produto final, com custo e tempo mínimos, além de definir o erro experimental e o grau de confiança associado à informação de que se dispõe.

Segundo Montgomery (1991), o planejamento experimental é um conjunto de ensaios, estabelecidos com critérios estatísticos, com o objetivo de determinar a influência das variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo estudar o efeito das formulações, temperatura e taxa de aquecimento nas propriedades físico-mecânicas das massas cerâmicas da região do Vale do Assu, utilizando planejamento de experimentos para misturas. Para tanto o trabalho tem por objetivos específicos: (a) avaliar o grau de conformidade, segundo as normas técnicas da ABNT, de telhas cerâmicas produzidas na região do Vale do Assu; (b) caracterizar a matéria-prima utilizada pelas indústrias na produção das telhas cerâmicas; (c) utilizar um planejamento de experimentos para otimização de massas, em função das propriedades físico-mecânicas do material; (d) validar o método proposto utilizando formulações e matérias-primas diferentes.

Este trabalho de tese está estruturado em sete capítulos, seguindo-se das referências bibliográficas. O capítulo presente apresenta uma introdução e os objetivos da pesquisa. O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura sobre cerâmica, abordando aspectos relativos à cerâmica vermelha, matéria-prima, argilominerais, processamento, propriedades mecânicas e formulação de massas no fabrico de telhas cerâmicas. No capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica sobre planejamento de experimentos, enfatizando as ferramentas que foram utilizadas neste trabalho. O capítulo 4 apresenta os materiais e métodos utilizados para a realização da pesquisa, do planejamento até a validação do método. O capítulo 5 apresenta os resultados e discussão do trabalho realizado, associando os principais conceitos abordados no estudo. No capítulo 6 são relatadas as conclusões e recomendações para futuros trabalhos. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas e citadas neste documento.

2.1. Cerâmica vermelha

2.1.1. Matérias-primas

A matéria-prima utilizada para a produção de cerâmica vermelha é obtida da extração da argila em jazida própria ou comprada de indústria ou de terceiros. Com o objetivo de garantir a qualidade e reduzir os custos do produto final, os produtores exploram jazidas onde as argilas existentes precisem de pouca ou nenhuma mistura adicional (COELHO, 2002). Na extração, obtém-se dois tipos de material:

a) não-plástico (argila magra), representados por areias, micas, óxidos de ferro e outros; reduzem o grau de compactação da massa, atuando como agentes desplastificantes. Para que possam agir com eficácia sobre as características das argilas, devem apresentar granulometria acima de 60 μm e ser usados em quantidades moderadas e;

b) plástico (argila gorda), que apresentam granulometria muito fina (grãos abaixo de 2 μm), mas precisam de uma considerável quantidade de água para desenvolver completamente essa plasticidade. Apresentam alta resistência mecânica a seco e após a queima (PRADICELLI, 1997).

Uma formulação composta de material excessivamente plástico dificulta a moldagem das peças em virtude de seu elevado grau de aderência, tornando o processamento inviável, desde a conformação das peças, incluindo ainda a secagem e a queima, conseqüentemente as características do produto final. Para reduzir a plasticidade da massa é necessário introduzir argilas que apresentem maior teor de impurezas misturadas aos argilominerais, facilitando o processo de fabricação. Neste caso, é necessário misturar as argilas entre si, a fim de se obter uma distribuição granulométrica adequada ao processamento e às características de qualidade do produto final (PRADICELLI, 1997).

Na maioria das vezes, as indústrias cerâmicas não realizam análises laboratoriais para obter, por exemplo, informações sobre a plasticidade da argila. São utilizados métodos artesanais para a determinação de alguns parâmetros necessários para a produção, como a quantidade de água a ser acrescida à massa, a necessidade ou não de adição de outros materiais (beneficiamento) ou até a mistura com outras argilas para fabricação de produtos cerâmicos. Coelho (COELHO, 2002) considera a composição própria para a produção, quando apresenta as seguintes condições:

- a relação de materiais plásticos (argilominerais) com materiais não-plásticos (quartzo, feldspato, carbonatos, matéria amorfa, substância orgânica) deve ser tal que confira à massa cerâmica plasticidade suficiente para permitir a conformação e proporcionar adequada resistência mecânica a verde e;
- a composição químico-mineralógica deve ser equilibrada de modo que, no processo de queima, as transformações físico-químicas que ocorrem, produzam as quantidades necessárias de fase vítrea, com viscosidade adequada; evite a deformação das peças, e confira ao produto acabado as características tecnológicas desejadas (coeficiente de dilatação térmica, resistência mecânica, porosidade e outros).

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 a uma massa cerâmica para alterar uma ou várias propriedades do corpo cerâmico, e melhorar as propriedades do produto final (COELHO, 2002).

2.1.2. Argilas

A principal matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, lajotas e outros) é a argila. A formulação utilizada para a obtenção da massa nas indústrias cerâmicas é composta de duas ou mais argilas com características específicas.

O termo “argila” é definido por diferentes autores. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, as argilas são compostas de partículas coloidais de

diâmetro inferior a 0,005 mm, com alta plasticidade quando úmidas, e que, quando secas, formam torrões dificilmente desagregáveis pela pressão dos dedos.

Santos (SANTOS, 1989) define argila como material natural, de textura terrosa, de granulometria fina, que geralmente adquire, quando umedecida com quantidade limitada de água, certa plasticidade.

A Associação Brasileira de Cerâmica (ABC, 2002) apresenta as argilas como material de fácil desagregação que permite moldagem da massa; granulometria fina e distribuição granulométrica adequada (garante o controle das dimensões finais do produto); teor de matéria orgânica que possa obter, com a granulometria, boa plasticidade e resistência mecânica suficiente para evitar deformações e permitir o manuseio das peças a verde; baixo teor de carbonatos, sulfatos e sulfetos.

Do ponto de vista mineralógico, as argilas utilizadas na cerâmica vermelha se caracterizam por serem constituídas de argilominerais, outros materiais e minerais associados, tais como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, etc (ABREU, 1973), cada um com função definida no produto final.

Santos *apud* comitê internacional para o estudo de argilas, os argilominerais são os constituintes típicos das argilas, caracterizando-se normalmente por dimensões bastante reduzidas em um estado preferencialmente cristalino; quimicamente são alumino-silicatos hidratados, contendo em certos tipos, outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros; após moagem formam, com água, uma pasta mais ou menos plástica que endurece após secagem ou após queima (SANTOS, 1989).

Considerando as definições apresentadas, de modo geral, as características que as argilas devem apresentar para a produção de cerâmica vermelha são: não conter ou apresentar baixo teor de carbonato, sulfatos ou sulfetos; ser de fácil desagregação; permitir moldagem; possuir teor de matéria orgânica que possa conferir, juntamente com a granulometria, boa plasticidade e resistência mecânica suficiente para evitar deformações e permitir o manuseio das peças cruas (ABC, 2002); apresentar a cor vermelha após a queima e; apresentar granulometria fina e adequada distribuição granulométrica dos materiais argilosos e inertes, a fim de garantir o controle das dimensões finais do produto (SANTOS, 1989).

As argilas usadas para a fabricação de telhas devem possuir plasticidade adequada para a moldagem, permitindo o manuseio durante a fabricação e após secagem; não devem

apresentar ainda, trincas e empenamentos após secagem e queima. Costumam apresentar cor vermelha após queima a 950 °C, tensão de ruptura elevada, e retração uniforme para proporcionar um bom controle das dimensões finais do produto acabado (MINEROPAR, 1997).

As jazidas de argilas podem ser classificadas em superficiais ou profundas. Geralmente as jazidas profundas apresentam-se em forma de folhelho e, dependendo da região, as jazidas superficiais apresentam matéria orgânica em quantidades variáveis (SANTOS, 1989).

Para identificar as propriedades de uma determinada argila é importante definir alguns fatores (GRIM, 1963):

- a composição mineralógica dos argilominerais (qualitativa e quantitativa) e a distribuição granulométrica das partículas;
- a composição mineralógica dos não-argilominerais (qualitativa e quantitativa) e a distribuição granulométrica das partículas;
- o teor em eletrólitos quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente;
- a natureza e teor de componentes orgânicos;
- as características texturais da argila, tais como: forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silificação e outros.

Caso haja interesse em uma única propriedade, deve ser realizada a análise química dos principais elementos que entram na composição dos argilominerais. Porém, estes, isoladamente, informam muito pouco sobre as propriedades de uma argila, podendo-se fazer conclusões equivocadas.

Devido à complexidade das argilas, é difícil classificá-las. A literatura, porém, aponta uma nomenclatura geográfica, ou seja, as argilas são classificadas de acordo com o local de extração. Outras classificações comumente encontradas são os nomes relativos ao uso comum e a sua origem geológica (SANTOS, 1989). Bureau of mine dos EUA, para fins estatísticos classifica as argilas em:

- caulins (china-clays);
- argilas plásticas para cerâmica branca (ball-clays);
- argilas refratárias (fire-clays);
- bentonitas;
- terras Fuller e;
- argilas diversas.

2.1.3. Composição mineralógica

A composição mineralógica de um determinado material é definida pelo tipo e pela quantidade dos minerais existentes. Pode ser determinada através da análise mineralógica racional, que combina a composição química quantitativa (FRX, por exemplo) com a determinação dos minerais encontrados na amostra (DRX, por exemplo) (VARELA, 2004). Os métodos conhecidos são: o método convencional (HALD, 1952), o método IRTEC (FABBRI et al, 1986), o método UFSC (PRADICELLI, 1997) e o método MIDS (VARELA, 2004) que será utilizado neste trabalho.

O método MIDS faz uso de uma curva de calibração de quartzo livre, onde a amostra analisada é submetida. Esse método propõe a resolução simultânea de equações lineares, cujo número de equações é definido pelo número de componentes considerado usuais na argila. Para cada componente existente na argila corresponde uma equação linear, além da equação referente ao percentual de quartzo livre, de modo que a soma das fases mineralógicas dos componentes é proporcional ao somatório total encontrado na análise química. O complemento do somatório é denominado “acessórios”, onde estão incluídos os componentes que não foram identificado em nenhuma das análises mencionadas.

A matéria-prima utilizada na indústria cerâmica agrupa uma enorme variedade de argilas, compostos inertes, impurezas e diversas substâncias químicas, apresentando-a com características bastante distintas, quer estejam cruas ou sinterizadas (BRINDLEY, 1961).

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

Matérias-primas contendo caulinita são normalmente utilizadas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas. Porém, é difícil encontrar na natureza estes tipos de argilas no estado puro, devido à sobreposição dos fenômenos de desagregação de transporte e de reações químicas. Os principais constituintes das argilas são caulinita, haloisita, crisolita, montmorilonita, esmectita, ilita, clorita, vermiculita e gibsita (VARELA, 2004).

2.1.3.1. Minerais do grupo caulinita

A caulinita é o argilomineral mais frequentemente encontrado na natureza. Sua composição química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedro de SiO_4 e de uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, resultando em uma estrutura fortemente polar. A fórmula estrutural da célula unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual em óxidos é 46,54% de SiO_2 ; 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O (BRINDLEY, 1961). A representação esquemática da caulinita está representada na Figura 2.1.

Devido a algumas características (constituição, cor branca pós-queima, propriedade de perda de massa e contração linear elevada), a caulinita pura não serve para a produção de cerâmica vermelha, mas geralmente, ela apresenta-se misturada com grãos de areia, óxidos de ferro e outros elementos, em quantidades tão pequenas que não influenciam negativamente no produto final (AGNELLO, 1960).

A caulinita apresenta o seguinte comportamento térmico (BRINDLEY, 1961):

- a 110 °C perde água de umidade e água adsorvida;

- a 450 °C inicia-se a reação de desidroxilação que é completada a 600 °C, formando-se a metacaulinita;
- a 950 °C, no caso de caulinita bem cristalizada, há um pequeno pico endotérmico antes do pico exotérmico intenso cujo o pico máximo ocorre a 975° C; as caulinitas mal cristalizadas não apresentam esse pequeno pico endotérmico;
- a 1100 °C, a cristobalita é facilmente identificada, quando a fase espinélio alumínio-silício se transforma em um tipo de mulita mais rico em sílica que posteriormente se transforma em mulita com mais liberação de cristobalita.
- a 1225 °C, tem-se o pico exotérmico que corresponde à transformação total do espinélio em mulita, com liberação de sílica;
- a 1470 °C, há o pico de cristalização da cristobalita; e
- a 1750 °C, há fusão completa do sistema.

A retração de queima da caulinita atinge o valor máximo por volta de 950 °C e a vitrificação se inicia entre 950 e 1225 °C devido à liberação de cristobalita (SiO₂).

2.1.3.2. Minerais do grupo montmorilonita

Os minerais do grupo montmorilonita ou esmectiva são geralmente encontrados nas bentonitas que são rochas derivadas de cinzas vulcânicas. Esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas (SANTOS, 1989; GRIM, 1963; SANTOS, 1963).

Os argilominerais desse grupo (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas tetraédricas de silicato, com folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, que são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, em alguns tipos. Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15% da população) do alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação. A fórmula teórica do grupo da esmectita é $Al_4Si_{8-7}O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (n = água interlamelar)

(SANTOS, 1989). A representação esquemática desse grupo de argilominerais é mostrada na Figura 2.1.

A montmorillonita é um silicato de alumínio e/ou magnésio hidratado e tem a propriedade de aumentar significativamente as propriedades plásticas e coloidais da argila em conjunto com a illita. Concentrações acima de 3% desse elemento nas argilas causam grande variação linear na secagem e na queima do material, porém em pequenas quantidades melhoram a trabalhabilidade.

2.1.3.3. Minerais do grupo illita-mica moscovita

São encontradas em muitas argilas, argilitos e xistos. O argilomineral illita, tem uma estrutura cristalina semelhante à da montmorillonita, com apenas uma substituição maior do alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o potássio. Como consequência dessas diferenças, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem, e o argilomineral tem uma distância interplanar basal fixa de 10,1 Å. O alumínio é o cátion octaédrico dominante, porém, o magnésio e o ferro podem estar presentes (BRADLEY, 1961). A representação esquemática do grupo illita-moscovita está representada na Figura 2.1

A illita é um silicato de alumínio hidratado e elevado grau de óxido de potássio, que torna as argilas muito plásticas (ou gorda, devido ao seu alto grau de granulometria fina), de fácil moldagem e bom desempenho na secagem. Algumas vezes contribui para a coloração avermelhada do produto, no caso de possuírem ferro em sua composição, que é liberado por volta de 900 °C em forma de hematita (VARELA, 2004).

As illitas comportam-se termicamente:

- entre 100 e 200 °C, com pico máximo a 150 °C, existe um pequeno pico endotérmico de água que parece estar intercalada entre camadas;
- entre 450 e 600 °C, existe um pico endotérmico pequeno, cujo pico máximo ocorre a 530 ou 550 °C, de perda de água de hidroxilas, essa perda não destrói a estrutura cristalina das illitas dioctaédricas, porém, destrói a estrutura cristalina das illitas trioctaédricas;

- acima de 600 °C, há uma pequena expansão;
- entre 880 e 930 °C, com picos máximos a 900 e 920 °C, respectivamente, um pico duplo endo-exotérmico. O pico endotérmico a 900 °C é de perda da estrutura cristalina e o pico exotérmico a 910 °C é de formação de espinélio; e
- a 1200 °C, há um pequeno pico exotérmico de formação de mulita (GRIM, 1963).

2.1.3.4. Minerais do grupo alumínio hidratados

Gibbsita é o principal mineral de alumínio. A bauxita é um minério comum do alumínio, sendo uma mistura de bauxita, caulinita, limonita e outros minerais (SANTOS, 1999).

Os compostos inertes são subdivididos em (OLIVEIRA et al, 2000):

Quartzo – SiO₂ (areia de sílica ou sílica livre): os percentuais deste componente nas matérias-primas normalmente utilizadas na produção de telhas podem variar de 15 a 30% em peso. As partículas maiores podem atingir dimensões superiores aos 20 µm.

A sílica livre é proveniente do quartzo, opala, ágata, calcedônia e os ácidos silícicos amorfos, e tem função de diminuir a plasticidade e a retração das argilas, e em alguns casos, aumenta a refratariedade (depende dos outros elementos e da temperatura de queima). A presença de quartzo (SiO₂) em quantidades ideais e finamente divididos contribui para o aumento da resistência mecânica do produto, pois com o CaO formam o silicato de cálcio. O excesso desse material reduz muito a trabalhabilidade, a plasticidade e a resistência mecânica da massa.

Reage a 550 °C, quando inverte da fase α para a fase β , se fundindo a 1650 °C. Apresenta dureza, alto ponto de fusão, habilidade de formar vidro, usado para prover uma massa sólida ao redor da qual a fase vítrea mantém o corpo coeso (estabilidade dimensional) (RING, 1996 *apud* CHINELATTO, 2004).

Carbonatos (calcitas, magnetitas e dolomitas), que em teores inferior a 7%, granulometria fina, dispersão uniforme e uma temperatura de queima de 950 °C ou acima, reagem com os argilominerais e o quartzo formando silicatos de cálcio e/ou magnésio. O

tempo de queima neste patamar é de suma importância para que haja reação de todos os carbonatos, pois, os que ficarem livres reagirão com a umidade aumentando de volume, gerando tensões internas e por conseqüências rupturas do produto, além do poder que os carbonatos têm de neutralizar os efeitos dos óxidos e hidróxidos de ferro, deixando o produto final com uma coloração amarelada ou marrom-amarelada.

Carbonatos de cálcio (CaCO_y) e carbonatos de magnésio (MgCO_y) – Na fabricação de telhas são utilizadas argilas que contêm maior quantidade de carbonatos de cálcio. A granulometria dos carbonatos, presentes nas argilas, pode variar de muito fina a muito grosseira. Isto implica em certos cuidados, já que os carbonatos durante queima são dissociados (carbonato de cálcio $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ e carbonato de magnésio próximo de $600\text{ }^\circ\text{C}$) e liberam CO_2 na atmosfera do forno enquanto os respectivos óxidos permanecem no interior do produto e podem reagir com outras substâncias presentes. Em média os teores de carbonatos nos materiais argilosos variam de 5 a 25 %.

Os óxidos metálicos mais comumente presentes são os óxidos férrico ($\text{Fe}^{\wedge\wedge}$), ferroso (FeO), hematita, magnetita, limonita, lepidocricita, geotita e pirita, e seus efeitos refletem, principalmente, na alteração da cor da argila queimada e na redução da refratariedade. Esses óxidos são normalmente encontrados nos materiais para telhas em teores variáveis de até no máximo 10%.

Outros óxidos (Na_2O , K_2O , etc) estão presentes em quantidades mínimas e no total não somam normalmente os 5%. Além de serem encontrados na forma livre, tais óxidos podem derivar de transformações durante processo de queima. Neste caso, a liberação destes óxidos (da matéria-prima) durante processo de queima, podem causar graves inconvenientes.

Feldspatos são compostos sílico-aluminosos muito finos, presentes nas argilas. Comportam-se como inertes pois possuem ponto de fusão muito alto e somente durante o processo de queima reagem com as partículas de argila, fazendo parte da estrutura cristalina do material queimado. Podem se apresentar sob forma de $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ (ortoclásio) $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ (albita), $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (anortita). Apresenta uma composição próxima do eutético (ortoclásio, feldspato potássico) a $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. São insolúveis na água e formadores de fase vítrea em corpos cerâmicos (CHINELATTO, 2004 *apud* RING, 1996).

Micas são compostos 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, mas são responsáveis pela presença do flúor no material argiloso. Participa do processo como fundente devido ao alto grau de potássio; atingindo a fase líquida à 900 °C.

As impurezas são provenientes das jazidas e estão frequentemente presentes sob forma de cascalhos e pedras que devem ser eliminados para não comprometer o funcionamento das máquinas (OLIVEIRA et al, 2000).

As substâncias químicas diversas (OLIVEIRA et al, 2000):

- sulfatos e sulfetos (piritas): são mencionados somente os compostos facilmente solúveis: sulfato de sódio (NaSO_4), de potássio (K_2SO_4), de magnésio (MgSO_4), de cálcio (CaSO). Os sais solúveis, com teor inferior a 1 %, contribuem para o abaixamento da temperatura de queima, devido sua grande reatividade com a sílica e argilominerais. Em grandes quantidades podem liberar sulfatos e sulfetos de cloro e flúor (prejudiciais ao meio ambiente e a atmosfera do forno) e provocar formação de eflorescência nos produtos finais. A pirita e outros sulfetos têm influências semelhantes.

- cloro e flúor: não estão sempre presentes nos materiais para telhas, porém pequenas quantidades podem ser motivo de preocupação.

- compostos orgânicos: estão presentes nas camadas superficiais das jazidas. Nos materiais para telhas, se presentes, diminuem a porosidade do material e provocam frequentemente rupturas durante secagem.

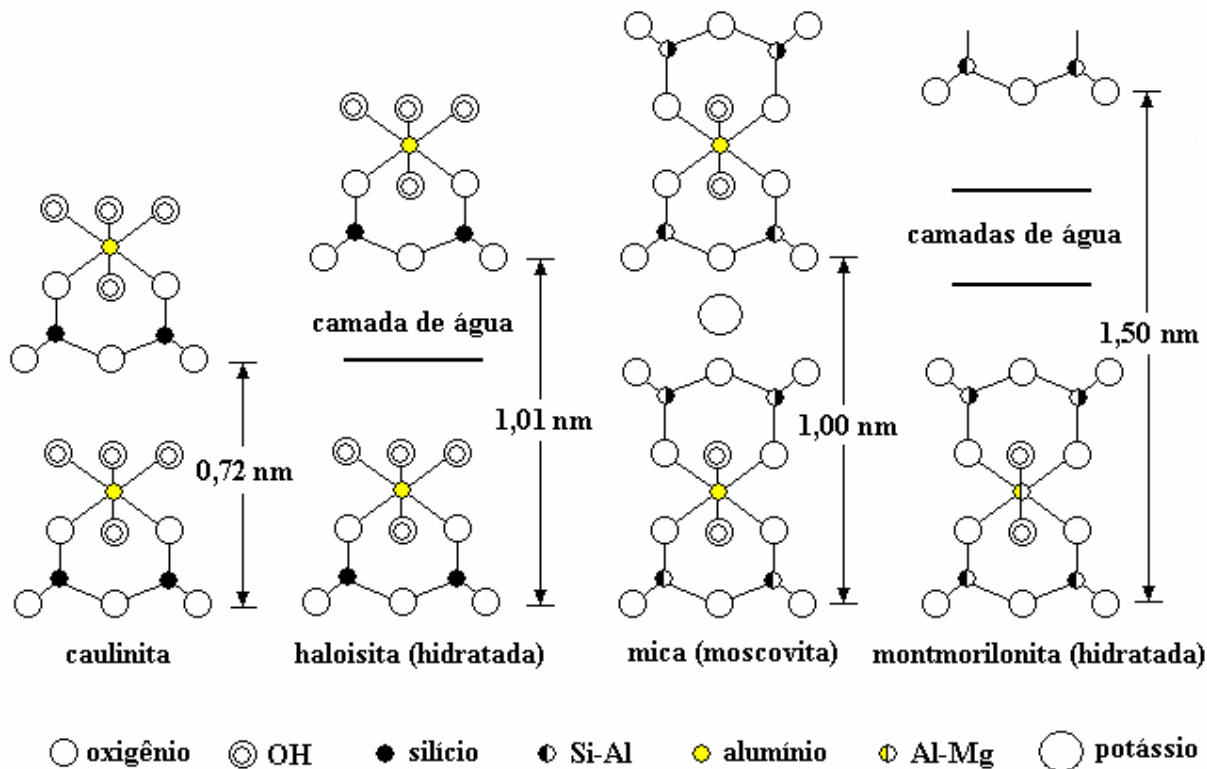


Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina dos argilominerais (REED, 1995).

2.1.4. Composição química

A análise química da argila é muito útil para o conhecimento da composição de uma determinada matéria-prima. É de grande interesse prático para verificação da influência dos elementos sobre a resistência mecânica, formação de fase líquida e rearranjo; influência sobre o comportamento dos materiais com a variação da temperatura (perda de substâncias nas etapas de queima) e; verificação de possíveis formações de eflorescências (OLIVEIRA et al, 2000).

A análise química raramente é útil para caracterização do material, se não vier acompanhada de alguns dados físicos ou sem conhecer as espécies mineralógicas que esta contém, assumindo um significado abstrato, limitando-se a um elenco de óxidos, que na realidade podem estar entre si combinados e, portanto mineralogicamente distintos.

Na Tabela 2.1 são apresentados exemplos de materiais argilosos e suas composições químicas em forma de óxidos. Verifica-se a existência de variações relativas aos teores de sílica, alumina, ferro, cálcio, sódio, potássio, etc, entre as argilas analisadas (OLIVEIRA et al, 2000).

Tabela 2.1 – Exemplos de composições químicas de argilas para cerâmica vermelha (OLIVEIRA et al, 2000; VIEIRA, 2000).

Óxidos	% em peso				
	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Argila 4*	Argila 5**
SiO ₂	68,34	63,29	51,67	53,70	45,78
Al ₂ O ₃	16,77	20,45	25,78	24,58	14,92
Fe ₂ O ₃	4,88	3,13	7,81	9,79	5,82
CaO	<0,10	0,12	0,13	0,01	12,77
Na ₂ O	<0,10	0,14	0,39	<0,01	0,92
K ₂ O	3,03	1,12	1,33	0,43	1,14
MnO	<0,10	0,03	-	0,14	-
TiO ₂	0,69	1,36	1,37	1,00	-
MgO	1,48	0,47	0,59	0,21	1,60
PO	0,13	0,06	-	0,11	-
P.F.	4,52	9,64	11,5	9,90	16,01

*Argila não plástica e ** argila carbonática, utilizada na Europa

Segundo a Tabela 2.1, a argila 3 apresenta teores elevados de óxidos corantes (Fe₂O₃ e TiO₂). Esta massa cerâmica apresenta deficiência de fundentes (K₂O e Na₂O), que são fundamentais para fabricação de produtos de baixa porosidade. Observa-se também um elevado teor de Al₂O₃, que tende a aumentar a refratariedade da massa (VIEIRA, 2000).

A determinação da perda ao fogo é muito importante para as argilas refratárias, nas quais a porcentagem dos óxidos deve ser referida ao material calcinado (ABREU, 1973). A perda ao fogo é devido às águas intercaladas, de coordenação e zeolítica, a água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃.

O conteúdo de SiO₂ obtido na análise química é devido a silicatos e ao quartzo livre, que causa redução da plasticidade na argila, diminuindo a retração linear. Argilas com alto teor de fundentes (Fe₂O₃, FeO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) e sílica livre têm seu ponto de fusão mais alto em comparação com as argilas de mesma composição química, porém tendo sílica combinada.

Algumas argilas apresentam teor de Al_2O_3 superior a caulinita teórica que é de 39,5% provenientes também de boemita, gibsitita, diásporo ou cliaquita (hidróxido de alumínio amorfo), sendo, portanto, altamente aluminosas e de interesse na fabricação de materiais refratários (SANTOS, 1989).

Óxido de titânio ocorre em quase todas as argilas, sendo rutilo, ilmenita e anatásio os minerais mais comuns. Para quantidades baixas de TiO_2 , abaixo de 1%, não há, praticamente, alteração nas propriedades tecnológicas da argila. Entretanto, nem sempre há proporcionalidade entre a cor e a quantidade de Fe_xO_y (WILTER e DODD, 1953 apud SANTOS, 1989). Quando os teores são elevados podem entrar em combinação com outros componentes e ser responsáveis pela cor cinzenta na argila.

