

Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas - UFPE

ADIÇÃO DE CALCÁRIO EM DUAS
MASSAS CERÂMICAS VERMELHAS EMPREGADAS
NA FABRICAÇÃO DE TIJOLOS

por

José Carlos da Silva Oliveira

Engenheiro de Minas

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEMinas/UFPE e outros.

RECIFE, 2008

**ADIÇÃO DE CALCÁRIO EM DUAS
MASSAS CERÂMICAS VERMELHAS EMPREGADAS
NA FABRICAÇÃO DE TIJOLOS**

**Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral–
PPGEMinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de**

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de concentração: Minerais e Rochas Industriais

por

José Carlos da Silva Oliveira

Engenheiro de Minas

2008

O48a

Oliveira, José Carlos da Silva.

Adição de Calcário em duas massas cerâmicas vermelhas empregadas na fabricação de Tijolos / José Carlos da Silva Oliveira. - Recife: O Autor, 2008.

85 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Engenharia Mineral, 2008.

Inclui Bibliografia.

1. Engenharia Mineral. 2.Cerâmica Vermelha. 3.Calcário. 4.Sinterização. 5.Tijolos - Fabricação I. Título.

UFPE

623.26

CDD (22. ed.)

BCTG/2008-036



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA
DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

JOSÉ CARLOS DA SILVA OLIVEIRA

**"ADIÇÃO DE CALCÁRIO EM DUAS MASSAS CERÂMICAS VERMELHAS
EMPREGADAS NA FABRICAÇÃO DE TIJOLOS"**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS E ROCHAS INDUSTRIAIS

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do primeiro, considera o candidato JOSÉ CARLOS DA SILVA OLIVEIRA aprovado.

Recife, 19 de fevereiro de 2008.



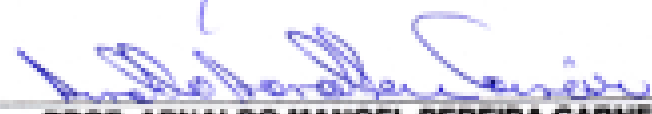
PROF. BELARMINO BARBOSA LIRA, Ph.D. (UFPB), Orientador



PROF. MANFRED OSWALD ERWIN SCHWARTZ, Ph.D. (UFPE), Co-orientador



PROF. LUIZ RENATO DE ARAÚJO PONTES, Ph.D. (UFPB)



PROF. ARNALDO MANOEL PEREIRA CARNEIRO, Ph.D. (UFPE)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, com quem nos momentos difíceis encontrava a tranquilidade necessária para continuar a luta.

A minha esposa Maria Luíza Luzia Villarino de Oliveira, pelo amor, paciência e compreensão, com extensão a minha mãe Maria Auxiliadora da Silva Oliveira, meus filhos Alexandre Antônio Villarino de Oliveira, Fernando Antônio Villarino de Oliveira e Luiz Antônio Felix Villarino de Oliveira.

Aos Professores Belarmino Barbosa Lira e Manfred Osvald Erwin Schwartz, respectivamente Orientador e Co-orientador, pelos valiosos ensinamentos, respeito, profissionalismo, disponibilidade, apoio, incentivo e amizade.

Aos Professores da Pós-Graduação em Engenharia Mineral e do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Pernambuco Carlos Magno Muniz e Silva, José Lins Rolim Filho, Robson Ribeiro Lima, Dorival de Carvalho Pinto, Júlio César de Souza, Pedro Luiz Guzzo, Áureo Octávio Del-Vecchio Machado, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Márcio Luiz de Siqueira Campos Barros, Felisbela Maria da Costa Oliveira, Eldemar de Albuquerque Menor e Leonardo José do Nascimento Guimarães, pela convivência e transmissão do conhecimento, contribuindo sobremaneira para o meu crescimento científico e intelectual.

Ao Prof. Cláudio de Castro pelo privilégio do convívio, amizade, apoio e incentivo em todas as etapas de minha vida acadêmica nesta Instituição.

As Professoras Lucila Ester Prado Borges e Carlinda Campelo Farias pela substancial contribuição nas análises de difração de raios X.

Ao Tecnólogo Marcelo Francisco Gomes, aos alunos do Curso de Graduação em Engenharia de Minas, Samuray J. Nascimento de Oliveira e João Lucas, que muito contribuíram com seu trabalho nas etapas de preparação de amostras para a realização dos ensaios de caracterização física, química e mineralógica.

Aos Diretores da empresa Cerâmica Irmãos Coutinho Ltda., Alexandre José Coutinho da Silva e Adeildo Coutinho da Silva, pelo fornecimento do material necessário a realização deste trabalho e, também, pela permissão de uma visita técnica ao empreendimento.

Ao Sr. Jairo Jones, da Cerâmica São Judas Tadeu Ltda., pela excelente receptividade e fornecimento do material necessário a realização desta pesquisa.

Aos Senhores Carlos Teixeira e Ricardo Teixeira, Diretores da Cerâmica Porto Seguro Produtos Cerâmicos Ltda., pelas informações prestadas e acesso a planta industrial.

Aos estudantes da Pós-Graduação Carlos A. Laranjeira da Rocha, Carlos Torres, Adriana Maurício P. da Silva, Oberdan J. de Santana, Achilles Dias, Sueli Andrade, Valdemir Cavalcanti, Roseanne A. M. Peixoto, Vanildo A. Mendes, Leila M. Baltar, Fabiano Martins da Silva, Flávia F. Bastos, Marcos César B. do Nascimento, Aerton Zamboni Maia, Jurandir P. L. Castro, Adelson G. do Prado, Ely Brasil de A. L. Cavalcanti e Nailton A. da G. Júnior pela amizade e troca de experiência nos momentos de estudo em conjunto.

A Voleide Barros Ferreira Gomes, Secretária do Curso de Pós-Graduação, Luciano José Bastos Coelho, Secretário do Departamento de Engenharia de Minas, e Edna Maria dos Santos Araújo pela ajuda extraordinária e incentivo.

Finalmente, ainda agradeço muito àquelas pessoas que não consegui citá-las neste trabalho por falha da memória.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades	14
1.2 Objetivos.....	17
1.3 Justificativas	18

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico dos tijolos	22
2.2 Argilas.....	23
2.3 Massa cerâmica.....	28
2.4 Calcário.....	30
2.5 Decomposição de carbonatos	31
2.6 Efeitos dos carbonatos em produtos cerâmicos	33

CAPÍTULO III – MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Materiais	50
3.2 Preparação das amostras.....	50
3.3 Metodologia	52
2.4 Caracterização das amostras	51

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tamanho das partículas	55
4.2 Plasticidade	57
4.3 Composição mineralógica.....	58

4.4 Composição química	60
4.5 Propriedades dos corpos-de-prova.....	63
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	
5.1 Conclusões finais.....	77
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	79
NOMENCLATURA	80
REFERÊNCIAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Localização dos municípios e principais vias de acesso	17
Figura 1.2 – Fluxograma do processo de fabricação de cerâmica vermelha	19
Figura 2.1 – Argila	23
Figura 2.2 – Micrografia do caulim da CADAM	25
Figura 2.3 – Densidade aparente após queima	39
Figura 2.4 – Absorção de água após queima	39
Figura 2.5 – Variação da EPU com o teor de calcita e temperatura	43
Figura 2.6 – Variação das fases com o teor de calcita (1.120°C)	44
Figura 2.7 – Seção transversal da peça contendo o defeito furo no esmalte	46
Figura 2.8 – Representação esquemática de uma partícula de calcário	47
Figura 3.1 – Fluxograma de preparação das massas cerâmicas	51
Figura 4.1 – Distribuição do tamanho das partículas das massas cerâmicas	56
Figura 4.2 – Distribuição do tamanho das partículas de calcário	56
Figura 4.3 – Índice de plasticidade das composições	58
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X da massa cerâmica (empresa 1)	59
Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da massa cerâmica (empresa 2)	59
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X do calcário comercial	60
Figura 4.7 – Falência estrutural das barras	63
Figura 4.8 – Falência estrutural dos tijolos	64
Figura 4.9 – Absorção de água (empresa 1)	67
Figura 4.10 – Absorção de água (empresa 2)	68
Figura 4.11 – Absorção de água (empresas 1 e 2)	68
Figura 4.12 – Porosidade aparente (empresa 1)	69

Figura 4.13 – Porosidade aparente (empresa 2)	70
Figura 4.14 – Porosidade aparente (empresas 1 e 2)	70
Figura 4.15 – Massa específica aparente (empresa 1)	71
Figura 4.16 – Massa específica aparente (empresa 2)	71
Figura 4.17 – Massa específica aparente (empresas 1 e 2)	72
Figura 4.18 – Tensão de ruptura a compressão (empresa 1)	72
Figura 4.19 – Tensão de ruptura a compressão (empresa 2)	74
Figura 4.20 – Tensão de ruptura a compressão (empresas 1 e 2)	75
Figura 4.21 – Efeito do calcário a 600°C (empresa 1)	75
Figura 4.22 – Efeito do calcário a 600°C (empresa 2)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Módulo de resistência a flexão (kgf/cm ²)	37
Tabela 2.2 – Massas cerâmicas estudadas	43
Tabela 3.1 – Composições estudadas (% peso)	53
Tabela 4.1 – Análise granulométrica das massas cerâmicas (% retida)	55
Tabela 4.2 – Análise granulométrica das massas cerâmicas (% retida acum.)	57
Tabela 4.3 – Plasticidade das matérias-primas e composições	58
Tabela 4.4 – Composição química das massas cerâmicas (% peso)	61
Tabela 4.5 – Composição química do calcário (% peso)	61
Tabela 4.6 – Composição química calculada das massas cerâmicas	62
Tabela 4.7 – Composição química de massas cerâmicas para telhas	63
Tabela 4.8 – Absorção de água (%)	65
Tabela 4.9 – Porosidade aparente (%)	65
Tabela 4.10 – Massa específica aparente (g/cm ³)	66
Tabela 4.11 – Tensão de ruptura a compressão (MPa)	66

RESUMO

A adição de calcário em duas massas cerâmicas vermelhas, empregadas na fabricação de tijolos, foi avaliada em relação as alterações produzidas nas suas propriedades tecnológicas com a mudança da temperatura. As composições foram preparadas com percentuais de calcário de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso e usadas na fabricação de corpos-de-prova por extrusão, para queima nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1.000°C. As matérias-primas foram caracterizadas por distribuição de tamanho, plasticidade, composição química e difração de raios X. As propriedades tecnológicas avaliadas foram: absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente, tensão de ruptura a compressão. Os resultados indicaram que a adição de calcário, nas duas massas cerâmicas vermelhas, contribuiu para reduzir o custo de energia térmica dos tijolos, melhorando ainda as suas propriedades tecnológicas. Provavelmente, isto foi devido ao efeito do óxido de cálcio (CaO), que tende a reagir com as partículas de quartzo e fases amorfas da massa cerâmica, provenientes da decomposição dos argilominerais (sílica e alumina), formando novas fases sólidas cristalinas cálcicas. Por outro lado, a caracterização indicou que as duas massas cerâmicas não têm potenciais para serem empregadas na produção de telhas, devido ao elevado conteúdo dos resíduos sólidos e a composição química inadequada.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, calcário, sinterização, tijolos.

ABSTRACT

The addition of limestone to two red ceramic masses, used in the production of bricks, was evaluated in relation to the alterations produced in their technological properties with the temperature change. The compositions were prepared with percentile of limestone of 0, 5, 10, 15 and 20% in weight and used in the specimens production by extrusion, to be burned in the temperatures of 600, 700, 800, 900 and 1.000°C. The raw materials were characterized by size distribution, plasticity, chemical composition and X rays diffraction. The appraised technological properties were: water absorption, apparent specific mass, apparent porosity, and rupture tension to compression. The results indicated that the limestone addition, in both red ceramic masses, contributed to reduce cost of the bricks thermal energy, improving their technological properties. Probably, this was due to the oxide of calcium (CaO), that tends to react with the particles of quartz and amorphous phases of the ceramic mass, coming from the decomposition of the clayen minerals (silica and alumina), forming new calcic crystalline solid phases. Besides, it was observed that the two ceramic masses don't have potentials to be used in the production of tiles, due to the high content of solid residues and the inadequate chemical composition.

Key words: red ceramic, limestone, sintering, bricks.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

A cerâmica é considerada uma arte milenar, que começou a ser desenvolvida a partir da descoberta do fogo. A palavra cerâmica vem do grego "kéramos", que significa "terra queimada" ou "argila queimada".

A história conta que o homem saiu das cavernas e se tornou um agricultor. Na época, ele necessitava não apenas de um abrigo, mas de recipientes para armazenar a água, os alimentos colhidos e as sementes para próxima safra. Os vasilhames tinham que ser resistentes e impermeáveis. Estas características foram encontradas nas argilas.

A cerâmica é uma atividade de produção de materiais inorgânicos, os quais são obtidos, em geral, mediante tratamento térmico a elevadas temperaturas. Uma das características dos materiais cerâmicos é que eles são muito resistentes ao tempo. Isto é comprovado pelos vestígios cerâmicos extraídos das escavações arqueológicas por todo o mundo.

A cerâmica produz os artefatos utilizando-se principalmente de substâncias minerais, destacando-se entre elas os argilominerais, que são encontrados nas argilas. A principal propriedade das argilas é tornar-se plástica quando umedecida com uma determinada quantidade de água, permitindo desta forma moldar peças. Depois da secagem, para retirar a maior parte da água, as peças formatadas são submetidas as altas temperaturas, para lhes conferir rigidez e resistência.

A cerâmica pode ser uma atividade artística ou industrial, sendo que no primeiro caso são produzidos os artefatos com valor estético e no segundo os produtos destinados substancialmente a engenharia. Hoje em dia, a indústria cerâmica já é capaz de fabricar produtos de alta tecnologia, como componentes de foguetes espaciais, graças a sua grande durabilidade.

Por ser uma atividade bastante ampla e diversificada, a cerâmica industrial é dividida em segmentos, sendo que os principais são: cerâmica vermelha, revestimento cerâmico, cerâmica branca, materiais refratários, vidro, cimento e cal,

isolantes térmicos, fritas e corante, abrasivos, cerâmica de alta tecnologia (eletro-eletrônica / magnética / nuclear / óptica / química, biocerâmica).

O segmento da cerâmica vermelha compreende aqueles produtos cerâmicos que são produzidos na coloração avermelhada, onde se insere a fabricação de tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos, agregados leves, os quais são largamente empregados na construção civil. A lajota, embora de cor vermelha, normalmente enquadra-se como revestimento cerâmico.

Os dados recentes divulgados pela Associação Nacional da Indústria Cerâmica - ANICER, no Anuário Brasileiro de Cerâmica - ABC (2006), mostram que, em 2005, o segmento da cerâmica vermelha brasileira era formado por aproximadamente 5.500 empresas, com faturamento anual em torno de R\$ 6,0 bilhões de reais (US\$ 2,5 bilhões), produção de 29,8 bilhões de peças, gerando cerca de 400 mil empregos diretos e 1,25 milhão de indiretos (Anuário Estatístico, 2007).

A cerâmica vermelha, como os demais empreendimentos industriais, tem grande importância para o desenvolvimento de uma região. Isto pode ser medido quando se instala um cenário de crise, onde se observa que os efeitos negativos propagam-se por toda a cadeia produtiva. No segmento da cerâmica vermelha poderíamos catalogar os seguintes reflexos: retração na oferta de empregos; menor demanda por transporte de cargas; queda na geração de impostos; desequilíbrio entre a oferta e a procura de produtos e; um menor volume de recursos financeiros circulando na economia.

Por outro lado, a solidez dos empreendimentos industriais é de fundamental importância para a população. No entanto, ela depende de muitos fatores, desde os de ordem tecnológica até mesmo os gerenciais. Na cadeia produtiva da cerâmica vermelha poderíamos relacionar os seguintes: localização e característica da matéria-prima; qualidade da gestão; modernização do parque industrial; adesão a programas de qualidade; implementação de laboratórios para o controle das matérias-primas e produtos; avaliação dos custos de produção; diversificação da produção e; investimentos em tecnologia e qualificação da mão-de-obra.

Atualmente, o segmento da cerâmica vermelha brasileira apresenta as características:

- (i) a mão-de-obra tem participação significativa na composição do custo de produção, constituindo-se assim num setor intensivo;
- (ii) apresenta deficiência de informações estatísticas e indicadores de desempenho, decorrentes do grande número de unidades produtivas e distribuídas por vários Estados;
- (iii) a maioria das unidades produtivas são de pequeno e médio porte, utilizando, em geral, tecnologias defasadas;
- (iv) são grandes consumidoras de energia térmica, o que onera bastante o custo de produção;
- (v) a lenha ainda continua sendo o principal combustível utilizado pelas indústrias, embora o gás natural venha aumentando a sua participação;
- (vi) é pequeno, porém crescente, o quantitativo de empresas que utiliza em seus processos produtivos tecnologias mais atuais, como sistemas semi-automáticos de carga e descarga e fornos túneis;
- (vii) as empresas estão localizadas nas proximidades das jazidas e centros consumidores, por causa da grande quantidade de matéria-prima processada e do baixo valor de seus produtos;
- (viii) a produtividade do segmento oleiro-cerâmico brasileiro é muita baixa (13-14 mil peças/operário/mês), especialmente quando se compara com os índices dos Países da Europa (200 mil peças/operário/mês);
- (ix) constitui-se num celeiro para o aproveitamento de resíduos sólidos industriais, prática que favorece concomitantemente a preservação das matérias-primas cerâmicas e o meio ambiente.

Portanto, estes elementos são indicativos de que o segmento da cerâmica vermelha brasileiro terá que enfrentar nos próximos anos vários desafios, principalmente aqueles de ordem tecnológica, para que possa melhorar a qualidade de seus produtos e reduzir os custos de produção.

1.2 Objetivos

Numa visita realizada, em meados de março de 2007, aos pólos cerâmicos dos municípios de Camaragibe e Paudalho, situados aproximadamente a 13,5 e 42,5 km da cidade do Recife, no Estado de Pernambuco, Brasil, foi observado que as indústrias locais são grandes produtoras de blocos cerâmicos de vedação, especialmente tijolos (Figura 1.1). De acordo com Cabral *et al.* 2005, Paudalho é um dos principais arranjos produtivos locais (APLs) mínero-cerâmico brasileiro.

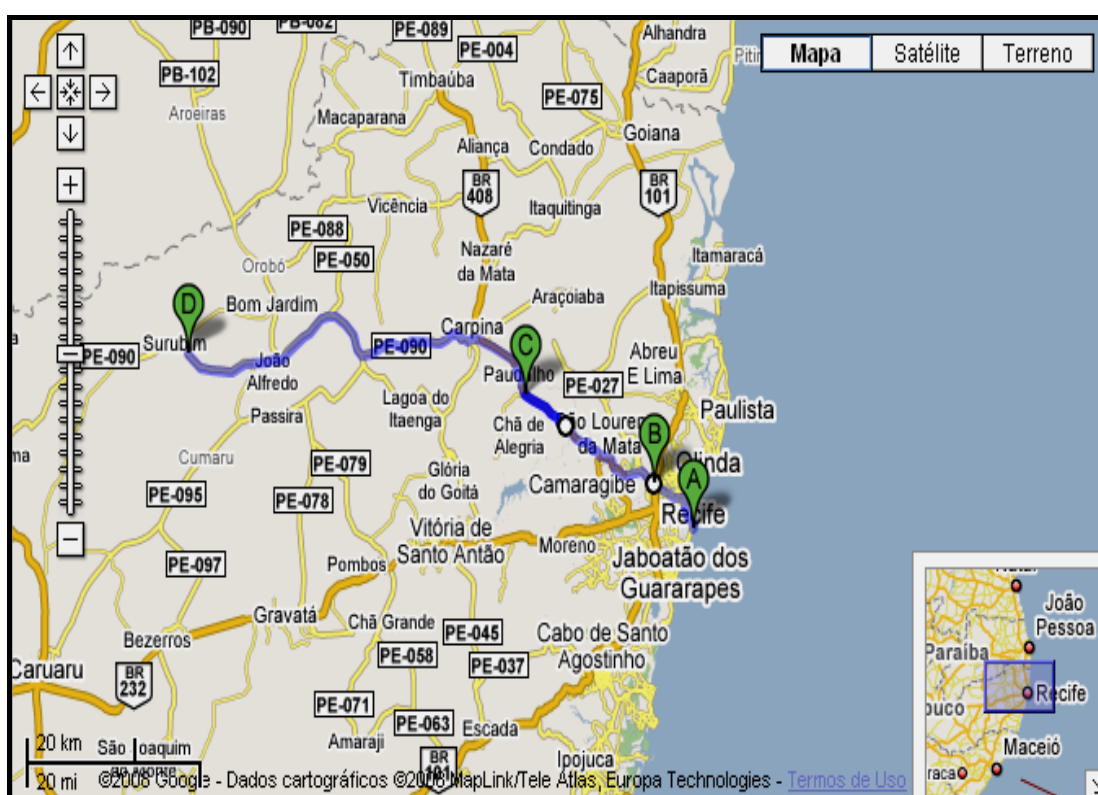


Figura 1.1 – Localização dos municípios e principais vias de acesso.

Fonte: <http://www.maps.google.com.br>

Considerando que a argila é a principal matéria-prima para a fabricação dos mais variados tipos de produtos cerâmicos, questionou-se:

- (i) porque a produção das indústrias cerâmicas dos municípios supramencionados está centralizada na fabricação de tijolos?

- (ii) será possível reduzir a temperatura de sinterização e o gasto com energia térmica na fabricação dos tijolos desses municípios, adicionando-se uma rocha calcária as suas massas cerâmicas?
- (iii) será que as propriedades tecnológicas dos tijolos produzidos com o calcário ainda ficariam dentro das normas em vigor (NBR 15.270-1)?

