

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO –
PROPIEX
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

VITOR DE SOUZA NANDI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA COMPOSICIONAL, MINERALÓGICA E
GRANULOMÉTRICA NO PROCESSO DE SECAGEM RÁPIDA DE
CERÂMICA VERMELHA ESTRUTURAL**

CRICIÚMA

2022

VITOR DE SOUZA NANDI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA COMPOSICIONAL, MINERALÓGICA E
GRANULOMÉTRICA NO PROCESSO DE SECAGEM RÁPIDA DE
CERÂMICA VERMELHA ESTRUTURAL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem K. Montedo

Coorientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

CRICIÚMA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

N176e Nandi, Vitor de Souza.

Estudo da influência composicional,
mineralógica e granulométrica no processo de
secagem rápida de cerâmica vermelha estrutural /
Vitor de Souza Nandi. - 2022.

170 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul
Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Oscar Rubem K. Montedo.

Coorientação: Adriano Michael Bernardin.

1. Cerâmica vermelha. 2. Secagem de ciclo
rápido. 3. Argila - Comportamento térmico. 4.
Argila - Propriedades químicas. 5. Índice de
plasticidade. 6. Conformação por extrusão. 7.
Cerâmica - Indústria. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

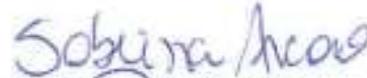
Vitor de Souza Nandi

Estudo da influência composicional, mineralógica e granulométrica no processo de secagem rápida de cerâmica vermelha estrutural.

Esta Tese de Doutorado – TD foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

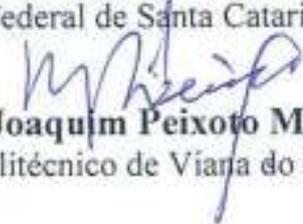
Criciúma, SC, 09 de dezembro de 2022.

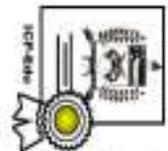
Banca Examinadora:


Profª Drª Sabrina Arcaro
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC


Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro
Instituto Politécnico de Viana do Castelo



Documento assinado digitalmente
Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Data: 22/03/2023 08:49:24 -0300
CPF: ***.409.039-**
Verifique as assinaturas em <https://vufsc.br>

Dedico essa obra a meus avôs, Sr. João Jose de Souza (*in memoriam*) e Sra. Erta Mendes de Souza.

AGRADECIMENTOS

A vida é um eterno agradecer até o último respirar, o último pensamento. Dádivas estas proveniente de Deus, meu criador e mantenedor, conselheiro e amigo inseparável nas horas difíceis e de decisão, provedor de toda inteligência, sabedoria e discernimento necessários em mais esta conquista. A Ti toda honra, toda glória e todo louvor por mais esta jornada cumprida e mais este sonho realizado.

Agradeço em especial a CAPES, pela oportunidade dada para que eu pudesse realizar este projeto, contribuindo sempre para o desenvolvimento científico do país.

À minha esposa, Jaine, pelo seu amor incondicional, pela sua compreensão nos momentos mais difíceis dessa trajetória, pelas suas orações em silêncio a meu favor e pelo seu apoio e encorajamento nos momentos de desânimo.

Aos meus filhos, Ana Julia, Vitória e Miguel, pela compreensão de minha ausência dedicada a esta meta.

Aos meus avós Sr. João Jose de Souza (*in memoriam*) e Sra. Erta Mendes que desde a infância me criaram e me ensinaram mesmo desprovidos de alfabetização, a importância de estudar e ser alguém.

A meu orientador e amigo prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo que vem confiando em meu trabalho desde a graduação, juntamente com meu coorientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernadin, que nunca mediram esforços para contribuir com seus conhecimentos.

Aos meus grandes amigos Alexandre Zaccaron e Paulo Fernandes que me apoiaram em diversas etapas do meu trabalho.

Ao Sr. Agnaldo Cesar Bertan, Diretor da empresa Natreb máquinas para cerâmica, que aceitou e confiou no meu trabalho perante este projeto inovador.

Agradeço a empresa Cerâmica Incargel (Itu/SP), por disponibilizar de suas matérias-primas para o estudo, bem como, às empresas cerâmicas Donatti, Safira, Básica, Santo Afonso, Tramontin, Nova Firenze, Ferreira Andrade, Rincão, Rex, Pauluzzi, Indaia e Rondônia, por confiar em nosso projeto e fazer dele um case de sucesso.

Agradeço a todos os professores do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), por todo o conhecimento compartilhado durante esses quatro anos de jornada, aos colegas de classe, no qual dividimos experiências e a todos os profissionais do Parque Tecnológico e Científico (i.Parque), alunos e bolsistas dos laboratórios pela amizade e companheirismo.

“Os rios não bebem sua própria água; as árvores não comem seus próprios frutos. O sol não brilha para si mesmo; e as flores não espalham sua fragrância para si. Viver para os outros é uma regra da natureza. A vida é boa quando você está feliz; mas a vida é muito melhor quando os outros estão felizes por sua causa”

Papa Francisco

RESUMO

A secagem rápida atingiu um nível notável devido à sua contribuição para a economia e otimização do comportamento de secagem das indústrias de cerâmica vermelha no Brasil. Estudos voltados especificamente para o comportamento plástico das argilas para desenvolver composições adequadas para a secagem rápida pelo processo de conformação por extrusão ainda são escassos. Neste contexto, três argilas de um mesmo depósito mineral localizado na cidade de Itu/SP foram estudadas para uso na produção de cerâmica vermelha à base de argila para secagem rápida. As argilas escolhidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades química e térmica, bem como investigadas quanto ao tamanho de partícula, capacidade de troca catiônica, área superficial específica e volume de distribuição de poros abertos. Dez formulações foram desenvolvidas por planejamento de misturas *simplex-centroid* (DoE), que foram analisadas quanto ao índice de plasticidade (IP), e sua conformação foi avaliada por meio do fator de trabalhabilidade de extrusão. A partir do diagrama de *Winkler*, pode-se observar que todas as formulações estão adequadas para o processo de fabricação de cerâmica vermelha. As formulações selecionadas foram submetidas ao processo de conformação por extrusão a vácuo com umidade ideal de mistura. Em seguida, amostras dos corpos de prova foram caracterizadas. Os resultados serviram para desenvolver a curva ideal de secagem rápida, com ciclo total de 60 min e uma temperatura máxima de 160 °C. As amostras foram submetidas à secagem forçada de ciclo rápido em um secador de laboratório estático. Avaliou-se também a curva de *Bigot*, densidade aparente relativa, porosidade aparente, resistência mecânica à compressão e aspectos visuais. Posteriormente, as formulações foram queimadas em forno elétrico a 900 °C com taxa de aquecimento de 1,6 °C/min e patamar de 120 min. Na sequência, as formulações foram caracterizadas quanto à sua variação dimensional, absorção de água, resistência mecânica, cor de queima e microestrutura. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade de obtenção de produtos de cerâmica vermelha (tijolos) conformados por extrusão e com secagem rápida (60 min), chegando-se a alcançar valores de umidade residual menor que 1%, sem apresentar nenhum defeito visual. Mesmo com umidade de extrusão maior que 21%, mostrando que a umidade não teve influência nas trincas de secagem para as condições de trabalho realizadas. O teor total de inertes, bem como a quantidade de resíduo bruto e a sua fração de partículas maiores, foi o que possibilitou este comportamento. A variação dimensional das formulações pós queima se mostraram dentro da variação aceitável e ótima de trabalho. Quanto à absorção de água e à resistência mecânica à compressão, todas as formulações se apresentaram dentro dos limites estabelecidos por norma técnica ABNT (NBR 15270-1) e a sua cor de queima ficou um tom marrom escuro, típico de cerâmica vermelha. Pelas micrografias foi possível verificar que não houve nenhuma tendência à formação de coração negro, nem de microtrincas.

Palavras-chave: Conformação por extrusão. Planejamento por misturas. Índice de plasticidade. Fator de trabalhabilidade. Secagem de ciclo rápido

ABSTRACT

Fast drying has reached a notable level due to its contribution to the economy and optimization of the drying behavior of the red ceramic industries in Brazil. Studies focused specifically on the plastic behavior of clays to develop suitable compositions for rapid drying by the extrusion forming process are still scarce. In this context, three clays from the same mineral deposit located in the city of Itu/SP were studied for use in the production of clay-based red ceramics for quick drying. The chosen clays were characterized for their chemical and thermal properties, as well as investigated for particle size, cation exchange capacity, specific surface area and open pore distribution volume. Ten formulations were developed by designing simplex-centroid (DoE) mixtures, which were analyzed for plasticity index (PI), and their conformation was evaluated using the extrusion workability factor. From the Winkler diagram, it can be seen that all formulations are suitable for the red ceramic manufacturing process. The selected formulations were subjected to a vacuum extrusion forming process with ideal mixing humidity. Then, samples of the specimens were characterized. The results served to develop the ideal rapid drying curve, with a total cycle of 60 min and a maximum temperature of 160 °C. Samples were subjected to rapid cycle forced drying in a static laboratory dryer. The Bigot curve, relative apparent density, apparent porosity, mechanical resistance to compression and visual aspects were also evaluated. Subsequently, the formulations were fired in an electric oven at 900 °C with a heating rate of 1.6 °C/min and a holding time of 120 min. Next, the formulations were characterized according to their dimensional variation, water absorption, mechanical strength, firing color and microstructure. The results obtained showed the viability of obtaining red ceramic products (bricks) formed by extrusion and with quick drying (60 min), reaching values of residual humidity lower than 1%, without presenting any visual defect. Even with extrusion moisture greater than 21%, showing that moisture had no influence on drying cracks for the working conditions performed. The total content of inerts, as well as the amount of raw residue and its fraction of larger particles, was what made this behavior possible. The dimensional variation of the post-burning formulations were within the acceptable and optimum working range. As for water absorption and mechanical resistance to compression, all formulations were within the limits established by ABNT technical standard (NBR 15270-1) and their firing color was a dark brown tone, typical of red ceramics. From the micrographs, it was possible to verify that there was no tendency to form a black heart or microcracks.

Keywords: Extrusion forming. Mixture planning. Plasticity index. Workability factor. Quick cycle drying.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de tamanhos de partículas de <i>Winkler</i> . Os campos são definidos como: (A) tijolos maciços, (B) tijolos de vedação perfurados verticalmente, (C) telhas, blocos de alvenaria estrutural e pisos (D) cerâmicas especiais.	33
Figura 2 - Estrutura da caulinita.	36
Figura 3 - Estrutura da illita.	37
Figura 4 - Estrutura da montmorilonita.	38
Figura 5 - Adsorção de água na superfície das argilas.	41
Figura 6 - Gráfico de posicionamento de matérias-primas perante a sua plasticidade e mineralogia.	44
Figura 7 - Índice de trabalhabilidade de argilas.	45
Figura 8 - Estados de consistência e limites de plasticidade das argilas: LP = limite plástico, LL = limite líquido, IP = índice de plasticidade.	45
Figura 9 - Processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural.	50
Figura 10 - Corte de uma extrusora de dupla hélice, com o respectivo gráfico de pressões exercidas no seu interior e a identificação das diferentes zonas.	52
Figura 11 - Imagem ilustrativa de uma porosidade aberta e fechada.	55
Figura 12 - Representação esquemática da formação de poros.	56
Figura 13 - Mecanismos de transferência de umidade em um meio poroso.	58
Figura 14 - Forças exercidas em um líquido em um capilar.	59
Figura 15 - Ilustração da atuação dos mecanismos de secagem da peça de cerâmica vermelha (tijolo de vedação com furos horizontais).	62
Figura 16 - Representação esquemática dos dois tipos de água a serem removidos durante a secagem: (a) água livre ou intersticial e (b) água fixada por forças eletrostáticas a superfície das partículas de argila.	63
Figura 17 - Representação esquemática da eliminação de água pelo ar que circula na peça. ...	63
Figura 18 - Curva de secagem em função do tempo.	64
Figura 19 - Diferentes tipos de trincas: (a) trincas de retração; (b) trincas por falta de homogeneidade da matéria-prima; (c) trincas por gradiente de umidade.	65
Figura 20 - Representação esquemática da secagem de uma argila úmida.	68
Figura 21 - Variação da retração de secagem em função da água de conformação – Curva de <i>Bigot</i>	69

Figura 22 - Variação da retração de secagem em função da quantidade de umidade de duas argilas (a) e (b).....	71
Figura 23 - Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho.....	77
Figura 24 - Mapa esquemático mostrando as localizações das principais Bacias Sedimentares Brasileiras e o ponto de coleta das matérias-primas utilizadas neste trabalho.	79
Figura 25 - Fotografia mostrando os aspectos gerais das argilas utilizadas neste trabalho. AM – Argila Amarela; AC – Argila Cinza; AV – Argila Verde.	80
Figura 26 - Diagrama triaxial das composições desenvolvidas (% em massa).	86
Figura 27 - Fotografia mostrando: a) Extrusora de laboratório Natreb NTB 140 e b) Corpos de prova extrusados.	89
Figura 28 - Curvas de aquecimento para a etapa de secagem a) Taxa 1 (5,83 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 30 min), b) Taxa 2 (3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min), c) Taxa 3 (2,91 °C/min até atingir 200 °C).	90
Figura 29 - Fotografia mostrando o secador rápido de laboratório Natreb, modelo STL (experimento de secagem): a) câmara de secagem; b) tanque de vapor; c) fonte geradora de calor.	93
Figura 30 - Difratogramas de raio-x das argilas estudadas.	102
Figura 31 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das argilas estudadas.	103
Figura 32 - Força (N) aplicada para indentação das matérias-primas usadas em função da umidade. Força correspondente a 1 N equivale ao limite líquido (LL), força correspondente a 46 N equivale ao limite plástico (LP).	107
Figura 33 - Distribuições cumulativas de tamanhos de partículas das matérias-primas estudadas.	109
Figura 34 - Correlação entre o índice de capacidade de troca catiônica e o conteúdo de minerais argilosos.....	110
Figura 35 - Força (F) aplicada para indentação das formulações desenvolvidas em função do teor de água (U%).	113
Figura 36 - Superfície de resposta do índice de plasticidade (IP).	115
Figura 37 - Classificação para extrusão das formulações estudadas: (a) no diagrama de Holtz e Kovacs e (b) fator de trabalhabilidade de extrusão.	116
Figura 38 - Diagrama de <i>Winkler</i> das formulações estudadas. Os campos são definidos como: (A) tijolos maciços, (B) tijolos de vedação perfurados verticalmente, (C) telhas, blocos de alvenaria estrutural e pisos (D) cerâmicas especiais.	118

Figura 39 - Curva de <i>Bigot</i> da formulação F5 com ciclo 1 de secagem rápida.....	119
Figura 40 - Curva de secagem da formulação F5.....	122
Figura 41 - Curva de secagem da formulação F7.....	122
Figura 42 - Curva de secagem da formulação F8.....	123
Figura 43 - Curva de secagem da formulação F10.....	123
Figura 44 - Micrografias referentes as formulações F5, F7, F8 e F10, com seus respectivos ciclos de secagem: C1 - 5,83 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 30 min; C2 - 3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min; C3 - 2,91 °C/min até atingir 200 °C.....	127
Figura 45 - Representação gráfica da curva de secagem rápida desenvolvida para o trabalho com a Taxa 2 - 3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min.....	128
Figura 46 - Corpos de prova das formulações antes (a) e após secagem (b) com ciclo rápido.	129
Figura 47 - Umidade e retração de secagem em função do tempo para as formulações estudadas, sob secagem de ciclo rápido.	130
Figura 48 - Curvas de <i>Bigot</i> das formulações F5, F7, F8 e F10.....	132
Figura 49 - Perda de água e retração de secagem em função do tempo das formulações F5 e F7 sob secagem de ciclo rápido.	138
Figura 50 - Curva de <i>Bigot</i> de F5 e F7 com umidade de 21,43 e 21,63%, respectivamente..	139
Figura 51 - Gráfico da densidade aparente das amostras secas com secagem de ciclo rápido (60 min) e secagem em estufa por 24 h (110 ± 5 °C).	140
Figura 52 - Gráfico da densidade relativa das amostras secas com secagem de ciclo rápido (60 min) e secagem em estufa por 24 h (110 ± 5 °C).	142
Figura 53 - Fotografias das peças após secagem rápida das formulações em estudo com os respectivos defeitos.....	143
Figura 54 - Fotografias das peças da F7 com maior umidade de conformação de extrusão em seu estado verde e seco.	144
Figura 55 - Resistência mecânica à compressão a seco após secagem.	145
Figura 56 - Valores de RL _Q e AA das formulações estudadas.....	146
Figura 57 - RMC das formulações estudadas.....	148
Figura 58 - Fotografias mostrando a tonalidade das peças queimadas para cada formulação.	149
Figura 59 - Micrografias da formulação F5 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.	150

Figura 60 - Micrografias da formulação F7 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.	150
Figura 61 - Micrografias da formulação F8 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.	151
Figura 62 - Micrografias da formulação F10 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Previsão de produção de alguns minerais e produtos de base mineral.....	19
Tabela 2 - Principais parâmetros de controle por tipologia de produto.....	29
Tabela 3 - Composição de tamanhos de partículas dos produtos de cerâmica vermelha estrutural.	34
Tabela 4 - Valores médios dos tamanhos, espessuras e superfícies específicas dos argilominerais.	39
Tabela 5 - Valores de CTC para alguns tipos de minerais.	48
Tabela 6 - Raios iônicos hidratados para os cátions.	48
Tabela 7 - Relação entre umidade, pressão de extrusão e retração após secagem de uma argila.	67
Tabela 8 - Classificação dos materiais em função do índice de plasticidade.	84
Tabela 9 - Composições de massas de cerâmica vermelha estrutural utilizando a ferramenta de planejamento de misturas para as matérias-primas utilizadas no trabalho.	87
Tabela 10 - Composição química (% em massa) das argilas obtida por Fluorescência de raios X.	100
Tabela 11 - Composição mineralógica das matérias-primas estudadas obtidas por análise racional.	103
Tabela 12 - Umidade <i>in natura</i> das matérias-primas estudadas.	104
Tabela 13 - Teor de resíduo bruto presente das matérias-primas estudadas.	105
Tabela 14 - Teor de resíduo bruto retido por peneiramento para as matérias-primas estudadas.	106
Tabela 15 - Equação de regressão e valores de limite plástico (LP), limite líquido (LL) e índice de plasticidade (IP) para as matérias-primas estudadas.	108
Tabela 16 - Distribuição do tamanho e diâmetro médio de partículas das matérias-primas. .	109
Tabela 17 - Capacidade de troca catiônica das argilas estudadas.....	110
Tabela 18 - Área de superfície específica e volume total de poros de cada argila estudada. .	111
Tabela 19 - Equação de regressão e valores de limite plástico (LP), limite líquido (LL) e índice de plasticidade (IP).	114
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para o índice de plasticidade (IP).	114
Tabela 21 - Fator de sensibilidade de secagem (k).....	120
Tabela 22 - Redução da umidade e retração de secagem dentro das diferentes zonas de secagem (úmida, neutra e seca).	124

Tabela 23 - Redução de umidade ao final de cada uma das zonas de secagem.	131
Tabela 24 - Retração de secagem ao final de cada uma das zonas de secagem.	131
Tabela 25 - Resultado do cálculo de média ponderada da fração argilosa, composição mineralógica e total de inertes para as formulações estudadas com base na Tabela 11.....	134
Tabela 26 - Resíduo bruto e distribuição granulométrica retido por peneiramento para as formulações estudadas na etapa de secagem.	136
Tabela 27 - Densidade real obtida por picnometria a gás hélio.....	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABC	Anuário Brasileiro de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Argila Cinza
AFNOR	Associação Francesa de Normalização
AM	Argila Amarela
AAM	Adsorção de Azul de Metileno
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials International</i>
ASS	Área Superficial Específica
ATD	Análise Térmica Diferencial
AV	Argila Verde
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CCB	Centro Cerâmico do Brasil
CERTEC	Cerâmica Técnica
CIPEA	<i>Comité International pour l'Étude des Argiles</i>
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DPT	Distribuição de Tamanhos de Partículas
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
GMC	Grupo de Materiais Cerâmicos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICE	Indústria de Cerâmica vermelha estrutural
IP	Índice de Plasticidade
LABCER	Laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha
LL	Limite Líquido
LP	Limite Plástico
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira
PBQP-H	Programa Brasileiro da Qualidade e da Produtividade no Habitat
PC	Policarbonato
PF	Perda ao Fogo
PVC	Policloreto de Polivinila
QUALIHAB	Programa da Qualidade da Construção Habitacional
RLS	Retração Linear de Secagem
RMCS	Resistência Mecânica à Compressão a Seco
SIAL	Solo Rico em Silício e Alumínio
SIMA	Solo Característico em Sílica e Magnésio
TCU	Teor Crítico de Umidade
TG	Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 JUSTIFICATIVA	23
4 REFERENCIAL TEÓRICO	24
4.1 A INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA ESTRUTURAL	24
4.2 ARGILAS E ARGILOMINERAIS	26
4.2.1 Genealogia das argilas.....	27
4.2.2 Critério de seleção das argilas	28
4.2.3 Argilas e seus principais tipos	30
4.2.4 Matéria-prima para a indústria de cerâmica vermelha estrutural	31
4.2.4.1 Matérias-primas plásticas (fração argilosa).....	34
4.2.4.2 Matérias-primas não plásticas (fração não-argilosa).....	39
4.2.5 Sistema água e argila.....	41
4.2.6 Plasticidade	43
4.2.7 Capacidade de troca catiônica.....	47
4.3 PROCESSO PRODUTIVO.....	49
4.4 SECAGEM.....	54
4.4.1 Porosidade	55
4.4.2 Mecanismos de fixação de água em argila	57
4.5 FENÔMENO DE SECAGEM	60
4.5.1 Condições de equilíbrio de um sólido úmido com o ar de secagem	60
4.5.2 Princípios de secagem.....	60
4.5.3 Fases de secagem.....	62
4.5.4 Principais parâmetros de secagem.....	66
4.5.4.1 Retração de secagem	66
4.5.4.2 Curva de Bigot.....	68
4.6 ESTADO DA ARTE	72
5 METODOLOGIA.....	77
5.1 MATÉRIAS-PRIMAS	78
5.1.1 Análise geológica da região de estudo.....	78

5.1.2 Beneficiamento das matérias-primas.....	80
5.1.3 Caracterização das matérias-primas	81
5.1.3.1 Análise química	81
5.1.3.2 Análise mineralógica	81
5.1.3.3 Análise térmica	81
5.1.3.4 Análises físicas	81
5.1.3.4.1 Umidade in natura.....	82
5.1.3.4.2 Resíduo bruto.....	82
5.1.3.4.3 Índice de Plasticidade	83
5.1.3.4.4 Distribuição do tamanho de partículas a laser	84
5.1.3.4.5 Capacidade de troca catiônica.....	85
5.1.3.4.6 Ensaio de área superficial específica e volume de distribuição de poros	85
5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA PLASTICIDADE DAS COMPOSIÇÕES.....	86
5.2.1 Caracterização das formulações.....	87
5.2.1.1 Índice de Plasticidade	87
5.2.1.2 Análise granulométrica por peneiramento e sedimentação	88
5.2.2 Conformação por extrusão dos corpos de prova	88
5.2.2.1 Fenômeno de secagem.....	89
5.2.2.1.1 Dilatometria óptica	90
5.2.2.1.2 Análise termogravimétrica	91
5.2.2.1.3 Curva de Bigot experimental	91
5.2.2.2 Investigação de Secagem.....	92
5.2.2.2.1 Curva de Bigot.....	94
5.2.2.2.2 Densidade aparente e relativa.....	95
5.2.2.2.3 Resistência mecânica à compressão a seco	97
5.2.2.3 Caracterizações tecnológicas pós-queima	97
5.2.2.3.1 Retração térmica linear de queima	98
5.2.2.3.3 Absorção de Água.....	98
5.2.2.3.4 Resistência mecânica à compressão após queima	99
5.2.2.3.5 Cor de queima	99
5.2.2.3.6 Análise microestrutural	99
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	100
6.1.1 Caracterização química	100

6.1.2 Caracterização mineralógica	101
6.1.3 Caracterização térmica	103
6.1.4 Caracterização física	104
6.1.4.1 Umidade in natura	104
6.1.4.2 Resíduo bruto.....	104
6.1.4.3 Plasticidade.....	106
6.1.4.4 Distribuição dos tamanhos de partículas	108
6.1.4.5 Capacidade de troca catiônica	110
6.1.4.6 Ensaio de área superficial específica e porosidade.....	111
6.2 COMPORTAMENTO DAS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS	112
6.2.1 Caracterização das composições	112
6.2.1.1 Plasticidade.....	112
6.2.1.2 Granulometria.....	117
6.3 FENÔMENO DE SECAGEM	119
6.3.1 Curva de <i>Bigot</i> experimental	119
6.3.2 Determinação da curva de secagem	120
6.3.2.1 Microscopia óptica	126
6.3.3 Caracterizações tecnológicas pós-secagem.....	128
6.3.3.1 Curva de Bigot.....	132
6.3.3.2 Densidade relativa e aparente	140
6.3.3.4 Análise visual de defeitos	142
6.3.3.5 Resistência mecânica à compressão a seco	144
6.4 CARACTERIZAÇÕES TECNOLÓGICAS PÓS-QUEIMA.....	146
6.4.1 Retração linear de queima (RL_Q) e Absorção de água	146
6.4.2 Resistência mecânica à compressão (RMC).....	147
6.4.3 Cor de Queima	148
6.4.4 Microscopia Óptica	149
7 CONCLUSÃO.....	153
REFERÊNCIAS	156
ANEXO(S).....	170
ANEXO A – Representação gráfica das curvas de <i>Bigot</i> com ciclos de secagem rápida para as formulações F5, F7, F8 e F10, com seus respectivos ciclos C1, C2 e C3.....	170

1 INTRODUÇÃO

Toda e qualquer ação gera uma reação; no mundo globalizado não é diferente. Qualquer ação tomada na economia acarreta uma reação das empresas em busca de melhoria e aperfeiçoamento de seus custos e otimização de seus processos para se manter no mercado (FARIA *et al.*, 2019). No setor cerâmico brasileiro, principalmente no setor de fabricação de cerâmica vermelha estrutural isso também acontece. Do ponto de vista futuro, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (2010), estima-se um aumento significativo na produção de vários segmentos até 2030, inclusive no setor de cerâmica vermelha. Conforme a Tabela 1, a produção nacional de aproximadamente 150 bilhões de peças ao ano vai aumentar em mais de 30%, proporcionando um aumento de milhões de toneladas de argila por ano.

Tabela 1 - Previsão de produção de alguns minerais e produtos de base mineral.

	Produto	Un.	2008	2015	2022	2030
Bem Mineral	Minério de ferro	t	351	585	795	1098
	Ouro	kt	55	120	180	200
	Cobre (contido)	Mt	216	500	700	1000
	Agregados	Mt	496	727	1063	1524
	Rochas ornamentais	Mt	7,8	11,1	15,8	22,4
	Bauxita	Mt	26,8	42,3	56,7	79,3
Metalurgia	Alumina	Mt	7,82	13,5	18,2	25,7
	Alumínio	Mt	1,66	2,04	2,51	3,18
	Níquel	kt	25,8	33,6	80	132
	Aço Bruto	Mt	33,7	56	77,9	116
	Ferro Ligas	kt	984	1613	2177	3079
Não-metálicos	Cimento	Mt	52	76	111	159
	Cerâmica Vermelha estrutural	Bilhões peças	70	103	150	215
	Cerâmica de Revestimento	Mm ²	713	1009	1458	2077

Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2010).

Estes números colocam o Brasil como um dos principais produtores e consumidores mundiais de argila para cerâmica vermelha, com micro e pequenas empresas com escala de produção variando de 1.000 a 20.000 toneladas por mês (CABRAL *et al.*, 2012).

O processo de fabricação de cerâmica vermelha se divide em três principais etapas: conformação, secagem e queima. Sendo a secagem a etapa menos desenvolvida até os dias atuais. A secagem é um processo físico, em que acontece a redução da quantidade de água interna do produto, que percorre até a superfície por meios capilares, quando aplicado calor (TELLJOHANN; JUNGE; SPECHT, 2008). Esse fenômeno que ocorre no interior de um sólido (peça cerâmica), pode ocorrer de forma líquida ou vapor, isso depende do material e da

quantidade de água existente no seu interior, e como a umidade e a transferência de calor ocorrem simultaneamente, se torna um processo complexo (BATISTA; NASCIMENTO; DE LIMA, 2008).

Considerando-se os principais produtos (telhas e tijolos) no processo de cerâmica vermelha, são necessárias quantidades consideráveis de água para que possa ser moldado pelo processo de conformação por extrusão, devido à plasticidade requerida por cada argila; porém, nos processos posteriores (secagem e queima) retira-se a água completamente, utilizando-se quantidades significativas de energia térmica (calor), desenvolvendo-se no produto as características técnicas apropriadas para as etapas subsequentes (INOCENTE *et al.*, 2017; NICOLAS *et al.*, 2020; NIELD; SIMMONS, 2019).