Os métodos utilizados para a separação e determinação de espécies químicas são conhecidos como métodos de análise instrumental (COELHO, 2002). Para a indústria cerâmica, a análise química quantitativa é usada para verificar a uniformidade de matérias-primas, fornecendo uma pré-avaliação do comportamento de determinada matéria-prima. Pode-se determinar, por exemplo (FABRI, 1989):

- que a soma dos teores de Fe_2O_3 e TiO_2 afeta a cor de queima: se essa soma é menor que 2%, uma argila terá uma cor após a queima usualmente branca ou clara. Esse comportamento pode ser mascarado pela presença de matéria orgânica escura presente na argila original, que desaparece durante a queima;
- a avaliação do teor de SiO_2 e Al_2O_3 . Considerando que a fase mineral argilosa mais comum, a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) contém 46,51% SiO_2 , 39,53% Al_2O_3 , e 13,95% H_2O (perda ao fogo), um teor de SiO_2 acima de 46,5% pode indicar a presença de quartzo livre (quartzo);
- a perda ao fogo maior que 14% indica a existência de matéria carbonácea. Tais argilas podem ser plásticas e freqüentemente defloculam prontamente, a menos que sais solúveis interfiram;
- alto teor de álcalis (Na_2O e K_2O) em geral indica a formação de fase vítrea no produto queimado.

Dentre os métodos utilizados, os mais difundidos são os baseados na espectroscopia. A Tabela 2.2 apresenta dos métodos usados para análises qualitativas e quantitativas de

impurezas e da maior parte dos elementos (REED, 1995), estabelecendo uma comparação geral em relação às técnicas instrumentais existentes.

Tabela 2.2 – Técnicas instrumentais mais comuns para a determinação elementar e de fases de cerâmicas (REED, 1995).

Técnica	Comentários
Espectroscopia de emissão de chama (FES)	Análise quantitativa de álcalis e Ba.
Espectroscopia de absorção atômica (AAS)	Análise quantitativa de alguns elementos ao nível de ppm.
Espectroscopia de emissão de plasma (ICP)	Análise quantitativa de alguns elementos ao nível de ppb.
Fluorescência de raios-X (XRF)	Análise elementar. Detecta até 10 ppm, $Z > 11$.
Microanálise com sonda eletrônica (usando EDS)	Análise qualitativa e semiquantitativa, com resolução de 2 μm , detecta até 0,1% ou 1.000 ppm e $Z > 11$
Espectroscopia de massa (MS)	Identificação de componentes e análise vapores e gases. Detecta até 0,01 ppm.
Difração de raios-X (XRD)	Análise quantitativa e qualitativa de fases, determinação da estrutura cristalina, análise qualitativa elementar. Detecta até 1% ou 10.000 ppm.
Análises térmicas (DTA, DTG e dilatometria)	Análise qualitativa de fases e suas transformações com a temperatura.
Microscopia óptica	Análise qualitativa e semiquantitativa de fases, detecção do teor depende do método de cálculo adotado.
Espectroscopia de infravermelho (IRS)	Identificação e estrutura de componentes orgânicos e inorgânicos.

2.1.5. Composição de fases

A análise química de matérias-primas cerâmicas, em especial de argilas, fornece as quantidades dos elementos (ou respectivos óxidos) presentes, mas não informa o modo pelo qual esses elementos estão combinados. Sabe-se que, por outro lado, a estrutura e as propriedades dos materiais cerâmicos são dependentes mais propriamente da composição de fases mineralógicas do que da composição química. Por essa razão, pesquisadores têm

procurado quantificar, através de métodos diretos ou indiretos, as fases mineralógicas presentes em matérias-primas cerâmicas (COELHO, 2002).

Um método qualitativo produz informações sobre os grupos atômicos ou moleculares ou de grupos funcionais que existem na amostra; um método quantitativo fornece informações numéricas relativas ao teor de um ou mais destes componentes. Os métodos analíticos são freqüentemente classificados em *clássicos* e *instrumentais*. Esta classificação é histórica, com os métodos clássicos precedendo os métodos instrumentais por um século ou mais (SKOOG, 1992).

2.1.6. Granulometria

Na Tabela 2.3 é apresentada a composição granulométrica, em percentual, dos produtos cerâmicos, de acordo com o diagrama de Winkler (Figura 2.2), onde são identificadas áreas que permitem selecionar uma matéria-prima em função da fração granulométrica para uma dada aplicação. Tal diagrama é uma representação gráfica das características granulométricas de uma amostra.

Tabela 2.3 – Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha (PRADICELLI, 1997).

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

Ao caracterizar uma argila através da análise granulométrica, é possível determinar o ponto representativo em função do percentual da fração obtida.

A introdução de materiais não-plásticos (areia, chamote, pó de carvão e outros) a uma argila, altera a granulometria das massas, pois suas partículas apresentam tamanhos maiores que as argilas. A variação da distribuição granulométrica e da plasticidade da massa provoca

alterações no comportamento durante o processamento. O grau de compactação torna-se menor, facilitando o processo de secagem (PRADICELLI, 1997).

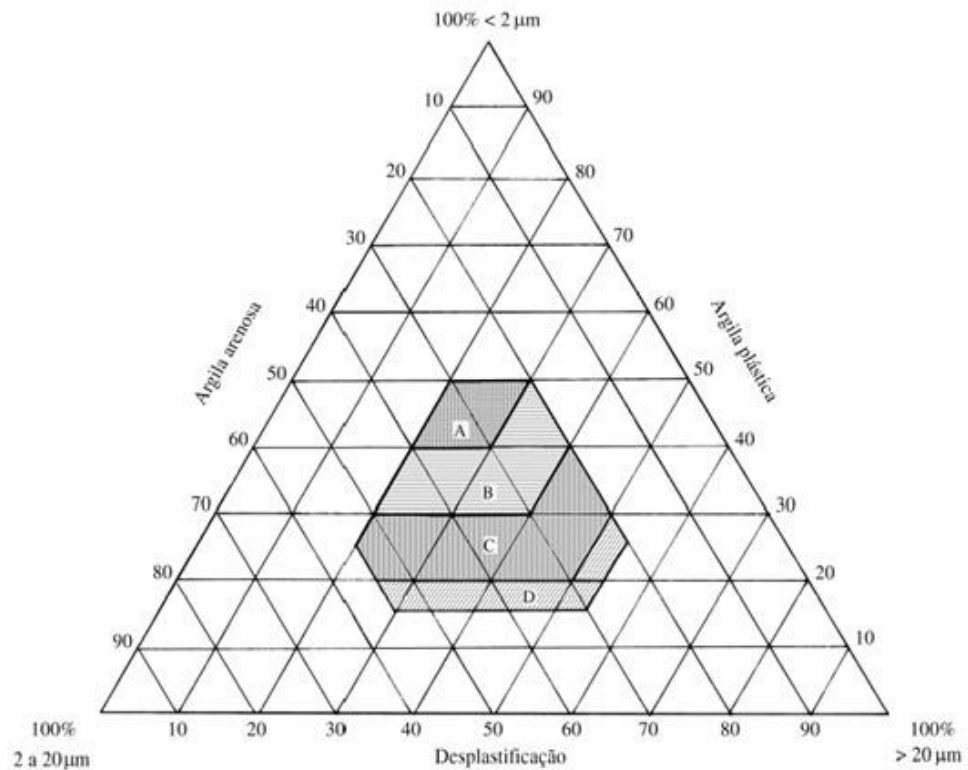


Figura 2.2 – Diagrama granulométrico de Winkler (PRADICELLI, 1997).

O ensaio granulométrico permite a avaliação da variação dos tamanhos de grãos e a quantidade de partículas de cada intervalo definido pela seqüência de peneiras empregadas. O método de ensaio é normalizado pela NBR 7181. Em tese, uma argila que possua 60% de partículas na fração argila, 20% na fração silte e 20% na fração areia, terá alta plasticidade e boa resistência à flexão após secagem.

2.2. TELHAS

Os dois principais produtos que representam a cerâmica vermelha são os blocos cerâmicos (tijolos) e as telhas, ocupando papel importante na construção civil.

As telhas cerâmicas são utilizadas como componentes de coberturas de edificações em todo o país. São constituídas por argilas do tipo ilita e montmorilonita. A massa argilosa para o preparo é conformada por extrusão com umidade entre 20 e 25%, na forma de bastões, seccionadas e depois prensadas para obtenção da forma final. Após a secagem são queimadas a temperaturas que variam de 900 a 1100 °C (SELHORST, 2001).

Existem diversos tipos de telhas que variam de região para região, causando despadronização do produto no mercado. Aspectos importantes como absorção de água, impermeabilidade, resistência e outras propriedades são desconsideradas pela maioria dos fabricantes (SELHORST, 2001).

2.2.1. Classificação

As características de alguns tipos de telhas são descritas a seguir e apresentadas na Figura 2.3.

2.2.1.1. Capa e Canal

A telha do tipo Capa e Canal é constituída por peças côncavas (canais) e convexas (capas) que se recobrem longitudinal e transversalmente, compondo vedos estanques à água. Esse tipo de telha tem rendimento de 17 peças/m² e é encontrada em três estilos (NBR 9601):

- Colonial: sua característica principal é apresentar o mesmo tipo de peça para capa e canal (largura iguais). São provenientes das telhas portuguesas da época do Brasil-colônia.
- Paulista: originou-se da telha colonial e é diferenciada por ter a capa ligeiramente mais estreita que o canal. Comparando-a ao tipo colonial, proporciona um movimento plástico diferenciado para os telhados.
- Plan: é uma variação da telha tipo capa canal que se caracteriza por apresentar formas retas. Arquitetonicamente é muito diferente da colonial e paulista.

2.2.1.2. Francesa ou Marselhesa

Também denominadas telhas de encaixe, caracterizam-se pelo baixo custo de fabricação e o razoável conforto térmico obtido. Apresentam em suas bordas saliências e reentrâncias que permitem encaixe longitudinal e transversal. O uso das telhas francesas pode dispensar a aplicação de forro interior. Tem rendimento de 18 peças/m².

2.2.1.3. Romana

Possui formato característico que se encaixa longitudinal e transversalmente, compondo vedos estanques à água. Tem rendimento de 17 peças/m².

2.2.1.4. Outros tipos

Existem outros tipos de telhas no mercado, embora não usuais, como:

- Termoplan: é um tipo de telha conformada apenas por extrusão e vazada, proporcionando à habitação um bom isolamento térmico.
- Portuguesa: geometricamente são semelhantes às telhas romanas, porém com bordas arredondadas. O grupo também inclui as italianas e espanholas. O que muda são as dimensões e o rendimento: 13 peças/m².

As telhas cerâmicas devem apresentar um cozimento uniforme, ter as superfícies lisas e proporcionar o perfeito encaixe entre os componentes. A qualidade desses produtos é atestada pela verificação destas e outras características geométricas e físicas previstas nas normas técnicas específicas.

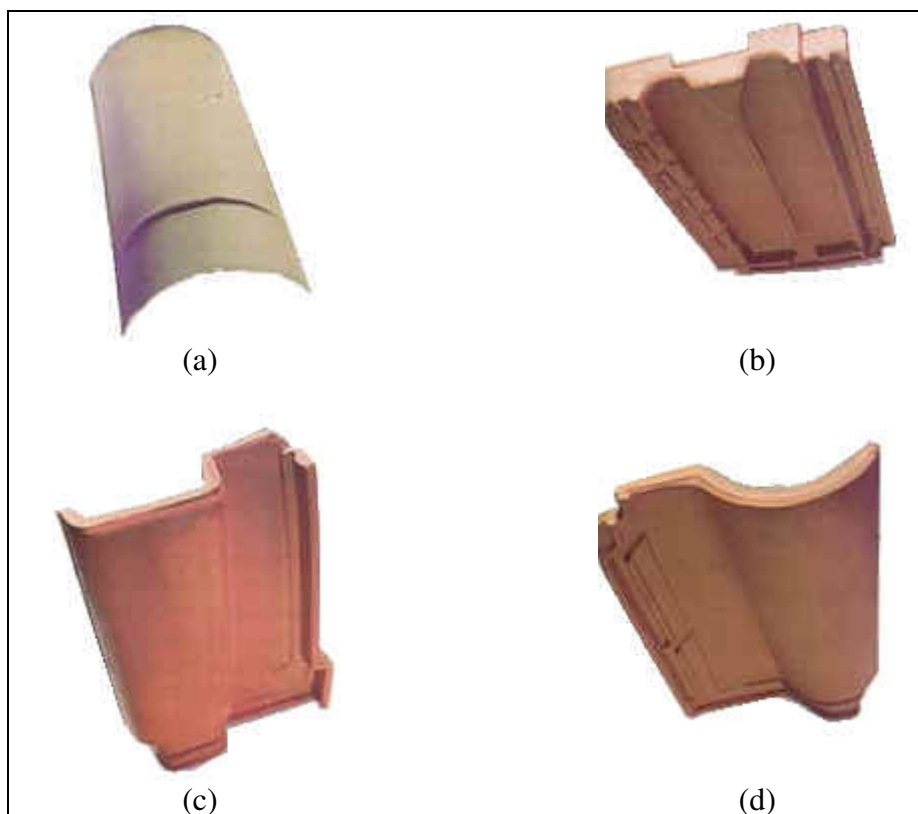


Figura 2.3 – Tipos de telhas: (a) Capa e Canal; (b) Francesa; (c) Romana; (d) Portuguesa. Fonte: CONSTRUCERTO, 2007.

2.2.2. Normas vigentes

Visando disciplinar o mercado, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) normalizam as telhas do tipo Capa Canal (colonial, paulista, plan), Francesa ou Marselhesa e Romana, conforme descrição na Tabela 2.4. Estes tipos reúnem as características principais da maioria das telhas produzidas no país e exigem dos produtores a adequação e a uniformidade dos produtos oferecidos ao mercado.

A normalização da telha cerâmica (parâmetros máximos e mínimos para dimensões, formas, resistência, impermeabilidade, absorção de água e outras características importantes) é dada por um conjunto de normas complementares entre si. O comitê de normalização de telhas cerâmicas da ABNT mantém estudos no sentido de ampliar e atualizar as normas técnicas para este tipo de produto.

O objetivo das normas é estabelecer condições mínimas para a aceitação desses produtos no mercado, através de critérios e métodos de ensaio, permitindo assim a inspeção e conseqüente aceitação ou rejeição dos lotes de telhas a serem adquiridos pelos consumidores. As normas vigentes para telhas cerâmicas, em geral, estão descritas na Tabela 2.4 (ANICER, 1999).

Tabela 2.4 – Normas vigentes para telhas cerâmicas (ANICER, 1999).

Norma	Ano	Telha	Descrição
NBR 6462	1986	Telha Cerâmica Tipo Francesa	Determinação da Carga de Ruptura à Flexão
NBR 7172	1987	Telha Cerâmica Tipo Francesa	Especificação
NBR 8038	1986	Telha Cerâmica Tipo Francesa	Forma e dimensões – Padronização
NBR 8947	1985	Telha Cerâmica	Determinação da Massa e da Absorção de Água
NBR 8948	1985	Telha Cerâmica	Verificação da Impermeabilidade
NBR 9598	1986	Telha Cerâmica de Capa Canal Tipo Paulista	Dimensões - Padronização
NBR 9599	1986	Telha Cerâmica de Capa Canal Tipo Plan	Dimensões
NBR 9600	1986	Telha Cerâmica de Capa Canal Tipo Colonial	Dimensões
NBR 9601	1986	Telha Cerâmica de Capa Canal	Especificação
NBR 9602	1986	Telha Cerâmica de Capa Canal	Determinação de Carga de Ruptura à Flexão
NBR 13582	1996	Telha Cerâmica Tipo Romana	Especificação

As telhas devem ser identificadas com a gravação em alto ou baixo relevo do nome do fabricante, a cidade de origem e a quantidade de peças necessárias por metro quadrado. Alguns índices de qualidade devem ser observados, como cozimento uniforme (indicado pelo som metálico quando percutidas), superfícies lisas para facilitar o escoamento das águas, inexistência de fissuras, microfissuras, esfoliações, quebras, rebarbas ou deformação que prejudiquem o perfeito encaixe entre os componentes.

A conformidade é o cumprimento dos requisitos determinados pelas normas técnicas. Diz-se que um produto é conforme quando ele apresenta laudos positivos ou atende o que exige a referida norma. Telhas cerâmicas em conformidade com as normas técnicas, garantem maiores possibilidades de satisfação do consumidor final. Crosby refere-se à importância da relação com o fornecedor dentro da “Gestão da Qualidade”, dizendo que metade dos

problemas de qualidade de uma empresa são consequência de produtos defeituosos (CROSBY, 1994).

2.2.3. Processo produtivo

O fluxograma ilustrado na Figura 2.4 apresenta o processo produtivo utilizado na indústria cerâmica para produção de telhas.

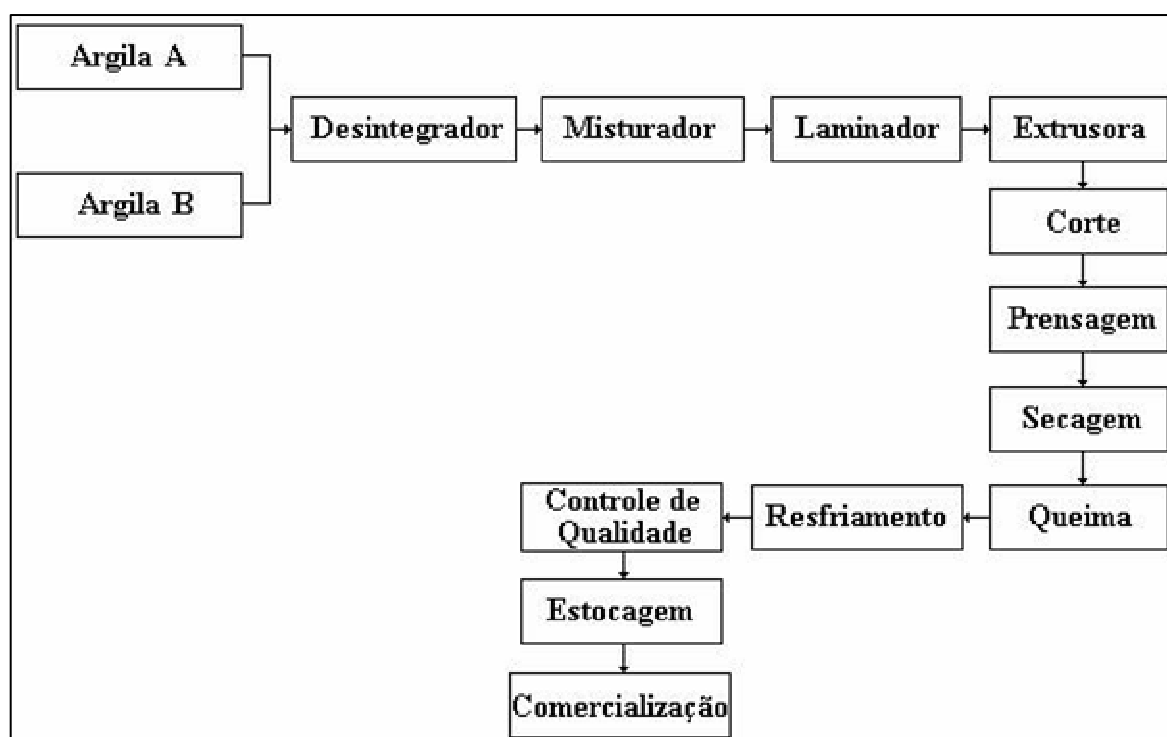


Figura 2.4 – Fluxograma do processo produtivo da telha (SANTOS, 2001).

2.2.3.1. Extração da argila

Antes da matéria-prima ser extraída de uma jazida, é importante que seja analisada em laboratório para que haja adequação ao produto final. Alguns fatores devem ser considerados

nesta análise, como: teor da argila, composição granulométrica, análise química, profundidade da barreira, umidade, dentre outros. Muitas empresas não realizam estas análises devido ao tempo e custo, aceitando apenas o conhecimento do senso comum do oleiro.

A extração da matéria-prima constitui a primeira etapa do processo produtivo da telha. Para isto são utilizadas retro-escavadeiras, picaretas, escavadeiras e pás. O transporte é realizado por caminhões basculantes para local próximo à indústria (Figura 2.5). Deve-se, neste momento, evitar as camadas de argila que contêm impurezas de modo geral, pois esses elementos poderão comprometer a qualidade do produto (VIEIRA, 2002).



Figura 2.5 – Etapas de extração da argila: (a) jazida próxima ao local de armazenamento; (b) transporte feito por caminhão basculante; (c) e (d) argila armazenada.

2.2.3.2. Preparação da matéria-prima

A etapa de preparação da matéria-prima (Figura 2.6) começa quando a argila chega aos depósitos. Empresas de maior estrutura armazenam as argilas com o objetivo de obter características adequadas ao processamento, como alterações químicas e descompactação e garantia de produção em tempo chuvoso. Essa prática é muito comum, pois os processos de intemperismo melhoram sua plasticidade e homogeneízam a umidade (ABC, 2002). Esse período de descanso, realizado a céu aberto, deve ser entre 6 meses a 1 ano (SANTOS, 1989).

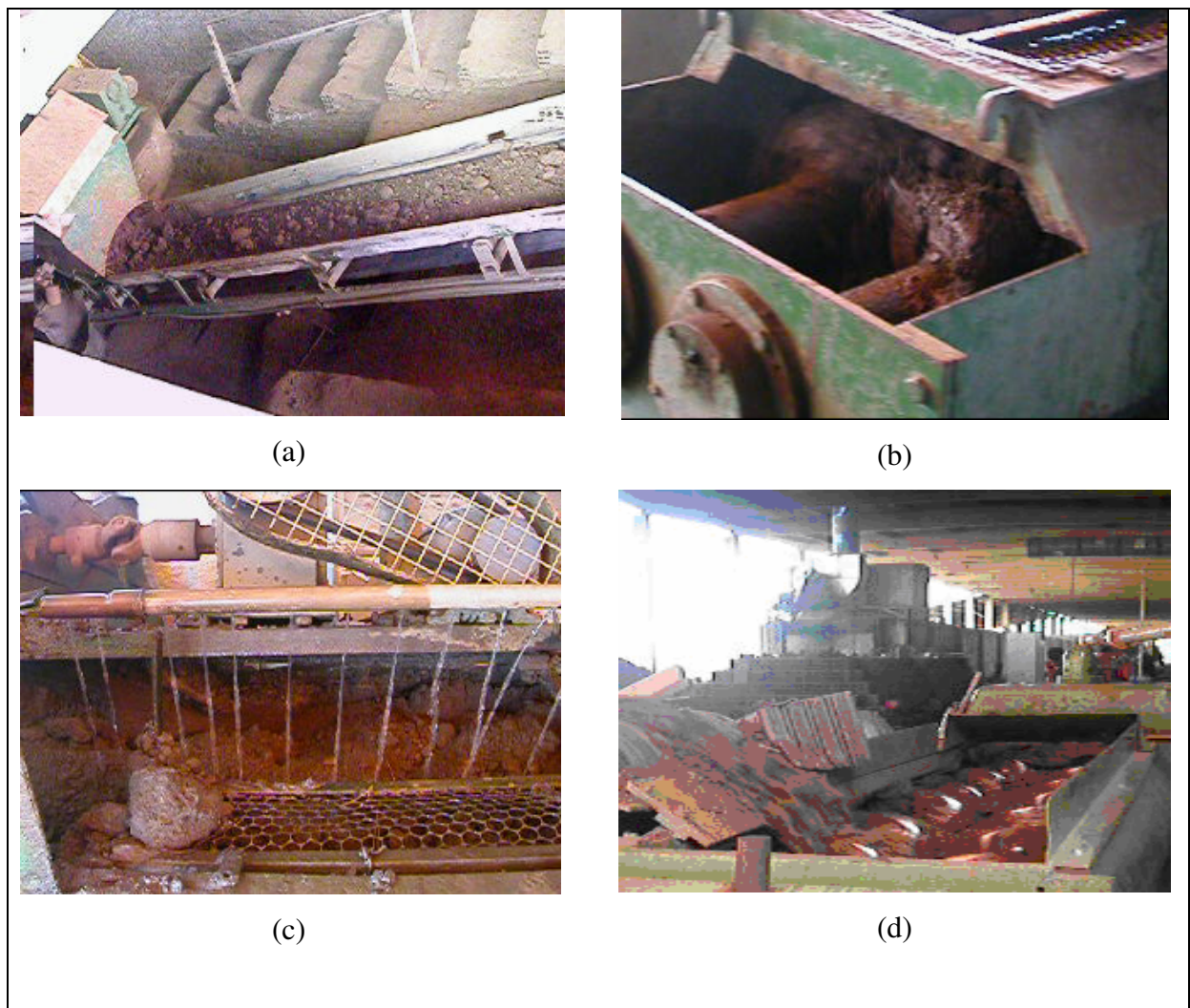


Figura 2.6 – Etapas de preparação da matéria-prima: (a) homogeneização, limpeza do material e dosagem; (b) desintegração da mistura; (c) adição de água à mistura; (d) mistura no laminador.

Nesta etapa ocorre a homogeneização, limpeza e a dosagem do material (SANTOS, 1989). A mistura é, então, desintegrada e misturada à água com o objetivo de obter uma mistura homogênea, com características constantes e umidade adequada para o método de conformação utilizado (GOODSON, 1962). O teor de umidade tem grande influência na eficiência das máquinas, pois se a umidade for muito alta (entre 16% e 25%) a matéria sofrerá apenas amassamento e não desintegração. A proporção (dosagem) da mistura dependerá do tipo de argila utilizada. Essa mistura é feita através das escavadeiras ou de caixões alimentadores e conduzida aos desintegradores; e as pedras, quando existentes, separadas por centrifugação (ABC, 2002). O material é em seguida homogeneizado no misturador, e a mistura é transferida para o laminador com o objetivo de diminuir a granulometria da massa, completar a homogeneização e cortar a massa em lâminas.

2.2.3.3. Produção das peças

O material devidamente fragmentado, homogeneizado e umidificado é transportado para a extrusora ou maromba onde sofre extrusão. O resultado dessa extrusão é uma coluna que será seccionada com as dimensões desejadas.

2.2.3.4. Secagem e queima

A secagem e a queima são as últimas etapas do processo produtivo da telha. Porém, a verdadeira transformação da matéria prima é realizada durante a queima (VIEIRA, 2002).

Após a sua produção, as peças são transportadas para a secagem natural e/ou artificial. Os secadores artificiais são câmaras fechadas, onde ocorre a insuflação de ar quente (resultante da queima de lenha, bagaço de cana ou aproveitamentos dos gases emitidos pelos fornos) com movimentação ou não desse ar através de ventiladores. O processo de secagem deve ser controlado para garantir bons resultados.

Inúmeras variáveis precisam ser consideradas na etapa de secagem, tais como: a natureza da matéria-prima, o processo de preparação da massa, a forma e dimensão do produto, a fonte de calor, o método de moldagem, as condições atmosféricas (VIEIRA, 2002).

Após a secagem a peça a verde é colocada no forno onde sofre os efeitos do aquecimento durante o qual ocorrem alguns fenômenos que exigem cuidados nas etapas indicadas a seguir:

- a . Etapa de eliminação total de umidade: zona de pré-aquecimento: 60 a 200 °C.
- b. Etapa de decomposição: de 200 a 540 °C.
- c. Etapa de inversão quartzo: 540 a 640 °C
- d. Etapa de queima: de 640 °C até o máximo de 800 a 1100 °C
- e. Patamar de queima a 800 °C ou até 1100 °C, conforme o produto.
- f. Resfriamento rápido de 1100 ou 800 °C até 650 °C
- g. Etapa de inversão de quartzo: 650 a 500 °C
- h. Resfriamento: de 500 °C até temperatura de saída ao redor de 100 °C.