Em virtude dos três pressupostos acima referenciados, este trabalho teve os seguintes objetivos:

- (i) avaliar que fatores tecnológicos influenciam na vocação desses municípios em produzir somente tijolos em vez de telhas, dado que a diversificação da produção traria mais benefícios sócio-econômico para a região;
- (ii) avaliar se o calcário será capaz de reduzir a temperatura de sinterização e energia térmica de duas massas cerâmicas empregadas na fabricação de tijolos dos municípios de Camaragibe-PE e Paudalho-PE;
- (iii) avaliar se as propriedades tecnológicas dos tijolos produzidos com a adição de calcário ainda permanecem dentro das normas vigentes

1.3 Justificativas

A diversificação da produção, em qualquer segmento industrial, é sempre uma alternativa de interesse, pois proporciona novas oportunidades de negócios para o meio empresarial. Sendo assim, caso as argilas sirvam para a produção de telhas, os benefícios para população seriam inestimáveis, pois isto refletiria favoravelmente na cadeia produtiva e, conseqüentemente, no desenvolvimento da região, onde se situam os municípios de Camaragibe e Paudalho.

A fabricação de produtos no segmento da cerâmica vermelha envolve várias etapas. Entre outras destacam-se a pesquisa mineral, lavra das matérias-primas, sazonalidade, preparação da massa cerâmica, conformação das peças, secagem, queima, inspeção, estocagem e expedição dos produtos. A Figura 1.2 mostra um fluxograma para fabricação de produtos no segmento da cerâmica vermelha.

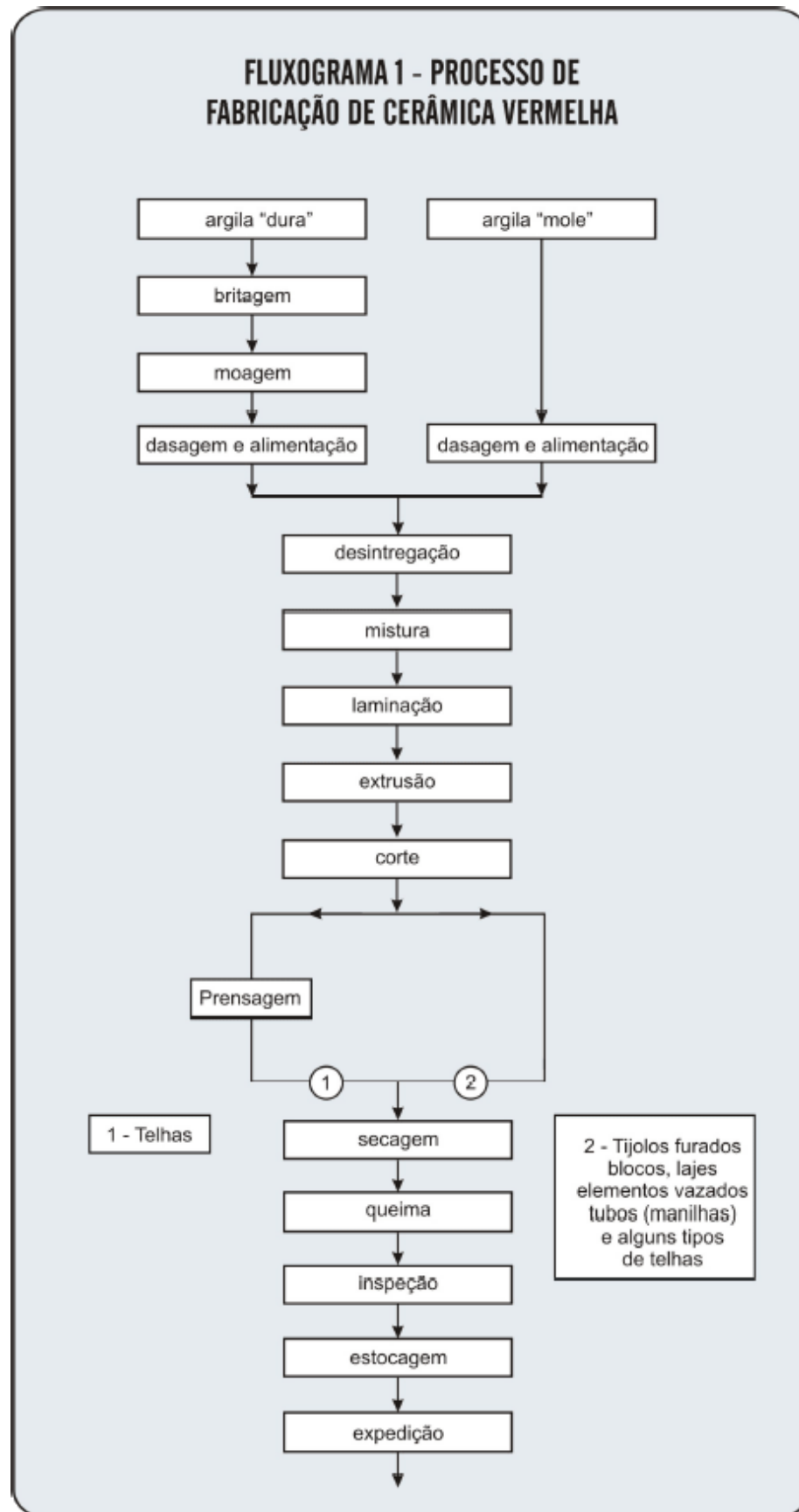


Figura 1.2 – Fluxograma do processo de fabricação de cerâmica vermelha.

Fonte: <http://www.abceram.org.br/asp/fg01.asp>

A queima é uma das fases do processamento (Figura 1.2). Ela caracteriza-se pela aplicação de uma certa quantidade de energia térmica, proveniente do uso de algum tipo de combustível e com a conseqüente liberação de gases para atmosfera. Esta etapa, segundo Souza (1989), costuma ser a mais onerosa na fabricação dos produtos cerâmicos.

A lenha é a principal matriz energética dos pólos cerâmicos de Camaragibe e Pauldalho, com o agravante de não se ter um programa local de reflorestamento, o que vem acelerando a desertificação da Região Nordeste do Brasil, já ameaçada pelo aumento do efeito estufa e posição geográfica desfavorável, devido a sua proximidade com a linha do equador.

Logo, uma redução na temperatura de sinterização, acompanhada por uma queda de consumo de energia térmica, através da adição de calcário a massa cerâmica, traria certamente as seguintes vantagens:

- (i) um arrefecimento da carga de poluentes (fuligem e gases tóxicos), lançados diariamente na atmosfera pela queima da lenha;
- (ii) uma desaceleração da desertificação da região, em decorrência do menor consumo de lenha, devido a inexistência de um programa de reflorestamento;
- (iii) as plantas industriais das empresas não precisariam passar por mudanças, pois o calcário seria apenas incorporado a massa cerâmica;
- (iv) uma redução no custo de produção dos tijolos, o que melhoraria a capacidade de investimentos das empresas;
- (v) uma diminuição da pressão sobre o aumento do custo de produção dos tijolos, uma vez que a fonte energética tende a ficar mais distante das indústrias, quando não se tem um programa de reflorestamento.

A principal desvantagem da introdução de um calcário numa massa cerâmica, como redutor da temperatura de queima e energia térmica, seria a liberação de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, pois este gás alimenta o efeito estufa. No entanto, este efeito pode ser combatido com um programa de reflorestamento, que ajudaria a captar parte do CO_2 e assim minimizar os impactos ambientais.

Em síntese, a expectativa é que este trabalho possa contribuir para o fortalecimento do segmento industrial da cerâmica vermelha dos pólos de Camaragibe e Paudalho, em Pernambuco, no tocante a diversificação da produção (fabricação de telhas), diminuição do custo de produção e melhoria da qualidade dos tijolos ali produzidos.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre o histórico dos tijolos, argilas, massas cerâmicas, calcários, decomposição de carbonatos e os efeitos dos carbonatos em produtos cerâmicos.

2.1 Histórico dos tijolos

O tijolo é considerado o mais antigo material de construção feito pelo homem. As construções milenares, por todo o mundo, mostram claramente a utilização dos tijolos em diferentes culturas. Isto comprova a sua aceitação e versatilidade pelos diferentes povos, ao longo do desenvolvimento da humanidade. Ao invés de se tornarem obsoletos, os tijolos ainda são largamente utilizados pelo homem, devido as suas propriedades físicas, térmicas, acústicas, mecânicas e facilidade de mão-de-obra. Os tijolos são fabricados pelas indústrias da cerâmica vermelha, que estão entre as mais tradicionais em todo o mundo (Tomazetti, 2003).

Os registros arqueológicos, de acordo com Resende (2001), indicam que os materiais de construção, como tijolos, telhas e blocos, surgiram provavelmente entre os anos 5.000 e 6.000 a.C.

Conforme Tomazetti (2003), o tijolo era o material de construção mais utilizado pelas civilizações mesopotâmicas, devido a abundância de argilas, escassez de madeira e rocha na região. Os mesopotâmios empregaram tijolos em construções como os jardins suspensos da Babilônia, o portão de Ishtar (feitos de tijolos coloridos) e a torre de Babel.

Os romanos tiveram grande importância na difusão dos tijolos pela Europa, pois possuíam uma boa técnica no trato das argilas. Contudo, muito de seus conhecimentos se perderam no obscurantismo da Idade Média (Resende, 2001).

As primeiras fábricas de tijolos, telhas e manilhas do Brasil, surgiram no século XVI nos Estados de Pernambuco, Bahia e Santa Catarina. Todavia, estas fábricas funcionavam por processos manuais e eram responsáveis pelo fornecimento desses produtos para diversas regiões do País (Tomazetti, 2003).

A atividade da cerâmica vermelha no Brasil deveu-se às mãos dos imigrantes italianos no início deste século, que vindos da Região do Vale do Pó, na Itália, eles instalaram as primeiras unidades produtivas nas áreas localizadas próximas às várzeas do Rio Tietê, mais precisamente nos bairros da Barra Funda e Água Branca, na cidade de São Paulo - SP (Azevedo,1964).

2.2 Argilas

A argila é a principal matéria-prima utilizada na fabricação de tijolos. O valor de uma argila, contida numa matéria-prima, baseia-se em sua plasticidade no estado úmido, dureza ao secar e rigidez ao ser queimada (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Argila.

Fonte: <http://www.arikah.net/enciclopedia-portuguese/argila>

Para Souza (1989), a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, diâmetro menor que 2 μm , que geralmente adquire certa plasticidade, quando

umedecido com água. As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas, formadas por um número restrito de minerais, conhecidos como argilominerais. Do ponto de vista químico, os argilominerais são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda um certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Além dos argilominerais, nas argilas há outros componentes como os minerais cristalinos e amorfos (não-cristalino). Os principais minerais cristalinos presentes nas argilas são quartzo, pirita, calcita, mica, pirita, hematita, ilmenita, feldspatos e dolomita. Entre os principais componentes não-cristalinos encontrados nas argilas estão os ácidos silícicos, alofano e matéria orgânica. Todos estes constituintes são capazes de alterar as propriedades das argilas como a cor, resistência mecânica, plasticidade e retração linear.

Para Coelho *et al.* 2007, é conveniente apresentar preliminarmente algumas definições fundamentais para que se torne mais precisa a descrição das características estruturais das argilas, notadamente as argilas especiais. Neste sentido, mineral é um composto químico inorgânico cristalino resultante de um processo geológico e a rocha é um agregado de um ou mais minerais. Segundo o IMA - "International Mineralogical Association", o nome de um mineral deveria terminar em "ita" e o de uma rocha em "ito", mantidos os nomes tradicionais anteriores a esta nomenclatura. É usual, especialmente por leigos e profissionais da indústria, chamar a rocha pelo nome do mineral. Um exemplo é o nome talco (mineral), cujo termo é empregado também para designar a rocha rica no mineral talco, quando neste caso o nome correto seria talcito (nunca usado) ou ainda se poderia usar a expressão "rocha talcítica", melhor alternativa, que também não é utilizada. Infelizmente, o mesmo ocorre com as argilas: o termo caulinita (mineral) é usado em lugar de caulim (rocha); esmectita e montmorilonita (minerais) em lugar de bentonita (rocha).

Desta forma, para Coelho *et al.* 2007, a argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Tanto as diferentes argilas (rochas) como também cada uma das quatro dezenas de argilominerais (minerais) presentes nas argilas têm nomes específicos. Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma

hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes; a partir da combinação destas estruturas formam-se os diferentes tipos de argilominerais. A maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 μm . Os argilominerais são muitas vezes chamados "silicatos em camadas" ("layer silicates") e "filossilicatos". Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; esta faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila (rocha) e argilomineral (mineral) referem-se a materiais encontrados na natureza. Existem cerca de 40 (quarenta) tipos de argilominerais. Devido às dimensões micro ou nanométricas, os microcristais da maioria dos argilominerais só podem ser visualizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), porém alguns podem também ser observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e força atômica (MFA). A Figura 2.2 mostra a micrografia do caulim da empresa CADAM - Caulim da Amazônia Ltda., obtida por MET, onde se observa a estrutura em camada do argilomineral caulinita.

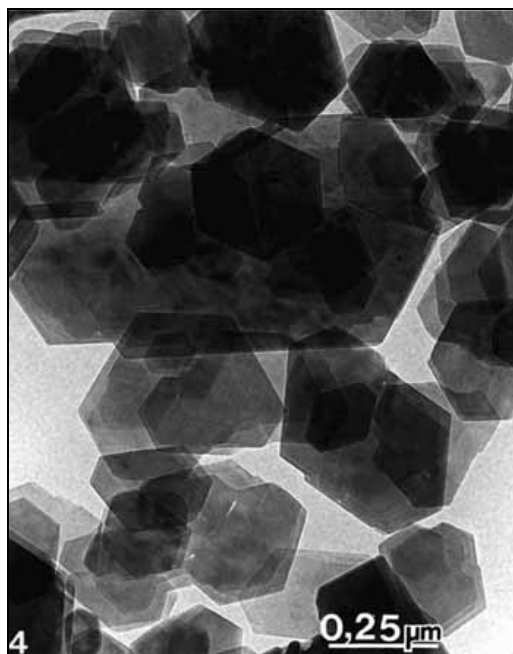


Figura 2.2 – Micrografia do caulim da CADAM.

Fonte: Wilson *et al.* 1998

De acordo com Cabral *et al.* 2005, o termo argila, *lato senso*, é empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas

de poucos micrômetros, que apresenta comportamento plástico quando adicionada uma certa quantidade de água. Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2 μm ou 4 μm , segundo as escalas Attemberg e Wentworth, respectivamente.

O termo argila, para Meira (2001), permite vários conceitos, subjetivos e interpretativos, tornando-o, de certa forma, indefinível e com vários sentidos. Os vários conceitos de argilas são função da formação profissional, quer pela sua gênese, suas propriedades e aplicações. De fato, para um ceramista a argila é um material natural que quando misturado a água se converte numa massa plástica, para um sedimentologista representa um termo granulométrico em que dominam as partículas com diâmetro equivalente inferior a 2 μm , para um petrologista é uma rocha, para um mineralogista é um mineral ou mistura de minerais argilosos que apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina e para um leigo é um barro.

As argilas, de acordo com Cabral *et al.* 2005, são constituídas predominantemente de argilominerais, sendo que seus tipos mais comuns são formados de folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor frequência, de magnésio e/ou ferro. Constituem unidades estruturadas na proporção 1:1 (TO) ou 2:1 (TOT).

Os argilominerais, segundo Coelho *et al.* 2007, podem ser classificados pelo tipo de estrutura. Nas estruturas do tipo 1:1 (duas camadas) estão os grupos: da caulinita; das serpentinas e; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas do tipo 2:1 (três camadas) estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorskita (atapulgita) – sepiolita. As quatro dezenas de argilominerais existentes distribuem-se por estes dois tipos de estruturas.

As argilas são classificadas, de acordo com Coelho *et al.* 2007, em duas categorias, denominadas de argilas industriais e argilas especiais. As argilas industriais, assim designadas pelo "U.S. Bureau of Mines", são aquelas utilizadas em grande escala pelas indústrias de processamento químico, como: caulim; "ball clay" (argila plástica para cerâmica branca); argila refratária; bentonita; terra fuller; argila para fins de construção civil (cerâmica vermelha); vermiculita; talco; pirofilita; amianto ou asbesto. As argilas especiais, assim designadas pela revista inglesa "Industrial Minerals", são aquelas que se distinguem das argilas industriais por

serem comercialmente raras, ocorrerem em quantidades grandes em localidades restritas, por serem produtos industriais modificados quimicamente e, por isso, possuírem elevado valor agregado. A maior parte das argilas especiais foi desenvolvida comercialmente para produtos novos ou incomuns, ou para aplicações específicas. Esses desenvolvimentos foram baseados nas características especiais da composição química e da estrutura cristalina de alguns argilominerais.

As argilas também se classificam, de acordo com o modo de formação em: quaternárias e de bacias sedimentares.

As argilas quaternárias se formam em locais propício ao seu acúmulo, podendo serem encontradas em planícies aluvionares (regiões interiores) ou costeiras (regiões litorâneas). Estes locais constituem zonas saturadas em água, ou sujeita a inundações periódicas, onde, com as camadas argilosas, comumente acumula-se matéria orgânica, componente que exerce influência no comportamento tecnológico do material. As argilas quaternárias caracterizam-se pela elevada umidade e alta plasticidade, o que lhes propicia boa trabalhabilidade para os processos cerâmicos de conformação plástica, a exemplo dos produtos extrudados, tais como tijolos e telhas, até mesmo para a produção artesanal (olarias). Nesses ambientes, as argilas mais puras constituem bolsões e lentes, estão associadas a argilas arenosas, menos plástica, que podem ser misturadas as primeiras para a manufatura de diversas peças. A fração arenosa das argilas é geralmente representada pelo quartzo, podendo conter outros minerais como feldspato e mica. As argilas aluvionares brasileiras constituem-se de caulinitas, formam depósitos lenticulares, com espessuras de porte métrico e distribuição em áreas que podem variar de poucos hectares até quilômetros quadrados. Nas planícies costeiras, junto a zonas deltáicas e estuarinas, ocorrem também depósitos importantes de argilas caulínicas, geralmente de espessura delgadas, como é o caso da região de Campos dos Goytacazes, no Estado do Rio de Janeiro (Cabral *et al.* 2005).

As argilas de bacias sedimentares são aquelas relacionadas com as unidades geológicas antigas. As principais bacias sedimentares brasileiras são as das eras Paleozóica e Mesozóica. Estas bacias constituíram grandes áreas, onde acumularam sedimentos durante longos períodos. Com a evolução geológica, estes sedimentos sofreram um processo de litificação, transformando-se em rochas compactas. As rochas de interesse econômico nas bacias sedimentares são

principalmente os folhelhos, argilitos, siltitos, que no jargão cerâmico são denominadas genericamente de “taguá”. Quanto ao aspecto químico-mineralógico, os taguás contém, predominantemente, os argilominerais do grupo da illita. Este mineral é rico em óxido de potássio, que confere baixo ponto de fusão, característica marcante dessas rochas. O taguá apresenta ainda alto teor de material ferruginoso, que auxilia no processo de sinterização e proporciona cores de queima avermelhada. A caulinita ocorre de forma secundária, concentrando-se nos mantos de alteração mais evoluídos. Os depósitos de argilas de bacias sedimentares são de grande dimensão, formando pacotes contínuos e homogêneos, que podem atingir espessuras de algumas dezenas de metros (Cabral *et al.* 2005).

2.3 Massa cerâmica

Uma massa cerâmica é uma mistura de substâncias destinadas a fabricação de produtos cerâmicos, onde em geral a argila está presente.

As indústrias cerâmicas possuem uma massa cerâmica para cada tipo de produto fabricado. Isto indica que as matérias-primas deverão ser misturadas em proporções determinadas antes de serem processadas. Uma massa cerâmica de qualidade é aquela que resulta num produto de características desejadas e com baixo custo de produção (Pracidelli & Melchiades, 1997).

Para Teixeira *et al.* 2001, a plasticidade e granulometria de uma massa cerâmica são importantes parâmetros no processo de produção de tijolos e telhas. Estas duas características, junto com a composição mineralógica, definirão a qualidade e as propriedades (cor, resistência mecânica, absorção de água, trincas, mudanças nas dimensões durante a secagem e queima, etc.) do produto final. Na indústria cerâmica vermelha brasileira é comum misturar-se dois ou mais tipos de "barro" para se obter a massa cerâmica com a granulometria e plasticidade desejada.

A formulação de massas para fabricação de produtos cerâmicos, de acordo com Zauberas *et al.* 2004, é uma etapa de pesquisa associada a muitos teste em escala de laboratório e posteriormente em escala semi-industrial, até o desenvolvimento de uma massa adequada para produção industrial.

O planejamento de experimentos com misturas e o uso de metodologia de superfícies de respostas possibilitam o cálculo de modelos de regressão que descrevem, em função das proporções das matérias-primas e mesmas condições de processamento, as várias propriedades de corpos cerâmicos a seco (resistência mecânica e densidade aparente) e após a queima (resistência mecânica, densidade aparente, coeficiente de dilatação térmica linear, retração linear e absorção de água). Esta técnica pode ser usada para selecionar as melhores combinações de três matérias-primas para produzir um corpo cerâmico com propriedades específicas (Correia *et al.* 2005).

Segundo Pracidelli & Melchiades (1997), para cada produto há uma distribuição granulométrica que parece ser a mais adequada e que uma massa cerâmica não pode ser formada somente com argilas plásticas, dada a grande dificuldade de eliminar a água durante o processamento. A solução deste problema é fazer uma composição com grãos finos, médios e grossos, usando-se o diagrama ternário de Winkler. A presença de materiais não-plásticos (calcário, areia, etc.) nas massas utilizadas para a fabricação dos diversos produtos da cerâmica vermelha altera o comportamento das mesmas durante o processamento e, por consequência, as características do produto final.

O delineamento ou planejamento de experimentos com mistura é uma técnica estatística que foi desenvolvida para o estudo de matérias-primas, na qual é possível a alteração isolada do teor de uma única matéria-prima. Ela fornece como resposta equações que descrevem a variação das propriedades em função dos teores das matérias-primas, permitindo que sejam estimadas as propriedades de interesse de formulações não ensaiadas (Zauberas, 2004).

