



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PPGEM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

MAURÍLIO DE MEDEIROS LUCENA

EFEITO DA INTRODUÇÃO DE RESÍDUO DE
CINZA DE FORNO CERÂMICO EM MASSA PARA
CERÂMICA ESTRUTURAL

NATAL
2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

EFEITO DA INTRODUÇÃO DE RESÍDUO DE CINZA DE FORNO
CERÂMICO EM MASSA PARA CERÂMICA ESTRUTURAL

MAURÍLIO DE MEDEIROS LUCENA

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como requisito para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Orientadores:

Prof. Dr. Eng Rubens Maribondo do
Nascimento

Prof. PhD. Antônio Eduardo Martinelli

NATAL
2007

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Lucena, Murílio de Medeiros.

Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural / Murílio de Medeiros Lucena. – Natal, RN, 2007.

84 f.

Orientadores: Rubens Maribondo do Nascimento.
Antônio Eduardo Martinelli.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Cerâmica estrutural – Dissertação. 2. Resíduo – Dissertação. 3. cinza de forno – Dissertação. I. Nascimento, Rubens Maribondo. II. Martinelli, Antônio Eduardo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.3(043.3)

Dedico este trabalho à minha esposa Íris, aos meus filhos Lidiane e Hercílio, a minha saudosa mãe, a meu pai e a todos os meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e por todos os que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN pelas condições fornecidas durante o Mestrado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	MATÉRIA-PRIMA PARA CERÂMICA ESTRUTURAL	17
2.1.	Argila	17
2.2.	Cinzas	25
3	PROCESSAMENTO CERÂMICO	28
3.1.	Extração e Beneficiamento.....	29
3.2.	Conformação.....	31
3.3.	Prensagem.....	32
3.4.	Queima.....	35
3.5.	Produtos Cerâmicos.....	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1.	Matérias-Primas	41
4.1.1.	Argila	41
4.1.2.	Cinza	41
4.1.3.	Formulação das matérias-primas	41
4.2.	Moagem	41
4.3.	Caracterização das Matérias-Primas	42
4.3.1.	Análise Química por Fluorescência de Raios X	42
4.3.2.	Análise Mineralógica por Difração de Raios X	43
4.3.3.	Análises Térmicas	44
4.3.4.	Análise Granulométrica	45
4.4.	Preparação das Massas Cerâmicas.....	45
4.4.1.	Peneiramento	46
4.4.2.	Prensagem.....	46
4.4.3.	Queima.....	46
4.5.	Caracterização das Amostras	47
4.5.1.	Absorção de Água.....	47
4.5.2.	Retração Linear de Queima	48
4.5.3.	Porosidade Aparente.....	48
4.5.4.	Massa Específica Aparente.....	49
4.5.5.	Tensão de Ruptura à Flexão	49

4.5.6.	Dilatometria	50
4.5.7.	Caracterização Microestrutural.....	51
4.5.7.1.	Microscopia Óptica.....	51
4.5.7.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.6.	Difração de raios-X.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	Materiais e Métodos	54
5.1.1	Caracterização Química (FRX)	54
5.1.2	Caracterização Mineralógica.....	56
5.1.3	Análises Térmicas	58
5.1.4	Granulometria.....	61
5.2	Caracterização Física dos Corpos Após a Queima.....	62
5.2.1	Absorção de Água.....	63
5.2.2	Retração Linear de Queima	64
5.2.3	Porosidade Aparente (PA)	65
5.2.4	Massa Específica Aparente.....	67
5.2.5	Tensão de Ruptura à Flexão.....	68
5.2.6	Dilatometria	69
5.2.7	Microestrutura dos Corpos de Prova Após a Queima	71
5.2.7.1	Microscopia Óptica.....	71
5.2.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
6	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS.....	81

RESUMO

A cerâmica vermelha ou estrutural, como é conhecida, compreende os materiais cerâmicos formados por blocos de vedações e estruturais, tijolos, telhas, lajotas, manilhas, pisos rústicos e materiais ornamentais. Sua fabricação utiliza matérias-primas como argilas e siltes argilosos, com certo teor de impurezas. Possui boa durabilidade e resistência mecânica à compressão, baixo custo, o que a torna um dos principais materiais utilizados na construção civil. A incorporação de resíduos de diversas atividades industriais em produtos de cerâmica estrutural é uma alternativa tecnológica para reduzir o impacto ambiental causado por sua disposição indiscriminada. Esta incorporação pode promover a troca química e a inertização de metais, provenientes do resíduo, por fixação na fase vítrea da cerâmica durante o estágio de queima. O trabalho em questão tem como objetivo principal estudar a viabilidade técnica de adição de cinza de alto forno cerâmico em formulações de massa para cerâmica estrutural. Neste trabalho foram utilizadas duas argilas (plástica e não-plástica), assim como a cinza provinda da lenha utilizada no processo de queima de cerâmica estrutural. Delineou-se um conjunto de experimentos que permitiram avaliar a influência do ciclo de temperatura de queima em temperaturas diferentes do teor de cinzas em formulações para blocos cerâmicos através das propriedades tecnológicas, comportamento mecânico e microestrutura. Foram processadas cinco amostras de cada uma das massas de argila plástica e não plástica sem adição de cinza e com adição de cinza nos percentuais de 10 % e 20 %, para temperaturas de 850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C, tendo sido obtidas através do processo de sinterização. Das composições estudadas com cinza, a que apresentou melhor desempenho foi a massa de argilas com 10 % de cinza, na temperatura de 1150 °C, com a menor absorção de água, menor porosidade aparente, massa específica aparente pouco acima das outras e maior resistência mecânica à flexão. A composição efetuada comprovou a viabilidade técnica da utilização de cinza na massa para cerâmica estrutural, com manutenção das suas características necessárias para os fins a que se destinam.

Palavras-chaves: Cerâmica estrutural, resíduo, cinza de forno.

ABSTRACT

The red ceramics and structural ceramics, as they are known, include ceramic materials made by blocks of seals and structures, bricks, tiles, small flagstones manacles, rustic floors and ornamental materials. Their fabrication uses raw material such as clay and clay sites, with some content of impurity. It has good durability and mechanical strength to compression, low cost, making it one of the mainly used materials in civil engineering. The incorporation of many industrial activities residue to ceramic products is a technological alternative for reducing the environmental impact caused by its carefree disposal. This incorporation can promote chemical change and inertness of metals from residue, by fixation in the glassy phase of ceramic during the burning stage. The main aim of this project is to study the technical feasibility of the addition of ceramic oven ash into formulations of mass for structural ceramics. In this project two kinds of clay (plastic and non-plastic) were used, as well as the ash from firewood used in the process of burning of structural ceramics. A group of experiments was outlined, which permitted the evaluation of the influence of the burning cycle in different temperatures of the ash content in formulations for ceramic blocks through technological properties, mechanical behavior and microstructure. Five samples were processed of each one of the masses of plastic and non-plastic clay without addition of ash and with addition of ash on the percentages of 10 % and 20 %, for temperatures of 850 °C, 950 °C, 1050 °C and 1150 °C, obtained through sinterization process. Among the studied compositions, the one which presented best performance was the mass of clay with 10 % of ash, at temperature of 1150 °C, with the smallest absorption of water, the smallest apparent porosity, specific apparent mass a bit over the others and greatest mechanical resistance to flexion. The composition made confirmed the technical feasibility of the use of ash in the mass for structural ceramics with maintenance of its necessary characteristics for its purposes.

Keywords: structural ceramics, residue, oven ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma do processo cerâmico de fabricação.....	28
Figura 5.1 – Difratoograma de raios-X da argila plástica.....	56
Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X da argila não-plástica	57
Figura 5.3 – Difratoograma de raios-X da cinza	57
Figura 5.4 – Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da argila plástica	58
Figura 5.5 – Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da argila não-plástica	59
Figura 5.6 – Curva termogravimétrica (TG) da cinza	60
Figura 5.7 – Curva termogravimétrica com derivada (DrTG) da cinza	60
Figura 5.8 – Distribuição granulométrica da argila plástica	61
Figura 5.9 – Distribuição granulométrica da argila não-plástica	62
Figura 5.10 – Distribuição granulométrica da cinza.....	62
Figura 5.11 – Absorção de água das amostras após a queima, a partir das massas sem adição e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.....	63
Figura 5.12 – Retração linear das amostras após a queima, a partir das massas sem adição e com adição de cinza, em função das temperaturas estudadas..	65
Figura 5.13 – Porosidade aparente das amostras após a queima, a partir das massas sem cinza e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.....	66
Figura 5.14 – Massa específica aparente das amostras após a queima, a partir das massas sem cinza e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.....	67
Figura 5.15 – Tensão de ruptura à flexão das amostras após a queima, a partir da massa sem cinza e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.....	69
Figura 5.16 – Curva Dilatométrica das massas cerâmicas em questão.....	71
Figura 5.17 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 850 °C.....	72
Figura 5.18 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 850 °C.....	72
Figura 5.19 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 850 °C.....	72
Figura 5.20 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 850 °C.....	72

Figura 5.21 – Amostra contendo 20 % de cinza e submetida a 850 °C. Aumento de 100x.....	73
Figura 5.22 – Amostra contendo 20 % de cinza e submetida a 850 °C. Aumento de 200x.....	73
Figura 5.23 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 1050 °C. Aumento de 100x	73
Figura 5.24 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 1050 °C. Aumento de 200x	73
Figura 5.25 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 850 °C.....	74
Figura 5.26 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 850 °C.....	75
Figura 5.27 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 1150 °C.....	76
Figura 5.28 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 1150 °C.....	76
Figura 5.29 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 1150 °C.....	77
Figura 5.30 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 1050 °C.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de combustíveis usados em secagem/queima nas cerâmicas do Rio Grande do Norte	27
Tabela 3.1 – Transformações sofridas pela argila em função da temperatura.	36
Tabela 5.1 – Absorção de água das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.	63
Tabela 5.2 – Retração linear de queima das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.....	65
Tabela 5.3 – Porosidade aparente das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas	67
Tabela 5.4 – Massa específica aparente das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.....	68
Tabela 5.5 – Tensão de ruptura à flexão das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.....	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
AG	Análise granulométrica
AT	Análise térmica
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CCB	Centro Cerâmico do Brasil
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
EDX	Eflorescência de raios X
FIERN	Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Norte
FRX	Fluorescência de raios X
GLP	Gás liquefeito de petróleo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICE	Indústria de cerâmica estrutural
ICDD	Internacional Centre for Diffraction Data
LI	Limite Líquido
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
PA	Porosidade aparente
PBQP-H	Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade no Habitat
ppm	parte por milhão
RLq	Retração linear de queima
TRF	Tensão de ruptura à flexão

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica é um material bastante antigo produzido pelo homem, tendo cerca de dez a quinze mil anos, advindo dos gregos os quais chamavam de “kéramos”, “terra queimada” ou “argila queimada” (SANTOS, 1989).

A cerâmica tem a argila como principal matéria-prima, material plástico e de fácil moldagem quando umedecido. Após a secagem para retirada da maior parte da água, a peça moldada é submetida a altas temperaturas em torno de 1000 °C, que lhe fornecem rigidez e resistência, devido à fusão de certos componentes da massa, podendo fixar esmaltes em sua superfície (SANTOS, 1989).

A cerâmica vermelha ou estrutural, como é conhecida, compreende os materiais cerâmicos formados por blocos de vedações e estruturais, tijolos, telhas, lajotas, manilhas, pisos rústicos e materiais ornamentais. Sua fabricação é feita em torno dos centros consumidores, usando-se matérias-primas como argilas e siltes argilosos, com certo teor de impurezas, entre eles o minério de ferro o qual dá a tonalidade vermelha dos produtos.

No Brasil, as Indústrias de cerâmica estrutural possuem pouca tecnologia aplicada ao seu processo, proporcionando produtos de baixo valor agregado e, muitas vezes, fora das especificações técnicas. No estado do Rio Grande do Norte, a situação não é diferente, apesar da Indústria de cerâmica estrutural – ICE estar entre as cadeias produtivas de maior importância em termos de geração de renda e trabalho. De acordo com o último censo, o setor de cerâmica estrutural do Rio Grande do Norte está formado por cerca de cento e sessenta indústrias em atividades, localizadas em trinta e nove municípios, produzindo aproximadamente 83 milhões de peças/mês e empregando diretamente mais de 5000 trabalhadores. Estas empresas cerâmicas se concentram em oito regiões, das quais seis pertencem às bacias de grandes rios (Ceará-Mirim, Potengi, Trairi/Jacu, Curimatau, Baixo Açu e Seridó) além das empresas da chapada do Apodi e da região serrana do extremo oeste potiguar (FIERN, 2002).

Apesar de antigo, o processo de fabricação dos produtos da ICE sofreu poucas transformações ao longo dos anos, com utilização de tecnologia desenvolvida nas décadas de 1950 e 1960. Somente na década de 1990, com o surgimento dos programas de qualidade dos materiais de construção, com o Programa de Qualidade da Construção Habitacional – QUALIHAB no estado de São Paulo, que iniciaram os programas de certificação das empresas, produtos e serviços no setor da construção civil. Esta proposta de qualidade, inicialmente foi desenvolvida para o estado de São Paulo e, em seguida, foi ampliada ao resto do país, sendo adotado por outros estados com algumas adaptações em função de características regionais, por meio do Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade no Habitat – PBQP-H (BASTOS, 2003).

No Brasil, o segmento da cerâmica estrutural conta com cerca de 5500 empresas, sendo em sua maioria micro e pequenas empresas, com um faturamento anual estimado em R\$ 6 bilhões, empregando diretamente 400 mil pessoas (ABC, 2006).

Devido à falta de investimento em pesquisa pela melhoria do processo e produtos ao longo das últimas décadas, no Brasil, a ICE atualmente é caracterizada pela elevada produção e baixa produtividade, baixo valor agregado ao produto, alto índice de produtos não conformes, pouco controle ambiental e emprego de mão-de-obra pouco qualificada (SOARES, 2004; BEZERRA, 2005).

Por outro lado, algumas poucas empresas de cerâmica estrutural têm uma visão diferente da grande maioria, tendo estas, investido na melhoria do processo e na qualidade dos produtos, obtendo, inclusive, certificação pelo Centro Cerâmico do Brasil – CCB (DUTRA, 2007).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (Balanço Energético Nacional, 2005) o combustível mais utilizado na indústria cerâmica no ano de 2004 foi a lenha, com 50,1 %, seguido do gás natural (23,9 %), do óleo combustível (9,2 %) e da eletricidade (8,7 %). Esta alta percentagem do uso da lenha na indústria cerâmica deve-se ao setor da cerâmica estrutural, uma vez que a grande maioria das ICE ainda utilizam este combustível para a queima de seus produtos.

A incorporação de resíduos de diversas atividades industriais em produtos cerâmicos é uma alternativa tecnológica para reduzir o impacto ambiental causado por sua disposição indiscriminada. Esta incorporação pode promover a troca química e a inertização de metais, provenientes do resíduo, por fixação na fase vítrea da cerâmica durante o estágio de queima.

Existe hoje uma grande preocupação com o desenvolvimento sustentável. O meio ambiente transformou-se num critério para as estratégias de desenvolvimento empresarial e melhoria de vida do planeta, em face do aquecimento global.

Dentro deste contexto, os resíduos industriais tornam-se um problema para o meio ambiente, devido a sua inadequada destinação final, daí a necessidade de um tratamento para sua reutilização ou deposição adequada.

A reutilização de certos materiais tidos como resíduos, permite que estes retornem ao ciclo de processamento para uso posterior, otimizando a relação energia/meio ambiente/materiais, o que incute num melhor aproveitamento dos recursos, sejam eles materiais ou energéticos. No entanto, é necessário um alto grau de tecnologia e de desenvolvimento de materiais, a fim de poderem competir com os materiais convencionais. O mérito se prende aos casos nos quais os materiais obtidos são comparáveis aos materiais convencionais em aspecto de propriedades e qualidade de serviço – sem a penalidade de custo adicional (COHEN, 1979). Dar um destino nobre para estes subprodutos constitui um grande desafio.

O trabalho em questão tem como objetivo principal estudar a viabilidade técnica de adição de cinza de alto forno cerâmico em formulações de massa para cerâmica estrutural. Como objetivos específicos do trabalho, destacam-se:

- 1) Caracterizar as composições em estudo através das análises de FRX, DRX, ATG, ATD e AG;
- 2) Avaliar quais das composições estudadas apresentam melhor desempenho tecnológico para as temperaturas de queima de 850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C;
- 3) Avaliar a resistência mecânica à compressão para as peças em estudo;
- 4) Analisar a microestrutura das composições nas diferentes temperaturas;
- 5) Avaliar a composição entre argilas e cinza que tem a maior viabilidade;

- 6) Avaliar qual a melhor combinação de composição com a temperatura de queima.

2 MATÉRIA-PRIMA PARA CERÂMICA ESTRUTURAL

2.1. Argila

A argila é um material natural, terroso e de granulação fina, que, geralmente, adquire certa plasticidade, quando umedecido com água; quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores. O termo “folhelho” é usado para argilas laminadas ou estratificadas naturalmente; pode o folhelho ter a mesma consistência ou textura das argilas usuais ou ser completamente adensado e duro, chamando-se então “argilito”. A palavra “solo” tem interpretações diferentes conforme seja usada em agricultura, geologia ou engenharia. Há variação na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material (SANTOS, 1989).

Desde o século passado, muitos estudos têm sido realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos; têm sido estudadas as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial e, em especial, a relação argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas (SANTOS, 1989).

Sabemos modernamente que todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais contêm as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica,

calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

A argila é o principal componente da matéria-prima da cerâmica estrutural, participando da composição da massa cerâmica como matéria-prima específica, acessória ou alternativa, e no esmalte cerâmico. Formada por grande quantidade de material amorfo, predominando o cristalizado, a argila não é um mineral, mas sim, um agregado de minerais e substâncias coloidais (GOMES, 1985). O termo “argila” refere-se aos componentes do solo com dimensões inferiores a 2 μm , que geralmente adquire, quando umedecido em água, certa plasticidade pela sua ação lubrificante. No estado bruto contém quase sempre impurezas de grãos de quartzo, feldspato, mica, magnésio e outros minerais, além de matéria orgânica e sais solúveis, possuindo água de constituição, a qual é perdida quando a argila é aquecida acima de determinadas temperaturas, tornando-se, então, coesas (SANTOS, 1989).

As argilas fazem parte dos chamados “minerais industriais” formado pelo grupo dos silicatos, grupo este de grande importância, pois, cerca de 25 % dos minerais conhecidos e quase 40 % dos minerais comuns são silicatos (MACHADO, 2006), representando aproximadamente 97 % em volume da crosta continental.

Os constituintes das argilas podem ser divididos em dois grupos de características distintas: um de fração argilosa e outro de fração não-argilosa. O primeiro grupo, também chamado de fração argila, é constituído pelos argilominerais (minerais de argila), os quais, pela sua natureza, proporcionam à argila característica plástica; enquanto a fração não-argilosa é constituída pelos minerais acessórios, proporcionando a argila característica não-plástica (DEER, 1992).

As principais razões para utilização da argila como matéria-prima na fabricação de produtos cerâmicos são: a) apresenta plasticidade; b) apresenta resistência mecânica após queima adequada para uma série de aplicações; c) possibilita a aplicação de técnicas de processamento simples; e d) é disponível em grandes quantidades (VIEIRA et al, 2000).

Por plasticidade entende-se de modo amplo a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que

a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada (SANTOS, 1989).

A qualidade dos blocos cerâmicos depende principalmente das propriedades tecnológicas e mineralógicas da argila utilizada como granulometria, plasticidade e composição mineralógica, entre outras.