A quantidade de água a ser adicionada na massa durante o processo de fabricação depende da umidade já existente, que por sua vez depende do tamanho e tipo de partícula mineral (composição química, morfologia e estrutura da partícula) (MINEROPAR, 1997).

A atmosfera interna dos fornos de cerâmica vermelha é sempre oxidante. Ao término do processo de queima, tem-se o produto pronto para ser estocado e/ou comercializado.

De um modo geral, as reações citadas a seguir surgem durante a queima das argilas.

- 1) Na faixa de 100 a 200 °C: liberação da água de umidade;
- 2) Entre 300 a 650 °C: ocorre a decomposição da pirita, desidratação da caulinita e a conversão do quartzo alfa em beta (que promove um aumento no volume);
- 3) A fase vítrea ocorre a partir dos 800 °C, muito favorecida pela presença de sódio e potássio na composição da argila, esta fase é responsável pela resistência mecânica da cerâmica vermelha, devido às reações entre os diferentes componentes da argila.

2.2.3.5. Outras etapas

1. Inspeção: é feita na saída do forno, visualmente, rejeitando material quebrado, trincado, lascado, queimado em excesso e no caso das telhas, as que possuem som chocho.
2. Armazenamento: é feito a céu aberto, permanecendo aí até a expedição.
3. Expedição: é efetuada por caminhões por via rodoviária, utilizando equipamentos próprios ou fretistas.

2.2.3.6. Variações no processo produtivo

As variações no processo de fabricação de telhas dependem da matéria-prima, do produto, da qualidade requerida, da filosofia e do porte da empresa. Algumas empresas trabalham com matérias-primas mais agregadas, que necessitam ser moída antes de sua utilização. O nível de mecanização também varia bastante, enquanto poucas empresas possuem empilhadeiras automáticas, a maioria ainda utiliza processos manuais de carga e descarga.

Outro aspecto que diferencia a qualidade do produto é a preparação da massa. Uma preparação mais elaborada, por exemplo, laminando-se duas vezes, obtém-se maior homogeneidade e conseqüentemente melhor qualidade e menos perdas.

Alguns tipos de matéria-prima necessitam ser britados e moídos, devido ao seu elevado estado de agregação. Esta etapa consiste na desagregação do material através de britadores de mandíbulas e moinhos de martelos, passando a seguir por uma grelha. Então o material é umedecido adequadamente e segue para o misturador, onde se mistura a outros tipos de matéria-prima. Às vezes é necessário realizar algumas destas etapas mais de uma vez para melhorar a homogeneização da matéria-prima.

2.2.4. Requisitos de desempenho

2.2.4.1. Dimensões e características geométricas

A norma para telhas cerâmicas de capa e canal tipo colonial (NBR 9600) padroniza, a forma e as dimensões, com respectivas tolerâncias, para coberturas de edificações em geral, permitindo variação quanto às dimensões, mediante acordo entre produtor e consumidor, desde que respeitadas as demais especificações da norma.

2.2.4.2. Resistência à flexão

O ensaio de determinação da resistência à flexão indica se as amostras suportam a aplicação de uma determinada carga sobre sua superfície. As telhas, em sua aplicação e durante sua vida útil são mais solicitadas em relação à resistência à flexão.

As normas brasileiras (NBR's 7172/87 e 9601/86) especificam um valor mínimo de 70 kgf para telha tipo francesa, 100 kgf para telha tipo capa e canal (colonial, plan, paulista) e 130 kgf para telha tipo romana. Para Bastos (2003), esta diferença não é muito compreensível, pois as estruturas de apoio são iguais e sofrem a mesma solicitação em uso.

2.2.4.3. Absorção de água

A taxa de absorção d'água permitida para telhas pela norma brasileira (NBR 8947/85) é de no máximo 20%, que corresponde à quantidade de água (em massa) absorvida pelo componente após 2 horas fervendo imerso em um recipiente.

2.2.4.4. Impermeabilidade

O ensaio de impermeabilidade simula o comportamento das telhas cerâmicas quando expostas a condições críticas de intemperismo, com o objetivo de verificar se as amostras apresentam vazamentos ou infiltração de água na face que fica voltada para o interior da construção.

2.2.4.5. Peso e massa específica

As normas referentes a telhas (NBR's 7172/87 e 9601/86) especificam um peso máximo para cada tipo de telha, conforme apresenta a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Peso máximo da telha seca

Modelo	Massa(g)
Colonial (capa ou canal)	2700
Plan (capa ou canal)	2750
Paulista (capa ou canal)	2650
Romana	3000
Francesa	3000

As normas também especificam todas as dimensões destes 5 tipos, tentando assim, padronizar a produção, mas com o passar dos anos foram surgindo novos modelos de telha que não possuem especificações normalizadas e atualmente encontram-se no mercado os mais variados tipos de telhas cerâmicas com os mais diversos pesos e dimensões.

Outra forma mais eficiente para exprimir o peso seria em massa/m², uma vez que cada tipo de telha possui um rendimento. No mercado é possível inclusive encontrar para um mesmo tipo de telha diferenças significativas no rendimento, por exemplo, um fabricante produz telha portuguesa que rende 15 peças/m², enquanto que outro produz o mesmo tipo de telha, mas como suas dimensões são menores, são necessárias 17 peças para cobrir 1 m² (SANTOS, 1989).

2.2.4.6. Liquidez e Plasticidade (Limites de Atterberg)

Em 1911 foram definidos, pelo cientista sueco A. Atterberg, certos limites que delimitam o intervalo de consistência do solo, denominados limite de liquidez e de plasticidade (SOUZA, 2000). O limite de liquidez é um parâmetro que indica o quanto à matéria mais fina do solo é afetada pela presença de água. Para a determinação deste limite, geralmente é utilizado o aparelho desenvolvido por Arthur Casagrande (Figura 2.7).

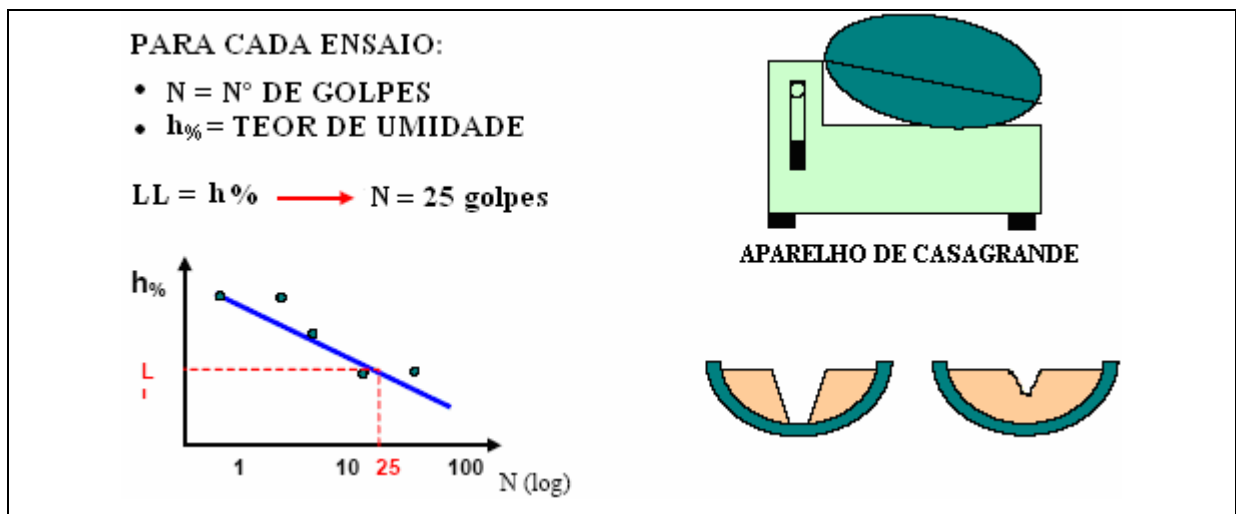


Figura 2.7 – Diagrama de funcionamento do Aparelho de Casagrande (SOUZA, 2000).

O aparelho de Casagrande é constituído por um prato de latão, em forma de concha, sobre um suporte de ebonite; por meio de um excêntrico imprime-se ao prato, repetidamente, quedas de altura de 1 cm e intensidade constante. Com os valores obtidos (número de golpes suficientes para fechar o sulco feito na amostra) traça-se a linha de escoamento do material. Recomenda-se a determinação de pelo menos seis pontos.

O limite de liquidez (LL) é o teor de umidade para qual o sulco se fecha com 25 golpes. O limite de plasticidade (LP) é definido como a quantidade mínima de água necessária para que a argila adquira plasticidade para ser moldada, ou seja, é o parâmetro que define a coesão e trabalhabilidade dos finos presentes na argila. O procedimento de ensaio é normatizado pela NBR 7180 (1984).

Entende-se a plasticidade como sendo a propriedade que um corpo sólido tem quando sofre uma deformação por aplicação de uma carga qualquer, permanecendo deformado mesmo após a retirada da carga.

A determinação do limite de plasticidade é realizada, objetivando:

- verificar se as argilas são suficientemente plásticas para serem usadas na fabricação de produtos pelo processo de extrusão;
- verificar se as argilas são suficientemente plásticas para serem usadas como barbotinas empregadas na produção cerâmica por processo de colagem;
- compara os resultados com os de uma argila padrão.

A diferença entre estes dois limites é conhecida como índice de plasticidade, que revela as características de comportamento do material analisado. Solos arenosos apresentarão um baixo índice de plasticidade e solos siltosos e argilosos um índice mais alto.

Atterberg comprovou que, à medida que aumenta o conteúdo de argila do solo, aumentam também os valores do índice de plasticidade; desta forma, quanto maior é a relação da superfície total das partículas de argila em relação ao seu volume, maior número de moléculas de água é capaz de absorver e, por conseguinte, serão mais elevados os valores dos limites de Atterberb (SOUZA, 2000).

2.2.4.7. Cor

A cor vermelha, característica do produto, é resultante principalmente da oxidação dos compostos de ferro que se apresentam sob a forma de óxido férrico. A intensidade da coloração depende da quantidade de óxido férrico presente, enquanto que a uniformidade depende da distribuição granulométrica. O vermelho escuro se manifesta com 4% de Fe_2O_3 . Os óxidos de cálcio e de magnésio, derivados da dissociação do calcário, tendem a combinar-se com o ferro presente, formando silicatos duplos de ferro e cálcio de coloração branca e creme (OLIVEIRA et al, 2000).

2.2.4.8. Porosidade

No estado seco a porosidade de um produto de cerâmica vermelha depende apenas da distribuição granulométrica dos componentes das matérias-primas e do modo com que estes foram misturados. A máxima densificação e a mínima porosidade se obtém quando a distribuição granulométrica é bastante aberta, tal que permite que as partículas menores ocupem os interstícios entre as partículas maiores. A porosidade final do produto queimado é influenciada pela:

- porosidade inicial do verde ou seco;
- formação de fase líquida;
- rearranjo das fases cristalinas formadas;
- matéria orgânica.

2.2.5. Defeitos

2.2.5.1. Grânulos de calcário

Grânulos de calcário (CaCO_3 - visíveis) são derivados de modo geral de cascalhes e areias calcárias etc.

Durante processo de queima o carbonato de cálcio se dissocia e libera CO_2 . No entanto, resta o grânulo de CaO . Após queima o óxido de cálcio livre (pela absorção de umidade) se hidrata Ca(OH)_2 com aumento de volume. A pressão exercida pelo grânulo sobre o material que o circunda supera a resistência mecânica do material produzindo lascamentos e fissuras. Se a quantidade em peso dos grânulos calcários supera os 8 – 10% e as suas dimensões são relativamente grandes se verifica a desagregação do produto devida a formação de inúmeras crateras. A solução mais imediata para o problema é a redução da granulometria.

2.2.5.2. Lascas e bolhas superficiais

Ambos os fenômenos são provocados pelo aumento de pressão no interior do material em consequência do desenvolvimento de gases. Para que isto aconteça é necessário que sejam alcançadas temperaturas que favorecem o desenvolvimento de gases, que a quantidade do gás que se forma seja superior aquela que pode ser liberada pela superfície livre através da porosidade aberta e que se alcance um valor de pressão que supere as forças de coesão. Os lascamentos e bolhas são favorecidos por:

- baixa porosidade das peças;
- elevada velocidade de aquecimento;
- desenvolvimento de grandes quantidades de gases;
- grandes espessuras dos tijolos.

São sujeitos, portanto, a estes fenômenos os materiais que contêm maiores teores de argila e com granulometria fina, com água residual, água zeolítica, água de cristalização, carbonatos ou substâncias orgânicas finamente dispersas, quando as velocidades de aquecimento não são muito baixas. A adição de substâncias não-plásticas (magras) é a solução quase sempre adotada para eliminação deste inconveniente.

2.2.5.3. Coração negro

São manchas negras e cinzas que permanecem (se pode ver ao longo da secção transversal das peças) no interior dos produtos, após processo de queima. Neste caso, não ocorre total oxidação da matéria-prima em consequência da combustão de substâncias orgânicas em pequenas quantidades. Concorrem para a formação de coração negro a baixa porosidade do material e a velocidade de queima, já que se forma na superfície, a temperaturas superiores a 800 °C, uma crosta impermeável. A espessura e o teor de substâncias orgânicas são também causas muito importantes da formação de coração negro. O coração negro não representa um defeito estético, a menos que apareça na superfície. A

adição de substâncias não-plásticas permite, freqüentemente, a eliminação total do coração negro.

2.2.5.4. Empenamentos

Os empenamentos em telhas podem ser provocados:

- por secagem diferencial: se uma face da peça seca mais rapidamente que a outra. Formação de gradientes de tensões residuais de contração, que podem deformar o produto;
- por mau posicionamento nos suportes de secagem: a colocação de peças verdes sobre suportes não planos;
- por deficiência ou má centragem da boquilha ou velocidades diferentes de avanço da massa na boca da fieira: este tipo de empenamento já se nota após a secagem.

2.2.5.5. Trincas

As trincas de secagem são pequenas fissuras causadas por secagem rápida. Geralmente iniciam-se nas bordas e propagam-se até o centro da peça, sendo mais aberta na borda. As trincas de queima de aquecimento caracterizam-se por serem pouco sinuosas, abertas e de bordas dentadas enquanto que as de resfriamento caracterizam-se por serem muito finas, de bordas fechadas e lisas, normalmente em forma de S.

CAPÍTULO 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Experimentos são realizados para validar teorias e levantar novas hipóteses. Em todo trabalho de pesquisa experimental é importante planejar os experimentos, com o objetivo de serem reproduzidos sob condições controladas, obtendo-se resultados confiáveis. Um planejamento adequado permite, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, a redução do tempo de análise e dos custos envolvidos (MONTGOMERY, 1991).

Ribeiro (1999) define planejamento de experimentos como uma metodologia fundamentada em conceitos estatísticos, com o objetivo de otimizar o planejamento, executar e analisar o experimento. O planejamento experimental tem sido aplicado, atualmente, em várias áreas do conhecimento e apresenta-se como uma ferramenta que permite estudar simultaneamente diversas variáveis, discretas ou contínuas (fatores), separando seus efeitos a cada experiência, de maneira programada e racional. Permite, ainda, selecionar as variáveis que influem no processo com número reduzido de ensaios, sem prejuízo da qualidade da informação; reduzir o tempo de trabalho, diminuindo o número de pontos de experiência por fator; realizar pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios; representar o processo estudado através de expressões matemáticas e; elaborar conclusões a partir de resultados qualitativos (WERKEMA 1996; BUTTON, 2005; AMARAL, 1999).

Ribeiro (1999) aponta como vantagem do planejamento de experimentos a minimização e controle do efeito dos fatores não controláveis (erro experimental). Ao aplicar métodos estatísticos de planejamento de experimentos para misturas, o pesquisador torna o trabalho mais eficiente em comparação à aplicação do método de tentativa e erro.

Neste estudo serão utilizadas algumas técnicas estatísticas de planejamento experimental capazes de encontrar respostas desejáveis para o produto acabado na formulação de massas cerâmicas, com variação na proporção da matéria-prima e seus componentes. Porém, não é objetivo fundamental abordar com profundidade tais conceitos, apresentando-os na medida em que se fizerem necessários. Serão discutidos modelos que descrevem o comportamento das respostas em função dos componentes da mistura, com base na evidência experimental.

3.1. SELEÇÃO DO PLANEJAMENTO

Na utilização de métodos estatísticos para a análise dos resultados, o planejamento experimental deve estar fundamentado numa metodologia também estatística, possibilitando avaliar os erros experimentais que afetam esses resultados. Montgomery (1991) apresenta três princípios básicos para a definição de um plano experimental: o uso de réplicas, da aleatorização e de blocos.

A réplica consiste na aplicação de uma mesma condição pré-estabelecida em unidades experimentais diferentes. A utilização desta técnica permite ao pesquisador obter uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes (MONTGOMERY, 1991). No entanto, quanto mais réplicas, maior é o custo do experimento.

A aleatorização é um princípio de planejamento experimental em que, a seqüência dos ensaios e a escolha dos materiais utilizados são aleatórias. Uma das exigências do uso deste método para o planejamento experimental e para a análise dos resultados é que as variáveis estudadas e os erros experimentais apresentem caráter aleatório (BUTTON, 2005).

O uso do princípio dos blocos permite realizar a experimentação com maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontrolláveis. Um bloco é uma porção do material que está sendo estudado. Esta porção pode ser mais homogênea que o conjunto inteiro do material analisado. Esta técnica permite comparar as condições de interesse na experimentação em cada bloco, além de restringir a aleatorização à seqüência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios (MONTGOMERY, 1991).

3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS

Montgomery (1991) recomenda um procedimento para o uso de métodos estatísticos para o planejamento experimental e análise dos resultados da seguinte maneira:

1. Reconhecimento e definição do problema – é importante ter conhecimento da natureza e da extensão da informação necessária para a solução do problema proposto (muitas vezes depende de estudo prévio de processos semelhantes);

2. Escolha das variáveis (fatores de influência) e respectivas escalas de valores para avaliação e definição do nível específico para cada ensaio – o conhecimento das variáveis escolhidas é uma combinação da compreensão teórica e da prática do pesquisador (conhecimento das variáveis em diversos níveis). É necessário investigar todas as variáveis consideradas importantes;

3. Seleção da variável de resposta, garantindo a objetividade na análise dos resultados obtidos – no processo de escolha, é importante que o erro experimental de medida da variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas;

4. Escolha do planejamento experimental – envolve o tamanho do experimento (número de réplicas), seqüência de execução dos ensaios e determinação da necessidade de aleatorização ou do uso de blocos. Ao escolher o planejamento experimental, o pesquisador reduz o número total de ensaios, conseqüentemente reduz os custos da pesquisa;

5. Execução dos experimentos – através do monitoramento e do controle nesta etapa, é possível garantir a validade do experimento;

6. Análise dos dados – nesta etapa podem ser usados métodos estatísticos com o objetivo de garantir a confiabilidade e a validade dos resultados, estabelecendo conclusões objetivas e que o erro associado às conclusões estejam de acordo com o grau de confiança pré-estabelecido. É importante lembrar que esses métodos não informam se uma determinada variável apresenta ou não um efeito em particular;

7. Conclusões e recomendações – permitirão que sejam tomadas medidas acerca do procedimento em estudo. Gráficos e tabelas permitem a apresentação dos dados obtidos e a análise realizada, assim como repetições do procedimento empregado, caso sejam necessárias.

3.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

O número de ensaios a ser realizado em um experimento deve levar em consideração a possibilidade de estimação dos erros experimentais, além da praticidade e viabilidade econômica. Alguns planos experimentais, procedimentos e respectivas metodologias para análise dos resultados obtidos são apresentados a seguir.

3.3.1. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é utilizado no estudo dos efeitos de duas ou mais variáveis de influência. É classificado como um método do tipo simultâneo, em que as variáveis que apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

As variáveis são escolhidas e os experimentos são realizados em diferentes valores destes fatores para todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável selecionada. Diz-se que há interação dessas variáveis quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis.

Quando se estuda o mesmo número de níveis para todos os fatores, o planejamento fatorial pode ser representado por b^α , onde α é o número de fatores e b é o número de níveis escolhidos. Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^α são os mais comuns, apresentando como vantagem a realização de poucos ensaios. Com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto, observa-se tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

Pode-se ter planejamentos fatoriais em que são exploradas uma ou mais variáveis com um número de níveis diferentes. Assim, a representação do fatorial passa a ser, por exemplo, $2^1 \times 3^2 \times 5^3$, onde, 2, 3 e 5 são níveis para as variáveis 1, 2 e 3, respectivamente.

Nos planejamentos experimentais em que as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais é feita

arbitrariamente, não interferindo na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir ilustrar o planejamento sob forma de matrizes de planejamento.

3.3.2. Projetos de experimentos com misturas

Para Cornell (1990), experimentos com misturas são experimentos em que as variáveis de resposta são dependentes apenas das proporções dos ingredientes presentes na formulação. Por isso, o valor das variáveis de resposta muda somente quando são feitas alterações nas proporções relativas dos ingredientes que compõem a formulação.

Segundo Ribeiro et al (2000), o objetivo principal do estudo dos experimentos com misturas é a determinação das proporções dos ingredientes da formulação que resultem em um produto com características preestabelecidas. O produto resultante de uma mistura tem características que dependem da natureza dos seus ingredientes e das proporções relativas dos mesmos, não dependendo da quantidade total da mistura (PASA, 1996).

De acordo com Pasa (1996), para que um experimento com misturas seja efetivo precisa conter três etapas: a primeira consiste da definição dos objetivos do trabalho e da identificação da mistura em estudo e estabelecimento do grau de confiança que se tem em cada informação. Procuram-se, então, definir os elementos do produto em questão: características de qualidade, variáveis de resposta, fatores controláveis e fatores não controláveis. As características de qualidade podem ser utilizadas como variáveis de resposta.

Procuram-se informações que permitam estabelecer relações de causa-efeito entre, respectivamente, as variáveis de resposta e os fatores controláveis de interesse. Os valores que um fator controlável (proporção de um ingrediente na mistura) assume num experimento são os níveis do fator controlável no experimento. Para reduzir o tamanho do experimento, os fatores que não estão sendo pesquisados são mantidos em valores constantes, reduzindo o erro experimental.

Além dos fatores controláveis, as misturas também estão sujeitas aos efeitos de fatores não controláveis (fatores de ruído). Para que os efeitos desses fatores sobre as variáveis de resposta não se confundam com os efeitos dos fatores pesquisados, é necessário fazer com que

o efeito dos fatores não controláveis sobre as variáveis de resposta seja aleatório. Os fatores não controláveis geram o erro experimental.

A segunda etapa é o projeto do experimento (planejamento estatístico). O produto resultante de uma mistura tem características que estão diretamente relacionadas à natureza e às proporções dos seus ingredientes, não dependendo da quantidade total da mistura, assim a soma das proporções dos diversos componentes é sempre 100%. Desta forma, em uma mistura de q ingredientes e x_i como proporção do i -ésimo ingrediente, pode-se escrever:

$$0 \leq x_i \leq 1 \text{ com } i = 1, 2, \dots, q \quad (3.1)$$

e

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (3.2)$$

A partir das expressões (3.1) e (3.2), percebe-se que, como as proporções dos ingredientes devem ter uma soma igual a 1, as proporções x_i são variáveis dependentes, ou seja, a alteração da proporção de um dos componentes da formulação causará mudança na proporção de pelo menos um dos outros componentes.

Devido às restrições apresentadas para as proporções de x_i , o espaço experimental resultante apresenta uma região “simplex”. Crosier *apud* Pasa (PASA, 1996) afirma que um simplex é uma configuração espacial determinada por um número de pontos a mais do que o número de dimensões do espaço. Cada um dos q pontos (vértices) que determinam o “simplex” representam uma mistura onde um dos q componentes assume a proporção 1. As restrições das expressões (3.1) e (3.2) formam um simplex regular, pois todos os vértices estão igualmente distantes uns dos outros. Para o espaço experimental simplex $q = 2$ componentes é uma linha reta; para $q = 3$ componentes, o espaço experimental é um triângulo equilátero (Figura 3.1) e, para $q = 4$ componentes, o espaço experimental é um tetraedro (Figura 3.2).

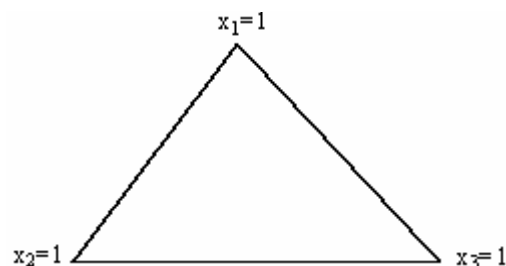


Figura 3.1 – Espaço fatorial “simplex” para uma mistura com três componentes.
Fonte: Cornell, 1990.

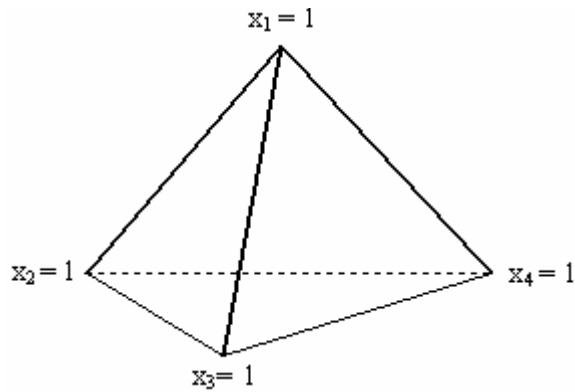


Figura 3.2 – Espaço fatorial “simplex” para uma mistura com quatro componentes.
 Fonte: Cornell, 1990.

O sistema de coordenadas utilizado para misturas é o sistema de coordenadas “simplex”, que é um rebatimento de uma representação cartesiana (Figura 3.3).

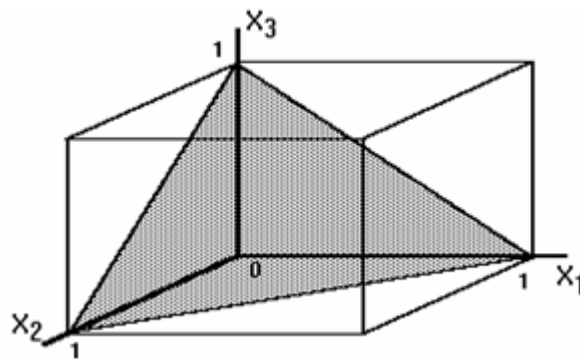


Figura 3.3 – Representação cartesiana do espaço experimental de uma mistura com três componentes.
 Fonte: Cornell, 1990.

O sistema utilizado para formulações é o sistema de coordenadas simplex (Figura 3.4).

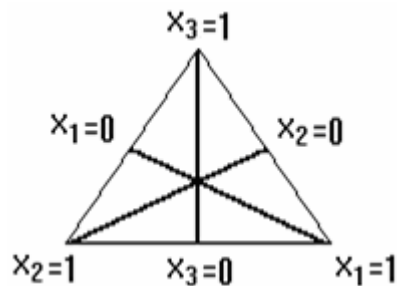


Figura 3.4 – Sistemas de coordenadas “simplex” para três componentes.
 Fonte: Cornell, 1990.