Para Gomes (1988), a argila adequada para cerâmica vermelha é aquela que contém grandes quantidades de areia e silte. O teor da fração argilosa pode ser baixo, o suficiente apenas para desenvolver a plasticidade da massa cerâmica. A cor pode ser variada como preto, castanho, cinzento, amarelo ou verde. A argila deve ser queimada em temperatura não superior a 950°C, em atmosfera oxidante. Se a argila for calcária, a cor vermelha devido ao ferro é atenuada, resultando num produto cerâmico acastanhado.

De acordo com Dutra *et al.* 2006, a caracterização passa a ser uma ferramenta importante para indicar as potencialidades industriais para as argilas, por causa da sua íntima relação com os produtos acabados.

A caracterização de uma mistura de argilas, que constituem o capeamento de uma jazida de gipsita na região de Araripina-PE, foi a ferramenta utilizada por Schwartz *et al.* 2004 para mostrar a matéria-prima tem potencial para a fabricação de tijolos maciços, blocos de vedação e telhas. A caracterização foi feita por fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica (ATG), índices de Attemberg e análise granulométrica. O resultado de que a matéria-prima serve para fabricação de diversos produtos da cerâmica vermelha foi confirmada determinando-se a resistência à flexão (3 pontos), resistência à compressão, retração linear, absorção de água, porosidade e massa específica aparente.

Segundo Correia *et al.* 2005, muitos métodos já foram propostos para se formular adequadamente uma massa cerâmica. Nos vários casos relatados, estas técnicas representaram um aumento na eficiência e confiabilidade nos resultados obtidos, requerendo menos tempo, recursos humanos e materiais, contribuindo desta forma para diminuir o custo da pesquisa e desenvolvimento.

Uma massa cerâmica é quase sempre uma mistura de argilas com à incorporação de outras substâncias para melhorar a qualidade dos produtos cerâmicos. Há uma grande variedade de substâncias que podem ser adicionadas às massas cerâmicas, sendo que aqui citamos algumas delas, como os feldspatos, granitos, filitos (Fonseca *et al.* 1999), os polímeros (Assis *et al.* 2005), a vermiculita (Schwartz *et al.* 2005), entre outras.

Segundo Beltrán *et al.* 1988, a composição inicial é sempre um parâmetro de muita importância na formulação das matérias-primas cerâmicas.

2.4 Calcário

O calcário é uma rocha predominantemente formada por carbonato de cálcio, sendo que ele pode aparecer na forma de calcita ou aragonita, este último mineral subsidiariamente. Na crosta terrestre praticamente inexistem calcários

compostos unicamente por carbonato de cálcio, uma vez que, com frequência, há substituição do cálcio por outros cátions (Holanda *et al.* 1987).

Os calcários, conforme sua origem, são classificados em metamórficos e sedimentares. Os minerais mais frequentemente encontrados nos calcários metamórficos, que foi o tipo utilizado neste trabalho, são os seguintes: dolomita, silicatos de cálcio (actinolita/tremolita, diopsídio, epidoto), grafite e mica. Nos calcários sedimentares é comum a presença de minerais tais como: dolomita, quartzo, micas e argilminerais (Holanda *et al.* 1987).

A presença destas impurezas, nos dois tipos de calcários, foi o que motivou a maioria das classificações das rochas calcárias. Assim, segundo Holanda *et al.* 1987, Pettijohn subdividiu os calcários em cinco classes, de acordo com o teor de óxido de magnésio no calcário, conforme a saber: a) calcário calcítico (0,0 a 1,1% MgO); b) calcário magnesiano (1,1 a 2,1% MgO); c) calcário dolomítico (2,1 a 10,8% MgO); d) dolomito calcítico (10,8 a 19,5% MgO) e; e) dolomito (19,5 a 21,7% MgO).

Para Klein (2002), o calcário é uma rocha composta basicamente pelo mineral calcita, cuja fórmula química teórica é CaCO_3 , carbonato de cálcio. No entanto, na prática, a calcita apresenta uma estrutura cristalina e composição química ligeiramente diferente da teórica, uma vez que o cálcio é substituído em soluções sólidas por cátions de ferro, zinco, manganês, estrôncio e, principalmente, magnésio. Em relação ao cristal ideal de calcita (CaCO_3), cada uma destas diferenças influenciam nas propriedades do calcário e sua decomposição.

Ainda de acordo com Klein (2002), na natureza são encontrados mais do que 200 espécies diferentes de minerais portadores de carbonatos, entre os quais destacam-se a siderita, aragonita, azurita, rodocrosita, malaquita, cerussita, estroncianita. Todavia, os minerais carbonatados mais comumente presentes nas argilas são: calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e magnesita (MgCO_3).

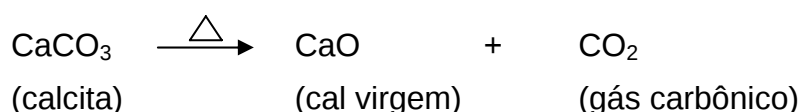
2.5 Decomposição de carbonatos

A decomposição de um carbonato de cálcio (calcário) normalmente se situa num intervalo de temperatura compreendido entre 800 e 900°C. No entanto, a temperatura em que se inicia e finaliza a decomposição de um calcário natural

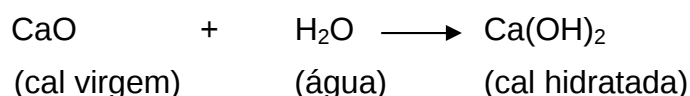
depende do tipo de cátion que substitui o cálcio presente na calcita, dos minerais associados presentes no calcário e da composição das argilas. Segundo Melchiades *et al.* (2001), somente experimentalmente seria possível determinar o intervalo da temperatura de decomposição de um calcário.

A dolomita, cuja composição química é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, é o mineral mais comumente associado ao calcário. Nesta condição, a decomposição do calcário seria iniciada ao redor da temperatura de 770°C , com a liberação do CO_2 ligado ao óxido de magnésio. Finalizaria a cerca de 870°C , com a liberação do CO_2 vinculado ao óxido de cálcio. O intervalo de decomposição da dolomita depende dos mesmos fatores apontados para calcita (Melchiades *et al.* 2001).

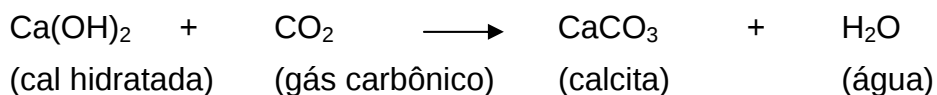
Os produtos resultantes da decomposição de um calcário são CaO (cal virgem) e CO_2 (gás carbônico ou dióxido de carbono). Segundo Kingery *et al.* 1976, a reação de decomposição do calcário é fortemente endotérmica, absorvendo cerca de 44,3 kcal/mol de calor. A reação é a seguinte:



A cal virgem (CaO) é muito instável, mesmo na temperatura ambiente. Na presença de água, seja na forma líquida ou vapor, ela sofre hidratação, resultando na formação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal hidratada), mediante a seguinte reação exotérmica:



Há ainda a possibilidade de ocorrer a recombinação da cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com o gás carbônico (CO_2) presente na atmosfera. Esta reação promove a formação de cristais de carbonato (CaCO_3), dando origem ao processo denominado de carbonatação, obtendo-se um produto com características aglomerantes, que no passado era muito usado na formulação das argamassas para assentamento de tijolos e rebocos. A reação química é a seguinte:



2.6 Efeitos dos carbonatos em produtos cerâmicos

Segundo Zandonadi & Ioshimoto (1991), os carbonatos, adicionados e/ou presentes na própria matéria-prima, podem causar muitos danos as peças cerâmicas, quando os óxidos de cálcio (CaO) e/ou magnésio (MgO), procedentes da sua decomposição, ficam livres após finalizada a sua queima, produzindo fragmentos ou lascamentos nas superfícies das peças e até mesmo a ruptura dos produtos, dependendo de sua concentração.

De acordo com Junge & Hauck (1997), a rocha calcária é utilizada para realçar a cor do tijolo acabado. No entanto, este procedimento traz inúmeros problemas originados pelo uso deste aditivo. Durante o processo de pré-aquecimento da composição argila e rocha calcária, o gás carbônico se desprende do carbonato a uma temperatura em torno de 800°C. A uma temperatura superior a 900°C ocorre a formação de silicatos de cálcio. Esses compostos aumentam a resistência mecânica, permitindo reduzir a temperatura de sinterização.

Para Sousa & Holanda (2006), os óxidos alcalinos terrosos (CaO + MgO) têm a grande vantagem de promover as reações químicas com o quartzo, feldspatos e fases amorfas decorrentes da decomposição dos argilominerais, resultando na formação de substâncias tipos silicatos e aluminosilicatos, os quais conferem melhorias as peças cerâmicas.

Em geral, de acordo com Zandonadi & Ioshimoto (1991), a presença de carbonatos reduz a plasticidade, massa específica aparente, contração de secagem e queima, aumenta a porosidade e absorção de água das peças, neutraliza os óxidos e hidróxidos de ferro alterando a cor dos produtos da cerâmica vermelha, tornando-as amarelada ou marron amarelada.

Incorporando resíduos de mármore e granito em massas argilosas, provenientes das indústrias de rochas ornamentais do Estado do Rio Grande do Norte, com percentuais de 10, 20, 30, 40 e 50% em peso, Silva *et al.* 2005 observaram que não houve comprometimento das propriedades dos corpos-de-

prova sinterizados entre as temperaturas de 950 e 1.150°C. A absorção de água (AA) aumentou com a concentração dos resíduos e diminuiu com a elevação da temperatura. A tensão de ruptura a flexão (TRF) foi máxima para um teor em torno de 30% de resíduos em todas as temperaturas. O teor de ferro presente na argila e resíduos, 11,66 e 3,56% de Fe_2O_3 , respectivamente, não teve papel fundente, pois isto somente ocorre em altas temperaturas, acima de 1.150°C. A matéria-prima argilosa apresentou um teor de 1,37% de CaO e 5,19% para os demais óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO} = 1,63+0,77+2,79 = 5,19\%$). Os resíduos de mármore e granito eram constituídos predominantemente por sílica e alumínio, mas apresentava teores elevados de CaO (19,92%) e demais óxidos fundentes igual a 11,39% ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO} = 4,32+3,58+3,49 = 11,39\%$).

Segundo Silva *et al.* 2005, todos esses óxidos tiveram influência marcante durante a queima, pois promoveram a formação da fase líquida, o que favoreceu a sinterização e densificação das peças. O CaO das argilas era proveniente da calcita. O CaO do granito era da calcita e dolomita, sendo que uma pequena parcela era contribuição da anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). A análise térmica diferencial (ATD) dos corpos-de-prova apresentou dois picos endotérmicos a 43,4 e 769,1°C, o primeiro relativo a perda de água livre e o segundo a decomposição de carbonatos. Um pico exotérmico foi observado a 828,8°C, sendo este atribuído a formação de novas fases cristalinas (silicatos), após a decomposição da calcita e dolomita. O comportamento dilatométrico dos resíduos das rochas ornamentais mostrou uma forte contração a cerca de 800°C, comprovando a formação de fase líquida devido a presença dos óxidos alcalinos. Enquanto isto, uma forte expansão dilatométrica foi observada a 900°C, aproximadamente, confirmando assim a formação de novas fases cristalina, devido a reação do CaO resultante da decomposição dos carbonatos que reagiu com os outros óxidos presentes formando mais anortita.

De acordo com Thomas & Peer (2001), este comportamento expansivo forte é apenas observado nos resíduos de granito e mármore com uma elevada concentração de CaO.

Moreira *et al.* 2005, utilizando o resíduo da rocha ornamental do Noroeste Fluminense-RJ em cerâmica vermelha, com percentuais de 5, 10, 15, 20% em peso, observaram que os corpos cerâmicos sinterizados entre 850 e 1.150°C apresentavam propriedades promissoras para serem utilizados na fabricação de

tijolos e telhas, dependendo da temperatura de queima. A massa cerâmica e o resíduo apresentavam um teor de 0,22 e 2,33% CaO, respectivamente, sendo observado que este conteúdo de CaO do resíduo era proveniente da calcita. Acima de 950°C verificou-se que a retração linear aumentou significativamente para todas as amostras, independentemente da quantidade de resíduo incorporado. Este comportamento foi associado à formação de grande quantidade de fase líquida, bem como a recristalização de fases cerâmicas de alta temperatura. Isto foi confirmado também pelos resultados da difração de raios X, com a formação de mulita primária e γ -Al₂O₃. Houve um aumento da massa específica aparente (MEA), diminuição da absorção de água (AA) e aumento da tensão de ruptura a flexão (TRF) com o aumento da temperatura de queima, tendo os autores concluído que o comportamento destes três parâmetros estava associado a sinterização das massas cerâmicas.

Um aspecto interessante foi observado nos resultados obtidos acima por Silva *et al.* 2005 e Moreira *et al.* 2005. No primeiro trabalho houve a formação de uma fase líquida a partir de 800°C, para um elevado teor de CaO. No segundo trabalho a sinterização iniciou-se por volta da temperatura de 950°C, para um teor bem menor de CaO. Isto sugere que o CaO, dependendo de sua concentração, parece atuar como um catalizador, acelerando as reações químicas que promovem a formação das fases cálcicas.

A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de queima. Dependendo da viscosidade, a fase líquida tende a preencher os espaços vazios do corpos cerâmicos, eliminando desta forma a porosidade. Os elementos químicos considerados mais eficientes para promover a formação da fase líquida são os óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO). Todavia, a viscosidade da fase líquida depende sobretudo da proporção dos óxidos formadores do vidro (SiO₂ e Al₂O₃) e dos modificadores (K₂O e Na₂O). O K₂O forma eutético em temperaturas mais baixas, enquanto o Na₂O contribui para as menores viscosidades. Durante o resfriamento do corpo cerâmico, devido a elevada taxa de resfriamento, a fase líquida não consegue cristalizar, formando um esqueleto vítreo em torno das partículas que não se modificam durante a queima, como o quartzo (Riella *et al.* 2002).

A granulometria dos carbonatos, adicionados e/ou presentes, foi destacada por Souza *et al.* 2002. Segundo o mesmo, a distribuição dos tamanhos dos carbonatos tendem a melhorar a qualidade dos produtos cerâmicos, aumentando a fase cristalina em detrimento da fase vítrea, especialmente quando se encontram homogeneamente disseminado na massa cerâmica. Este procedimento favorece as reações químicas entre os óxidos resultantes da decomposição dos carbonatos e os componentes da massa cerâmica.

Um estudo realizado por Bittencourt *et al.* 2002, para avaliar a influência da variação da distribuição do tamanho das partículas de carbonatos e o tratamento térmico, permitiu identificar os parâmetros que mais repercutiram nas propriedades tecnológicas de um revestimento cerâmico.

Para tanto, Bittencourt *et al.* 2002 partiram de uma massa cerâmica, denominada de formulação “D”, que foi estabelecida por meio de um diagrama triaxial e programação linear. Desta forma, o percentual mássico das matérias-primas obtido foi o seguinte : argila 1 – 19%; argila 2 – 26%; argila 3 – 24,9%; talco – 3,9%; filito – 11,0%; anortosito – 6,3% e; calcário – 8,9%. A análise química da formulação “D” revelou um teor de 4,82% CaO. Assim, elaborou-se três moagens com ciclos de 50 min da formulação “D” sem o calcário. O calcário foi moído separadamente com ciclos de moagens de 60, 105 e 225 min, tendo os ensaios tecnológicos de distribuição granulométrica sido feitos a laser, tendo-se determinado os tamanhos médios das partículas, como sendo 9,07, 6,56 e 4,95 μm , respectivamente. Nas três formulações “D” os calcários moídos foram adicionados separadamente, com o mesmo percentual de 8,9% em peso, variando-se portanto apenas sua distribuição granulométrica. Os corpos-de-prova, com o calcário em três granulometrias distintas, foram submetidos a três tratamentos térmicos distintos, com ciclos de 35, 39 e 50 minutos e temperaturas máxima de queima de 1.105, 1.150 e 1.145°C.

As conclusões tiradas por Bittencourt *et al.* 2002 foram as seguintes: a) o módulo de resistência a flexão foi fortemente influenciado pela temperatura máxima de queima e distribuição granulométrica do calcário, tendo os melhores resultados sido alcançados no ciclo de queima de 39 min, na temperatura de 1.150°C e tamanho médio de 6,56 μm , conforme mostra a Tabela 2.1; b) a expansão por umidade - EPU de todas as formulações ficaram dentro da norma ISO 13.006, que

estabelece um máximo de 0,6% ou 0,6 mm/m. A expansão por unidade - EPU resulta no aumento das peças cerâmicas quando em contato com a água, tanto na forma de vapor quanto líquida.

Tabela 2.1 – Módulo de resistência a flexão (kgf/cm²).

Curva de queima		Tamanho médio da partícula (µm)		
Ciclo (min)	Temperatura (°C)	9,07	6,56	4,95
35	1.105	57,4	65,0	69,4
39	1.150	71,3	81,4	76,1
50	1.145	64,8	74,6	74,1

Fonte: Bittencourt *et al.* 2002.

No trabalho de Bittencourt *et al.* 2002 ficou evidenciado a necessidade compatibilizar a granulometria do calcário com o grau de empacotamento das partículas, pois uma maior aproximação delas (partículas) favorece as reações químicas do CaO na peça cerâmica. Portanto, as menores granulometrias nem sempre correspondem as melhores condições para promover com maior eficácia as reações químicas necessárias a sinterização.

No caso da adição de carbonatos, a granulometria é um parâmetro que pode ser perfeitamente controlado. No entanto, é conveniente ressaltar que as operações de aquisição e redução de tamanho do calcário resultariam em custos adicionais para o processo cerâmico.

A indústria cerâmica de porcelanatos vem gerando uma elevada quantidade de resíduo durante o processo de polimento de seus produtos. O objetivo do polimento é retirar riscos, nivelar e dar brilho a superfície do produto final. O resíduo ao ser descartado em aterros eleva os custos de produção e ameaça o meio ambiente. O custo de produção origina-se pela necessidade do gerenciamento e descarte adequado do resíduo. No caso de um manejo inadequado, o resíduo poderá trazer problemas ambientais e efeitos danosos a saúde humana, pela contaminação do ar e água. Estes fatos ensejaram Marques *et al.* 2007 a realizarem um estudo de caracterização e viabilidade de incorporação do resíduo na massa cerâmica (MC) da própria indústria produtora de porcelanatos.

O resíduo do polimento foi então caracterizado determinando-se a composição química, mineralógica e distribuição dos tamanhos das partículas. O resíduo foi incorporado a massa cerâmica (MC) da própria indústria de porcelanatos, sendo preparadas formulações designadas pelas siglas R1, R2, e R3, conforme a adição de 1, 3 e 5% em peso. Uma elevada taxa de 33 a 40°C/min foi adotada para promover um ciclo de queima rápido, para um patamar de 5 min, de tal forma a não ultrapassar o tempo de 35 minutos. Após a queima foram determinadas a absorção de água e densidade aparente dos corpos-de-prova.

O resíduo é constituído por uma mistura de material cerâmico e abrasivo. O primeiro é oriundo do porcelanato e o segundo é resultante do processo de polimento. A composição química do resíduo selecionado para os ensaios revelou um alto teor MgO (10,00%), ausência de CaO, pequeno conteúdo de óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) e de ferro, iguais a 0,71 e 0,80%, respectivamente, além de SiO_2 (55,16%) e a Al_2O_3 (18,75%). As fases cristalinas identificadas por difração de raios X foram mulita, quartzo, carbetto de silício (SiC) e periclase (MgO). A sílica é proveniente do porcelanato e abrasivo, a alumina advém do porcelanato, enquanto o óxido de magnésio está associado ao cimento presente no abrasivo.

Marques *et al.* 2007, com o auxílio da Figura 2.3, concluíram que: a) a densidade aparente dos corpos decresceram com o aumento da temperatura de queima; b) o aumento na quantidade de resíduo propiciou a obtenção de corpos-de-prova com menor densidade.

Além disso, Marques *et al.* 2007, de conformidade com a Figura 2.4, observaram que, após a queima a 1.150°C, os corpos-de-prova da composição R5 apresentavam absorção inferior a 0,5% (valor máximo permitido pela norma), caracterizando-se como porcelanatos, enquanto que a massa cerâmica (MC) exibia uma absorção superior a 2%. Na composição R3 a absorção de água inferior a 0,5% foi alcançada na temperatura de 1.175°C. Estes resultados evidenciam que há dois fenômenos interagindo durante a queima dos corpos-de-prova: um relacionado a presença das fases vítrea e fundentes no resíduo que favoreceu a densificação em menores temperaturas; e o outro relacionado a queima do carbetto com formação de CO_2 , que favoreceu ao aumento da porosidade do sistema. Em relação as composições R1 e MC, as absorções de água inferiores a 0,5% somente foram atingidas da temperatura de 1.200°C. A densidade aparente da massa cerâmica

(MC) a 1.200°C era de 2,26 g/cm³, enquanto a da composição R5 na temperatura de 1.150°C era de 2,24. Desta forma, a adição de 3 e 5% de resíduo na massa

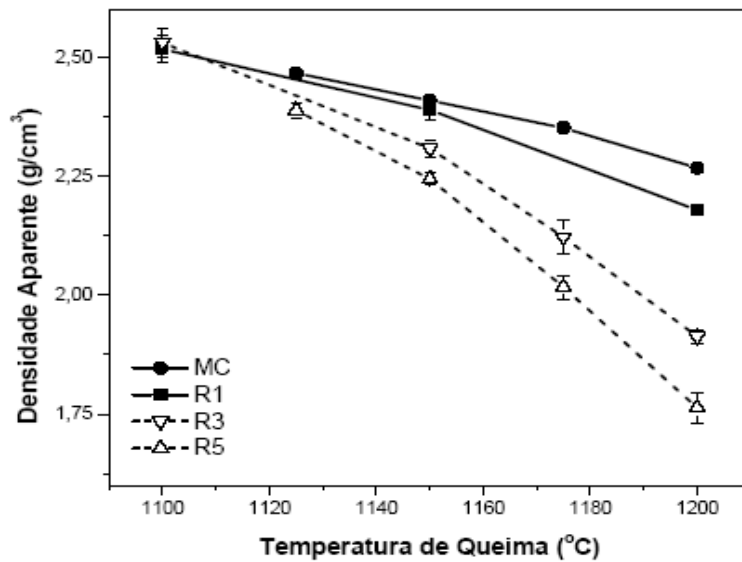


Figura 2.3 – Densidade aparente após queima.