Conforme GOMES, 1988, e PETRUCCI, 1998, a granulometria das argilas tem íntima relação com a resistência mecânica do bloco no estado seco. É uma das características mais importantes dos minerais argilosos e interfere em muitas outras propriedades, tais como a plasticidade e a permeabilidade, que são dependentes além da dimensão das partículas, de sua distribuição granulométrica e forma. Para PETRUCCI, 1998, a composição granulométrica mais adequada de uma argila a ser empregada na indústria cerâmica vermelha é aquela que tem substâncias argilosas em torno de 60 %, estando o resto do material dividido igualmente entre silte, areia fina e média. Segundo OLIVEIRA, 2002, na produção de peças cerâmicas procura-se misturar pequena quantidade de argila de grãos finos, que demanda mais água, porém que possui índice de plasticidade considerável, com argila de grãos maiores, pois no final a mistura irá demandar pouca água para a plasticidade necessária. Por outro lado, MACEDO, 1997, afirma que a finura da argila não influencia somente na sua plasticidade, mas também se estende para outras propriedades, tais como: comportamento na secagem, retração de secagem, empenamento e resistência à flexão.

Quanto à plasticidade, segundo CARTY, 1996, apud RIBEIRO et al., 2003, se uma amostra de material se adapta perfeitamente a um processo de conformação, a sua plasticidade é boa; por outro lado, se houver dificuldades na conformação, a sua plasticidade é ruim. Em consonância com BAUER, 2000, e GOMES, 1985, a plasticidade das argilas depende, também, de fatores da própria matéria-prima, tais como composição mineralógica, dimensões e formato das partículas e da presença de outros minerais além dos argilominerais, por exemplo, quartzo e até mesmo de impurezas como matéria orgânica. Argilas muito plásticas não devem ser utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos, pois requerem muita água, o que não permite que os produtos possam ser satisfatoriamente moldados em função do excesso de umidade (TOMAZETTI, 2003).

Na natureza os argilominerais são formados de três maneiras: alterações hidrotérmicas, intemperismo, e sedimentos. Quando ocorre a formação por alterações hidrotérmicas a ação de líquidos e soluções de temperatura superior a ambiental, os gases quentes, especialmente de vapor superaquecido ou soluções aquosas quentes, levam à alteração de rochas e conseqüentemente a formação de argilominerais. Quando a formação ocorre por intemperismo (água de chuva, águas de movimento) em temperaturas próximas à ambiente, os minerais ferromagnesianos se decompõem em primeiro lugar, seguindo-se dos feldspatos e depois as micas. Quando a formação é por sedimentos, as argilas podem conter qualquer agrupamento de argilominerais (SANTOS, 1989).

De acordo com BARBA, 1997, os argilominerais presentes na fração argilosa são filossilicatos hidratados que apresentam cristais muito pequenos (4 - 8 μm) com estrutura lamelar hexagonal e poucas vezes com estrutura fibrosa. Possuem estrutura cristalina composta por capas tetraédricas e de capas octaédricas de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila com pequenos cátions ao redor, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} . As ordens das capas (tetraédricas e octaédricas) e o espaçamento entre elas (7Å, 10Å, 14Å, etc.) é o que determina o tipo de argilomineral, como também as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura.

Os principais grupos de argilominerais são: a) grupo da caulinita/serpentina – deste grupo o argilomineral mais comum é a caulinita, a qual possui estrutura bilaminar, composta por uma capa tetraédrica (SiO_4) e uma tetraédrica $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, do tipo T:O ou 1:1, podendo ocorrer substituições de Si^{4+} por Al^{3+} no tetraedro e de Al^{3+} por Fe^{2+} e/ou Mg^{2+} no octaedro (SANTOS, 1989). Os outros minerais do grupo da caulinita são: a nacrita, a diquita e a holoisita. Este último tem duas formas distintas – uma com a composição da caulinita e outra derivada da caulinita por desidratação com perda de duas moléculas de água. Mundialmente, a caulinita desperta muito interesse devido às amplas e importantes propriedades desenvolvidas na queima, porém o emprego desta argila como único componente de massa para confecção de produtos da ICE não é adequado, devido, sobretudo, ao seu comportamento refratário durante a queima o que dificulta a obtenção do nível de porosidade especificado. Normalmente as argilas cauliníticas apresentam

pouca plasticidade (caulinita < illita e clorita < montmorilonita), maior tendência de formar muita plasticidade (caulinita > illita > montmorilonita), e maior velocidade de secagem da peça (caulinita > illita > montmorilonita). b) grupo das esmectitas – os argilominerais deste grupo são constituídos por três capas, sendo duas capas tetraédricas e uma octaédrica do tipo 2:1. São classificadas de acordo com a localização e os tipos de cátions presentes na estrutura cristalina. Quando todos estes sítios são ocupados cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico. Quando somente dois terços são ocupados por cátions, trata-se de um filossilicato dioctaédrico. Neste grupo, o principal argilomineral dioctaédrico é a montmorilonita, a qual apresenta como principal característica a capacidade de absorver moléculas de água, produzindo uma marcante dilatação de sua estrutura (BARBA, 1997). c) grupo das illitas – também denominadas de minerais micáceos ou mica hidratada. O argilomineral illita apresenta uma estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com a diferença de que existe uma substituição maior do alumínio por silício (SANTOS, 1989). Como consequência desta substituição, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não se expandem, tendo distância interpolar basal de 10Å. d) grupo das cloritas – as cloritas são argilominerais cuja estrutura cristalina é constituída por quatro capas, sendo duas tetraédricas e duas octaédricas, do tipo TO:O:T. e) grupo da vermiculita – a vermiculita é um filossilicato que pode ser considerado como micas trioctaédricas que sofreram um “inchamento” com a substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas, e o Fe^{3+} e Al^{3+} para substituições de Mg^{2+} nas camadas octaédricas. Esta argila é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio, em que cada partícula monocristalina é formada pela superposição de um certo número de camadas de estrutura e espessura bem definidas, separadas por intervalos denominados espaços interfoliares. Cada camada, por sua vez, é composta por duas folhas de tetraedros, entre as quais se liga uma folha octaédrica. O espaço interfoliar é ocupado por cátions hidratados que têm a função de neutralizar as cargas elétricas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem na estrutura do mineral. Os cátions interfoliares mais comuns encontrados em vermiculitas naturais são magnésio e cálcio, e podem ser facilmente trocados por potássio, sódio, rubídio, célio, lítio e amônio (CHUI,

2005) . Com isto, as vermiculitas são, entre os argilominerais, as que apresentam maior capacidade de troca de cátions, sendo muito utilizadas nas cerâmicas avançadas (SANTOS, 1989).

As argilas ideais apresentam algumas características (SANTOS, 1989):

- 1) Não conter ou apresentar baixo teor de carbonato, sulfatos ou sulfitos;
- 2) Ser de fácil desagregação;
- 3) Permitir moldagem adequada;
- 4) Possuir teor de matéria orgânica que possa conferir, juntamente com a granulometria, boa plasticidade e resistência mecânica suficiente para evitar o manuseio das peças cruas;
- 5) Apresentar a cor vermelha após a queima e;
- 6) Apresentar granulometria fina e conveniente distribuição granulométrica dos materiais argilosos e inertes, a fim de garantir o controle das dimensões finais do produto.

Atualmente, consideram-se as argilas como compostas essencialmente de partículas muito pequenas de um ou mais membros de argilominerais (ABREU, 1973). Esta moderna classificação, só tem sido possível por meio de difratometria de raios-X, análise térmica diferencial, determinação e observação de tamanho de partículas e determinação dos constituintes químicos através de espectroscopia de fluorescência de raios-X. As diferentes espécies de argila são na realidade, misturas de hidrossilicatos de alumínio, denominados “materiais argilosos” (MOTTA et al., 2001). Os materiais argilosos se diferenciam uns dos outros pela diferença de sílica e alumina, bem como pela quantidade de água de constituição, fator este determinante da plasticidade do material. Caulins, bentonitas, balls-clays, argilas refratárias são tipos especiais de argilas que têm definições particulares que podem apresentar variações seja devido ao emprego tecnológico ou pela origem mineralógico-geológica (SANTOS, 1989).

As argilas são sistemas complicados devido às condições geológicas de formação das mesmas, podendo variar na composição mineralógica, no grau de substituição isomórfica, na capacidade de cátions trocáveis, na distribuição granulométrica das partículas, plasticidade e outras. Desta forma, não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades.

Geralmente alguns fatores controlam as propriedades que uma determinada argila possui (SANTOS, 1989):

- Composição mineralógica dos argilominerais qualitativa e quantitativa e a distribuição granulométrica das partículas;
- A composição mineralógica dos não-argilominerais, quantitativa e qualitativa, e a distribuição granulométrica das partículas;
- Teor em eletrólitos;
- Natureza e teor dos componentes orgânicos;
- Características textuais da argila.

Os materiais cerâmicos podem ser obtidos através da mistura de duas ou mais argilas, e/ou outros materiais cerâmicos, que irão adquirir uma característica própria e formarão o que se chama de massa cerâmica (SANTOS, 1989).

As argilas são divididas de acordo com a plasticidade pela adição de água em “argila plástica” ou “argila gorda” (termo utilizado nas olarias) as quais apresentam alto teor de plasticidade e “argila não-plástica” ou “argila magra” as quais apresentam baixo teor de plasticidade quando misturadas à água (SANTOS, 1989).

A fração não-argilosa, representadas pelos minerais acessórios, segundo BARBA, 1997, é formada pela sílica, carbonatos, feldspatos, compostos de ferro e titânio, sais solúveis e matéria orgânica.

A sílica se apresenta na maior parte das variedades de argilas em forma de quartzo, sendo um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Durante a preparação da massa cerâmica, a elevada quantidade de quartzo tende a diminuir a plasticidade da peça, facilitando, posteriormente, o processo de secagem da peça. Contudo, a principal característica das argilas com elevado percentual de quartzo é o aumento do coeficiente de dilatação da peça. Dependendo do tamanho das partículas, o quartzo tende a aumentar ou não a refratariedade da massa cerâmica na etapa da queima, uma vez que tamanhos grandes diminuem a reatividade, atuando como material inerte, enquanto que, tamanhos pequenos de quartzo tendem a fundir e reagir com os outros constituintes da massa. Normalmente, elevadas quantidades de quartzo diminuem a resistência mecânica do material (BARBA, 1997).

Os carbonatos mais habituais encontrados nas argilas são a calcita (CaCO_3), a magnesita (MgCO_3) e a dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) (BARBA, 1997). Em geral, os carbonatos regulam a porosidade da peça cerâmica e proporcionam um mais amplo intervalo de queima, como também reduzem a expansão por umidade dos materiais. Com a redução do tamanho de partículas é possível reduzir a temperatura de decomposição dos carbonatos e aumentar a reatividade da massa.

Os feldspatos são aluminossilicatos de sódio, cálcio, potássio e bário, com diferentes tipos de ordenamento, dentre os quais os principais são: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), arnotita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e ortoclase (KAlSi_3O_8). Os feldspatos são encontrados em maiores quantidades em argilas residuais e raramente em argilas sedimentares e são grupos mineralógicos muito abundantes na crosta terrestre, constituindo frequentemente 50 % de muitas rochas, aparecendo misturados, principalmente com quartzo (BARBA, 1997). Os feldspatos são constituídos de um retículo tridimensional formados por SiO_4 , sendo que alguns destes retículos podem estar preenchidos por AlO_4 , o que ocasiona um desbalanciamento de cargas quando o Si^{4+} é substituído pelo Al^{3+} . Para compensar este desequilíbrio e ocupar os grandes espaços existentes neste retículo, entram os alcalinos Na^+ e K^+ e o alcalino terroso Ca^{2+} (BORBA, 1996). Nas indústrias cerâmicas que trabalham com temperatura superior a 1100°C , como a indústria de revestimento cerâmico, os feldspatos têm a função de diminuir a temperatura de gresificação da peça.

A matéria orgânica, também denominada de matéria carbonosa está presente nas argilas em proporções muito variadas, em função da origem e característica da jazida. A matéria orgânica influi sobre diferentes características e propriedades das argilas, proporcionando a argila uma cor que varia de cinza a preto em função do conteúdo (BARBA, 1997).

Argilas naturais podem conter como impurezas diversos tipos de óxidos de ferro cristalinos ou amorfos, tais como: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a ilmenita (FeO.TiO_2) (LEITE, 2000).

A fração não-argilosa atua nas fases de conformação e secagem da peça, diminuindo a retração e favorecendo a secagem. Na fase do processamento térmico, esta fração da argila desempenha o papel mais relevante, controlando as transformações, deformações e a sinterização.

Devido, principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não-plásticos são ainda qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes (MOTTA, 2002), dependendo da temperatura de queima. Por exemplo: o feldspato, por natureza, é uma matéria-prima fundente, no entanto, se comporta como inerte se a temperatura de queima for inferior a 1100°C (FACINCANI, 1993).

As matérias-primas fundentes têm como função aumentar a cinética de sinterização, por meio da formação de fase líquida viscosa, de modo a adequar as características finais do produto a um ciclo de queima industrial (BORBA, 1996).

Segundo RIELLA, 2002, a importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. Este líquido formado tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade. Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e os alcalino-terrosos (CaO e MgO).

2.2. Cinzas

Desde os tempos mais antigos que o homem utiliza a lenha como fonte de energia para a obtenção do fogo na iluminação e aquecimento do seu habitat, para cozinhar alimentos e para proteger-se de animais ferozes.

Na matriz energética brasileira a lenha participa com 10 % da produção de energia primária, podendo ser de origem nativa ou de reflorestamento (FIERN, 2001). Em termos de energia, cerca de 60 % da energia da madeira provém de suas resinas e os restantes 40 % provém de seu carvão. Geralmente a madeira tem na sua composição: 49 % de C, 6 % de H₂; 0,2 % de N₂ – (cálcio, potássio, magnésio, fosfato, sulfato e silicato) e um poder calorífico de 3.300 kcal/kg, de modo que 1m³ de madeira produz 2.800 kWh (CASTRO, 2001).

A lenha como fonte de energia primária também é utilizada em lareiras, fornalhas, fogões a lenha, caldeiras em indústrias, por ser uma fonte de baixo

custo. Nos países em desenvolvimento, participa com 95 % da fonte de energia e nos países industrializados, com 4 % (FIERN, 2002).

No Brasil, em torno de 40 % da lenha é transformada em carvão vegetal. Tem sua maior utilização no setor residencial com 29 %, para cocção de alimentos em regiões rurais com uma proporção de que quatro pessoas consomem 1 m³ de lenha por mês. Depois vem o setor industrial em torno de 23 % de consumo nas indústrias alimentícias, de bebidas, cerâmicas, papel e celulose (FIERN, 2002).

A devastação das matas e florestas nativas para a retirada de lenha, para agricultura e pecuária tem transformado regiões abundantes em vegetais em início de desertos, com a degradação do solo, alteração do ciclo de chuvas e baixa umidade.

A queima de madeira em fornos especiais numa temperatura média de 950 °C fornece o carvão vegetal, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais deste insumo energético, abastecendo um quarto dos fornos brasileiros, sendo 30 % proveniente de reflorestamento e 70 % de desmatamento (FIERN, 2002).

As cerâmicas utilizam combustíveis na queima de seus produtos ou na secagem artificial, quando precisam de calor para secar as peças extrudadas, antes da queima. Estes combustíveis podem ser de diversos tipos como lenha, óleo diesel, carvão, gás natural GLP e outros. Como a lenha é abundante nas regiões de olarias em nosso estado e seu preço é inferior aos demais combustíveis, se tornou a principal fonte de calor nas cerâmicas (FIERN, 2002).

O balanço de uso das cerâmicas do estado do Rio Grande do Norte apresentado na Tabela 2.1 mostra que cento e cinqüenta cerâmicas usam lenha como principal combustível, enquanto duas utilizam exclusivamente casca/catemba de coco, outras cinco cerâmicas usam lenha e casca/catemba de coco em variadas proporções, uma cerâmica usa apenas serragem como combustível, enquanto outra usa somente troncos de carnaúba de árvores mortas do Vale do Açu (FIERN, 2002).

Tabela 2.1 – Tipos de combustíveis usados em secagem/queima nas cerâmicas do Rio Grande do Norte

COMBUSTÍVEL	EMPRESAS
Lenha	150
Lenha e catemba/casca de coco	05
Casca/catemba de coco	02
Pó de serra	01
Troncos de carnaúba	01
Total	159

Fonte: SINDICERÂMICA-RN – FIERN – SENAI-RN

As cinzas são os resíduos da combustão de um combustível sólido. As cinzas produzidas pela indústria cerâmica são descartadas em terrenos, aterros não preparados e lixões provocando a poluição de rios, poluindo os solos e, até mesmo, o ar, prejudicando a qualidade de vida das populações que vivem próximos a estes locais, comprometendo a qualidade do ar e acarretando problemas de saúde pública.

Os efeitos das cinzas, em geral, dependem do tamanho da partícula e da constituição química. As partículas menores penetram mais facilmente nas vias respiratórias, podendo provocar doenças respiratórias.

Em muitos casos, cinzas podem causar uma melhoria das propriedades do material cerâmico. KNEISS et al., 2003, estudaram a influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades físicas e mecânicas de materiais cerâmicos usados em revestimentos. Estes pesquisadores observaram que adições de até 15 % não promoveram variações significativas nas propriedades do material cerâmico e que teores mais elevados até favorecem o desempenho mecânico dos materiais estudados. OLGUN et al., 2005, investigaram o efeito de cinzas de carvão e resíduo sólido bórax nas propriedades de revestimento cerâmico, substituindo feldspato potássico numa faixa de 2 – 10 %. Os resultados mostraram que a resistência de queima aumentou quando a cinza e o resíduo foram usados na preparação da composição padrão do revestimento. Em particular, um aumento da resistência foi observado quando foi utilizado até 6 % em peso de resíduo como substituição ao feldspato potássico.

3 PROCESSAMENTO CERÂMICO

Os materiais cerâmicos são obtidos de matérias-primas beneficiadas e materiais sintéticos de características controláveis pela utilização de resíduos por parte de algumas empresas. Por meio de processos adequados, ocorrem sensíveis alterações químicas nas propriedades destes materiais (SANTOS, 1989). Esta seqüência de etapas consiste em provocar reações físicas e/ou químicas sob temperaturas elevadas, com o objetivo de serem obtidas certas propriedades desejadas.



Figura 3.1 – Fluxograma do processo cerâmico de fabricação.

A maneira como são fabricados os produtos cerâmicos têm seqüências variadas de processos mais simples como da confecção de blocos e telhas, até os mais sofisticados como os de cerâmicas avançadas. Para isto, se faz necessário algumas providências legais, pois a legislação mineral brasileira só permite a lavra de qualquer substância mineral após a legalização da jazida junto ao Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM, através de licenciamento mineral de área ou pelo requerimento de pesquisa mineral, a qual é feita com assessoria de geólogo ou engenheiro de minas.

3.1. Extração e Beneficiamento

A cerâmica vermelha tem seu processamento iniciado com a extração, normalmente feita a céu aberto em jazidas de argila (plástica e não-plástica), com maquinários e equipamentos apropriados. Estas jazidas são provenientes de várzeas dos rios, constituindo aluviões.

É feita uma análise da jazida de: volume disponível, acesso para veículos pesados, qualidade dos materiais e logística de distribuição para o consumidor, a fim de que se tenha a viabilidade técnica e econômica para a indústria cerâmica.

Como a estocagem dos materiais, pelo método do sazoneamento ou descanso, é feita, na maioria dos casos, a céu aberto, ocorrendo o intemperismo pela ação do sol e da chuva, o qual alivia as tensões nos produtos, auxiliando na plasticidade, na trabalhabilidade da argila e na homogeneização e distribuição da umidade das massas (MOTTA et al., 2001). Segundo GAIDZINSKI, 2005, o sazoneamento confere às argilas características tecnológicas superiores àquelas do material diretamente extraído da jazida, sendo prática comum das empresas européias realizarem estocagem das argilas por meio do sistema de pilhas, onde ficam expostas ao ar livre por determinados períodos de tempo.