Na representação cartesiana, os eixos representam os três componentes da mistura. O espaço experimental resultante de uma mistura de três componentes é um triângulo equilátero.

Os pontos no interior do espaço simplex representam misturas em que todas as proporções dos ingredientes são diferentes de zero. O ponto central representa uma mistura onde as proporções dos ingredientes são iguais; os meios dos lados correspondem a misturas de dois componentes, em que cada um está na proporção de 50 %; o ponto de interseção das medianas corresponde a uma mistura em que cada ingrediente contribui com $\frac{1}{3}$.

Na terceira etapa, executa-se o experimento e faz-se análise dos dados obtidos. Através de algumas técnicas, tornam-se conhecidas as relações causais entre os fatores controláveis pesquisados e as variáveis de resposta. Podem-se, então, ajustar os fatores controláveis de forma a obter produtos com as características de qualidade desejadas.

3.4. EXPERIMENTOS COM PONTO CENTRAL

Tanto em experimentos com mistura quanto em experimentos fatoriais, é importante verificar se as respostas têm um comportamento linear com relação aos fatores, ou seja, observar se ocorre mudança direta ou inversamente proporcional na resposta quando um fator (ou componente da mistura) aumenta ou diminui. Entretanto, é possível que determinada resposta melhore quando um fator é aumentado até certo ponto e depois diminua o desempenho (DANIEL, 2006). Em casos como esse, é recomendado a utilização de ponto central, ou seja, um tratamento que admite apenas os níveis médios de cada fator, a fim de verificar se existe um comportamento diferente daquele que seria esperado para a resposta baseando-se apenas nos dois tratamentos adotados, como representa a Figura 3.5.

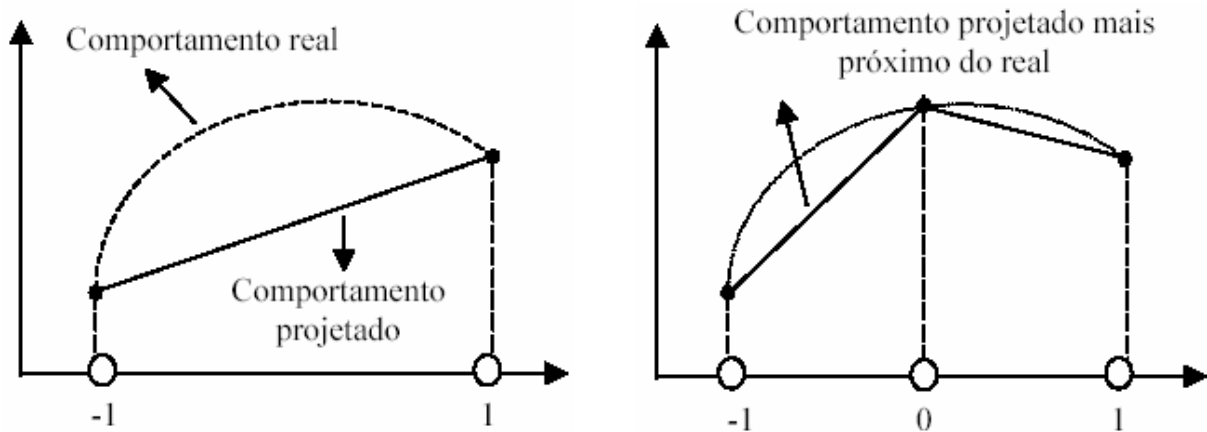


Figura 3.5 – Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central; (b) com ponto central. Fonte: DANIEL, 2006.

Na primeira situação (Figura 3.5.a) não foi detectado comportamento não linear, devido à presença de apenas dois pontos, enquanto na Figura 3.5.b, a presença de um ponto central caracteriza o comportamento não linear entre os níveis estudados.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SELEÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Vários municípios do Estado do Rio Grande do Norte são produtores em potencial de produtos cerâmicos. Os principais pólos produtores são Assu, São Gonçalo do Amarante e Parelhas (Figura 4.1). Esses pólos têm sido objeto de estudo de muitos pesquisadores (NAGIB, 1997; CARVALHO, 1999; SILVA NETO, 2000; COELI, 2000; GALDINO, 2003; SANTOS, 2003; VARELA, 2004; FRANÇA, 2005; MACEDO, 2005; MELO, 2006; DUTRA et al, 2006; SOUSA, 2006; SILVA et al, 2006), que avaliam o processo produtivo ou a matéria-prima utilizada nas indústrias cerâmicas do Estado. Esses estudos associam a qualidade do produto final às características químicas das argilas.

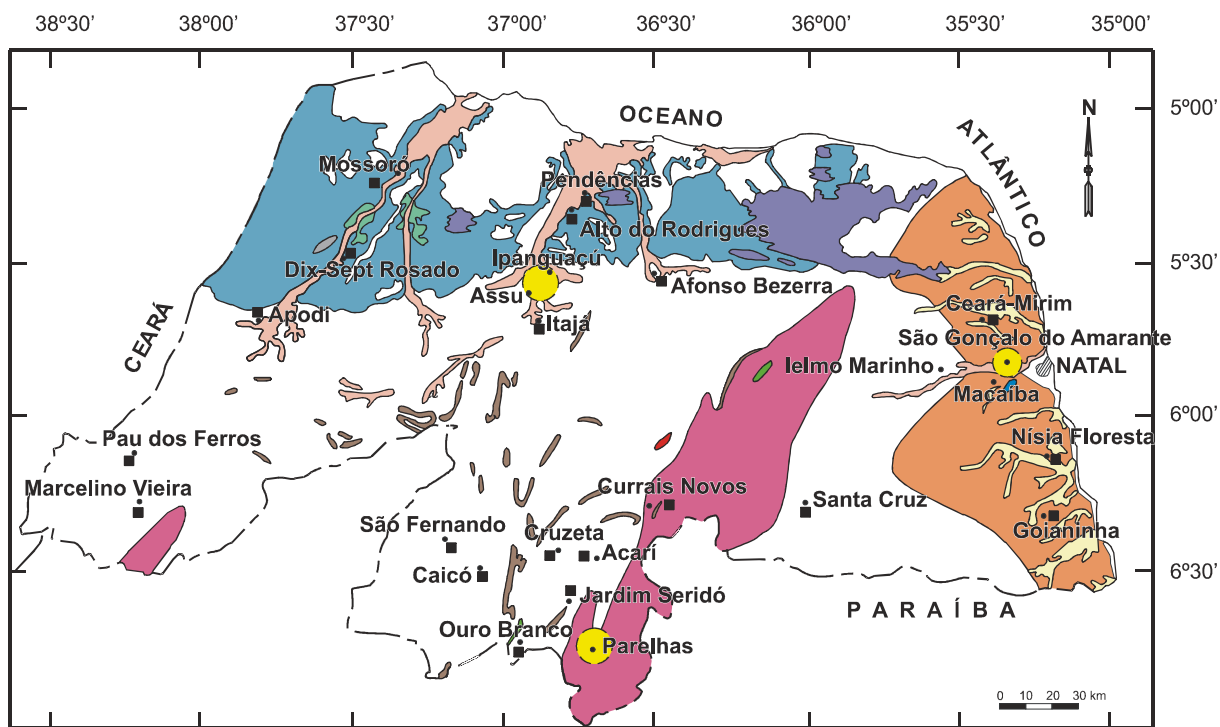
As indústrias cerâmicas localizadas no pólo em estudo – Assu – representam, aproximadamente, 20% das empresas do setor cerâmico para o Estado, conforme Tabela 4.1. Esse pólo abrange apenas três municípios (Assu, Ipanguaçu e Itajá), enquanto que o pólo de São Gonçalo do Amarante representa quatro municípios (Ceará-Mirim, São Gonçalo do Amarante, São José de Mipibu e Ielmo Marinho) e o pólo de Parelhas contém nove municípios (Cruzeta, Acari, Parelhas, Equador, Santana do Seridó, Ipueira, Ouro Branco, Jardim do Seridó e Caicó). Observando o princípio da proporcionalidade, o pólo de Assu apresenta a menor razão entre a quantidade de municípios representados e o percentual de empresas da região, justificando a escolha da região em estudo.

As matérias-primas utilizadas neste estudo foram coletadas em duas indústrias cerâmicas no pólo de Assu. Em cada empresa foram coletadas duas amostras de argilas, sendo uma amostra de argila plástica e a outra amostra de argila não-plástica.

Tabela 4.1 – Pólos produtores de cerâmica vermelha do Estado do Rio Grande do Norte.

Pólos produtores	Quantidade de empresas (%)
São Gonçalo do Amarante	9,4
Assu	17,6
Parelhas	33,3
Outros	39,7

Fonte: Senai-RN, 2001.



LEGENDA

- | | |
|---|--|
|  Depósito Aluvionar: Argilas (predominância de illita, esmectita e caulinita subordinada). Grupo Cerâmico Vermelha. |  Depósito Aluvionar: Argilas (predominância de caulinita ou de illita e esmectita). Grupo Cerâmico Branca ou Vermelha. |
|  Depósito Sedimentar: Arenitos com intercalações de caulim. Grupo Cerâmico Branca. |  Depósito Sedimentar: Arenitos com intercalações de caulim. Grupo Cerâmico Branca. |
|  Depósito Sedimentar: Marga dolomítica cinza intercalada a calcário. Grupo Cerâmico Branca. |  Depósito metamórfico: Megalentes de calcário cristalino. Grupo Cerâmico Branca. |
|  Área delimitada dos depósitos de planícies aluviais e lacustres de argilas (de caulinita, illita e esmectita). Grupo Cerâmico Branca. |  Depósito Sedimentar: Calcário calcítico a calcário de alta pureza. Grupo Cerâmico Branca. |
|  Depósito Sedimentar: Calcário dolomítico. Grupo Cerâmico Branca. |  Depósito Sedimentar: Argilitos dolomíticos. Grupo Cerâmico Branca ou Vermelha. |
|  Depósito Básico/Ultrabásico: Paragneisses com Intercalações de talco xistos. Grupo Cerâmico Branca ou Vermelha. |  Área dos depósitos pegmatíticos intercalados em xistos, paragneisses e quartzitos do Grupo Seridó e ortogneisses. Grupo Cerâmico Branca. |
|  Pólo produtor de cerâmica vermelha |  Município produtor de cerâmica vermelha |
|  Limite de área potencial |  Cidade |

Figura 4.1 – Áreas de potenciais minerais para materiais cerâmicos do Rio Grande do Norte (NESI, 1999).

4.2. IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA

A avaliação do grau de conformidade foi realizada nas telhas cerâmicas produzidas pelas indústrias em estudo, de acordo com as NBR's (Normas Técnicas Brasileiras) em vigência, conforme fluxograma na Figura 4.2. Os ensaios realizados (análise da forma e dimensão, absorção de água, impermeabilidade e resistência à flexão) estão descritos na seção 4.3.1.

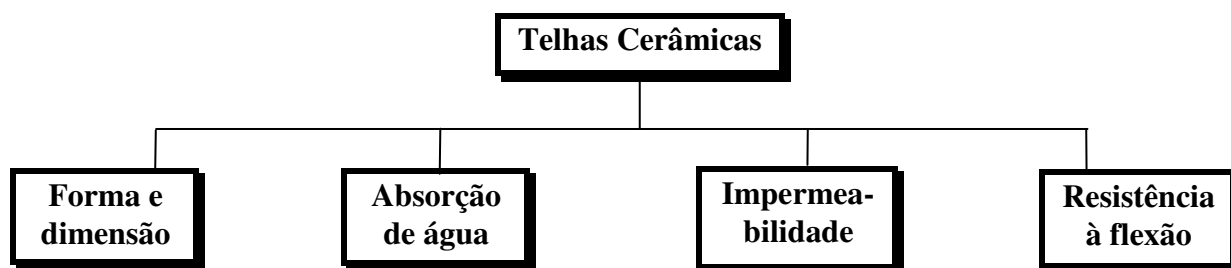


Figura 4.2 – Fluxograma da avaliação do grau de conformidade.

O estudo de otimização da formulação de massa para a produção de telhas cerâmicas constitui o tema principal deste trabalho de tese. Alguns parâmetros que afetam a qualidade das telhas cerâmicas foram mantidos constantes no planejamento de experimentos, tais como a granulometria das argilas, limite de liquidez, limite de plasticidade, atmosfera do forno e umidade.

O planejamento de experimentos foi realizado a partir das formulações das massas, tendo como fatores de controle a temperatura (850, 950 e 1050 °C) e a taxa de aquecimento (5, 10 e 15 °C). As propriedades de resposta de interesse dos corpos-de-prova são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades de resposta para corpos-de-prova de telhas cerâmicas (SANTOS (1989)).

Propriedades	Resposta	Unidade	Tipo	Resposta ideal
Resistência à flexão (RF)	Y_1	MPa	Maior melhor	65
Absorção de água (AA)	Y_2	%	Menor melhor	20
Retração linear de queima (RL)	Y_3	%	Menor melhor	8

Foram determinados modelos de regressão referentes a cada propriedade (resistência à

flexão, absorção de água e retração linear) em estudo. A partir das funções, os modelos linear e quadrático são avaliados a partir das respostas obtidas para cada propriedade. A validação do modelo foi realizada experimentalmente, tanto para as formulações como para as temperaturas e taxas de aquecimento. A Figura 4.3 apresenta o fluxograma com as etapas do procedimento experimental da pesquisa.

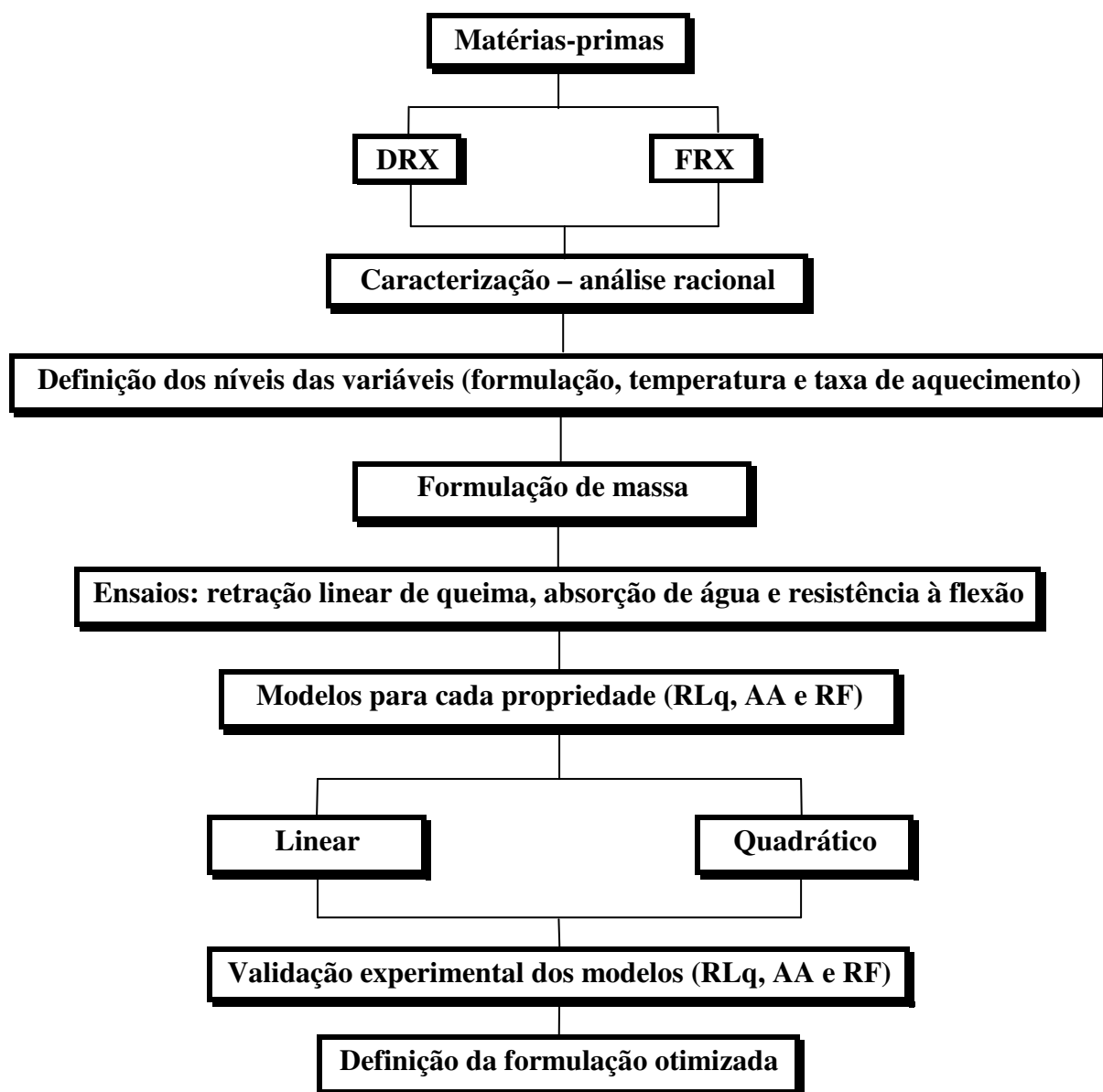


Figura 4.3 – Fluxograma do desenvolvimento experimental.

4.3. ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos as etapas dos fluxogramas referentes aos ensaios de conformidades das telhas cerâmicas (Figura 4.2) e as outras etapas do desenvolvimento do trabalho (Figura 4.3).

4.3.1. Ensaios de conformidade das telhas cerâmicas

Para a avaliação do grau de conformidade foram utilizadas telhas cerâmicas de oito empresas localizadas no Estado do Rio Grande do Norte, das quais duas foram selecionadas para a realização do trabalho de tese. Os ensaios realizados de acordo com as normas da ABNT, foram: avaliação dimensional, determinação da massa e absorção de água, verificação da impermeabilidade e determinação da carga de ruptura à flexão.

4.3.1.1. Análise da forma e dimensão

Esta análise foi realizada de acordo com as normas NBR 9600 (1986) e 9601 (1986). Foi utilizada para as medições uma trena (Figura 4.4) e um paquímetro digital, ambos de marca Starrett. Na avaliação dimensional foram adotados os seguintes critérios:

- Para dimensões maiores ou iguais a 50 mm, a tolerância é de $\pm 2\%$;
- Para dimensões menores que 50 mm a tolerância é de $\pm 1\%$;
- No caso da espessura é permitido $\pm 2\%$ do valor indicado pela norma.



Figura 4.4 – Ensaio de dimensão de telha cerâmica.

4.3.1.2. Absorção de água

Para a determinação da massa e da absorção de água das telhas cerâmicas foi utilizada a NBR 8947 (56), seguindo o seguinte procedimento:

- Retirar todo o pó das amostras (usar pano seco e limpo);
- Secar as amostras em estufa a 105 ± 5 °C até massa constante;
- Pesar as amostras para a obtenção da massa da amostra seca – P_s ;
- Imergir as amostras em um autoclave (Figura 4.5) para fervura durante 2 horas;
- Deixar esfriar até a temperatura ambiente (mantendo-as sempre cobertas pela água);
- Retirar, utilizando pano úmido, o excesso de água da superfície das amostras;
- Pesar a massa de cada amostra para obter a massa em estado saturado de água – P_u ;
- Calcular o teor de absorção de água.

O percentual de absorção de água não deve ultrapassar 18% (conforme especifica a norma).



Figura 4.5 – Autoclave utilizado no ensaio de absorção de água.

4.3.1.3. Impermeabilidade

O ensaio de impermeabilidade foi realizado conforme a NBR 8948 (1985). Para a realização do ensaio nas telhas cerâmicas foi utilizado o seguinte procedimento (Figura 4.6):

- Colocar a telha em posição horizontal e apoiar um dos extremos de um tubo sobre a telha para que fique em posição vertical;
- Vedar com selante a união entre o tubo e a telha, enchendo o tubo com água até formar uma coluna de 250 mm;
- Deixar o sistema em repouso por 24 horas;
- Após as 24 horas analisar a superfície inferior do corpo-de-prova.



Figura 4.6 – Ensaio de impermeabilidade de telha cerâmica.

4.3.1.4. Resistência à flexão

A determinação da carga de ruptura à flexão foi realizada conforme a NBR 9602 (1986), obedecendo aos seguintes procedimentos:

- Imergir a telha em água durante 24 horas;
- Colocar a telha no flexímetro (Figura 4.7) com suas arestas longitudinais apoiadas em cutelos de madeiras revestidas com feltro;
- Através de outro cutelo, também revestido com feltro e provido de entalhe na posição onde a telha apresenta saliência, aplicar uma carga progressiva e sem golpes, com velocidade de carregamento de aproximadamente 50 N/s;
- Após a ruptura medir a espessura da telha na seção de fratura e a carga de ruptura;
- Calcular a resistência à flexão.



Figura 4.7 – Flexímetro utilizado em ensaio de resistência à flexão de telha cerâmica.

4.3.2. Matéria-prima

A caracterização mineralógica por difração de raios X foi realizada em amostras em forma de pó num difratômetro marca *Shimadzu*, modelo XRD 6000, operando com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, e 2θ variando de 5 a 90°. A composição química das argilas foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X fabricação *Philips*, modelo *PW 2510*. A distribuição de tamanho de partículas foi realizada em um granulômetro a laser, fabricação da

Cilas, modelo 1064. A plasticidade das matérias-primas foi obtida através da determinação dos limites de Atterberg, de acordo com as normas NBR's 7180 (1984) e 6459 (1984).

Para a realização deste trabalho foram utilizadas quatro amostras de argilas de duas empresas cerâmicas localizadas no município de Assu/RN, denominadas X1 e X3 (argilas plásticas) e X2 e X4 (argilas não-plásticas). As referidas argilas são empregadas no fabrico de telhas para comercialização na região da grande Natal/RN.

4.3.2.1. Secagem e Moagem

Após redução da umidade das argilas, através de pré-secagem natural e em estufa a 110 °C, as argilas foram destorroadas em moinho de bolas para homogeneização e desaglomeração dos grânulos, classificadas em granulometria inferior a 0,42 mm (ABNT nº 35) e secas em estufa elétrica (110 °C ± 5 °C).

4.3.2.2. Formulação e Compactação

4.3.2.2.1. Planejamento

Foram selecionadas duas temperaturas e duas taxas de aquecimento. As combinações de temperatura, taxa de aquecimento e concentrações de cada tipo de argila formam os tratamentos do experimento.

No experimento em questão, os fatores estudados são temperatura, com os níveis: 850, 950 e 1050 °C, e taxa de aquecimento, com os níveis: 5, 10 e 15 °C/min. O tratamento envolvendo temperatura de 950 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min corresponde ao ponto central, um tratamento com os níveis médios de cada fator. Este plano fatorial pode ser representado de acordo com o esquema da Figura 4.8.

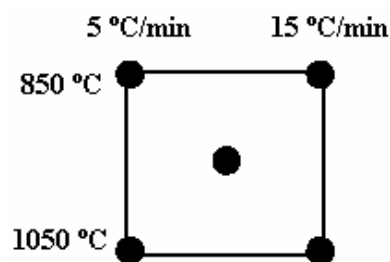


Figura 4.8 – Representação do plano fatorial utilizado com a presença de ponto central (DANIEL,2006).

A Tabela 4.3 ilustra os fatores, os níveis e os tratamentos. A unidade experimental corresponde a cada conjunto de 84 corpos-de-prova, que são submetidos a uma mesma temperatura e taxa de aquecimento simultaneamente, e os tratamentos correspondem às combinações dos níveis de temperatura e taxa de aquecimento.

Tabela 4.3 – Fatores e seus respectivos níveis.

Fatores	Níveis
Temperatura	850 °C
	950 °C
	1050 °C
Taxa de Aquecimento	5 °C/min
	10 °C/min
	15 °C/min

Foi convencionado que os componentes da mistura podem assumir concentração de até no máximo 75% da mistura, desde que sempre haja pelo menos uma argila plástica e uma não-plástica, definindo assim as restrições nas proporções dos componentes da mistura, como na Figura 4.9 que destaca as 21 formulações utilizadas.

Como se trata de uma mistura com quatro componentes, a região da qual os pontos são escolhidos é tridimensional (Figura 4.9). A Tabela 4.4 mostra os componentes da mistura e as concentrações que cada um pode assumir dadas as restrições do experimento.

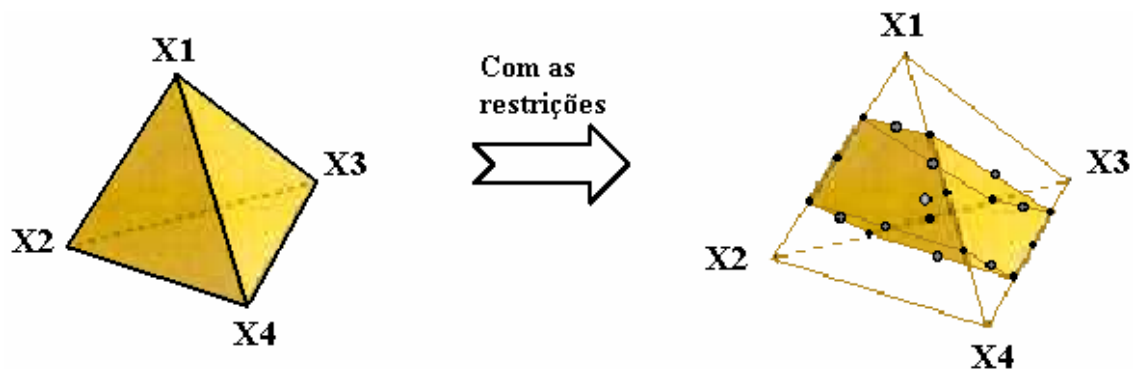


Figura 4.9 – Região restrita do tetraedro que corresponde a todos os pontos da mistura.
 Fonte: DANIEL, 2006.

Foram utilizadas 21 formulações, representadas pelos pontos pretos na Figura 4.9, dos quatro tipos de argila (Tabela 4.4). Cada grupo de 24 corpos-de-prova produzidos a partir de uma das 21 formulações corresponde a uma unidade experimental.

Tabela 4.4 – Componentes da mistura e suas possíveis concentrações.

Componentes	Concentrações para os Componentes
X1	$(0,000; 0,125; 0,250;$ $0,375; 0,500; 0,750)$
X2	
X3	
X4	

Este experimento foi, portanto, planejado utilizando a combinação de um plano fatorial com ponto central e um plano para misturas. Uma forma de se representar o plano utilizado é mostrada na Figura 4.10, e corresponde aos 21 pontos que identificam as misturas recebendo os cinco tratamentos definidos pelo fatorial associado ao forno.

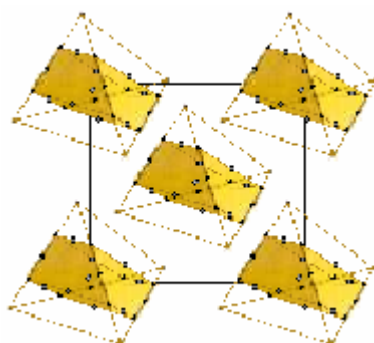


Figura 4.10 – Combinação do plano fatorial com as formulações da mistura.
 Fonte: DANIEL, 2006.

As 21 formulações combinam as quatro argilas com percentuais diferentes, sempre utilizando pelo menos uma argila plástica e outra não-plástica, conforme apresenta a Tabela 4.5. Para cada formulação foi produzida 312 g de mistura para moldar 24 corpos-de-prova. Com o objetivo de obter o teor ideal de umidade das misturas, foram adicionados 10% de água em cada formulação para compactação.

As indústrias cerâmicas em estudo utilizam as formulações A e U, ou seja, 50 % de argila plástica (X1 e X3) e 50 % de argila não-plástica (X2 e X4).