O setor de cerâmica vermelha utiliza, tradicionalmente, o processo de secagem em ciclos longos, tipicamente acima de 10 h. Esses elevados tempos de secagem reduzem significativamente a produtividade, elevam os custos produtivos e, conseqüentemente, reduzem a competitividade das indústrias do setor (OLIVEIRA, 2011).

A secagem dos materiais cerâmicos vem sendo estudada há muitos anos (BEN MABROUK; BELGHITH, 1995; KETELAARS *et al.*, 1992; TOEI, 1985; TOEI; OKAZAKI; TAMON, 1994; ZANDEN, 1996), buscando-se sempre otimizar o seu processo. Na última década, apesar de vários estudiosos não medirem esforços para esse avanço no setor de cerâmica vermelha em todo o mundo, com trabalhos que explicam o fenômeno de secagem (ALMEIDA *et al.*, 2013; BRITO *et al.*, 2017; CAVION *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2013; VASIĆ; GRBAVČIĆ; RADOJEVIĆ, 2014; VASIĆ; PEZO; RADOJEVIĆ, 2020; YATAGANBABA; KURTBAŞ, 2016), o comportamento de diferentes argilas no processo de secagem (CROZETTA *et al.*, 2016; GUALTIERI *et al.*, 2016; HARRATI *et al.*, 2020; HEYDARI; KHALILI; AHMADI-BROOGHANI, 2017; MOUSSI *et al.*, 2020; OUMMADI *et al.*, 2019; SAHIB; ROBINSON, 2020; ZACCARON *et al.*, 2020), a retração das peças cerâmicas na secagem (MANCUHAN *et al.*, 2016; OUMMADI *et al.*, 2020) e a influência da temperatura de secagem (JHIDER; BAGANÉ, 2020; LOPEZ; CORTES, 2013), todos de extrema importância, estes estudos têm se limitado a ciclos de secagem lenta (acima de 10 h). Apenas nos últimos anos apresentou-se estudos que buscaram otimizar os tempos de secagem para ciclos menores que 3 h, atribuindo esse efeito principalmente à natureza das matérias-primas (ZACCARON *et al.*, 2022; ZACCARON; NANDI; BERNARDIN, 2021).

A secagem rápida (~60 min) é empregada aos materiais cerâmicos com baixa umidade, tipicamente abaixo de 8%. Entretanto, a adaptação de processo de secagem rápida à cerâmica

vermelha não é simples, pois nesse processo usam-se argilas de elevada plasticidade para permitir sua conformação por extrusão. Nesse processo, a umidade é superior a 20%, podendo alcançar 25%. Assim, a retirada da água em elevados teores pode causar a geração de trincas de secagem, que reduzem a resistência mecânica do material ou até inviabilizam o seu uso. No entanto, não se tem uma compreensão adequada sobre o efeito da composição química, mineralógica e granulométrica no processo de secagem rápida de materiais cerâmicos com elevado teor de água (> 20%), que permitam dominar o processo para eliminar defeitos permanentes (por exemplo, trincas). Dessa forma, o emprego de secagem rápida ao setor de cerâmica vermelha requer o estudo de argilas e composições que permitam a adequada extrusão e, ao mesmo tempo, a redução da água em tempos curtos de secagem (< 120 min) sem promover o surgimento de defeitos permanentes nas peças secas.

As características primárias das argilas cerâmicas incluem sua composição química e mineralógica, granulométrica, capacidade de troca de cátions, área superficial específica, teor de sais solúveis e quantidade de material orgânico. As argilas são frequentemente descritas como materiais naturais terrosos com grânulos finos que exibem certa plasticidade quando combinados com água. De modo geral, o termo "argilas" geralmente se refere às partes de um solo que têm diâmetro inferior a 2 μm (micrometros) e são capazes de formar vários tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (BARBA, 2002; MENEZES *et al.*, 2009; SANTOS, 1992).

Diante do exposto, visando contribuir com o avanço científico do setor de cerâmica vermelha, este trabalho apresenta um estudo para auxiliar na melhor compreensão do desempenho térmico de algumas argilas quando submetidas a ciclos de secagem rápida (60 min) para fabricação de cerâmica vermelha estrutural por extrusão, em especial para blocos cerâmicos de vedação. Espera-se, também, contribuir para a otimização do processo, bem como a melhoria dos resultados de produtividade e qualidade do produto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal atribuído a este trabalho é investigar o efeito composicional, mineralógico e granulométrico de três argilas, no processo de secagem rápida de cerâmica vermelha estrutural.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

OE – 1 Conhecer as características das matérias-primas utilizadas para se compreender seu comportamento durante o processo de secagem rápida;

OE – 2 Estudar uma composição cerâmica que cumpra os requisitos de processo e de qualidade para fabricação de cerâmica vermelha estrutural no comportamento de secagem rápida;

OE – 3 Desenvolver as condições otimizadas de secagem, visando a determinação dos parâmetros de processo que permitam a secagem de cerâmica vermelha estrutural em ciclos rápidos;

OE – 4 Avaliar as propriedades tecnológicas do material obtido em ciclo rápido de secagem para se conhecer suas propriedades finais.

3 JUSTIFICATIVA

O mercado latino-americano, mesmo com diversos anos de pesquisa, ainda busca inspiração nas raízes europeias, que sempre esteve aprimorando suas construções, sofisticando e tentando ao máximo reduzir custos e tempos de obra. Porém, as características estéticas e tecnológicas dos materiais estruturais não perderam seu poder perante as inúmeras tecnologias construtivas opcionais e cada vez mais vem crescendo ao longo dos anos. O crescimento do mercado vem aliado ao desenvolvimento de leis ambientais, exigindo que as indústrias busquem conciliar alta qualidade, elevada produtividade e baixo preço, com menor impacto ambiental.

Assim, muitas das empresas cerâmicas, que ainda em algumas regiões são chamadas de “Olarias”, dificilmente conseguirão sobreviver a esse competitivo mercado, pois muitas são empresas familiares que ainda usam a secagem natural e queima em fornos intermitentes abertos, sem qualquer controle, impactando diretamente na emissão de substâncias gasosas na atmosfera, bem como produzindo materiais de qualidade inferior e que não atendem as normas vigentes do setor (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000).

A tecnologia de secagem rápida não é nenhuma novidade em alguns setores, principalmente para fabricação de revestimentos cerâmicos, que já fazem uso dessa tecnologia a vários anos, com secadores a rolos, utilizando o gás natural e recuperação de calor dos seus fornos como combustível.

Baseado nesta contextualização, é possível argumentar a importância do estudo de secagem rápida para o processo de conformação por extrusão. A maior vantagem deste sistema refere-se à busca por um ciclo rápido (60 min) para este sistema de secagem, abandonando um paradigma que há anos é fixado pelo setor de cerâmica vermelha estrutural (FACINCANI, 1993). Esse estudo é apropriado neste momento, pois o setor passa por mudanças significativas de desenvolvimento tecnológico, melhoria de qualidade e aumento de produção, principalmente para atender países em desenvolvimento (ZHANG, 2013).

Esse trabalho está alinhado, ao menos, ao objetivo 12 dos ODS - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU - Organização das Nações Unidas: Consumo e produção responsáveis.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 A INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA ESTRUTURAL

O setor de cerâmica vermelha é classificado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE como a indústria inserida no ramo de atividades denominado transformação de materiais não-metálicos e tratada por especialistas como a Indústria de Cerâmica vermelha estrutural – ICE.

Contextualmente, a ICE está inserida no ramo de materiais cerâmicos, tendo como principal atividade a produção de blocos cerâmicos de vedação e estrutural, também telhas, tubos, lajotas dentre outros tipos de produtos

Os números mais recentes referentes a ICE relatam uma quantidade aproximada de 6900 cerâmicas no território brasileiro, com ganho anual ultrapassando R\$ 18 bilhões e empregando mais de 1 milhão de pessoas direta e indiretamente, mesmo que sejam em sua maioria de pequeno e médio porte (ANFACER, 2021).

A cerâmica vermelha foi aprimorada no Brasil entre os séculos XVI e XIX na Bahia e em Pernambuco, iniciado por colonizadores europeus, utilizando de suas técnicas de construções europeias, construindo lindos palácios, casas e igrejas, usando principalmente tijolos fabricados com argilas locais (CORRÊA, 2012).

A primeira grande fábrica de produtos cerâmicos no Brasil, segundo o Anuário Brasileiro de Cerâmica (ABC, 1979), iniciou em São Paulo, em 1893, por seus fundadores de origem francesa, naturais de Marselha, com o nome de Estabelecimentos Sacoman Frères, que anos depois foi alterado para Cerâmica Sacoman S.A., encerrando sua produção na década de 1950. As telhas conhecidas por “francesas” ou “marselhesas” se referem à origem destes empreendedores.

O processo de fabricação desses produtos, apesar de ser antigo, sofreu poucas alterações ao longo dos últimos anos no Brasil, em que uma quantidade significativa de empresas ainda detém de técnicas desenvolvidas nas décadas de 1950 e 1960. Em 1990, com muito esforço e trabalho governamental, iniciou-se um processo de aprimoramento da qualidade dos produtos, surgindo alguns programas de qualidade; dentre eles, destacou-se o Programa da Qualidade da Construção Habitacional – QUALIHAB, iniciado no Estado de São Paulo, pois estava em pleno crescimento. Posteriormente, aplicado aos demais estados brasileiros, com alterações e adaptações significativas em função das características regionais, aprimorou-se para PBQP-H (Programa Brasileiro da Qualidade e da Produtividade no Habitat) (BASTOS, 2003).

O mercado cerâmico atual tem exigido a modernização do setor, para que se alcance maior competitividade, bem como o desenvolvimento tecnológico em seu processo e produto, como melhoria da qualidade e respeito ambiental, atendendo rigorosamente às exigências de normalização (NANDI *et al.*, 2015).

Devido à falta de investimentos em pesquisa científica e tecnológica na melhoria do processo e de desenvolvimentos de novos produtos nos últimos anos, a cerâmica vermelha estrutural brasileira tem-se caracterizado pela elevada produção, porém com baixa produtividade, e produtos de baixo valor de mercado, elevado índice de produtos não-conformes, baixa qualificação de mão de obra e pouco investimento em sustentabilidade (SOARES *et al.*, 2004). Tavares e Grimme (2002) apresentam alguns números interessantes relacionados ao setor de cerâmica vermelha estrutural brasileiro, salientando que cada funcionário produz em média 13.000 peças, enquanto nos países europeus esse mesmo número ultrapassa 200.000 peças.

No mercado nacional, poucas empresas de cerâmica vermelha estrutural são similares aos padrões europeus, porém buscam cada vez mais aprimorar seus processos e uma melhor qualidade de seus produtos, com isso podem obter, inclusive, certificação pelo Centro Cerâmico do Brasil - CCB.

Em busca de informações mais detalhadas sobre o setor, alguns trabalhos técnicos foram desenvolvidos visando apresentar algumas características da indústria cerâmica vermelha estrutural em diferentes regiões do Brasil.

Soares *et al.* (2004) apresentaram um diagnóstico socioeconômico do setor de cerâmica vermelha estrutural no Rio Grande do Sul na região central, onde concentra-se um amplo campo de atuação. Já Bezerra (2005), apresentou um cenário parecido, porém voltado ao perfil das indústrias na região nordeste. Apesar de estarem em localizações opostas, com um mercado bem diferenciado um do outro, os problemas apresentados nos diferentes trabalhos são praticamente os mesmos, no que diz respeito a mão de obra, matéria-prima e processo.

Baseadas nas características apontadas, a indústria de cerâmica vermelha estrutural tem um papel de suma importância no contexto nacional da construção civil, como na fabricação de produtos para o desenvolvimento habitacional, geração de empregos e renda, contribuindo diretamente para o crescimento e qualidade de vida das civilizações.

4.2 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

As argilas desde muitos anos são utilizadas como matérias-primas em uma série de atividades domésticas, farmacêuticas, indústrias da beleza, dentre inúmeras outras finalidades.

E é na indústria da transformação que a utilização de argilas se destaca, adaptando-se em conformidade com inúmeras classificações industriais, desde alimentício, de transformação, processamento químico e até mesmo como insumo para construção civil. A disponibilidade natural e a riqueza mineral aliada a outras propriedades importantes, faz com que a argila seja uma matéria-prima de inúmeras utilidades no ramo industrial (SANTOS, 1989).

Um dos conceitos mais aceitos de argila refere-se a um material com característica terrosa, com grãos bem finos, constituída essencialmente de argilominerais, contendo minerais distintos aos argilominerais (quartzo, ferro, feldspatos), matéria orgânica e outras impurezas (BARBA, 2002).

Relacionando-se à mineralogia, as argilas são silicatos qualificados por possuir uma estrutura lamelar. Boa parte das argilas são heterogêneas, onde as suas características são dependentes da sua origem geológica e posicionamento de cava, ressaltando-se grande complexidade e variabilidade composicional, mesmo em argilas extraídas de pontos muito próximos (MENEZES *et al.*, 2009; SANTOS, 1992).

As argilas podem ser caracterizadas em vários sentidos. Gomes (1988) apresenta alguns termos: a) produto natural com características plásticas; b) faixa granulométrica em que dominam partículas de diâmetro esférico equivalente a esferas de 2 μm ; c) rocha sedimentar desenvolvida de partículas muito finas; d) misturas de minerais em que dominam aluminossilicatos hidratados de granulometria fina, denominados argilominerais; e) fração mais potenciada de uma argila.

Os argilominerais presentes nas argilas normalmente determinam a maioria das propriedades para uma determinada finalidade, os quais se apresentam com variações referentes à cristalinidade. Podem estar acompanhados de outros tipos de minerais não argilosos tais como quartzo, feldspatos, calcita, hematita e mica, estes normalmente com granulometria de 2 μm (VIEIRA *et al.*, 2007).

Muitas das propriedades dos argilominerais são determinadas por sua granulometria, que é uma das características mais importante. Como exemplo, pode-se citar a dependência da sua forma e tamanho de partícula, a plasticidade das massas, a permeabilidade e a resistência mecânica em verde e após seco dos produtos cerâmicos (ZACCARON *et al.*, 2015). Muitos argilominerais podem ter uma fração com dimensões nanométricas na faixa de 1 a 100 nm

(COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Carbonatos, quartzo, feldspatos, juntamente com óxidos de ferro, alumínio e hidróxidos, muitas vezes estão contidos na fração argilosa e sedimentos de argila.

Como em sua grande maioria, estes minerais não influenciam diretamente as condições plásticas de uma argila e são chamados de “constituintes não argilosos” e também de “materiais acessórios” (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Em muitos casos, as argilas apresentam elevada superfície específica, auxiliando diretamente no uso industrial, em que a interação sólido-líquido é dependente desta característica, como na cerâmica, catálise, purificação de óleos, dentre outros. A superfície específica é definida pela somatória da área da superfície externa com a área da superfície interna das partículas existentes, por unidade de massa, expressa em m^2/g (GOMES, 1988).

O método de adsorção de gás foi apresentado por Brunauer, Emmett e Teller como medida aprimorada da área superficial dos sólidos (LIMA *et al.*, 2003). O nome dado a esta técnica é BET, sendo a mais comum para a determinação de área superficial específica, onde o gás nitrogênio é adsorvido a 77 K, expresso por meio de isotermas de adsorção, dando como resultado a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa. O resultado das isotermas está diretamente ligado ao tamanho de partículas, a presença de poros ordenados e às propriedades relacionadas à energia da superfície do mineral (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Hofmann (1989) definiu uma relação de valores referentes às partículas para o ensaio de BET, afirmando que de 0 até 12 m^2/g geralmente são cargas inativas, de 12 a 60 m^2/g são cargas parcialmente ativas e entre 60 e 250 m^2/g são consideradas cargas ativas. Os argilominerais se enquadram entre cargas ativas e parcialmente ativas, já os materiais acessórios não argilosos que estão presentes nas argilas possuem cargas inativas.

4.2.1 Genealogia das argilas

Quando se refere argila como matéria-prima cerâmica, é necessário considerar a sua família geológica. Parte das argilas foram inicialmente formadas a partir da decomposição de formações rochosas devido à ação de diferentes fatores, pressão tectônica, movimentos sísmicos, vários tipos de erosão e, também, pela aquisição de diferentes impurezas de origem mineral durante o seu trajeto até ao seu local de sedimentação (BARBA, 2002).

Portanto, dependendo das características da rocha de origem, existem inúmeros tipos de argila, cada uma das quais tem propriedades particulares. Este processo resulta na formação de uma série de camadas de composição bastante uniforme.

Hoje em dia, o conhecimento existente da crosta terrestre é limitado, pois explorou-se uma porção muito pequena da camada da superfície, aproximadamente 4000 metros da superfície terrestre. No entanto, por métodos indiretos, como os métodos sismológicos, foi possível demonstrar que a estrutura interna da terra é feita de camadas que têm uma composição mais ou menos definida. Nas primeiras camadas para o interior da superfície encontra-se um material rico em silício e alumínio (SIAL). Mais internamente tem-se um material característico em silício e magnésio (SIMA), mas com algumas porções de ferro, alumínio e outros elementos; basicamente, são considerados os componentes principais da formação da superfície da terra (SANTOS, 1992).

É muito provável que as primeiras rochas superficiais foram formadas por resfriamento e subsequente cristalização de correntes de magma da camada SIMA, provocado por erupções vulcânicas e resfriado na superfície, dando origem a rochas básicas como basaltos. As argilas são, portanto, um tipo de silicato e a sua formação obedeceu a três mecanismos principais: por herança, por neoformação e por transformação. O primeiro mecanismo refere-se às argilas derivadas diretamente de uma rocha e é este tipo de argila que predomina nos sedimentos de rios e mares. Os outros dois mecanismos obedecem a uma reação química entre vários componentes ou de argila pura (BARBA, 2002).

A desintegração mecânica consiste na destruição da rocha pela ação do calor e do frio com agitação do ar, simultaneamente com a hidrólise e a dissolução dos minerais na água. O ácido carbônico é extremamente importante para o processo de dissolução, principalmente quando a pressão no interior da crosta terrestre é alta; ao exercer sua ação sobre a rocha eruptiva ao longo das eras geológicas, pode modificar radicalmente sua composição química. Em geral, camadas de argila são encontradas em quase todos os terrenos a poucos metros da crosta terrestre (SANTOS, 1989).

4.2.2 Critério de seleção das argilas

Uma das etapas determinantes para o desenvolvimento de qualquer produto cerâmico está diretamente ligada à seleção das matérias-primas para a formulação da composição. Os critérios básicos de seleção de matérias-primas dependem principalmente das propriedades

finalis do produto desejado, respeitando-se as normas técnicas estabelecidas por cada país, bem como pelos mercados consumidores.

Segundo Callister e Rethwish (2012), se devem considerar três aspectos na avaliação e/ou desenvolvimento de uma composição de massa cerâmica:

✓ **funcionalidade:** características tecnológicas que possibilitam e condicionam o processamento do produto;

✓ **propriedades do produto:** a composição desenvolvida deve suprir as características desejadas para o produto final, tais como: resistência mecânica, cor, absorção de água e tamanho (estabilidade dimensional);

✓ **características econômicas:** preparar e avaliar a composição com argilas que não estejam voltadas apenas ao processo produtivo, mas também abrangendo o seu custo, para obtenção de um produto cerâmico mais econômico.

Dependendo da tipologia de produto que se pretende produzir, os critérios de seleção de cada argila podem variar. A Tabela 2 relaciona a tipologia do produto com seus parâmetros controláveis (DONDI, 2006).

Tabela 2 - Principais parâmetros de controle por tipologia de produto.

Tipo de produto	Parâmetros
Tijolos e telhas	Índice Plástico Atterberg (% em massa) Limite Plástico Atterberg (% em massa) Retração verde-seco (%) Resistência mecânica a seco (MPa) Determinação TCU (Teor Crítico de Umidade) pela curva de <i>Bigot</i> (% em massa) Retração seco e queimado (%) Absorção d'água (% em massa) Resistência mecânica queimado (MPa)
Revestimentos e pavimentos	Expansão pós prensagem (%) Resistência mecânica a verde (MPa) Retração verde-seco (%) Resistência mecânica a seco (MPa)
Louça	Viscosidade (Brookfield, Pa.s) Retração verde e seco (%) Resistencia mecânica a seco (MPa) Retração após queima (%) Absorção d'água (% em massa) Resistência mecânica após queima (MPa)

Fonte: Dondi (2006).

4.2.3 Argilas e seus principais tipos

O grupo da caulinita e das micas são os que contém os principais minerais argilosos, porém existe outros grupos, como o da vermiculita, da clorita, das esmectitas e da pirofilita; a diferença destes minerais é basicamente a sua estrutura e as suas possíveis substituições de óxidos (WORRALL, 1982).

Existem diversas espécies de minerais inseridos em cada grupo de minerais argilosos, os mais frequentes são a montmorilonita no grupo da esmectita, a illita e moscovita no grupo das micas e a haloisita no grupo da caulinita (SANTOS, 1989).

Diversos tipos de minerais e produtos naturais são encontrados ao nosso redor, porém as argilas são as que detém o maior número de diversidade e aplicações de mercado (MACEDO *et al.*, 2008b).

Santos (1989), destaca uma classificação básica a nível de utilização industrial dos tipos mais comuns de argilas, que se resume a argilas tipo *ball clay*, argilas refratárias, argilas vermelhas e argilas tipo *China clay*:

- **Argila *ball clay*:** argila com característica muito plástica e granulometria fina. Estas argilas são compostas majoritariamente por caulinita, frações de montmorilonita e óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O), óxido de ferro, muscovita e eventualmente alguma matéria orgânica. Em verde apresenta cor azulada ou negra, com grande variação dimensional tanto na secagem quanto na queima;

- **Argilas refratárias:** São argilas com baixo teor de contaminação, resistentes à fusão ou deformação acima dos 1500 °C. É essencialmente composta por SiO_2 e Al_2O_3 , em que a sílica pode variar entre 44,5 e 81,4% e a alumina entre 11,9 e 37,8%. Geralmente apresentam cores mais claras com textura granular; sua aplicação mais comum está ligada à fabricação de tijolos e artigos refratários;

- **Argilas vermelhas:** Sua principal característica se refere à cor avermelhada, devido ao elevado teor de impurezas, que neste caso se refere ao óxido de ferro, em quantidade suficiente para que consigam queimar em temperaturas relativamente baixas (850-950 °C). Boa parte das argilas desta classe são relativamente plásticas, apesar de ocorrerem normalmente na natureza combinadas com frações arenosas. São utilizadas em produtos cerâmicos em que a cor não é um limitante, como na fabricação de tijolos e telhas;

- **China clay:** Argila primária, também comercialmente chamada de caulim, muito empregada na produção de massas para porcelanas. Sua composição química é composta

basicamente de sílica e alumina. É uma argila pura isenta de óxidos cromóforos, apresentando cor clara após queima, facilitando o seu uso em artigos de porcelana, que usualmente apresentam cores muito claras.

4.2.4 Matéria-prima para a indústria de cerâmica vermelha estrutural

No processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural (blocos, tijolos, telhas), entre as matérias-primas mais utilizadas se destacam as argilas, pois estão em praticamente todas as formulações. Considerada uma das matérias-primas mais utilizadas em diversos segmentos, por possuir grande diversidade e, em vários casos, conter em sua composição uma variedade de minerais.

A facilidade e disponibilidade na natureza, bem como sua variedade, faz com que as argilas se tornem um insumo mais econômico e funcional para o setor, possibilitando em alguns casos seu uso sem nenhum tipo de tratamento e beneficiamento.

Encontrar uma argila na natureza em estado estável (puro) é muito improvável, devido ao fenômeno de degradação, bem como de transporte e de reações químicas (FACINCANI, 1993). Em sua grande maioria são acompanhadas de outros materiais, que podem ser representados por minerais acessórios, ou materiais complementares, como, por exemplo, quartzo, feldspatos e carbonatos.

As argilas comumente usadas para o processo de cerâmica vermelha estrutural têm a cor avermelhada como principal característica. Esta característica refere-se às altas quantidades de óxidos cromóforos (neste caso óxido de ferro); em alguns casos contém valores superiores a 4% (FACINCANI, 1993).

As características finais irão determinar o tipo de argila e as suas propriedades, fazendo-se indispensável uma caracterização minuciosa de todas as matérias-primas, envolvendo características físicas e químicas, mineralógicas e reológicas, dentre outras (MACEDO *et al.*, 2008a).

Os depósitos de argilas para o processo de cerâmica vermelha estrutural estão praticamente em todo o território nacional, possuindo ampla distribuição geográfica e com dois tipos principais de depósitos: argilas quaternárias e de bacias sedimentares (COELHO, 2009).

Para as argilas quaternárias, destacam-se os depósitos em planícies aluvionares, onde concentram-se tradicionais formações de argilas em regiões interiores e na planície costeira, destacando-se as regiões litorâneas. Nestas áreas concentram-se quantidades significativas de água, ou acontece inundações constantes; nessas regiões, juntamente com a argila, costuma

acumular matéria orgânica, que posteriormente irá exercer alterações no comportamento técnico do material. Por estas condições, as argilas quaternárias apresentam elevada umidade e alto teor plástico (MOTTA *et al.*, 2004).

Já as argilas de bacias sedimentares estão relacionadas às regiões geológicas mais antigas. No Brasil, as principais bacias sedimentares datam de 570 a 65 milhões de anos (eras Paleozóica e Mesozóica) e posteriormente a Terciária (65 a 1,8 milhões de anos). Estas bacias, em grande parte em regiões marinhas, constituem espessas camadas argilosas que sofreram litificação, transformando-se em rochas compactas, que em boa parte das regiões aparecem sobre a terra em formas de montanhas, colinas e morros (SANTOS, 1989).

As argilas de características sedimentares e que são de interesse cerâmico são normalmente classificadas como folhelhos, argilitos e siltitos, dentre outras rochas de característica pelítica, comumente chamada na cerâmica vermelha estrutural de taguá. São argilominerais do grupo das ilitas e possuem grandes depósitos formando camadas argilosas contínuas e homogêneas de vários metros. Também apresentam maior abundância que argilas quaternárias e estão bem distribuídas no território brasileiro, apresentando um desempenho favorável no setor de cerâmica vermelha estrutural, principalmente no processamento térmico (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

Por possuir maior homogeneidade e por estarem situados em lugares mais favoráveis de extração, os taguás estão sendo constantemente utilizados em massas de cerâmica vermelha estrutural, substituindo as argilas quaternárias (argila de várzea). Porém, para este feito, são necessários equipamentos de maior robustez, pois estes materiais apresentam maior dificuldade de extrusão, dificultando sua trabalhabilidade (ZACCARON *et al.*, 2020).

De um modo geral, as argilas utilizadas para o processo de cerâmica vermelha estrutural se dividem em dois principais tipos, materiais plásticos e não plásticos. Os materiais não plásticos neste contexto representam as areias, micas, óxidos de ferro e outros, atuando como desplastificantes nas composições. Já as argilas plásticas apresentam granulometria mais fina, com tamanhos abaixo de 2 μm . Sendo assim, um processo que tenha apenas um tipo de argila se torna instável e de difícil trabalhabilidade.

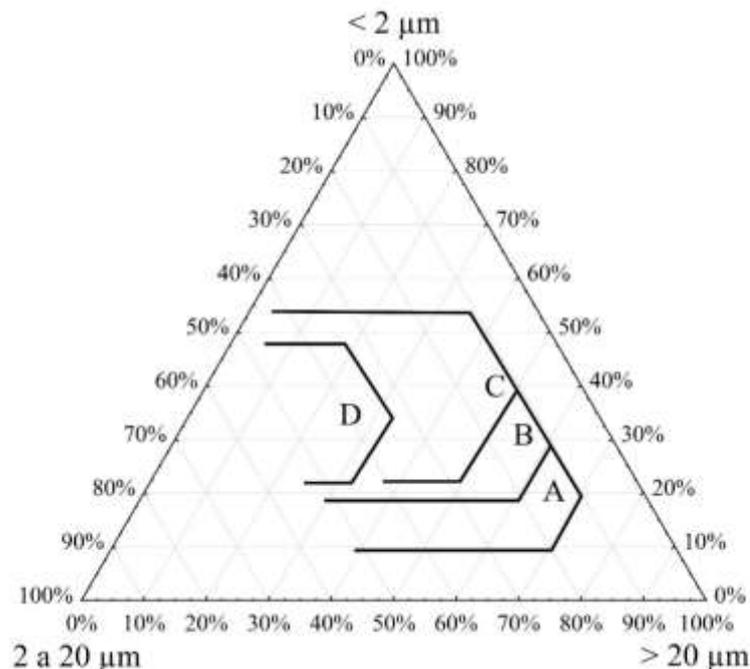
Para auxiliar e facilitar o processo produtivo de cerâmica vermelha estrutural, utilizam-se misturas entre argilas, com frações de argilas plásticas e não plásticas, com o intuito de se obter uma distribuição de tamanhos de partículas adequada ao processamento e às características de qualidade do produto almejado (PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997).