No beneficiamento das argilas, a redução da granulometria das partículas se dá através de moinhos. A classificação granulométrica da massa é feita, na prática, empiricamente, dificultando a padronização dos conhecimentos da área. O preparo das matérias-primas visa à obtenção de um material homogêneo, com uma distribuição granulométrica, forma dos grãos apropriados e quantidade de água adequada ao sistema de conformação escolhido. A granulometria fina garante um desenvolvimento da superfície específica adequada aos processos de secagem e queima; a forma dos grãos e o grau de umidade permitem a obtenção de um semi-acabado prensado uniformemente, para que se possam continuar as sucessivas fases do processo produtivo sem inconvenientes, aumentando a reatividade entre os materiais e diminuindo a incidência de impurezas presentes nas matérias-

primas. Em seguida, realiza-se um peneiramento para a separação das partículas de maior tamanho.

Nesta fase produtiva têm-se três operações: moagem, mistura-homogeneização e regulação da quantidade de água. A moagem por ser a seco ou úmida.

No processo a seco, a moagem é feita a seco, quando as argilas são extraídas diretamente da jazida, com baixa umidade e poucas adições.

Neste tipo de moagem se tem como vantagens o baixo custo de implantação e de operação, menor consumo energético, menor impacto ambiental, menor custos com aditivos, porém se tem grânulos irregulares e duros, o que provoca uma redução na fluidez da massa, prejudicando o empacotamento das partículas.

Podem ser empregados diversos tipos de moinhos, classificáveis em “moinhos granuladores” (britador de mandíbulas ou de cone, cilindreiras, molassas), “moinhos de acabamento” (moinhos de martelo, de projeção, de discos, pendular). Neste processo os custos são relativamente baixos para implantação e operação, com um menor consumo de energia em relação ao processo úmido.

No processo a úmido, se constitui de operações de moagem a úmido e de secagem da barbotina no atomizador, resolvendo os problemas tecnológicos da moagem a seco. Permite a homogeneização de uma ampla variedade de matérias-primas, moendo-as finamente e a obtenção de pós muito fluídos que asseguram o enchimento ideal da forma. Ao final do processo de moagem obtém-se uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas.

Neste processo a homogeneização das matérias-primas é maior, garantindo uma granulação mais plástica que melhora a fluidez do pó cerâmico, e assim garantindo uma maior densificação do corpo verde. A grande desvantagem deste processo é o alto consumo de energia para a eliminação da água usada na moagem.

Entre os tratamentos prévios à fabricação dos produtos cerâmicos pode-se citar a depuração, trituração, homogeneização e umidificação.

- Depuração – consiste na eliminação das impurezas que possam prejudicar o material, tais como grãos duros, nódulos de cal e sais solúveis. Estas impurezas podem dar origem a vários problemas como: secagem anormal do produto, prejudicando a qualidade final do produto;
- Trituração – se faz necessária para uma melhor homogeneização. As argilas devem ser reduzidas a pequenos fragmentos e os desengordurantes reduzidos a pó;
- Homogeneização – mistura da argila com o desengordurante;
- Umidificação – consiste na mistura de uma quantidade de água necessária para facilitar a homogeneização.

Os processos, normalmente, são naturais os quais consistem em métodos simples, como a estocagem da matéria-prima em aterros sob as intempéries para lavagem e desagregação.

3.2. Conformação

Por conformação compreende-se o processo de dar forma definitiva à massa cerâmica. Os tipos de conformação estão ligados à plasticidade e à quantidade de água adicionada. A conformação está relacionada com a consistência da pasta, podendo ser:

A seco – são os processos de prensagem que produz materiais de bom acabamento e boas características físicas. Como exemplo pode ser citados as telhas, os tijolos maciços, azulejos e pastilhas;

Com pastas consistentes – são os processos de extrusão, usados principalmente para confecção de peças vazadas. Usam-se câmaras de vácuo para retirar o ar, aumentando a plasticidade. São usados na confecção de tijolos furados e blocos cerâmicos;

Com pasta fluída – usa-se este processo da barbotina onde a matéria prima é utilizada no estado líquido e são aplicados processos de decantação e filtragem para purificação. A barbotina é vertida em moldes de material poroso (gesso ou polímero) para absorver água e o produto poder descolar-se por retração. Este processo é muito utilizado em louças sanitárias, porcelanas e isoladores elétricos.

3.3. Prensagem

A prensagem é o processo de conformação mais utilizado para placas cerâmicas, pisos e revestimentos. Na prensagem, os pós com umidade que geralmente variam entre 4 % e 7 %, são comprimidos entre duas superfícies, sendo uma móvel (punção) e outra fixa (estampo), com pressões específicas de 200 - 400 kgf/cm² (20.000 - 40.000 KPa) de acordo com os formatos das placas cerâmicas e do tipo de produto. As partículas de matéria-prima são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento das partículas e agregação das partículas (ABREU, 1973). A pressão provoca um rearranjo e uma parcial deformação dos grãos, permitindo uma elevada compactação do corpo cerâmico, mas, para que isto ocorra, se faz necessário uma quantidade de água para os pós, o que ajuda na plasticidade do material. Acontece também uma eficaz saída do ar da massa (cuja presença é tão maior quanto mais fina for a granulometria dos pós). A conformação por pressão aumenta a densidade de forma a obter uma melhor ligação e menor contração nos processos de queima subsequentes. A indústria cerâmica utiliza vários processos de moldagem, tais como a: moldagem plástica, a moldagem manual ou por extrusão; a moldagem por prensagem em massa semi-seca, com diferentes teores de umidade, de materiais plásticos ou plasticidos; e a moldagem por colagem em barbotinas defloculadas em compostos químicos. Para a moldagem de tijolos de alvenaria, blocos cerâmicos, tijolos furados e telhas são utilizados a moldagem por extrusão (SANTOS, 1989).

A extrusão é usada para o processamento de produtos cerâmicos há mais de cento e cinquenta anos, tendo sua tecnologia sofrido pequenas alterações, a partir da década de 50 do século passado. No entanto este processo de conformação industrial tem se revelado essencial nas indústrias cerâmicas de barro vermelho (telhas e tijolos). É uma técnica de produção associada a uma elevada produtividade, principalmente para produtos de seção transversal constante (tijolo) e muito importante em termos de

homogeneização e retirada do ar da massa (REED, 1996) e (BLACKURN, 1992).

Na extrusão, a massa é colocada em uma cápsula deformável e esta é forçada a passar através de um orifício cuja seção possui uma forma específica, sendo cortada posteriormente por uma lâmina com mecanismo pneumático, dando forma final à peça. A pressão envolvida no processo garante a formação de uma peça com rigidez razoável, devido à compactação da massa extrudada.

A plasticidade das massas interfere na qualidade final dos produtos extrudados. Para isso deve-se, sempre que possível extrudar as massas na zona de máxima plasticidade evitando situações desvantajosas em termos de extrusão. Nas massas com elevados teores de umidade, perto do limite líquido (LI), facilmente ocorre o deslizamento entre partículas, pelo que a massa argilosa tenderá a agarrar-se às hélices da extrusora e fluir pelo centro da fiação com maior velocidade. O atrito nas paredes da extrusora aumenta e a massa argilosa tenderá também a fluir com maior velocidade no centro, enquanto que as forças de compressão desenvolvidas no interior da extrusora e o desgaste dos diversos componentes metálicos aumentam (CORDEIRO, 1993) e (FACINCANI, 1993). As forças de compressão no interior de uma extrusora apresentam dois picos em zonas diferentes. O primeiro, de baixa intensidade, surge logo no fim da primeira hélice junto ao cortador interno na entrada da câmara de vácuo, onde surge a primeira restrição à passagem da massa. O outro pico, com início na zona de pré-compressão e máximo à entrada da sobre boca, tem maior intensidade e define a zona onde se desenvolvem as forças de compressão do material e onde se desenvolvem desgastes elevados dos componentes da extrusora. Quanto menos plástica for a massa argilosa, maior sensibilidade terá a possíveis variações de umidade. Uma variação de 1, 2 ou 3 % de umidade numa massa plástica poderá não se notar em termos de extrusão, mas numa massa não-plástica provocará uma alteração total da plasticidade das condições de fluxo através da boquilha, devido à menor força de coesão entre as partículas (FACINCANI, 1993). Dado que as condições de fluxo do material argiloso através da extrusora dependem basicamente da sua plasticidade, compreendem-se facilmente a necessidade de manter o mais constante possível as características da massa (composição, grau de

moagem, teor de umidade, etc.) para que o valor da plasticidade se mantenha. De um modo geral, pode-se afirmar que argilas plásticas com elevada plasticidade deslizam melhor sobre a superfície da hélice, traduzindo-se numa maior pressão e, conseqüentemente, numa melhor homogeneização. Representação esquemática de dois tipos diferentes de *fierras* (conjunto composto pela *foca* e pelo *molde*).

As prensas mais utilizadas são as do tipo hidráulicas, existindo também prensas mecânicas à fricção na produção do suporte da biqueima.

O processo de secagem é aquele em que a água é eliminada da conformação dos produtos cerâmicos, através do ar (CASTRO, 2001), e é considerada uma das fases mais delicadas do processo produtivo. A umidade dos produtos cerâmicos varia em torno de 20 % a 30 % e, após a secagem, a umidade residual deve estar abaixo de 5 %.

O ciclo de secagem é função da quantidade de material colocado no secador, da temperatura utilizada e, principalmente, dos tipos de argilas, tendo como finalidade eliminar a água de conformação através do ar aquecido.

Um processo de secagem mal executado e não uniforme pode provocar retração excessiva e descontínua na peça. A secagem pode ser natural ou forçada. A primeira ocorre com exposição das peças ao ar livre, podendo durar entre 3 e 8 dias, dependendo da temperatura ambiente e da ventilação. A secagem forçada pode ser através de secadores intermitentes ou contínuos. A temperatura no início da secagem deve ser de aproximadamente 40 °C, aumentando gradativamente até 100 °C. Temperaturas elevadas no início da secagem serão provocadoras de trincas, já as baixas aumentam cada vez mais o ciclo de secagem. Sabe-se que toda argila perde 50 % da água antes de atingir sua retração máxima, permitindo-se acelerar a secagem após obterem-se estes valores. Normalmente a umidade final desejada para os produtos é da ordem de 3 a 4 %, dependendo do produto, ocorre uma contração que pode variar entre 4 e 10 %. Outro fator de grande importância é a umidade relativa do ar. No princípio da secagem a umidade relativa deve está em torno de 95 % para impedir a eliminação de água de maneira rápida (MOTTA, 2001).

3.4. Queima

A operação fundamental na obtenção das características dos produtos cerâmicos é a queima. Nesta fase os produtos cerâmicos são levados ao forno, sendo submetidos ao tratamento térmico, sofrendo transformações físico-químicas, alterando-lhes as propriedades mecânicas e dando-lhes características inerentes a todo produto cerâmico (SANTOS, 1989).

Os fornos podem ter diversas fontes de energias como: a eletricidade, a lenha, a serragem, os rejeitos de madeira, o óleo ou o carvão mineral, gás natural, entre outros.

A etapa da queima pode ser dividida em :

- Desidratação – (entre 150 °C e 600 °C) onde há uma complementação da secagem;
- Oxidação (entre 600°C e 950 °C) acontece a queima da matéria orgânica e eliminação do carvão;
- Vitrificação (entre 950 °C e 1200 °C) a sílica se funde, formando pequenas quantidades de vidro que aglutina os demais elementos e fecha os poros.

A classificação dos fornos, de acordo com o ciclo de operações, podem ser intermitentes e contínuos. Os fornos intermitentes trabalham em ciclo periódico de carga-queima-descarga. O calor utilizado para aquecer a carga e a estrutura do forno, não é recuperado no final da queima, nem durante a fase de resfriamento. Todo o calor retirado na massa dos produtos e na massa estrutural do forno é dissipado para o ambiente.

Os fornos contínuos trabalham em ciclos de 24 horas/dia, sem necessidade de paradas para carga e descarga dos produtos, o calor é aproveitado para aquecer o ar combustão ou para pré-aquecer a carga enfiada (SANTOS, 1989).

De modo geral, as principais transformações que ocorrem nos materiais argilosos quando submetidos a elevadas temperaturas são (NAVARRO, 1998):

Tabela 3.1 – Transformações sofridas pela argila em função da temperatura

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150 °C	Eliminação da água livre
150 – 250 °C	Eliminação da água adsorvida
350 – 650 °C	Eliminação da água estrutural
400 – 600 °C	Decomposição de compostos orgânicos
573 °C	Transformação do quartzo α em quartzo β
700 – 900 °C	Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro
1000 °C	Início da fusão dos CaO e FeO, com formação de silicatos
Até 1200 °C	Formação de fase vítrea com redução de tamanho de poros

Durante a etapa de queima, o primeiro fenômeno que ocorre com o material argiloso, caso o material não tenha sido seco em estufa, é a eliminação da água livre (água fisicamente ligada à argila), apresentando uma perda de massa, sem retração, devido à eliminação da água presa nos poros da peça. Diferentemente, a eliminação da água adsorvida geralmente é associada a uma retração, a qual varia de acordo com o argilomineral predominante. SANTOS, 2001, indica que entre 200 °C e 300 °C tem-se a eliminação da água adsorvida dos minerais montmoriloníticos, com grande perda de massa, visto que a estrutura deste argilomineral permite.

Em temperaturas superiores, dos 250 °C aos 300 °C pode-se ter a liberação das oxidrilas dos hidróxidos (como o hidróxido de alumínio) e, dos 400 °C aos 500 °C, a eliminação da água estrutural dos diversos minerais argilosos (SANTOS, 2001).

Entre 450 °C e 650 °C dá-se a decomposição das argilas, com liberação, sob forma de vapor, da água de constituição (quimicamente combinada na caulinita, constituinte fundamental da argila, contendo sílica e alumina) (SANTOS, 2001, FACINCANI, 1993).

As reações acima são todas endotérmicas, absorvendo energia. Entretanto, também podem acontecer reações exotérmicas, liberando energia,

devidas à combustão de substâncias orgânicas presentes naturalmente ou adicionadas (SANTOS, 2001).

Em temperaturas em torno de 570°C dá-se transformação do quartzo na sua forma cristalina α para quartzo β , acompanhada de significativa expansão (durante o resfriamento, nesta temperatura, ocorre contração) (SANTOS, 2001).

Se a argila contém carbonatos, por volta de 400°C a 600°C , estes começam a se dissociar. Primeiramente ocorre a dissociação do carbonato de magnésio e em temperaturas mais elevadas, cerca de 800°C , ocorre a dissociação do carbonato de cálcio, bem mais abundante. Vale lembrar que estas reações são influenciadas pela velocidade de aquecimento e que a dissociação dos carbonatos, libera CO_2 e absorve calor. É necessário tempo para que as reações se completem e sejam uniformes tanto nas pilhas como em cada uma das peças cerâmicas (SANTOS, 2001).

Acima dos 700°C também se desenvolvem as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo formação de complexos sílico-aluminatos, que são responsáveis pela dureza, pela resistência física e química e pela estabilidade da peça cerâmica (SANTOS, 2001).

Por volta dos 800°C tem-se, normalmente, a máxima dilatação. A esta temperatura, pode-se estabelecer um patamar de queima, mais ou menos amplo, que engloba um intervalo de temperaturas até $900^{\circ}\text{C}/950^{\circ}\text{C}$, quando se inicia a retração de sinterização e, portanto, as transformações mineralógicas. Nas ilitas, a retração ocorre após o pico de dilatação, por volta dos 800°C . Tem-se, então, uma retração brusca e rápida, em um intervalo de temperatura muito curto; muitas vezes, às ilitas estão ligadas aos carbonatos, que se dissociam à temperatura mais alta e dão origem a uma expansão, resultando na inflexão característica, por volta dos 920°C (SANTOS, 2001).

Depois de atingida a temperatura máxima que, para a cerâmica estrutural pode chegar a 1000°C , o material começa a se retrair e a ceder calor ao ambiente do forno, o que ocorre de maneira inversa ao pré-aquecimento e à fase inicial da queima. Podem-se obter, efetivamente, parâmetros úteis para se evitar contrações diferenciais, fissuras e micro fissuras (SANTOS, 2001).

As argilas caulínicas apresentam, geralmente, granulometria mais grossa que as argilas ilíticas, menor plasticidade e devido à elevada quantidade de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), são mais refratárias. Por sua vez, as argilas ilíticas devido à presença em maior quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos, permitem a redução na temperatura de queima do processo (SANTOS, 2001).

A presença de carbonatos de cálcio (CaCO_3) e/ou magnésio (MgCO_3), principalmente na forma de calcita e dolomita, resulta em uma adequada porosidade e reduz a retração linear do material. Estes carbonatos se decompõem entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$, liberando dióxido de carbono (CO_2), originando os óxidos de cálcio (CaO) e/ou magnésio (MgO), os quais reagem rapidamente com a alumina e com a sílica, resultando na formação de novas fases, os silicatos e silicoaluminatos de cálcio e/ou magnésio de caráter semi-refratário (ALBERS, 2001). Segundo FACINCANI, 1993, a dissociação do CaCO_3 se verifica a mais de $800\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a do MgCO_3 a temperaturas mais baixas, próximas aos $600\text{ }^\circ\text{C}$, com notável absorção de calor. O CaO e o MgO formados, tendem-se a combinar também com o ferro presente, formando silicatos duplos de ferro e cálcio. Este fato ocorre quando a quantidade de CaO é de dois a quatro vezes maior que a do ferro.

Durante o resfriamento da peça, nas regiões entre $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$ deve apresentar resfriamento lento, pois neste intervalo de temperatura ocorre a transformação alotrópica do quartzo- β para o quartzo- α , e, portanto, a peça com grande conteúdo de sílica, tendem a apresentar baixa resistência ao choque térmico, não podendo sofrer variações bruscas de temperatura (SANTOS, 2001).

O processo de sinterização que ocorre durante a queima do material cerâmico nada mais é do que uma coalescência das partículas de pó para formar uma massa mais densa, onde o material apresenta uma contração de volume e experimenta uma redução de sua porosidade, juntamente com a melhoria de sua integridade mecânica (CALLISTER, 2002).

3.5. Produtos Cerâmicos

Os principais produtos fabricados pela ICE são os blocos e as telhas.

Os blocos cerâmicos podem ser de dois tipos: a) bloco de vedação, os quais são destinados à execução de paredes e vedações, suportando o peso próprio e pequenas cargas, geralmente com furos orientados na horizontal mas já com tendência atual para furos na vertical, (ABNT, NBR 15270-1) e b) bloco estrutural ou auto-portante, os quais além de exercerem a função de vedação, também são destinados à execução de paredes que constituirão a estrutura resistente da edificação em substituição a pilares e vigas de concreto armado. Estes blocos têm a orientação de furos na vertical (ABNT, NBR 15270-2).

Os principais tipos de telhas cerâmicas são: a) telha de capa e canal; b) telha colonial; c) telha paulista; d) telha capa e canal plan; e) telha francesa ou marsehesa; f) telha romana; g) termoplan; h) telha portuguesa, dentre outras (ABNT, NBR 15310).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos experimentais utilizados, bem como os equipamentos e técnicas de caracterização são apresentados neste capítulo. No fluxograma apresentado na Figura 4.1 está contido de uma forma geral, a metodologia utilizada.