Fonte: Marques *et al.* 2007

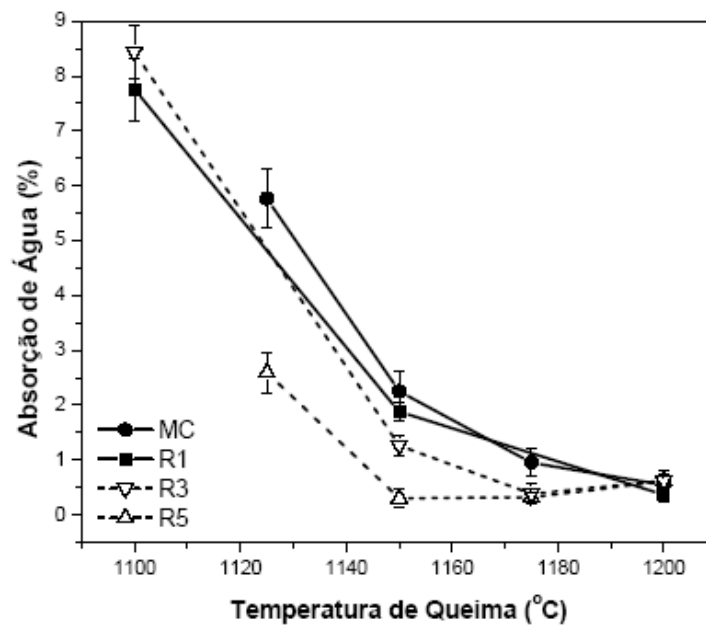


Figura 2.4 – Absorção de água após queima.

Fonte: Marques *et al.* 2007

cerâmica da própria indústria produtora de porcelanatos proporcionou uma redução de temperatura de queima em 25 e 50°C, respectivamente, e praticamente não alterou as densidades aparentes dos corpos-de-prova.

Os resultados obtidos por Marques *et al.* 2007 mostram claramente que a redução da temperatura na fabricação de porcelanatos deveu-se a presença marcante de fundentes, especialmente óxido de magnésio oriundo do resíduo, com as vantagens adicionais de se ampliar o tempo de vida da jazida e dar uma destinação ecologicamente correta para o mesmo.

Às vezes determinadas massas cerâmicas de base vermelha não reúne suficientes propriedades para se produzir um revestimento poroso, como é o caso da fabricação de azulejos, porque as peças não alcançam os requisitos exigidos por normas técnicas. A exigência é que o produto tenha alta estabilidade dimensional durante a queima (mínima retração linear), porosidade aberta superior a 10% e tensão de ruptura a flexão igual ou superior a 15 MPa, para peças com espessura inferior a 7,5 mm. Para peças com espessura igual ou superior a 7,5 mm a tensão de ruptura a flexão deve ser igual ou superior a 12 MPa.

Esse é um caso típico do que ocorre com as matérias-primas do Norte Fluminense, no Estado do Rio de Janeiro, que não servem para produzir revestimentos porosos. No entanto, Sousa & Holanda (2006) mostram que esse é um problema tecnológico que pode ser solucionado com a incorporação de um calcário a massa cerâmica. Durante a queima, o carbonato de cálcio ou magnésio decompõe-se em óxido de cálcio e magnésio, os quais reagem com as fases amorfas, principalmente sílica e alumina, procedentes da decomposição dos argilominerais. Novas fases cristalinas são formadas a base de cálcio e magnésio (silicatos e aluminosilicatos), os quais são os responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final. O percentual de carbonatos recomendado foi de 10 a 19%. Se inferior a 10%, a proporção de fases cristalinas será baixa, facilitando a expansão por umidade (EPU) das peças, conforme já havia sido observado por Segura (1995). Se o percentual de carbonatos for superior a 19%, as propriedades mecânicas serão prejudicadas, pois a peça irá apresentar porosidade excessiva. Segundo Zauberas *et al.* 2001, o quartzo garante a integridade da peça, devido ao seu elevado ponto de fusão, permanecendo inalterado durante todo o processo de queima, exceto na temperatura de 573°C quando ocorre a transformação cristalina

do quartzo- α para quartzo- β , com mudança de volume no aquecimento e resfriamento.

Uma outra aplicação interessante dos carbonatos é no combate a expansão por umidade (EPU). Este fenômeno poderá ser prejudicial aos materiais cerâmicos, dependendo de sua intensidade, podendo até causar danos irreparáveis como gretamento de peças esmaltadas e produzir trincas ou deteriorização dos tijolos. O gretamento pode comprometer a aderência das placas cerâmicas ao contrapiso e dessa forma levar ao seu destacamento, caso as forças de ligação entre os constituintes do revestimento sejam fracas ou ainda a possíveis danos físicos nos constituintes do sistema, caso as ligações sejam fortes. Normalmente, a EPU é pequena e ocorre lentamente (Menezes *et al.* 2006).

A EPU de materiais cerâmicos vem sendo estudada mais exaustivamente desde o início do século passado. O interesse dos cientistas pelo assunto cresceu a partir da constatação que a EPU provocou danos estruturais nas edificações em várias parte do mundo e gretamento de louças e revestimentos cerâmicos após vários anos de uso (Menezes *et al.* 2006).

A origem da EPU foi explicada por Smith (1955). A força de atração entre moléculas de um sólido faz com que ele sofra uma compressão para o seu interior, aumentando a energia superficial. Quando um líquido é adsorvido a sua superfície, ele consegue reduzir a energia superficial e compressão dentro do sólido. A redução da tensão de compressão faz com que o sólido comporta-se elasticamente e se expanda. Se uma molécula de água é atraída com mais intensidade pelo sólido do que pelas outras moléculas de água, ela ficará adsorvida na superfície deste material. Como as moléculas de água são polares, o quantitativo de moléculas que podem ser transferidos para superfície de um sólido vai depender das cargas elétricas e da área superficial por unidade de massa. Esta transferência de molécula de água dá origem a expansão por umidade (EPU). Quanto mais moléculas de água forem adsorvidas maior será a redução da energia superficial. Os sólidos com maior superfície específica, com maior quantidade de valência não saturadas, com mais superfície internas acessíveis a água e com um menor módulo de elasticidade estarão mais susceptíveis aos efeitos da EPU.

A área superficial dos argilominerais é muito elevada por causa de sua granulometria. Supondo que os argilominerais de uma argila tivessem uma forma cúbica, todos iguais com 2,0 μm de lado (isto é uma hipótese simplificadora) e a densidade de 2,60 g/cm^3 , a superfície específica SE (m^2/g), calculada pela equação abaixo seria de 1,15 m^2/g , onde ℓ é o lado do cubo e ρ sua densidade. Segundo Gregg (1958), as argilas são sólidos naturalmente ativos porque têm superfícies específicas superiores a 1,0 m^2/g .

$$SE = \frac{6}{\ell \times \rho} = 1,15 \text{ m}^2/\text{g}$$

De acordo com Smith (1955), as investigações evidenciam que a EPU está associada a redução da energia superficial de seus constituintes, que é desenvolvida principalmente pela adsorção de água as suas superfícies. Os principais constituintes cerâmicos são as fases amorfas, vítreas e cristalinas. As fases amorfas são as que mais desenvolvem o fenômeno da EPU, por causa da elevada energia superficial e superfície específica. As fases vítreas, apesar da menor área e energia superficial, tendem a desenvolver uma energia elevada, semelhante as fases amorfas, pois permitem a difusão dos íons modificadores de estrutura para a superfície. Estes íons ficam sujeitos a lixiviação da água, sendo removidos e substituídos por íons H^+ , aumentando assim a sua energia superficial. As fases cristalinas, devido a menor área e energia superficial, não desenvolvem a EPU.

A EPU pode ser combatida com o óxido cálcio, foi o que mostraram Chiari *et al.* 1996 (parte II) ao estudar os efeitos da calcita numa massa cerâmica para revestimentos cerâmicos de parede (azulejos). Os proponentes partiram de uma composição básica, identificada por M15, variando-se a partir deste ponto o teor de calcita, conforme a Tabela 2.2. Depois moeram as massas cerâmicas separadamente em moinhos de bola a úmido. As polpas foram secas em estufa e os pós resultantes desaglomerados e umedecidos. Os corpos-de-prova foram confeccionados por prensagem uniaxial, na pressão de 250 Kgf/cm^2 e queimados em mufla nas temperaturas de 1.000, 1.050, 1.100 e 1.120°C. Os corpos-de-prova

foram caracterizados quando a EPU, medida em autoclave à pressão de 5 atmosferas/hora. As amostras queimadas a 1.120°C também foram caracterizadas por difração de raios X para a identificação das fases cristalinas presentes.

Tabela 2.2 – Massas cerâmicas estudadas.

	M0	M5	M10	M15	M20	M25
Argila Caulinitica	23.53	22.22	21.05	20	19.05	18.19
Argila Ilítica	17.65	16.67	15.79	15	14.28	13.64
Caulim	5.88	5.55	5.26	5	4.76	4.53
Filito	41.18	38.89	36.84	35	33.33	31.82
Talco	11.76	11.11	10.53	10	9.52	9.09
Calcita	0	5.55	10.53	15	19.05	22.72

Fonte: Chiari *et al.* 1996 (parte II)

A Figura 2.5, de acordo com Chiari *et al.* 1996 (parte II), mostra que a EPU diminui consideravelmente com o aumento do teor de calcita. A adição de 15% de

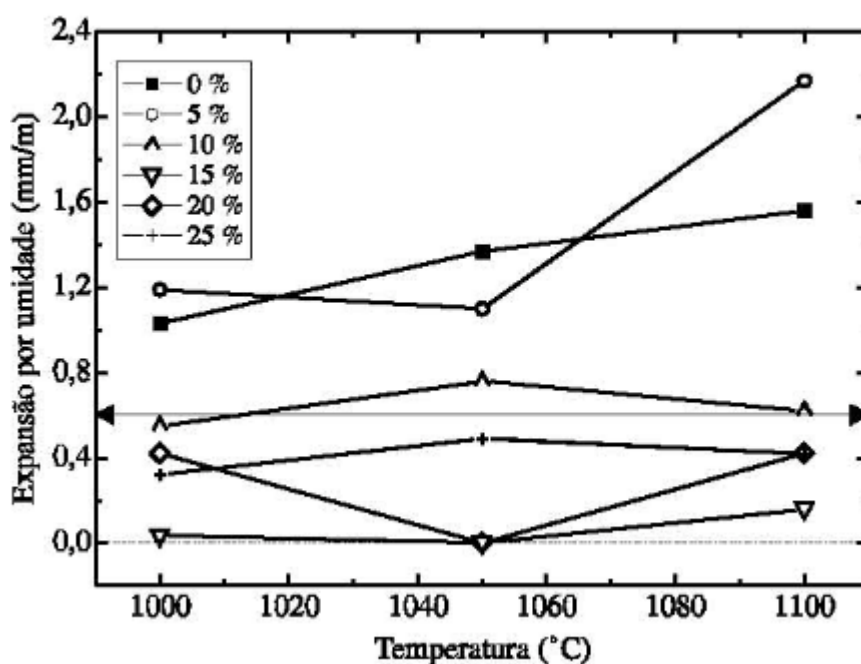


Figura 2.5 – Variação da EPU com o teor de calcita e temperatura.

Fonte: Chiari *et al.* 1996 (parte II)

calcita praticamente eliminou a EPU e fez com que o produto atendesse a Norma ISO 13.006, cujo limite é estabelecido em 0,6 mm/m. Os autores esclareceram que a referida norma exige que a medida de EPU seja feita em água fervente por um período de 24 horas e não em autoclaves, como neste caso.

Ainda, conforme Chiari *et al.* 1996 (parte II), a Figura 2.5 mostra que a EPU voltou a crescer para os teores de calcita acima de 15%. Isto foi explicado pela presença de CaO livre na amostra queimada, que ao reagir com água voltou a expandir-se pela hidratação.

Segundo ainda os próprios pesquisadores, as medidas feitas em autoclaves são em média 1,5 vezes maiores que as realizadas em água fervente por 24 horas. Isto significou que 10% de calcita já seriam suficientes para que a EPU da composição em estudo ficasse dentro da norma referenciada.

A Figura 2.6 mostra que as fases formadas com a variação do teor de calcita após a queima dos corpos-de-prova na temperatura de 1.120°C. Todos os difratogramas de raios X apresentaram picos característicos de quartzo. Todavia, o quartzo não contribuiu para o surgimento da EPU e por isto não foi aqui representado.

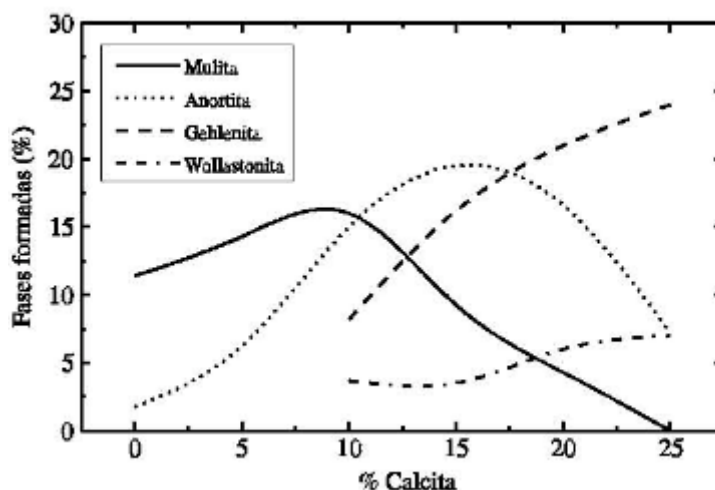


Figura 2.6 – Variação das fases com o teor de calcita (1.120°C).

Fonte: Chiari *et al.* 1996 (parte II)

A difração de raio X revelou que as principais fases cristalinas formadas sem a adição de calcita (M0) foram quartzo (SiO_2), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) e uma pequena percentagem de anortita ($\text{CaAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). A adição de 5% de calcita (M5) aumentou

um pouco a quantidade de mulita e anortita. A adição de 10% de calcita (M10) provocou um aumento considerável da fase anortita e diminui um pouco a presença de mulita, surgindo duas novas fases, a gehlenita ($\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{2CaO}$) e wollastonita (CaOSiO_2). Com 15% de calcita (M15) a percentagem das fases de cálcio aumentou e diminuiu a mulita, pois o SiO_2 que seria utilizado para a sua formação está agora sendo consumido na formação dos compostos de cálcio. Para a composição com 20% de calcita (M20) as fases mulita e anortita diminuíram, enquanto as fases gehlenita e wollastonita continuaram crescentes. Com 25% de calcita (M25) a anortita continuou decrescendo, a mulita quase desapareceu completamente, sendo que a wollastonita e gehlenita cresceram, especialmente esta última. As fases de cálcio, como anortita, gehlenita e wollastonita, afetaram significativamente a EPU, pois estas fases são resultantes da reação do óxido de cálcio, oriunda da decomposição da calcita, com as fases amorfas provenientes das transformações do material argiloso durante o aquecimento. A fase amorfa é um dos principais responsáveis pela EPU, sendo que a sua transformação em fases de cálcio levou ao abaixamento da EPU, por se transformar em fases cristalinas. Os pesquisadores concluíram que a adição de calcita a massa cerâmica estudada provocou uma considerável redução de EPU, acompanhada pelo surgimento de fases cristalinas de cálcio, decorrentes da reação do óxido de cálcio com a fase amorfa (Chiari *et al.* 1996 – parte II).

Portanto, a causa da EPU está relacionada com, pelo menos, três fatores: a) formação das fases amorfas, que ocorre durante a queima das peças cerâmicas pela quebra da estrutura dos argilominerais; b) formação das fases vítreas, originadas pela ação dos fundentes durante a queima e; c) pela presença de CaO livre numa peça cerâmica queimada. O óxido de cálcio (CaO) ao reagir com a água hidrata-se e se expande.

As investigações feitas por Menezes *et al.* 2006, Chiari *et al.* 1996 (partes I e II) e Smith (1955) indicam que é fundamental avaliar a expansão por umidade - EPU das peças cerâmicas, com e sem a presença de carbonatos, pois as fases amorfas e vítreas tendem a desenvolver EPU ao longo do tempo. Este requisito é ainda maior quando se sabe que as peças cerâmicas serão aplicadas em locais úmidos e submetidas a esforços, como é o caso dos tijolos estruturais utilizados na base de edificações e onde o nível freático esteja próximo a superfície do terreno. No caso

de revestimentos de superfície, onde a umidade se faça presente, a avaliação da EPU das peças seria também do interesse para evitar o efeito do gretamento.

Vários minerais que entram na composição das matérias-primas utilizadas para fabricar os produtos cerâmicos contém água na sua estrutura. Durante o processo de queima das peças, a água é volatilizada, resultando na formação das fases amorfas, vítreas e cristalinas. Os produtos cerâmicos, meses ou após anos, tendem a rehidratação por adsorção da água, principalmente pelos constituintes amorfos e vítreos, expandindo os corpos cerâmicos. É importante na queima privilegiar a formação das fases cristalinas em detrimento das fases vítreas e amorfas. A hidratação por adsorção aumenta o volume dos compostos presentes, expandindo o corpo cerâmico (Menezes *et al.* 2006). Em suma, o carbonato é uma alternativa para combater o fenômeno da EPU.

Melchiades *et al.* 2001 realizaram um estudo com o objetivo de identificar alternativas para eliminar ou reduzir os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca. A partir da micrografia (Figura 2.7), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), os estudiosos observaram que: a) os poros resultantes da decomposição das partículas de calcário na massa cerâmica tinham formas arredondadas, tendendo a esféricas; b) os poros foram produzidos pela deformação viscoelástica do material adjacente quando o mesmo foi submetido a uma força que teve sua origem no centro do poro e que tinha a mesma intensidade em todas as direções (isoestática); c) a análise química

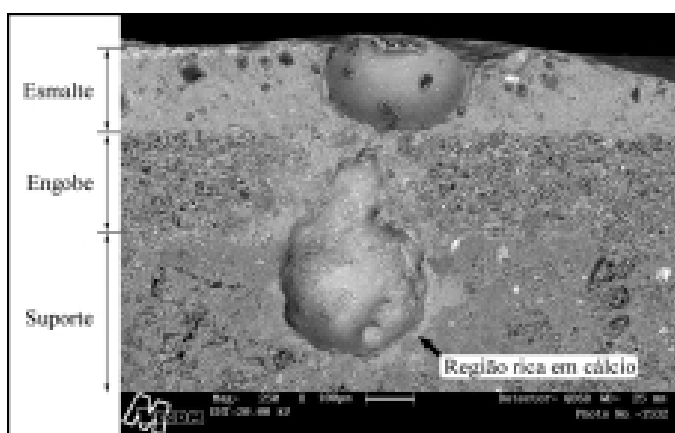


Figura 2.7 – Seção transversal de uma peça contendo o defeito furo no esmalte.

Fonte: Melchiades *et al.* 2001

química do material próximo a superfície da bolha resultou em teores de cálcio mais elevados do que em outras regiões do suporte.

De acordo com Melchiades *et al.* 2001, quando uma partícula de calcário que está no interior de uma massa cerâmica é submetida à queima num dado forno, o aquecimento da partícula de calcário se dá na superfície na direção de fora para dentro, sendo que o calor é transmitido para o seu interior por condução, conforme ilustrado na Figura 2.8.

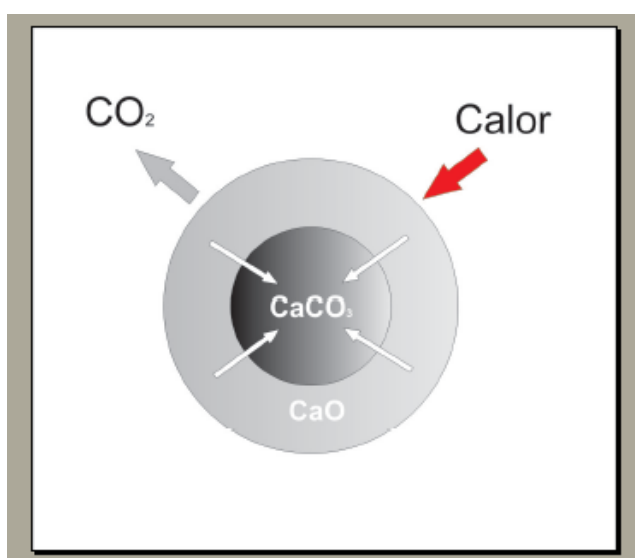


Figura 2.8 – Representação esquemática de uma partícula de calcário.

Fonte: modificado de Melchiades *et al.* 2001

Sabendo-se que a condutividade térmica de um calcário é relativamente baixa, diferente dos minerais metálicos, significa dizer que o calor chega ao centro da partícula depois de um certo tempo, dependendo de seu tamanho. Logo, a decomposição do carbonato de cálcio ocorre primeiro na periferia da partícula, formando uma nuvem de gás carbônico (CO_2) e o composto CaO , sendo que o gás é liberado através da massa cerâmica para atmosfera (Figura 2.8). A eliminação do CO_2 do calcário deixa livre o CaO . Durante o processo de queima, o CaO tende a reagir com as fases amorfas da massa cerâmica, provenientes principalmente da decomposição dos argilominerais (sílica e alumina), e com as partículas de quartzo e feldspatos presentes, para formar novas fases sólidas cristalinas cálcicas, com a formação de novos minerais constituídos por silicatos de cálcio e silicatos de

alumínio e cálcio. O resultado é melhoria da resistência mecânica das peças queimadas (Melchiades *et al.* 2001).