Uma referência teórica, muito conceituada e de determinada importância para a aplicação de argilas é o diagrama triangular de *Winkler* (Figura 1), que define parâmetros granulométricos para os produtos apresentados na Tabela 3.

Como está ligada diretamente às propriedades dos argilominerais, a medida da distribuição de tamanhos de partículas é muito relevante para a caracterização de qualquer produto cerâmico (CROZETTA *et al.*, 2016).

Apesar das especificações apresentadas na Figura 1, muitas vezes na prática isso não acontece, pois é comum se encontrar empresas que utilizam massas de especificação para fabricação de telhas (Grupo C), por exemplo, no processo de fabricação de tijolos perfurados verticalmente (Grupo B), ou vice-versa. Principalmente no processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, em que a composição da massa na maioria dos casos é realizada empiricamente, baseada sempre na experiência de uma pessoa mais antiga no processo, ou técnico responsável, ou em algumas situações passadas de geração para geração. Este método adotado por grande parte dos ceramistas prejudica muito a padronização das composições, conseqüentemente, prejudicando o processo produtivo, devido a erros de dosagem que causam problemas técnicos e de acabamento do produto.

Figura 1 - Diagrama de tamanhos de partículas de *Winkler*. Os campos são definidos como: (A) tijolos maciços, (B) tijolos de vedação perfurados verticalmente, (C) telhas, blocos de alvenaria estrutural e pisos (D) cerâmicas especiais.



Fonte: Adaptado de Mirza, Salih e Muhammed (2014).

Tabela 3 - Composição de tamanhos de partículas dos produtos de cerâmica vermelha estrutural.

Tipos de produto	Composição de tamanhos de partículas (%)		
	2 μm	2 a 20 μm	20 μm
A. Tijolos maciços	10 a 30	10 a 50	40 a 70
B. Tijolos de vedação perfurados verticalmente	20 a 40	10 a 50	30 a 60
C. Telhas, blocos de alvenaria estrutural e pisos	25 a 55	10 a 40	5 a 50
D. Cerâmicas especiais	25 a 48	35 a 55	5 a 30

Fonte: WINKLER (1954).

4.2.4.1 Matérias-primas plásticas (fração argilosa)

A maior parte do corpo cerâmico é composta pela fração argilosa, que confere plasticidade: se estiver em meio aquoso atua como agente de suspensão. Promove retração na etapa de secagem e eleva a resistência mecânica a verde.

Como mencionado anteriormente, os argilominerais são basicamente os constituintes dessa fração argilosa, os quais são classificados como silicatos de Mg, Al, e Fe hidratados, apresentando estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), formados por folhas consecutivas de tetraedros de SiO_4 , ordenados hexagonalmente, e interligados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Boa parte dos argilominerais, em sua forma natural, é composta basicamente por partículas com tamanhos geralmente abaixo de 2 μm . Determinados argilominerais podem dominar uma fração com tamanhos na faixa de 1 a 100 nm (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

A sua estrutura é formada por sobreposição de camadas bidimensionais devidamente organizadas (lamelas) e entre elas está a região interlamelar (espaço livre). Pode ser formada por lamelas eletricamente neutras, ou estar carregada de íons que sustentam a eletroneutralidade do sistema. Esse tipo de composto é interessante, pois existe a possibilidade de se abrigar materiais de diferentes origens e características, agregando novas propriedades ao conjunto por meio da influência da natureza elétrica que se situa entre os elementos (KOMATSU; OTAGURO; RUVOLO, 2014).

Segundo Barba (2002), os argilominerais presentes na fração argilosa apresentam estrutura cristalina constituída por camadas tetraédricas e octaédricas de átomos ou íons de

oxigênio e de íons hidroxila com cátions pequenos ao redor, majoritariamente Si^{4+} e Al^{3+} . A organização das camadas (tetraédricas e octaédrica) e o espaçamento entre si (7, 10 e 14 Å, dentre outros valores) é o que origina o tipo de argilomineral, bem como as mudanças que podem ocorrer no interior da estrutura.

De acordo com o *Comité Internacional pour l'Étude des Argiles* (CIPEA), há duas categorias de argilominerais cristalinos (SANTOS, 1989):

a) silicatos cristalinos com estrutura em camada ou lamelar: podem ser separados em dois grupos ou famílias: camadas 1:1 ou difórmicos e camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1 mencionada é referente à quantidade de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que adentram na composição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral;

b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa: são compostos por somente dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita (atapulgita).

Boa parte dos argilominerais possui estrutura lamelar. Santos (1989) também relata que existem subdivisões, que possuem propriedades estruturais, tais como:

- I. Distância interplanar basal;
- II. Grau de substituição na camada octaédrica da célula unitária;
- III. Possibilidade das camadas basais se ampliarem pelo ingresso de moléculas polares (água, glicerol e etilenoglicol);

IV. Tipo do arranjo ao longo dos eixos cristalográficos, que no interior dos argilominerais lamelares exibem os seguintes grupos:

- ✓ grupo da caulinita;
- ✓ grupo da montmorilonita, ou da esmectita;
- ✓ grupo da vermiculita;
- ✓ grupo das micas hidratadas ou hidromicas;
- ✓ grupo das cloritas;
- ✓ grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas;
- ✓ grupo das serpentinas;
- ✓ grupo da paligorsquita-sepiolita;
- ✓ grupo do talco-pirofilita.

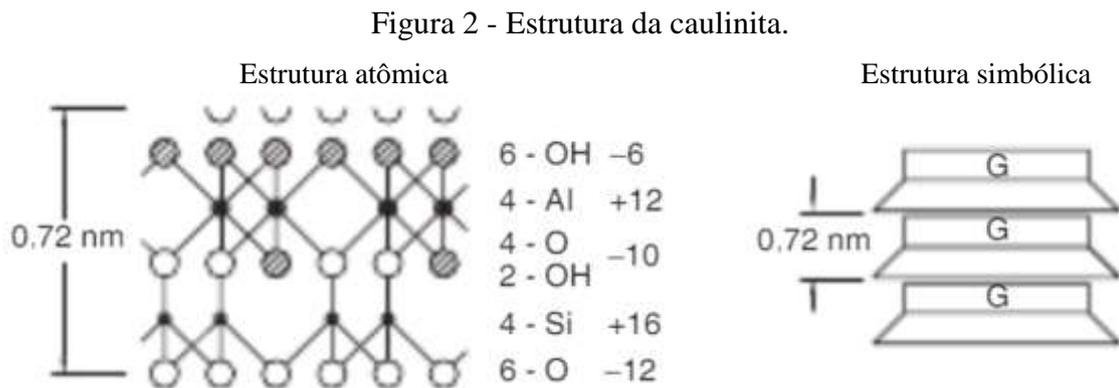
A fração majoritariamente argilosa para fabricação da cerâmica vermelha estrutural é formada de uma mistura de diferentes famílias de minerais. Os argilominerais mais comuns são:

- ✓ **Caulinita:**

Considerado o argilomineral mais comum, é um 1:1 com estrutura de silicatos combinada por camadas alternadas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$. Sua composição química teórica é $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (expressada usualmente como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (CORREIA *et al.*, 2009).

A caulinita pode formar-se pela ação de fluidos hidrotermais de origem profunda sobre rochas ácidas e incluso sobre rochas básicas, se a ação da chuva é mais intensa e arrasta os minerais alcalinos e alcalinoterrosos, criando as condições para a formação de caulinita. Se a intensidade de lavagem desse material for menos intensa, se formarão outros materiais como illita e montmorilonita (EMILIANI, 1971).

Sua estrutura é desenvolvida por meio de uma camada do mineral, sendo composta por uma folha octaédrica de alumina e uma folha tetraédrica de sílica, que dividem um plano comum de átomos de oxigênio, e as camadas repetidas do mineral são ligadas por hidrogênio (EL-ZAHHAR; AWWAD; EL-KATORI, 2014). A Figura 2 mostra a estrutura da caulinita.



Fonte: Lancellotta (2008).

A caulinita apresenta tamanhos de partículas maiores que outras classes de argilas. Como consequência desta granulometria mais grossa, as argilas cauliniticas apresentam plasticidade mais baixa, porém secam com mais rapidez e apresentam maior porosidade, causadora de sua baixa resistência mecânica a seco (MELO *et al.*, 2002).

A caulinita normalmente possui cores claras após queima, isso se deve ao fato de possuir baixo conteúdo de óxido ferro e de outros elementos cromóforos em sua composição, possui baixo índice de plasticidade e menor retenção de água (MACEDO *et al.*, 2008b).

✓ **Ilita:**

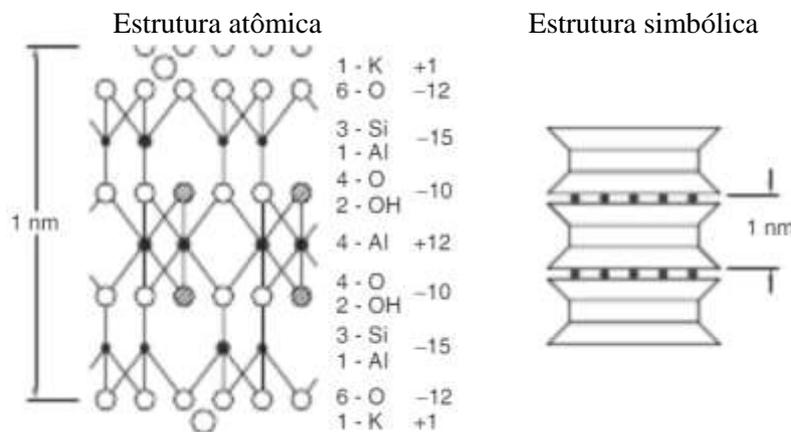
A illita pertencente ao grupo das micas hidratadas, se diferencia das argilas montmoriloníticas por causa da sua substituição nas camadas tetraédricas de sílica e não nas octaédricas, na qual o íon coordenado pode ser Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} ou Mg^{+2} ; além do mais, na

camada tetraédrica o silício pode ser substituído pelo alumínio, produzindo um desequilíbrio elétrico. Encontram-se íons K^+ ou Na^+ entre as camadas tetraédricas adjacentes que contrariam o desequilíbrio de cargas elétricas resultantes das substituições isomórficas referidas, assegurando a ligação eletrostática entre camadas estruturais adjacentes. O distanciamento entre camadas estruturais é de 10 Å e estão unidas umas às outras, em regra, por íons K^+ . A composição química da ilita pode ter a seguinte expressão: $K_x(Al, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$, com $x < 1$ (FABRIS, 2006).

As argilas ilíticas utilizadas para a produção de cerâmica vermelha estrutural podem afetar diretamente a temperatura de sinterização e, assim, as propriedades finais do material, principalmente tratando-se de cor e resistência mecânica. A ilita apresenta um comportamento cerâmico intermediário entre a caulinita e a montmorilonita, podendo ser considerada como um ponto de equilíbrio na maioria de suas características. Normalmente não apresenta problemas graves de secagem e a sua resistência mecânica a seco é alta, permitindo facilidade para manipulação. No processo de sinterização, a ilita é gradualmente desidroxilada sem colapso da estrutura a temperaturas que variam, dependendo do tamanho das partículas e da duração do aquecimento, habitualmente entre 400 e 550 °C. Ainda no processo de sinterização, consegue vitrificar rapidamente a partir dos 800 °C devido ao seu alto conteúdo de K_2O (MURAD; WAGNER, 1996).

A estrutura da ilita, que é apresentada na Figura 3, é outro exemplo de mineral de argila 2:1, idêntica à montmorilonita, porém com as camadas intensamente ligadas por um átomo de potássio, que preenche o orifício hexagonal na folha tetraédrica, e contendo cristais com espessura de cerca de 10 a 30 nm (LANCELLOTTA, 2008).

Figura 3 - Estrutura da ilita.



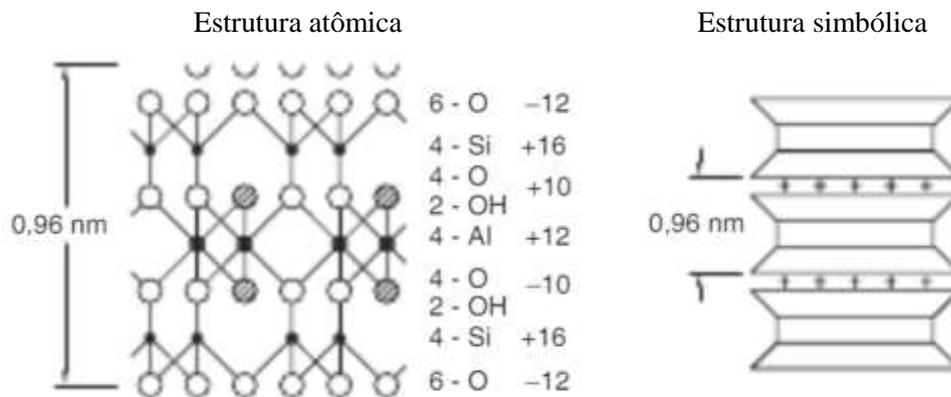
Fonte: Lancellotta (2008).

Por ser frequentemente originária de sedimentos, principalmente folhelhos argilosos (*shales*), ou taguás, a illita não deve ser confundida com mica detrital transportada nem com mica muscovita, que são comuns em rochas metamórficas (tipo “filito cerâmico”) (SANTOS, 1989).

✓ Montmorilonita

A montmorilonita é um dos argilominerais mais abundantes entre as esmectitas, sua fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, é hidrofílica e muito ativa eletroquimicamente. A sua formação é dada a partir de rochas básicas como os feldspatos cálcicos ou de magnésio, por alteração de cinzas vulcânicas e rochas magmáticas ricas em Ca e Mg, principalmente em climas áridos que impedem a dissolução dos íons necessários para sua formação. Os seus tamanhos de partículas podem variar de 2 a 0,1 μm com tamanho médio de $\sim 0,5 \mu m$ e sua característica morfológica pode ser tipo placas ou lâminas. Pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1, em que as placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são ligadas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Lancellotta (2008).

As placas da montmorilonita exibem perfil irregular, são muito finas, possuem tendência a se aglomerarem no processo de secagem e boa capacidade de laminação em contato com água. O empilhamento dessas placas ocorre por meio de forças polares relativamente fracas e forças de Van der Waals. A montmorilonita apresenta a propriedade de substituir algum dos alumínios da sua camada octaédrica, como por exemplo Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ , onde o cristal perde sua neutralidade elétrica devido aos elementos terem diferentes cargas. Para recuperar a neutralidade elétrica, o cristal absorve íons sódicos intercambiáveis, que podem ser

substituídos com facilidade por outros íons. Estes se alojam nas cavidades hexagonais que formam os oxigênios da superfície do cristal. Os íons intercambiáveis têm a capacidade de absorver muitas moléculas de água, aumentando a distância entre as camadas do cristal, provocando importantes dilatações (BARBA, 2002; SANTOS *et al.*, 2015).

Este efeito explica a grande tendência à reidratação que apresentam as argilas montmoriloníticas e à dificuldade em eliminar a última umidade no processo de secagem.

A caulinita é considerada o maior argilomineral, sua estrutura apresenta espessura com valor de cerca de 1 μm , enquanto a montmorilonita possui uma espessura de somente alguns nanômetros. Baseado nesta afirmação e sabendo que a atividade da superfície está relacionada ao tamanho de partícula, conclui-se que a montmorilonita é mais reativa do que a caulinita (ARAB; ARAÚJO; PEJON, 2015).

A Tabela 4 apresenta os tamanhos respectivos dos argilominerais comumente utilizados na cerâmica vermelha estrutural e suas superfícies específicas.

Tabela 4 - Valores médios dos tamanhos, espessuras e superfícies específicas dos argilominerais.

Vista lateral	Espessura típica (nm)	Diâmetro médio típico (nm)	Superfície específica (km ² /kg)
 Montmorilonita	3	100-1000	0,8
 Illita	30	10000	0,08
 Caulinita	50-2000	300-4000	0,015

Fonte: Yong & Warkentin (1975) apud Holtz e Kovacs (1981).

4.2.4.2 Matérias-primas não plásticas (fração não-argilosa)

A fração não-argilosa de uma matéria-prima é constituída pelos minerais acessórios, que normalmente são representados pelos carbonatos, feldspatos, sílica, compostos de ferro e titânio, sais solúveis e matéria orgânica.

Segundo Barba (2002), a sílica está presente na composição de inúmeras argilas, normalmente em forma de quartzo, que é o mineral mais encontrado na crosta terrestre. No processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, o quartzo ajuda na diminuição da

plasticidade da massa, facilita o aumento da permeabilidade da peça, auxiliando no processo de secagem. No quesito refratariedade, que também é uma das funções do quartzo, é dependente do tamanho das partículas e de sua quantidade, pois tamanhos grandes diminuem a reatividade, atuando como material inerte, enquanto tamanhos menores de quartzo são mais reativos, facilitando a reação com os outros constituintes da massa. Outra característica influenciada pelo quartzo nas argilas é que, com elevada quantidade de quartzo, existe um aumento significativo no coeficiente de expansão térmica linear (dilatação). De forma negativa, as altas quantidades de quartzo favorecem a redução da resistência mecânica do material.

Os carbonatos mais comuns encontrados nas argilas são a calcita (CaCO_3), a magnesita (MgCO_3) e a dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Boa parte dos carbonatos atuam como reguladores de porosidade e proporcionam um intervalo de queima maior, como atuam na redução da expansão por umidade dos materiais. Se ao adicionar uma quantidade significativa de carbonato com tamanhos de partículas muito pequenos, é possível diminuir a temperatura de decomposição dos carbonatos e aumentar a reatividade da massa (SANTOS, 1992).

Os feldspatos também fazem parte da família dos não plásticos, que podem ser definidos como aluminossilicatos de sódio, cálcio, potássio e bário, com diferentes tipos de classe, dentre os quais os principais são: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e ortoclase (KAlSi_3O_8). São encontrados em sua grande maioria em argilas residuais e raramente em argilas sedimentares. Fazem parte de aproximadamente 50% de muitas rochas, com muita abundância na crosta terrestre, em sua grande maioria misturados principalmente com quartzo (BARBA, 2002).

A importância da fração não-argilosa está diretamente ligada e atuante principalmente nas etapas de conformação e secagem do produto, favorecendo na diminuição da retração e favorecendo o processo de secagem. Na fase de queima também contribui no controle das transformações e deformações. Devido à sua contribuição na etapa de queima, os materiais acessórios (não plásticos) são ainda classificados como inertes, vitrificantes e fundentes, porém é claro, isso depende da mineralogia, tamanhos de partículas e temperatura de queima (ALVAREZ-ROZO *et al.*, 2018). O feldspato, por exemplo, é por natureza fundente, porém isso está ligado diretamente à temperatura a que for submetido, pois em temperaturas abaixo de 1100°C se comporta como um inerte (FACINCANI, 1993).

A utilização de feldspatos e outras matérias-primas fundentes como fração não argilosa atua diretamente na aceleração da sinterização, devido à formação de fase líquida viscosa, de modo a proporcionar melhorias nas características finais do produto, bem como um redutor do ciclo de queima industrial. Este líquido viscoso formado auxilia no preenchimento das

cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, diminuindo assim a porosidade. Os óxidos mais eficientes na formação de líquidos são os alcalinos (Na_2O e K_2O) e os alcalino-terrosos (CaO e MgO) (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

4.2.5 Sistema água e argila

Para esclarecer o comportamento da plasticidade no processo de conformação por extrusão em materiais cerâmicos é preciso relacionar a interação das partículas de argila com a água.

Segundo Santos (1992), a reologia dos sistemas água e argila devem ser analisados com maior ênfase em grande parte das aplicações tecnológicas, como é o caso das composições de massas de cerâmica vermelha estrutural; em função do tamanho das partículas em suspensão, esses sistemas são chamados coloidais. Cada partícula coloidal pode formar sistemas esféricos (esferocoloides) ou anisométricos, fibras (como celulose) ou placas (como a maioria dos argilominerais), como ilustra a Figura 5, sendo que a viscosidade desses sistemas é fortemente dependente da presença dessas partículas do tipo anisométricas.



Fonte: Adaptado de Pavlidou e Papaspyrides (2008).

Algumas propriedades, como plasticidade, viscosidade, comportamento reológico, poder ligante e resistência mecânica no estado úmido, são diretamente determinadas pelas distâncias intersticiais e arestas dos argilominerais, sendo estes que influenciam na formação da camada de água adsorvida na superfície (SHIROMA, 2012).

Forbes e Chryss (2017) descrevem que o estado de agregação das partículas de materiais argilosos pode mudar segundo o pH e a concentração de eletrólitos, bem como as diferentes orientações das partículas de argila podem influenciar diretamente o comportamento reológico

da suspensão mineral, por meio de fatores como a fração de volume efetivo e a presença de intensas forças interpartículas (atrativas e repulsivas).

Tudo o que foi exposto anteriormente deve ser correlacionado com a realidade da fabricação industrial de cerâmica vermelha estrutural. Na prática, quando se trabalha com material na forma plástica para conformação, o teor de umidade é limitado ao que é solicitado pelo processo, no caso cerca de 22%. Esse teor não seria satisfatório para desenvolver sistemas coloidais, por não haver água suficiente para cobrir a superfície de todas as partículas e aceitar a formação de uma dispersão.

No entanto, é necessário considerar que a massa cerâmica é composta por vários minerais com características únicas e em quantidades variáveis. Cada um destes minerais tem diferentes graus de afinidade com a água, de modo a absorver ou repelir a água.

Praticamente todos os minerais (sulfetos, carbonatos, silicatos, óxidos e sais), se forem imersos em água, tendem a molhar a sua superfície, efeito este que está relacionado com a sua hidrofobicidade. Alguns minerais, como molibdenita, talco, carvão, enxofre e grafita, são naturalmente hidrofóbicos possuindo um caráter não polar em sua superfície (CHAVES, 2008).

Argilominerais, segundo o Comitê Internacional para Estudos de Argilas, são hidrofílicos e apresentam plasticidade exatamente por interagirem fortemente com água, isso devido às hidroxilas disponíveis na superfície das lamelas e das ligações de hidrogênio formadas (SANTOS, 1989).

Tratando-se da água encontrada nos corpos cerâmicos recém extrudados, esta água pode ser ligada às partículas minerais de diferentes maneiras, com energia de ligação diferente e, possivelmente, diferentes graus de dificuldade para ser devidamente removida do interior do material (ALVAREZ, 2013).

Diante desta colocação, considera-se que a água bruta do material cerâmico se apresenta de algumas formas:

- **Água intersticial** – usualmente chamada de água de conformação, se encontra entre as partículas minerais nos capilares. Ocupa um espaço considerável entre as partículas do corpo argiloso, ou seja, está ocupando os espaços vazios (intersticiais) entre as partículas, que quando eliminada gera uma perda significativa de volume (retração) (ALVAREZ, 2013; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003);

- **Água higroscópica** – se encontra ligada às partículas minerais por forças elétricas, próprias do dipolo da água, assim como das cargas naturais dos cristais que formam as argilas (ALVAREZ, 2013);

• **Água cristalográfica** – está ligada quimicamente aos cristais dos minerais de argila, a sua quantidade é dependente da sua natureza química e mineralógica das matérias-primas. Esta água para ser removida necessita de muita energia térmica, na maioria dos casos não é toda eliminada na secagem e sim no processo inicial de queima (ALVAREZ, 2013).

4.2.6 Plasticidade

Conhecendo as diferenças resumidas de plasticidade entre os diferentes tipos de argilas existentes e demais matérias-primas consumidas no processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, é de suma importância estudar e conhecer os parâmetros e características que estão atribuídas e definem esta propriedade tão significativa ao processo.

Sabendo que a plasticidade no processamento de materiais à base de argila é uma propriedade importante, pois define os parâmetros técnicos para converter uma massa cerâmica em uma determinada forma por aplicação de pressão (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011).

Em sistemas argilominerais, se define plasticidade como sendo a propriedade de um material que permite que ele seja deformado algumas vezes sem ruptura, quando submetido a uma força suficiente para causar deformação e que lhe mantém a forma após a força aplicada ser retirada (PERKINS, 1995).

Um sistema argila-água que apresenta alta plasticidade necessita de mais força para deformá-lo e se deforma em maior extensão sem fissurar, do que um de baixa plasticidade, que se deforma mais facilmente e rompe mais cedo (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011).

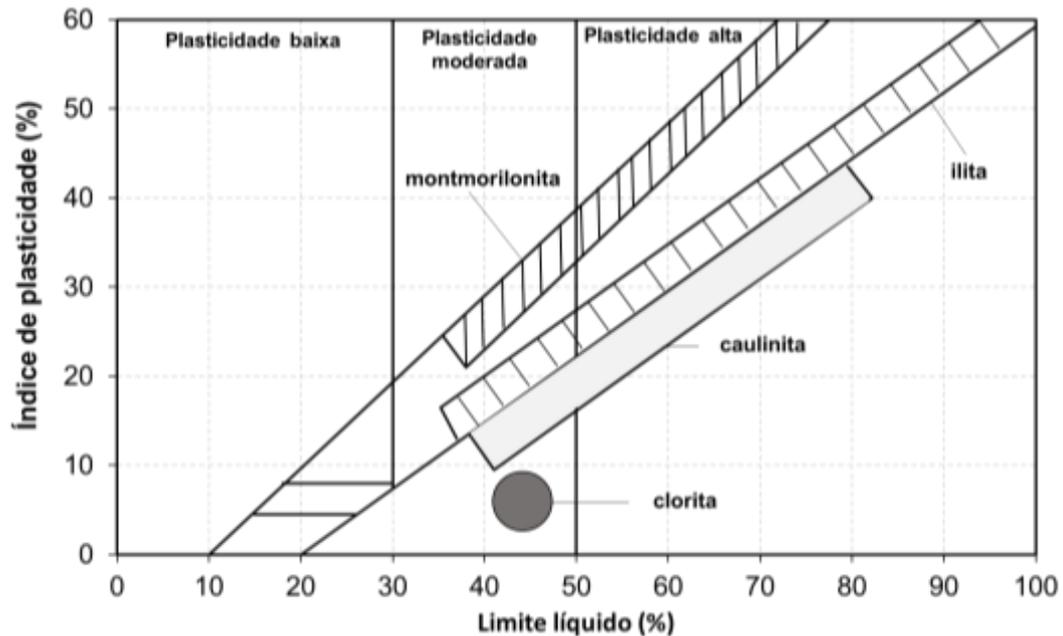
Ribeiro *et al.* (2004) relataram que a plasticidade está associada à formação de filmes de água, que atuam como lubrificantes em volta das partículas argilosas. Se houver água em excesso, esta água que se apresenta livre permite determinada fluidez, implicando diretamente na redução da plasticidade; isso é causado pelo excessivo distanciamento das partículas. Se houver o efeito contrário, do teor de água ser reduzido e as partículas se tocarem, a plasticidade deixa de ser observada.

Os ceramistas estão acostumados a chamar de argila “gorda” ou altamente plástica e argila “magra” aquela relativamente não plástica. Na indústria, a plasticidade também é referida em algumas das situações como: extrudabilidade, ductibilidade, trabalhabilidade ou consistência (HÄNDLE, 2007).

Holtz e Kovacs (1981) definiram um diagrama com os parâmetros de propriedades plásticas de uma argila (Figura 6), relacionando o índice de plasticidade com o limite líquido;

por meio desse diagrama possibilita-se a orientação e determinação das características plásticas de cada argila estudada e o tipo de mineral que se atribui.

Figura 6 - Gráfico de posicionamento de matérias-primas perante a sua plasticidade e mineralogia.



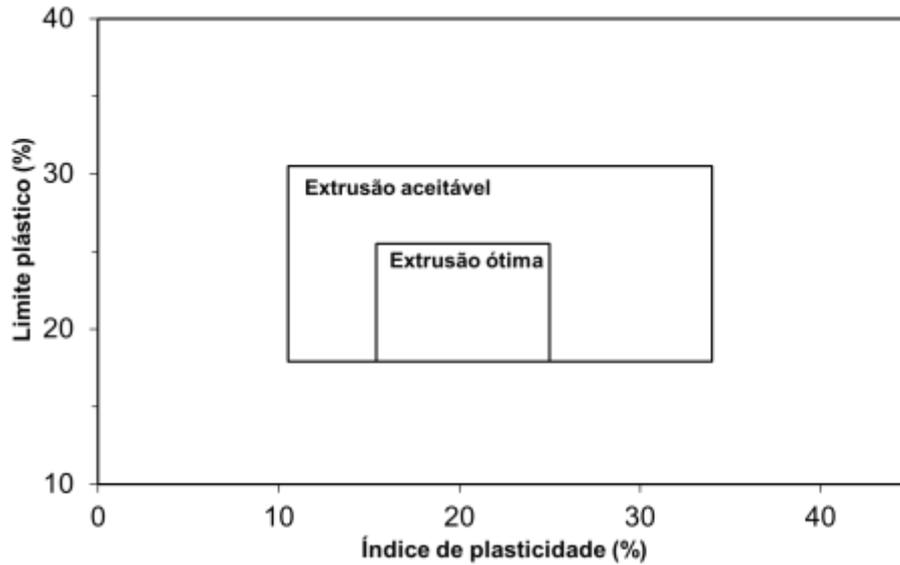
Fonte: Holtz e Kovacs (1981).