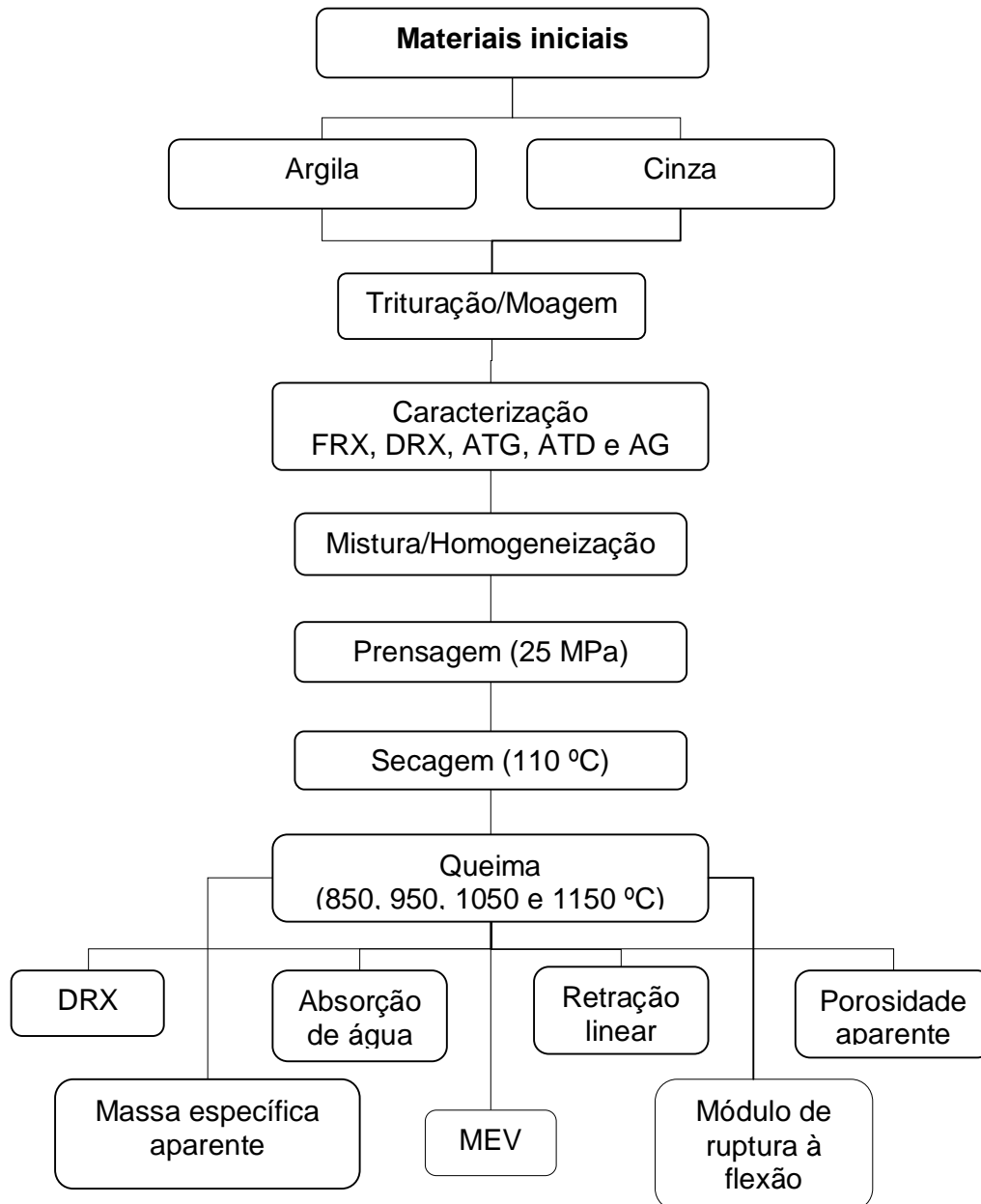


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia experimental adotada.

4.1. Matérias-Primas

Neste trabalho foram utilizadas duas argilas (plástica e não-plástica), assim como a cinza provinda da lenha utilizada no processo de queima de cerâmica estrutural.

4.1.1. Argila

As duas amostras de argila (plástica e não-plástica) utilizadas para a composição do produto final, foram coletadas numa jazida que fica a 1 km de distância da Cerâmica do Gato localizada no município de Assú-RN.

4.1.2. Cinza

A cinza foi coletada nos próprios fornos da Cerâmica do Gato (Assú-RN).

4.1.3. Formulação das matérias-primas

Para se alcançar os objetivos traçados neste trabalho, delineou-se um conjunto de experimentos que permitiram avaliar a influência do ciclo de queima em temperaturas diferentes do teor de cinzas em formulações para blocos cerâmicos, analisando-se a viabilidade da utilização da cinza nas formulações através das propriedades tecnológicas, comportamento mecânico e microestrutura. Foram processadas cinco amostras de cada uma das massas de argila plástica e não plástica sem adição de cinza e com adição de cinza nos percentuais de 10 % e 20 %, para temperaturas de 850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C, perfazendo um total de sessenta amostras, tendo sido obtidas através do processo de sinterização.

4.2. Moagem

A moagem das duas argilas, plástica e não-plástica, e da cinza foi realizada em um moinho excêntrico (modelo CB2-T BP Engenharia). A moagem foi feita à seco e por um tempo de 20 minutos, para garantir uma melhor atomização e mistura da matéria-prima.

4.3. Caracterização das Matérias-Primas

Os processos de caracterização são ferramentas que auxiliam na análise dos efeitos e fenômenos ocorridos durante as etapas de processamento e ajudam a explicar algumas características inerentes aos materiais. É através destes ensaios que se pode, por exemplo, avaliar a viabilidade técnica de certa matéria-prima que por ventura venha a ser adicionada à formulação de uma massa cerâmica (como a cinza da lenha queimada nas olarias ou o chamote, por exemplo) sob vários aspectos. É através destas ferramentas que se passa a conhecer as propriedades dos materiais, para tanto, lança-se mão de técnicas específicas capazes de constatar tais propriedades.

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica por Termogravimétrica (ATG), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise de Granulométrica (AG)

4.3.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X

Por ser uma técnica instrumental muito reprodutível, rápida e precisa, a fluorescência de raios X (FRX) é o método mais usual para determinação da composição química dos materiais cerâmicos (BARBA, 1997).

A espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva usada para identificar e determinar as concentrações dos elementos presentes nos sólidos, nos pós e nos líquidos. A FRX é capaz de medir qualitativamente, quantitativamente e semi quantitativamente todos os elementos desde o sódio (número atômico 12) ao urânio (número atômico 92), além de traços de elementos, freqüentemente abaixo de um ppm.

A análise química é útil para o conhecimento da composição de uma determinada matéria-prima. Esta análise serve para caracterizar o material quando acompanhado de dados físicos ou do conhecimento das espécies mineralógicas que contém a matéria-prima.

Neste trabalho, as amostras antes da análise foram classificadas por peneiramento na granulometria inferior a 0,074 mm, correspondente à peneira nº 200 da ABNT, e secas em estufa (110 °C) por 24 h.

Nesta análise, foi utilizado um espectrômetro de raios X (EDX-700, *Shimadzu*) em uma atmosfera a vácuo, empregando o método semi-quantitativo para determinação dos elementos presentes nas amostras.

4.3.2. Análise Mineralógica por Difração de Raios X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização mineralógica de materiais muito utilizada para identificação das espécies minerais presentes e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais (BARBA, 1997) e, com o uso de *software* específico, quantificar cada espécie mineral. Além disto, é possível analisar a microestrutura dos materiais por meio de informações sobre orientação e tamanho dos cristais, parâmetros de rede, tensões internas, identificação de fases, entre outras possibilidades (BOWEN, 1975).

As amostras a serem estudadas por DRX foram classificadas por peneiramento na granulometria inferior a 0,074 mm, secas e analisadas em um difratômetro de raios X (XRD-6000, *Shimadzu*) utilizando-se as seguintes condições: radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de varredura (2θ) de 2° a 60° .

Os resultados gerados, representadas pelas fases mineralógicas das amostras, foram analisadas por comparação entre os picos gerados com as cartas padrões do *software* JCPDF cadastradas no ICDD (*Internacional Centre for Diffraction Data*).

4.3.3. Análises Térmicas

Nos materiais argilosos, a análise térmica é muito utilizada na complementação dos ensaios de caracterização. As principais técnicas termoanalíticas utilizadas em argilas são: análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD).

Na ATG, a curva termogravimétrica revela as modificações de peso que ocorrem durante o aquecimento de um material e que podem ter duas causas: decomposição ou oxidação. A ATG fornece informações mais restritas que a ATD, no entanto, para análises quantitativas de certas substâncias, as informações obtidas podem ser mais precisas. Na ATG pode-se determinar a derivada da curva, chamada de termogravimetria derivativa (DTG), a qual tem vantagens sobre a ATG. Por outro lado, as temperaturas de início e fim do pico na curva DTG correspondem melhor ao começo e fim da reação (DUTRA, 2007).

A ATD revela mudanças de energia que ocorrem num material durante seu aquecimento ou arrefecimento, resultantes de quatro causas principais: transições de fase, decomposição no estado sólido, reações com um gás ativo como o oxigênio e transições de 2ª ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia) (DUTRA, 2007).

As curvas ATD das amostras foram obtidas por meio de um analisador Termodiferencial (ATD-50H, *Shimadzu*), utilizando-se as seguintes condições: amostras com granulometria inferior a 0,074 mm, correspondente à peneira nº 200 da ABNT, totalizando-se, aproximadamente 15 mg, sob fluxo de ar sintético de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10⁰C/min, temperatura final 1200 ⁰C. As amostras foram preparadas na granulometria inferior a 0,074 mm, correspondente à peneira nº 200 da ABNT.

4.3.4. Análise Granulométrica

A análise granulométrica (AG) foi realizada com objetivo principal de quantificar as matérias-primas e classifica-las de acordo com a faixa granulométrica em: argila, silte e areia, segundo norma da ABNT, NBR 6502.

Como a granulometria é responsável por muitas propriedades dos argilominerais, a sua medida é de extrema importância para a caracterização destes materiais, tais como: plasticidade da massa e textura, permeabilidade, resistência a verde e a seco dos corpos cerâmicos, densidade, propriedades elétricas e térmicas (SANTOS, 1989).

Nos produtos cerâmicos, algumas propriedades estão dependentes da dimensão do grão, da distribuição de tamanho do grão e da forma do grão. O conhecimento da distribuição de tamanho de partícula é um pré-requisito para muitas operações de produção e processamento. As técnicas utilizadas para caracterizar tamanho e distribuição de tamanho de pós são as seguintes: peneiramento, sedimentação, difração de raio laser, microscopia.

As amostras a serem analisadas foram preparadas partindo-se de 2 g da matéria-prima e adição de 2 ml de detergente neutro, diluídos em 10ml de água destilada.

Nesta análise, foi utilizado um granulômetro a Laser (920L, *Cilas*) acoplado a um sistema de ultra-som com função de dispersar as partículas argilosas.

O resultado da análise foi fornecido pelo *software The Particle Expert*. O equipamento fornece os diâmetros correspondentes das partículas do fluxo retido nas frações de interesse, como também o diâmetro médio (D_M) e as curvas de distribuição granulométrica das partículas.

4.4. Preparação das Massas Cerâmicas

As massas cerâmicas estudadas foram conformadas (prensadas) sem adição de cinza e com adições de 10 % e 20 % de cinza.

As composições testadas estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composições, com respectivas formulações, das massas estudadas.

Massa 1	66 % de Argila Plástica + 34 % de Argila Não-plástica (2:1)
Massa 2	Massa 1 + 10 % de Cinza
Massa 3	Massa 1 + 20 % de Cinza

4.4.1. Peneiramento

O peneiramento foi realizado em uma peneira com malha de 200 Mesh, correspondente a peneira nº 200 da ABNT, garantindo, assim, que o tamanho de partícula utilizado fosse menor ou igual a 0,074 mm.

Após a mistura, as massas cerâmicas foram umedecidas até atingir umidade de 10 %, com o objetivo de se obter uma consistência plástica para a posterior conformação.

4.4.2. Prensagem

A prensagem das amostras foi realizada uniaxialmente em uma prensa hidráulica utilizando uma matriz metálica. A carga utilizada foi de 3 toneladas, por um tempo de 30 segundos, para acomodamento das partículas e conseqüente densificação das amostras a verde.

As amostras prensadas foram secas em estufa a 110 °C por 24 horas, para a eliminação da umidade e posterior queima.

4.4.3. Queima

Na sinterização dos corpos-de-prova foi usado um forno elétrico Jung. Foram queimados cinco lotes, cada um contendo uma amostra de cada composição, em temperaturas de queima específicas para cada lote, 850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C. A taxa de aquecimento do forno estabelecida foi de 3 °C/min para o processo de queima. Patamares de 30 minutos foram mantidos em cada temperatura de sinterização para garantir que as possíveis transformações de fase ocorressem e que a sinterização completa da amostra fosse conseguida. O resfriamento das amostras foi realizado ao ar, após cada lote atingir a temperatura de interesse.

4.5. Caracterização das Amostras

Para avaliar as propriedades tecnológicas das amostras, foram realizados ensaios de avaliação tecnológica da absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF). Todas as variáveis foram obtidas através dos procedimentos adotados por SANTOS (1989), exceto a TRF, que foi obtida pelo método proposto por VICAT (VIEIRA, 2004). Utilizou-se também a análise microestrutural por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Analisou-se também a estabilidade dimensional ocasionada pela temperatura através da análise dilatométrica.

4.5.1. Absorção de Água

A absorção de água (AA) é a porcentagem, em peso, do valor de água absorvida pelo corpo-de-prova queimado. Utiliza-se a norma da ABNT, NBR 13818, para determiná-la.

Os corpos-de-prova após a queima foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas e em seguida foram pesados em balança digital analítica com precisão de 0,01 g. Depois foram submersos em água destilada por 24 horas. Passado esse tempo, os corpos foram removidos e o excesso de água superficial foi retirado com um umedecido e novamente foram pesados a fim de calcular o valor de água que cada corpo-de-prova absorveu, de acordo com a equação (1):

$$AA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad (1)$$

Sendo AA a absorção de água em porcentagem; Mu a massa do corpo-de-prova úmido (após retirado do tanque), em gramas; e Ms a massa do corpo de prova seco (após secagem de 110 °C por 24 h), em gramas.

4.5.2. Retração Linear de Queima

Retração linear de queima (RLq) é a variação da dimensão linear do corpo-de-prova, em porcentagem, depois de submetido as condições específicas de temperatura. Em caso de valor positivo, indica que houve retração, em casos negativos, indica expansão.

Os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro Starret com resolução de 0,05 mm, e com valores dos seus comprimentos, a verde, a seco (secagem a 110°C, por 24 horas) e após queima, calculou-se a RLq, utilizando-se a seguinte equação (2):

$$RL(\%) = \frac{L_o - L_f}{L_o} \times 100, \quad (2)$$

Sendo RLq a retração linear de queima em porcentagem, L_o o comprimento (em mm) inicial (após secagem) do corpo-de-prova; e L_f o comprimento (em mm) do corpo-de-prova após a queima.

4.5.3. Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) é a medida em porcentagem, do volume de poros aberto do corpo-de-prova em relação ao seu volume total. Foi utilizado o princípio de Arquimedes, sendo o fluido utilizado a água, em temperatura ambiente, onde os corpos-de-prova queimados foram imersos.

Além das medições realizadas para o cálculo da absorção de água, os corpos-de-prova foram pesados imersos em água, após 24h submersos, pelo método da balança hidrostática (método de Arquimedes), a fim de calcular a porosidade aparente, de acordo com a seguinte equação (3):

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100, \quad (3)$$

Sendo PA a porosidade aparente em porcentagem; M_u a massa (em g) do corpo-de-prova úmido (após retirado do tanque de fervura); M_s a massa (em g) do corpo-de-prova seco (após secagem a 110 °C por 24 h); e M_i a massa (em g) do corpo-de-prova imerso em água.

4.5.4. Massa Específica Aparente

A massa específica aparente (MEA) é a razão da massa do corpo-de-prova pelo volume. Utilizando-se a seguinte equação (4) é que se chega à MEA:

$$MEA(g/cm^3) = \frac{PA}{AA} = \frac{Ms}{Mu - Mi}, \quad (4)$$

sendo MEA a massa específica aparente em porcentagem; M_s a massa (em g) do corpo-de-prova seco (após secagem a 110 °C por 24 h); M_u a massa (em g) do corpo-de-prova úmido (depois de retirado do tanque de fervura); e M_i a massa (em g) do corpo-de-prova imerso em água.

4.5.5. Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura à flexão (TRF) é a tensão necessária para romper um corpo-de-prova, que pode ser obtida através da seguinte equação (5):

$$TRF(MPa) = \frac{3F \times L}{2b \times h^2}, \quad (5)$$

sendo F a força aplicada (em N); L a distância entre as duas barras de apoio (em mm); b a medida da base do corpo-de-prova (em mm); e h a altura do corpo-de-prova (em mm).

Os corpos-de-prova foram medidos nas três dimensões e ensaiados pela máquina de ensaios universais da Shimadzu, modelo AG-I, com capacidade de 250 kN. Para este ensaio utilizou-se a célula de carga de menor capacidade (50 kN) e com sensor de carga máxima de 0,5 kN, a fim de se obter maior precisão dos resultados.

O programa utilizado pelo equipamento realiza os cálculos automaticamente, e encontra o módulo da tensão de resistência à flexão (TRF) aplicando a equação (5).

4.5.6. Dilatometria

A dilatometria é uma técnica onde a mudança das dimensões de uma amostra, que está sendo submetida a uma programação controlada, é medida em função do tempo.

A expansão térmica de uma substância é geralmente medida pelo acompanhamento da mudança do comprimento em certa direção em função da temperatura, sendo que isto é experimentalmente mais simples do que acompanhar a mudança no volume da amostra. Este procedimento também possibilita a determinação do grau de anisotropia do material constituinte da amostra.

Neste trabalho foi utilizado o dilatômetro da marca BP ENGENHARIA modelo RB 115, com taxa de aquecimento 10°/min e temperatura final de 1100°C.

A mudança de comprimento da amostra é usualmente expressada como:

$$(L_T - L_0) / L_0, \quad (6)$$

Onde L_T é o comprimento à temperatura T e L_0 é o comprimento em alguma temperatura padrão, geralmente 25°C.

O coeficiente de expansão térmica α , a dada temperatura, é a derivada da expressão (6) pela temperatura:

A unidade desta quantidade é expressa como $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A expansão volumétrica pode ser similarmente expressa substituindo-se o volume V pelo comprimento.

Através desta análise podemos determinar os coeficientes de expansão térmica, densidades, diagramas de fase, etapas de sinterização, expansão térmica linear, expansão térmica volumétrica, ponto de amolecimento, temperatura de decomposição, temperatura de sinterização, temperatura de transição vítrea, além de transições de fase.

4.5.7. Caracterização Microestrutural

Para as análises de microscopia as amostras foram seccionadas com disco de diamante. Posteriormente, as amostras foram embutidas em resina epóxi e deixadas 24 horas em repouso para a cura do polímero. Em seguida, foram lixadas em lixa 600 Mesh e polidas com pasta de diamante (3,0 µm de granulometria), e analisadas em microscópio para garantir a inexistência de riscos que pudessem prejudicar as análises. O equipamento de ultra-som foi utilizado para a retirada dos possíveis resquícios de sujeira da superfície das amostras.

4.5.7.1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica, assim como os demais tipos de microscopia, tem como objetivo a análise da microestrutura do material e/ou da superfície do material. A técnica tem como elementos básicos, sistemas óticos e de iluminação. Para materiais opacos (como muitos materiais cerâmicos e poliméricos, os metais) apenas a superfície do material está sujeita a observação, e o microscópio é usado em uma modalidade de reflexão. Os contrastes na imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura.

O preparo da superfície é necessário para que a micrografia possa revelar detalhes importantes da microestrutura. Primeiramente, a superfície da amostra é lixada (segundo uma seqüência de lixas) visando corrigir possíveis defeitos existentes na mesma ou que possam ter sido gerados durante o corte da amostra. Em seguida a amostra deve ser polida (utilizando algum tipo de abrasivo como pasta de diamante ou alumina) até atingir um acabamento liso e espelhado. A microestrutura é revelada mediante aplicação de um reagente químico que reage com os grãos da superfície da amostra, revelando a sua microestrutura. Tal procedimento é conhecido como ataque químico (CALLISTER, 2002). Em materiais cerâmicos a microscopia óptica é muito usada para a análise da geometria e quantidade de poros presentes na superfície da amostra.