Tabela 4.5 – Formulações da mistura utilizadas no experimento (em peso, %).

Formulação	X1	X2	X3	X4
A	0	0	50	50
B	0	12,5	75	12,5
C	25	37,5	0	37,5
D	0	0	75	25
E	50	0	0	50
F	25	0	0	75
G	0	37,5	25	37,5
H	12,5	0	12,5	75
I	0	0	25	75
J	75	25	0	0
K	37,5	0	37,5	25
L	12,5	75	12,5	0
M	25	25	25	25
N	0	75	25	0
O	75	12,5	0	12,5
P	0	50	50	0
Q	25	75	0	0
R	0	25	75	0
S	75	0	0	25
T	37,5	25	37,5	0
U	50	50	0	0

Na etapa de secagem, os corpos-de-prova foram colocados em estufa elétrica por 24 h a uma temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até peso constante. A sinterização do material foi realizada em forno elétrico de laboratório com variação de temperaturas e taxa de queima, de acordo com a Tabela 4.5. O tempo de permanência no patamar final foi de 30 minutos e o resfriamento foi obtido por convecção natural, desligando-se o forno. Em seguida, foram determinados a massa e as dimensões para determinação da retração linear (RL) e absorção de água (AA).

Para avaliação das propriedades tecnológicas como absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão em 3 pontos, foram conformados, em matriz de aço, corpos-de-prova retangulares (6,0 x 2,0 cm) em uma prensa hidráulica na pressão de compactação uniaxial e de simples efeito de 25 Mpa, conforme Figura 4.11.



Figura 4.11 – Corpo-de-prova prensado.

Para cada corpo-de-prova produzido foram utilizadas 13 g da massa. Depois de moldados, os corpos-de-prova foram identificados, pesados com o auxílio de uma balança e medidos com um paquímetro digital. Os corpos-de-prova foram secos a 110 °C em estufa até massa constante e sinterizados em forno estático em duas temperaturas de 850 e 1050 °C e taxas de aquecimento diferentes (5 e 15 °C). Além destas combinações de temperatura e taxa de aquecimento, foram utilizadas uma taxa de aquecimento e uma temperatura intermediárias, conforme ilustra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Temperatura e taxa de aquecimento das formulações.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
1050	5
950	10
850	5
1050	15
850	15
950	10

Foram elaborados os gráficos de gresificação das formulações e comparados com a resistência mecânica por meio da tensão de ruptura a flexão em três pontos, determinada na máquina universal modelo *Shimadzu*. A retração linear de queima (RL) foi determinada pelas dimensões dos corpos-de-prova, enquanto a absorção de água (AA) foi determinada pela NBR 8947 (1985). Todas as propriedades determinadas neste trabalho referem-se à média aritmética de quatro corpos-de-prova.

Durante o planejamento, foi estabelecido que, devido ao grande número de unidades experimentais (504 corpos-de-prova), seria inviável produzir cada uma separadamente de forma independente. Portanto, cada uma das 21 formulações deveria ser produzida uma única vez e, a partir desta formulação seriam confeccionados 24 corpos-de-prova.

Considerando as restrições na aleatorização, os corpos-de-prova de cada formulação que foram submetidos a uma mesma temperatura e taxa de aquecimento simultaneamente são as unidades experimentais que devem ser consideradas para a avaliação dos efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento. A execução de réplicas para todo o experimento foi utilizada somente para o ponto central (950 °C – 10 °C/min).

Para a definição dos percentuais das formulações das massas cerâmicas utilizou-se o software Minitab. Foram selecionados pontos que permitissem testar tanto o comportamento linear quanto o quadrático do modelo, considerando as limitações na região de pontos adequados à situação, devido às restrições da mistura.

O experimento é do tipo “strip-plot” pois os corpos-de-prova foram submetidos a uma determinada temperatura e taxa de aquecimento conjuntamente, além das argilas possuírem uma determinada concentração e sua produção foi simultânea.

4.4. ETAPAS DA FORMULAÇÃO DAS MASSAS

4.4.1. MOAGEM

A moagem foi realizada em moinho de bolas, utilizando esferas de porcelana (~10mm), no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRN, com duração de 5 minutos. Após moagem, a argila foi seca em estufa a uma temperatura de 110 °C, para posterior peneiramento em malha 35 mesh.

4.4.2. Compactação

Após secagem e peneiramento, as massas cerâmicas foram umedecidas a 10%, seguido da compactação. A prensa utilizada tem capacidade para 15 toneladas. As amostras compactadas foram pesadas, retiradas as medidas dimensionais e secas em estufa a 110 °C por um período de 24 horas.

4.5. ENSAIOS PARA OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES DE RESPOSTA

Os corpos-de-prova formulados foram submetidos aos ensaios de acordo com procedimento apresentado por Santos (1989).

4.5.1. Retração linear (RL)

Foram feitas medidas dimensionais dos corpos-de-prova a verde, após secagem a 110°C e após queima, medindo-se a variação do seu comprimento. As medidas foram efetuadas com o uso de um paquímetro, e a retração linear de queima foi calculada através da equação:

$$RL_q(\%) = \frac{C_s - C_q}{C_q} \times 100 \quad (4.1)$$

onde: RL_q é a retração linear de queima (%)

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

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

4.5.2. Absorção de água (AA)

A capacidade de absorção de água expressa em percentagem (%) foi calculada segundo a seguinte equação:

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (4.2)$$

onde: AA é a absorção de água (%)

P_u é o peso do corpo-de-prova saturada de água (g)

P_s é o peso do corpo-de-prova seco (g)

4.5.3. Módulo de ruptura à flexão (RF)

A resistência mecânica foi analisada por teste de flexão em três pontos, usando a seguinte fórmula:

$$RF (\text{kgf/cm}^2) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (4.3)$$

onde: RF é a resistência a flexão (kgf/cm^2)

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

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

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

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

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DE CONFORMIDADE DE TELHAS PRODUZIDAS NO RN

Esta etapa tem por objetivo avaliar o grau de conformidade das telhas cerâmicas produzidas em algumas empresas do Rio Grande do Norte, utilizando as NBR's. As matérias-primas das indústrias cerâmicas A e B foram utilizadas na segunda etapa deste estudo.

5.1.1. Inspeção visual

As amostras analisadas apresentam alguns tipos de defeitos, tais como: fissura, rebarbas, cavidades, empenamentos e quebras conforme apresentado na Figura 5.1.

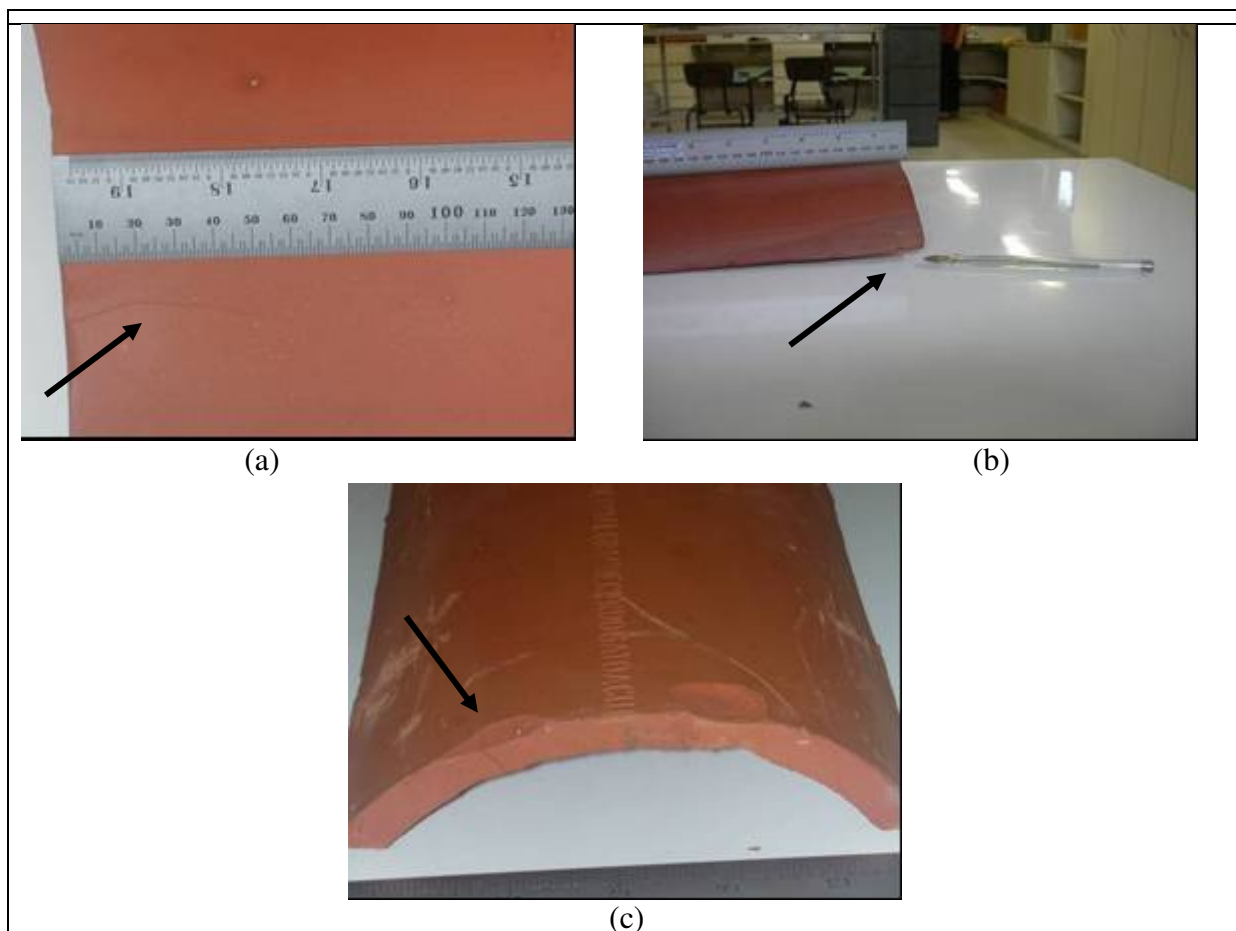


Figura 5.1 – Defeitos visuais de telhas cerâmicas: (a) fissura; (b) empenamento; (c) quebra.

Pode-se verificar, de acordo com a Figura 5.1, que as telhas das empresas analisadas apresentam falhas em relação à inspeção visual. Os empenamentos e as quebras podem decorrer do manuseio durante o acondicionamento ou transporte do produto, demonstrando que, se há treinamento, não é suficiente para minimizar as falhas causadas nesta etapa do processo produtivo de telhas cerâmicas das empresas analisadas.

As empresas cerâmicas A e B (em estudo) apresentam alguns defeitos visuais, conforme apresenta a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Defeitos visuais das empresas cerâmicas A e B.

EMPRESA	Heterogeneidade de cor	Empenamento	Quebra	Fissura
A	–	X	X	X
B	X	–	X	X

5.1.2. Forma e dimensões

A determinação das características dimensionais dos produtos cerâmicos é importante para evitar divergências entre as dimensões planejadas e as dimensões obtidas. As amostras analisadas foram consideradas não conformes em relação à verificação das características dimensionais, evidenciando variabilidade das dimensões, inclusive entre telhas da mesma indústria, tanto acima quanto abaixo do limite de tolerância indicado pela NBR 9600/9601, conforme apresenta a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Dimensões das telhas cerâmicas.

Dimensão	Empresa (valor médio – mm)								Faixa aceitável (NBR 9600)
	A	B	C	D	E	F	G	H	
C1	489,1	522,3	499,5	492,7	494,4	492,3	492,0	485,2	460 ± 9
C2	462,9	470,2	467,8	467,5	465,6	465,3	466,6	457,1	410 ± 8
L1	142,1	122,1	123,4	140,8	121,7	119,2	117,7	117,8	140 ± 3
L2	175,0	151,1	156,6	164,6	153,3	145,5	151,0	145,4	180 ± 4
Espessura	12,7	8,3	10,5	13,0	9,8	9,5	9,5	9,5	13 ± 0,3

A maioria das empresas segue um padrão já determinado pela tradição e, em alguns casos, pelos fabricantes de equipamentos. A padronização das dimensões visa facilitar o

trabalho de encaixe das telhas durante a montagem ou manutenção dos telhados. Caso as telhas apresentem dimensões fora dos padrões, dificultam ou impedem a montagem ou reposição. É necessário que as empresas façam um controle dimensional após a queima do produto com o objetivo de lotear por tamanho e comercializar de acordo com as medidas obtidas. A diferença de peso das telhas cerâmicas pode causar defeitos no produto final, seja por mudança na composição da argila ou seja por aumento de dimensões das peças pelo desgaste do molde.

5.1.3. Absorção de água

A absorção d'água, após a queima das amostras, foi realizada com o objetivo de verificar a conformidade com a norma. A Tabela 5.3 descreve o comportamento das amostras analisadas no ensaio de absorção de água. Todas as amostras foram consideradas conformes, pois apresentam percentual de absorção abaixo de 20%, limite permitido pela norma NBR 9601 (1986).

Tabela 5.3 – Absorção de água em telhas (%).

Amostras	A	B	C	D	E	F	G	H
1	10,33	11,49	11,13	12,53	12,37	10,50	6,94	10,30
2	10,21	11,42	10,69	12,78	12,59	10,48	5,10	10,36
3	9,21	10,36	12,06	12,85	12,30	10,13	7,04	10,43
4	10,12	10,87	8,82	12,66	12,92	11,37	5,23	10,36
5	10,02	11,16	11,55	12,50	12,82	11,08	6,92	10,38
Valor Médio	9,82	11,06	10,85	12,66	12,60	10,71	6,25	10,37
Desvio padrão	0,001	0,004	0,012	0,001	0,002	0,005	0,009	0,000

As cerâmicas D e E apresentam os maiores valores de absorção de água em relação às demais, apesar de estarem de acordo com os índices abaixo do que é estabelecido pela norma. O valor de absorção de água obtido, tanto pode ser devido ao baixo grau de compactação da telha ou ao elevado valor de perda ao fogo. Como a absorção de água é um indicativo da porosidade aberta do material, a porosidade aparente das telhas dessas cerâmicas também pode ser influenciada, que por sua vez interfere fortemente o valor da retração linear e resistência mecânica.

O valor elevado de impregnação de água na telha diminui sua resistência mecânica, impedindo o trabalho por sobre o telhado, enquanto impregnada. Assim, quanto menor a massa de água absorvida durante o ensaio, melhor a qualidade da telha. A indústria cerâmica G destaca-se por apresentar melhor qualidade de telha com menor valor de absorção de água.

5.1.4. Impermeabilidade

O ensaio de impermeabilidade foi realizado conforme NBR 8948 (1985) e verificou-se, após 24 horas de observação, que todas as amostras apresentaram apenas manchas de umidade, sem vazamentos ou formação de gotas, isentando o consumidor de riscos de migração de água provenientes das chuvas, que causam vazamentos. Além disso, a migração de água pela telha causa o apodrecimento precoce do madeiramento dos telhados, provocando a necessidade de frequentes manutenções.

5.1.5. Módulo de ruptura à flexão

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados de carga de ruptura à flexão das telhas cerâmicas pesquisadas, de acordo com as NBR's 9600/86 e 9601/86.

Tabela 5.4 – Resistência à flexão em telhas, em N.

Amostras	A	B	C	D	E	F	G	H
1	2089,0	1409,0	919,0	1440,0	1610,0	1332,0	1481,0	843,0
2	1404,0	1604,0	1049,0	1328,0	1283,0	1257,0	1963,0	849,0
3	1992,0	1194,0	1084,0	1406,0	936,0	1323,0	1054,0	1022,0
4	2278,0	2253,0	1497,0	1752,0	1388,0	789,0	1961,0	869,0
5	1600,0	1370,0	1526,0	771,0	1860,0	1035,0	1711,0	–
6	2214,0	2060,0	–	752,0	1066,0	1725,0	888,0	1394,0
7	2379,0	2020,0	968,0	694,0	1311,0	1309,0	726,0	1188,0
8	2462,0	1433,0	2001,0	684,0	1190,0	1520,0	1542,0	1708,0
9	2248,0	2376,0	1517,0	867,0	971,0	898,0	986,0	1163,0
10	2173,0	1750,0	1777,0	935,0	1265,0	1095,0	904,0	1510,0
Média	2083,90	1746,90	1370,89	1062,90	1288,00	1228,30	1321,60	1171,78

O valor mínimo estipulado pela NBR 9602 (1986) para a ruptura a flexão é 1000,0 N. As indústrias cerâmicas **A**, **B**, **C** e **G** apresentaram os valores mais altos, sendo que o maior

valor médio obtido de ruptura à flexão é de 2083,9 N para a indústria cerâmica **A**. Valores do ensaio de resistência mecânica compatíveis com a norma são importantes em dois momentos: a) durante o transporte, manuseio e montagem, ocasião em que se as telhas estão isentas de quebrar, trazendo benefícios aos usuários, e; b) após instaladas, quando o usuário necessita transitar sobre o telhado. Neste último caso, a baixa resistência da telha pode provocar ruptura, com riscos em termos de segurança para o usuário.

O menor valor médio de resistência à flexão é o da indústria cerâmica **D**. O valor médio das amostras encontra-se dentro do que é estabelecido pela norma, mas verifica-se que algumas amostras apresentam valores menores. As amostras das cerâmicas **D** e **E**, apesar de terem apresentado os maiores valores no ensaio de absorção de água, apresentaram valores médios muito próximos quanto à norma de resistência mecânica.

5.2. ENSAIOS COM AS MATÉRIAS-PRIMAS

5.2.1. Índice de plasticidade

A Tabela 5.5 apresenta a plasticidade das argilas avaliada através dos limites de Atterberg; limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP). A determinação da plasticidade é de grande importância para a cerâmica vermelha, pois indica a adequação para moldagem por extrusão ou prensagem.

Tabela 5.5 – Limite de liquidez e limite de plasticidade das argilas.

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)	Classificação (ABNT)
X1	50,65	34,15	16,5	Altamente plástico
X2	24,26	–	0,00	Não-plástico
X3	48,08	32,00	16,08	Altamente plástico
X4	33,46	24,07	9,39	Fracamente plástico

Observa-se que as argilas **X1** e **X3** apresentam índices de plasticidade (IP) superiores a 15%, limite mínimo para uma argila ser considerada altamente plástica. As argilas **X2** e **X4** apresentam índices que as classificam como não-plástico e fracamente plástico,

respectivamente. Os gráficos relativos à granulometria para as argilas estudadas são apresentados na Figura 5.2 e os dados na Tabela 5.6.

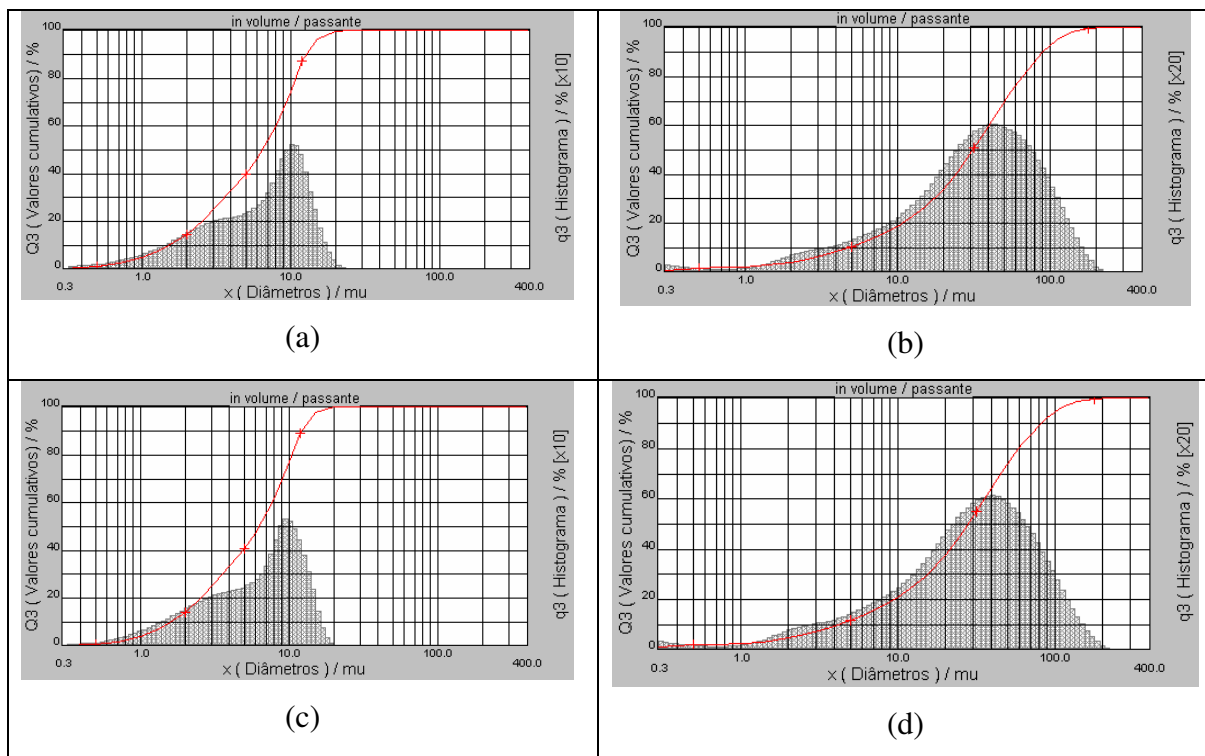


Figura 5.2 – Gráficos da análise granulométrica. (a) Argila **X1**; (b) Argila **X2**; (c) Argila **X3**; (d) Argila **X4**.

Tabela 5.6 – Distribuição de tamanho de partículas das argilas.

Amostra	< 2 μm (%)	2 – 20 μm (%)	> 20 μm (%)
X1	12,74	72,49	14,77
X2	3,59	31,26	65,15
X3	14,06	82,76	3,18
X4	5,13	32,08	62,79

O comportamento granulométrico revela que as argilas **X1** e **X3** (plásticas) consistem de um material predominantemente constituído de partículas na faixa de 2 até 20 μm (72,49 % e 82 %, respectivamente). A fração argila varia de 3,59 a 14,06 %. As argilas **X2** e **X4** (não-plásticas) apresentam maior conteúdo de partículas com percentuais acima de 62 %.

5.2.2. Análise química por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados da composição química, em forma de óxidos, das argilas são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Composição química das argilas (% em peso).

Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Outros
X1	42,89	28,81	14,19	5,08	2,26	2,25	1,67	1,60	1,25
X2	52,24	25,86	7,19	5,10	3,41	1,59	2,07	0,72	1,82
X3	46,45	28,72	11,09	4,49	2,30	2,25	2,35	1,18	1,17
X4	49,81	27,19	8,09	5,24	2,82	1,99	2,47	1,19	1,20

O percentual de alumínio (Al₂O₃) das argilas está abaixo do percentual teórico do alumínio da caulinita (39,50 %), indicando que o alumínio das argilas provém da caulinita e do feldspato presentes. Este percentual tende a aumentar a refratariedade da argila.

Observa-se que as argilas estudadas apresentam teores elevados de óxidos corantes (Fe₂O₃ e TiO₂) nas argilas **X1** e **X3** (argilas plásticas). Isto é um fator considerável, pois são responsáveis pela coloração vermelha que caracteriza o material cerâmico ao final do processo, podendo auxiliar na sinterização dos corpos-de-prova, além de apresentarem percentuais de sílica (SiO₂) menores do que o percentual teórico da sílica na caulinita (46,54 %). As argilas **X2** e **X4** (não-plásticas) apresentam altos teores de SiO₂ (52,24 % e 49,81 %, respectivamente), caracterizando-se como argilas siltosas.

As argilas **X2** e **X4** apresentam as maiores porcentagens de material fundente (K₂O e Na₂O), provavelmente devido à maior concentração de feldspatos.

As quatro argilas apresentam teor de MgO superior a 1% em massa. O MgO pode estar associado a traços de cloritas e vermiculitas, não identificáveis nos difratogramas de raios-X.

5.2.3. Difração de Raio-X (DRX)

As análises por difração de raios X das argilas em estudo são discutidas com base nos difratogramas das Figuras 5.3 a 5.6 e na análise racional (Tabela 5.8), considerando que os argilominerais existentes nas argilas têm efeitos representativos nas respostas encontradas.

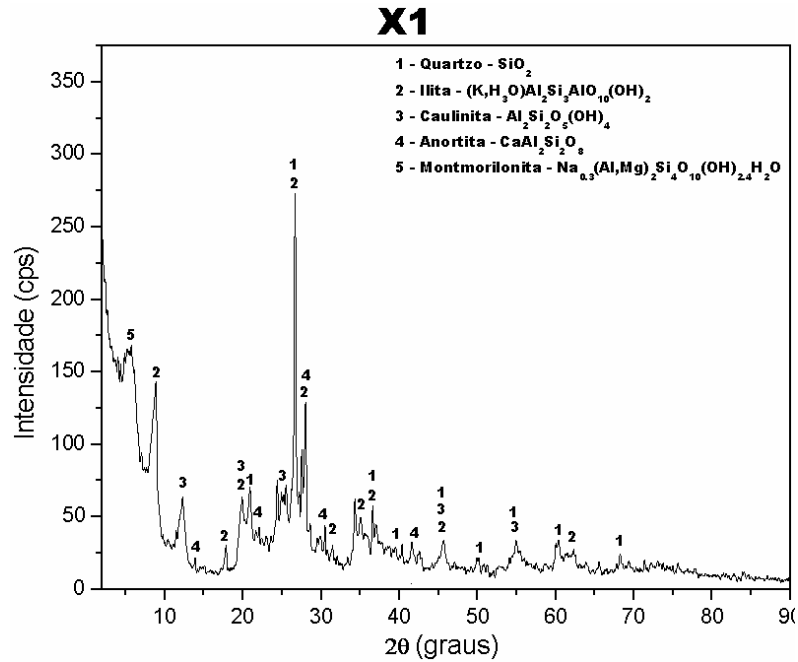


Figura 5.3 – Difratograma da argila X1.

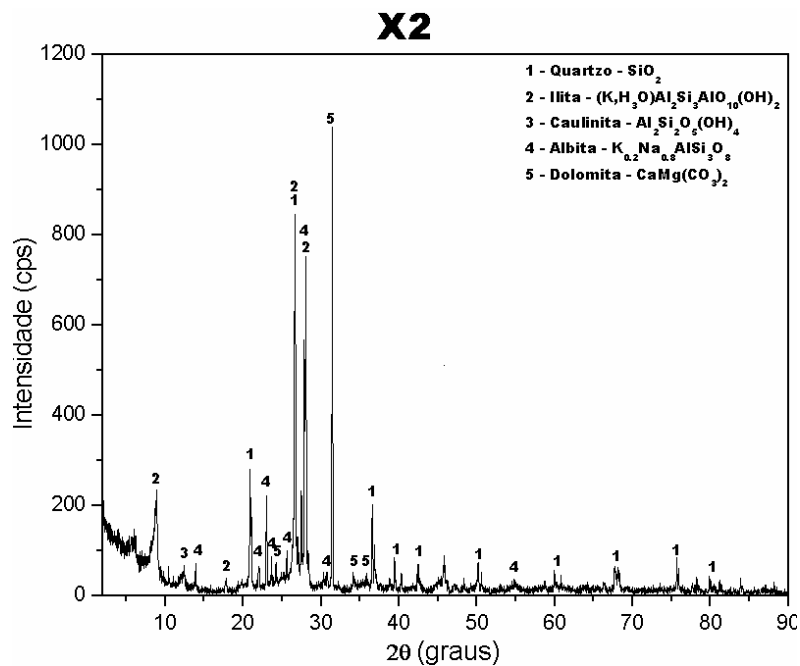


Figura 5.4 – Difratograma da argila X2.