Como na indústria cerâmica vermelha estrutural o processo de conformação é realizado por extrusão, é possível se determinar, a partir do índice de plasticidade e do limite plástico, a classificação de diferentes tipos de argilas em suas condições de extrusão, classificando-as em zona de extrusão ótima e aceitável, conforme apresentado na Figura 7. Para índices de plasticidade entre 10 e 34% e limite plástico entre 18 e 31%, considera-se uma extrusão aceitável. Para uma extrusão ótima, estes valores devem estar entre 15 e 25% de índice de plasticidade e entre 18 e 25% para o limite plástico.

Reed (1995) define consistência os estados das matérias-primas cerâmicas apresentados da seguinte forma: pó seco, grânulos, corpo plástico, pasta e deslizamento, que são dependentes do teor de líquido. A Figura 8 apresenta a resistência ao cisalhamento aparente em função da quantidade de água para um material típico argiloso. Ao adicionar água à argila seca, o primeiro efeito é um aumento na coesão, que tende a atingir um máximo quando a água quase desprende todo o ar dos espaços entre as partículas. A quantidade mínima de água necessária para fazer a argila deformar é comumente chamada de limite plástico (LP). A adição de água nos espaços

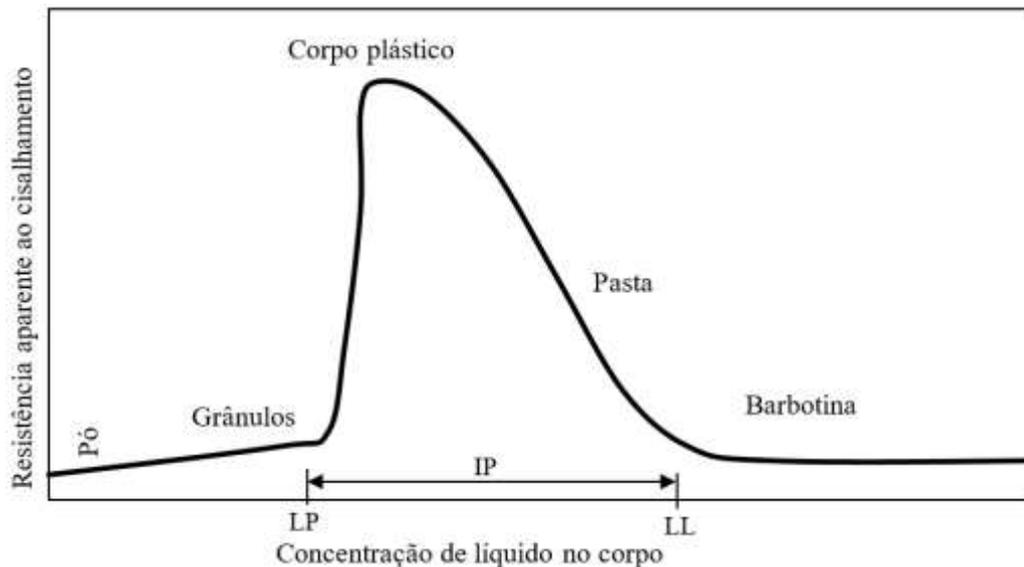
induz à formação de um corpo de resistência bastante alta que, no entanto, pode romper facilmente na deformação.

Figura 7 - Índice de trabalhabilidade de argilas.



Fonte: Dondi (1999).

Figura 8 - Estados de consistência e limites de plasticidade das argilas: LP = limite plástico, LL = limite líquido, IP = índice de plasticidade.



Fonte: Reed (1995).

Uma argila plástica pode suportar quantidades consideráveis de água, passando por um estágio em que permanece como um pó seco. À medida que o teor de água aumenta, a argila torna-se uma pasta, na qual a resistência ao escoamento diminui constantemente. A argila fica

úmida e pegajosa e não consegue mais manter a sua forma. O teor de água que corresponde a este estado é chamado de “limite líquido” (LL). Com teores de água ainda maiores, o sistema torna-se uma dispersão. A diferença das quantidades de água nesses dois pontos limites, em relação à massa seca da argila, é expressa como o “índice de plasticidade” (IP) (ABAJO, 2000; ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011).

A medição e o controle da plasticidade em argilas tradicionais contendo materiais cerâmicos são indispensáveis para caracterizar o sistema e otimizar as condições de processamento (RIBEIRO *et al.*, 2004).

O processo de conformação e a própria argila são alguns pontos que podem influenciar na plasticidade (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011).

Fatores relacionados à argila são teor de umidade, composição mineralógica, distribuição dos tamanhos das partículas, tipo de cátions trocáveis, presença de sais e material orgânico. Já os fatores relacionados ao processo são pressão, temperatura e características dos aditivos utilizados (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011; BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2004).

Segundo Ribeiro *et al.* (2004), a plasticidade das argilas é afetada principalmente por:

- Teor de água e temperatura da água;
- Dimensão das partículas sólidas;
- Composição/mineralógica das partículas sólidas;
- Distribuição de tamanhos das partículas sólidas;
- Forma das partículas e sua estrutura interna;
- Agregação das partículas;
- Área superficial das partículas e sua atração intermolecular;
- Presença de outros materiais (nomeadamente matéria orgânica e areia, dentre outros);
- Orientação das partículas na massa;
- Origem das argilas e tratamentos prévios.

De acordo com Santos (1992), a plasticidade de uma argila é atribuída à:

a) Presença de matéria orgânica sob a forma de sais húmicos, que atuam como coloides e interagem com as partículas de caulinita, resultando na formação de películas de água adsorvida na superfície das partículas;

- b) Presença da esmectita ou illita, em granulometria fina, por estarem adsorvidas às partículas lamelares da caulinita, dificultam a formação de agregados do tipo face-aresta;
- c) Elevada proporção (~80%) de partículas com tamanho abaixo de 2 μm ;
- d) Finura significativa das lâminas hexagonais de caulinita das argilas plásticas.

Todas as características citadas referem-se a aspectos muito importantes em relação à plasticidade da argila. Um dos aspectos básicos é a forma das partículas e a sua interação com a água. Estes aspectos aliados ao fato de que a definição de argila trata de materiais com tamanhos muito pequenos de partículas, normalmente abaixo de 2 μm , e considerando que abaixo de 1 μm as interações entre estas partículas passam a ser tratadas no campo dos coloides, é de suma importância ponderar esta questão no intuito de compreender o desempenho destes materiais no processo produtivo.

4.2.7 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca de cátions (CTC) do solo e de argilas constitui uma característica de muita importância. No caso de solos, o valor da capacidade de troca de cátions reflete, dentro de certos limites, a quantidade e a natureza do material coloidal. Para as argilas, o valor de CTC associado a outras características físicas e químicas, contribui para a sua identificação. Porém, a CTC de um mineral é dependente de sua densidade superficial e de sua superfície específica (CARRETERO; POZO, 2007).

Na estrutura dos argilominerais há uma distância considerável entre lamelas (7 a 20 Å); onde ocupam-se as moléculas de água. Os grupos hidroxilas ionizados atraem cátions que estão presentes na solução. Esses cátions podem ser provenientes da solubilidade dos sais presentes nas argilas comerciais (inclusive impurezas) ou de água de reciclo (CHIAPPONE *et al.*, 2004).

Os argilominerais têm cátions fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais de sua estrutura cristalina, estes cátions podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem modificar sua estrutura cristalina. Essa quantidade de íons que um argilomineral é capaz de permutar é denominada como sua capacidade de troca catiônica (CTC) e representa uma medida do grau de substituição isomórfica do argilomineral (ARAB; ARAÚJO; PEJON, 2015).

A Tabela 5 apresenta os valores conhecidos de CTC para alguns argilominerais. Observa-se que a CTC de um material está diretamente ligada à sua composição química/mineralógica, pois o número de cátions trocados depende da concentração de outros

cátions, porém permutáveis, que apresenta em sua composição química, que está associada à área de superfície específica da partícula (GRIM; GÜVEN, 1978).

Tabela 5 - Valores de CTC para alguns tipos de minerais.

Minerais	CTC (meq/100 g de argila)
Caulinita	3 - 15
Ilita	10 - 40
Clorita	10 - 40
Esmectita	60 - 150
Montmorilonita	70 - 150
Matéria orgânica	150 - 200

Fonte: Grim e Güven (1978).

Para que ocorra, esta reação depende do tipo do cátion, do seu estado de hidratação, de seu tamanho, da sua carga e da composição química/mineralógica da argila (NAVARRO; ALBARO; FUSTER, 1999; SANTOS, 1992).

Os cátions trocáveis mais comuns são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e H^+ , e pequenas quantidades de K^+ e Li^+ em algumas esmectitas.

Todo o cátion possui um raio de hidratação e quanto maior esse raio, maior é o número de moléculas de água que o envolve e, com isso, maior a dificuldade para que este seja adsorvido (NORTON, 1948; SANTOS, 1992).

A Tabela 6 apresenta valores para os raios de hidratação para alguns tipos de cátion.

Tabela 6 - Raios iônicos hidratados para os cátions.

Cátion	Raio (Å)	Hidratação (mol H_2O)	Raio de hidratação (Å)
Li^+	0,78	14	7,3
Na^+	0,98	10	5,6
K^+	1,33	6	3,8
Mg^{+2}	0,78	22	10,8
Ca^{+2}	1,06	20	9,6

Fonte: Reed (1995).

Vale salientar que os espaços interlamelares existentes na estrutura da argila e a sua concentração de íons é que definem o fluxo de espécies difundidas durante uma troca catiônica

e que a troca desses cátions atua diretamente na modificação do potencial eletrocinético da partícula (SPAGNOLI; SHIMOBÉ, 2019).

Outro ponto relevante é a matéria orgânica existente nas argilas, considerada como uma das impurezas mais frequentes em sua composição. Em muitos casos, a sua existência pode ser observada pela coloração da argila, que varia de cinza a preto. Destaca-se a sua importância na presença de cargas majoritariamente negativa que se desenvolvem em sua superfície, bem como sua influência significativa sobre a capacidade de troca catiônica. A Tabela 5 apresenta um valor de CTC da ordem de 150 a 200 meq por 100 g de argila, muito semelhante a montmorilonita (SANTOS, 1992).

Um dos ensaios mais utilizados para CTC é o de Adsorção de Azul de Metileno (AAM), que é um corante catiônico que em solução aquosa se dissocia em ânions cloreto e cátions “azul de metileno”. Quando adsorvidos pela argila, formam uma camada monomolecular quase completa sobre a superfície dos argilominerais (HANG; BRINDLEY, 1970).

Para o ensaio de adsorção de azul de metileno, a norma da Associação Francesa de Normalização (AFNOR, 1998) é utilizada por vários estudiosos há muitos anos, aplicando-se o método da mancha (KAHR; MADSEN, 1995; TAYLOR, 1985; YUKSELEN; KAYA, 2008).

O corante de azul de metileno tem sido usado para a determinação da superfície específica de diversos materiais há décadas, sendo, em estado aquoso, um corante catiônico, $C_{16}H_{18}N_3S^+$, que pode ser adsorvido por argilominerais com superfície carregada negativamente (YUKSELEN; KAYA, 2008).

Chiappone *et al.* (2004) afirmaram que o método proposto pela AFNOR é apropriado para amostras homogêneas com maior quantidade de fração fina, considerando o ensaio de mancha de azul de metileno como critério para identificar e classificar argilas, proporcionando simplicidade e mais rigor ao processo, pois não se trata de um ensaio empírico, tendo uma significância precisa.

4.3 PROCESSO PRODUTIVO

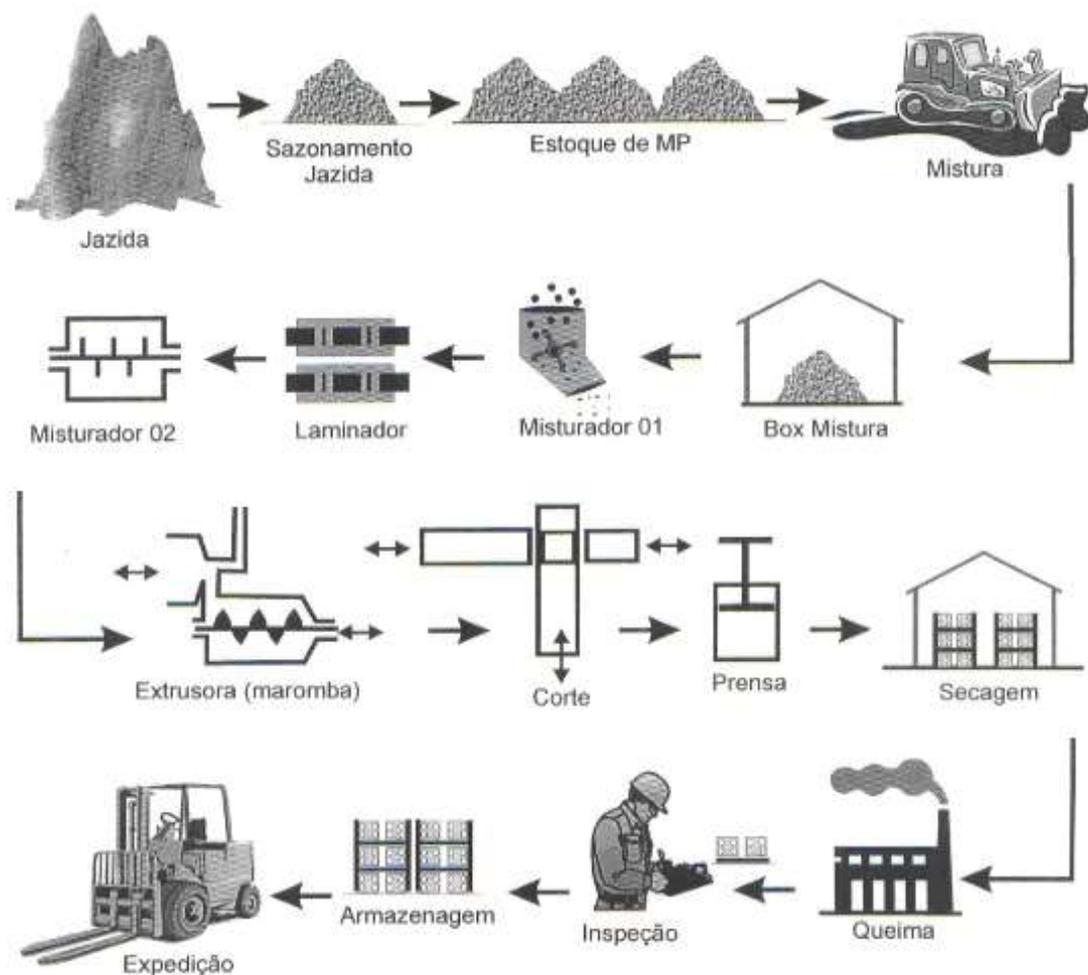
Boa parte dos produtos cerâmicos são elaborados a partir das necessidades humanas e para aplicações específicas, com matérias-primas selecionadas e de características apropriadas para o devido fim, bem como métodos adequados para chegar ao produto desejado.

Dentre sua composição para fabricação de cerâmica vermelha estrutural, a principal matéria-prima utilizada é a argila.

No processo de produção das massas cerâmicas estruturais, além da argila são misturados diferentes elementos cerâmicos, cada um com características particulares. Por exemplo, para reduzir a retração da massa, utiliza-se os não plásticos, enquanto os fundentes contribuem para diminuir a temperatura de sinterização da massa (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A Figura 9 mostra o esquema genérico de fabricação dos produtos de cerâmica vermelha estrutural. Esse processo é praticamente comum à maioria dos produtos e empresas desse setor, havendo mínimas modificações de acordo com as propriedades particulares de cada matéria-prima ou produto final (OLIVEIRA, 2011).

Figura 9 - Processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural.



Fonte: Silva (2009 apud AVELINO e GRANDE, 2018).

Os meios de fabricação de cerâmica vermelha estrutural podem ser classificados em mistura via seca e mistura *in natura*. Na mistura via seca, as argilas e demais matérias-primas são preparadas na ausência de água; em alguns casos passam pelo processo de moagem em

moinho de martelos e, se for conveniente, em moinhos perpendiculares. Posteriormente são misturadas em misturadores mecânicos, em que são acrescentadas quantidades suficientes de água para que se consiga a plasticidade ideal e, em seguida, são armazenados por alguns dias para descanso e homogeneização da umidade. Em seguida, passam pelo processo de laminação e extrusão para, posteriormente, serem secas e queimadas em temperaturas industriais entre 850 e 1000 °C e ciclos de queima que oscilam de 20 a 72 h (OLIVEIRA, 2011).

Contudo, na via *in natura*, as argilas e demais componentes são dosados respeitando-se as devidas proporções definidas por cada empresa e passam em alguns casos por desintegrador (se as argilas tiverem torrões e pedras); são misturados e normalmente utilizados com umidade *in natura*. Em alguns casos, se necessário, faz-se a adição de água para se alcançar a plasticidade ideal. Após a preparação, a massa descansa por alguns dias e segue para o processo de conformação.

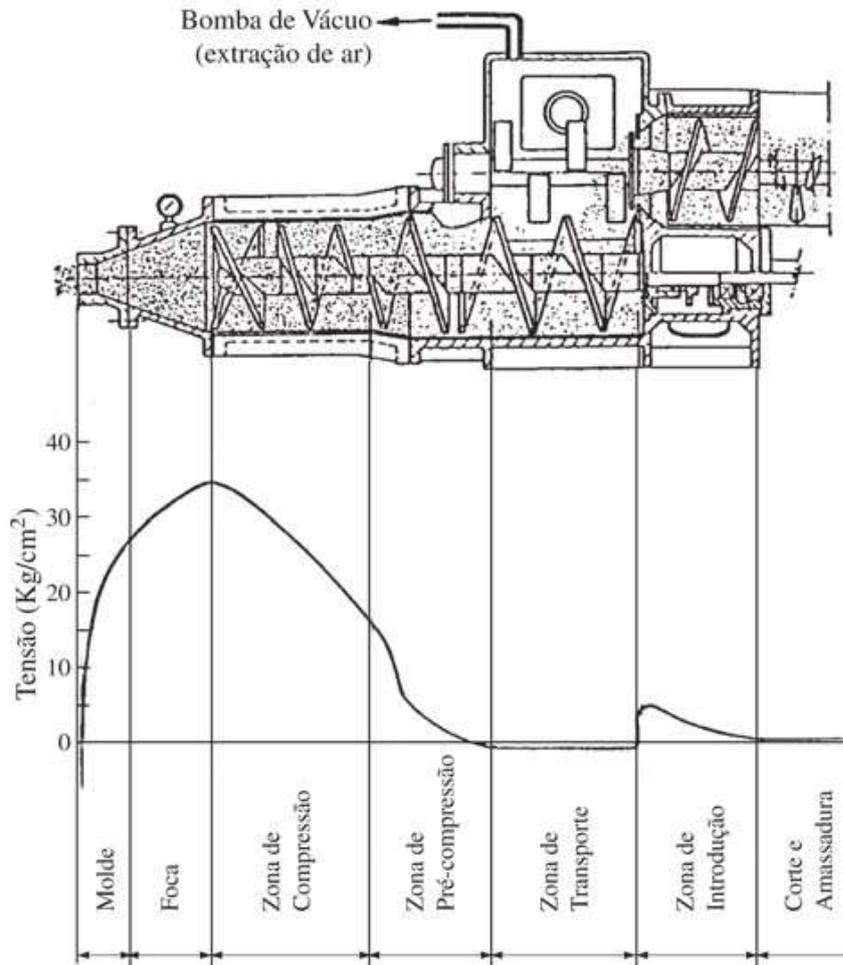
Segundo Nandi e Montedo (2009), a decisão da utilização entre os processos mencionados depende das características técnica, mercadológica e administrativa de uma indústria, bem como o tipo de argila existente na região.

Após a preparação da massa, tem-se a etapa de conformação, porém é realizado mais uma mistura e laminação para que a massa fique devidamente homogênea, e é no processo de conformação que o produto ganhará forma e sofrerá pequenas variações dimensionais e de cor até o processo final de queima.

Para a produção de cerâmica vermelha estrutural, a conformação é realizada pelo método de extrusão de uma massa plástica, cuja propriedade está a cargo do tipo de argila e dos métodos de preparo das composições; neste caso, refere-se às quantidades entre o material plástico e não plásticos, em que a distribuição granulométrica é considerada uma variável de influência neste sistema (LIMA *et al.*, 2020).

A massa plástica é forçada pela rotação de um eixo helicoidal no interior de um compartimento cilíndrico (HÄNDLE, 2007). O equipamento usualmente utilizado para o processo de conformação por extrusão é a extrusora (maromba). A Figura 10 apresenta o corte de uma extrusora de dupla hélice ou comumente chamada de monobloco. Em seu interior há um eixo helicoidal (hélice) que gira, comprime e avança a massa argilosa ou plástica para dentro da cavidade. A compressão exercida sobre a massa argilosa a conduz através das aberturas de uma matriz de formato apropriado (boquilha). Devido à sua plasticidade, a massa adota a forma de um prisma cuja seção corresponde à abertura da matriz (RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

Figura 10 - Corte de uma extrusora de dupla hélice, com o respectivo gráfico de pressões exercidas no seu interior e a identificação das diferentes zonas.



Fonte: Ribeiro; Ferreira, Labrincha (2003).

No processo de extrusão, o gráfico de tensão apresenta dois picos em zonas diferentes (Figura 10), em que o primeiro pico de menor intensidade surge logo no fim da primeira hélice, junto ao conjunto de picadores interno na entrada da câmara de vácuo, surgindo a primeira restrição à passagem da massa. O outro pico se inicia na zona de pré-compressão e tem o seu máximo atingido na entrada da foca (embudo), no final da hélice, definindo a zona onde se desenvolvem as forças de compressão do material e desgastes elevados dos componentes da extrusora (RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

A plasticidade da massa nesta etapa interfere na qualidade do produto. Para isso, sempre que possível, deve-se extrudar as massas respeitando-se seu equilíbrio de umidade, evitando maiores problemas operacionais e desfavoráveis em termos de extrusão (FACINCANI, 1993).

A dureza de uma massa ou a sua compactabilidade é a uma propriedade que se destaca durante a extrusão, pois refere-se à peça verde (resistência mecânica, permeabilidade) e ao material queimado (absorção de água, resistência mecânica e dimensão).

Quanto maior a compactabilidade, maior será a dificuldade na secagem, pois o coeficiente de difusão efetivo da água decresce com a redução da porosidade. A compactabilidade é função da distribuição de tamanhos de partículas e as argilas, por apresentarem elevada proporção de partículas de tamanho pequeno, favorecem a obtenção de elevada compactação. A adição de material não plástico com maior granulometria altera os valores da compactabilidade até determinados limites; após, começa a decrescer (BARBA, 2002; PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997).

Após este processo, o material é encaminhado para a secagem; nesta etapa inicia-se os processos físico e termodinâmico, em que a umidade de um material sólido é transformada para a fase gasosa, por meio de fornecimento de energia térmica (calor), porém restrita pela umidade residual que sempre permanece no produto. Usualmente esse processo se dá por convecção; todos os teores de umidade são referentes à massa do material seco a uma dada temperatura, definindo-se como seca a peça que permanece com a massa constante depois de determinado tratamento à temperatura que oscila de 70 a 120 °C comumente (BATISTA; NASCIMENTO; DE LIMA, 2008; GUALTIERI *et al.*, 2016; KATEKAWA; SILVA, 2006; NICOLAS *et al.*, 2020; TOEI; OKAZAKI; TAMON, 1994).

É uma importante fase do processo na qual é reduzida a umidade residual da peça recém-formada. Esta operação pode ser feita por meio de secagem natural, em que as peças são expostas em temperatura ambiente, ou secagem artificial por meio de injeção de ar quente em um secador. Na maioria dos secadores, a secagem ocorre mediante injeção e circulação de ar quente. O ar com baixa umidade serve como portador de energia e arrasta as moléculas de água livre situadas na superfície da peça. Quanto maior for a temperatura do ar e menor for sua umidade relativa, maior será a eficiência de secagem dos produtos, porém é importante ressaltar que este fator é dependente das características das matérias-primas que compõem a massa cerâmica (OLIVEIRA, 2011).

Após o processo de secagem, as peças cerâmicas são encaminhadas à queima, que constitui uma fase importante e delicada do processo. Confere ao produto as propriedades desejadas, desde que as fases anteriores do processo, preparação, conformação e secagem, tenham sido devidamente executadas no processo de fabricação e é nesta etapa que normalmente manifestam-se muitos defeitos (JOHARI *et al.*, 2010).

Caracterizada por um conjunto de transformações e reações conduzidas pelo calor, a queima cerâmica é uma fase bastante complexa do processo e como resultado reduz a área específica total e o volume aparente total, em função do aglomeramento das partículas, aumentando assim a resistência mecânica e diminuindo a absorção de água do produto (LEONE PADOA, 1990).

4.4 SECAGEM

O processo de secagem no setor de cerâmica vermelha estrutural é uma das fases mais importantes e delicada. Como está relacionada com a troca de energia térmica por condução, convecção e/ou radiação, em alguns casos com a junção desses processos, considera-se um processo termodinâmico. Porém, irá realizar um processo físico por meio da mudança do estado líquido da água para vapor e a sua remoção para o meio ambiente. Esse transporte de água do interior do material até à superfície pode ser realizado de forma líquida e/ou vapor, porém vai depender do produto, seu método de fabricação, bem como o teor de umidade presente (ALMEIDA *et al.*, 2014).

No processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, usualmente a secagem ocorre com o calor transferido por convecção, em que o gás utilizado é o próprio ar resultante do resfriamento da queima das peças, enquanto em outros casos utiliza-se alguma outra forma de geração de calor, como por exemplo fornalhas, e o líquido a ser eliminado é a água. O ar utilizado na secagem que normalmente está com temperatura superior a 100 °C, transfere parte de sua energia para o sólido úmido elevando sua temperatura e fazendo com que o líquido seja transformado em vapor. O sistema também absorve boa parte da energia (aquecimento do equipamento e perdas). No intuito de conseguir uma secagem eficiente e homogênea sob determinadas condições de operação, é essencial conhecer e estudar a umidade relativa, temperatura, velocidade e volume do ar; estas propriedades garantem a qualidade final de secagem e também do produto (CROZETTA *et al.*, 2016).

Para realizar uma secagem uniforme, é necessário que a taxa do líquido em evaporação não seja maior que a taxa de difusão da água do interior da peça para a superfície e deste modo, a água pode evaporar a uma taxa homogênea, não sendo prejudicial ao material que está secando. A água irá transitar pelos capilares do material, com uma velocidade de difusão que depende de alguns fatores, dentre eles:

- temperatura do produto,
- mineralogia das matérias-primas,

- característica das partículas e dos capilares,
- quantidade de umidade no produto,
- tensão de vapor do líquido na peça e sua relação com a pressão de vapor do ar.

4.4.1 Porosidade

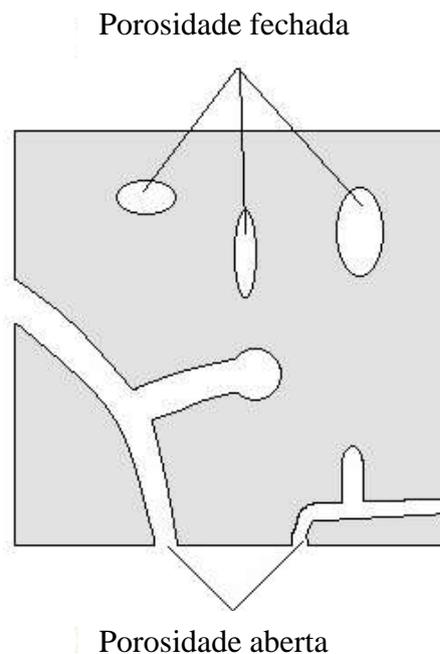
Os materiais cerâmicos estruturais extrudados apresentam porosidade após queima. A porosidade é denominada pelo volume de vazios (%) e definida como a razão entre o volume de vazios (V_V) e o volume de material (V_T). A Equação 1 expressa essa relação (LOWELL *et al.*, 2004):

$$P = \frac{V_V}{V_T} \times (100) \quad (\text{Equação 1})$$

A Figura 11 apresenta alguns tipos de porosidade:

- Porosidade aberta;
- Porosidade fechada.

Figura 11 – Imagem ilustrativa de uma porosidade aberta e fechada.