As micrografias foram obtidas através de um microscópio ótico (Olympus - BX60M) usando um aumento de 100 e de 200x em campo escuro, para que uma análise da superfície da amostra pudesse ser feita.

4.5.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das principais ferramentas de análise quando se fala em caracterização e análise de materiais. Nela a superfície da amostra a ser analisada é rastreada por um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado por um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície da amostra deve ser necessariamente condutora de eletricidade, devido a este fato materiais não-condutores recebem um revestimento metálico muito fino que é aplicado sobre a sua superfície. São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de 50.000 diâmetros, da mesma forma que também são possíveis profundidades de campo muito grandes. Equipamentos acessórios permitem as análises: qualitativa e semi-quantitativa da composição elementar em áreas muito localizadas da superfície.

A microestrutura dos corpos cerâmicos foi caracterizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SSX-550) associado a uma sonda para a análise química de microrregiões por EDX.

4.6. Difração de raios-X

A caracterização das fases presentes foi realizada através da difração de raios-X, onde as amostras sinterizadas foram fracionadas a condição de pó para se realizar a análise.

Para a análise por DRX, as amostras cerâmicas foram analisadas pelo método do pó utilizando-se um difratômetro de raios-X (XRD-6000, *Shimadzu*). A radiação foi $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40kV, corrente de 30 mA. A faixa de varredura (2θ) de 2° a 60° , velocidade $1,5^\circ\text{min}^{-1}$, passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 1 s.

Os resultados gerados, representados pelas fases mineralógicas das amostras, foram analisados por comparação entre os picos gerados com as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (*Internacional Centre for Diffraction Data*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Materiais e Métodos

Para caracterização tecnológica por meio de ensaios físicos e mecânicos, todas as matérias-primas foram processadas separadamente obedecendo a seguinte seqüência: i) secagem em estufa elétrica por 24 h para retirada da umidade natural; ii) destorroamento manual utilizando-se almofariz e mão-de-gral; iii) peneiramento em malha com abertura de 0,42 mm; iv) adição de 10 % de água a fim de manter a umidade de conformação constante para todas as amostras; v) prensagem uniaxial e de simples efeito (Schultz, PHS 15 tf) sob pressão de 25 MPa. Nesta etapa, para cada matéria-prima foram conformadas 20 corpos-de-prova, pesando-se 13 g do material com a utilização de um molde metálico com secção interna de 6 cm x 2 cm; vi) secagem em estufa elétrica por 24h com temperatura de 110 °C. Após a secagem os corpos-de-prova foram medidos quanto as suas dimensões e massa, com um paquímetro (150 mm/0,01 mm) e uma balança (4 kg/0,01 g); vii) a queima foi realizada em um forno elétrico em uma atmosfera ao ar, obedecendo as variáveis de temperatura; viii) determinação das propriedades físico-mecânicas: foram realizados os ensaios de absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF). Para todas as propriedades tecnológicas, o resultado final foi obtido a partir de uma média das medidas de cinco corpos-de-prova. Todo procedimento experimental para determinação destas propriedades é apresentado a seguir, como também a importância de cada propriedade.

5.1.1 Caracterização Química (FRX)

Na Tabela 5.1 é apresentada a composição química das matérias-primas utilizadas.

As argilas apresentaram como constituintes básicos os óxidos de silício, alumínio e ferro, vindo em menores proporções potássio, sódio, cálcio, magnésio e titânio.

O elevado teor de óxido de silício (SiO_2) é devido à presença de quartzo (SiO_2) e da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e outros minerais argilosos e não-argilosos que possuem o silício na sua composição química.

O óxido de alumínio (Al_2O_3) geralmente está associado ao argilo mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

O óxido de ferro (Fe_2O_3) fornece a tonalidade vermelha as peças assim como o óxido de titânio (TiO_2) pode proporcionar variação de tonalidade após queima.

Os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) que geralmente são provenientes da calcita, dolomita e gipsita, têm efeito fundente moderado em temperaturas de queima abaixo de 1100°C .

O óxido de sódio (Na_2O) e o de potássio (K_2O) têm um efeito fundente intenso abaixo de 1100°C e são, geralmente, provenientes dos feldspatos.

A cinza apresentou óxido de cálcio (CaO) (42,83 %), óxido de silício (SiO_2) (27,82 %) e o óxido de potássio (K_2O) (10,09 %) como valores de maiores proporções, como os outros componentes tendo percentuais inferiores a 3%.

Estes materiais estão associados aos tipos de madeiras utilizadas na lenha para queima no forno.

Tabela 5 – Composição química em massa das matérias-primas

Óxidos presentes	Concentrações (%)		
	Argila plástica	Argila Não-plástica	Cinza
SiO_2	46,450	49,814	27,82
Al_2O_3	28,717	27,190	2,90
Fe_2O_3	11,095	8,092	1,39
K_2O	4,495	5,243	10,09
Na_2O	2,358	2,472	0,66
CaO	2,303	2,817	42,83
MgO	2,248	1,991	2,66
TiO_2	1,176	1,187	0,27
P_2O_5	-	-	1,81
MnO	-	-	0,31
Outros	1,158	1,194	-

5.1.2 Caracterização Mineralógica

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam os difratogramas de raios-X das matérias-primas utilizadas, argila plástica e argila não-plástica, respectivamente.

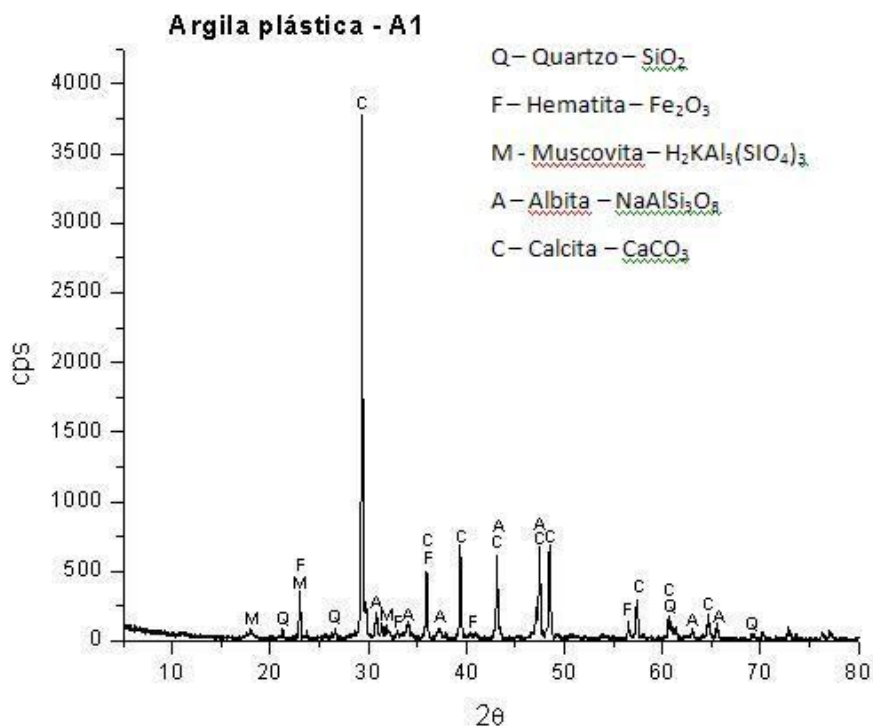


Figura 5.1 – Difratograma de raios-X da argila plástica.

Conforme se observa na figura 5.1, a argila plástica apresenta uma fase de pico característico, que é a calcita - CaCO_3 , outros de quartzo - SiO_2 , hematita - Fe_2O_3 , muscovita - $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$, albita - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

No difratograma da argila não-plástica, figura 5.2, os picos aparentemente mais característicos são os de quartzo - SiO_2 , a Calcita - CaCO_3 , o Rutilo - TiO_2 , com diversos picos sobrepostos.

No difratograma da cinza há uma predominância de calcita, vindo em menor porcentagem o quartzo, conforme figura 5.3.

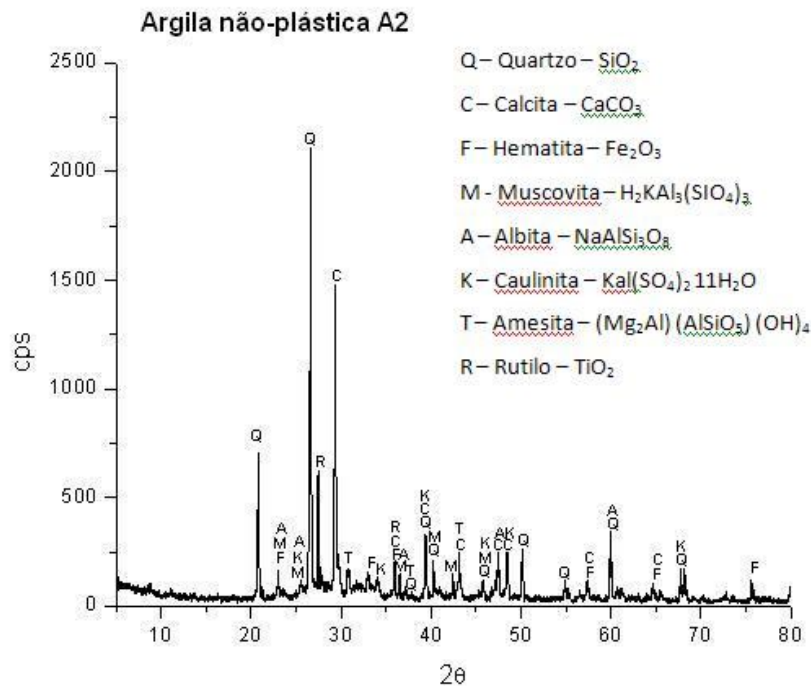


Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X da argila não-plástica

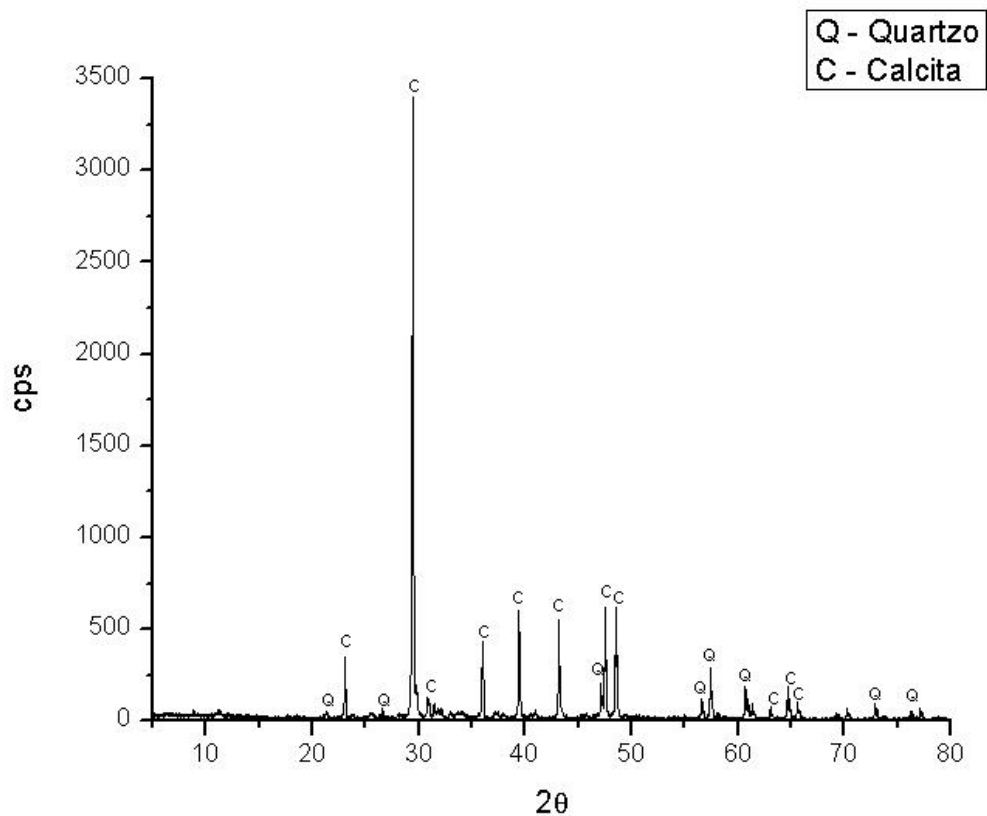


Figura 5.3 – Difratoograma de raios-X da cinza

5.1.3 Análises Térmicas

As figuras 5.4 e 5.5 apresentam os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas argilas plástica e não-plástica, respectivamente.

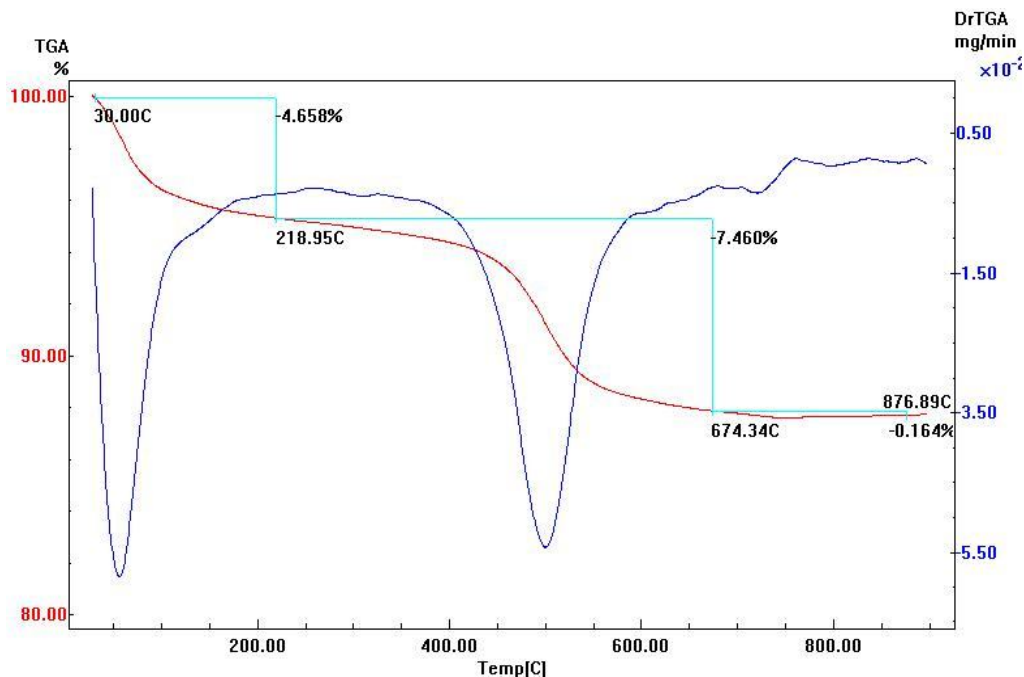


Figura 5.4 – Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da argila plástica

Através dos resultados da figura anterior, pode-se observar uma perda de massa na temperatura de 218,95 °C de 4,66%, uma outra na temperatura de 674,34 °C de 7,46% e uma terceira na temperatura de 876,89 °C de 0,16%. Um pico endotérmico por perda de água livre na temperatura de 50 °C e um pico na temperatura de 500 °C devido a decomposição da argila sob forma de vapor, da água de constituição. Num processo exotérmico, tem-se a evaporação da caulinita na temperatura de 750 °C.

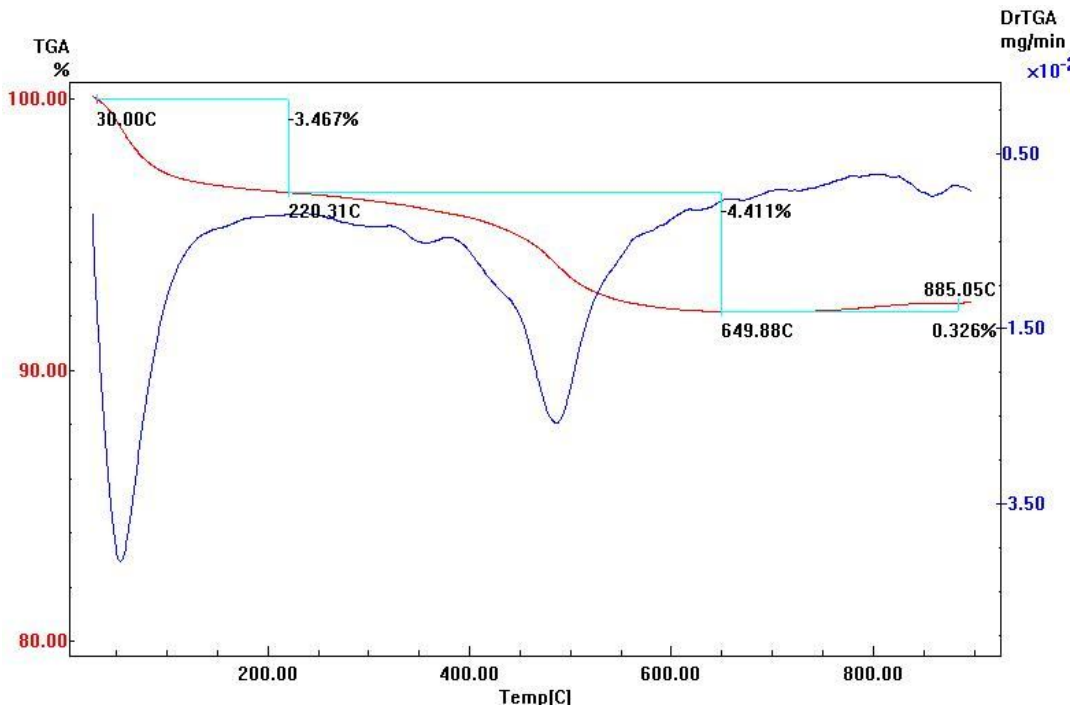


Figura 5.5 – Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DrTG) da argila não-plástica

Através dos resultados apresentados na figura 5.4, pode-se observar uma perda de massa na temperatura de 228,31 °C de 3,47%, uma outra na temperatura de 649,88 °C de 4,41% e uma terceira na temperatura de 885,05 °C de 0,32%. Um pico endotérmico por perda de água livre na temperatura de 50 °C e um pico na temperatura endotérmico de 500 °C devido a evaporação da água estrutural. Um pico exotérmico a 800 °C pela evaporação da caulinita.

A cinza apresentou um pico endotérmico da figura 5.5, no intervalo de temperatura entre 100 °C e 200 °C com a perda de massa devido a evaporação da água adsorvida, um outro pico endotérmico de maior intensidade na temperatura de 922 °C e um pico exotérmico na temperatura de 1114 °C.

Na figura 5.6 tem-se a curva termogravimétrica com derivada (DrTG) da cinza com picos entre 150 °C e 200 °C e, maiores, entre 800 °C e 1000 °C, comprovando os resultados da curva anterior.