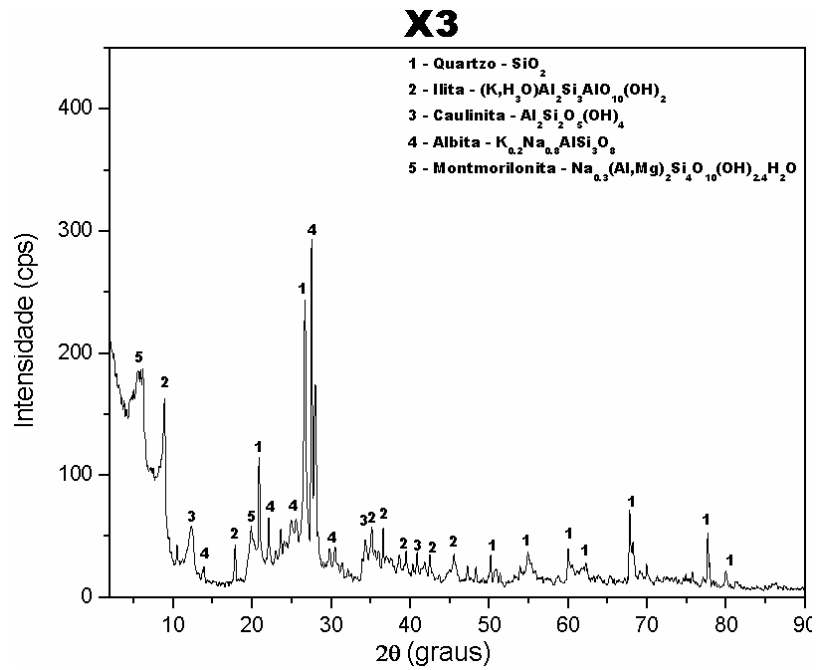


Figura 5.5 – Difratoograma da argila X3.

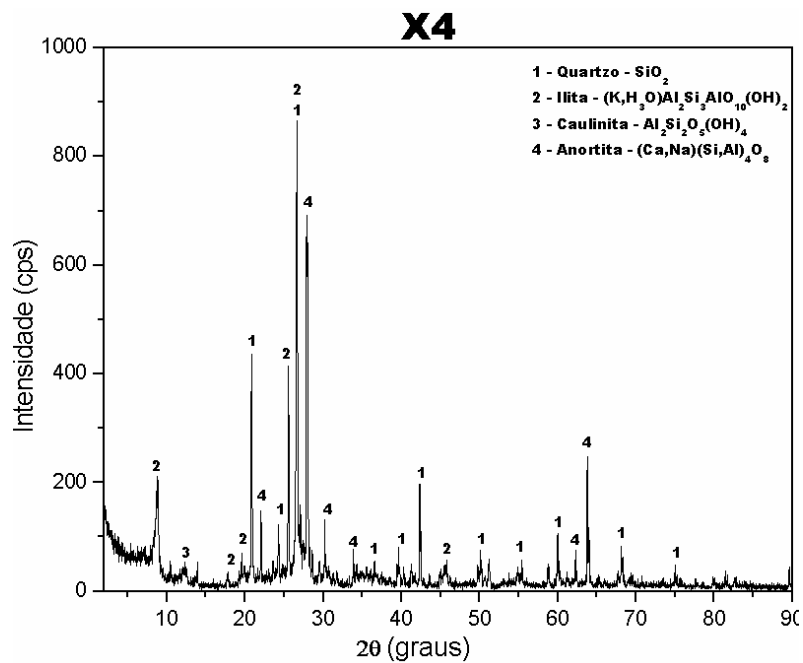


Figura 5.6 – Difratoograma da argila X4.

As fases dos difratogramas estão coerentes com a análise química apresentados na Tabela 5.7, que indicaram um maior teor de Al_2O_3 e a presença de quartzo em todas as argilas. A ilita foi o argilomineral predominante em todas as argilas. Nas argilas **X2** (Figura 5.4) e **X3** (Figura 5.5) verificou-se a presença de feldspato, representado pela albita ($NaAlSi_3O_8$), confirmando os teores mais elevados de Na_2O verificados nestas argilas. Consta-se, também, a presença da dolomita (carbonato de magnésio/cálcio) na argila **X2**, o que justifica o teor de CaO (3,41 %) na argila.

Observa-se na Figura 5.3 que os picos de maior intensidade nos quatro difratogramas estão associados à ilita e caulinita. Nas Figuras 5.3 e 5.6 observam-se, também, picos característicos do quartzo e anortita, enquanto que nas Figuras 5.3 e 5.5 são apresentados picos de quartzo e montmorilonita. A Figura 5.5 diferencia-se das demais quanto à presença da albita e dolomita.

A presença da montmorilonita ($Na_{0,3}(Al,Mg)_2.Si_4.O_{10}(OH)_{2,4}.H_2O$) nas argilas **X1** e **X3** caracteriza as propriedades plásticas e coloidais do material juntamente com a ilita, facilitando a moldagem dos corpos-de-prova, apresentando grandes variações em suas propriedades físicas. Além da albita ($K_{0,2}.Na_{0,8}.AlSi_3O_8$), dolomita ($Ca.Mg(CO_3)_2$) e anortita ($Ca.Al_2.Si_2.O_8$) que atuam como fundentes, conforme Tabela 5.8.

A análise racional foi realizada com base nos difratogramas mostrados nas Figuras 5.3 a 5.6 e na composição química das amostras (Tabela 5.7), segundo o método MIDS (VARELA, 2004). Nesta análise foram consideradas as seguintes fórmulas ideais: $Al_2.Si_2.O_5.OH_4$ para a caulinita, SiO_2 para o quartzo e $(K,H_3O)Al_2.Si_3.AlO_{10}(OH)_2$ para a montmorilonita. A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos para a análise racional.

Tabela 5.8 – Análise racional das argilas (% em peso)

Argilas	Albita	Anortita	Caulinita	Dolomita	Hematita	Ilita	Montmorilonita	Quartzo
X1	–	11,10	2,45	–	14,12	55,02	17,38	–
X2	16,17	–	3,77	7,06	6,79	56,16	–	10,24
X3	12,19	–	15,05	–	11,10	48,55	12,87	–
X4	–	13,98	2,84	–	8,09	58,03	–	13,28

Observa-se na Tabela 5.8 que a ilita apresenta o maior percentual em todas as formulações, seguido da montmorilonita e caulinita. Esse resultado confirma a adequação das

formulações para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha, ou seja, apresentam em sua constituição os argilominerais ilita, de camadas mistas ilita-montmorilonita, além de caulinita, teores de montmorilonita e compostos de ferro.

A partir da análise racional, foram calculados os percentuais dos argilominerais existentes em cada formulação, conforme Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Argilominerais das formulações (%)

Formulações	Albita (%)	Anortita (%)	Caulinita (%)	Dolomita (%)	Hematita (%)	Ilita (%)	Montmorilonita (%)	Quartzo (%)	Acessórios (%)
A	6,10	6,99	8,95	–	9,60	53,29	6,44	6,64	1,99
B	11,16	1,75	12,12	0,88	10,19	50,69	9,66	2,94	0,64
C	6,06	8,01	3,09	2,65	9,11	56,58	4,35	8,82	1,41
D	9,14	3,50	12,00	–	10,35	50,92	9,66	3,32	1,11
E	–	12,52	2,64	–	11,11	56,53	8,69	6,64	1,88
F	–	13,25	2,74	–	9,60	57,28	4,35	9,96	2,82
G	9,11	5,24	6,24	2,65	8,36	54,96	3,22	8,82	1,47
H	1,52	11,87	4,32	–	9,23	56,47	3,78	9,96	2,85
I	3,05	10,49	5,89	–	8,85	55,66	3,22	9,96	2,88
J	4,04	8,30	2,78	1,77	12,29	55,31	13,04	2,56	–
K	4,57	7,64	7,27	–	11,48	53,35	11,35	3,32	1,03
L	13,65	1,38	5,02	5,30	8,24	55,07	3,78	7,68	0,03
M	7,09	6,26	6,03	1,77	10,03	54,44	7,56	5,88	1,00
N	15,17	–	6,59	5,30	7,87	54,26	3,22	7,68	0,06
O	2,02	10,05	2,66	0,88	12,45	55,54	13,04	2,94	0,47
P	14,18	–	9,41	3,53	8,94	52,36	6,44	5,12	0,11
Q	12,13	2,77	3,44	5,30	8,62	55,87	4,35	7,68	–
R	13,19	–	12,23	1,77	10,02	50,46	9,66	2,56	0,17
S	–	11,79	2,55	–	12,62	55,78	13,04	3,32	0,94
T	8,61	4,15	7,51	1,77	11,16	52,88	11,35	2,56	0,08
U	8,08	5,53	3,11	3,53	10,45	55,59	8,69	5,12	–

Os percentuais dos principais argilominerais constituintes das formulações em estudo são apresentados na Figura 5.7.

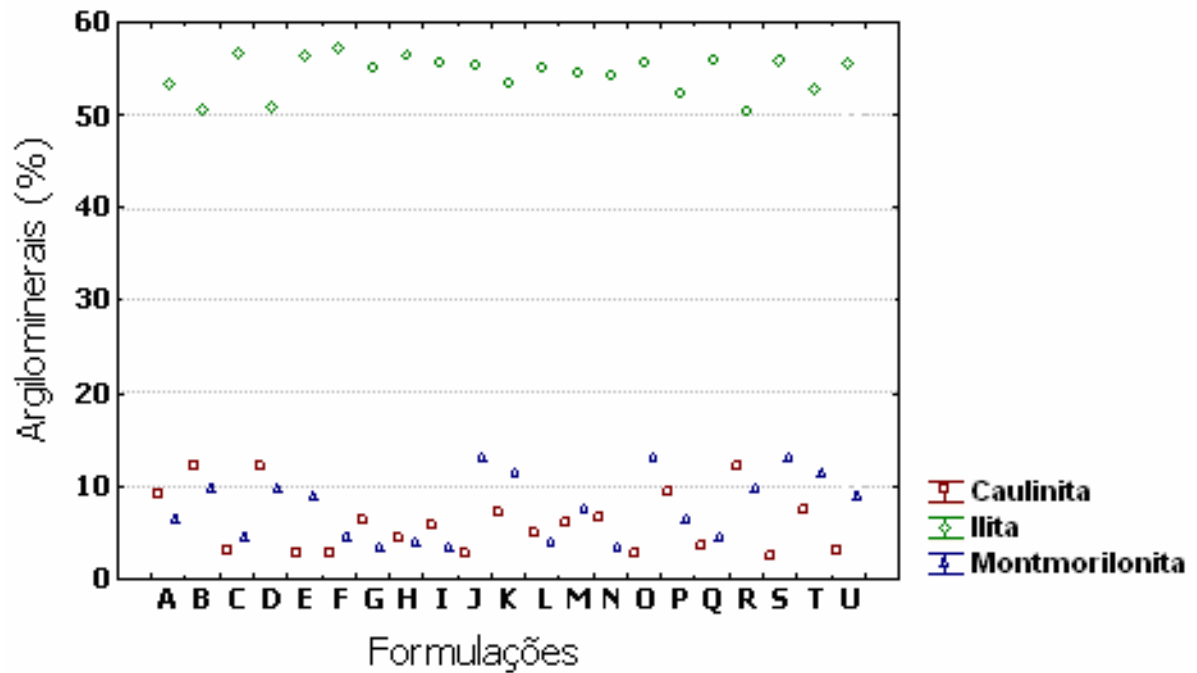


Figura 5.7 – Percentuais dos principais argilominerais nas formulações.

A illita é o argilomineral que representa mais de 50 % da composição em todas as formulações, enquanto que os dois argilominerais mais significativos (montmorilonita e caulinita) apresentam-se com percentuais de até, aproximadamente, 13 %.

A Figura 5.7 e a Tabela 5.9 mostram que as formulações em estudo apresentam características de argilas adequadas à fabricação de produtos de cerâmica vermelha, onde, de modo geral, apresentam em sua constituição os argilominerais illita, de camadas mistas illita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita, pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro.

5.2.4. Análise Termogravimétrica e Diferencial

As Figuras 5.8 a 5.11 ilustram as curvas termogravimétricas das argilas em estudo.

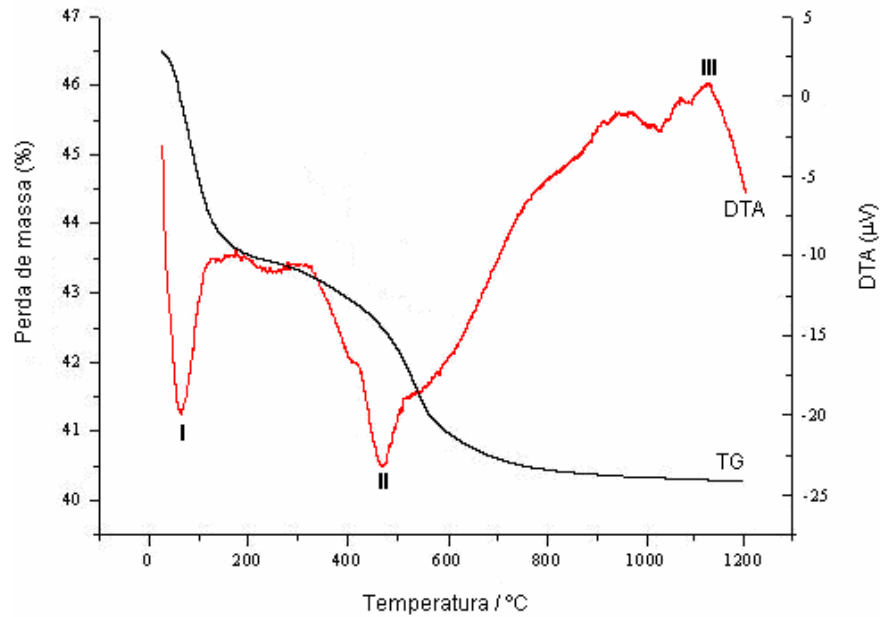


Figura 5.8 – Curvas de TG e DTA da argila **X1**.

A perda de massa da argila **X1** (Figura 5.8) durante o aquecimento até 1200 °C é de aproximadamente 6,0%. O DTA indica a presença de dois picos exotérmicos, sendo o primeiro associado a perdas de massa na TG. O primeiro pico (I) é atribuído à perda de água superficial, sendo confirmado pela TG. O segundo pico (II) está relacionado com parte da decomposição da matéria orgânica e o terceiro (III) apresenta pico endotérmico. Tal processo deve-se, provavelmente, à fusão dos feldspatos. De acordo com dados da literatura, os feldspatos de potássio e sódio fundem a 1150 e 1050 °C, respectivamente (LEE, 2001 *apud* ALBUQUERQUE et al, 2006).

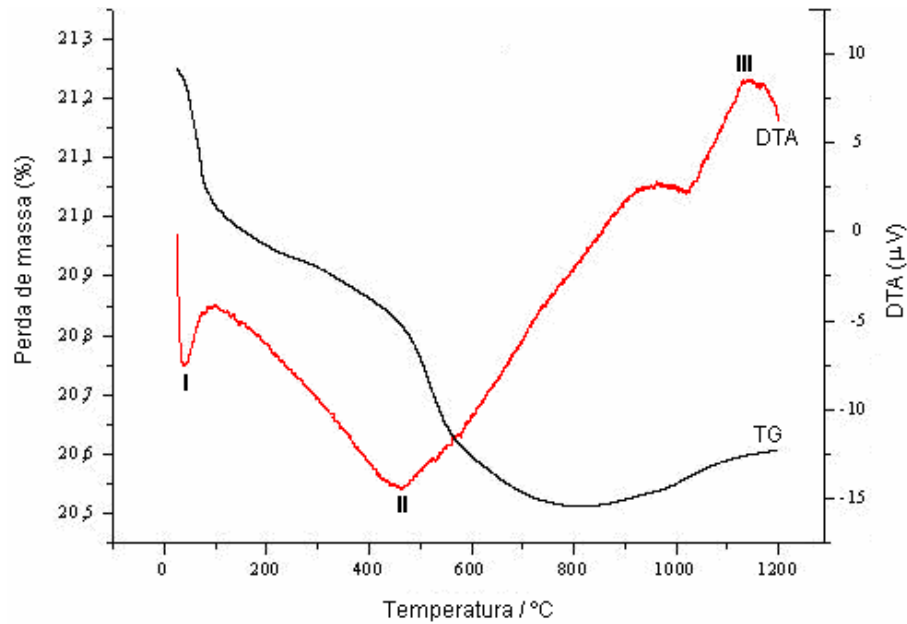


Figura 5.9 – Curvas de TG e DTA da argila **X2**.

Na argila **X2** (Figura 5.9) também é observado um pico endotérmico acima de 1150 °C, provavelmente relacionado com a formação da ilita. As temperaturas finais de perda de massa nas diferentes matérias-primas são próximas, provavelmente, por possuírem os mesmos componentes.

O DTA apresenta dois picos exotérmicos. O primeiro pico (I) é atribuído à perda de água superficial e o segundo pico (II) está relacionado com parte da decomposição da matéria orgânica.

A Figura 5.7 refere-se às curvas de TG e DTA da argila **X3** (argila plástica).

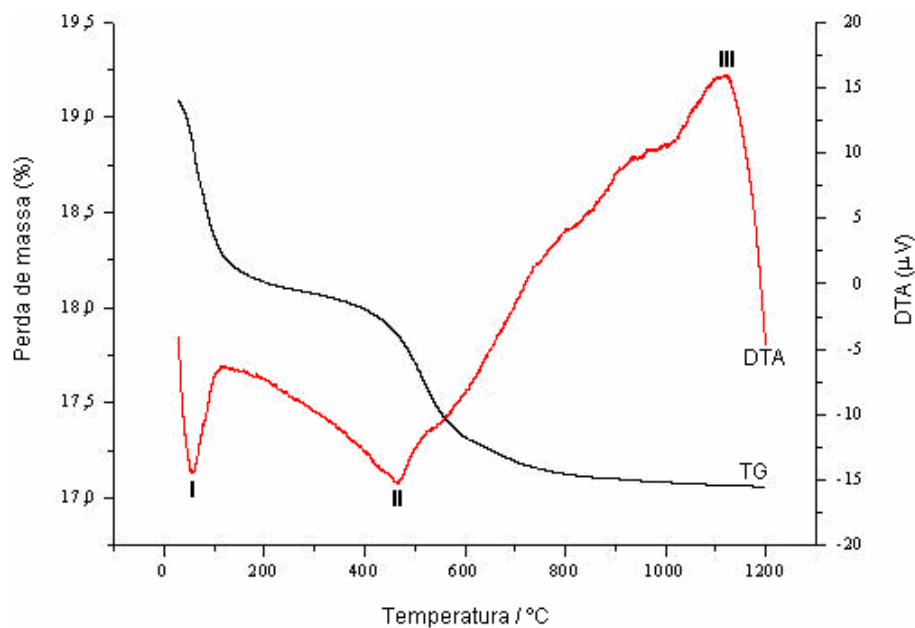


Figura 5.10 – Curvas de TG e DTA da argila X3.

A perda de massa da argila X3 apresentada pelo TG e DTA (Figura 5.10) indica a perda de água superficial no pico I e parte da decomposição da matéria orgânica no pico II.

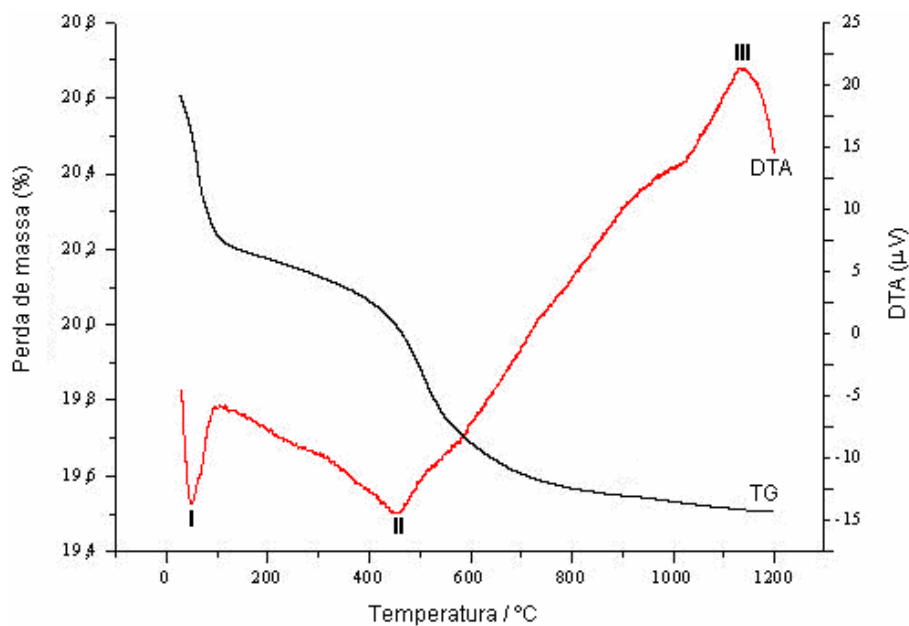


Figura 5.11 – Curvas de TG e DTA da argila X4.

A argila **X4** (Figura 5.11) apresenta comportamento da TG e DTA semelhantes à argila **X2**, onde também é observado um pico endotérmico acima de 1150 °C, provavelmente relacionado com a formação da illita, uma vez que essa matéria-prima possui um maior teor de caulinita. O DTA apresenta dois picos exotérmicos. O primeiro pico (I) é atribuído à perda de água superficial e o segundo pico (II) está relacionado com parte da decomposição da matéria orgânica.

5.3. FORMULAÇÃO

Para efeito de estudo, as formulações foram agrupadas considerando os percentuais constituintes de argila plástica e argila não-plástica, conforme ilustra a Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Agrupamento das formulações.

Grupos	Formulações	Constituição	
		Argila Plástica (%)	Argila não-plástica (%)
I	A, E, M, P, U	50	50
II	B, D, J, K, O, R, S, T	75	25
III	C, F, G, H, I, L, N, Q	25	75

Os percentuais das argilas plásticas e não-plásticas usados nas formulações **A** e **U** (Tabela 5.10) são os mesmos das indústrias cerâmicas mencionados na seção 5.1, correspondentes às indústrias cerâmicas **A** e **B**, respectivamente.

5.4. PROPRIEDADES

Os resultados mostrados nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.14 referem-se às respostas de retração linear, absorção de água e resistência à flexão, respectivamente. Esses resultados representam a média de quatro corpos-de-prova (repetições). Essas respostas foram escolhidas, devido à importância para a qualidade do produto cerâmico.

5.4.1. Retração linear (RL)

A Figura 5.12 refere-se aos dados da Tabela 5.11, ou seja, à propriedade de retração linear das 21 formulações sinterizadas em três temperaturas (850, 950 e 1050 °C) e suas respectivas taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min) em função das formulações.

Tabela 5.11 – Valores médios de retração linear para as formulações (% em peso).

GRUPO	Formulação	850°C– 5°C/min	850°C– 15°C/min	950°C– 10°C/min	1050°C– 5°C/min	1050°C– 15°C/min
I	A	0,15	0,00	0,22	1,99	1,61
	U	0,19	0,12	0,61	2,41	2,58
	P	0,00	-0,05	0,11	1,60	1,60
	M	0,26	0,05	0,35	2,21	1,58
	E	0,34	0,23	0,55	2,87	2,82
II	D	0,32	-0,12	0,61	3,21	3,02
	B	0,35	0,20	0,56	3,13	2,70
	R	0,21	0,17	0,59	2,98	2,63
	T	0,46	0,37	1,04	3,99	3,47
	S	0,62	0,60	1,32	4,96	4,08
	J	0,74	0,58	1,44	5,07	4,19
	K	0,40	0,34	0,99	3,97	3,79
	O	0,70	0,65	1,35	4,93	3,75
III	C	0,02	-0,11	-0,01	1,18	0,95
	G	-0,22	-0,10	-0,10	0,80	0,73
	L	-0,15	-0,17	-0,16	0,87	0,82
	H	-0,11	-0,12	-0,07	1,07	1,09
	N	-0,15	-0,20	-0,16	0,66	0,78
	F	-0,03	-0,07	0,04	1,14	1,21
	I	-0,14	-0,13	-0,10	1,14	0,98
	Q	-0,05	-0,13	0,04	1,18	1,08

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios realizados com as formulações geradoras do modelo, observa-se que a temperatura de 1050 °C e a taxa de aquecimento de 5 °C/min apresentam menores índices de retração linear, conforme mostra a Figura 5.12.

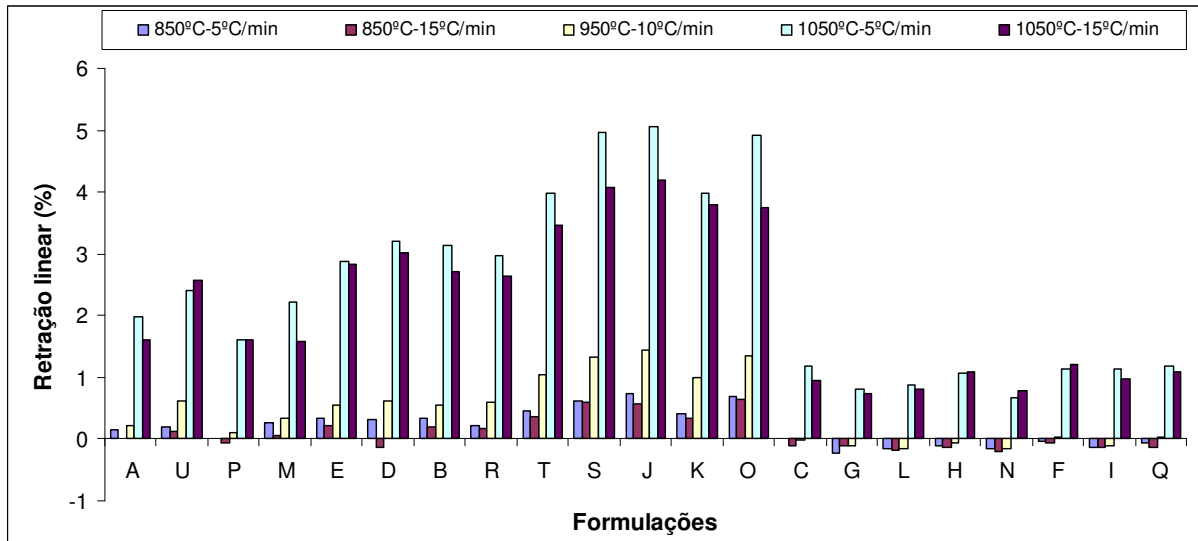


Figura 5.12 – Retração linear em função das formulações.

Observa-se que as formulações **S**, **J** e **O** apresentam maior retração linear em todas as temperaturas e taxas de queima. Estas formulações sinterizadas a 1050°C e 15°C/min apresentaram cor escura na parte central, indicando que, provavelmente o ciclo de queima não foi completo, caracterizando a presença do coração negro. Isso deve-se, provavelmente, ao aquecimento rápido e o percentual elevado de argila plástica nas formulações, justificado pela redução significativa da absorção de água à 1050 °C.

A formação de coração negro, acima de 950 °C, consiste na redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , causada pelo ambiente redutor gerado pela formação de CO, fruto de uma combustão incompleta da matéria orgânica originariamente presente. Como consequência, observa-se deformação dos corpos-de-prova. Estes efeitos são provocados pela elevação da pressão no interior dos corpos-de-prova, causada pela formação de gases durante a queima.