Portanto, num processo de queima com um calcário seria do interesse alcançar três objetivos básicos: a) liberar rapidamente o CaO, para favorecer as reações químicas; b) disponibilizar o CaO dentro da massa cerâmica de maneira mais homogênea, para que as reações ocorram disseminadas em maior número de pontos dentro da massa; c) dar um maior tempo, para que efetivamente ocorram as reações químicas. As chances de se alcançar esses três objetivos seriam maiores se o calcário fosse introduzido na massa cerâmica em granulometrias mais finas, distribuído de forma uniforme e aumentando-se a temperatura de patamar (Sotério *et al.* 1999).

As indústrias cerâmicas da região de Campos Goytacazes, no Estado do Rio de Janeiro-RJ, segundo Alexandre *et al.* 2004, tendem a evitar o emprego de carbonatos e resíduo de mármore (calcita e/ou dolomita) como aditivo a massa cerâmica, pois pode ocorrer, no produto final, grãos isolados de carbonatos na mesma, que na queima se transformam em óxido de cálcio e magnésio e que na presença de umidade podem sofrer hidratação, expandindo-se e causando problemas nas peças cerâmicas. No entanto, os calcários e as argilas carbonáticas são largamente utilizadas nos grandes centros produtores de cerâmica da Europa, não causando danos as peças e, pelo contrário, possibilitando um maior controle dimensional das mesmas durante a produção (Alexandre *et al.* 2004, Rebmann *et al.* 1999).

A problemática do consumo de energia é mundial. No Brasil, o desperdício e o mau aproveitamento de nossas fontes energéticas já apontam para uma futura escassez, caso não se restaure o modelo atual. Logo, a indústria da cerâmica vermelha é um foco pertinente, no sentido de que seu processo tem um alto consumo de energia. Estima-se que 40 a 50% do custo de um tijolo é energético, incluindo aí o combustível para queima e a energia elétrica para alimentação dos equipamentos característicos do processo (Brochado *et al.* 2000).

A quantidade de energia necessária numa indústria brasileira de cerâmica vermelha para a produção de 1 milhão de peças ou 200 toneladas é estimada em 75.000 KWh de energia elétrica, 100.000 Kg de óleo combustível e 300m³ de lenha. Aplicando-se equivalentes energéticos em calorías, conclui-se que gasta-se 678

Kcal por cada Kg de material produzido. Na Alemanha esta cifra cai para 400 Kcal. Desta forma, no Brasil consome-se quase 70% a mais de energia na produção da mesma quantidade de material (Brochado *et al.* 2000).

Em resumo, observa-se que os carbonatos, adicionados e/ou presentes na própria matéria-prima interfere nas propriedades dos produtos cerâmicos, pois têm a capacidade de aumentar a resistência mecânica, melhorar as propriedades térmicas e acústicas, diminuir a temperatura de sinterização e o consumo de energia térmica, ampliar a formação das fases cristalinas, reduzir as fases vítreas e amorfas, controlar os efeitos da EPU, conter a retração linear de secagem e queima, controlar a porosidade e realçar a cor de produtos cerâmicos.

No entanto, adverte-se que os carbonatos tanto podem favorecer como prejudicar os produtos cerâmicos. Tudo isto indica que, em qualquer aplicação, os carbonatos devem ser utilizados em dosagens específicas, devendo este limite ser determinado experimentalmente para cada tipo de massa cerâmica e o processo ser bem conduzido quando usado industrialmente.

Em quantidades excessivas, os carbonatos são deletérios, pois são capazes de causar danos superficiais ou até mesmo colapso estrutural dos produtos cerâmicos. O efeito pode aparecer em poucos dias ou levar anos para se manifestar, tudo isto vai depender do teor dos óxidos livres resultantes da decomposição dos carbonatos, após a queima da peça. Em geral, nas pequenas quantidades, os carbonatos são benéficos, porém os objetivos propostos não seriam totalmente alcançadas.

Tudo isto reforça a necessidade de se aprofundar os estudos sobre o assunto para se compreender melhor os efeitos da presença dos carbonatos em produtos cerâmicos, induzindo que a busca por novos caminhos deve ser permanentemente perseguida, para que novos avanços tecnológicos possam ser atingidos e os resultados revertidos para sociedade.

CAPÍTULO III – MATERIAS E MÉTODOS

Este capítulo trata dos materiais e métodos experimentais empregados na execução deste trabalho, descrevendo-se sobre as matérias-primas, preparação das amostras, caracterização dos materiais e metodologia.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para realização deste trabalho foram os seguintes: um calcário comercial e duas massas cerâmicas vermelhas. O calcário foi cedido por uma empresa que extrai a matéria-prima de suas jazidas localizadas no município de Surubim-PE, que fica aproximadamente a 122 km do Recife e cujo acesso pode ser feito pelas rodovias PE-27 e PE-90, conforme mostra a Figura 1.1, do Capítulo I. As massas cerâmicas foram selecionadas em duas indústrias cerâmicas fabricantes de tijolos, situadas respectivamente nos municípios de Camaragibe-PE e Paudalho-PE, situadas a 13,5 e 42,5 km do Recife, respectivamente. A PE-27 é uma das principais vias de acesso a estes dois últimos municípios, como se pode ser visto na Figura 1.1, do Capítulo I.

A empresa produtora de calcário forneceu o produto num saco de 50kg, de onde foram retiradas as alíquotas para estudos. As massas cerâmicas foram coletadas diretamente nas duas indústrias cerâmicas, antes de serem processadas nas respectivas extrusoras, tendo sido recolhidas cerca 60 kg de cada material.

3.2 Preparação das amostras

As amostras foram levadas para o Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, onde foram convenientemente preparadas para os ensaios de caracterização.

O calcário não sofreu nenhuma preparação, uma vez que foi recebido seco e num tamanho inferior a malha ABNT nº 12 (1,7 mm).

As amostras das empresas 1 e 2 foram secas separadamente ao ar livre durante duas semanas e depois numa estufa a 110°C por 24 horas. Em seguida, elas foram peneiradas na malha ABNT nº 14 (1,4 mm). Um moinho de martelo serviu para fazer a desagregação da fração superior a 1,4 mm (ABNT nº 14) de cada delas. Desta forma, as duas matérias-primas cerâmicas ficaram com um tamanho inferior a 1,4 mm (ABNT nº 14). A Figura 3.1 ilustra o fluxograma que foi adotado na preparação das duas massas cerâmicas.

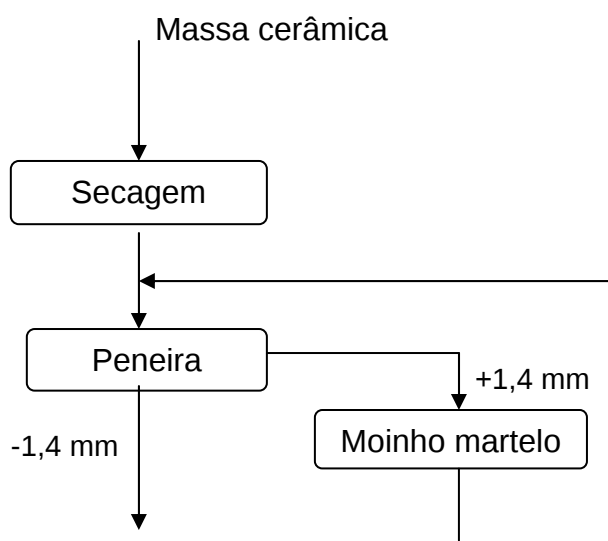


Figura 3.1 – Fluxograma de preparação das massas cerâmicas.

O calcário foi utilizado como recebido da indústria para não onerar o custo de fabricação dos tijolos e avaliar os resultados dos ensaios em condições adversas, mesmo admitindo-se que uma redução de tamanho poderia contribuir para uma maior homogeneização e reatividade das massas. Um procedimento semelhante foi adotado em relação as duas massas cerâmicas, as quais foram utilizadas sem redução de tamanho, procurando-se manter as mesmas características originais, na forma como são usadas nas duas indústrias cerâmicas.

3.3 Caracterização das amostras

As três matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização para determinação da granulometria, plasticidade, composição química e mineralógica.

A distribuição do tamanho das três matérias-primas foi obtida por peneiramento a úmido e por meio do granulômetro mastersizer 2.000. O primeiro aparelho serviu para determinar a distribuição do tamanho das partículas nas frações superiores a 37 μm (ABNT nº 400). O segundo aparelho foi usado para obtenção das análises granulométricas das partículas nos tamanhos inferiores a 37 μm . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral, do Departamento de Engenharia de Minas/UFPE.

A plasticidade das massas industriais, com e sem a adição de calcário, nas diferentes proporções, foi obtida através da determinação dos limites de Atterberg, limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP), observadas as normas da ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, a NBR 7180-84 e NBR 6459-84. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos, do Departamento de Engenharia Civil/UFPE.

A composição química das três matérias-primas foi determinada por uma análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X. Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Ensaaios Minerais, do Centro de Tecnologia do Gás, em Natal-RN.

As duas matérias-primas cerâmicas e o calcário foram caracterizados mineralogicamente por difração de raios X, num difratômetro Siemens, modelo D-5000, operando com radiação $\text{Cu} - K_{\alpha}$ e ângulo 2θ variando entre 5 e 60°, pertencente ao Laboratório de Análises por Difração Raios X, do Departamento de Física/UFPE.

3.4 Metodologia

A metodologia geral empregada neste trabalho foi a seguinte: a) o calcário comercial foi incorporado as duas massas cerâmicas com percentuais de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso; b) as massas cerâmicas foram preparadas com a adição de água, observando-se os limites de liquidez e plasticidade de cada composição; c) as massas cerâmicas serviram para preparar os corpos-de-prova com auxílio de uma extrusora; d) dois tipos de corpos-de-prova foram confeccionados, um deles em forma de tijolos com oito furos e o outro em barras prismáticas de seção retangular;

e) a secagem dos corpos-de-prova foi realizada ao ar livre, por um período de dez dias; f) os corpos-de-prova foram queimados num forno elétrico, em ambiente oxidante, nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C; g) as propriedades dos corpos-de-prova foram avaliadas, sendo que cada medida foi repetida por quatro vezes de forma aleatória.

Desta maneira, o planejamento experimental constou de 2 massas cerâmicas, com 5 composição de cada massa, 2 tipos de corpos-de-prova, 5 queimas e a determinação de cada propriedade repetida por 4 vezes, no que resultou num total de $2 \times 5 \times 2 \times 5 \times 4 = 400$ testes. A metodologia descrita é detalhada em continuação.

A Tabela 3.1 mostra as composições formadas com 5, 10, 15 e 20% em peso de calcário. As siglas **A1** e **A2** referem-se às massas cerâmicas vermelhas das empresas 1 e 2, respectivamente. A letra **C** refere-se ao calcário. A sigla 15CA2 indica que a massa cerâmica é composta por 15% em peso de calcário e 85% em peso da massa cerâmica da empresa 2.

Tabela 3.1 – Composições estudadas (% peso).

Composição		Matérias-primas	
Empresa 1	Empresa 2	Massa industrial (%)	Calcário (%)
A1	A2	100	0
5CA1	5CA2	95	5
10CA1	10CA2	90	10
15CA1	15CA2	85	15
20CA1	20CA2	80	20

A massa cerâmica foi preparada observando-se o limite de plasticidade de cada composição. A quantidade de água adicionada foi equivalente a 1,5 o limite de plasticidade (LP), sendo maturada por um período de 48 horas.

Os corpos-de-prova foram fabricados na forma de tijolos de oito furos, com dimensões de 6,0 x 2,8 x 5,7 cm e septos de 3 mm de espessura (paredes internas e externas), e em forma de barras, com dimensões de 19 x 2,5 x 1,5 cm. As peças foram secas ao ar livre durante sete dias e depois em estufa a 110°C até massa constante. Os corpos-de-prova foram obtidos com uma extrusora Verdés, operando

com uma pressão de 600 mm de Hg, pertencente ao Laboratório de Materiais e Estrutura, do Departamento de Engenharia Civil, da Universidade Federal da Paraíba-UFPB.

A queima dos corpos-de-prova foi realizada num forno elétrico de laboratório tipo mufla, nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C. O aquecimento foi feito a uma taxa de 5°C/min. O tempo de permanência na temperatura de patamar foi de 2 horas. O resfriamento foi por convecção natural, desligando-se o forno. A queima foi realizada numa mufla cedida pelo Laboratório de Processos Catalíticos, do Departamento de Engenharia Química/UFPE.

As propriedades determinadas nos ensaios tecnológicos foram as seguintes: absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à compressão (TRC).

As propriedades dos corpos-de-prova foram obtidas pela média de quatro amostras e determinadas por meio de ensaios padronizados pela ABNT. O erro experimental foi avaliado por uma distribuição *t Student* para um nível de confiabilidade de 95%, sendo os intervalos de confiança devidamente determinados, os quais poderão ser examinados adiante.

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos relativos a distribuição do tamanho das partículas, composição mineralógica, plasticidade e composição química das matérias-primas, além das propriedades dos corpos-de-prova queimados em diferentes temperaturas.

4.1 Tamanho das partículas

A Tabela 4.1 mostra a análise granulométrica das massas cerâmicas das empresas 1 e 2, na forma condensada, onde ϕ é o tamanho das partículas. As frações de argilas ($\phi < 2 \mu\text{m}$) das empresas 1 e 2 corresponderam a 4,87% e 5,31% em peso, respectivamente. As frações de siltes ($2 \mu\text{m} < \phi < 20 \mu\text{m}$) dos dois materiais das empresas 1 e 2 foram 44,89% e 45,13% em peso, enquanto as frações de areia ($\phi > 20 \mu\text{m}$) corresponderam a 50,24% e 49,56% em peso, respectivamente. Os resultados indicam que as duas matérias-primas são do tipo areno-síltica-argilosa, de acordo com a escala internacional de granulometria. Observa-se ainda que os dois materiais têm granulometrias semelhantes, sendo que o percentual de areia grossa da massa cerâmica da empresa 2 é superior ao da empresa 1 (20,31% contra 15,08%).

Tabela 4.1 – Análise granulométrica das massas cerâmicas (% retida).

Tamanho da partícula	Matéria-prima (% peso)		Fração
	M.C. (emp. 1)	M.C. (emp. 2)	
$> 200 \mu\text{m}$	15,08	20,31	Areia grossa
$200 \mu\text{m} < \phi < 20 \mu\text{m}$	35,16	29,25	Areia fina
$20 \mu\text{m} < \phi < 2 \mu\text{m}$	44,89	45,13	Silte
$< 2 \mu\text{m}$	4,87	5,31	Argila
Total	100,00	100,00	-

M.C. – Massa cerâmica; emp. 1 – empresa 1; emp. 2 – empresa 2.

A Figura 4.1 mostra a distribuição comparativa dos tamanhos das partículas das matérias-primas das empresas 1 e 2, onde se observa a grande semelhança da granulometrias dos dois materiais, especialmente nas frações mais finas, onde há uma maior proximidade das duas curvas.

A Figura 4.2 mostra o resultado da análise granulométrica do calcário comercial. Observa-se que ele tem uma granulometria relativamente grosseira, uma vez que cerca de 77,7 % de seu peso está com um tamanho superior a 74 μm .

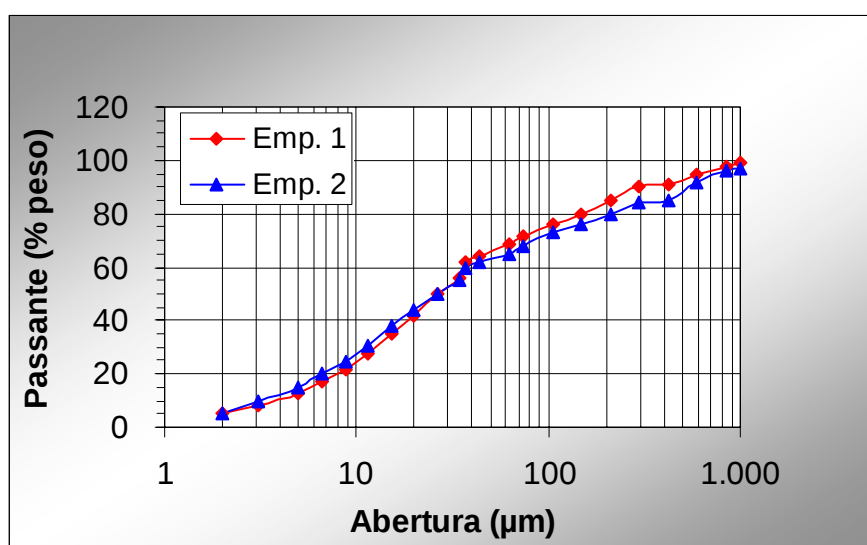


Figura 4.1 – Distribuição do tamanho das partículas das massas cerâmicas.

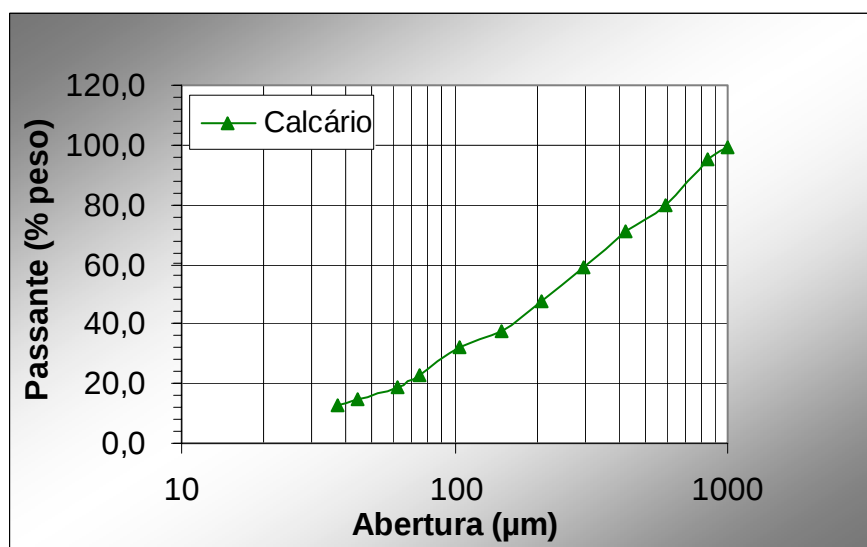


Figura 4.2 – Distribuição do tamanho das partículas de calcário.

A Tabela 4.2 mostra a análise granulométrica das duas massas cerâmicas, expressas em % retida acumulada. Observa-se que o teor dos resíduos sólidos das massas cerâmicas das empresas 1 e 2, fração superior a 44 μm (ABNT nº 325), são iguais a 35,6 e 37,9% em peso, respectivamente. Os elevados teores de resíduos sólidos nas massas cerâmicas (maior que 30% em peso), explica praticamente a ausência de indústria fabricantes de telhas nos municípios de Camaragibe e Paudalho, em Pernambuco.

Tabela 4.2 – Análise granulométrica das massas cerâmicas (% retida acumulada).

Peneira (ABNT)	Abertura (μm)	Empresa 1	Empresa 2
		% Retida acumulada	
18	1000	1,1	2,6
20	840	1,9	3,9
30	590	4,8	8,5
40	420	9,3	14,7
50	297	10,3	15,9
70	210	15,1	20,3
100	149	20,0	24,3
140	105	23,9	27,4
200	74	27,9	31,7
230	62	31,4	35,0
325	44	35,6	37,9
-325	-44	100,0	100,0

4.2 Plasticidade

A Tabela 4.3 apresenta as plasticidades das matérias-primas das empresas 1 e 2, bem como de suas composições. Os resultados indicam que a estreita faixa dos índices de plasticidade (IP) é devido ao pequeno teor da fração argila nas duas matérias-primas (Tabela 4.1) e presença do calcário nas composições formuladas.

A Figura 4.3 mostra que os índices de plasticidades (IP) das massas cerâmicas das empresas 1 e 2. Os resultados indicam que os índices de plasticidade (IP) das duas matérias-primas (empresas 1 e 2) somente começaram a decrescer a partir da composição com 5% de calcário. O aumento do IP, na composição 5% em peso de calcário, foi devido, provavelmente, ao melhor grau de empacotamento das

partículas nas duas massas cerâmicas. É observado ainda que a massa cerâmica da empresa 2 é um pouco mais plástica do que a da empresa 1, devido ao seu maior índice de plasticidade (IP).

Tabela 4.3 – Plasticidade das matérias-primas e composições.

Calcário (% peso)	Empresa 1			Empresa 2		
	LP	LL	IP	LP	LL	IP
0	22,46	35,68	13,22	25,28	40,27	14,99
5	20,82	34,23	13,41	23,44	39,32	15,88
10	20,97	33,54	12,57	22,25	36,42	14,17
15	20,94	31,72	10,78	23,92	35,07	11,15
20	19,21	29,15	9,94	22,35	32,92	10,57

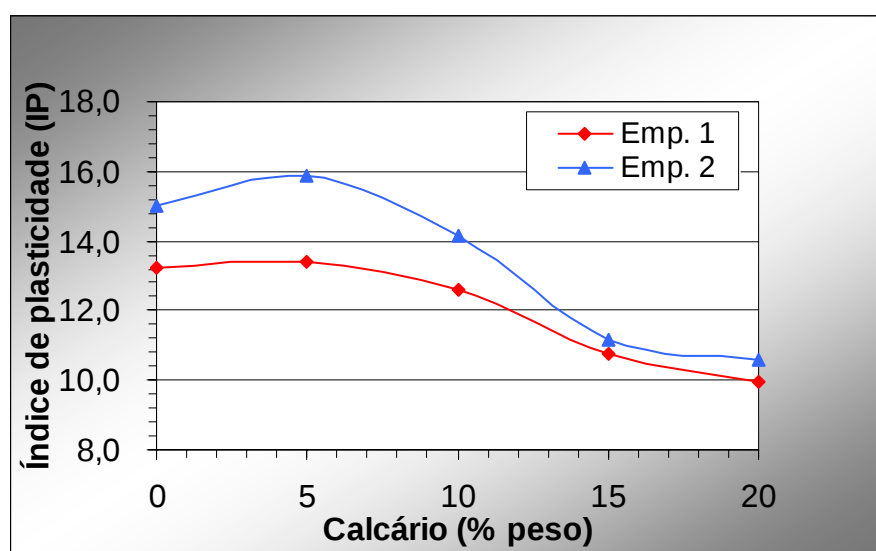


Figura 4.3 – Índice de plasticidade das composições.