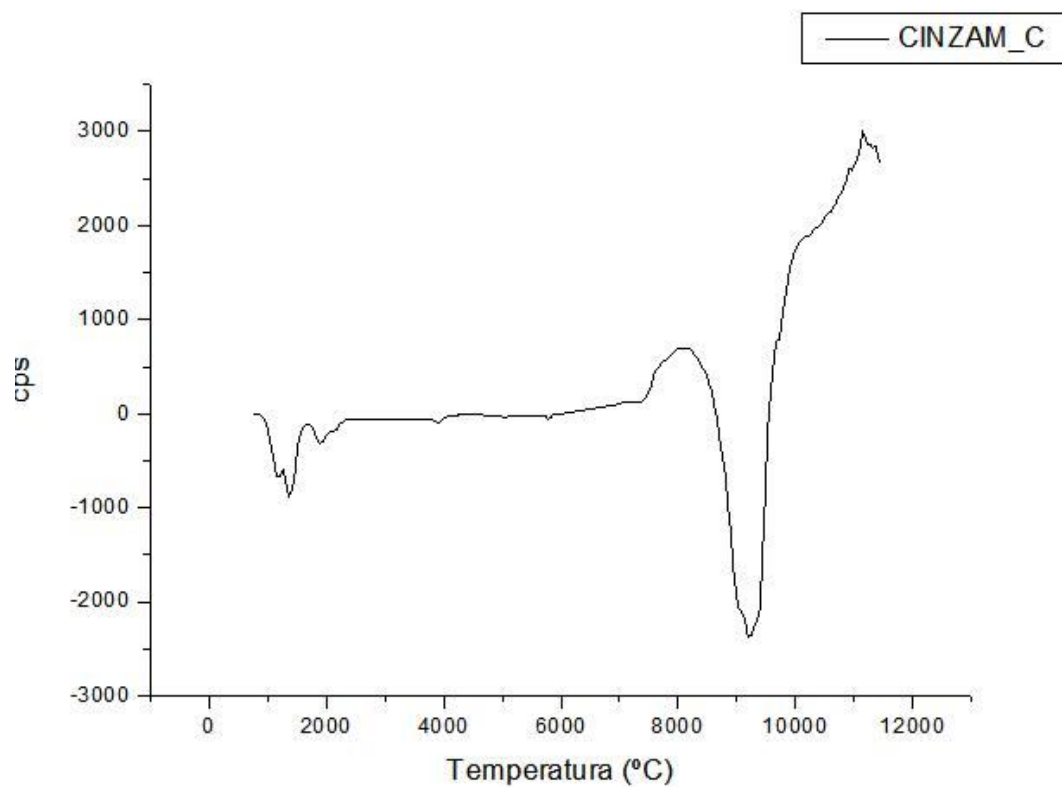


Figura 5.6 – Curva termogravimétrica (TG) da cinza

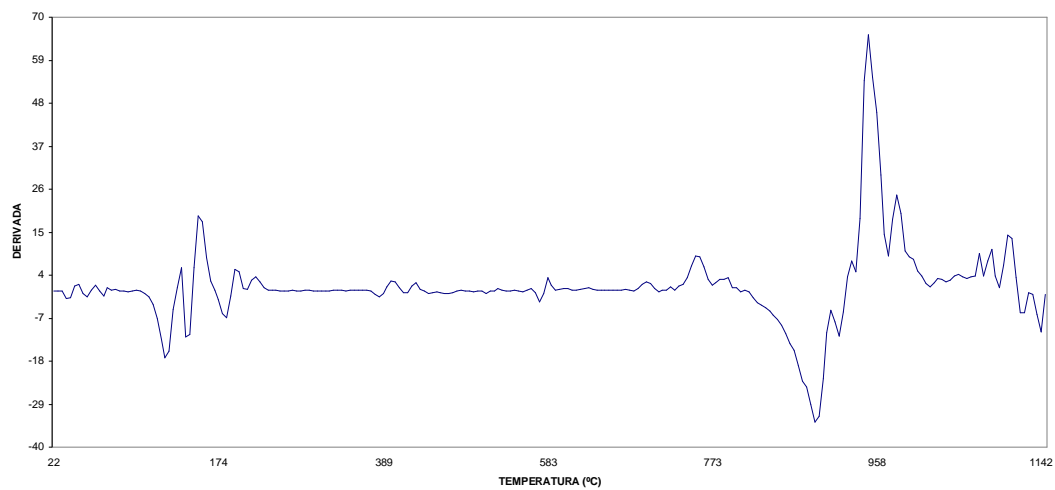


Figura 5.7 – Curva termogravimétrica com derivada (DrTG) da cinza

5.1.4 Granulometria

Nas figuras 5.8 e 5.9 são apresentados os resultados da análise granulométrica das argilas plástica e não-plástica, respectivamente.

Observa-se que a argila plástica apresentou a granulometria, após moída, entre 0,30 μm e 32,00 μm ; um valor de 16,96 % em volume abaixo de 2,00 μm , material classificado como argila pela ABNT, NBR6502, e 83,04 % entre 2,00 μm e 63,00 μm material classificado como silte pela ABNT, NBR6502. Apresentou um $D_{50} = 5,35 \mu\text{m}$, $D_{90} = 13,27 \mu\text{m}$ e $D_{\text{médio}} = 6,51 \mu\text{m}$, num gráfico monomodal.

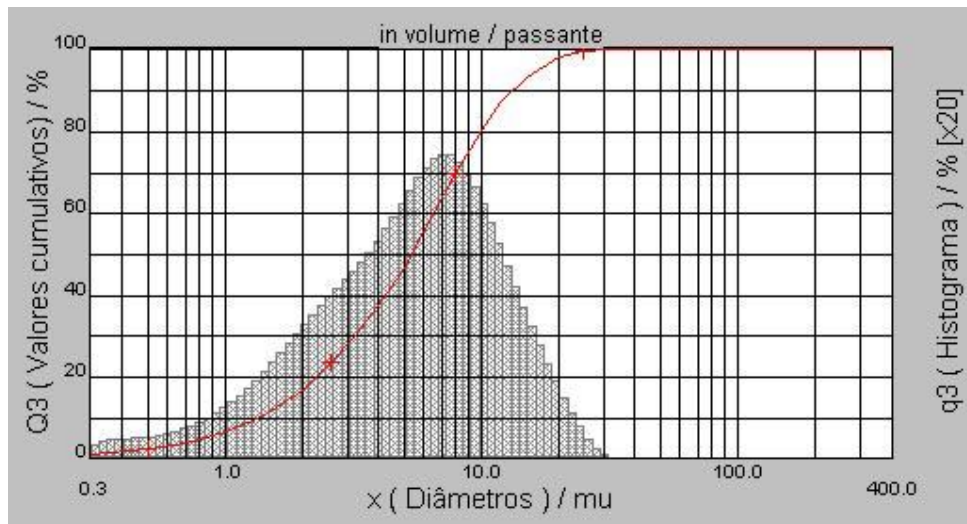


Figura 5.8 – Distribuição granulométrica da argila plástica

A argila não-plástica apresentou a granulometria, depois de moída, entre 0,30 μm e 90,00 μm , um valor de 14,69 % em volume abaixo de 2,00 μm , material classificado como argila pela ABNT, NBR6502, 84,25 % entre 2,00 μm e 63,00 μm material classificado como silte pela ABNT, NBR6502 e 1,06 % acima de 63,00 μm , material classificado como areia pela ABNT, NBR6502. Possui para diâmetros: $D_{50} = 8,42 \mu\text{m}$, $D_{90} = 39,29 \mu\text{m}$ e $D_{\text{médio}} = 14,02 \mu\text{m}$, num gráfico bimodal.

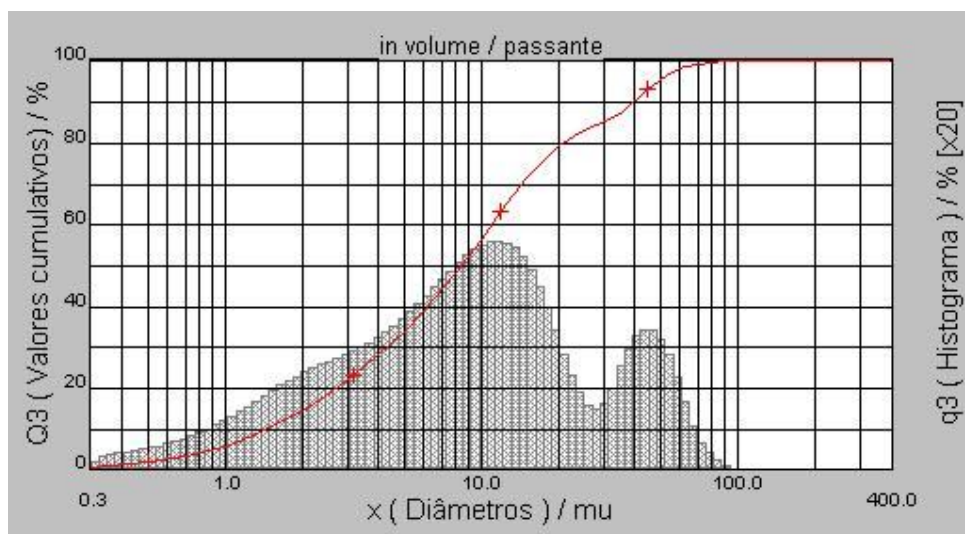


Figura 5.9 – Distribuição granulométrica da argila não-plástica

A cinza apresentou uma distribuição granulométrica, conforme figura 5.10, depois de moída, com os diâmetros: $D_{10} = 4,16 \mu\text{m}$, $D_{50} = 23,49 \mu\text{m}$, $D_{90} = 90,15 \mu\text{m}$ e $D_{\text{médio}} = 38,59 \mu\text{m}$.

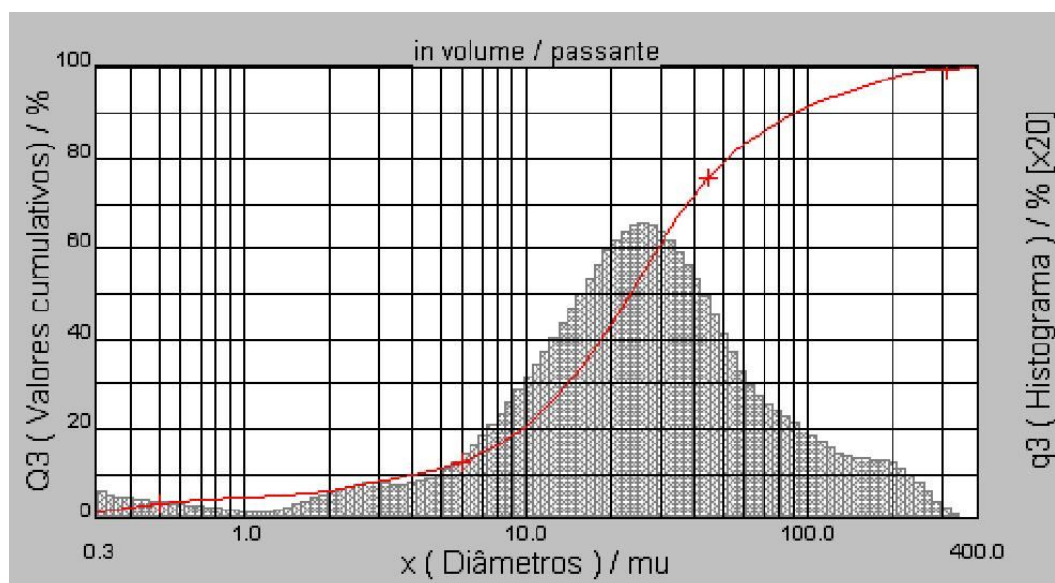


Figura 5.10 – Distribuição granulométrica da cinza

5.2 Caracterização Física dos Corpos Após a Queima

Apresentam-se neste subitem os resultados das análises físicas, realizadas em cada amostra estudada, tais como: absorção de água (AA),

retração linear de queima (RLq), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e a tensão de ruptura à flexão (TRF).

5.2.1 Absorção de Água

Na figura 5.11 estão apresentados os comportamentos da AA das amostras sem adição e com adição de cinzas, nas temperaturas testadas.

Na tabela 5.1 são fornecidos os valores médios obtidos com os desvios padrões para absorção de água.

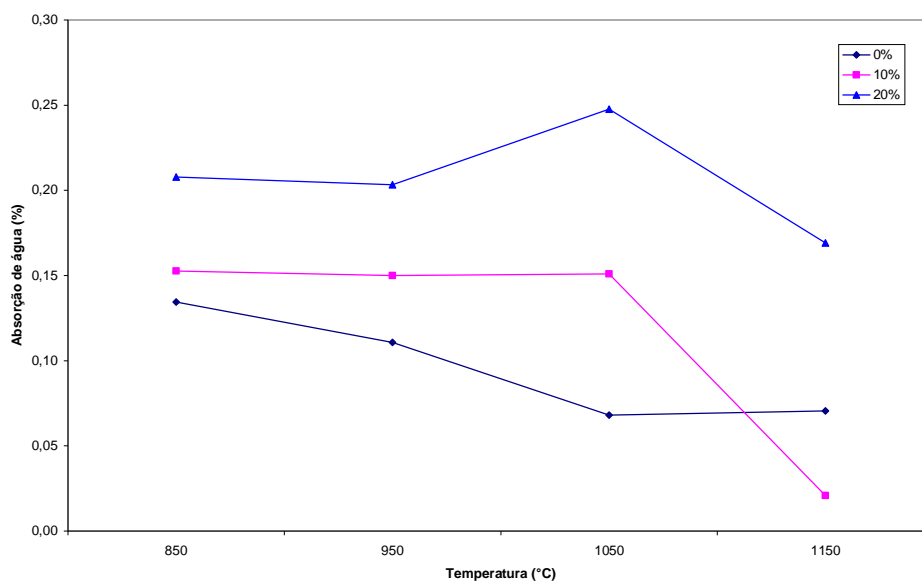


Figura 5.11 – Absorção de água das amostras após a queima, a partir das massas sem adição e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.

Tabela 5.1 – Absorção de água das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.

Temperatura	Absorção de água (%)		
	0 %	10 %	20 %
850 °C	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,21 ± 0,01
950 °C	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,01
1050 °C	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,25 ± 0,01
1150 °C	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,17 ± 0,01

Média ± desvio padrão

A absorção de água para a formulação da massa 1, formada por argila plástica com 66 % e argila não-plástica com 34 %, apresentou uma declividade com o aumento da temperatura entre 850 °C e 1050 °C, depois estabilizando-se até 1150 °C. Para a massa com adição de 10 % de cinza (massa 2), a absorção ficou estável entre 850 °C e 1050 °C, com um declínio acentuado para 1150 °C, sendo os valores superiores aos da massa sem cinza com exceção da temperatura de 1150 °C. A massa 3, com adição de 20 % de cinza, apresentou valores com pequena variação entre 850 °C e 1050 °C, existindo uma elevação na temperatura de 1050 °C e queda no valor para 1150 °C, sendo os valores superiores aos das outras duas massas.

Com o aumento da temperatura se tem uma diminuição da absorção de água pelo fechamento dos poros, acontecendo um aumento devido à presença da cinza a qual, com sua maior quantidade, aumenta os poros.

5.2.2 Retração Linear de Queima

A figura 5.12 apresenta os comportamentos da RLq das amostras produzidas a partir da massa, que é composta de argila plástica, argila não-plástica e as variações de 0 %, 10 % e 20 % de cinza.

Na tabela 5.2 encontram-se os valores médios obtidos com os respectivos desvios padrões das amostras para retração linear de queima.

A Retração Linear de queima diminuiu com a adição de cinza, tanto para o percentual de 10 % como para o de 20 %, devido à formação da fase líquida da cinza que se eleva com o aumento da temperatura. Dentre os valores de cada formulação houve um aumento da RLq, sendo os valores mais acentuados para massa 2 com 10 % de cinza entre 1050 °C e 1150 °C e na massa 3 com 20 % de cinza entre 950 °C e 1150 °C.

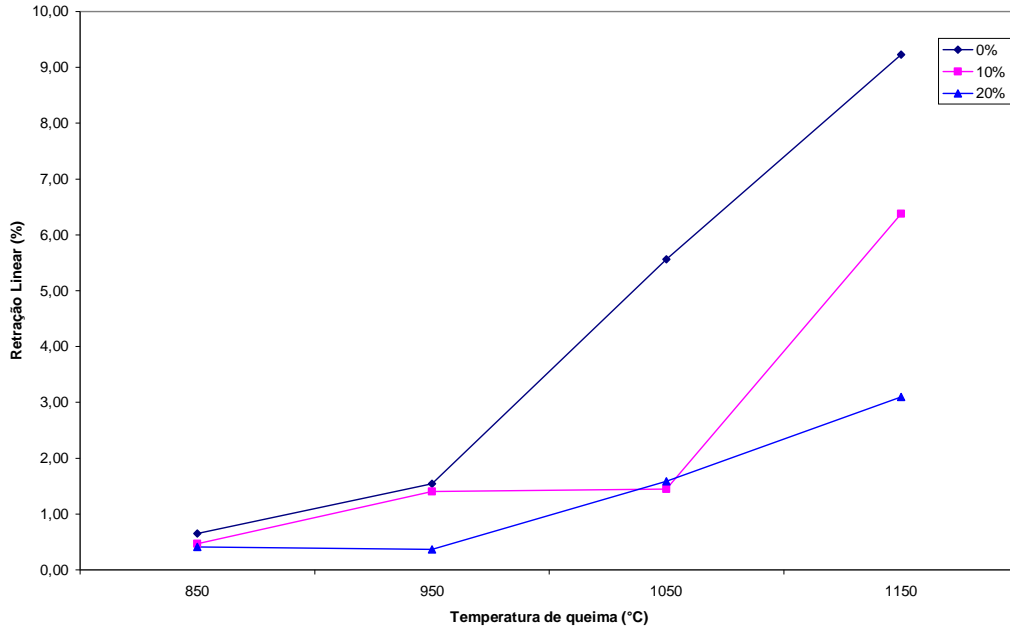


Figura 5.12 – Retração linear das amostras após a queima, a partir das massas sem adição e com adição de cinza, em função das temperaturas estudadas.

Tabela 5.2 – Retração linear de queima das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.

Temperatura	Retração linear de queima (%)		
	0 %	10 %	20 %
850 °C	0,65 ± 0,06	0,47 ± 0,08	0,41 ± 0,13
950 °C	1,54 ± 0,11	1,40 ± 0,54	0,37 ± 0,17
1050 °C	5,56 ± 0,25	1,45 ± 0,06	1,59 ± 0,17
1150 °C	9,23 ± 0,59	6,38 ± 0,55	3,10 ± 0,26

Média ± desvio padrão

5.2.3 Porosidade Aparente (PA)

Os resultados obtidos para o percentual de PA no material com adição de cinzas estão apresentados na figura 5.13.

A tabela 5.3 apresenta os resultados dos valores médios e desvios padrões para porosidade das amostras.

Na massa 1 formada pelas argilas plástica e não-plástica sem adição de cinza, tem-se um decréscimo da PA, com um pequeno aumento na

temperatura de 1050 °C, seguido de decréscimo. Com a adição de 10 % de cinza, massa 2, há um aumento em relação a massa 1, existindo dentre os seus valores uma aproximação no intervalo entre 850 °C e 1050 °C, com decréscimo após esta última temperatura. Para a massa 3 (com adição de 20 % de cinza), com valores superiores aos das massas anteriores, chegando a um valor em torno do dobro nas temperaturas de 1050 °C e 1150 °C em relação a massa sem cinza (massa 1), com decréscimo entre 1050 °C e 1150 °C dentro de sua variação.

Estes valores da porosidade aparente seguem as mesmas variações ocorridas na absorção de água, comprovando a condição dos poros vistos anteriormente.

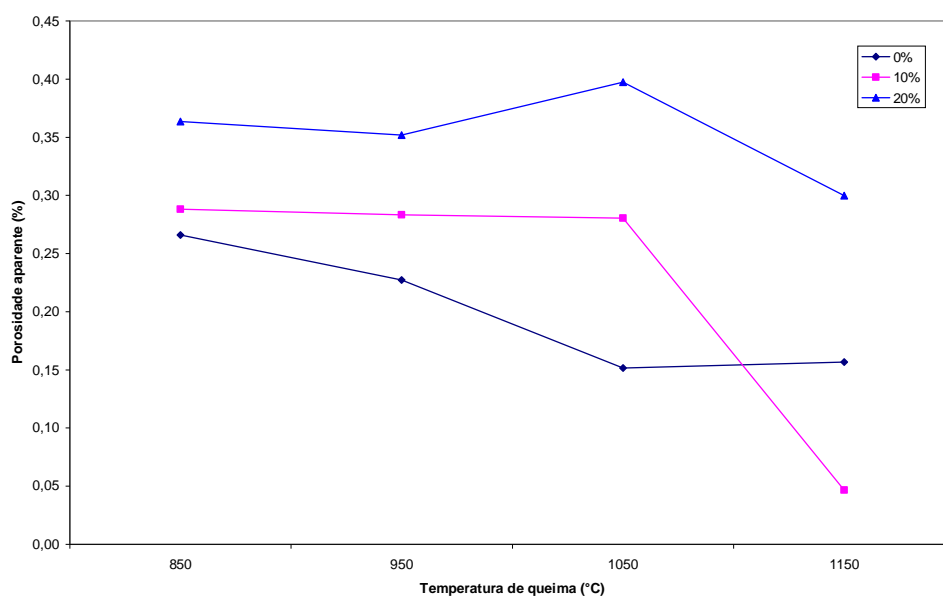


Figura 5.13 – Porosidade aparente das amostras após a queima, a partir das massas sem cinza e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.