Pode-se constatar uma menor retração dos corpos-de-prova do grupo III. Considerando que as formulações deste grupo possui maior teor de feldspato, a menor retração pode ser uma consequência de um maior empacotamento das partículas nos corpos-de-prova a verde. Neste tipo de matéria-prima, a sinterização ocorre por meio de reação em fase líquida, originada da fusão dos feldspatos. A fusão do feldspato de sódio e do feldspato de potássio ocorre a 1050 °C e a 1150 °C, respectivamente.

5.4.2. Absorção de água (AA)

A Figura 5.13 apresenta os resultados de absorção de água referentes à Tabela 5.12, das formulações sinterizadas em três temperaturas (850, 950 e 1050 °C) e suas respectivas taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min) em função das formulações.

Tabela 5.12 – Valores médios de absorção de água para as formulações (% em peso).

GRUPO	Formulação	850°C– 5°C/min	850°C– 15°C/min	950°C– 10°C/min	1050°C– 5°C/min	1050°C– 15°C/min
I	A	12,03	11,82	11,35	9,18	8,70
	U	11,44	10,92	11,05	7,89	7,60
	P	11,69	11,41	11,10	9,51	9,42
	M	11,65	11,65	10,82	8,88	8,71
	E	12,22	11,34	10,49	7,32	8,00
II	D	12,15	11,71	10,44	7,41	7,77
	B	12,34	12,03	10,92	7,50	8,12
	R	11,36	11,46	10,70	8,26	8,36
	T	11,49	10,78	10,42	5,90	6,40
	S	11,00	9,91	9,54	3,96	6,02
	J	11,47	10,57	9,92	4,50	5,64
	K	11,31	11,54	10,20	6,01	6,20
	O	11,53	10,53	9,32	4,85	5,92
III	C	12,04	11,45	11,10	9,73	10,15
	G	12,19	11,70	11,26	10,25	9,86
	L	11,25	11,46	10,98	10,10	9,93
	H	12,19	11,51	11,54	9,75	9,85
	N	11,42	11,57	11,19	10,18	9,94
	F	11,94	11,65	11,18	9,45	9,83
	I	11,74	11,76	11,16	10,05	9,97
	Q	10,87	11,13	10,77	9,90	9,66

As formulações não apresentam muita variação significativas nos valores de absorção de água no grupo III e em nenhuma formulação a 850 °C, com taxa de aquecimento passando de 5 para 15 °C/min. Porém, a 1050 °C ocorre grande redução nos valores de absorção de água nos grupos I e II. Este comportamento deve-se à grande quantidade de argila plástica sinterizada a alta temperatura (1050 °C).

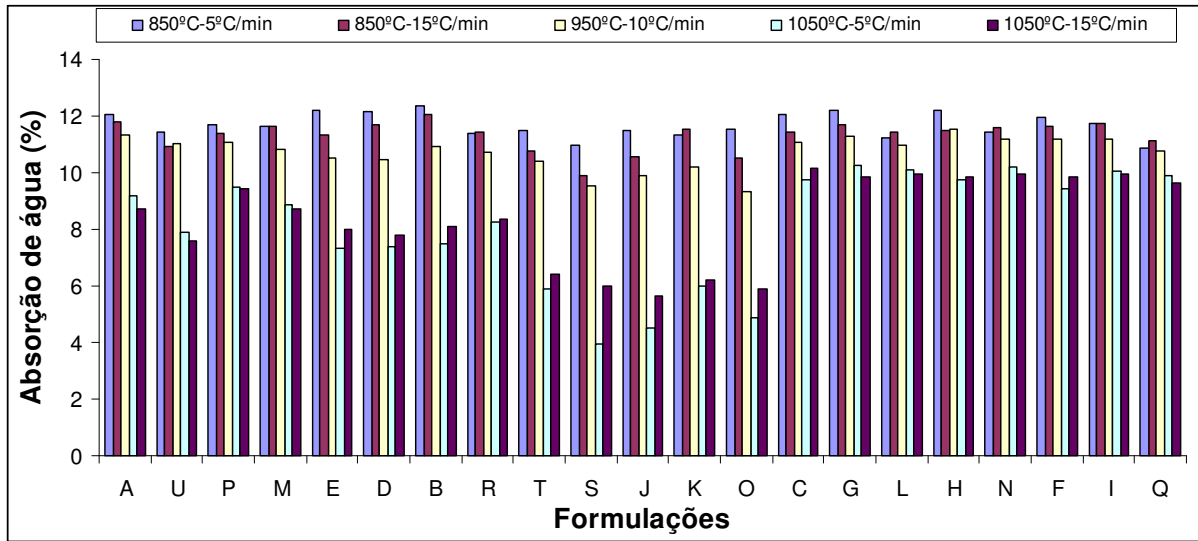


Figura 5.13 – Absorção de água em função das formulações.

As formulações J, O e S apresentam melhores valores de absorção de água, conforme mostra a Tabela 5.13, na temperatura de 1050 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Tabela 5.13 – Formulações com melhores resultados de absorção de água (%)

Formulações	X1	X2	X3	X4	Valores médios (%)
J	75	25	0	0	4,50
O	75	12,5	0	12,5	4,85
S	75	0	0	25	3,96

Observa-se que as formulações da Tabela 5.13 apresentam 75% da argila **X1**, enquanto que a argila **X3** não foi considerada como percentuais mássicos para as formulações.

5.4.3. Resistência à flexão (RF)

A Figura 5.14 permite visualizar os dados da Tabela 5.14, ou seja, a resistência à flexão das 21 formulações sinterizadas em três temperaturas (850, 950 e 1050 °C) e suas respectivas taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min) em função das formulações.

Tabela 5.14 – Valores médios de resistência à flexão para as formulações (MPa).

GRUPO	Formulação	850°C– 5°C/min	850°C– 15°C/min	950°C– 10°C/min	1050°C– 5°C/min	1050°C– 15°C/min
I	A	6,48	8,02	8,34	9,59	11,95
	U	6,59	10,26	8,79	11,24	11,62
	P	7,54	8,72	7,02	10,16	10,04
	M	7,57	8,66	8,17	11,94	10,72
	E	7,93	9,51	9,78	12,35	12,59
II	D	7,68	10,79	12,60	16,91	17,04
	B	8,52	10,24	11,51	16,24	17,40
	R	9,17	6,80	10,63	15,37	15,73
	T	10,7	11,92	12,24	17,21	15,43
	S	8,75	17,19	15,78	23,24	12,72
	J	12,01	13,51	15,45	22,05	14,92
	K	12,19	10,92	13,49	17,95	18,71
	O	13,56	17,37	17,72	23,13	9,62
III	C	4,52	5,51	5,70	7,29	7,45
	G	5,19	5,34	5,64	7,59	7,38
	L	5,40	4,63	4,26	7,20	7,03
	H	5,51	5,20	5,98	8,24	7,87
	N	5,56	5,36	5,41	6,48	6,73
	F	5,73	6,45	6,19	8,54	8,79
	I	5,93	4,80	6,67	7,98	9,48
	Q	6,08	6,50	6,37	7,39	8,26

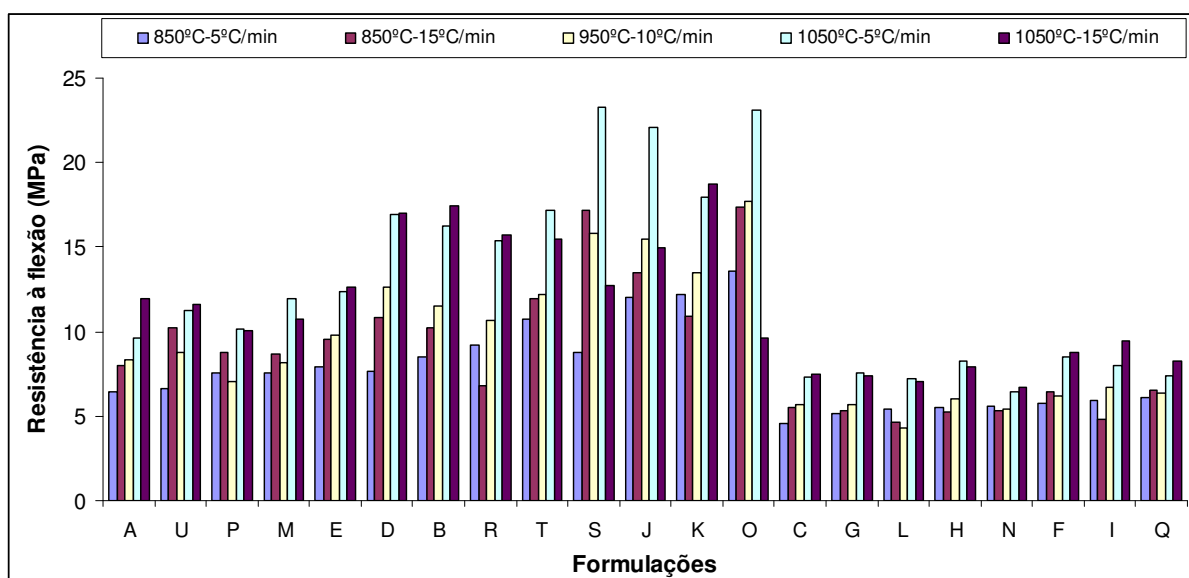


Figura 5.14 – Resistência à flexão em função das formulações.

Observa-se que as formulações do grupo I (A, U, P, M, E) apresentam comportamento similar, com menor tensão de ruptura à flexão nas sinterizações de 850 °C e respectivas taxas de aquecimento, onde o processo de sinterização ainda não foi iniciado. Comparando as taxas

de aquecimento das formulações **M**, **T**, **S**, **J** e **O** a 1050 °C, observa-se que a resistência à flexão é maior a 5 °C/min em relação às demais condições de queima. Alguns fatores podem ter contribuído para isso, por exemplo, o maior ciclo de queima, contribuindo para a uniformidade da queima dos corpos-de-prova.

Observa-se que a formulação **Q** apresenta resistência mecânica abaixo do valor de referência (6,5 MPa) na temperatura de 850 °C – 5 °C/min, elevando gradativamente a resistência à medida que eleva a temperatura e/ou a taxa de aquecimento. As formulações do grupo III (25 % de argila plástica e 75 % de argila não-plástica) apresentam resistência à flexão compatíveis à evolução da temperatura de sinterização.

Por outro lado, as formulações do grupo II (75 % de argila plástica e 25 % de argila não-plástica), com as temperaturas de queima de 950 °C e 1050 °C apresentaram melhores resultados em relação às características da absorção de água e resistência à flexão dos corpos-de-prova. Estas temperaturas são tradicionalmente usadas pelas indústrias cerâmicas.

As formulações do grupo III só atingiram os valores especificados para fabricação de telhas cerâmicas a 1050 °C, que é de 6,5 MPa. Os grupos I e II atingiram a especificação para telhas em todas as temperaturas e taxas de aquecimento.

5.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TAXA DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS

Nessa seção será avaliada a influência da temperatura e taxa de queima nas formulações **A** e **U** (formulações utilizadas pelas indústrias cerâmicas em estudo), quando alterados os percentuais de argilas plásticas e condições de queima.

5.5.1. Formulação A

Comparando-se a formulação **A** (50 % de argila plástica + 50 % de argila não-plástica), sinterizada a 950 °C – 10 °C/min, utilizada em uma das indústrias cerâmicas pesquisadas, com as demais condições de estudo, observa-se que à medida que a temperatura

é aumentada para 1050 °C a uma taxa de queima de 5 °C/min, a retração é elevada (de 0,22 para 1,99 %), o mesmo ocorrendo para a resistência à flexão (de 8,34 para 9,59 MPa). Esse mesmo aumento de temperatura faz com que haja redução do percentual de absorção de água (de 11,35 para 9,18 %).

Quando o percentual de argila plástica é aumentado na formulação **A**, de 50 para 75 %, obtém-se a formulação **D**. Esse aumento representa a mesma proporcionalidade, porém com diferença bastante expressiva em relação ao resultado anterior, ou seja, quando a temperatura de queima é aumentada (de 950 para 1050 °C – 5°C/min) a formulação **D** apresenta aumento na retração linear (de 0,61 para 3,21 %), o mesmo ocorrendo para a resistência à flexão (de 12,60 para 16,91 MPa). Quanto à absorção de água há uma redução do percentual (de 10,44 para 7,41 %).

A diminuição do percentual de argila plástica na formulação **A** (de 50 para 25 %), resulta na formulação **I**. Quando sinterizada a 950 °C – 10° C/min, a formulação **I** apresenta expansão do material (de 0,22 para -0,10 %). Quanto à resistência à flexão, ocorre uma redução (de 8,34 para 6,67 MPa) e no caso da absorção de água, o percentual permanece praticamente inalterado (de 11,35 para 11,16 %).

Essa mesma formulação sinterizada a 1050 °C – 15 °C/min, altera os resultados. Reduz a retração (de 1,99 para 1,61 %) e a absorção de água (de 9,18 para 8,70 %). No caso da resistência à flexão, há um acréscimo (de 9,59 para 11,95 MPa), o que representa melhoria nos resultados.

Portanto, o aumento da temperatura (de 950 para 1050 °C) e a variação da taxa de queima (5 para 15 °C/min) da formulação **A** significa melhoria nas propriedades físico-mecânicas do material, o mesmo ocorrendo com o aumento do percentual de argila plástica (de 50 para 75 %) presente na formulação.

Observando-se os resultados os ensaios realizados com os corpos-de-prova (formulação **A**) da pesquisa e os produtos da indústria cerâmica **A** (Tabelas 5.3 e 5.4), tem-se que a diferença é para a absorção de água (Tabela 5.12) é de 13 % maior para os corpos-de-prova. Em relação à resistência à flexão (Tabela 5.13), a diferença é bem maior, ou seja, 62 %. Como esses produtos foram processados diferentemente, ou seja, os produtos da indústria cerâmica foram extrusados e os corpos-de-prova da pesquisa foram prensados, esses percentual não devem ser comparados.

5.5.2. Formulação U

A formulação **U** (50 % de argila plástica + 50 % de argila não-plástica) é a mesma utilizada na outra indústria cerâmica em estudo. Comparando as temperaturas de sinterização (de 950 para 1050 °C – 5°C/min), observa-se aumento na retração (de 0,61 para 2,41 %) e na resistência à flexão (de 8,89 para 11,24 MPa). Quanto à absorção de água, o percentual diminuiu de 11,05 para 7,89.

Considerando a temperatura de 1050 °C e variando a taxa de queima (de 5 para 15 °C/min), ocorre aumento da retração (de 2,41 para 2,58 %) e da resistência à flexão (de 11,24 para 11,62 MPa), enquanto que a absorção de água diminuiu 7,89 para 7,60 %.

Aumentando-se o percentual de argila plástica da formulação **U**, de 50 para 75 %, obtém-se a formulação **J**. Esse acréscimo de argila plástica ocasiona aumento da retração nas mesmas condições da indústria cerâmica (950 °C – 10°C/min), passando de 0,61 para 1,44 %, o mesmo acontecendo para a resistência à flexão (aumentou de 8,79 para 15,45 MPa). Em relação à absorção de água, ocorreu uma redução no percentual (de 11,05 para 9,92 %).

Variando-se a taxa de aquecimento (de 5 para 15 °C) na temperatura de 1050 °C, a formulação **J** diminui a retração linear (de 5,07 para 4,19 %), a resistência à flexão (de 22,05 para 14,92 MPa) e aumenta a absorção de água (de 4,50 para 5,64 %).

Diminuindo o percentual de argila plástica na formulação **U** (de 50 para 25 %), obtém-se a formulação **Q**. Quando sinterizada a 950 °C – 10° C/min, a formulação **Q** apresenta diminuição da retração linear (de 0,61 para 0,04 %), da resistência à flexão (de 8,79 para 6,37 MPa) e da absorção de água (de 11,05 para 10,77 %).

A variação da taxa de aquecimento (de 5 para 15°C/min) a 1050 °C na formulação **Q**, acarreta em redução dos percentuais da retração linear (de 1,18 para 1,08 %) e da absorção de água (de 9,90 para 9,66 %). Nessas condições, ocorre aumento da resistência à flexão (de 7,39 para 8,26 MPa).

Dessa forma, o aumento da temperatura (de 950 para 1050 °C) na formulação **U** apresenta melhores resultados para a absorção de água e resistência à flexão. O mesmo ocorre quando há variação da taxa de queima (5 para 15 °C/min) à temperatura de 1050 °C. Ou seja, há melhoria nas propriedades de absorção de água e resistência à flexão.

Observando-se os resultados das propriedades de absorção de água e resistência à flexão dos corpos-de-prova da pesquisa e os produtos da indústria cerâmica **B** (Tabelas 5.3 e 5.4), tem-se que não há diferença para a absorção de água (Tabela 5.12). Quanto à resistência à flexão (Tabela 5.14), a diferença é de 49,65 % para a indústria cerâmica. No entanto, não recomenda-se comparar produtos desenvolvidos em processos diferentes.

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 5.15 e 5.16 ilustram o MEV e EDS, respectivamente, da formulação **J**, sinterizada à temperatura de 1050 °C e 5 °C/min, considerando que esta formulação apresentou resultados satisfatórios em relação às propriedades físico-mecânicas.

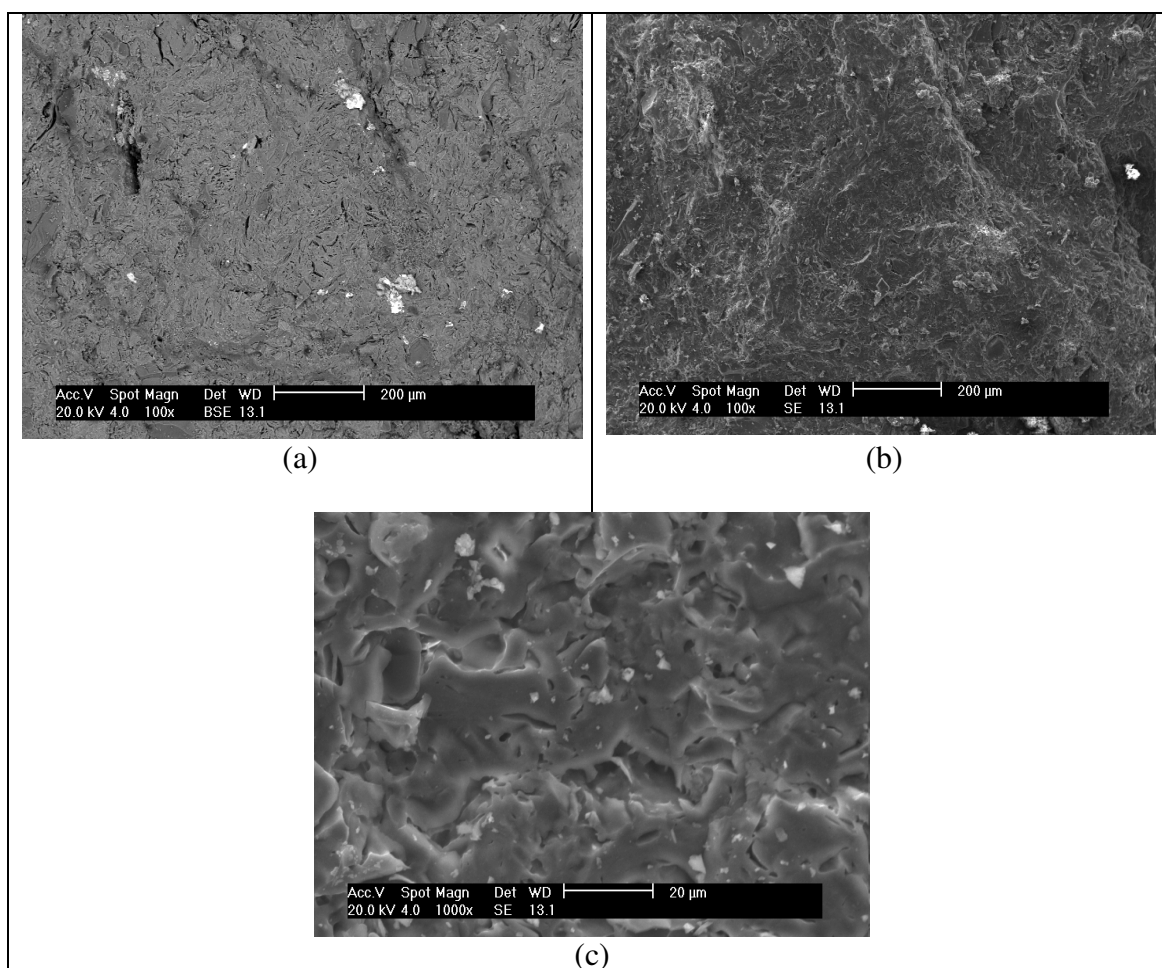


Figura 5.15 – Micrografia da formulação J: (a) Porosidade – BSE/20KV100x; (b) Porosidade – SE/20KV/100x; (c) Porosidade – SE/20KV/1000x.

Conforme se pode observar na Figura 5.15(b), o material cerâmico não apresenta alta porosidade, confirmando com o resultado de absorção de água.

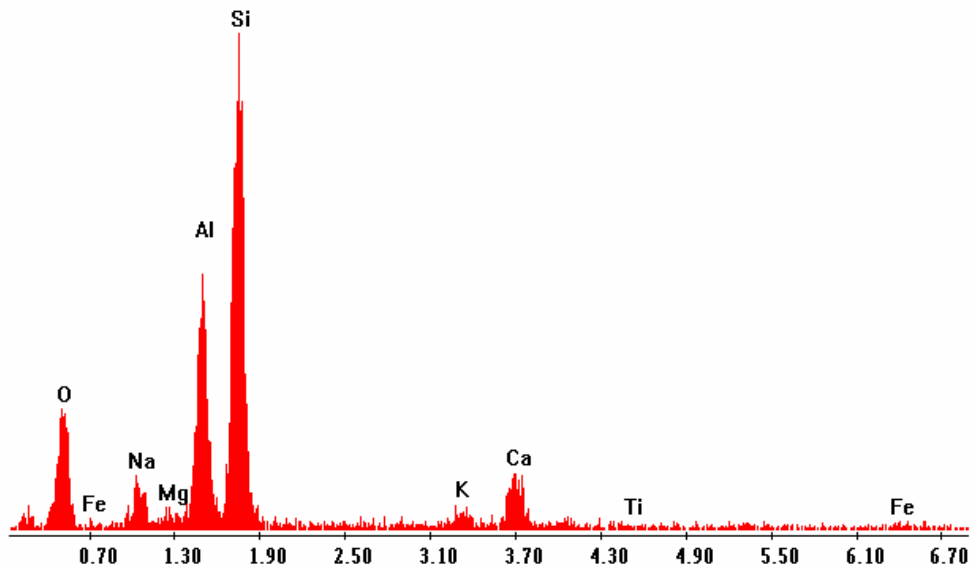


Figura 5.16 – Espectro de EDS realizado sobre a formulação J.

A Figura 5.16 apresenta o espectro realizado na matriz da amostra. Através da figura, é possível comprovar a composição do material, comparando com a Difração de Raio-X (seção 5.2.3) que mostra composição similar na matéria-prima.

5.7. AVALIAÇÃO DO MODELO DAS RESPOSTAS

5.7.1 – Análises individuais

A partir dos resultados de retração linear, absorção de água e resistência à flexão apresentados nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.14, foi possível analisar o comportamento das respostas encontradas, do ponto de vista estatístico, através da geração de equações de regressão ou modelos, correlacionando os percentuais das formulações com as propriedades físico-mecânicas.

Nesta seção são apresentados os modelos linear e quadrático das análises individuais, desprezando os termos com coeficientes não significantes da regressão para misturas. Nas Tabelas 5.15 e 5.16 são apresentados os resultados dos modelos linear e quadrático, respectivamente, relativos às propriedades de retração linear, absorção de água e resitência à flexão, queimados à temperatura de 1050 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min, pois para as outras condições, alguma dessas propriedades não apresentou efeito significativo.

Tabela 5.15 – Modelo linear de regressão obtido com efeito significativo.

Propriedade (Y _i)	Modelo linear	R ²	R ² _A
RL	6,58·X1 – 0,77·X2 + 4,35·X3 – 0,38·X4	97,58 %	97,48 %
AA	2,24·X1 + 12,31·X2 + 6,24·X3 + 11,69·X4	94,44 %	94,29 %
RF	27,79·X1 + 20,58·X3 + 2,17·X4	88,89 %	88,48 %

Tabela 5.16 – Modelo quadrático de regressão obtido com efeito significativo.

Propriedade (Y _i)	Modelo quadrático	R ²	R ² _A	Resposta estimada	Formulação recomendada
RL	8,04·X1 + 0,30·X2 + 4,84·X3 + 0,49·X4 – 6,26·X1·X2 – 6,20·X1·X4 – 3,96·X2·X3 – 2,84·X3·X4	98,81 %	99,47 %	0,695	X1 = 0,00 X2 = 0,75 X3 = 0,25 X4 = 0,00
AA	– 0,37·X1 + 10,06·X2 + 5,17·X3 + 10,25·X4 + 12,67·X1·X2 + 10,06·X1·X4 + 7,89·X2·X3 + 5,75·X3·X4	97,67 %	98,51 %	4,174	X1 = 0,75 X2 = 0,00 X3 = 0,00 X4 = 0,25
RF	37,88·X1 + 8,22·X2 + 25,05·X3 + 9,02·X4 – 45,94·X1·X2 – 42,37·X1·X4 – 28,43·X2·X3 – 27,06·X3·X4	96,50 %	97,77 %	22,722	X1 = 0,75 X2 = 0,00 X3 = 0,00 X4 = 0,25

Essas expressões determinam as respostas quando os fatores de controle Xi (variáveis independentes) assumem determinado valor. O modelo quadrático recomenda as formulações específicas para cada propriedade em estudo. A formulação **N** (X1 = 0,00; X2 = 0,75; X3 = 0,25; X4 = 0,00) apresenta melhores percentuais para a retração linear. A formulação **S** (X1 = 0,75; X2 = 0,00; X3 = 0,00; X4 = 0,25) apresenta melhores percentuais para a absorção de

água e para a resistência à flexão. Esses modelos não consideraram as variáveis temperatura e taxa de aquecimento.

5.7.2. Validação dos modelos

Com o objetivo de validar os modelos, foi selecionada uma nova formulação com percentual da argila $X1 < 75 \%$, observando o resultado mostrado na Tabela 5.13. A Tabela 5.17 mostra a formulação da mistura **Y** de teste e os valores experimentais das propriedades que são comparados com os valores teóricos definidos pelos modelos quadráticos representados na Tabela 5.16.

A formulação teste foi preparada observando o mesmo procedimento das formulações iniciais, com temperatura de 1050 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme descrito no Capítulo 4, seção 4.4. Para efeito de compreensão da tabela, foi convencionado a seguinte legenda:

Modelo linear
Modelo quadrático

Tabela 5.17 – Formulações utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores teóricos e experimentais das propriedades físico-mecânicas.