4.3 Composição mineralógica

A Figura 4.4 apresenta o difratograma de raios X da massa cerâmica da empresa 1. Observa-se que o pico de maior intensidade está associado ao quartzo. Os demais picos característicos são da caulinita e ortoclásio (feldspato potássico).

A Figura 4.5 mostra o difratograma de raios X da matéria-prima da empresa 2. Observa-se que o maior pico é de quartzo, com intensidade semelhante a massa

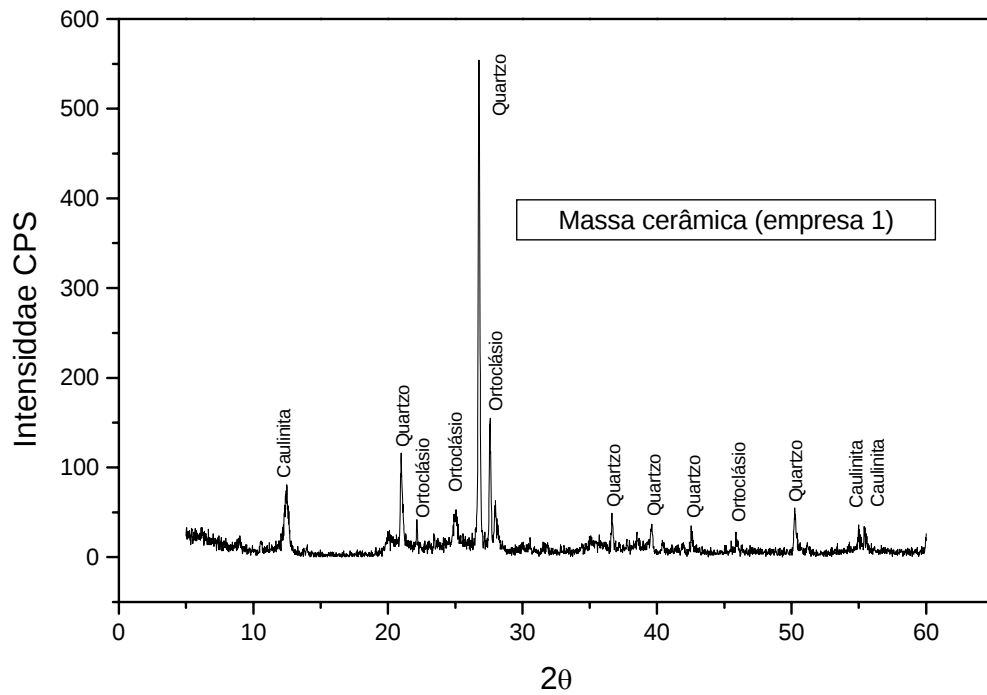


Figura 4.4 – Difratoograma de raios X da massa cerâmica (empresa 1).

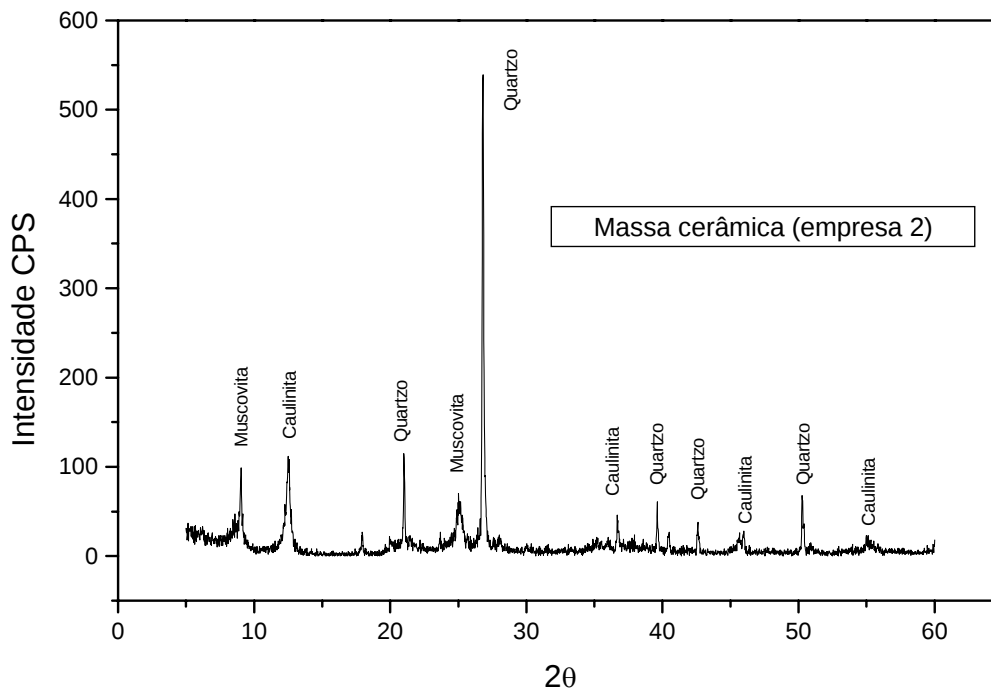


Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da massa cerâmica (empresa 2).

cerâmica da empresa 1. No entanto, os demais picos característicos deste material são dos minerais caulinita e muscovita.

A Figura 4.6 apresenta o difratograma de raios X do calcário comercial, onde se observa que o pico de calcita é bastante proeminente, seguido de longe por dolomita e muscovita.

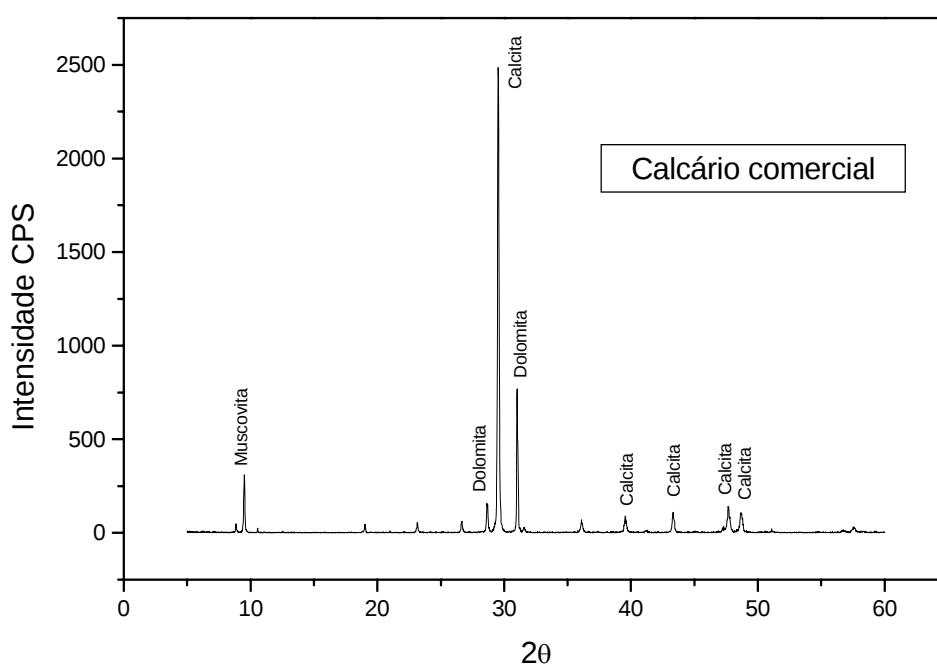


Figura 4.6 – Difratograma de raios X do calcário comercial.

4.4 Composição química

As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os resultados das análises químicas (% peso em óxido) das massas cerâmicas (empresas 1 e 2) e calcário. Para avaliação da perda ao fogo (PF), o material foi aquecido até 1.000°C, após ter sido quarteado e seco em estufa por 24 horas em temperatura de 110°C.

Os resultados indicam que as matérias-primas das empresas 1 e 2 são bastante semelhantes. As duas principais diferenças observadas foram as seguintes: a) o fundente da massa cerâmica da empresa 1 é proveniente do

ortoclásio ($K_2OAl_2O_36SiO_2$), enquanto o da empresa 2 é muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$); b) a massa cerâmica da empresa 1 tem um teor de ferro

Tabela 4.4 – Composição química das massas cerâmicas (% peso).

Empresa 1		Empresa 2	
Óxidos	(% peso)	Óxidos	(% peso)
SiO ₂	55,95	SiO ₂	53,60
Al ₂ O ₃	22,91	Al ₂ O ₃	22,94
Fe ₂ O ₃	7,07	Fe ₂ O ₃	9,39
K ₂ O	3,00	K ₂ O	3,40
CaO	1,57	TiO ₂	1,35
TiO ₂	1,27	CaO	0,90
MgO	0,59	MgO	0,86
SO ₃	0,13	MnO	0,17
P ₂ O ₅	0,10	SO ₃	0,13
MnO	0,09	P ₂ O ₅	0,08
ZrO ₂	0,07	ZrO ₂	0,05
SrO	0,04	Cr ₂ O ₃	0,05
CuO	0,03	CuO	0,04
ZnO	0,03	ZnO	0,03
NiO	0,02	SrO	0,02
PF	7,13	PF	6,99
Total	100,00	Total	100,00

Tabela 4.5 – Composição química do calcário (% peso).

Calcário	
Óxidos	(% peso)
CaO	51,76
SiO ₂	3,88
MgO	3,33
Al ₂ O ₃	0,35
Fe ₂ O ₃	0,31
SrO	0,27
K ₂ O	0,15
ZrO ₂	0,02
PF	39,93
Total	100,00

PF – Perda ao Fogo

menor do que da empresa 2, inferindo-se que os tijolos deste último deverão ser mais avermelhados. A perda ao fogo (PF), de 7,13 e 6,99% das matérias-primas da empresas 1 e 2, respectivamente, está associada a queima de matéria orgânica e apresenta valores dentro da faixa habitual para cerâmica vermelha.

Os resultados também mostram que o calcário comercial é dolomítico, de acordo com a classificação de Pettijohn, uma vez que o teor de magnésio situa-se entre 2,1 e 10,8% MgO (Holanda *et al.* 1987). O magnésio é proveniente basicamente da dolomita, enquanto a sílica e o alumínio estão relacionados com a muscovita. A elevada perda ao fogo está relacionada a decomposição dos carbonatos, calcita e dolomita.

Por outro lado, durante a execução das análises granulométricas foi observado que as frações grosseiras das duas massas cerâmicas são constituídas essencialmente pelo mineral quartzo. Logo, uma classificação dos materiais das empresas 1 e 2 para a retirada de 10% das frações grosseiras, reduziriam os conteúdos dos resíduos sólidos a níveis que, em princípio, permitiriam utilizá-las como matérias-primas na fabricação de telhas. Todavia, este procedimento altera a composição química, diminuindo os teores de SiO₂ e aumentando os percentuais dos demais constituintes presentes nas duas massas cerâmicas. Assim, a Tabela 4.6 mostra como fica as composições químicas calculadas das duas massas cerâmicas com a retirada dos maiores tamanhos (10%), admitidas serem de quartzo.

Tabela 4.6 – Composição química calculada das massas cerâmicas.

Massa	Determinações (% peso)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O	CaO+MgO	PF
Empresa 1	50,52	25,37	7,83	1,41	3,32	2,39	7,89
Empresa 2	49,04	25,07	10,26	1,48	3,72	1,92	7,64

A Tabela 4.7 apresenta as composições químicas de três massas cerâmicas para telhas de reconhecida qualidade técnica, oriundas de Santa Catarina, Piauí e Portugal.

Quando se compara as Tabelas 4.6 e 4.7, os resultados indicam que as massas cerâmicas das empresas 1 e 2 continuam não tendo potencial para serem

empregadas na fabricação telhas, devido as significativas diferenças entre os teores de sílica e alumínio, com a retirada dos resíduos sólidos (Vieira *et al.* 2003).

Tabela 4.7 – Composição química de massas cerâmicas para telhas.

Massa	Determinações (% peso)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O	CaO+MgO	PF
Sta. Catarina	68,35	15,60	5,96	1,17	1,59	0,37	5,83
Piauí	61,39	19,74	6,93	1,11	2,43	0,54	6,91
Portugal	63,94	18,68	6,05	0,76	3,14	0,41	5,57

Fonte: Vieira *et al.* 2003

4.5 Propriedades dos corpos-de-prova

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os corpos-de-prova formulados com 10, 15 e 20% em peso de calcário, tanto os extrudados na forma de tijolos de oito furos quanto em barras, queimados nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1.000°C, 24 horas após terem sido retirados da mufla. Os resultados mostram que os corpos-de-prova mencionados sofreram colapso ou falência estrutural, tendo inclusive experimentado uma larga expansão. Tanto assim que as barras ficaram formando arcos, por estarem em espaço limitado no interior da bandeja (Figura 4.7).



Figura 4.7 – Falência estrutural das barras.

Enquanto isto, os corpos-de-prova formulados com 0 e 5% em peso de calcário, queimados nas mesmas quatro temperaturas referenciadas, de 700 até 1.000°C, mantiveram-se intactos, mesmo já decorridos várias semanas. Eles poderão permanecer nesta condição indefinidamente ou até mesmo devolver colapso estrutural, depois de meses ou anos, de conformidade com Smith (1955) e Menezes *et al.* 2006. Ainda foi observado que os corpos cerâmicos formulados com 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de calcário, queimados na temperatura de 600°C, não sofreram colapso estrutural.



Figura 4.8 – Falência estrutural dos tijolos.

A falência estrutural é explicada pela expressiva quantidade de moléculas de óxido de cálcio (CaO) que ficaram livres no interior dos corpos-de-prova, após finalizada a queima, exatamente para aquelas composições com teores a partir de 10% em peso de calcário, queimados nas temperaturas de 700 a 1.000°C. Estas moléculas de óxidos de cálcio reagiram com a água sob a forma de vapor presente na atmosfera transformando-se em Ca(OH)_2 . Isto deu origem a tensões internas em múltiplos pontos, suficientemente elevadas, que levaram os corpos cerâmicos a expansão e ao colapso estrutural. Estes resultados estão de acordo com Melchiades (2001) e Zandonadi & Ioshimoto (1991).

Desta forma, o estudo experimental, para avaliação das propriedades físicas e mecânicas, ficou restrito aos seguintes corpos-de-prova: a) com 0 e 5% em peso

de calcário para temperaturas entre 600 e 1.000°C; b) com 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de calcário para temperatura de 600°C.

É interessante observar que os baixos teores de argilas (Tabela 4.1) e os estreitos índices de plasticidade das massas cerâmicas formuladas com 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de calcário (Tabelas 4.3) não se constituíram em elementos impeditivos para fabricação dos corpos-de-prova por extrusão, resultados estes que estão de acordo com Gomes (1988).

As Tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os valores de absorção de água(AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura a compressão (TRC) para os corpos-de-prova na forma de tijolos com oito furos das empresas 1 e 2, onde estão indicados, ao lado de cada resultado, os intervalos de confiança para 95%.

Tabela 4.8 – Absorção de água (%).

Temperatura (°C)	Empresa 1		Empresa 2	
	A1	5CA1	A2	5CA2
600	14,7±0,2	15,1±1,0	15,9±4,5	15,5±0,3
700	14,8±7,7	16,6±5,2	16,4±2,2	17,2±0,8
800	15,3±3,1	17,0±0,2	17,0±3,0	17,7±0,9
900	15,4±9,2	16,4±0,5	16,8±4,0	16,4±1,1
1000	13,0±6,5	14,3±0,5	13,4±3,9	13,3±0,1

Tabela 4.9 – Porosidade aparente (%).

Temperatura (°C)	Empresa 1		Empresa 2	
	A1	5CA1	A2	5CA2
600	28,4±0,2	29,1±1,6	30,2±6,7	29,7±0,3
700	28,0±11,7	30,6±7,0	30,9±3,2	32,0±1,5
800	29,0±5,4	31,7±0,8	31,8±4,8	32,5±1,8
900	29,2±14,2	30,9±1,2	21,7±4,8	30,6±1,6
1000	25,6±8,9	27,7±0,8	26,7±6,6	26,6±0,2

Tabela 4.10 – Massa específica aparente (g/cm³).

Temperatura (°C)	Empresa 1		Empresa 2	
	A1	5CA1	A2	5CA2
600	1,92±0,02	1,93±0,03	1,91±0,16	1,91±0,03
700	1,93±0,26	1,86±0,17	1,88±0,06	1,86±0,16
800	1,90±0,04	1,86±0,03	1,87±0,06	1,83±0,01
900	1,93±0,27	1,88±0,02	1,90±0,16	1,87±0,04
1000	2,00±0,32	1,94±0,02	2,01±0,09	1,99±0,01

Tabela 4.11 – Tensão de ruptura a compressão (MPa).

Temperatura (°C)	Empresa 1		Empresa 2	
	A1	5CA1	A2	5CA2
600	2,49±0,27	3,32±1,06	1,57±0,95	2,27±0,26
700	2,37±0,85	2,48±0,32	1,67±0,42	1,68±0,70
800	2,58±0,70	2,65±0,81	1,63±0,93	1,80±0,43
900	3,46±0,08	4,48±1,14	2,58±0,99	3,05±0,70
1000	3,48±1,31	4,51±0,78	2,61±1,54	2,74±0,75

Neste momento, é interessante ressaltar que a fabricação de tijolos é regulamentada pela NBR 15.270-1, da ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, que foi publicada em 31 agosto de 2005. Ela estabelece que os blocos cerâmicos de vedação, onde se inclui os tijolos, devem ter uma resistência mecânica mínima de 1,5 MPa, com os furos na horizontal, e absorção de água variando entre 8 e 22%.

A Figura 4.9 mostra a absorção de água (AA) dos tijolos com oito furos da empresa 1 com e sem calcário. Os resultados indicam que os tijolos com calcário tiveram maiores AA do que os sem calcário, em todas as temperaturas, devido a eliminação do CO₂ que aumentou a sua porosidade. O maior afastamento das curvas de AA dos tijolos com e sem calcário ocorreu entre 700 e 800°C, indicando que nesta faixa de temperatura o gás CO₂ saiu da massa cerâmica com maior intensidade. A grande proximidade das duas curvas na temperatura de 600°C indica que não houve liberação de CO₂ neste ponto extremo. Os tijolos com e sem calcário tiveram nas temperaturas mais elevadas uma queda de AA, indicando que os poros diminuíram devido ao efeito fundente. A queda da absorção de água (AA) foi torna

da temperatura de 800°C para os tijolos com calcário e de 900°C para os tijolos sem calcário. Como a sinterização está associada a queda de absorção de água (AA), estes resultados indicam que os tijolos com calcário começam a sinterizar primeiro do que aqueles sem o calcário.

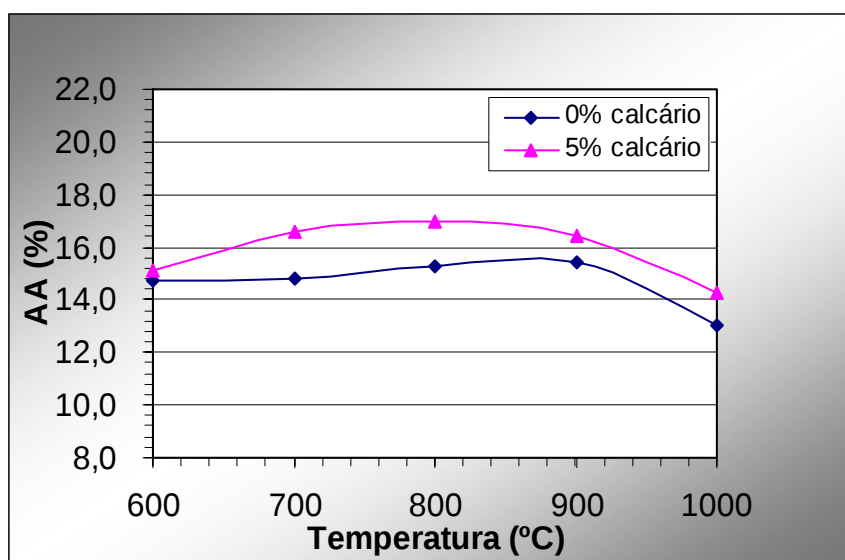


Figura 4.9 – Absorção de água (empresa 1).

A Figura 4.10 mostra que a absorção de água (AA) dos tijolos com oito furos da empresa 2 com e sem calcário. Os resultados mostram que os tijolos com calcário tiveram maiores AA do que os sem calcário até a temperatura de 860°C. A partir desta temperatura, os tijolos com calcário tiveram em média uma AA praticamente igual. Observa-se também um menor distanciamento entre as curvas de AA dos tijolos com e sem calcário da empresa 2 quando comparado com o gráfico de AA da empresa 1. Este fato é explicável pelo maior conteúdo de areia grossa (Tabela 4.1) presente na argila da empresa 2 (20,31%) em relação a empresa 1 (15,08%), o que permitiu uma mais rápida evacuação do gás CO₂, sem que houvesse a necessidade de criação de novos poros. O maior afastamento das curvas ocorreu entre as temperaturas de 700 e 800°C, devido a eliminação com maior intensidade do CO₂ neste intervalo. Os tijolos com e sem calcário tiveram nas temperaturas mais elevadas uma queda de AA, indicando que os poros diminuíram devido ao efeito do fundente. Mais uma vez, os tijolos com calcário sinterizaram

primeiro do que os sem calcário, nas temperaturas de 800 e 900°C, respectivamente.