Tabela 5.3 – Porosidade aparente das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas

Temperatura	Porosidade aparente (%)		
	0 %	10 %	20 %
850 °C	0,27 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,36 ± 0,01
950 °C	0,23 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,35 ± 0,01
1050 °C	0,15 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,40 ± 0,01
1150 °C	0,16 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,30 ± 0,01

Média ± desvio padrão

5.2.4 Massa Específica Aparente

A Figura 5.14 apresenta o comportamento da massa específica aparente das amostras após a queima, a partir das massas em função das temperaturas, massa padrão e com de adição de cinzas.

Na tabela 5.4 se encontram os valores médios das amostras para massa específica aparente e os respectivos desvios padrões.

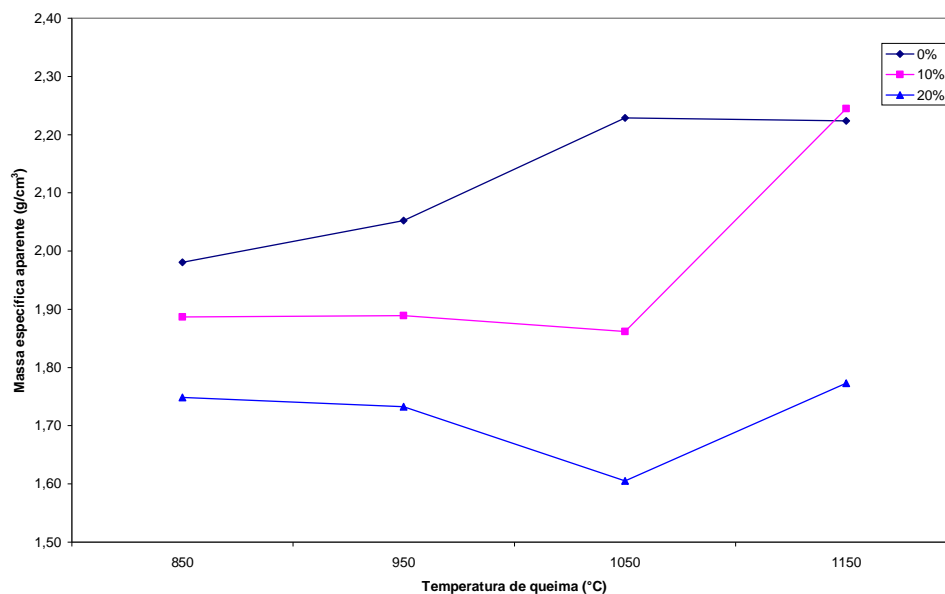


Figura 5.14 – Massa específica aparente das amostras após a queima, a partir das massas sem cinza e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas.

Tabela 5.4 – Massa específica aparente das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.

Temperatura	Massa específica aparente (g/cm ³)		
	0 %	10 %	20 %
850 °C	1,98 ± 0,03	1,89 ± 0,01	1,75 ± 0,01
950 °C	2,05 ± 0,01	1,89 ± 0,03	1,73 ± 0,02
1050 °C	2,23 ± 0,02	1,86 ± 0,04	1,61 ± 0,01
1150 °C	2,22 ± 0,03	2,24 ± 0,02	1,77 ± 0,01

Média ± desvio padrão

A massa específica aparente diminuiu com a adição de cinza nas massas, sendo que na massa 2 permaneceu com valores aproximados nas temperaturas entre 850 °C e 1050 °C, com um acréscimo após esta última temperatura. A massa 3 teve valores menores que as outras duas massas com resultados oscilantes.

5.2.5 Tensão de Ruptura à Flexão

Na Figura 5.15 apresentam-se os comportamentos da resistência mecânica à flexão das amostras em função da temperatura de queima e da presença ou não da cinza na massa.

Na tabela 5.5 encontram-se os resultados das amostras em seus valores médios e respectivos desvios padrões para a resistência mecânica à flexão em três pontos.

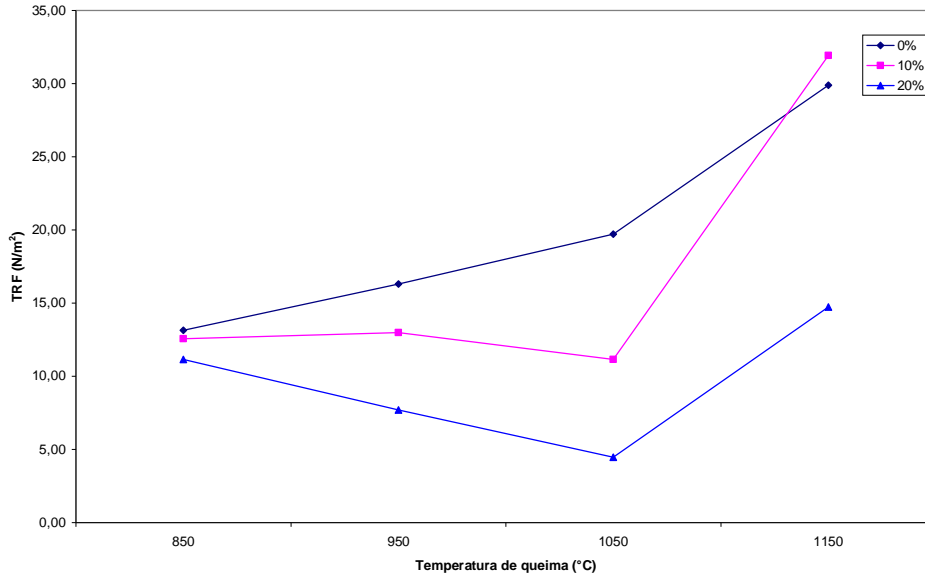


Figura 5.15 – Tensão de ruptura à flexão das amostras após a queima, a partir da massa sem cinza e com adição de cinzas, em função das temperaturas estudadas

Tabela 5.5 – Tensão de ruptura à flexão das amostras após a queima, a partir das formulações com percentuais de cinzas, nas temperaturas estudadas.

Temperatura	Tensão de ruptura à flexão (N/mm ²)		
	0 %	10 %	20 %
850 °C	13,14 ± 1,66	12,58 ± 0,73	11,15 ± 0,66
950 °C	16,31 ± 1,27	13,00 ± 1,11	7,69 ± 2,05
1050 °C	19,72 ± 2,16	11,16 ± 1,18	4,47 ± 0,41
1150 °C	29,89 ± 2,60	31,91 ± 7,42	14,73 ± 2,16

Média ± desvio padrão

A resistência diminuiu com a colocação de cinza, com exceção da massa 2 na temperatura de 1150 °C, embora tenha havido uma diminuição da temperatura de 850 °C até 1050 °C. A massa 3 obteve valores menores que as outras duas massas e, valores bem menores, nas temperaturas 950 °C e 1050 °C.

5.2.6 Dilatometria

O resultado da análise de dilatometria das massas cerâmicas estudadas é apresentado na Figura 5.16. Através das curvas dilatométricas

pode-se notar uma diferença acentuada nas composições que contém 10 % e 20 % de cinza quando comparadas com a curva da massa que não contém cinza. Em aproximadamente 150 °C pode-se notar uma expansão, seguida de uma súbita retração que corresponde à perda de matéria orgânica. Em seguida, para as três composições, as curvas apresentam uma região de expansão térmica, entre 200 e 500 °C, que corresponde a expansão individual de todas as partículas que constituem o corpo verde. Para as três composições, em uma faixa de temperatura característica para cada uma (aproximadamente entre 550 e 600 °C para 0 % de cinza, 590 e 710 °C para 10 % de cinza e 590 e 750 °C para 20 % de cinza), percebe-se a região em que ocorre a inversão de quartzo α para β . Também é nesta região que se tem a queima da matéria orgânica e carvão. Na região entre as temperaturas de 750 e 890 °C ocorre a perda das hidroxilas (OH) do material argiloso o que resulta em uma ligeira retração.

Em seguida nota-se uma queda brusca nas curvas das três composições. Neste ponto as amostras estão parcialmente fundidas e o líquido proveniente desta região escoava para os interstícios entre as partículas mais refratárias, que não se fundiram, e por capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa. Quanto maior for a quantidade de material que se fundiu e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração. A partir destas curvas obteve-se as temperaturas investigadas neste trabalho. Como se percebe nas temperaturas de 850 °C e 1050 °C a curva apresenta uma ligeira variação, tal comportamento foi analisado com o apoio das outras análises realizadas.

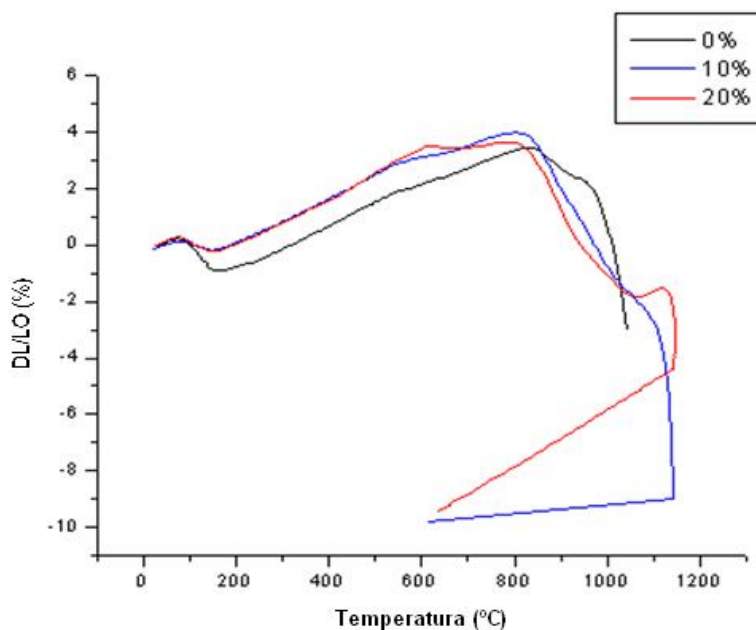


Figura 5.16 – Curva Dilatométrica das massas cerâmicas em questão.

5.2.7 Microestrutura dos Corpos de Prova Após a Queima

5.2.7.1 Microscopia Óptica

As micrografias das amostras analisadas podem ser conferidas a seguir. As figuras 5.17 e 5.18 apresentam as microscopias da amostra que foi submetida à temperatura de 850 °C contendo 0 % de cinza. Nota-se uma superfície com pouca porosidade, fato este que pode ser confirmado através da análise de porosidade aparente.

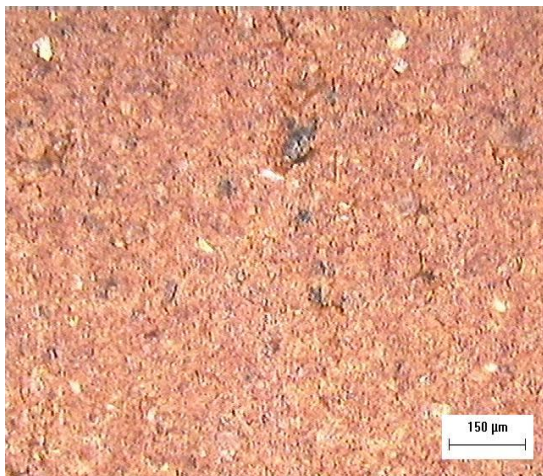


Figura 5.17 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 850 °C
Aumento de 100x

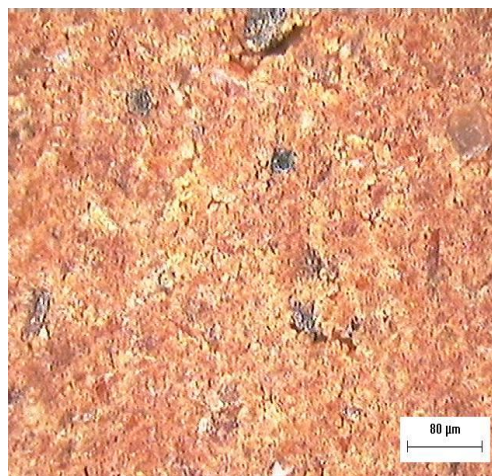


Figura 5.18 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 850 °C
Aumento de 200x

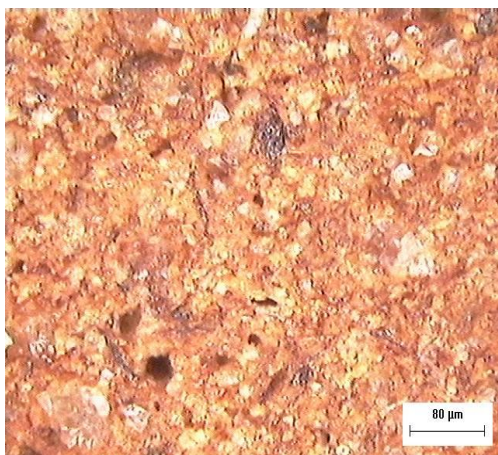


Figura 5.19 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 850 °C
Aumento de 100x

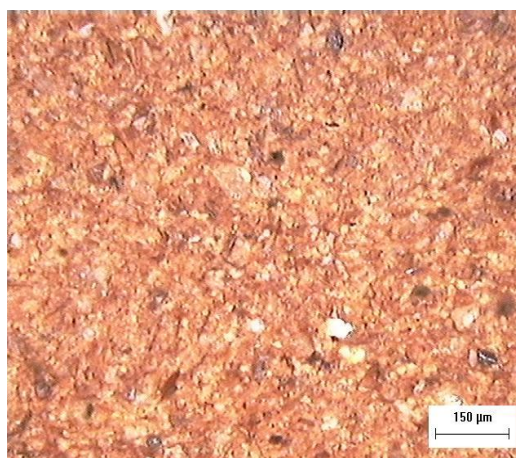


Figura 5.20 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 850 °C
Aumento de 200x

As figuras 5.19 e 5.20 apresentam as micrografias da amostra contendo 10 % de cinza e que foi submetida a temperatura de 850 °C. Nota-se que com o acréscimo da cinza aumentasse também a quantidade de poros na amostra, isto se deve ao fato da liberação do CO_2 durante a etapa de sinterização, que ocorre em aproximadamente 800 °C. Este aumento da porosidade está evidente no resultado obtido no ensaio de porosidade aparente.



Figura 5.21 – Amostra contendo 20 % de cinza e submetida a 850 °C. Aumento de 100x

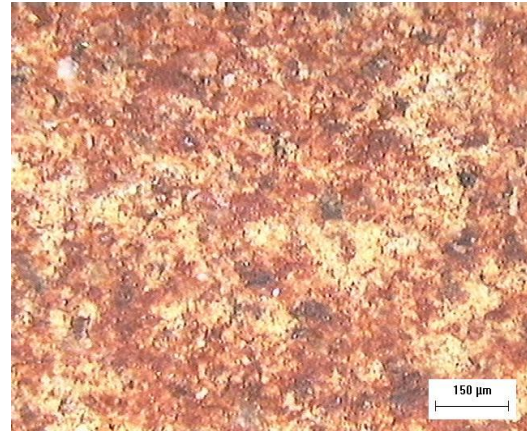


Figura 5.22 – Amostra contendo 20 % de cinza e submetida a 850 °C. Aumento de 200x

As figuras 5.21 e 5.22 apresentam as micrografias da amostra que contém 20 % de cinza e que foi submetida à temperatura de 850 °C. Nota-se que com o aumento da proporção de cinza aumentasse também a quantidade de poros. Este fato está associado à liberação de CO_2 na forma de gás durante a etapa de sinterização.

As figuras 5.23 e 5.24 apresentam as micrografias da amostra contendo 10 % de cinza e submetida à temperatura de 1050 °C. Percebe-se que a esta temperatura, ocorre uma pequena redução da quantidade de poros devido a formação de fase líquida.



Figura 5.23 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 1050 °C. Aumento de 100x

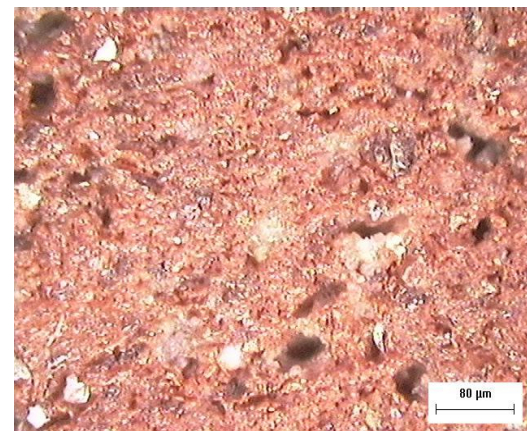


Figura 5.24 – Amostra com 10 % de cinza na temperatura de 1050 °C. Aumento de 200x

5.2.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural das amostras sinterizadas com a introdução das cinzas, em comparação ao observado na formulação sem cinza, evidenciou indícios de uma maior quantidade de fase líquida com o aumento da temperatura. Na temperatura de 850 °C verificou-se uma maior porosidade com a introdução da cinza. Este comportamento deve-se em princípio ao fato da não formação de fase líquida durante a sinterização na temperatura de 850 °C.

Na Figura 5.25 tem-se a microestrutura da formulação com 20 % de cinza (massa 3) sinterizadas a 850 °C apresentando uma porosidade devido a presença da cinza que se volatilizou formando poros.

Figura 5.26 a formulação com 20 % de cinza (massa 3), também sinterizadas a 850 °C verifica-se uma quantidade de poros menores com geometria irregular devido a sinterização, com presença de quartzo.