Formu- -lação teste	Argilas (%)				Valores experimentais			Valores teóricos			Erros		
	X1	X2	X3	X4	RL (%)	AA (%)	RF (MPa)	RL (%)	AA (%)	RF (MPa)	RL (%)	AA (%)	RF (%)
Y	56	25	19	0	3,45	6,97	20,25	4,32	5,52	19,88	20,1	26,3	1,8
								4,35	5,64	20,24	20,8	23,4	0,0

Os valores experimentais da retração linear (3,45 %), absorção de água (6,97 %) e resistência à flexão (20,25 %) para a formulação teste **Y** (Tabela 5.17), apresentam-se com melhores resultados das estimativas calculadas para o modelo quadrático, ou seja, os erros introduzidos pelo modelo foi de 20,8; 23,4 e 0,0 %, respectivamente. Quando comparado com o valor teórico referente ao modelo linear, comprova a superioridade do modelo quadrático, validando, assim, de modo experimental o modelo quadrático.

5.7.3. Análises conjuntas

Ao inserir os percentuais relativos às formulações, temperatura e taxa de aquecimento como variáveis no modelo estatístico, referentes às três propriedades físico-mecânicas, foi formulado os modelos descritos na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Modelo de regressão obtido a partir das formulações, temperatura e taxa de queima.

Propriedade	Modelo	R ² (%)
RL	$3,87 \cdot X_1 - 0,40 \cdot X_2 + 2,14 \cdot X_3 - 0,16 \cdot X_4 - 1,28 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,45 \cdot X_1 \cdot X_4 + 2,56 \cdot X_1 \cdot T + 1,92 \cdot X_3 \cdot T - 0,57 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot T - 4,58 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_4 \cdot T - 0,26 \cdot X_1 \cdot t - 0,15 \cdot X_3 \cdot t - 0,46 \cdot X_1 \cdot T \cdot t + 0,79 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot T \cdot t + 0,77 \cdot X_1 \cdot X_4 \cdot T \cdot t$	98,82 %
AA	$5,89 \cdot X_1 + 11,23 \cdot X_2 + 9,38 \cdot X_3 + 11,39 \cdot X_4 + 3,60 \cdot X_1 \cdot X_2 + 3,78 \cdot X_1 \cdot X_4 + 1,72 \cdot X_2 \cdot X_4 - 3,99 \cdot X_1 \cdot T - 2,69 \cdot X_3 \cdot T + 1,19 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot T + 0,64 \cdot X_1 \cdot T \cdot t$	97,91 %
RF	$19,56 \cdot X_1 + 2,23 \cdot X_2 + 16,05 \cdot X_3 + 3,13 \cdot X_4 + 2,92 \cdot X_1 \cdot T + 4,58 \cdot X_3 \cdot T - 3,43 \cdot X_1 \cdot t + 7,49 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot t + 7,44 \cdot X_1 \cdot X_4 \cdot t - 4,22 \cdot X_1 \cdot T \cdot t + 4,94 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot T \cdot t$	87,15 %

X1, X2, X3, X4: percentuais mássicos das argilas;

T: temperatura;

t: taxa de aquecimento.

A partir desses modelos (Tabela 5.18) é possível obter, separadamente, cada propriedade físico-mecânica (RL, AA e RF), considerando as formulações, temperatura e taxa de queima, observando as condições que constam na Tabela 5.19, onde cada propriedade está relacionada a uma equação sugerida pelo modelo.

Tabela 5.19 – Formulações e condições recomendadas para cada propriedade.

Propriedade	Formulações recomendadas (%)	Condições		Resposta estimada	Resultados experimentais
		Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
RL	X1 = 25,0 X2 = 25,0 X3 = 10,6 X4 = 39,4	850	15	0,00	0,01
AA	X1 = 56,0 X2 = 25,0 X3 = 19,0 X4 = 0,0	1050	5	5,46	6,97
RF	X1 = 72,0 X2 = 25,0 X3 = 3,0 X4 = 0,0	1050	5	20,65	23,07

O modelo em estudo sugere que, para obter as três propriedades físico-mecânicas otimizadas em um única formulação, as condições são apresentadas na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Formulação ótima para as três propriedades físico-mecânica.

Formulação recomendada	Condições		Propriedades	Resposta estimada	Resultado Experimental	Erro
	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)				
X1 = 0,00 X2 = 0,16 X3 = 0,66 X4 = 0,18	1050	5	RL (%) AA (%) RF (MPa)	2,65 8,29 14,61	2,63 8,40 18,43	0,7 % 1,3 % 26,1%

A formulação sugerida pelo modelo apresenta os valores mais próximos do ótimo, pois além de apresentar as menores diferenças entre os valores experimentais e os valores teóricos para as propriedades de retração linear e absorção de água, apresentou, também, resultado superior para a resistência à flexão. Nesse caso, observa-se que o resultado experimental obtido superou a resposta estimada em 26,1 %. Esse resultado indica que, mesmo apresentando uma valor superior, é considerado um resultado importante por que quanto maior a resistência à flexão do material, melhor será o produto.

5.8. EXPERIMENTOS CONFIRMATÓRIOS

As formulações iniciais (**J**, **O** e **S**) que serviram de base para a definição do modelo, apresentam 75% da argila **X1** (Tabela 5.13). Foi feito um estudo nas propriedades físico-mecânicas, em que esse percentual é aumentado e as condições de queima também são alteradas, conforme mostra as Tabelas 5.21 a 5.23. Não foi necessário diminuir esses percentuais, uma vez que algumas formulações iniciais já foram objeto de estudo. As três novas formulações que derivaram de **J**, receberam o nome de **J1**, **J2** e **J3**.

As formulações que variaram de **O** foram chamadas de **O1**, **O2** e **O3**, enquanto que as formulações que derivaram de **S** foram denominadas de **S1**, **S2** e **S3**, conforme consta nas Tabelas 5.21 a 5.23.

Tabela 5.21 – Retração linear a partir das formulações iniciais (**J**, **O** e **S**), percentuais e condições de queima (%).

Formulações iniciais	Novas Formulações	Argilas (%)				Condições					
		X1	X2	X3	X4	900°C- 2°C/min	900°C- 5°C/min	950°C- 2°C/min	950°C- 5°C/min	1000°C- 2°C/min	1000°C- 5°C/min
J	J1	80	20	0	0	1,07	1,05	1,63	1,73	3,99	3,09
	J2	85	15	0	0	1,18	1,17	1,82	2,06	3,60	3,31
	J3	90	10	0	0	1,36	1,39	2,14	2,36	3,83	3,92
O	O1	80	10	0	10	1,16	1,08	1,77	1,75	2,99	3,12
	O2	85	7,5	0	7,5	1,25	1,22	2,02	2,09	3,42	3,45
	O3	90	5	0	5	1,25	1,43	2,23	2,31	3,79	3,94
S	S1	80	0	0	20	0,64	1,07	1,80	1,82	3,08	3,24
	S2	85	0	0	15	1,20	1,27	2,08	2,16	3,49	3,72
	S3	90	0	0	10	1,41	1,34	2,41	2,50	4,31	4,15

Tabela 5.22 – Absorção de água a partir das formulações iniciais (J, O e S), percentuais e condições de queima (%)

Formulações iniciais	Novas Formulações	Argilas (%)				Condições					
		X1	X2	X3	X4	900°C- 2°C/min	900°C- 5°C/min	950°C- 2°C/min	950°C- 5°C/min	1000°C- 2°C/min	1000°C- 5°C/min
J	J1	80	20	0	0	11,14	11,70	10,26	10,33	8,62	8,53
	J2	85	15	0	0	11,33	11,59	10,38	10,11	9,48	8,62
	J3	90	10	0	0	11,63	11,96	10,53	10,05	8,93	8,38
O	O1	80	10	0	10	11,42	12,30	10,30	10,40	9,16	8,80
	O2	85	7,5	0	7,5	11,51	11,72	10,17	9,57	9,01	8,66
	O3	90	5	0	5	11,83	11,89	10,24	9,43	8,34	8,27
S	S1	80	0	0	20	11,05	11,01	9,75	9,85	8,67	7,81
	S2	85	0	0	15	10,98	10,59	9,35	9,43	7,81	6,99
	S3	90	0	0	10	9,78	9,60	8,21	8,03	5,26	4,98

Tabela 5.23 – Resistência à flexão a partir das formulações iniciais (J, O e S), percentuais e condições de queima (MPa)

Formulações iniciais	Nova Formulação	Argilas (%)				Condições					
		X1	X2	X3	X4	900°C- 2°C/min	900°C- 5°C/min	950°C- 2°C/min	950°C- 5°C/min	1000°C- 2°C/min	1000°C- 5°C/min
J	J1	80	20	0	0	16,87	12,52	16,37	20,58	16,74	17,72
	J2	85	15	0	0	18,75	14,74	19,87	16,64	17,32	18,82
	J3	90	10	0	0	18,97	16,75	18,50	19,61	20,12	20,39
O	O1	80	10	0	10	17,44	11,79	19,28	17,80	19,20	18,42
	O2	85	7,5	0	7,5	15,75	15,36	19,75	21,41	17,32	23,48
	O3	90	5	0	5	15,41	16,05	20,58	20,13	24,56	19,85
S	S1	80	0	0	20	19,13	19,19	17,80	21,16	19,17	22,82
	S2	85	0	0	15	18,32	21,63	22,21	21,36	25,80	24,77
	S3	90	0	0	10	22,82	21,67	23,31	22,15	28,18	24,42

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam os gráficos das interações entre as formulações-base, percentuais de X1, temperatura e taxa de aquecimento para a absorção de água.

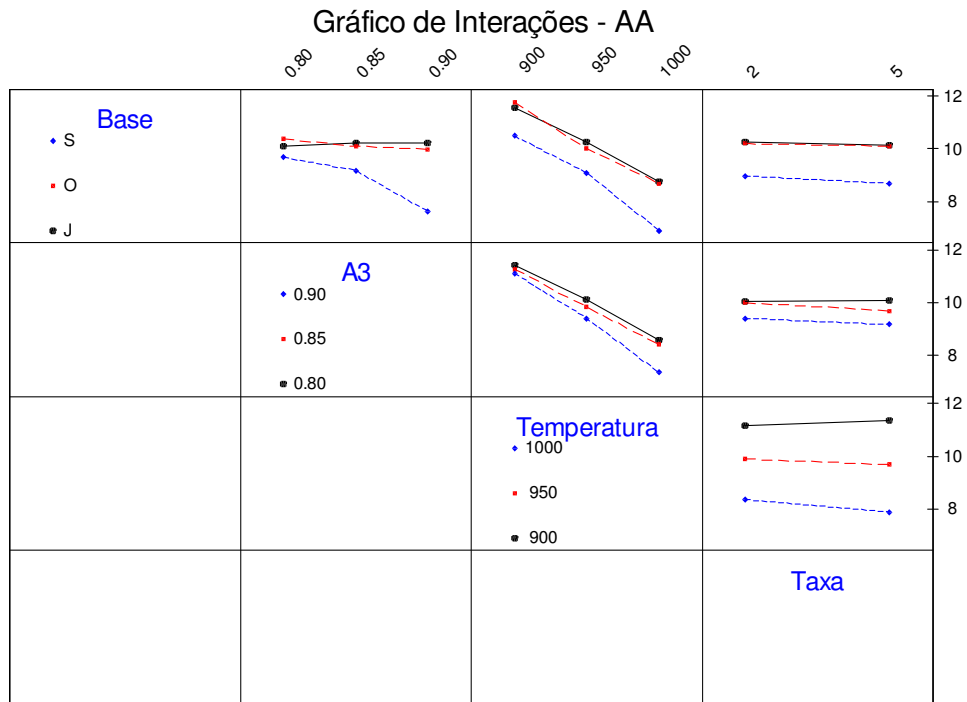


Figura 5.17 – Interações das formulações-base, percentuais de **X1**, temperatura e taxa de aquecimento para a absorção de água.

Observa-se que há interação entre as formulações-base e os percentuais da argila **X1** em estudo (Figura 5.17). As temperaturas interagem com os diferentes de percentuais de **X1** e as formulações-base.

As interações entre os parâmetros em estudo (formulações-base, percentuais de **X1**, temperatura e taxa de aquecimento) significam que novos ensaios podem ser realizados, quanto à absorção de água sob as condições de interação apresentadas na Figura 5.17 que indicam resultados satisfatórios para as respostas.

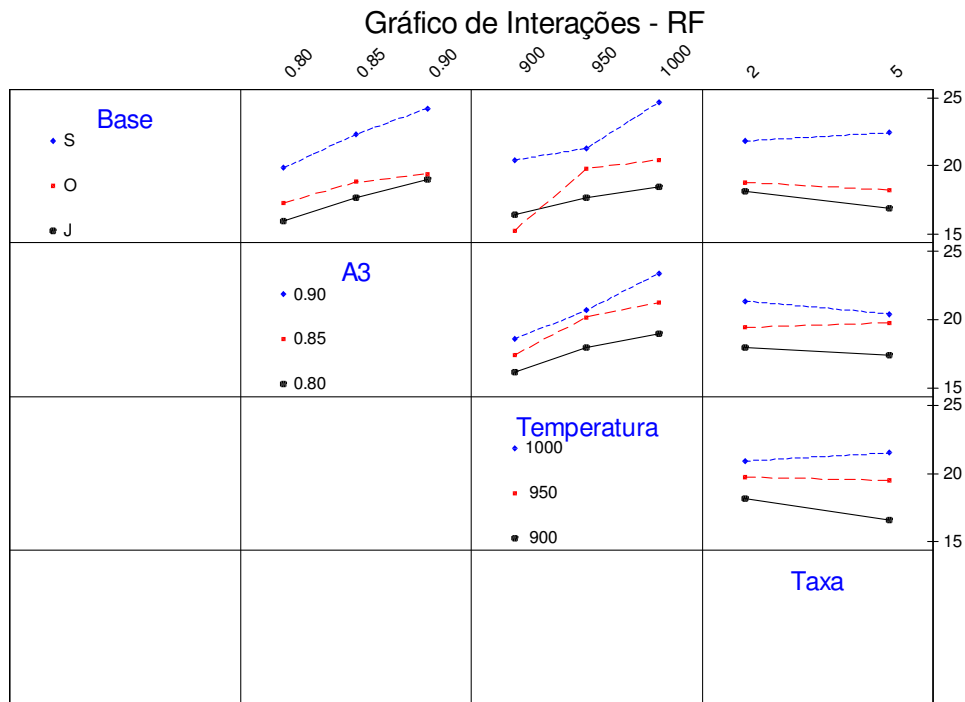


Figura 5.18 – Interações das formulações-base, percentuais de **X1**, temperatura e taxa de aquecimento para a resistência à flexão.

A temperatura apresenta ligeira interação com os percentuais de **X1** e as formulações-base. A taxa de aquecimento apresenta ligeira interação com os diferentes percentuais da argila **X1**, as temperaturas e as formulações-base.

A Figura 5.18 fornece informações válidas quanto às interações entre os parâmetros em estudo (formulações-base, percentuais de **X1**, temperatura e taxa de aquecimento), o que significa que novos ensaios podem ser realizados, quanto à resistência à flexão, sob as condições de interação apresentadas na Figura 5.18 que indicam resultados satisfatórios para as respostas.

VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O presente estudo permitiu chegar às seguintes conclusões:

Dos resultados obtidos na avaliação das telhas produzidas pelas indústrias cerâmicas **A** e **B**, pode-se concluir que são produtos de boa qualidade, pois os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão, absorção de água e impermeabilidade atendem os requisitos impostos pelas normas.

A utilização do planejamento experimental com misturas, com o objetivo de modelar matematicamente as propriedades de retração linear, absorção de água e resistência à flexão mostrou-se adequada na utilização na temperatura de 1050 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min como taxa de queima, mostrando que é possível obter modelos estatísticos, que relacionam as propriedades físico-mecânicas com os percentuais das argilas na mistura.

Os modelos matemáticos que utilizam os percentuais das formulações, temperatura e taxa de aquecimento, sujeitos aos resultados de retração linear, absorção de água e resistência à flexão permitiram encontrar uma formulação (X1 = 0,0 %; X2 = 16 %; X3 = 66 %; X4 = 18 %) que apresentou melhores resultados teóricos para as propriedades em estudo e resultados experimentais de retração linear (2,63 %) e absorção de água (8,51 %), com variação centesimal em relação aos resultados teóricos: 2,62 e 8,56 %, respectivamente. Quanto à resistência à flexão o valor experimental (18,43 MPa) apresentou-se maior do que o valor teórico (14,71 MPa). Como a literatura não apresenta teste de significância para este tipo de modelo, não foi possível avaliar a variabilidade do modelo.

Os experimentos confirmatórios fornecem informações válidas quanto às interações entre os parâmetros em estudo (formulações-base, percentuais de **X1**, temperatura e taxa de aquecimento), o que significa que outros produtos podem ser desenvolvidos sob as condições apresentadas no trabalho.

É possível obter, separadamente, cada propriedade físico-mecânica ótima, considerando as formulações, temperatura e taxa de queima, a partir das condições fornecidas pelo modelo.

Os conhecimentos obtidos através do desenvolvimento desta tese podem ser consideravelmente ampliados através de um trabalho em escala semi-industrial sobre as formulações aqui estudadas.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

Aplicar a metodologia utilizada neste trabalho inserindo outras variáveis no modelo (granulometria, plasticidade e umidade). Como visto, foi observada uma pequena diferença entre os resultados teóricos e os experimentais,. Tal fato indica uma ampliação do estudo com o objetivo de minimizar o erro experimental.

Desenvolvimento de um sistema especialista para o modelo, obtendo valores das propriedades físico-mecânicas quando da inserção das características da matéria-prima.

Estudar uma metodologia para utilização do planejamento de experimentos, utilizando réplicas, de modo que seja viável estudar a análise de variância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica. **Cerâmica do Brasil – Anuário Brasileiro de Cerâmica**. Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, 2002.

ABREU, Sílvio Fróis. **Recursos Minerais do Brasil**. São Paulo: Edgard. vol. I, 1973.

AGNELLO, Louis; MORRIS, Horton; GUNN, Fred. **Kaolin**. Ind. Eng. Chem. **52**, 370 (1960).

ALBUQUERQUE, Francisco Resende et al. Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 322, Apr./June, 2006.

AMARAL, Daniel. **DOE** (Design of Experiments). Escola de Engenharia de São Carlos, 1999
Endereço: <http://www.numa.org.br>. Acesso em: 10 outubro 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6459**: Solo: determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7172**: Telha Cerâmica tipo francesa – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

_____. **NBR 7180**: Solo – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

_____. **NBR 8947**: Telha Cerâmica – Determinação da massa e da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 1985.

_____. **NBR 8948**: Telha Cerâmica – Verificação da impermeabilidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1985.

_____. **NBR 9600**: Telha Cerâmica de capa e canal tipo colonial – Dimensões (Padronização). Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

_____. **NBR 9601**: Telha Cerâmica de Capa e Canal – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

_____. **NBR 9602**: Telha Cerâmica – Determinação da carga de ruptura à flexão. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

BASTOS, Frederico Assis. **Avaliação do processo de fabricação de telhas e blocos cerâmicos visando a certificação do produto**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BATES, Thomas F.; COMER, Joseph J. Further observations on the morphology of halloysite and chrysotile, **Clays and Clays Minerals**, **6**, 237 (1959).

BRADLEY, William Frank. **X-ray diffraction criteria of chloritic material, clays and clay Minerals**, Nat. Acad. Sci. Publ. 327, p. 324, Washington, 1954.

BRADLEY, William Frank; GRIM, Ralph E. **Mica Clay Minerals**, em “**X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals**”, 2.^a ed., G. Brown, Mineralogical Society, 1961.

BRINDLEY, G.W. **Cholite minerals, in: X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals**, 2.^a ed., p. 242, por G. Brown, Mineralogical Society, 1961.

BRINDLEY, G.W.; SANTOS, Pérsio de Souza. **New varieties of kaolin group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature**, Proceedings of international Clay Conference, Vol.L, p. 3, Jerusalém, 1966.

BUTTON, Sérgio Tonini. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Apostila. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – FEM/UNICAMP, 2005.

CAMPOS, L.F.A. et al. Aplicação do planejamento experimental no estudo da influência da composição de misturas binárias de bentonitas sobre o comportamento reológico de dispersões. In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2005, São Pedro/SP. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. CD-ROM.

CARVALHO, Otacílio Oziel; LEITE, José Yvan Pereira. Análise do processo produtivo da cerâmica do gato - Itajá/RN. In: 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA e 4º CONGRESSO DE CERÂMICA DO MERCOSUL, 1999, Florianópolis/SC. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. CD-ROM.

CHARNET, Reinaldo et al. **Análise de modelos de regressão linear com aplicações**. Campinas: Unicamp, 1999.

CHINELATTO, Adilson Luiz; SOUZA, Dulcina Maria Pinatti Ferreira de. Porcelanas elétricas aluminosas: parte II - desenvolvimento da microestrutura e sua influência no módulo de ruptura. **Cerâmica**. vol.50, nº 315, São Paulo, July/Sept, 2004.

COELHO, Cláudio. **Quantificação de fases mineralógicas de matérias-primas cerâmicas via numérica**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

COELI, Gleba Luna da Silveira. **Caracterização de argila e análise de qualidade de cerâmica vermelha no município de Itajá-RN**. 2000. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

CONSTRUACERTO. **Telhas cerâmica**: Os principais tipos de telhas cerâmicas e suas características. Endereço: www.construacerto.com.br. Acesso em: 04 janeiro 2007.

CORNELL, John. **Experiments with mixture designs, models and analysis of mixture data**, 2. ed. New York: Wiley, 1990.

CORREIA, Sivaldo Leite; HOTZA, Dachamir; SEGADÃES, Ana Maria. **Otimização da resistência mecânica de corpos cerâmicos em função de matérias-primas e restrições de propriedades tecnológicas**. *Cerâmica* (51), p. 230-238 (2005).

CROSBY, Philip. **Qualidade é investimento**. Rio de Janeiro: José Olímpio, 1994.

DANIEL, Carlos Raphael Araújo. **Estudo do processo de produção de telhas cerâmicas através de um experimento “strip-plot” envolvendo misturas**. Monografia (Graduação) – Departamento de Estatística, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2006.

DUTRA, Ricardo Peixoto Suassuna, et al. Avaliação da Potencialidade de Argilas do Rio Grande do Norte. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 42-46, 2006.

FABBRI, Bruno, et al. **Comparation between traditional mineralogical and computarized rational abalysis of ceramic raw-materials**. *J. de Physique*. Paris, n. 47: (C-1), p. 57-62, feb. 1986.

FABBRI, Bruno; FIORI, Cesare; RAVAGLIOLI, Antônio. **Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio**. II v. Faenza: Faenza Editrice, 532 p. 3 v, 1989.

FALCÃO BAUER, Luiz Alfredo. **Materiais de construção**. 3. ed., vol. 2, São Paulo: LTC, 1988.

FRANÇA, Gustavo Henrique Câmara. **Desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de curva de quartzo livre em argilominerais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

GALDINO, José Nildo. **Influência da adição de calcita em argilas para uso cerâmico: evolução de suas propriedades**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

GOODSON, Frederick James. **Clay Preparation and Shaping**. London: British Ceramic Research Association, 1962.

GRIM, Ralph E. Algumas aplicações industriais dos estudos fundamentais sobre a mineralogia das argilas, **Cerâmica**, São Paulo, v. 9, n. 4, 1963.

HALD, Peter. **Técnica de la cerámica**. Barcelona: Ediciones Omega, 126 p, 1952.

MACÊDO, Rose Meire Penha Revoredo, et al. Formulação de Massa cerâmica para produção de telhas. In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2005, São Pedro/SP. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. CD-ROM.

MELO, Maxymme Mendes de. **Adição de chamote de telhas em grês porcelanatos formulados a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ S.A. **Caraterização tecnológica de materiais cerâmicos**. Curitiba: IPARDES, 1997. Endereço: www.mineropar.pr.gov.br. Acesso em: 22 outubro 2006.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. 5 th Edition, 1991.

NAGIB, Francisco da Silva. **Estudo da caracterização física e mecânica de argilas da região do Vale do Assu, Estado do Rio Grande do Norte**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1997.

NESI, Júlio de Rezende; CARVALHO, Valdecílio Galvão Duarte. **Minerais industriais do Estado do Rio Grande do Norte**. Recife: CPRM, 1999.

NETER, John et al. **Applied linear regression models**. 3ª ed., Times Mirror Hiher Group, Inc., Boston, 1996.

NETER, John; WASSERMAN, William. **Applied linear statistical models**. Richard D. Irwin, Inc, Illinois, 1974.

OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de, et al. Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. **Cerâmica Informação**, n. 10, pp. 57-65, 2000.

PASA, Giovana Savitri. **Método de otimização experimental de formulações**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

PRADICELLI, S.; MELCHIADES, Fábio Gomes. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 2, n. 1/2, 1997.

REED, James. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

REED-HILL, Robert E. **Princípios de metalurgia física**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

RIBEIRO, José Luís Duarte, FOGLIATTO, Flávio Sanson; CATTEN, Carla Schwengber. **Minimizing manufacturing and quality costs in multiresponse optimization**. Quality Engineering, Vol. 13, 2000.

RIBEIRO, José Luís Duarte. **Projeto de experimentos**. Apostila do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Escola de Engenharia da UFRGS, 1999.

SANTOS, Antônio Carlos Pereira. **Queima de cerâmica vermelha em fornos a gás e resistivo**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

SANTOS, Gabriel Mann dos. **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2001.

SANTOS, Pérsio de Souza. **Análise térmica diferencial de hidróxidos de alumínio**. Boletim do Departamento de Engenharia Química, EPUSP, nº 17, 1963.

_____. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.

SELHORST, Mário. **Ensino de normas técnicas para verificação de qualidade de produtos de cerâmica vermelha utilizando sistema especialista**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

SENAI-DN. **Estudo sobre a utilização do gás natural na indústria cerâmica**. Rio de Janeiro, 1998.

SENAI-RN. **Perfil industrial da cerâmica vermelha no Rio Grande do Norte**. FIERN/SENAI/IEL (Sindcerâmica), 2001.

SILVA NETO, Gilson. **Estudo da caracterização e gressificação de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca**. 2000. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

SILVA, Jaquelgia Brito et al. Caracterização e estudo de formulações de massas para cerâmica vermelha de argilas provenientes do município de Goianinha/RN. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2006, Blumenau/SC. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2006. CD-ROM.

SILVEIRA, Jair. **Metodologia para formulação de massas cerâmicas usando projeto de experimentos**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, João Pessoa, 2004.

SKOOG, Douglas. A. **Principles of instrumental analysis**. 4 ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

SOUSA, Maria Rosimar; MELO, Dulce Maria de Araújo; MELO, Marcus Antônio Freitas. Massas Cerâmicas para Revestimento de Base Branca, Utilizando Matéria-prima do Estado Rio Grande do Norte. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2006, Blumenau/SC. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2006. CD-ROM.

SOUZA, Cristiano Márcio Alves de; RAFULL, Leidy Zulys Leyva; VIEIRA, Luciano Baião. Determinação do limite de liquidez em dois tipos de solo, utilizando-se diferentes metodologias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.4, n.3, 2000.

VARELA, Márcio Luís. **Desenvolvimento de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilomineral**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

VIEIRA, Carlos Maurício Fontes; HOLANDA, José Nilson França; PINATTI, Daltro Garcia. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. **Cerâmica**, São Paulo, n. 46 p. 297, 2000.

VIEIRA, João Batista. **Avaliação econômico-financeira da implantação de um consórcio para exploração de argilas**: estudo de caso na cadeia produtiva cerâmica de Rondônia. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2002.

WALKER, G. F. **Vermiculite minerals, in: X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals**. 2.^a ed., p. 297, por G. Brown, Mineralogical Society, 1961.

WERKEMA, Maria Cristina Catarino; AGUIAR, Sílvio. **Planejamento e análise de experimentos**: como identificar as principais variáveis de um processo. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996.

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](#)