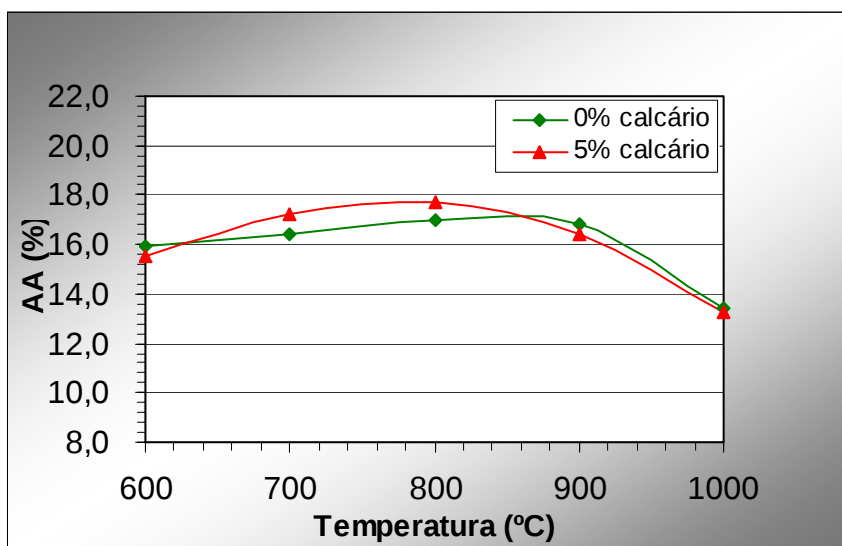


Figura 4.10 – Absorção de água (empresa 2).

A Figura 4.11 mostra os efeitos comparativos da AA nos tijolos com oito furos com e sem calcário das empresas 1 e 2. Quando se compara AA dos tijolos sem calcário das duas empresas, os resultados indicam que a maior AA está associada aos tijolos da empresa 2, devido a sua maior granulometria (Tabela 4.1).

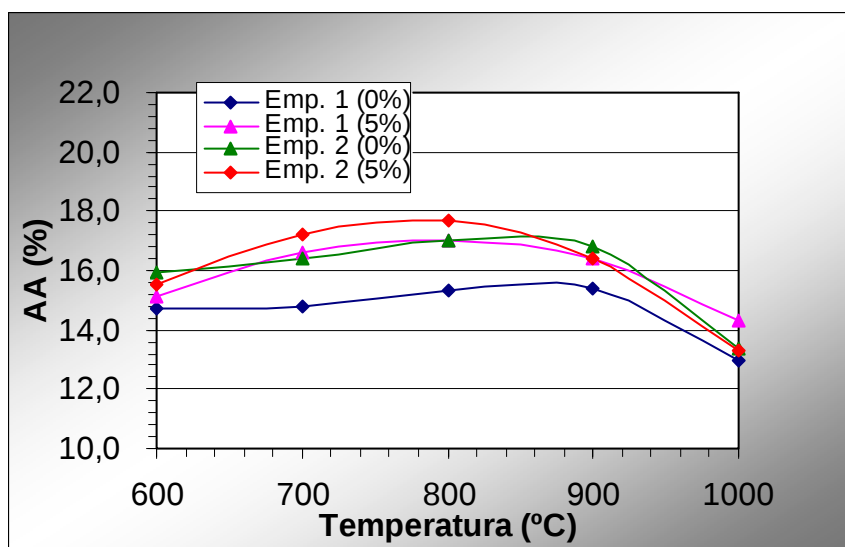


Figura 4.11 – Absorção de água (empresas 1 e 2).

Em relação aos tijolos com calcário, a maior AA está associada ao produto da empresa 2, pois já tinham uma AA inicial maior. Observa-se que, a partir da temperatura de 900°C, a sinterização dos tijolos com calcário da empresa 2 foi maior do que da empresa 1, possivelmente devido ao maior conteúdo do potássio (3,4 contra 3,0% K_2O).

Portanto, os resultados mostram que a absorção de água (AA) dos tijolos está associada a liberação de gases (perda ao fogo, eliminação do CO_2), teor de fundentes e granulometria da argila. Um tijolo terá uma AA tanto maior quanto menor for a granulometria e teor de fundentes, bem como maior for a perda ao fogo e a liberação de CO_2 da massa cerâmica.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram que a PA dos tijolos de oito furos com e sem calcário das empresas 1 e 2. A PA aumentou na mesma proporção da AA, indicando que grande parte dos poros dos tijolos são comunicáveis.

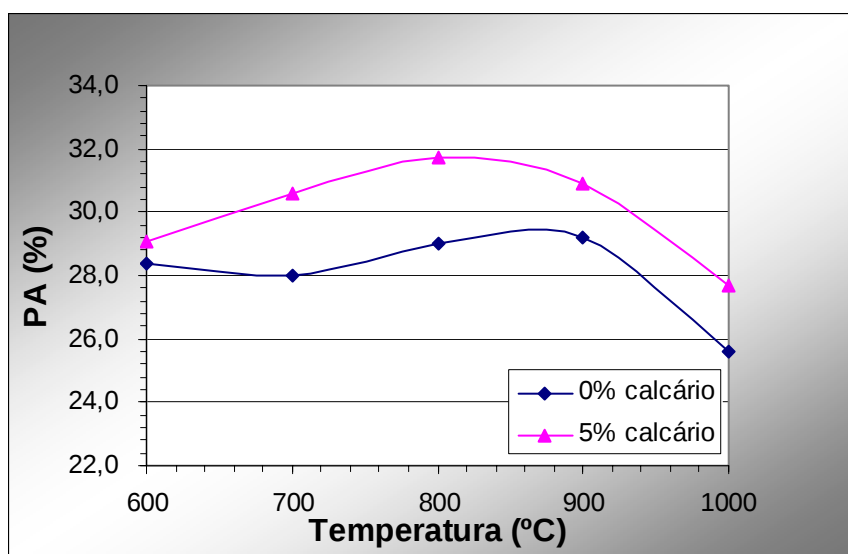


Figura 4.12 – Porosidade aparente (empresa 1).

A Figura 4.14 apresenta a porosidade aparente (PA) comparativa dos tijolos com oito furos com e sem calcário das empresas 1 e 2, onde fica evidenciada a consistência dos dados.

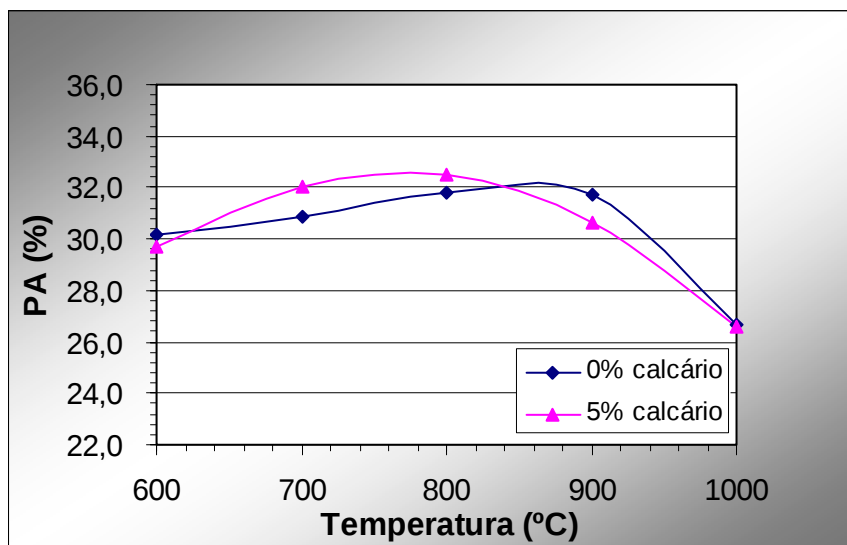


Figura 4.13 – Porosidade aparente (empresa 2).

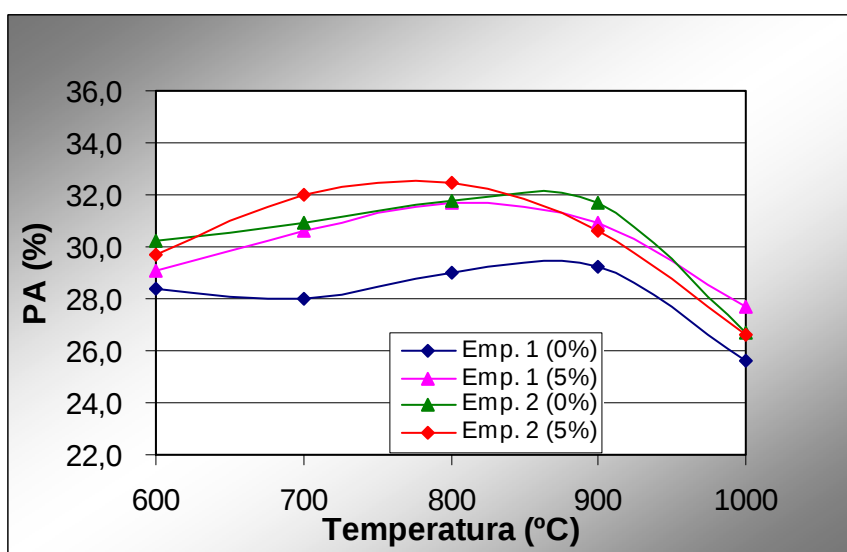


Figura 4.14 – Porosidade aparente (empresas 1 e 2).

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam as MEA's dos tijolos com oito furos das empresas 1 e 2 com e sem calcário. Os resultados mostram que as MEA's dos tijolos com calcário da empresa 1 são inferiores a dos tijolos sem calcário, a exceção nas temperaturas próximas de 600°C. A diferença das MEA's entre os tijolos com e sem calcário da empresa 2 foram menores, especialmente nas temperaturas extremas, onde são praticamente idênticas.

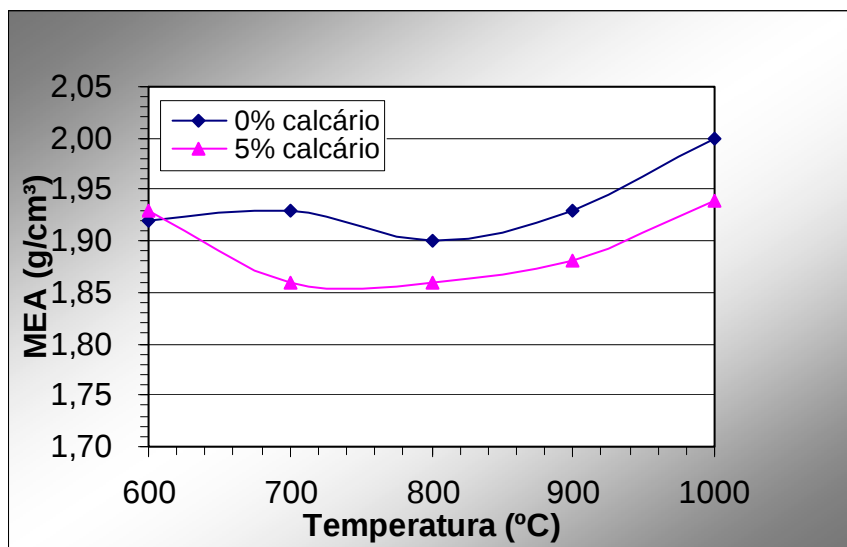


Figura 4.15 – Massa específica aparente (empresa 1).

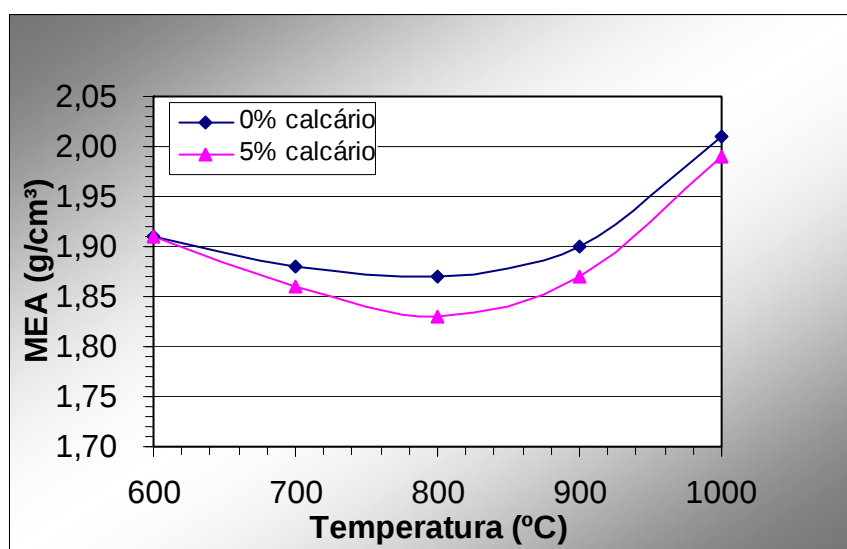


Figura 4.16 – Massa específica aparente (empresa 2).

A Figura 4.17 mostra as MEA's dos tijolos com e sem calcário das empresas 1 e 2. Os resultados mostram que os tijolos da empresa 2 com calcário são mais leves que da empresa 1, por causa das suas características iniciais.

A Figura 4.18 mostra que a tensão de ruptura a compressão (TRC) dos tijolos da empresa 1 com e sem calcário. A TRC para os tijolos sem calcário manteve-se constante até a temperatura de 800°C, depois subiu rapidamente atingindo os máximos valores a partir de 900°C. Em relação aos tijolos com calcário, o comportamento foi diferente, pois a TRC a 600°C já era relativamente elevada, depois decresceu, manteve-se constante entre 700 e 800°C, passou a ascendente

até a temperatura de 900°C, permanecendo neste patamar praticamente até a temperatura de 1.000°C.

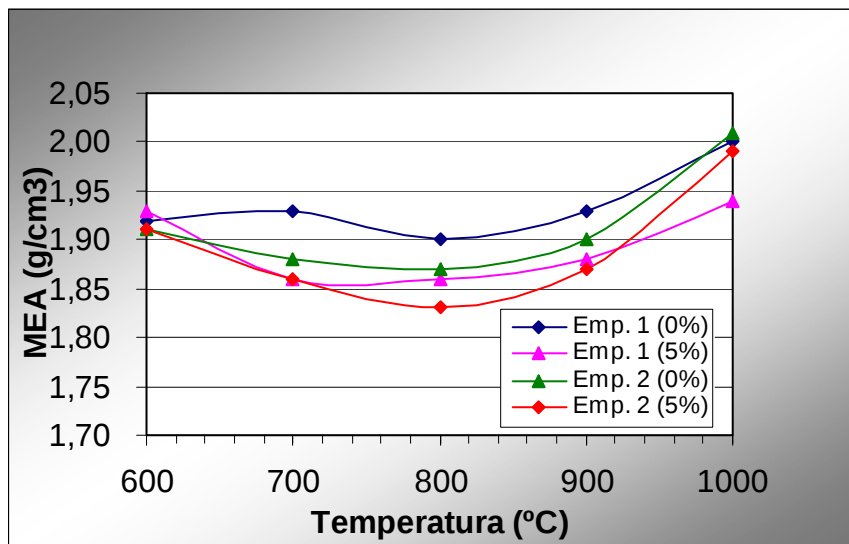


Figura 4.17 – Massa específica aparente (empresas 1 e 2).

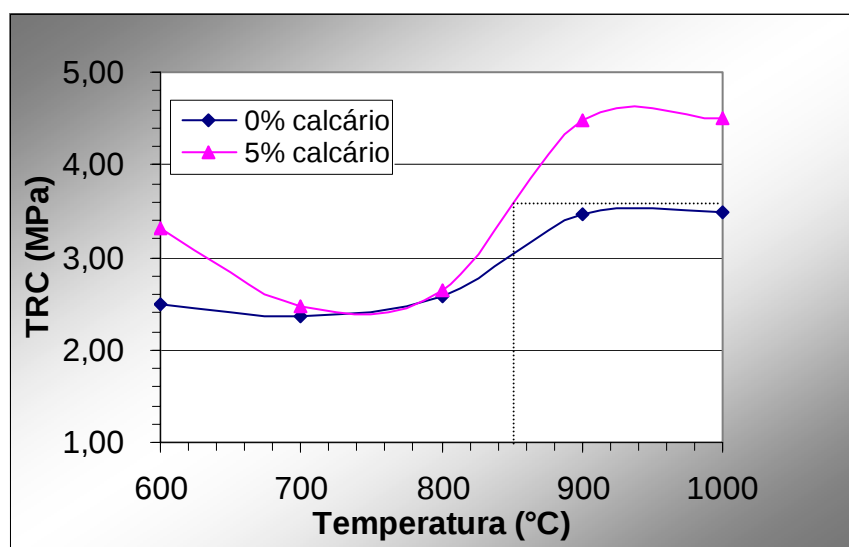


Figura 4.18 – Tensão de ruptura a compressão (empresa 1).

Os resultados indicam que as TRC's dos tijolos da empresa 1 com calcário foram superiores aos sem calcário em todas as temperaturas de queima, exceto entre 700 e 800°C. A coincidência da TRC dos tijolos com e sem calcário, nas temperaturas entre 700 e 800°C, deve a maior intensidade de eliminação do CO₂, que diminuiu rapidamente a TRC e a MEA, as quais foram acompanhadas pelos aumentos da AA e PA.

A TRC dos tijolos com calcário foi superior a dos tijolos sem calcário na temperatura de 600°C, isto possivelmente foi devido ao melhor empacotamento da massa cerâmica com o carbonato. Nas temperaturas a partir de 900°C, os tijolos com e sem calcário alcançam os melhores resultados de TRC. Na temperatura de 900°C, a TRC dos tijolos com calcário da empresa 1 é em média 29,4% maior do que aqueles fabricados sem calcário.

É observado que os tijolos com e sem calcário atingem a mesma TRC em temperaturas diferentes. Os tijolos com calcário atingem a TRC igual a máxima dos tijolos sem calcário numa temperatura em torno dos 850°C.

Embora alcancem a mesma propriedade mecânica (TRC), os tijolos sinterizados nas temperaturas de 850 e 900°C, com e sem calcário, respectivamente (Figura 4.17), apresentam algumas diferenças básicas. Os primeiros (com calcário) têm uma maior AA, isto é são um pouco mais leves, e consomem menos combustível para serem sinterizados. Os tijolos fabricados a 850°C (com calcário), por serem mais leves, devido a sua maior porosidade e absorção de água, proporcionariam uma melhor adesão da argamassa a sua superfície e ainda teriam propriedades térmicas e acústicas superiores. Ainda os tijolos com calcário fabricados a 850°C teriam certamente uma menor contração linear após a queima, diminuindo-se as possibilidades das peças apresentarem defeitos por trincas.

A análise estatística garante que os resultados alcançados são para um nível de confiança de 95%, decorrentes de quatro medidas. No caso dos tijolos da empresa 1, fabricados com 5% de calcário, na temperatura de 850°C, os resultados foram os seguintes: $AA = 17,0 \pm 1,0$ e $TRC = 3,6 \pm 0,97$. Portanto, os tijolos da empresa 1, com calcário, estão dentro normas da ABNT, uma vez que as absorções de água estão com valores entre 8 e 22% e a tensão de ruptura a compressão (TRC) está acima de 1,5 MPa, como ficaram evidenciadas pelas Figuras 4.9 e 4.18, respectivamente.

A melhoria das propriedades mecânicas dos tijolos com calcário pode ser atribuída, provavelmente, as reações químicas que ocorreram entre o CaO e quartzo, bem como entre o CaO e componentes oriundos da decomposição dos argilominerais, a partir da temperatura de 800°C, de conformidade com Silva *et al.* 2005. Para Junge & Hauck (1997) estas reações ocorrem em temperaturas superiores a 900°C. Vale lembrar que estes resultados foram alcançados adicionando o calcário como recebido ou seja sem redução de tamanho.

A Figura 4.19 mostra a tensão de ruptura a compressão (TRC) dos tijolos da empresa 2 com e sem calcário. As conclusões extraídas da Figura 4.18 são válidas para a Figura 4.19, exceto no que tange ao distanciamento das curvas que é menor e a temperatura de sinterização dos tijolos com calcário ser um pouco maior, em torno de 860°C. Conforme já foi observada, a absorção de água (AA) dos tijolos com e sem calcário a partir da temperatura de 860°C são muito próximas, significando que eles têm idênticas propriedades acústica, térmica e de adesão a argamassa. A menor diferença na temperatura de queima, cerca de 40°C, pode ser atribuída ao maior teor de areia grossa (20,31% contra 15,08%), da massa cerâmica da empresa 2. Nas temperaturas a partir de 900°C, os tijolos com e sem calcário alcançam os melhores resultados de TRC. Na temperatura de 900°C, a TRC dos tijolos com calcário da empresa 2 é em média 18,2% maior do que aqueles fabricados sem calcário.

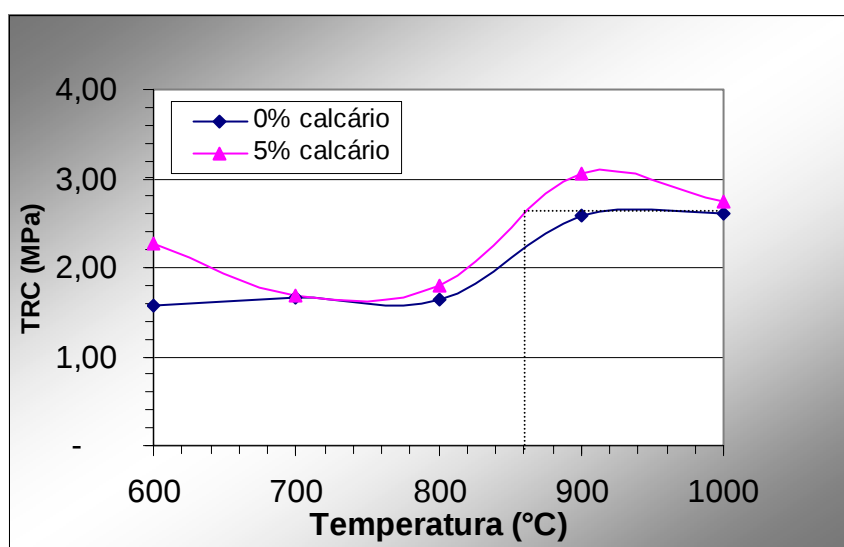


Figura 4.19 – Tensão de ruptura a compressão (empresa 2).