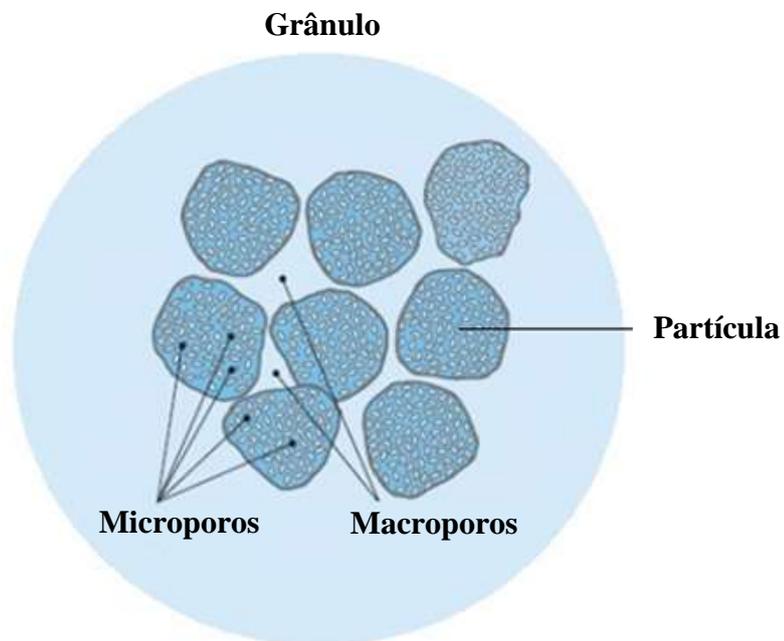
Fonte: Costa (2001).

Os poros podem ser classificados em três categorias quanto às suas dimensões, microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm).

Nos microporos, as moléculas se encontram adsorvidas, ficando submetidas ao campo de força da superfície sólida. No entanto, nos meso e macroporos, as moléculas no centro do poro não sofrem esta ação, criando duas fases no material cerâmico: a fase adsorvida na superfície e a fase fluida no interior do poro. A retenção de água no interior do material está ligada diretamente com a existência e tipo de poro, dificultando ou facilitando sua permeabilidade, ou seja, a água tem menor ou maior dificuldade (ZACCARON; NANDI; BERNARDIN, 2021).

É sabido que a permeabilidade depende do número de poros, da sua forma, tamanho e das características químico e mineralógica da argila. Um fator que assume importância na porosidade aparente é a granulometria, que afeta o comportamento de secagem (CROZETTA *et al.*, 2016). A Figura 12 apresenta um grânulo com suas partículas e seus macros e microporos.

Figura 12 - Representação esquemática da formação de poros.



Fonte: Adaptado de Arantes *et al.* (2001).

A área superficial e a polaridade dos materiais cerâmicos os caracterizam diretamente quanto a sua adsorção, ou seja, uma massa cerâmica que possui área superficial alta, possui capacidade elevada de adsorção. Por outro lado, os poros existentes no material determinam a acessibilidade das moléculas de água ao interior do corpo cerâmico; desta forma, a distribuição

e o tipo de poros existente no material cerâmico são determinantes para caracterizar sua propriedade de adsorção de água (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

4.4.2 Mecanismos de fixação de água em argila

Ao início de um processo cerâmico, principalmente na fabricação de cerâmica vermelha estrutural, logo que se adiciona água a uma massa seca, uma parte desta água cobrirá a superfície das partículas de argila, formando uma película de água conhecida como água higroscópica ou água superficial, cuja intensidade de adsorção dependerá da polaridade da superfície da molécula do líquido. Nesse processo há uma força entre a água e o sólido, ou seja, a água se liga à nuvem de cargas negativas na superfície da argila, devido à atração que essa superfície desempenha sobre o lado positivo da molécula de água. Esse processo gera uma cobertura da superfície do material em finas camadas de água; esse fenômeno de adsorção é dependente das características das partículas do material cerâmico, como por exemplo, sua morfologia, granulometria e área superficial (BROSNAN; ROBINSON, 2003; SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021; TELLJOHANN; JUNGE; SPECHT, 2008).

Em uma etapa posterior, a continuidade do acréscimo de água preenche os vazios existentes entre as partículas cerâmicas, por meio do fenômeno de capilaridade. No mesmo instante, formam-se filmes de água contínuos ao redor das partículas, atraindo uma com a outra, constituindo-se assim o fenômeno de plasticidade (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011).

Em resumo, a interação da água com a massa cerâmica se dá primeiro pela cobertura superficial das argilas, preenchimento dos capilares entre as partículas, preenchimento dos macroporos e, por último, a água em excesso que separa as partículas, ou água de plasticidade. O inverso desta sequência se aplica à remoção de água pelo processo de secagem.

A água assume um importante papel no processo de fabricação de produtos cerâmicos, em quantidades controladas, proporciona a característica plástica de uma argila, permitindo operações de processamento como o processo de conformação por extrusão. Vale salientar que é de suma importância conhecer os seus princípios físicos e químicos quando em contato com o material cerâmico (MAROTO; AZCÁRATE; O'KELLY, 2021).

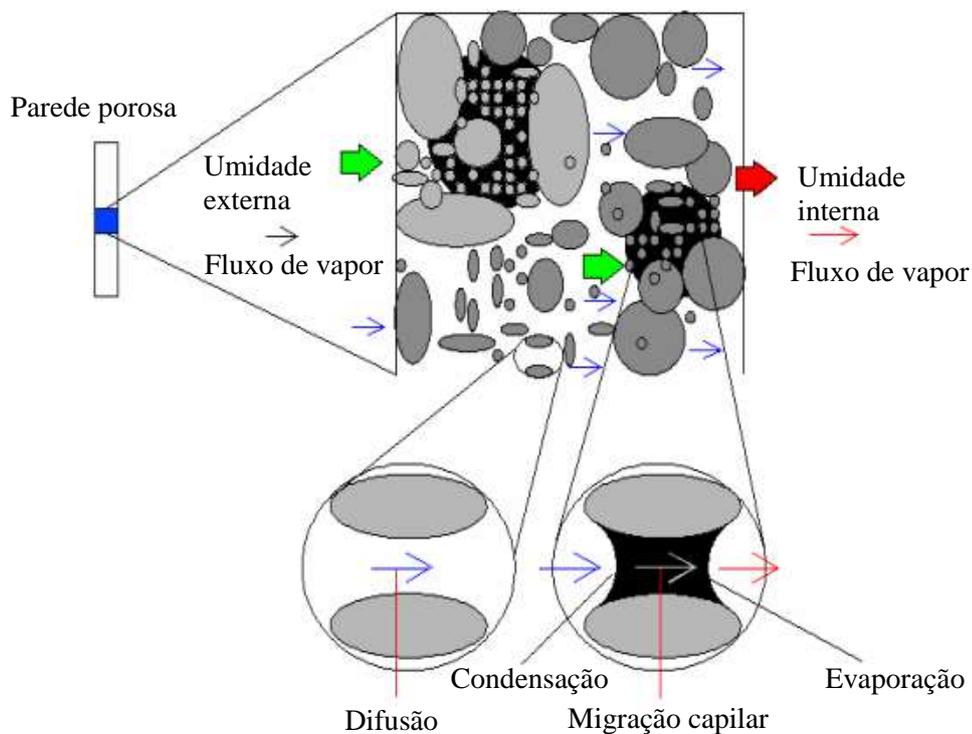
A fixação de umidade em meios porosos pode se dar por adsorção química ou física. Nesse sistema, um fluido, que será chamado de adsorvido, adere e é retido na superfície de uma substância, que recebe o nome de adsorvente (REED, 1995).

Na adsorção química, a adesão do adsorvido à superfície do adsorvente se estabelece por ligações químicas, em geral covalentes (o tipo de ligação depende muito das substâncias que participam do sistema), conduzindo à formação de um composto químico de superfície, tratando-se de um processo exotérmico e irreversível (RUTHVEN, 1997; SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

Na adsorção física, não há formação de ligações químicas e as moléculas ou átomos se aderem à superfície do adsorvente, em geral, por meio de forças de *Van der Waals*, que são ligações intermoleculares de longo espectro, porém muito fracas e impossibilitadas de formar ligações químicas. Por esse motivo, a adsorção física é um processo reversível (RUTHVEN, 1997).

A condensação capilar, em que a fase líquida preenche alguns poros, segundo Mendes (1997), pode ser considerada outra forma de fixação da umidade; ele explica que em poros preenchidos com água, as principais trocas são realizadas pelo ciclo de condensação, migração capilar e evaporação, enquanto nos poros isentos de água as trocas acontecem principalmente por difusão (Figura 13).

Figura 13 - Mecanismos de transferência de umidade em um meio poroso.



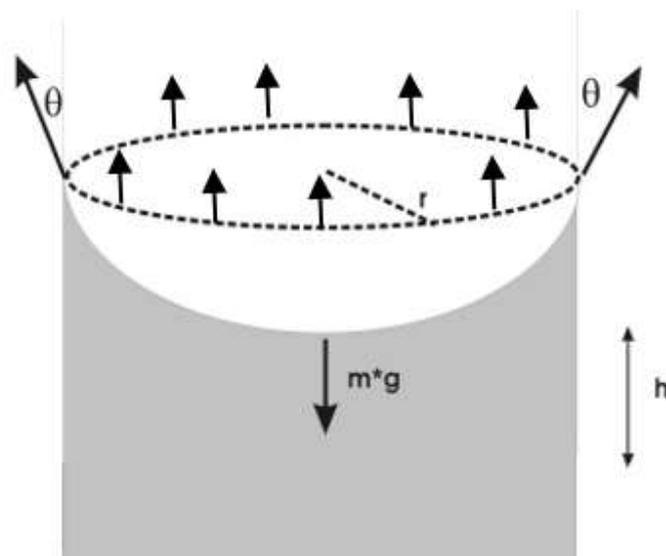
Fonte: Mendes (1997).

Para que ocorram os mecanismos de fixação de água, necessita-se de energia e baixa tensão superficial; em resumo, a tensão superficial é a força por unidade de área que um líquido exerce sobre um material que esteja em contato, variando suas características de acordo com as propriedades de cada elemento. A tensão superficial de um líquido é muito maior entre as moléculas em contato com o ar ou com seu próprio vapor, ou até mesmo com gás a baixa pressão. Porém, quando este meio de ligação é um outro tipo de líquido, um sólido ou gás a elevada pressão, a tensão superficial é muito menor (BRESCIA; VASCONCELOS, 2022).

Outro ponto que é válido ressaltar e já é conhecido, é que a tensão superficial da água diminui com o aumento de temperatura; isto ocorre pela quebra das pontes de hidrogênio, facilitando a evaporação da água. Porém, este fenômeno tem relação direta com a capilaridade do material e a interação da água com a superfície que encontra (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Relacionado ao interior do poro do material cerâmico, quando está com a presença de líquido, as moléculas de água são atraídas para a superfície pela ação das pontes de hidrogênio, criando desta forma uma força de sucção que contribui para o preenchimento de vazios no poro. A água nesse ponto atinge uma determinada elevação, formando um nível e gerando um ângulo de contato $\theta > 90$, fazendo com que haja equilíbrio entre as forças de sucção e de gravidade atuantes na direção vertical do capilar. Deste modo, o equilíbrio da coluna de líquido se deve ao anulamento de forças iguais e opostas, em que uma é o peso da própria coluna de água e a outra é a força que a parede do capilar exerce na superfície da água (Figura 14) (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021).

Figura 14 - Forças exercidas em um líquido em um capilar.



Fonte: Adaptado de Rouquerol *et al.* (2014).

4.5 FENÔMENO DE SECAGEM

4.5.1 Condições de equilíbrio de um sólido úmido com o ar de secagem

No processo de secagem de materiais cerâmicos, o ar utilizado normalmente oriundo de alguma fonte de calor (reaproveitamento de calor de fornos e fornalhas, por exemplo), circula sobre a peça porosa, fazendo com que esse ar ganhe ou perca umidade. Na maioria dos casos esse ar entra com baixa umidade e acaba saindo praticamente saturado (100% de umidade). Para que esse meio poroso reduza a umidade, a pressão de vapor desse ar deve ser menor que a do meio poroso que está secando; esse processo acaba quando se atinge o equilíbrio. Da mesma forma, se a pressão do ar for maior que a do meio poroso, ocorre o processo inverso, em que o meio poroso absorve umidade até alcançar o equilíbrio. Esse equilíbrio se estabiliza quando ambos estiverem na mesma condição de pressão de vapor, originando as curvas de equilíbrio entre umidade do meio poroso e umidade relativa do ar, em determinada temperatura (FACINCANI, 1993).

Se for realizado um processo de secagem por convecção, o material que está contendo certa quantidade de umidade é colocado frente ao ar controlado (temperatura T, pressão P e umidade relativa). O processo evoluirá para uma condição de equilíbrio entre o sólido e o ar circulante à medida que o tempo avança, até o sólido apresentar uma umidade final; esta umidade de equilíbrio se refere a determinadas condições de secagem. Quando chegar nesta fase, irão cessar as trocas de umidade do sistema (TOEI; OKAZAKI; TAMON, 1994).

Considera-se então que a umidade de equilíbrio é a umidade limite que um sólido pode atingir para determinadas condições de secagem (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

4.5.2 Princípios de secagem

Para que ocorra o processo de secagem, a massa cerâmica a ser seca e o ar circulante, que formam o sistema, não podem estar em equilíbrio. Normalmente, o ambiente de secagem está com temperatura superior ao corpo cerâmico úmido, fazendo que haja um transporte de umidade, do núcleo para a superfície do meio poroso, esse transporte ocorre na forma de líquido e vapor, dependendo do tipo do sólido e do teor de umidade presente (LIMA *et al.*, 2020).

O ar que circula no processo de secagem, quanto mais seco e aquecido estiver, maior a transferência de calor ao corpo cerâmico e maior a evaporação da água. O ar consegue absorver a água do sistema até que atinja a sua total saturação, ou que atinja o equilíbrio entre a pressão

externa de vapor do ar com a pressão interna do vapor no interior da peça (BROSAN; ROBINSON, 2003).

O processo de secagem poderá ocorrer pelo fenômeno de capilaridade (alto grau de hidratação combinado ao tamanho e distribuição de poros) e ou por meio do fenômeno da difusão (baixo grau de hidratação) (SCHERER, 1990).

A água deve fluir do interior da peça para a superfície, respeitando-se a velocidade de evaporação, porém este efeito só pode ocorrer enquanto houver água em excesso dentro dos capilares; apenas deste modo a taxa de evaporação permanecerá constante.

Em função de existir força de atração entre água e argila, ocorre uma redução significativa da taxa de evaporação. Sendo assim, a taxa de evaporação da água na superfície da argila é muito inferior do que na superfície livre da água. Parte dessa energia provocará o aumento da temperatura nessa região, dando início ao processo de transferência de calor para o interior da peça (BLANCO ÁLVAREZ, 2013).

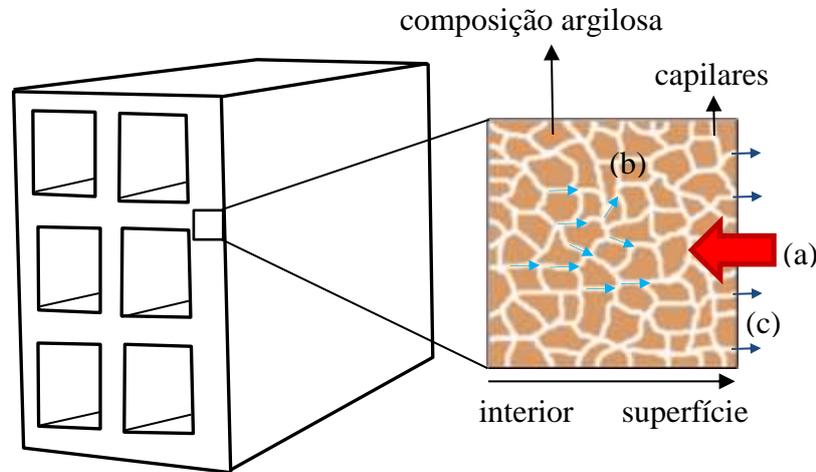
Segundo Brosnan e Robinson (2003), a vaporização de água na superfície do material gera um gradiente de umidade com o interior, dando início ao processo de difusão, gerando um gradiente de evaporação do interior para a superfície, isso influenciado pelo fluxo de calor que ocorre no sentido inverso. Nesta etapa existe a movimentação não apenas líquida como também vapor, sendo na fase líquida um fenômeno de capilaridade, enquanto a movimentação do vapor é basicamente um fenômeno de difusão.

A secagem é um processo complexo que envolve fenômenos físicos e térmicos, principalmente relacionados com a transferência de calor e de massa, entre o gás de secagem (ar quente) e o material cerâmico. A Figura 15 ilustra a dispersão da umidade no produto de cerâmica vermelha (tijolo de vedação com furos horizontais), onde o ponto (a) mostra a transferência de calor, que atua sobre as moléculas de água do interior da peça, e que por meio de difusão (b) migram para a superfície da peça, evaporando (c).

Vale ressaltar que a taxa de difusão deve ser próxima à de evaporação, para que não surjam defeitos no material durante o processo de secagem. Se a evaporação for mais rápida que a difusão, a taxa de saída de água pelos capilares para a superfície se interrompe, ocasionando a retração pelo acomodamento das partículas, fechando os canais de difusão.

Desta forma, a água interna não consegue chegar até a superfície, em que em muitos casos ocorre a evaporação violenta no interior da peça, já que o volume da água no estado de vapor é muito maior que no estado líquido. Nesse caso, como os capilares mais próximos da superfície estão bloqueados, fissuras podem ocorrer (GOMEZ *et al.*, 2020).

Figura 15 - Ilustração da atuação dos mecanismos de secagem da peça de cerâmica vermelha (tijolo de vedação com furos horizontais).



Fonte: Zaccaron (2018).

Em termos energéticos, a água é removida considerando o calor sensível (quantidade de energia para variar a temperatura) e o calor latente (quantidade de energia para troca de estado, neste caso de líquido para vapor). Baseado nisso, o calor sensível utiliza 1 caloria para aumentar 1 K a temperatura de 1 g de água e no calor latente utiliza-se aproximadamente 540 calorias para evaporar 1 g de água. Essa considerável diferença do alto calor latente de vaporização da água é devido às pontes de hidrogênio na fase líquida, que acaba retardando a evaporação até o ponto em que tenha energia térmica suficiente para fazer com que as moléculas de água passem para a fase de vapor (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

No processo de secagem de uma massa cerâmica, é possível afirmar que a transferência de calor e umidade é proporcionalmente controlada pelas condições externas; já o movimento interno de umidade do centro até a superfície é controlado pelas propriedades da massa, como a permeabilidade, densidade e granulometria. A espessura do produto também é um fator determinante para o processo de secagem, já que implica no crescimento da proporção entre a massa e a água a ser retirada e a superfície de evaporação, neste caso deixando o processo mais lento (NASCIMENTO *et al.*, 2020; SCHERER, 1990).

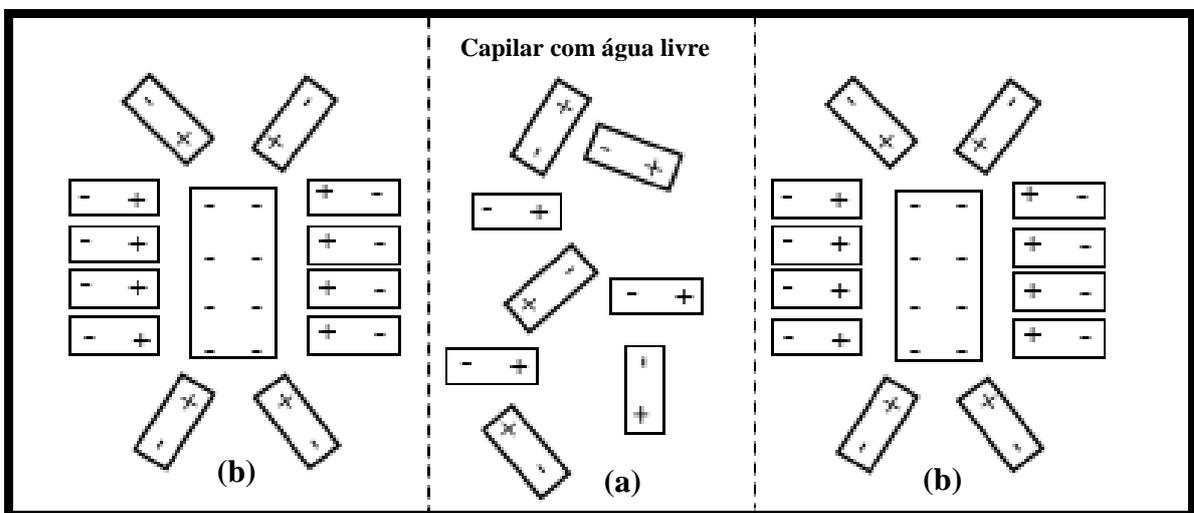
4.5.3 Fases de secagem

A umidade do produto cerâmico a ser seco é tipicamente acima de 20%, podendo em alguns casos ser superior a 25%. Durante a etapa de secagem, a água deve ser conduzida do

interior da peça, através dos capilares até a superfície, evaporando livremente (FACINCANI, 1993).

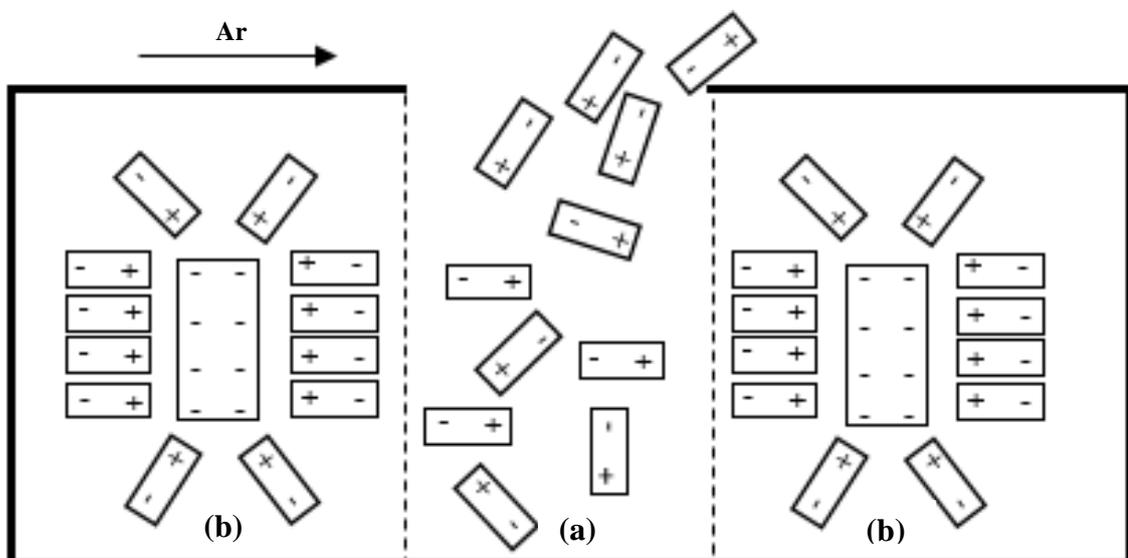
Segundo Alvarez (2013), a perda de água é dividida em dois estágios, em que, no primeiro, as moléculas de água livre na superfície da peça evaporam, dando espaço para que moléculas do interior da peça possam migrar para a superfície (Figura 16 e Figura 17).

Figura 16 - Representação esquemática dos dois tipos de água a serem removidos durante a secagem: (a) água livre ou intersticial e (b) água fixada por forças eletrostáticas a superfície das partículas de argila.



Fonte: Alvarez (2013).

Figura 17 - Representação esquemática da eliminação de água pelo ar que circula na peça.

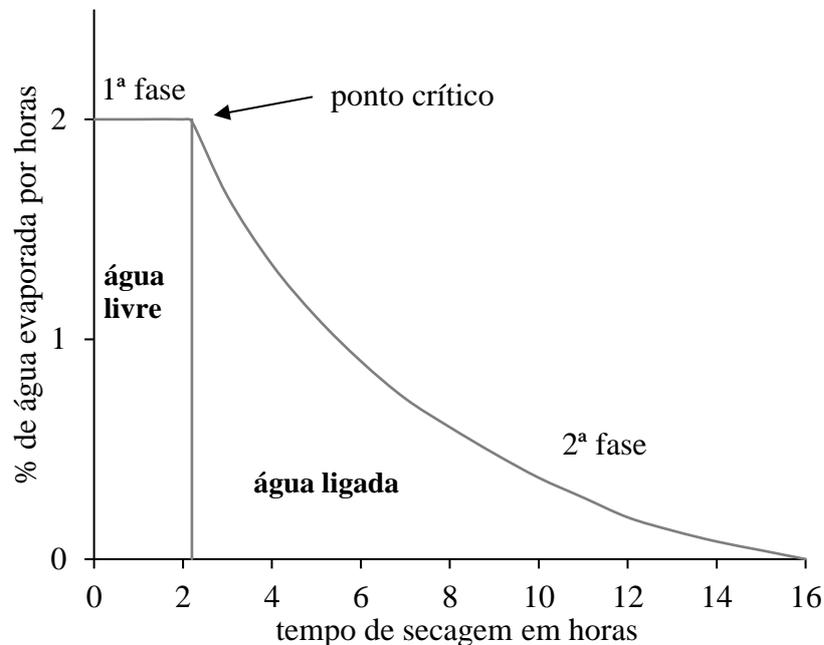


Fonte: Alvarez (2013).

O processo de secagem de uma peça cerâmica é muito delicado e exige muitos cuidados, porém pode ser amplamente ajustado e controlado quando a taxa de evaporação não excede a velocidade de difusão da água do centro da peça para a superfície da massa; assim, a água consegue difundir e evaporar a uma taxa que não danifica o produto. Esse processo, devidamente controlado, seria algo ideal se fosse possível realizá-lo com menor tempo possível.

Na primeira fase da secagem, a taxa de evaporação da água é constante e pode ser observada na Figura 18, em que parte da superfície do corpo cerâmico fica continuamente coberta por um filme de água; essa água evapora, sendo continuamente substituída pela água transportada pelos capilares (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

Figura 18 - Curva de secagem em função do tempo.

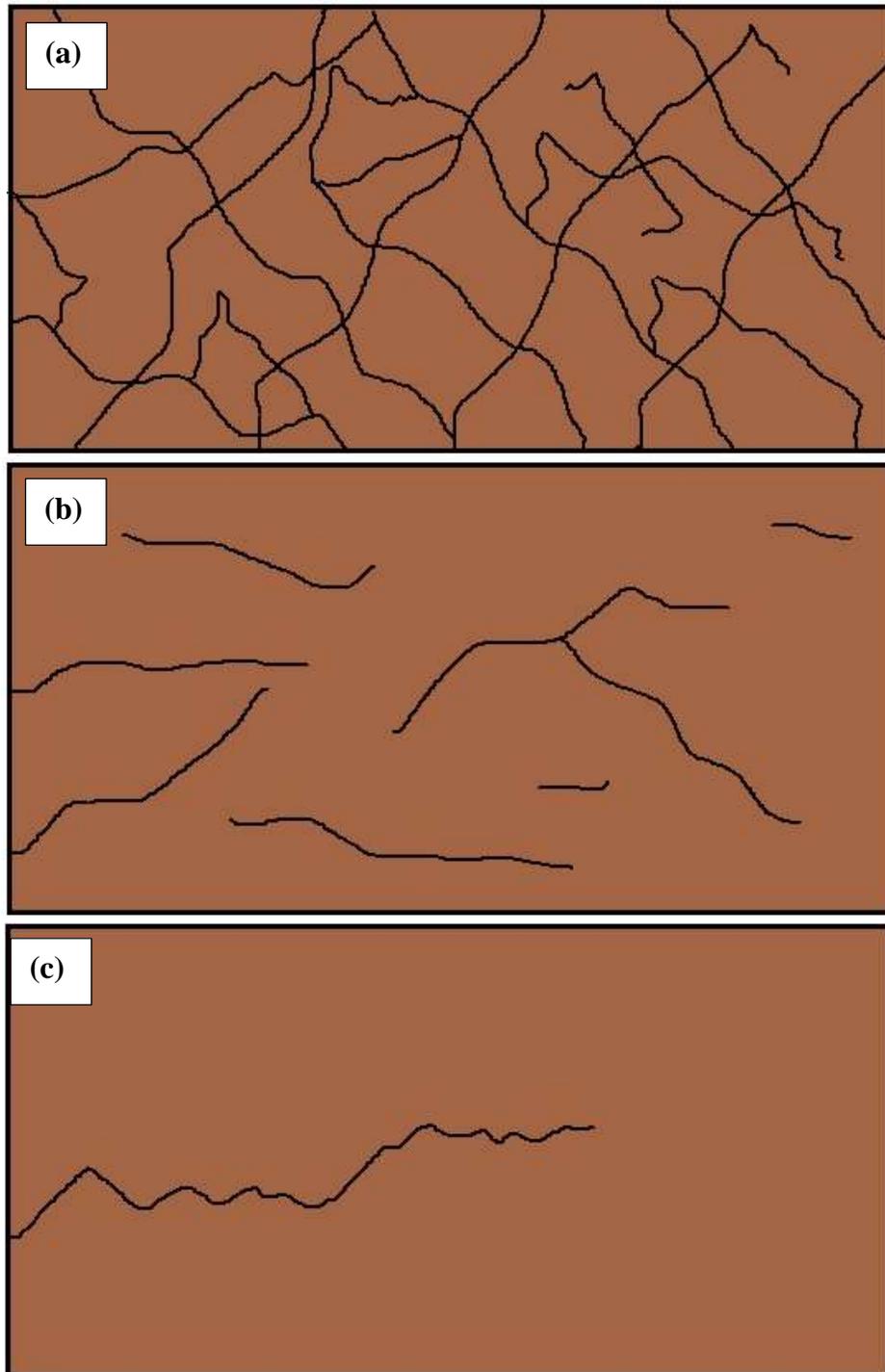


Fonte: Alvarez (2013).