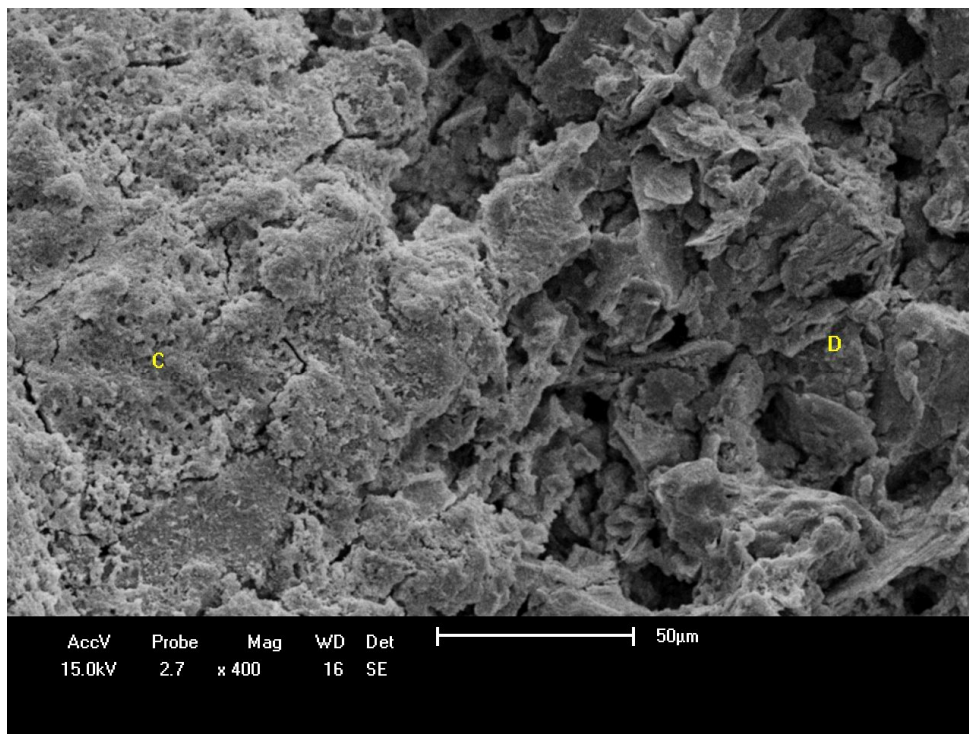


Figura 5.25 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 850 °C
Aumento de 400x

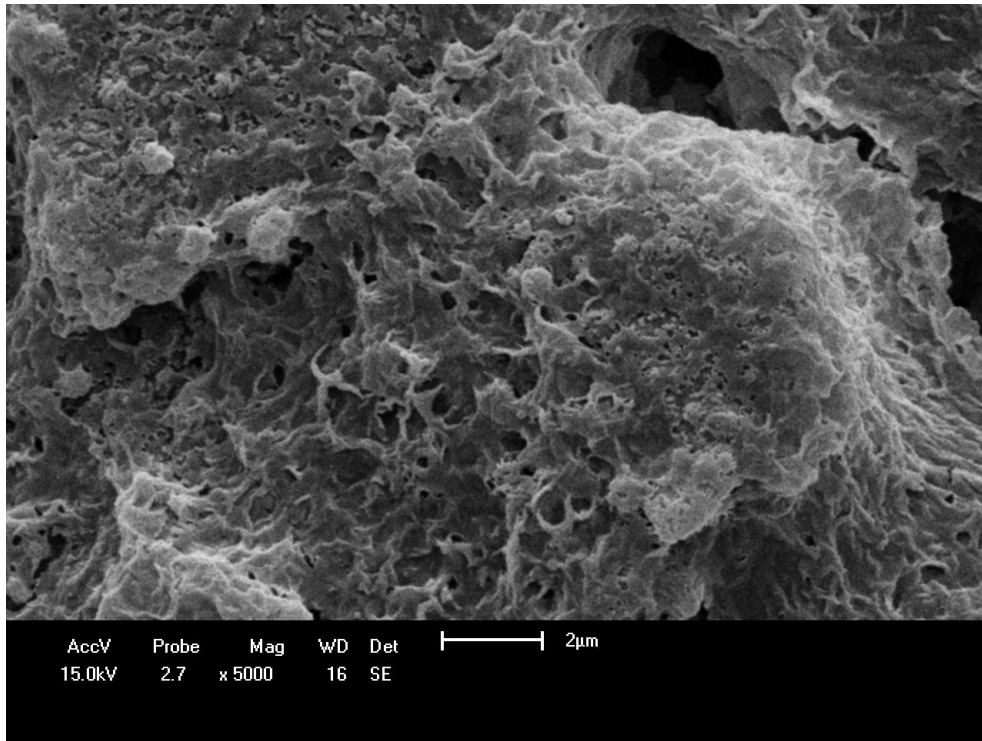


Figura 5.26 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 850 °C
Aumento de 5000x

Na figura 5.27 numa amostra sem cinza (massa 1) sinterizada numa temperatura de 1150 °C, com aumento de 3000x, têm-se a presença de mulita em forma de agulha. A precipitação de mulita se deve principalmente em função da sinterização, com melhora da resistência mecânica.

Na figura 5.28 tem-se o detalhe da mulita da amostra anterior (massa 1), sinterizada a 1150 °C num aumento de 20000X.

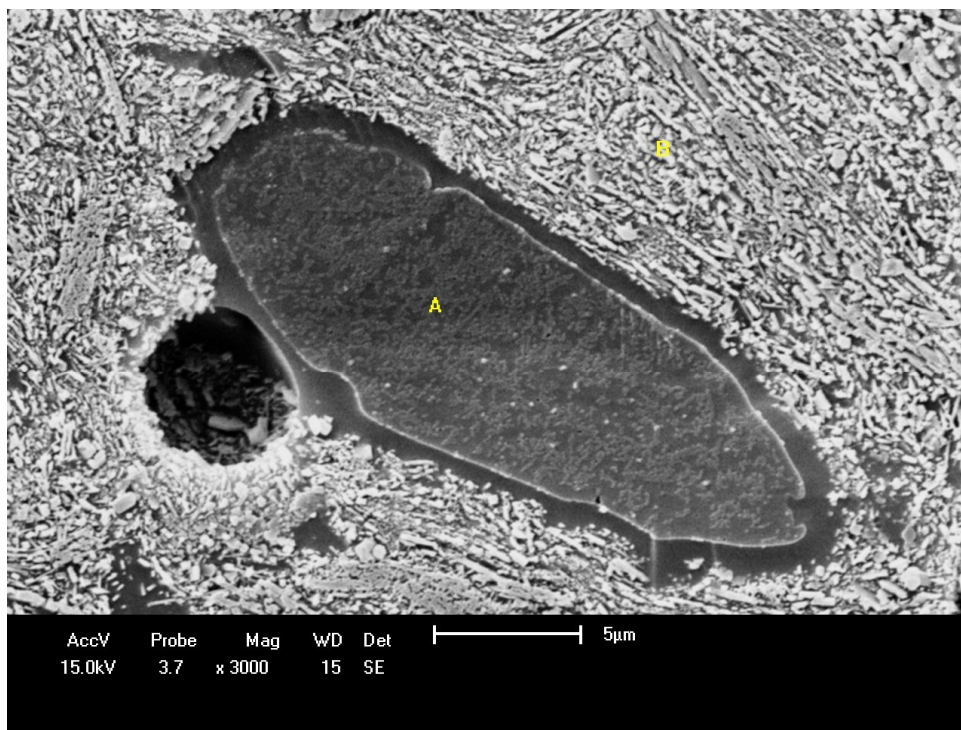


Figura 5.27 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 1150 °C aumento de 3000x

Na figura 5.29 observa-se uma morfologia de fases diferentes com a inibição da precipitação da mulita pela presença da cinza.

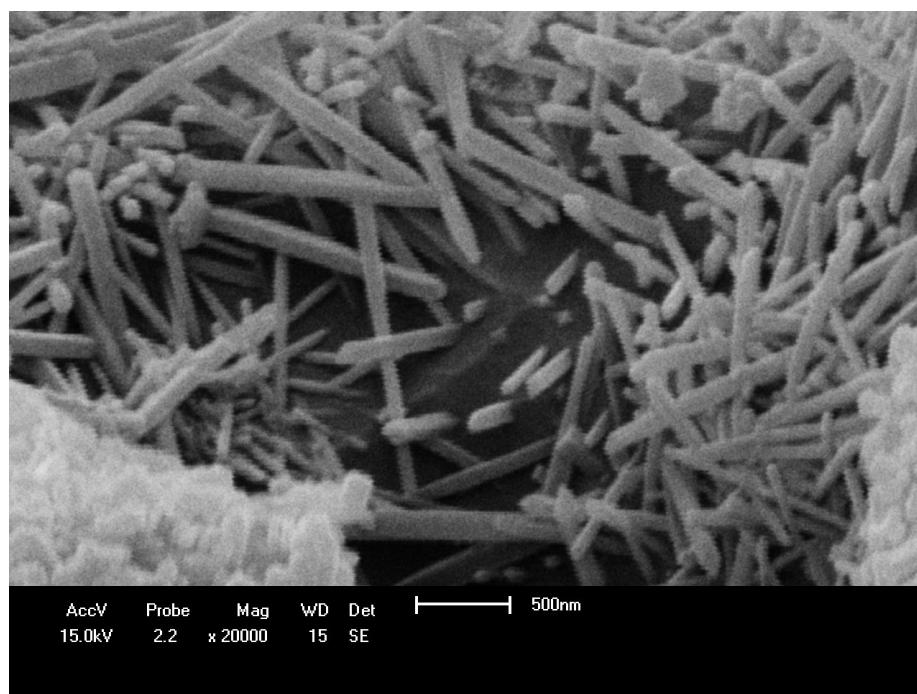


Figura 5.28 – Amostra com 0 % de cinza na temperatura de 1150 °C aumento de 20000x

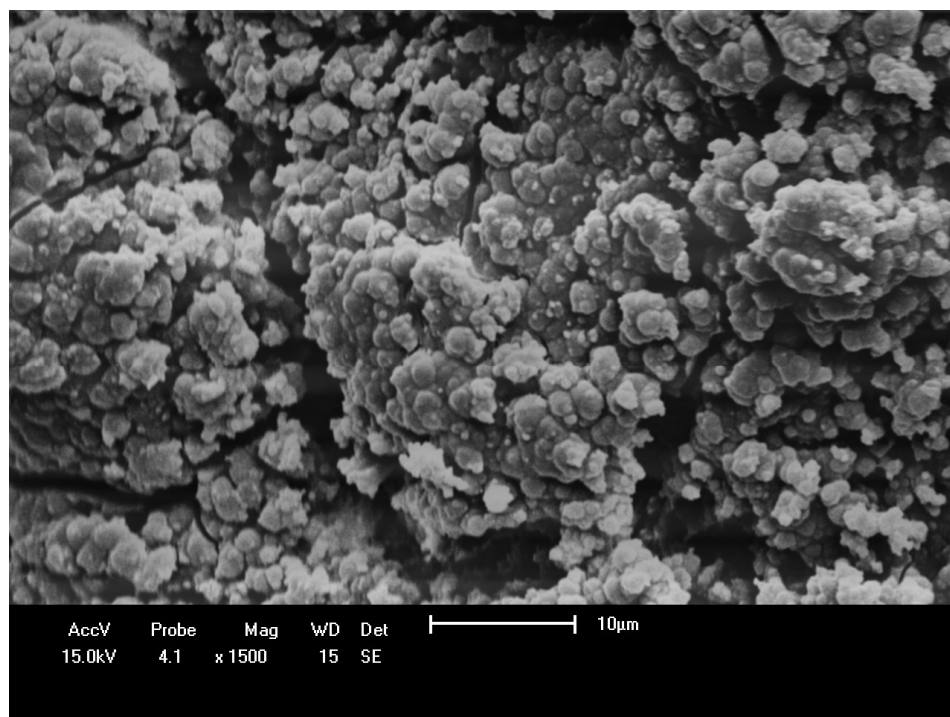


Figura 5.29 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 1150 °C aumento de 1500x

Na figura 5.30 tem-se uma rede de poros formados pela quantidade excessiva de cinzas na amostra com 20% de cinza, sinterizada a 1050 °C com aumento de 5000X.

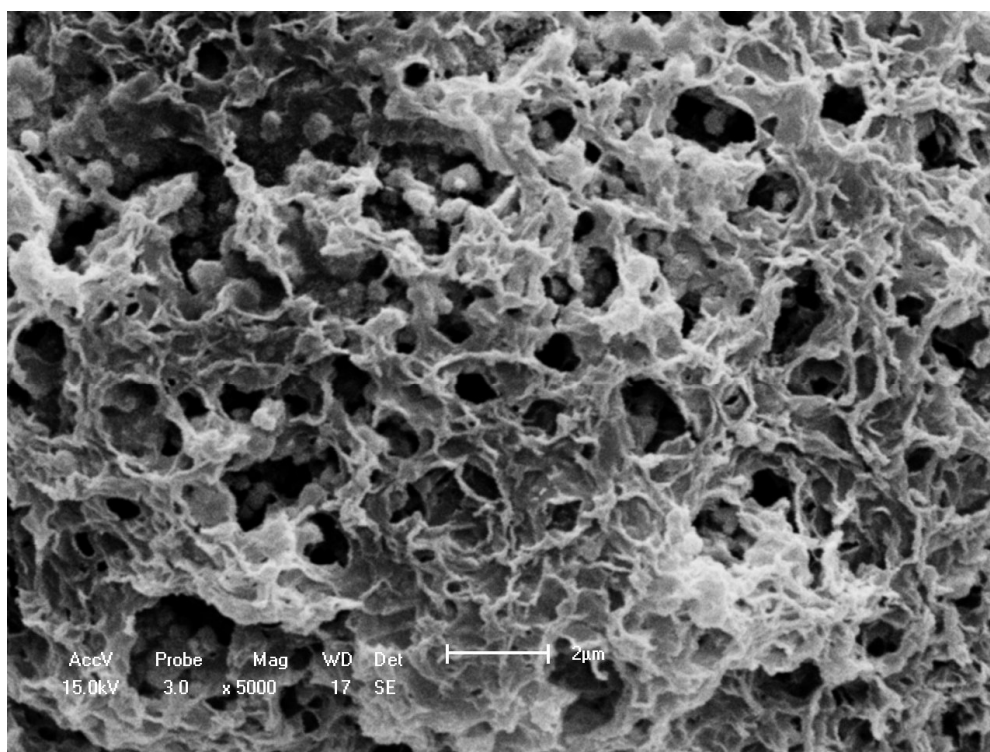


Figura 5.30 – Amostra com 20 % de cinza na temperatura de 1050 °C aumento de 5000x

6 CONCLUSÕES

A composição efetuada comprovou a viabilidade técnica da utilização de cinza na massa para cerâmica estrutural, com manutenção das suas características necessárias para os fins a que se destinam.

Das composições estudadas, a que apresentou melhor desempenho foi a massa 2 (argilas com 10 % de cinza) na temperatura de 1150 °C, com a menor absorção de água, menor porosidade aparente e massa específica aparente pouco acima da massa 1 (sem cinza).

A maior resistência mecânica à flexão foi da massa 2 (argilas com 10 % de cinza) na temperatura de 1150 °C, com valores maiores do que a massa 1 (argilas sem cinza).

A composição com a massa 2 (argilas com 10 % de cinza) se enquadra em melhores condições para a confecção de blocos cerâmicos, na temperatura mais elevada que o usual para estes materiais de 1150 °C, possuindo uma melhor resistência mecânica à flexão, menor absorção de água, menor retração linear de queima do que a massa sem cinza, porosidade aparente menor do que as outras massas e massa específica pouco acima da massa que não contém cinza, com uma pequena diferença de 0,02 g/cm³.

Nota-se através da microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura que com o acréscimo da cinza aumenta também a quantidade de poros na amostra, comportamento este devido em princípio ao fato da não formação da fase líquida durante a sinterização.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Estudar as formulações de argilas com adição de cinzas nos percentuais de 5 %, 10 % e 15% nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C, pois os blocos cerâmicos são confeccionados, usualmente, na temperatura máxima de 1100 °C.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. v. 1, Edgard Blücher, 1973.
- ALBERS, A.P.F. Parâmetros relevantes da difusibilidade térmica de massas monoporosas, 2001, 151f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, Anuário Brasileiro de Cerâmica – 2002. São Paulo, 2002, 194p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, Anuário Brasileiro de Cerâmica – 2006. São Paulo, 2006, 136p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6502: Rochas e Solos. Rio de Janeiro, 1995, 18p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997, 78p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 15270-1: Componentes cerâmicos – Parte 1 – Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005, 11p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 15270-2: Componentes cerâmicos – Parte 2 – Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005, 11p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 15310: Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2005, 47p.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, Ministério de Minas e Energia, Ano base 2004, Rio de Janeiro, 2005, 188p.
- BARBA, A., FELIU, C. et al., Materiais primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas, 1 ed. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1997, 290p.
- BASTOS, F. A. Avaliação do processo de fabricação de telhas e blocos cerâmicos visando a certificação do produto, 2003, 152f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2003.

- BAUER L. A. F. Materiais de construção. 5. ed, v. I. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científico, 2000. 705 p.
- BASTOS, F. A. Avaliação do processo de fabricação de telhas e blocos cerâmicos visando a certificação do produto, 2003, 152f.. Dissertação
- BEZERRA, F. D. Perfil da indústria de cerâmica vermelha no nordeste. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, São Paulo (2005) CD-ROM.
- BLACKBURN, S., LAWSON, T.A. Mullite-Alumina Composites by Extrusion. Journal American Ceramic Society. n. 75, v. 4, p. 953-57, 1992.
- BORBA, C. D. G., RODRIGUES NETO, J. B. et. al., Estudo de matérias-primas fundentes, Cerâmica Industrial, 1, 1 (1996), 34.
- CALLISTER, W.D.J Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2002.
- CASTRO, M. Energia e meio ambiente – energias renováveis. 2001.
- COHEN, M. Princípio de ciência e tecnologia dos materiais. 4.ed. 1979.
- CORDEIRO, P. Moldes de feira, fatores de funcionamento acerto e afinação Parte I, *Cerâmicas*, n. 17, p. 81- 84, set.-nov., 1993.
- CHUI, Q. S. H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. Engenharia Sanitária e Ambiental, 10, 1 (2005), 58.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSAN, J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 2ed., USA: Paperback, 1992, 695p.
- DUTRA, R. P. S. Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural, 2007, 136f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2007.
- DEFÉCHE, J. Os resíduos urbanos: um combustível – como queimá-lo e recuperar a sua energia, revista “energia – fontes alternativas”. v. VI.
- FACINCANI, E. Tecnología Cerámica - Los Ladrillos, Faenza Editrice Iberica S.L., Castellón, 1993.
- FIERN SINDUSCON-RN, SENAI-RN: Perfil industrial da cerâmica vermelha no Rio Grande do Norte, 2002. FUNCERN.
- GAIDZINSKI, R., DUALIBI FH., J., TAVARES, L. M M. Sazoneamento e homogeneização de argilas em pilhas. Cerâmica Industrial, 10, 5/6 (2005), 19-22.

- GOMES, C. B. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia – microsonda eletrônica: princípios e aplicações na geologia. Edgard Blücher, 1985.
- GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.
- KNEISS, C. T., MILANEZ, K. W., KUHNEN, N. C. et al., in Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology, Guarujá, SP, Novembro de 2003.
- LEITE, S. Q. M., COLODETE, C. H. A., DIEGUEZ, L. C., Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditonito-citrato-bicarbonato. Química Nova, 23, 3 (2000) 297.
- MACEDO, R. S. Estudo das matérias-primas e tijolos cerâmicos furados produzidos no Estado da Paraíba. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1997.
- MACHADO, F.B., MOREIA, C.A. et al., Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>,. Acesso em : 13 de agosto de 2006.
- MOTTA, J.F.M., CABRAL JÚNIOR, M., et. al., As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. Cerâmica Industrial, 7, 1 (2002) 33.
- MOTTA, J.M., ZANARDO, A., C. JÚNIOR, M., As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. Cerâmica Industrial, v.6, p.28-39, mar./abr. 2001.
- NAVARRO, F.J.L., et al., Depuración de los gases de combustión em la industria cerâmica, 1 ed., Castellón, Espanha: AICE, 1998, 254p.
- OLGUN, A., ERDOGAN, Y., AYHAN, Y., ZEYBEK, B. Ceramics International 31 (2005), 153.
- OLIVEIRA, K. R. B. Avaliação dos blocos cerâmicos produzidos para a região metropolitana de Goiânia. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2002.
- PAULETTI, M. C. Modelo para introdução de nova tecnologia em agrupamentos de micro e pequenas empresas: Estudo de caso das indústrias de cerâmica vermelha no vale do rio Tijucas, 2001, 154f..

- Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2001.
- PETRUCCI, E. G. R. Materiais de construção. 11. ed. São Paulo: Globo, 1998. 435 p.
- REED, J. S., MARTIN, T. J., CARLSON, W. G. Mechanics of Extrusion, Science of Whitewares, Journal American Ceramic Society, p. 157-168, USA, 1996.
- RIBEIRO, M. J. et al. Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massa cerâmica vermelha. Cerâmica Industrial, v. 8, n. 1, p. 37-42, jan./fev. 2003.
- RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, E. U. C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. Cerâmica Industrial, 7, 3 (2002) 33.
- SANTOS, G.M. Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha, 2001, 113f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2001.
- SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia das argilas, v.1, 2. ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 408p.
- SOARES, J. M. D., TOMAZETTI, R. R. et al., Panorama sócio-econômico das indústrias de cerâmica vermelha da região central do estado do Rio Grande do Sul, Cerâmica Industrial, 9, 3 (2004) 43.
- TOMAZETTI, R. R. Análise da produção de cerâmica vermelha da região Central do Estado do Rio Grande do Sul. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.
- VIEIRA, C. M. F., et al, Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro, Cerâmica Industrial, v. 46, n.297, jan./mar. 2000.

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](#)