A Figura 4.20 mostra a TRC comparativa dos tijolos com oito furos das empresas 1 e 2 com e sem calcário. Observa-se que o calcário melhorou a TRC dos tijolos das duas empresas. O maior distanciamento observado, nas temperaturas superiores a 900°C, entre as curvas de TRC dos tijolos com e sem calcário da empresa 1 quando comparado com os resultados da empresa 2, sugere a influência granulométrica das massas cerâmicas no processo. Assim, os tijolos da empresa 1 tiveram melhores propriedades mecânicas do que os da empresa 2, em decorrência

da menor granulometria da argila da empresa 1, sendo interessante destacar a semelhança que existe da forma das curvas.

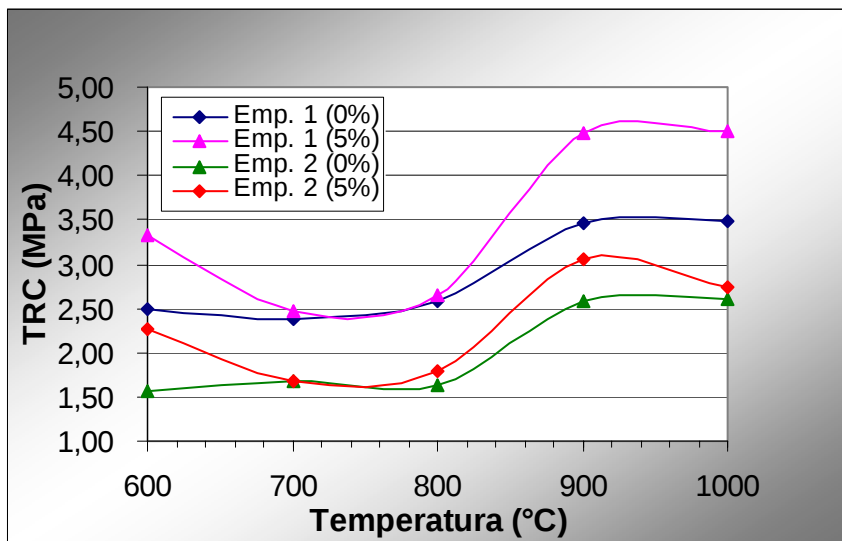


Figura 4.20– Tensão de ruptura a compressão (empresas 1 e 2).

Em consonância com os resultados até aqui apresentados, observa-se que o calcário não poderia reduzir a de sinterização dos tijolos a valores inferiores 800°C, uma vez que as reações cálcicas têm início praticamente partir deste mesma temperatura.

As figuras 4.21 e 4.22 mostram os índices físicos dos corpos-de-prova quando queimados a 600°C, para diversos conteúdos de calcário.

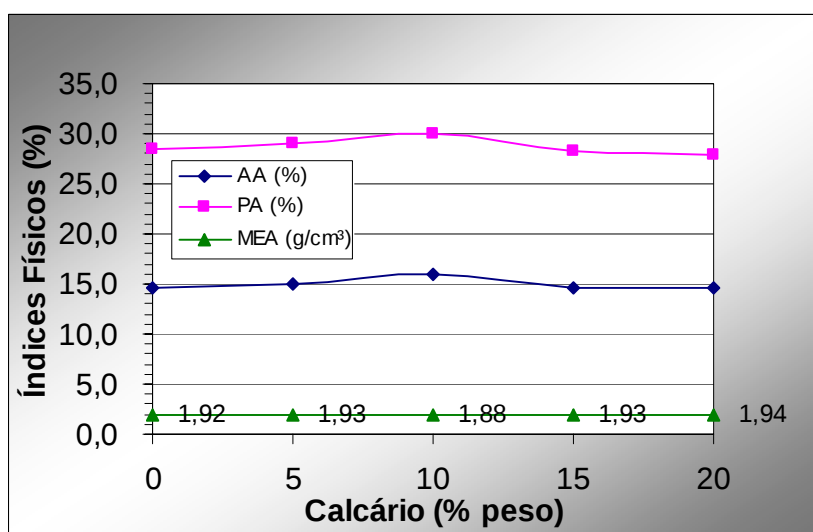


Figura 4.21 – Efeito do calcário a 600°C (empresa 1).

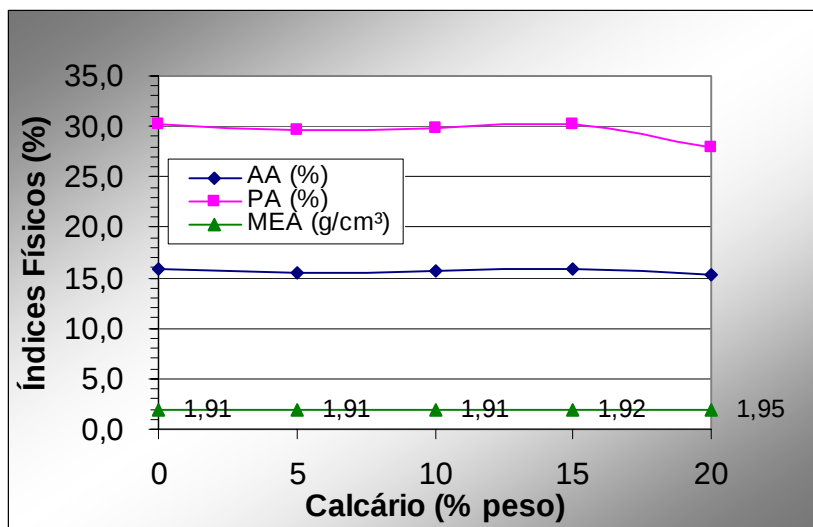


Figura 4.22 – Efeito do calcário a 600°C (empresa 2).

Os resultados indicam que praticamente não houve alteração dos índices físicos, embora tenha melhorado a tensão de ruptura a compressão (TRC) para um conteúdo de 5% de calcário incorporado as matérias-primas das empresas 1 e 2 (Figura 4.20). Na temperatura de 600°C, o calcário, como foi dito, contribui apenas para um melhor empacotamento da massa cerâmica.

CAPÍTULO V– CONCLUSÕES

5.1 Conclusões finais

Este trabalho permitiu tirar as seguintes conclusões:

1. as massas cerâmicas das empresas 1 e 2 não servem para fabricação de telhas, por causa dos elevados teores de resíduos sólidos, que são em média superiores a 35% em peso, correspondente a fração 44 μm (ABNT nº 325);
2. na hipótese de se reduzir o percentual de resíduos sólidos a níveis inferiores a 30%, as massas cerâmicas das duas empresas continuaram ainda sendo inadequadas para a fabricação de telhas, devido ao baixo teor de sílica e alto conteúdo de alumínio, quando comparada com a composição química das matérias-primas de reconhecida qualidade técnica;
3. os tijolos das empresas 1 e 2, fabricados com 5% em peso de calcário, tiveram a sua temperatura de sinterização reduzida a cerca de 50 e 40°C, respectivamente, para mesma tensão de ruptura a compressão. Em termos relativos, isto representou uma queda na temperatura de sinterização das empresa 1 e 2 de 5,6 e 4,4%, respectivamente;
4. a economia com energia térmica para fabricar os tijolos com as massas cerâmicas das empresas 1 e 2, adicionando de 5% de calcário, foi da ordem de 5,6 e 4,4%, respectivamente, considerando-se que o calcário seria apenas incorporado ao processo industrial. Lembra-se ainda que este nível de economia poderia ser maior, considerando as condições dos ensaios de laboratório, cujo ciclo de queima foi bem menor;
5. os tijolos das empresas 1 e 2, fabricados com 5% em peso de calcário, para a mesma tensão de ruptura a compressão, além de serem mais econômicos, eles são mais leves, pois têm melhores propriedades térmicas e acústicas. Além disto, as possibilidades de aparecer trincas durante a fabricação dos tijolos são menores, pois o calcário contribui para reduzir a retração linear das peças;

6. os tijolos fabricados com 5% em peso de calcário, na temperatura de sinterização específica de 900°C, tiveram a sua resistência mecânica a compressão substancialmente aumentada, quando comparadas com as dos tijolos sem calcário nesta mesma temperatura, passando da média de $3,46 \pm 0,08$ para $4,48 \pm 1,14$ MPa, (empresa 1) e de $2,58 \pm 0,99$ para $3,05 \pm 0,70$ MPa (empresa 2). Isto representou um aumento percentual médio da resistência mecânica de 29,5 e 18,2% em relação aos tijolos fabricados sem a adição de calcário das empresas 1 e 2, respectivamente. Esta melhoria da tensão de ruptura a compressão pode ser vantajosa, pois torna os tijolos mais resistentes aos ataques dos sais e a EPU, embora a norma em vigor somente exija um mínimo de 1,5 MPa;
7. as massas cerâmicas empregadas na fabricação de tijolos das empresas 1 e 2, são muitos semelhantes, especialmente em relação a plasticidade, distribuição de tamanho nas frações argilas e siltes, teores de alumina e perda ao fogo;
8. as principais diferenças observadas entre as duas matérias-primas das empresas 1 e 2 foram na origem do fundente (feldspato x muscovita), distribuição do tamanho das partículas nas frações areia fina ($35,16\%$ x $29,5\%$) e grossa ($15,08\%$ x $20,31\%$) e teores de sílica ($55,95\%$ x $53,60\%$) e ferro ($7,07\%$ x $9,39\%$), respectivamente;
9. os corpos-de-prova com as composições de 10, 15 e 20% em peso calcário nas massas cerâmicas das empresas 1 e 2 sofreram falência ou colapso estrutural em menos uma semana, devido a substancial quantidade de CaO livre no seu interior;
10. os tijolos fabricados pelas empresas 1 e 2, isto é sem o calcário, estão dentro da norma vigente da ABNT (NBR 15.270-1);
11. a redução da temperatura de sinterização e o aumento da tensão de ruptura dos tijolos com calcário, foram, provavelmente, devidas a formação das fases sólidas cálcicas, que se formaram em decorrência das reações químicas entre o CaO, o quartzo e os componentes da decomposição dos argilominerais.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Os trabalhos desenvolvidos indicam novos direcionamentos para esta pesquisa, conforme destacamos abaixo:

1. ensaios devem ser conduzidos para testar os efeitos da granulometria do calcário no processo de fabricação de tijolos. Uma granulometria menor acelera a decomposição do calcário, libera o CaO mais rapidamente e o disponibiliza em maior número de pontos no interior de uma massa cerâmica. Isto facilita a formação das fases cálcicas, torna as peças cerâmica mais homogêneas e possivelmente com melhores propriedades tecnológicas;
2. testes em escala industrial devem ser conduzidos através da adição do calcário nas massas cerâmicas das empresas 1 e 2, como alternativa para demonstrar a viabilidade técnica e econômica deste processo.

NOMENCLATURA

AA – Absorção de água
ABC – Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANICER – Associação Nacional de Indústrias Cerâmicas
ATD – Análise térmica diferencial
CADAM – Caulim da Amazônia Ltda.
EPU – Expansão por umidade
GLP – Gás líquido de petróleo
IP – Índice de plasticidade
LL – Limite de liquidez
LP – Limite de plasticidade
MC – Massa cerâmica
MEA – Massa específica aparente
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFA – Microscopia de força atômica
NBR – Normas Brasileiras
O – folhas octaédricas de alumínio
PF – Perda ao fogo
PA – Porosidade aparente
SE – Superfície específica
T – folhas tetraédricas de silício
TRC – Tensão de ruptura a compressão
TRF – Tensão de ruptura a flexão
UFPE – Universidade Federal de Pernambuco
U.S. – United States (Estados Unidos)

REFERÊNCIAS

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Componentes Cerâmicos - Parte I. Blocos Cerâmicos para Alvenaria de Vedação - terminologia e requisitos, NBR 15270-1. Rio de Janeiro - RJ , 2005.
2. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do Limite de Plasticidade. NBR 7180. Rio de Janeiro - RJ, 1984.
3. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do Limite de Liquidez. NBR 6459. Rio de Janeiro - RJ, 1984.
4. Alexandre, J.; Xavier, G. C.; Manhães, A. L. F.; Vieira, C. M. F.; Incorporação da Cal na Massa de Conformação de Cerâmica Vermelha. Anais do Congresso do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - PR, 2004.
5. Anuário Estatístico. Setor de Transformação de Não-Metálicos. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM. Ministério de Minas e Energia. Brasília-DF, 2007.
6. Assis, S. R. H; Pontes, L. R. A.; Lira, B. B.; Leite, J. P. Study of Effects from the Addition of Polymer on the Compression Resistance in Bulk used in the Ceramic Industry. XVIII International Congress of Engineering. Ouro Preto-MG, November, 2005.
7. Azevedo, F .S. V. Os primórdios da indústria Cerâmica em São Paulo. Revista Cerâmica, São Paulo - SP, 10 (40) : 25, 1964.
8. Beltrán, V.; Bagan, V.; Sánchez, E.; Negre, F. Características Técnicas de las Arcillas utilizadas en la Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos en Pasta Roja. Técnica Cerámica, Castellón, nº 164, p. 284 - 287, 1988.
9. Bittencourt, E. L.; Júnior, J. C. B.; Silvestre, M. D. M. A Influência da Variação da Moagem dos Carbonatos e Tratamento Térmico no Material, nas Características Físicas do Produto Acabado. Cerâmica Industrial, 7 (3) Maio/Junho, 2002.
10. Brochado, M. R.; Tavares, S. F.; Souza, C. G. Estudos sobre o Impacto da Tecnologia Poroton na Indústria Cerâmica do Estado do Rio de Janeiro. XX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. São Paulo-SP, 2000.

11. Cabral, Jr. M.; Motta, J. F.M.; Almeida, A. S.; Tanno, L. C. Argilas para Cerâmica Vermelha. Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações. CETEM/MCT. p. 586. Rio de Janeiro – RJ, 2005.
12. Chiari, L. C.; Oliveira, C. J.; Monteiro, C. S.; Forjaz, N. V.; Boschi, A. B. Expansão por Umidade. Parte I: o fenômeno. Cerâmica Industrial, Vol. 1, páginas 6-13, Março/Abril, 1996.
13. Chiari, L. C.; Oliveira, C. J.; Monteiro, C. S.; Forjaz, N. V.; Biscaro, E. J.; Marino, F. M.; Boschi, A. O. Expansão por Umidade. Parte II: efeito da adição de calcita. Cerâmica Industrial, 01(03) Julho/Agosto, 1996.
14. Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. Argilas Especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química Nova, vol. 30, nº 1. São Paulo-SP, Janeiro/Fevereiro, 2007.
15. Correia, S. L.; Hotza, D.; Segadães, A. M. Otimização da Resistência Mecânica de Corpos Cerâmicos em Função das Matérias-Primas e Restrições de Propriedades Tecnológicas. Cerâmica Vol. 51, nº 319. São Paulo-SP, Julho/Setembro, 2005.
16. Dutra, R. P. S.; Varela, M. L.; Nascimento, R. M.; Gomes, U. U.; Paskocimas, C. A.; Melo, P. T. Avaliação da Potencialidade de Argilas do Rio Grande do Norte – Brasil. Cerâmica Industrial, 11(2) Março/Abril, 2006.
17. Fonseca, M. G.; Paula, G. R. de; Teixeira, R. A.; Melchiades, F.G.; Boschi, A. O. Estudo de Matérias-Primas Fundentes. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 443. Florianópolis - SC, 1999.
18. Gomes, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian. P. 457. Lisboa, 1988.
19. Gregg, S. J. Em Surface Phenomena in Chemistry and Biology; Danielli, U. F.; Pankhurst, K. G. A.; Riddiford, A. C., eds.; Pergamon: Londres, 1958.
20. <http://www.abceram.org.br/asp/fg01.asp>. Associação Brasileira de Cerâmica. Acessado em 19/11/2007.
21. <http://www.arikah.net/enciclopedia-portuguese/Argila>. Acessado em 03/10/2007.
22. <http://www.maps.google.com.br>. Google Maps. Acessado em 15/10/2007.

23. Holanda, C. J. N.; Gomes, A. E. P.; Melo, E. B. de; Maranhão, R. J. L.; & outros. Calcários de Pernambuco: rochas para fins industriais, p. 29. Minérios de Pernambuco. Recife - PE, 1987.
24. Junge, K.; Hauck, D. Os aditivos do setor de tijolos cerâmicos, p. 1-25. Associação de Indústrias do Setor Cerâmico da Áustria. Alemanha e Suíça, 1997.
25. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. Introduction to Ceramics. Wiley-Interscience, p. 414 – 420. New York, 1976.
26. Klein, C. Mineral Science. 22nd Edition, p. 411-413. ISBN: 0-471-25177-1. The University of New México. Mexico, 2002.
27. Marques, L. N.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Santana, L. N. L.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C. Re-aproveitamento do Resíduo do Polimento de Porcelanato para Utilização em Massa Cerâmica. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, V.2.2 34-42. ISSN 1809-8797, 2007.
28. Meira, J. M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. Comunicações Técnicas. Visaconsultores. Portugal, Janeiro 2001.
29. Melchiades, F. G.; Silva, L. L.; Quinteiro, E; Albers, A. P. F.; Baldo, J. B.; Boschi A. O. Alternativas para Eliminar (ou Reduzir) os Furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca. Cerâmica Industrial, 6 (1), Janeiro/Fevereiro, 2001.
30. Menezes, R. R.; Campos L. F.; Neves, G. de A; Ferreira, H. C. Aspectos Fundamentais da Expansão por Umidade: uma revisão. Parte I: aspectos históricos, causas e correlações. Cerâmica 52 , 1-14, 2006.
31. Moreira, J. M. S.; Manhães, J. P. V. T.; Holanda, J. N. F. Reaproveitamento de Resíduos de Rocha Ornamental Proveniente do Noroeste Fluminense em Cerâmica Vermelha. ISSN 0366-6913. Cerâmica vol. 51 nº 319. São Paulo – SP, Julho/Setembro 2005.
32. Pracidelli, S.; Melchiades, F. G. Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha. Cerâmica Industrial 02 (01/02). Janeiro/Abril, 1997.

33. Rebmann, M. S.; Salvetti, A. R. Efeito da Adição de Carbonatos em Corpos Cerâmicos: defeitos devido à formação de fases não estáveis. 43º Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis - SC, 1999.
34. Resende, M. P. A Utilização das Argilas através dos Tempos. Revista Expressão Nº 2, Ano 2001.
35. Riella, H. G.; Franjndlich, E. U. De C.; Durazzo, M. Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. Cerâmica Industrial, 7 (3) Maio/Junho, 2002.
36. Schwartz, M. O. E.; Lira, B. B.; Tomé, J. A. T. R. Avaliação de Adição de Vermiculita na Secagem de Massa Cerâmica através da Curva de Bigot. Cerâmica Industrial, Vol. 10, nº 1. Janeiro/Fevereiro, 2005.
37. Schwartz, M. O. E.; Travassos Rios Tomé, J. A.; Shinohara A. H.; Araújo Pontes, L. R. de.; Lira, B. B.; Inojosa de Oliveira, J. (in memoriam). Caracterização de uma Mistura de Argilas Residuais na Extração de Gipsita da Região de Araripina – PE e sua Utilização em Cerâmica Vermelha. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - PR, Junho/Julho de 2004.
38. Segura, A. A Monococción Porosa. Cerâmica. Vol. 41, nº 270. São Paulo - SP, 1995.
39. Silva J. B.; Hotza, D.; Segadães, A. M.; Acchar W. Incorporação de Lama de Mármore e Granito em Massas Argilosas. ISSN 0366-6913. Cerâmica vol. 51, nº 320. São Paulo-SP, Outubro/Dezembro, 2005.
40. Smith, A. N. Transactions of the British Ceramic Society. 54, 5(1955) 300.
41. Sotério J.; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. Estudo da Influência do Teor de Calcita em Diferentes Tamanhos de Partículas sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis - SC, 1999.
42. Sousa, S. J. G.; Holanda, J. N. F. Formulação de Massas de Revestimento Cerâmico Poroso (BIII) com Matérias-Primas do Norte Fluminense. Cerâmica Industrial, 11(4). Julho/Agosto, 2006.
43. Souza, M. H. O.; Gaspar Jr., L. A.; Moreno, M. M. T. Efeitos do Dolomito da Formação Irati como Aditivo na Indústria de Revestimento do Pólo Cerâmico de

- Santa Gertrudes. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo-SP, 2002.
44. Souza, P. S. Ciências e Tecnologia das Argilas. Vol. 1. 2ª Edição. 408 p. Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo - SP, 1989.
45. Teixeira, S. R.; Souza, S. A. de; Moura, C. A. I. Caracterização Mineralógica de Argilas usadas na Indústria de Cerâmica Estrutural no Oeste do Estado de São Paulo, Brasil. Cerâmica, out./nov./dez. 2001, Vol.47, No.304, p.204-207. ISSN 0366-6913. Outubro/Dezembro, 2001.
46. Thomas, H.; Peer, G. Mineral Raw Materials in the Brick and Tile Industry: important parameters in the daily practice of the geoscientist. Part 2, J. ZI, 12 (2001) 20-26.
47. Tomazetti, R. R. Análise da Produção de Cerâmica Vermelha da Região Central do Rio Grande do Sul. p.18 -19. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria-UFSM. Santa Maria-RS, 2003.
48. Vieira, C. M. F.; Soares, T. M.; Monteiro, S. N. Massas Cerâmicas para Telhas: características e comportamento de queima. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Cerâmica 49, 245-250. Rio de Janeiro-RJ, 2003.
49. Zandonadi, A. R.; Ioshimoto, E. Cerâmica Vermelha. Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT. São Paulo – SP, 1991.
50. Zauberas, R. T.; Riella, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. Cerâmica Industrial, Vol. 6, nº 2, p. 40-45, 2001.
51. Zauberas, R. T.; Boschi, A. O. Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte I. Cerâmica Industrial, 9(5/6) Setembro/Dezembro, 2004.
52. Wilson, I. R.; Santos, Souza, H. S.; Santos, P. S.; Caulins Brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia. Cerâmica Vol. 44, nº 287-288, Mai/Jun/Jul/Ago, São Paulo-SP, 1998.