Segundo Brosnan e Robinson (2003), esta primeira fase da secagem é de suma importância, pois mais de 60% da umidade do produto é liberada nesta fase e é neste período que ocorre a maior retração do produto. Alguns cuidados devem ser tomados, no sentido de que não haja uma evaporação excessiva neste primeiro estágio, o que poderia levar a uma excessiva retração da peça e que favoreceria a formação de trincas, ou até mesmo a ruptura da peça. Mas as trincas não estão diretamente relacionadas com a retração, mas sim pela diferença de retração na peça. As trincas podem acontecer devido a fatores como tipo de matérias-primas utilizadas, processo de mistura inadequado, processo de conformação irregular, pela secagem diferencial ao longo da peça cerâmica ou até mesmo a forma geométrica da peça.

A Figura 19 (a, b e c) apresenta os diferentes tipos de trinca conhecidas, ocasionadas por fatores distintos. A Figura 19(a) consiste no tipo mais comum de trinca, que se relaciona com o gradiente de retração na peça, atingindo a superfície da peça primeiro, antes que seu interior inicie a fissurar.

Figura 19 - Diferentes tipos de trincas: (a) trincas de retração; (b) trincas por falta de homogeneidade da matéria-prima; (c) trincas por gradiente de umidade.



Esse defeito é consequência de uma taxa de secagem inicial muito alta, baixa permeabilidade do produto e alta retração, que agem de forma isolada ou com defeitos combinados. A Figura 19(b) trata de uma trinca por falta de homogeneidade na mistura, surgindo aglomerações de partículas ou grânulos dentro da estrutura do material cerâmico, devido à falta de mistura e homogeneidade das argilas que compõem a massa. A Figura 19(c) mostra a trinca referente ao gradiente de água, que ocorrem devido à movimentação da água de uma posição para outra dentro da peça. Durante a secagem, o ar circulante incide sobre a superfície, secando-a mais rapidamente que a face em que ele não age, produzindo um gradiente de umidade e ocasionando a retração no interior da peça (FACINCANI, 1993).

Facincani (1993) ainda explicou que quando a água intersticial (água livre) é eliminada, a retração da peça termina e esse ponto é chamado de ponto crítico. A partir desse ponto, a taxa de evaporação diminui.

A segunda fase da secagem (Figura 18), ocorre em uma taxa decrescente. Nesta fase, praticamente não ocorre mais o efeito de retração, porém o produto ainda contém quantidades significativas de água.

Durante esta fase, a água não evapora na superfície da peça, mas sim no seu interior, dentro dos capilares, onde está ligada às partículas de argilas. Para que este fenômeno ocorra, a temperatura do ar circulante deve ser alta o suficiente. É nesse período que ocorre o decréscimo da viscosidade da água do interior da peça em função do aumento da temperatura, influenciando a taxa de transporte de água no capilar e a taxa de difusão do vapor de água através da estrutura porosa que compõe o corpo cerâmico (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

4.5.4 Principais parâmetros de secagem

4.5.4.1 Retração de secagem

A retração de secagem é um parâmetro muito significativo ao se avaliar o comportamento de uma argila na secagem. A retração de secagem excessiva ou sem controle constitui um problema importante na indústria cerâmica, principalmente na cerâmica vermelha estrutural, uma vez que promove o surgimento de trincas das peças na secagem (FACINCANI, 1993).

É importante ressaltar que para uma mesma argila, a retração aumenta à medida que aumenta a umidade da peça (Tabela 7).

Como apresentado na Tabela 7, a retração de secagem diminui com o aumento da pressão de extrusão e com a diminuição da umidade de extrusão. Segundo Abajo (2000), para uma mesma umidade de extrusão, podem ocorrer distintas retrações de secagem, caso tenha variação granulométrica da argila ou uma mistura deficiente, ou seja, falta de homogeneização da massa. O autor ainda destaca que quanto menor for a granulometria da argila, maior será a retração para uma determinada umidade de extrusão.

À medida que aumenta o teor de água livre, se reduz a consistência da massa, assim promovendo a separação entre as partículas, resultando em maior retração de secagem, como pode ser vista na Tabela 7. E com o aumento da retração, o risco de surgimento de trincas é maior, requerendo maior tempo de secagem. Do mesmo modo, sob as mesmas condições de secagem, porém com menor quantidade de água, a peça retrai menos, diminuindo consideravelmente a probabilidade de trincas. Baseado nestas afirmações, a redução do teor de água da peça, sem comprometer a extrusão, permite a obtenção das melhores condições de secagem (ALVAREZ, 2013).

Tabela 7 - Relação entre umidade, pressão de extrusão e retração após secagem de uma argila.

Pressão de extrusão (kgf/cm²)	Umidade de extrusão (%)	Retração de secagem (%)
7	21,66	8,22
12	18,13	5,74
17	15,75	4,74
22	14,91	3,91

Fonte: Abajo (2000).

A Figura 20 apresenta esquematicamente a evolução da eliminação da água de conformação, bem como da retração de secagem de uma massa cerâmica:

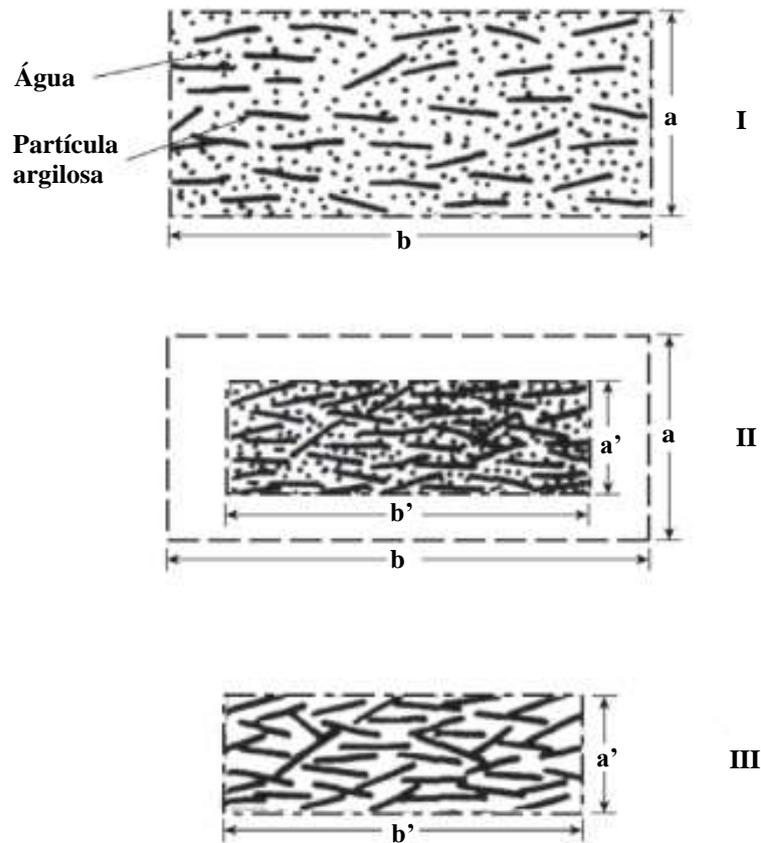
I – Esta etapa representa um material após o processo de extrusão, em que é possível se observar as partículas argilosas, que se encontram separadas uma das outras pela camada de água de plasticidade e que envolve as faces das partículas lamelares argilosas;

II – Após determinado tempo, boa parte da água que separa as partículas é eliminada, porém ainda resulta água nos capilares, denominada água intersticial. Nesse ponto, as partículas se conectam umas com as outras e a retração reduz-se quase a zero;

III – Aqui o material argiloso está praticamente seco, ou seja, sem umidade aparente entre as partículas. Toda a água intersticial foi eliminada e a peça não apresenta retração em relação ao estágio II.

Atingido o estágio final da retração, o prosseguimento do processo de secagem aumenta o volume do poro, porém o volume total da peça permanece constante (ABAJO, 2000).

Figura 20 - Representação esquemática da secagem de uma argila úmida.



Fonte: Vieira; Feitosa; Monteiro (2003).

4.5.4.2 Curva de Bigot

A retração que as peças cerâmicas experimentam no processo de secagem, principalmente produzidas pelo processo de conformação por extrusão, como já visto anteriormente, são de grande importância científica e tecnológica, pois é nesta etapa que podem surgir tensões no interior da peça cerâmica, tendo como consequência a possível formação de trincas que comprometem a qualidade do produto.

No intuito de compreender melhor este contexto, em 1921 *Bigot* expandiu seus estudos sobre materiais argilosos, relacionando a quantidade de água perdida com a diminuição do volume (retração). A perda de massa é diretamente proporcional à retração.

Bigot (1921) observou as modificações na massa argilosa no período de adaptação do produto com as condições de secagem e definiu o ciclo completo em três fases, que Oliveira (2011) resume da seguinte forma:

1º fase: diminuição do volume proporcional à água eliminada;

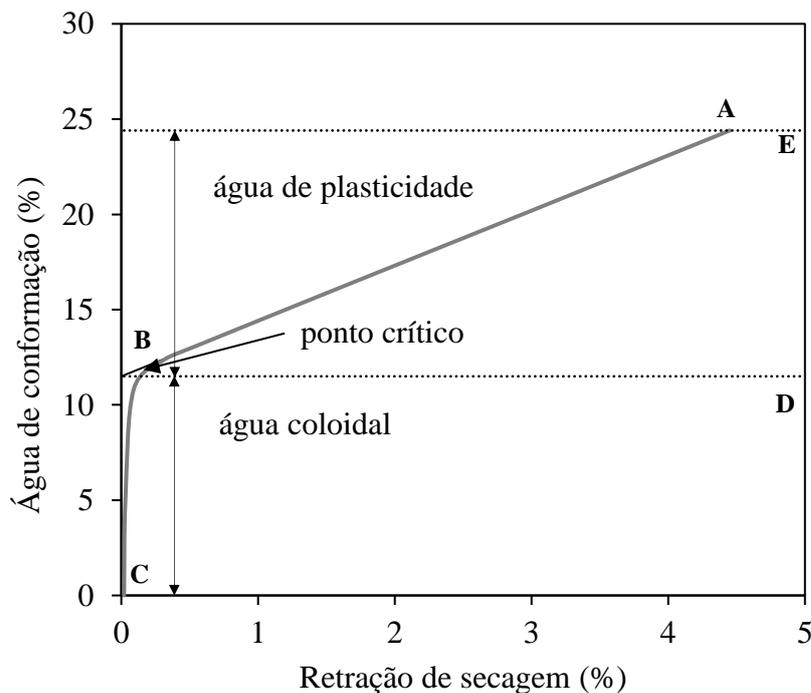
2º fase: formação de poros, continuada com pequena retração;

3º fase: término da redução de volume e os poros são proporcionais à água eliminada.

A curva de *Bigot*, além de acompanhar a perda de massa em função da retração linear, em sua representação gráfica sugere a otimização do ciclo de secagem, fornecendo dados prévios de tempos e custos envolvidos em lotes de secagem de produtos específicos (OLIVEIRA, 2011).

A Figura 21 mostra uma típica curva de *Bigot*, tendo como eixo das abscissas a retração de secagem e no eixo das ordenadas, o teor de água de conformação, onde os pontos A, B e C, com as retas referenciais E e D, auxiliam na interpretação da curva.

Figura 21 - Variação da retração de secagem em função da água de conformação – Curva de *Bigot*.



Fonte: Vieira; Feitosa; Monteiro (2003).

De acordo com Vieira *et al.* (2003), o ponto A representa na ordenada (ponto E), a quantidade de água de umidade que as peças apresentam no início da secagem. Na abscissa obtém-se a retração total que irá ocorrer no processo de secagem. O trecho A – B representa a primeira fase de secagem, em que a diminuição de volume é proporcional à água eliminada e a velocidade de secagem é constante. Esta é considerada uma das fases mais complexas, já que a eliminação da água é acompanhada de retração de secagem e, sem o devido controle dos parâmetros de secagem já mencionados, o risco de trincas aumenta.

O trecho B – C representa a segunda fase de secagem, caracterizada pela eliminação da água intersticial; é uma fase de curta duração. Nesta etapa ocorre o desaparecimento do filme de água na superfície da peça, alterando a sua cor. A quantidade de água que se desloca para a superfície por capilaridade é cada vez menor em consequência da formação de vazios no interior da peça, até que a água intersticial proveniente dos capilares que não produzem retração vai-se tornando predominante (VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003).

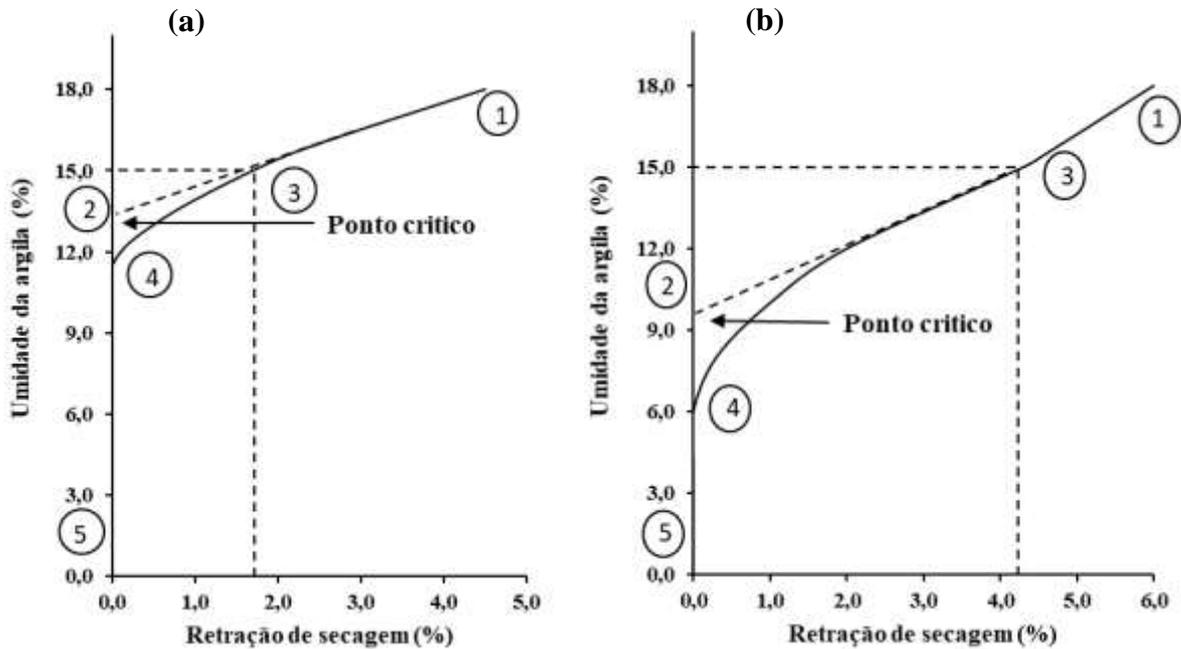
Facincani (1993) destacou em sua teoria o ponto B como ponto de umidade crítica, ou seja, teoricamente, o ponto B deveria situar-se no eixo da abscissa, indicando ausência de retração de secagem quando inicia-se a eliminação da água intersticial. Entretanto, na prática, nem todas as partículas entram em contato ao mesmo tempo, já que a superfície seca com mais rapidez do que o interior da peça. Deste modo, parte da água evaporada ainda se origina da interposição entre as partículas. É neste ponto em que se extingue a probabilidade de surgimento de trincas de secagem.

O trecho C – D é caracterizado pela eliminação da quantidade final de água. A taxa de secagem diminui a valores próximos de zero. Esta fase é controlada pela permeabilidade da peça cerâmica. Essa parte final de secagem não é alcançada nos secadores, mas sim nos fornos de queima.

Na Figura 22, está representada a curva de secagem de duas argilas (a) e (b), ambas com 15% de umidade. Este valor corresponde a 1,7% de retração na argila (a) e a 4,3% de retração na argila (b). Ao longo das retas 1 e 2, ocorre a primeira fase do processo de secagem.

Segundo Abajo (2000), quanto menor a granulometria da argila, maior será a superfície específica e, por consequência, maior a quantidade de água; assim, a reta 1-2 será maior, caso que acontece com a argila (b). Já o trecho 2 a 5 representa a água contida nos poros da parede após término da retração. E quanto maior for a distância nesse trecho, maior será a porosidade do material e maior será a taxa de secagem.

Figura 22 - Variação da retração de secagem em função da quantidade de umidade de duas argilas (a) e (b).



Fonte: Abajo (2000).

O ponto 2, que Facincani (1993) apresenta como ponto crítico, constitui uma indicação muito valiosa sobre a granulometria da argila. As partículas mais grosseiras são as que primeiro entram em contato umas com as outras, deixando entre elas espaços vazios que podem ou não ser ocupados por outras de menor tamanho. Desta forma, uma argila porosa indica um predomínio de partículas grossas e uma quantidade baixa de partículas com tamanhos intermediários, que podem preencher os espaços vazios. A argila (a) apresenta um ponto crítico de 13,5% e a argila (b) 9,5%; assim, a argila (a) apresenta partículas mais grosseiras e maior porosidade, facilitando sua secagem.

Na prática, a secagem transcorre no trecho 1 – 3 – 4 – 5, uma vez que nem todas as partículas entram em contato ao mesmo tempo; além disso há superfícies que secam mais rápido que outras, variações de secagem entre o interior e o exterior da peça, superfícies mais expostas ao ar quente e seco que outras. Existe uma fase intermediária, em que parte da água evaporada procede da interface das partículas e outra dos interstícios entre as partículas (capilares) e não produz mais retração (VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003).

O trecho do gráfico 3 – 2 – 4 constitui uma informação muito útil, pois revela as diferenças de secagem que as argilas podem apresentar. A maior variação apresentada pela curva de *Bigot* no caso da argila (b) em relação à argila (a) explica os problemas de secagem

que pode apresentar esta argila em escala industrial, indicando que a taxa de secagem deverá ser reduzida, aumento do ciclo de secagem (ABAJO, 2000).

É possível observar que a maior retração acontece entre os pontos 1 e 3; assim, deve-se diminuir a velocidade de aquecimento nesse período, para que não ocorra principalmente fissuras. A taxa de secagem pode ser aumentada entre os pontos 3 e 4 e, a partir do último ponto, a secagem poderá ser feita com maior fornecimento de energia (ABAJO, 2000).

Na prática, é possível afirmar que uma argila como a argila (a) demonstra menor risco de apresentar trincas, em relação à argila (b), e podendo ser desenvolvida em ciclos de secagem relativamente mais curtos.

As curvas de *Bigot*, são consideradas ferramentas de suma importância para se determinar o comportamento de uma argila ou de uma massa argilosa no processo de secagem.

4.6 ESTADO DA ARTE

Por ser uma fase complexa e delicada na etapa de fabricação de produtos cerâmicos, a secagem pode causar defeitos que prejudicam a qualidade do produto final. É um tema que vem sendo estudado por diversas áreas, com o intuito de melhorar o entendimento dos mecanismos envolvidos, bem como aprender a forma de controlá-los.

Dentre as pesquisas realizadas, podem-se encontrar vários trabalhos que buscam entender o comportamento de secagem em distintos tipos de argilas, e a investigação prévia desse comportamento agrega parâmetros avaliativos importantes para tomada de decisão.

Existem trabalhos de várias décadas sobre o tema de secagem, porém, um chama muito a atenção e foi citado inúmeras vezes por outros autores que trata sobre a Teoria da Secagem (SCHERER, 1990).

Scherer (1990) fez uma revisão minuciosa das etapas de secagem, com ênfase no período de taxa constante, quando os poros estão cheios de água. É neste período em que existe o aumento máximo das tensões e ocorre a maior parte da retração. Já próximo à superfície de secagem, é onde a tensão no líquido é maior, resultando em maiores tensões compressivas naquela região. Esse efeito produz diferentes contrações no sólido, que é o causador das fissuras de secagem. A probabilidade de fissura está relacionada ao tamanho do corpo, à taxa de evaporação e à resistência da matéria-prima em suportar tensões.

Na década de 1990, Ketalaars *et al.* (1992), desenvolveram matematicamente um estudo uni e bidirecional, no intuito de relacionar a influência da retração no comportamento de secagem e nas tensões internas em um material cerâmico, apresentando considerações sobre

retração unidirecional, retração isotrópico e sem retração. Em seus resultados, o índice de secagem é influenciado pela maneira como o produto retrai, sendo maior para a retração unidirecional e, de acordo com o aumento da retração, também crescem as tensões que provocam fissuras e deformações nas peças.

Ketelaars, Lauf e Coumans (1992) apresentaram um cálculo matemático utilizando a teoria da difusão líquida com o intuito de analisar o comportamento da umidade em materiais cerâmicos quando está em transporte. A ideia foi entender a implicação da variação do coeficiente de difusão com o teor de umidade, que resultou em um retardo do coeficiente de difusão durante o comportamento de secagem.

O processo de secagem em material cerâmico pode sofrer influência de meios internos e externos ao processo produtivo, bem como pelo sistema de migração de água interno do produto. Desta forma, pesquisadores (HASATANI; ITAYA, 1992) apresentaram as mesmas ideias, que no decorrer do processo de secagem de argila, o mecanismo atuante para migração de água até a superfície é por difusão líquida. No entanto, outros estudiosos já afirmavam que o transporte por difusão líquido e vapor são os mecanismos dominantes, em que o transporte de água dentro do material argiloso é dominado pelo transporte líquido; já o transporte de vapor apresenta significância somente para pequenos teores de umidade (VAN DER ZANDEN; SCHOENMAKERS; KERKHOF, 1996; ZANDEN, 1996).

Avaliar as decorrências da secagem e o seu controle é de suma importância para que se consiga alcançar a qualidade desejada. Cadé *et al.* (2004) e Lucena *et al.* (2005) concluíram que, durante a etapa de secagem, quanto maiores forem os gradientes de umidade e temperatura no interior do sólido, maiores são as chances de se causar defeitos irreversíveis. Segundo os autores, é de fundamental importância avaliar os efeitos da secagem e aprimorar o controle do processo, uma vez que estes afetam as propriedades físicas e químicas do material e tais mudanças afetam consideravelmente o processo de transferência de calor e massa.

Nascimento *et al.* (2005) realizaram um estudo experimental apresentando a influência da temperatura e o formato da peça na cinética de secagem de tijolos. Analisaram as alterações volumétricas e o comportamento da cinética de secagem em amostras com forma de paralelepípedo. Os resultados mostraram que o fenômeno de redução de volume afeta consideravelmente a taxa de secagem do sólido, bem como a distribuição do conteúdo de umidade em seu interior. Os gradientes mais altos do conteúdo de umidade se situam nas proximidades dos vértices do sólido, em qualquer instante do tempo.

Santana (2006) reportou em um estudo referente às peças cerâmicas submetidas à secagem em estufa, a diferentes temperaturas e, posteriormente, queimadas a 900 e 950 °C.

Foram apresentadas e discutidas as análises das propriedades, físico-mecânica de placas, juntamente com as curvas da cinética de secagem e de retração dos corpos de provas. Concluiu-se que quanto mais baixas são as taxas de aquecimento, melhores são os resultados das propriedades físico-mecânicas dos materiais apresentados, bem como os produtos com bordas retas possuem melhores propriedades do que os corpos com bordas arredondadas.

O comportamento de secagem pode ser avaliado matematicamente; vários estudos experimentais, analíticos e numéricos são destacados para o comportamento de secagem de materiais cerâmicos. Vários autores apresentaram estudos experimentais que relacionam diferenciais de umidade, contrações volumétricas, temperaturas, bem como as tensões provocadas no decorrer do processo de secagem e experimentos numéricos atribuídos aos coeficientes de difusão, que dependem diretamente das condições experimentais (ALMEIDA, 2009; BATISTA; LIMA; DE, 2009; BATISTA; NASCIMENTO, 2005; BATISTA; NASCIMENTO; DE LIMA, 2008; BEN MABROUK; BELGHITH, 1995; JOÃO; DA; SANTOS, 2018; LUCENA; NASCIMENTO; LIMA, 2005; SILVA, 2009; SILVA *et al.*, 2013; ALMEIDA *et al.*, 2013; BRITO *et al.*, 2017; CAVION *et al.*, 2019; VASIĆ; GRBAVČIĆ; RADOJEVIĆ, 2014; VASIĆ; PEZO; RADOJEVIĆ, 2020; YATAGANBABA; KURTBAŞ, 2016), comportamentos de diferentes argilas no processo de secagem (CROZETTA *et al.*, 2016; GUALTIERI *et al.*, 2016; HARRATI *et al.*, 2020; HEYDARI; KHALILI; AHMADI-BROOGHANI, 2017; MOUSSI *et al.*, 2020; OUMMADI *et al.*, 2019; SAHIB; ROBINSON, 2020; ZACCARON *et al.*, 2020), o fenômeno de encolhimento das peças cerâmicas na secagem (MANCUHAN *et al.*, 2016; OUMMADI *et al.*, 2020) e a influência da temperatura nas argilas submetidas a secagem (JHIDER; BAGANÉ, 2020; LOPEZ; CORTES, 2013).

Chemkhi e Zagrouba (2005) exibiram os resultados de um estudo voltado ao comportamento de três argilas. As diferentes condições experimentais foram aplicadas modificando a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem. Segundo os autores, muitas vezes se utiliza curvas de secagem sem nenhuma afinidade funcional entre o coeficiente de difusão e o teor de umidade. O exame realizado do coeficiente de difusão, verificado a partir das curvas de secagem, mostrou que os coeficientes de difusão estão sujeitos às condições experimentais, mostrando-se mais efetivos os resultados que com maior temperatura e menor umidade relativa do ar de secagem.

Lopez e Cortes (2013) avaliaram a transferência de água durante a secagem de tijolos, o efeito da umidade relativa e temperatura do ar na taxa de secagem. Os perfis de umidade e o momento do aparecimento do ponto crítico foram avaliados. A umidade relativa e a temperatura são importantes para explicar a transferência de massa durante a etapa de secagem, bem como

serem usados para monitorar a estabilização entre a umidade do material e a umidade relativa do ar de secagem.

Alternativas tecnológicas de secagem também foram avaliadas. Vorhauer *et al.* (2019) mostraram um processo alternativo para a secagem de argila úmida com base na combinação de aquecimento por micro-ondas e secagem por convecção. O controle do processo não pode ser baseado de forma confiável apenas na temperatura, devido que neste processo o fenômeno que dita a cinética de secagem é a transferência de massa associada ao aquecimento por micro-ondas. Os seus resultados indicam que a otimização do processo de secagem e a qualidade do produto dependem da frequência e duração dos dois períodos subsequentes de aquecimento intermitente e secagem convectiva.

Alguns artigos de revisão aprofundada de secagem também são encontrados na literatura (GOMEZ *et al.*, 2020; KATEKAWA; SILVA, 2006; LIMA *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020), em que são discutidos diferentes aspectos, tais como: os fundamentos, as cinéticas de remoção de umidade, os defeitos, o controle e a otimização do processo de secagem, com ênfase a produtos de argila. Todos os estudos apresentados são de extrema importância, porém baseiam-se em comportamentos já existentes, respeitando-se condutas de ciclos de secagem lenta (acima de 10 h).

Tratando-se da otimização do processo de secagem com relação ao tempo de permanência das peças em seu interior, ou seja, reduzindo seu ciclo de trabalho, pouco se tem encontrado na literatura. Não que a secagem rápida (~60 min) seja alguma novidade no mundo cerâmico, porém é empregada a materiais cerâmicos com baixa umidade, tipicamente abaixo de 8%. Entretanto, a adaptação de processo de secagem rápida à cerâmica vermelha estrutural não é simples, pois nesse processo usam-se argilas de elevada plasticidade para permitir sua conformação por extrusão. Nesse processo, a umidade é superior a 20%, podendo alcançar 25%. Assim, a retirada da água em elevados teores pode causar a geração de trincas de secagem que reduzem a resistência mecânica do material ou até inviabilizam seu uso.

Apenas nos últimos anos apresentaram-se estudos que buscaram otimizar os tempos de secagem para ciclos menores (180 min), atribuindo esse efeito principalmente para as matérias-primas.

Zaccaron, Nandi e Bernardin (2021) estudaram o comportamento de três diferentes tipos de argilas na secagem. Formularam 10 composições por meio da conformação por extrusão e submetem as amostras a ciclos de secagem forçada de 180 min, alterando a temperatura e velocidade do ar. Usaram como ferramenta de análise o fator de coeficiente de sensibilidade à secagem (fator K) para relacionar as propriedades das argilas, condições de

secagem e perdas no processo. Concluíram que a retração foi o fator determinante para propagação de defeitos (trincas) e as formulações que continham o argilito em sua composição foram mais favoráveis ao processo de secagem.

O comportamento da granulometria também foi avaliado por Zaccaron *et al.* (2022) no processo de secagem rápida (~180 min), usando como principais matérias-primas uma argila plástica, uma argila de característica arenosa e uma argilito (taguá), assim foram desenvolvidas 10 composições pelo método de delineamento de misturas (simplex centroide). Foram conformadas pelo método de extrusão com umidade entre 16 e 27% e submetidas à secagem forçada em ciclos rápidos de 180 min. Como resultado, a utilização de teores maiores que 33% da argila plástica resultou em perdas significativas. Esse fato se deve ao baixo teor de partículas grossas (>45 μm), que dificultou a difusão da água entre os capilares, resultando em uma alta retração e causando trincas de secagem. A utilização de argilitos ou materiais desplastificantes mais grossos minimizam o número de defeitos de secagem (trincas).

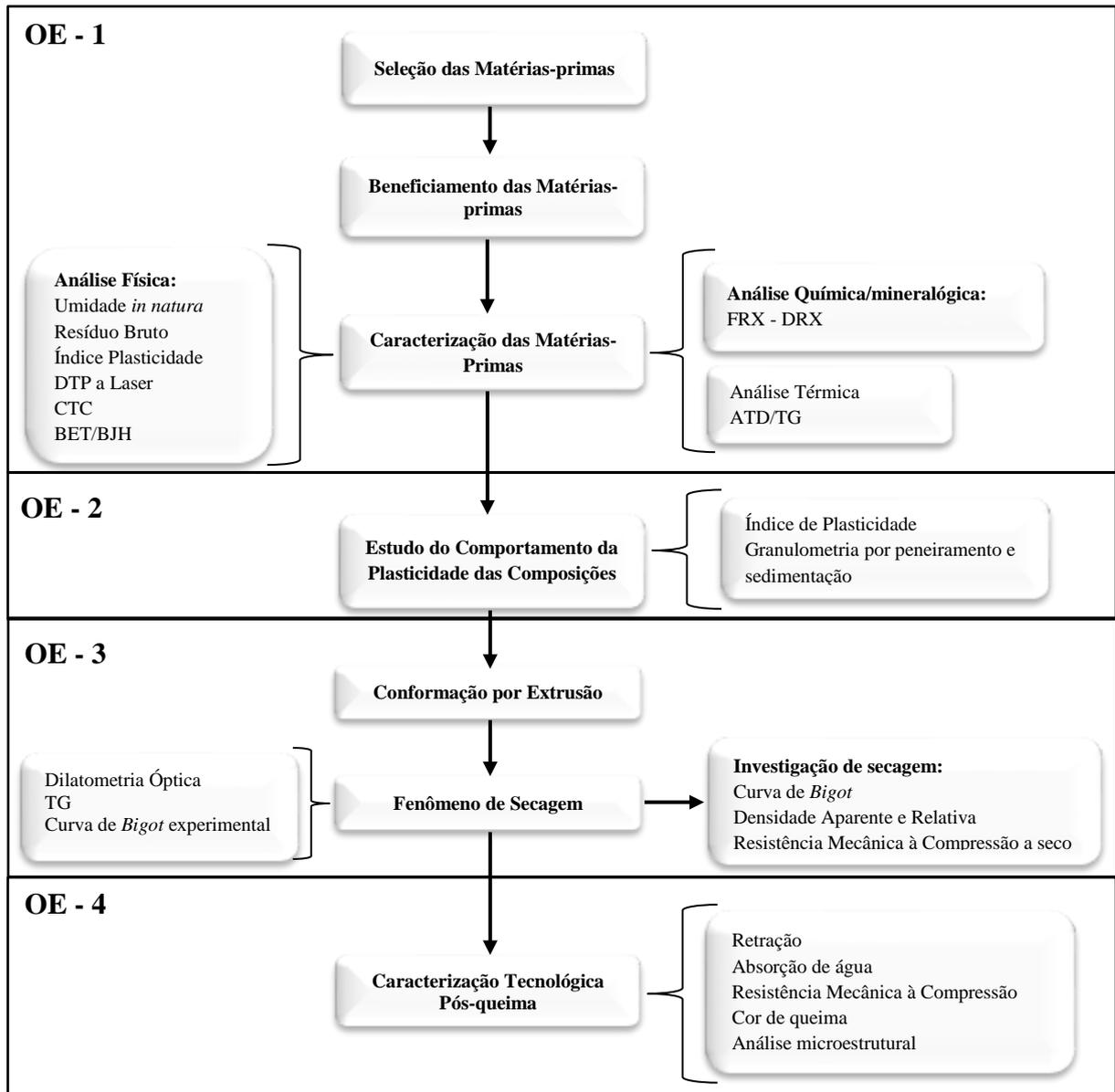
Dessa forma, o emprego de secagem rápida ao setor de cerâmica vermelha estrutural requer o estudo de argilas e composições que permitam a adequada extrusão e, ao mesmo tempo, a redução da água, sem promover o surgimento de defeitos permanentes nas peças secas.

A ideia é fornecer subsídios para que pesquisadores e indústrias possam melhorar seus conhecimentos e tomar decisões apropriadas sobre este tópico de grande importância para as indústrias de cerâmica vermelha estrutural, porém com meios mais rápidos de resposta. Até então apresentado por alguns autores aqui citados tempos de secagem de aproximadamente 180 min. Desta forma ciclos mais rápidos de secagem devem ser avaliados e estudados, no intuito de contribuir para a ciência e tecnologia de empresas otimizando o tempo de permanência dos materiais (blocos de alvenaria e estrutural) nos secadores até atingir a umidade residual necessária (industrialmente > 2%), como por exemplo desenvolver meios que possibilitem ciclos de secagem > 60 min.

5 METODOLOGIA

Nesta seção descrevem-se os materiais e os métodos aplicados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas em cada etapa deste trabalho. A Figura 23 apresenta o fluxograma com as principais etapas experimentais envolvidas.

Figura 23 - Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho.



OE: Objetivo específico; DPT: distribuição de tamanhos de partículas; BET/BJH: superfície específica e volume de poros; CTC: capacidade de troca catiônica; FRX: fluorescência de raios X; DRX: difratometria de raios X; ATD/TG: análise térmica diferencial e termogravimétrica;

Fonte: Autor (2022).

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

O estudo foi realizado com três argilas denominadas Argila Amarela (AM), Argila Cinza (AC) e Argila Verde (AV), que foram cedidas gentilmente pela empresa Cerâmica Incargel.

A escolha dessas matérias primas se deve a alguns requisitos, dentre eles à sua localização estratégica, perto de inúmeras empresas cerâmicas com altos volumes de produção (acima de 10.000 ton/mês), também pelo fato de que existe um volume de matéria-prima para mais de 50 anos de extração e por último por fazer parte da composição da massa de algumas importantes empresas produtoras de cerâmica vermelha estrutural, os pesquisadores decidiram examinar o comportamento dessas matérias-primas para o processo de secagem rápida.

Para que a determinação de massas cerâmicas seja bem-sucedida, é fundamental entender as matérias-primas antes de iniciar o processo de mistura. O tipo de argila disponível para consumo é o fator que determina que tipo de maquinário e tecnologia são mais adequados para uma determinada indústria.

5.1.1 Análise geológica da região de estudo

A área onde as matérias primas foram extraídas se localiza na porção sudoeste do estado de São Paulo, onde afloram rochas sedimentares e vulcânicas que constituem a sequência da borda oeste da Bacia do Paraná e sedimentos não consolidados que constituem a Planície Costeira ou formam depósitos aluviais atuais. O embasamento cristalino regional é composto de rochas granitoides tardias pós-tectônicas.

Na região costeira, também ocorre uma diversidade enorme de depósitos de areia, silte e argila, relacionados a processos marinhos e continentais, são representações geológicas do período quaternário, ou seja, são mais atuais.

A amostra AM está localizada em uma encosta de morro e possui depósito mais espesso e homogêneo, e está posicionada em uma situação topográfica mais favorável, fora da área de inundação. A área de mineração dessa matéria-prima localiza-se em Itu, SP, estando geograficamente em 23°16'35,47"S e 47°20'49,52"O (Figura 24).

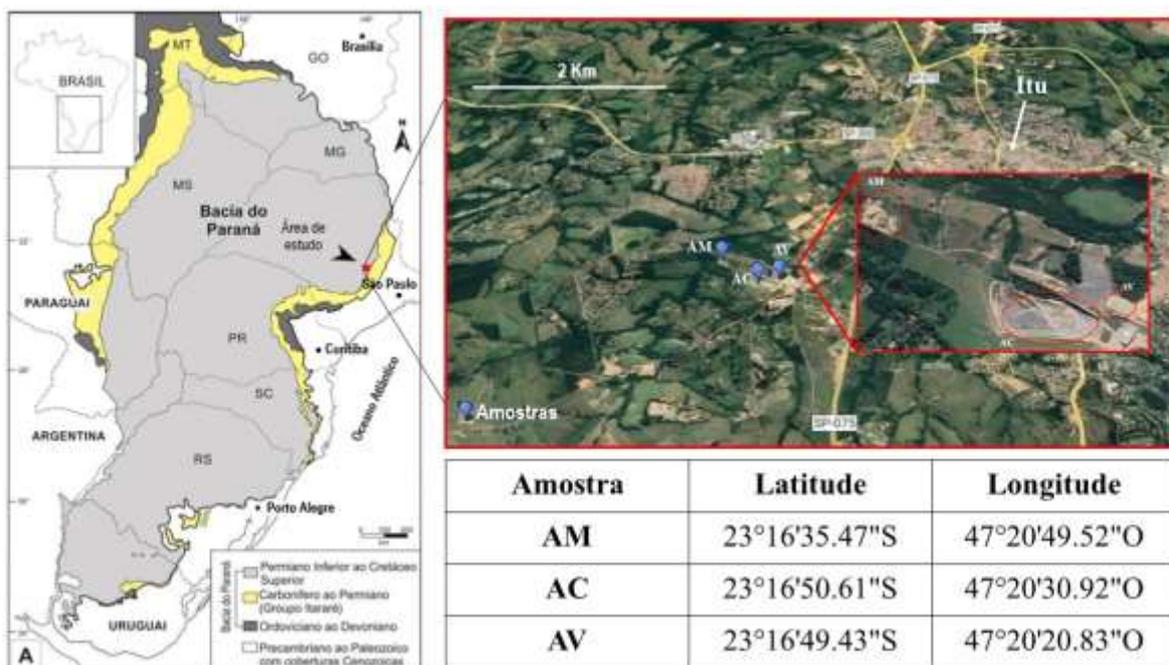
A argila AM não é extraída em cavas alagadas, e sim em taludes e por isso é comumente denominada de “argila de morro”, sendo aplicada no processo fabril como sendo argila arenosa, ou seja, *siliceous clay*, a cor amarelada pode ter influência da presença de óxido de ferro

(Fe_2O_3), o que caracteriza a colocação avermelhada após queima, usada para fabricação de cerâmica vermelha estrutural.

Já a amostra AC se encontra em uma formação de camadas horizontais, com mais de 30 m de profundidade, necessitando de escavação; possui boa homogeneidade, depósito espesso e a sua lavra se dá por meio de bancadas. A matéria-prima AC é popularmente chamada de “taguá”. Os taguás, que são rochas sedimentares (argilito), com presença de argilominerais, possuem característica fundente que ajudam na diminuição da absorção de água e principalmente na resistência mecânica do produto final. Por serem materiais de alta dureza, necessitam de beneficiamento como forma de cominuir, e trabalhando com granulometria maior podem auxiliar no processo de secagem. A área de mineração dessa matéria-prima localiza-se em Itu, SP, estando geograficamente em $23^\circ 16' 50,61''\text{S}$ e $47^\circ 20' 30,92''\text{O}$ (Figura 24).

Por fim, a amostra AV, que também possui formação de camadas horizontais, necessitando, portanto, de escavação e aprofundamento, porém a sua camada possui pouca espessura e está mais perto da superfície, facilitando a extração. A matéria-prima AV também é enquadrada como um “taguá”, com propriedades semelhantes às citadas anteriormente na argila AC. A área de mineração dessa matéria-prima localiza-se em Itu, SP, estando geograficamente em $23^\circ 16' 49,43''\text{S}$ e $47^\circ 20' 20,83''\text{O}$ (Figura 24).

Figura 24 - Mapa esquemático mostrando as localizações das principais Bacias Sedimentares Brasileiras e o ponto de coleta das matérias-primas utilizadas neste trabalho.



Fonte: Cabral Junior *et al.* (2012).

Muito embora as argilas AC e AV sejam mineradas bem próximas (entorno de 400 m), e dentro da mesma formação geológica, possíveis alterações no perfil do terreno fazem com que aconteçam mudanças significativas nas propriedades de cada uma das matérias-primas.

5.1.2 Beneficiamento das matérias-primas

Aproximadamente 150 kg de cada matéria-prima foi coletada em cinco pontos diferentes de cada jazida correspondente. Por meio de processo de quarteamento (TAN, 2005), as amostras foram homogeneizadas e reduzidas a 100 kg de cada tipo para ensaios laboratoriais e desenvolvimento do trabalho. O material restante foi armazenado em sacos plásticos.

As amostras foram secas em estufa laboratorial (Deleo) a 45 ± 5 °C até obter massa constante. Uma vez desidratadas, a argila AM foi homogeneizada em um homogeneizador Natreb (HNTB 100) e posteriormente desagregada com moinho de rolos de laboratório (Laminador Natreb, LN-15) enquanto as argilas AC e AV foram moídas em um moinho de martelos (Servitech CT-058) com abertura de peneira de 8 mm (abertura mínima utilizada em moinho industrial).

A Figura 25 mostra uma imagem dos aspectos gerais das argilas utilizadas neste trabalho.

Figura 25 - Fotografia mostrando os aspectos gerais das argilas utilizadas neste trabalho. AM – Argila Amarela; AC – Argila Cinza; AV – Argila Verde.



Fonte: Autor (2021).

5.1.3 Caracterização das matérias-primas

5.1.3.1 Análise química

Para a caracterização, as amostras foram inicialmente preparadas mediante desagregação em um almofariz de porcelana até malha 200 mesh (74 μm). Subsequentemente, parte do material das amostras foi analisada quimicamente, por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX, Bruker S2 Ranger). A perda ao fogo (PF) das amostras foi determinada após calcinação a 1000 °C por 3 h.

5.1.3.2 Análise mineralógica

A análise de fases mineralógicas foi realizada por difração de raios X (DRX, Bruker D8 Phaser), com radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 30 kV e 30 mA, faixa de varredura de $2-72^\circ 2\theta$ e taxa de varredura de 2° min^{-1} . A quantificação semiquantitativa de fases foi realizada pelo método de análise racional. A fração de argila ($<2 \mu\text{m}$) foi determinada por meio da norma técnica NBR 7181 (ABNT, 2016) referente à análise granulométrica de solos. Esse ensaio foi realizado no laboratório LDRX, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em Porto Alegre.

5.1.3.3 Análise térmica

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foi realizada em um analisador simultâneo (STD Q600), com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a 1400 °C em ar sintético. O ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), no Parque Científico e Tecnológico (i.Parque/Unesc).

As informações fornecidas pelo ATD são complementadas pelos dados obtidos da análise termogravimétrica (TG), que registra as perdas de massa associadas às transformações que ocorrem durante o aquecimento.

5.1.3.4 Análises físicas

Neste item apresenta-se os ensaios físicos realizados nas matérias-primas em estudo, que tem como principal objetivo a verificação das suas propriedades e características físicas.

5.1.3.4.1 Umidade *in natura*

A umidade *in natura* consiste no teor de água que acompanha a argila bruta após a extração. O ensaio consiste em retirar uma alíquota do material bruto, pesar e posteriormente desidratar e pesar novamente. A umidade foi calculada a partir da medida das massas úmida e seca (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g), utilizando-se a Equação 2, este ensaio foi replicado três vezes para cálculo da média e desvio padrão e foi realizado no Laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha (LABCER), em Morro da Fumaça, SC.

$$U = \frac{(m_u - m_s)}{m_u} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

U = Umidade *in natura* (%);

m_u = massa úmida (g);

m_s = massa seca (g).

5.1.3.4.2 Resíduo bruto

O ensaio de resíduo bruto é a quantidade de material que não pode ser dispersa sem o auxílio de algum equipamento. O resíduo também determina a qualidade do produto final, tem importância nos aspectos de conformação, secagem e também queima, sua condição o torna tão importante quanto a distribuição de tamanhos de partículas e grão argiloso (FACINCANI, 1993).

Para realização do ensaio secou-se completamente uma pequena porção de argila a 100 ± 5 °C em uma estufa (marca Deleo); em seguida pesou-se (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g) e diluiu-se em água, seguido de repouso por 24 h para desprendimento das partículas e, em seguida, peneirado em peneira de #325 mesh (44 µm). A quantidade de material retido na peneira foi desidratada e por meio da Equação 3 calculou-se o teor de resíduo bruto na argila. Este ensaio foi replicado três vezes para cálculo da média e desvio padrão e foi realizado no Laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha (LABCER), em Morro da Fumaça, SC.

$$Rb = \frac{m_r}{m_{am}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

Rb = Resíduo bruto (%);

m_r = massa retida na peneira (g);

m_{am} = massa da amostra inicial (g).

Após se obter o teor de resíduo bruto na argila, este passou por peneiramento em agitador eletromagnético (BerTel) por um período de 5 min, usando-se um conjunto de aberturas de peneiras de 590, 420, 297, 210, 149, 105 e 74 μm (OLIVEIRA, 2011) para a determinação da distribuição de tamanhos de partículas. Este ensaio foi replicado três vezes para cálculo da média e desvio padrão e foi realizado no laboratório de Materiais Cerâmicos do i.Parque/UNESC em Criciúma/SC.

5.1.3.4.3 Índice de Plasticidade

O índice de plasticidade (IP), pode ser considerado a identidade de uma determinada argila. Como já comentado anteriormente, as argilas são materiais compostos de argilominerais em diferentes teores, possuindo também outros elementos, como quartzo, feldspato e matéria orgânica. Na composição cerâmica, a sua principal função é fornecer a plasticidade, trabalhabilidade e resistência mecânica a conformação do produto cerâmico.

A plasticidade é o principal fator para que aconteça a conformação dos corpos cerâmicos pelo processo de extrusão (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

O método utilizado para avaliação da plasticidade foi indentação com base na literatura (DOMÉNECH *et al.*, 1994). As amostras, após serem totalmente secas em estufa a 45 ± 5 °C, foram moídas em moinho de martelos (Servitech, modelo CT 058) com abertura de peneira de 3 mm e em seguida peneiradas em peneira de malha 140 mesh (105 μm). Na sequência, foram misturadas com a quantidade de água necessária para atingir o estado de limite plástico (LP) até limite líquido (LL) em 10 teores diferentes para cada matéria-prima.

As amostras prontas foram mantidas em recipientes plásticos fechados por 24 h, para melhor homogeneizar a umidade. Após esse período, as amostras foram transferidas para o molde cilíndrico e o excesso foi removido usando uma espátula, preenchendo completamente o molde e deixando a superfície superior totalmente lisa.

Quando a parte cônica do indentador foi completamente inserida na massa plástica, foi registrado o valor da força. Já que a superfície da punção inserida permanece constante em todos os testes, o valor da força de indentação pode ser assumido como um valor relativo da resistência ao cisalhamento ou consistência.

Este ensaio foi realizado em um Penetrômetro de cone (Natreb) no Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC) do i.Parque/UNESC em Criciúma/SC e os índices de plasticidade foram calculados, considerando que o limite líquido (LL) e o limite plástico (LP) são encontrados para as consistências de 1 a 46 N, respectivamente (DOMÉNECH *et al.*, 1994). O índice de plasticidade é calculado conforme a Equação 4:

$$IP = LL - LP \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

IP = Índice de plasticidade (%);

LL = Limite liquidez (%);

LP = Limite plástico (%).

Segundo Modesto e Bernardin (2008), o índice de plasticidade indica a quantidade de água que deve ser acrescentada a argila (do limite de plasticidade) para levá-lo ao estado líquido (limite de liquidez). A Tabela 8 apresenta uma relação de classificação de plasticidade em função do índice de plasticidade.

Tabela 8 - Classificação dos materiais em função do índice de plasticidade.

Classificação do material	Faixa de IP
Não plástica	IP = 0 a 1
Fracamente plástica	1 < IP < 7
Medianamente plástica	7 < IP < 15
Altamente plástica	IP > 15

Fonte: Oliveira (2011).

5.1.3.4.4 Distribuição do tamanho de partículas a laser

Para a realização deste ensaio, inicialmente as amostras passaram pelo processo de sonicação por 1 min com a mesma intensidade, no intuito de dispersar bem a amostra. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada por difratometria a laser (CILAS 1064) na faixa de 0,04–500 µm por um período de 60 s, usando-se poliacrilato de sódio (Disperlan LP/G, Lamberti) como dispersante. Esse teste foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do i.Parque/UNESC, em Criciúma/SC.

5.1.3.4.5 Capacidade de troca catiônica

Os minerais argilosos são carregados negativamente em função da presença de cargas permanentes, devido às substituições isomórficas nas folhas octaédricas e tetraédricas e à formação de cargas negativas nas bordas (AMMANN; BERGAYA; LAGALY, 2005). A capacidade de troca catiônica (CTC) é a capacidade da argila de reter cátions para equilibrar essa carga negativa. A CTC foi realizada por adsorção de azul de metileno (AAM) pelo método de mancha (AFNOR, 1998). A quantidade de azul de metileno absorvida pela amostra de argila permitiu se determinar a capacidade da argila em adsorver cátions de uma solução e, assim, prever como a argila reagirá, com base na CTC. Este ensaio foi realizado no laboratório cerâmico da Empresa Cerâmica Amorim – SE.

A CTC é calculada com base na Equação 5:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{P} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

CTC = Capacidade de troca catiônica (meq 100 g);

V = volume gasto da solução de azul de metileno (mL);

C = Concentração (%);

P = Peso da argila seca (g) (balança Bel S2202H, precisão de 0,01 g).

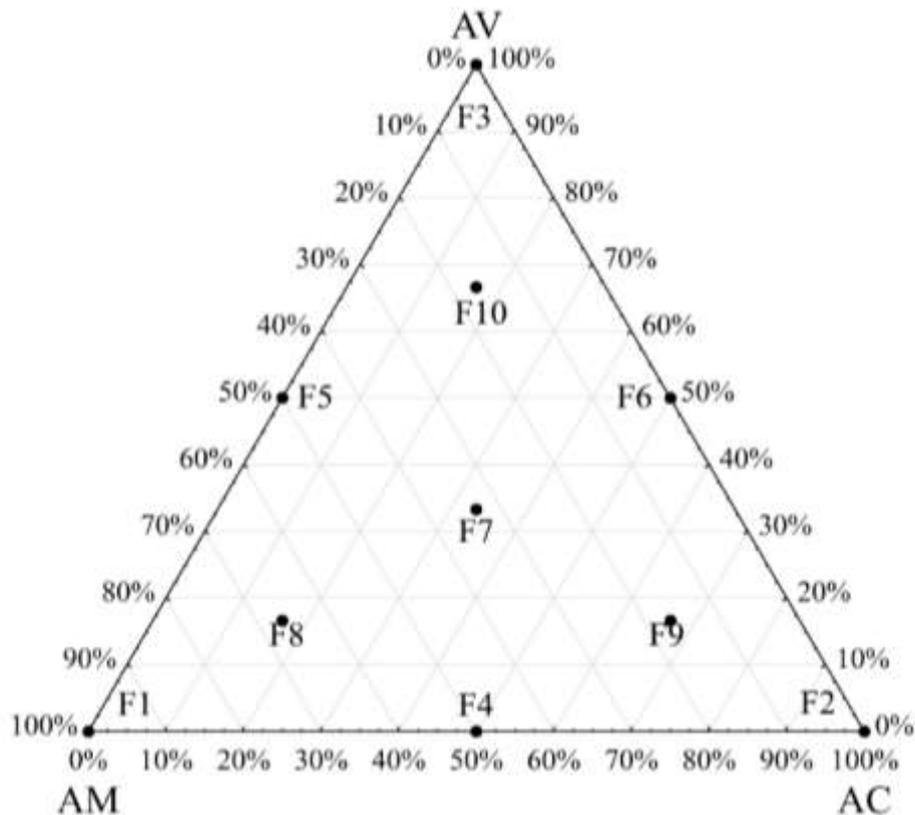
5.1.3.4.6 Ensaio de área superficial específica e volume de distribuição de poros

Para a determinação de área superficial específica (ASS) e o volume de distribuição de poros abertos, as argilas foram analisadas na forma de pó, passante em malha 200 mesh (74 µm), preparadas em vácuo a temperatura de 300 °C por aproximadamente 3 h para remoção total da umidade e gases adsorvidos no material e, em seguida, analisadas em um equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 1200e, utilizando nitrogênio líquido como adsorbato. O ensaio foi realizado no Laboratório de Valorização de Resíduos (VALORA), no Parque Científico e Tecnológico (i.Parque/Unesc). Os resultados foram determinados por intermédio dos métodos matemáticos BET e BJH (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA PLASTICIDADE DAS COMPOSIÇÕES

Nesta etapa do trabalho, as argilas foram utilizadas para desenvolvimento de composições pelo método de delineamento de misturas (simplex centroide), que consiste em investigar diferentes formulações com diferentes teores das argilas (% em massa), que resultou na investigação completa de um diagrama (Figura 26).

Figura 26 - Diagrama triaxial das composições desenvolvidas (% em massa).



Fonte: Autor (2022).

Foram definidas 10 misturas (Tabela 9), partindo das argilas puras (100%), de acordo com os vértices do diagrama, e interações de duas vias (lados) e três vias (centroides), a fim de otimizar o projeto. O delineamento de misturas proporcionou escolher um modelo matemático eficaz para previsão das propriedades de cada componente original, bem como, das composições em determinadas proporções. Ao todo, aproximadamente 12 kg para cada formulação foi preparada, sendo essa etapa realizada no Laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha (LABCER), em Morro da Fumaça.

Tabela 9 - Composições de massas de cerâmica vermelha estrutural utilizando a ferramenta de planejamento de misturas para as matérias-primas utilizadas no trabalho.

Formulação	Argila (% em massa)		
	Amarela (AM)	Cinza (AC)	Verde (AV)
F1	100	0	0
F2	0	100	0
F3	0	0	100
F4	50	50	0
F5	50	0	50
F6	0	50	50
F7	33,4	33,3	33,3
F8	66,6	16,7	16,7
F9	16,7	66,6	16,7
F10	16,7	16,7	66,6

Fonte: Autor (2022).

5.2.1 Caracterização das formulações

Uma das etapas determinantes para o desenvolvimento de qualquer produto cerâmico está diretamente ligada à seleção das matérias-primas para o desenvolvimento de formulações de massas. Os critérios básicos de seleção de matérias-primas (Item 4.2.2) estão relacionados principalmente às propriedades finais do produto desejado, respeitando-se as normas técnicas estabelecidas por cada país, bem como pelos mercados consumidores.

5.2.1.1 Índice de Plasticidade

Uma vez dosadas e homogeneizadas, as composições foram colocadas em sacos plásticos e ficaram em repouso por 24 h, para uma melhor homogeneização. Em seguida foram investigadas pelo método de indentação (de acordo com o item 5.1.3.4.3 *Índice de Plasticidade*). As composições foram avaliadas perante a qualificação do seu índice de plasticidade, bem como sua trabalhabilidade para o processo de conformação por extrusão, relacionando IP com LL. O critério de avaliação utilizado nesta etapa considerou as composições que apresentaram os melhores resultados do gráfico de trabalhabilidade, selecionando-as para a etapa posterior.

5.2.1.2 Análise granulométrica por peneiramento e sedimentação

As formulações passaram por análise granulométrica obtidas pela técnica de peneiramento e sedimentação, sendo a técnica mais apropriada para a elaboração do diagrama de *Winkler*, baseada no princípio da Lei de Stokes (STOKES, 1852) e em conformidade com a norma NBR 7181 (ABNT, 2016). Para isso, foi separado 1 kg de cada formulação e o preparo das amostras envolveu na secagem em estufa 110 ± 5 °C (Solab SL-100), destorroamento e determinação da umidade higroscópica.

Neste procedimento, o processo de peneiramento é realizado para partículas com diâmetros entre 76 mm (#3”) e 0,075 mm (200 mesh). Desta forma, com auxílio de vibração, peneirou-se uma amostra de argila (seca em estufa) em um conjunto de peneiras de aberturas sucessivamente menores, para a determinação das frações retidas ou passantes em cada abertura de malha. Este processo divide-se em peneiramento grosso, argila retido na peneira de 2,0 mm (10 mesh) e peneiramento fino, argila passante na peneira de 2,0 mm. O cálculo dos diâmetros equivalentes da fração fina da argila foi realizado a partir dos resultados obtidos durante a sedimentação do sólido em um meio líquido (água deionizada). Assumindo que as partículas da argila tenham forma aproximadamente esférica, aplicou-se a Lei de Stokes para relacionar velocidade de sedimentação e diâmetro de partículas. A velocidade de queda de partículas é obtida indiretamente por meio da medida da densidade da suspensão. Agita-se a suspensão a fim de homogeneizá-la e então se introduz um densímetro em intervalos de tempo regulares medindo-se a densidade. A leitura do densímetro foi correlacionada com a altura de queda das partículas.

Com base nos resultados, foi possível criar o diagrama de *Winkler* para avaliar se as devidas formulações estão aptas ao processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, colocando-se como um critério de complemento ao item 5.2.1.1 Índice de plasticidade. Este ensaio foi realizado no laboratório cerâmico da Empresa Cerâmica Amorim – SE.

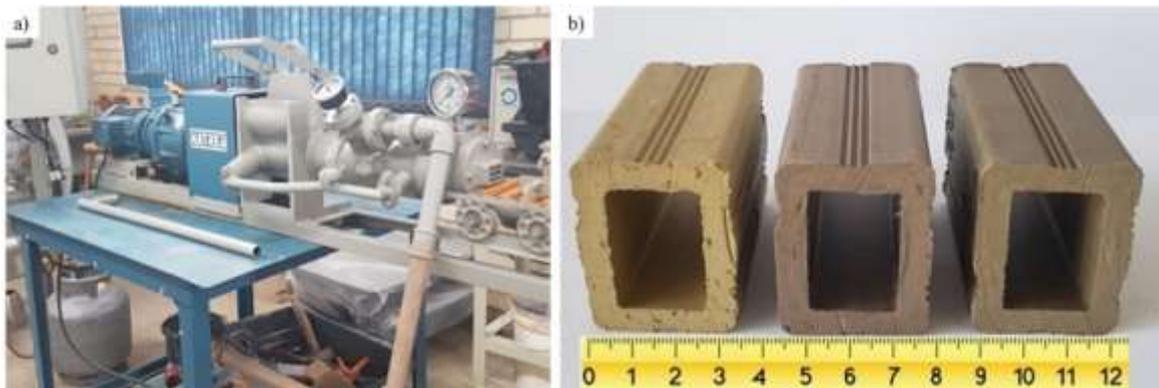
5.2.2 Conformação por extrusão dos corpos de prova

A etapa de preparação das formulações, conformação dos corpos de prova e de caracterizações tecnológicas foram realizados no Laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha (LABCER), em Morro da Fumaça.

De posse dos melhores resultados avaliados pelos critérios escolhidos nas etapas anteriores, as composições foram submetidas à umidificação de acordo com o equilíbrio de

umidade ideal para cada formulação. Para isso buscou-se trabalhar próximo ao LP, no intuito de se colocar a menor quantidade de água possível; em seguida foram laminadas (Laminador Bertan, LB140) e colocadas em sacos plásticos, onde ficaram em repouso por 24 h para melhor homogeneização da umidade. A conformação das amostras foi feita pelo processo de extrusão (extrusora a vácuo Natreb, modelo NTB 140), Figura 27 (a), que conta com uma bomba e um marcador de vácuo (separou-se as amostras apenas quando o valor de vácuo atingiu 700 mm Hg). Sabendo que a velocidade de extrusão influencia nas características do material (RIBEIRO, 2004), foi adotado para este trabalho a velocidade de 13 rpm para a conformação dos corpos de prova. Foram preparados 12 kg de cada formulação e conformados 30 corpos de prova para cada, com formato típico de blocos tradicionais de vedação, com medidas de 35 mm x 40 mm x 55 mm (Figura 27 (b)). Os corpos de prova foram devidamente pesados e identificados, em seguida colocados em sacos plásticos e hermeticamente fechados sem contato com o ar e depois armazenados em caixas fechadas; isso se torna necessário para garantir que as peças estejam com as mesmas condições de umidade nos ensaios subsequentes.

Figura 27 - Fotografia mostrando: a) Extrusora de laboratório Natreb NTB 140 e b) Corpos de prova extrusados.



Fonte: Autor (2022).

5.2.2.1 Fenômeno de secagem

Ao se submeter o material cerâmico ao processo de secagem por convecção sob determinadas condições psicrométricas do ar, o fenômeno de secagem poderá ser representado a partir de um gráfico, que relaciona diretamente a perda de massa em função do tempo e temperatura (ALVAREZ, 2013; BROSANAN; ROBINSON, 2003; FACINCANI, 1993).

Visando buscar uma curva de secagem ideal para as composições selecionadas, realizou-se os ensaios de dilatométrica óptica e análise termogravimétrica; desta forma

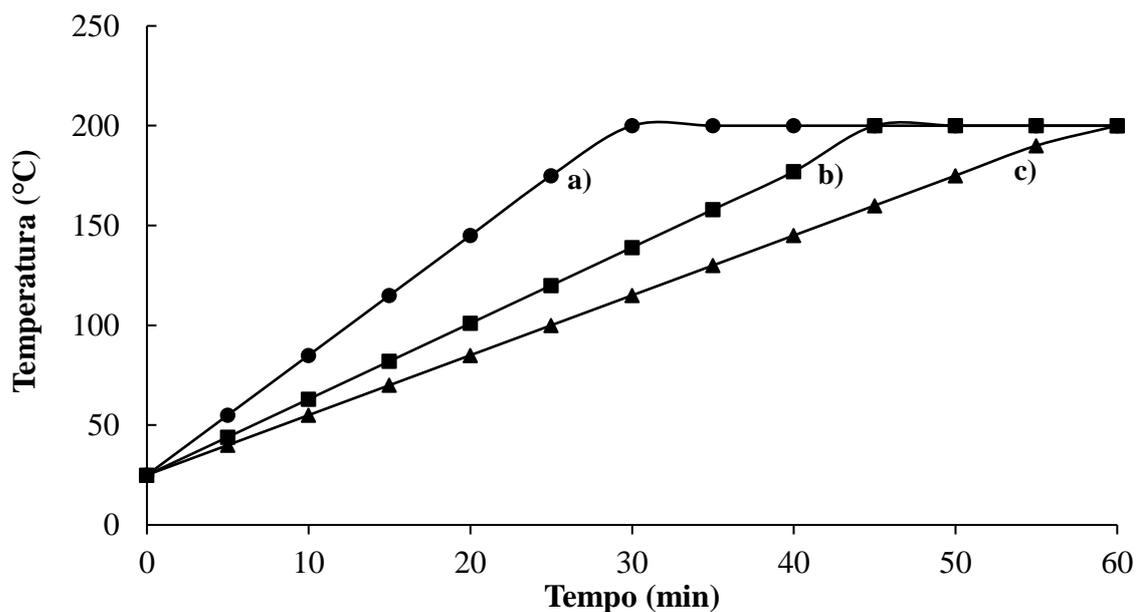
representou-se o fenômeno da velocidade de secagem de forma mais precisa, criando uma representação gráfica da curva de *Bigot*, correlacionando-se os resultados de umidade e retração de secagem com o tempo (min) e a temperatura (°C).

5.2.2.1.1 Dilatometria óptica

O ensaio de dilatometria óptica foi realizado apenas com as composições selecionadas na etapa anterior. As amostras, após o processo de extrusão, foram cortadas (5 mm x 5 mm x 15 mm), armazenadas em sacos plásticos hermeticamente fechados e colocadas em um ambiente com ar saturado até a finalização dos ensaios no dilatômetro óptico (Misura 3.32 HSM-ODHT). O ensaio foi realizado no laboratório da Cerâmica e Construção Civil do SENAI/SC de Criciúma.

A Figura 28 apresenta as curvas de aquecimento que foram utilizadas para as composições; traçou-se três curvas de aquecimento em um período de 60 min. A primeira com taxa de aquecimento de 5,83 °C/min, a segunda com 3,89 °C/min e a terceira com 2,91 °C/min até atingirem o patamar de 200 °C (todas as curvas foram iniciadas a temperatura ambiente de 25 °C).

Figura 28 - Curvas de aquecimento para a etapa de secagem a) Taxa 1 (5,83 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 30 min), b) Taxa 2 (3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min), c) Taxa 3 (2,91 °C/min até atingir 200 °C).



Fonte: Autor (2021).

5.2.2.1.2 Análise termogravimétrica

O ensaio termogravimétrico foi realizado utilizando-se igualmente as condições do ensaio anterior (5.2.2.1.1 Dilatometria óptica) para se definir a perda de massa (água) na secagem. As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador simultâneo DTG/DTA/DSC TA Instruments, modelo SDT Q600, com atmosfera de ar sintético, com temperatura e taxa de aquecimento apresentadas na Figura 28.

Os corpos de prova foram preparados com as mesmas características e condições do ensaio dilatométrico (5.2.2.1.1 Dilatometria óptica), ou seja, ao invés de se colocar pó como usualmente ocorre, foram usadas as dimensões de 5 mm x 5 mm x 15 mm, recém-saídos do processo de extrusão, dentro dos cadinhos, tanto no cadinho de amostra como no de referência, de uma forma que eles se mantivessem firmes e equilibrados. O ensaio foi realizado no Laboratório de Valorização de Resíduos (VALORA), no Parque Científico e Tecnológico (i.Parque/Unesc).

5.2.2.1.3 Curva de *Bigot* experimental

Para critério de avaliação e definição da melhor curva de secagem, usou-se as informações geradas a partir da curva de *Bigot*, com acréscimo do tempo e temperatura em sua análise, bem como a análise de fissuras na superfície das peças.

A curva de *Bigot* descreve a evolução da retração de secagem em função da perda da água de conformação. O conhecimento desta curva facilita a elaboração de um ciclo de secagem, diminuindo-se o tempo de exposição da peça ao calor, ou seja, otimizando-se o tempo de forma que as peças não apresentem defeitos. A curva de *Bigot* representa dois estágios peculiares da etapa de secagem: (i) perda de massa inicial com retração, neste período a taxa de evaporação é constante; e (ii) perda de massa sucessiva, porém com retração bem menor (período de taxa de evaporação decrescente). A evaporação de água na etapa de secagem não é um processo linear (MANCUHAN *et al.*, 2016; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003).

No intuito de se avaliar a sensibilidade das formulações no processo de secagem rápida, foi aplicado o cálculo de coeficiente de sensibilidade de secagem (k), que foi definido de acordo com a Equação 6 (ATANASOV, 2005; AUNGATICHART; WADA, 2009; ZACCARON *et al.*, 2022).

$$k = \frac{m - m_{cr}}{m_{cr}} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

k = Coeficiente de sensibilidade a secagem;

m = Umidade de moldagem da massa cerâmica (%);

m_{cr} = Umidade crítica (%).

Para a umidade do ponto crítico, considera-se a umidade no ponto onde se interrompe o fluxo líquido do interior da peça para a superfície e cessa-se o regime constante de evaporação. Foi determinado como sendo o ponto de intersecção de duas linhas traçadas pela análise de dados experimentais representados em uma curva de *Bigot* e determinado pelo cruzamento de linhas de tendência geradas no gráfico.

O coeficiente de sensibilidade permite classificar as massas cerâmicas como levemente ($k < 1,2$), moderadamente ($k = 1,2-1,8$) e suscetível à secagem ($k > 1,8$). Massas cerâmicas que possuem alta sensibilidade à secagem indicam que podem surgir no corpo cerâmico altas tensões, principalmente quando a secagem é acelerada ou não uniforme (AUNGATICHART; WADA, 2009)

A avaliação de trincas foi realizada mediante microscopia óptica na superfície dos corpos de prova de cada composição e para cada ciclo, realizadas em um microscópio digital ROHS, com escala de aumento de até 1000 vezes. O ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), no Parque Científico e Tecnológico (i.Parque/Unesc).

5.2.2.2 Investigação de Secagem

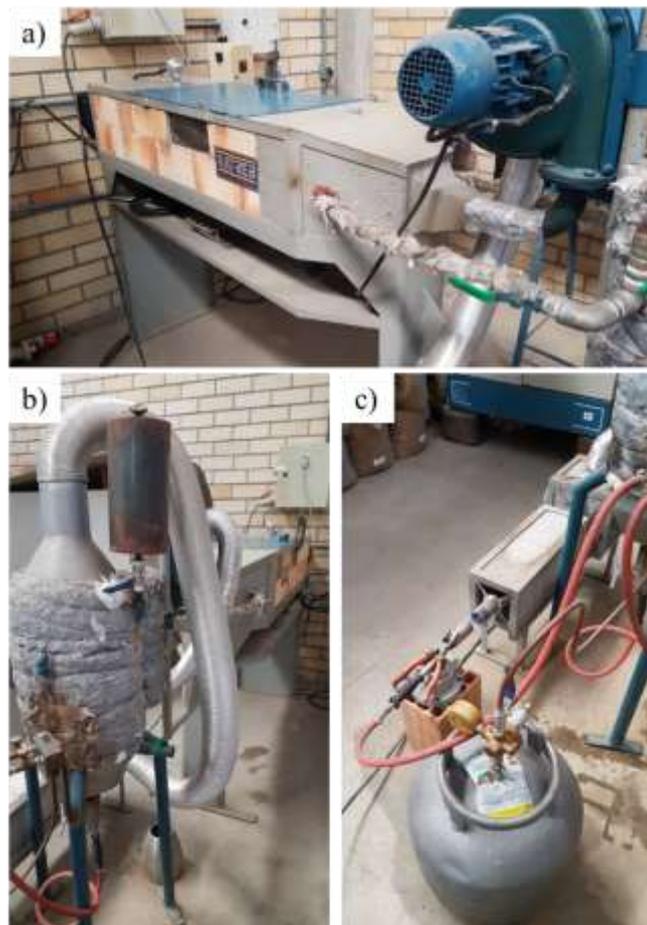
Com as composições selecionadas, e com a definição da curva de secagem, os corpos de prova foram submetidos ao ciclo de secagem de 60 min em um secador rápido de laboratório Natreb, modelo STL (experimento de secagem) (Figura 29).

O equipamento de secagem tem como princípio de funcionamento uma secagem estática e contracorrente por convecção. É composto por um túnel retangular, tem acoplado um sistema de vaporização de água Figura 29(b) e uma fonte geradora de calor que utiliza como combustível gás butano (C_4H_{10}) (Figura 29(c)).

Possui um pequeno exaustor de insuflamento (Figura 29(a)) que tem acoplado um motor de 1,5 cv, controlado por um inversor de frequência que está em sua potência máxima, que gera velocidade de ar constante de 1,8 m/s no interior do secador. Na parte traseira do equipamento

existem dois pequenos exaustores que fazem a retirada de ar úmido, porém de tamanho menor e com motor de 0,5 cv em cada um deles. Foram utilizados 12 (doze) corpos de prova para cada ensaio, sendo 3 de cada formulação e sempre colocados de forma aleatória para evitar qualquer tipo de tendenciosidade. O equipamento possui um termopar fixo e devidamente calibrado (Estatica – certificado 233786 – data 11/04/22 – MVF 001), em que se utilizou para identificar a temperatura, que foi anotada a cada 15 min, e controlada seguindo o critério estabelecido pelo resultado da curva de secagem que foi estabelecida pela curva de *Bigot*, estabelecida por meio dos resultados dos ensaios de dilatometria e termogravimetria.

Figura 29 - Fotografia mostrando o secador rápido de laboratório Natreb, modelo STL (experimento de secagem): a) câmara de secagem; b) tanque de vapor; c) fonte geradora de calor.



Fonte: Autor (2021).

A umidade relativa do ar foi controlada por meio de um medidor de umidade AKSO (modelo AK625) a cada 15 min, posicionado nos gases de saída do secador. A cada 15 min foram realizadas as medidas de peso e tamanho de cada corpo de prova. O ensaio foi replicado

4 vezes, somando um total de 48 corpos de prova ao final do ensaio, que foram encaminhados aos ensaios subsequentes.

5.2.2.2.1 Curva de Bigot

A curva de *Bigot*, nesta etapa do trabalho, foi realizada com o intuito de se avaliar a perda de massa comparada com a retração durante o processo de secagem de ciclo rápido.

O ensaio foi realizado durante o teste de secagem de ciclo rápido, com medidas de massa (g) e medida de comprimento (mm) a cada 15 min; o tempo de realização da medida de cada peça é de aproximadamente 15 s, totalizando 180 s para as 12 peças, ou 3 min; assim, a primeira peça era a cada 15 min e a última a cada 18 min. As leituras foram sempre iniciadas da direita para a esquerda, para manter a ordem de sequência. Para se evitar perdas de eficiência de secagem, apenas abria-se a porta de acesso, retirava-se a peça e em seguida colocava-se novamente, retirando-se a outra e assim se procedeu para todas as medidas, em todas as réplicas. Estas medições foram realizadas durante o ciclo de 60 min, totalizando 4 medições para cada réplica.

- **Perda de água**

A perda de água foi calculada mediante a medição de massa (g) (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g) dos corpos de prova periodicamente, o que resultou na perda de massa em função do tempo de secagem. Este ensaio mostra a evolução da perda de massa, que ocorre à medida que avança o processo de secagem, e serviu para montar o gráfico referente a curva de *Bigot*.

O ensaio relaciona a massa inicial com as das leituras durante o ensaio; foram avaliados 3 corpos de prova para cada formulação em cada ensaio. Como foram realizadas 4 réplicas, totalizou 12 corpos de prova para cada formulação e um total de 48 corpos de prova. Por último, as peças foram secas em estufa por um período de 24 h a 110 ± 5 °C para retirada total de água e novamente pesadas (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g), no intuito de se calcular a umidade residual, e em seguida os resultados foram aplicados conforme apresentado na Equação 7:

$$U = \frac{(m_i - m_n)}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

U = Umidade (%);

m_i = massa inicial (g);

m_n = massa durante processo de secagem (g).

- **Retração de secagem**

Durante o processo de secagem, ocorre a evaporação da água dos capilares da peça, fazendo com que o produto sofra uma retração, alterando a sua dimensão, causada pela desidratação dos argilominerais presentes.

Este ensaio consiste em realizar as medições (paquímetro Manual UNIVERSAL, precisão de 0,02 mm) na peça verde (após o processo de extrusão); foram avaliados 3 corpos de prova para cada formulação em cada ensaio, (4 réplicas), totalizando 12 corpos de prova para cada formulação e um total de 48 corpos de prova. Por último, as peças foram secas em estufa por um período de 24 h a 110 ± 5 °C e novamente realizou-se as medições (paquímetro Manual UNIVERSAL, precisão de 0,02 mm). A retração de secagem foi calculada utilizando-se a Equação 8:

$$RTL_S = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

RTL_S = Retração de secagem (%);

L_i = comprimento das peças cruas recém extrudadas (mm);

L_f = comprimento das peças cruas pós-secagem (mm).

5.2.2.2.2 *Densidade aparente e relativa*

No processo de fabricação cerâmica, alguns fatores podem influenciar na densidade de um produto, principalmente as suas matérias-primas, conformação e quantidade de água adicionada.

A avaliação da densidade das peças cruas serve para se observar o nível de empacotamento das argilas nas formulações (YANG *et al.*, 2003).

O ensaio de densidade está baseado no princípio de Arquimedes, descrito como sendo o volume de um líquido (em estado de equilíbrio) deslocado em virtude da imersão, total ou

parcial de um corpo, que corresponde ao próprio volume do corpo. As forças atuantes sobre o corpo são chamadas de empuxo (DAL BÓ; NEVES; AMARAL, 2010).

Os corpos de prova foram impermeabilizados com parafina e submergidos em água para se obter o valor correspondente ao volume do corpo. A Equação 9 foi usada para encontrar densidade aparente das amostras:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{(m_s - m_i)} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

ρ_{ap} = densidade aparente (g/cm^3);

m = massa inicial (g) (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g);

$m_s - m_i = V$ = correspondente à diferença entre a massa impermeabilizada (m_s) e a massa imersa (m_i) no líquido (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g), compatível com o volume do corpo em imersão (cm^3).

Para se calcular a densidade relativa, determinou-se primeiramente a densidade real; para isso, foi utilizado o ensaio de picnometria de gás hélio (Quantachrome, Ultrapyc 1200) no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), no Parque Científico e Tecnológico (i.Parque/Unesc). A Equação 10 mostra o cálculo utilizado para determinar a densidade relativa a partir do resultado da densidade aparente e densidade real:

$$\delta_{rel} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

δ_{rel} = densidade relativa;

ρ_{ap} = densidade aparente (g/cm^3);

ρ_r = densidade real (g/cm^3).

A partir da densidade relativa, pode-se calcular a porosidade total. A porosidade é um fator determinante no surgimento e propagação de trincas, interferindo nas propriedades do material obtido, como na resistência mecânica de uma peça cerâmica, agindo também como concentrador de tensão (BARSOUM, 2003).

A porosidade total das peças é definida como a soma da porosidade aberta e da porosidade fechada. O cálculo para se determinar a porosidade total foi realizado a partir da Equação 11:

$$P_t = 1 - \delta_{rel} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Em que:

P_t = Porosidade total (%);

δ_{rel} = Densidade relativa (g/cm^3);

5.2.2.2.3 Resistência mecânica à compressão a seco

Em alguns processos cerâmicos (cerâmica de revestimento, cerâmica vermelha estrutural, cerâmica de louça, por exemplo), que exigem movimento de peças cruas, é necessário que a peça tenha resistência mecânica suficiente para suportar determinados tipos de manuseio sem fraturar ou fissurar (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Argilas mais plásticas tendem a ter maior coesão entre as partículas e, por conseguinte, são mais resistentes a seco; porém, são problemáticas em relação à secagem. O teste de resistência mecânica à compressão a seco foi realizado com o intuito de se investigar o comportamento mecânico das formulações em relação ao processo de secagem com ciclo rápido. O ensaio foi realizado nas peças após secagem que não apresentaram nenhum defeito aparente. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada formulação. Foi usada uma prensa hidráulica Universal da marca Pavitest modelo I3001C com capacidade máxima de 100 ton, a uma taxa de aplicação de força de 50 N/s e os resultados foram comparados entre si. Este teste foi realizado no laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha (LABCER).

Todos os processos de produção buscam maior qualidade do produto, além de maior eficiência. Desta forma, foi realizada uma análise visual das peças produzidas por cada formulação no processo de secagem rápida.

5.2.2.3 Caracterizações tecnológicas pós-queima

As características tecnológicas das composições foram avaliadas, objetivando-se observar se as formulações estudadas e as condições testadas seriam adequadas para aplicação industrial. Para a realização dos ensaios, as peças (7 corpos de prova) que foram secas no

secador de ciclo rápido foram queimadas em forno muflado (JUNG, J200) a 900 °C, com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min e patamar de queima de 120 min. Dondi (2006) apresentou como requisitos determinantes para o processo de cerâmica vermelha estrutural após queima, os ensaios de retração de queima, resistência mecânica à compressão, absorção de água e análise microestrutural.

5.2.2.3.1 Retração térmica linear de queima

Da mesma forma que no comportamento de secagem, durante o processo de queima as peças retraem, característica da densificação do material ocorrida no aquecimento. As medidas foram realizadas na peça crua e seca (paquímetro Manual UNIVERSAL, precisão de 0,02 mm), e posteriormente após a queima. Os valores foram calculados utilizando-se a Equação 12:

$$RTL_Q = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

RTL_Q = Retração térmica linear de queima (%);

L_s = comprimento das peças cruas pós-secagem (mm);

L_q = comprimento das peças pós-queima (mm).

5.2.2.3.3 Absorção de Água

As peças, após o processo de queima, foram pesadas (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g) e posteriormente colocadas em banho de imersão, em água em temperatura ambiente e por um período de 24 h. Após esse período imerso, as peças foram removidas e, com o auxílio de um pano úmido, retirou-se o excesso de umidade, pesou-se novamente (balança Marte, AC 10K, precisão de 0,1 g) e calculou-se a absorção de água pela Equação 13. O ensaio foi efetuado conforme norma técnica NBR 15270-2 (ABNT, 2017).

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Em que:

AA = Absorção de água (%);

m_u = massa das peças pós-queima úmidas (g);

m_s = massa das peças pós-queima (g).

5.2.2.3.4 Resistência mecânica à compressão após queima

A resistência mecânica à compressão das amostras queimadas foi determinada com as mesmas peças que foram submetidas ao ensaio de absorção. Atendendo à norma técnica ABNT NBR 15270-2 (ABNT, 2017), foram utilizadas 4 peças de cada formulação para este ensaio.

O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios, prensa hidráulica Universal da marca Pavitest modelo I3001C, com capacidade máxima de 100 ton, a uma taxa de aplicação de força de 50 N/s no Laboratório Técnico de Cerâmica Vermelha (LABCER).

5.2.2.3.5 Cor de queima

Devido ao valor estético do produto acabado, a cor do material é uma característica crucial que necessita ser avaliada. A sua avaliação pode determinar o tipo de aplicação que uma determinada argila ou formulação terá ou, em alguns casos, até mesmo limitar o seu teor em determinadas composições. A avaliação e qualificação foi visual.

5.2.2.3.6 Análise microestrutural

A informação sobre a microestrutura de uma cerâmica é importante; muitos tipos diferentes de defeitos microestruturais podem surgir durante o processo cerâmico antes e durante o processo de queima (YANG *et al.*, 2003).

A análise microestrutural foi realizada em um microscópio ótico NIKON ECLIPSE (modelo MA 100), em uma escala de aumento de 20 vezes. Inicialmente foi feita a preparação das amostras, que foram cortadas (3 cm x 3 cm) e lixadas com lixa d'água grossa, seguida de uma média e uma fina para acabamento. A seguir, foram lavadas com água para retirar as partículas soltas, secas em estufa a 110 ± 5 °C por 12 h e, em seguida, analisadas. As amostras foram analisadas diretamente sobre a superfície cortada, em diferentes regiões da amostra e em diferentes aumentos da imagem.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os ensaios desta etapa são relativos às argilas que foram selecionadas para este trabalho, e a partir delas, foram desenvolvidas as formulações para o estudo da secagem rápida.

6.1.1 Caracterização química

A Tabela 10 mostra a análise química por FRX das argilas estudadas. O resultado da análise química indica que as argilas são compostas majoritariamente por SiO₂ (sílica).

Tabela 10 - Composição química (% em massa) das argilas obtida por Fluorescência de raios X.

Elementos	Amostras (% em massa)		
	AM	AC	AV
SiO ₂	66,4	62,0	59,0
Al ₂ O ₃	17,1	15,2	18,6
CaO	0,1	2,2	0,4
Fe ₂ O ₃	5,7	5,8	7,3
K ₂ O	2,4	3,8	4,5
MgO	0,8	3,1	2,5
MnO	0,1	0,1	0,1
Na ₂ O	0,1	2,1	0,3
P ₂ O ₅	0,1	0,2	0,2
TiO ₂	0,8	0,8	0,9
*PF	6,4	4,7	6,2

*PF: Perda ao fogo

Fonte: Autor (2021).

As argilas com teor de sílica acima de 70% são normalmente pouco preferíveis devido às reações inconvenientes com outros óxidos, gerando fases indesejáveis em baixas temperaturas de queima (MONSIF *et al.*, 2019). A argila AM possui o maior teor de sílica (acima de 66%), seguida da AC e AV, com aproximadamente 62 e 59%, respectivamente. Estes

valores podem ser considerados usuais nas matérias-primas utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha estrutural (INOCENTE *et al.*, 2017; NANDI *et al.*, 2014)

Observa-se que as matérias-primas estudadas apresentam elevados teores de óxido de ferro, acima de 5%, o que proporciona uma cor avermelhada após a queima, tornando-as adequadas para a fabricação de cerâmica vermelha estrutural (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014; HARRATI *et al.*, 2020; PARDO; JORDAN; MONTERO, 2018).

Destaca-se também a presença de óxidos fundentes nas matérias-primas, principalmente Na_2O e K_2O , onde AC apresenta valores que ultrapassam 5% do total desses óxidos, seguido por AV com mais de 4% e, por último, AM com teor de 2,5%. Esses óxidos favorecem a formação de fase líquida viscosa no processo de sinterização, contribuindo para a diminuição da porosidade e, em consequência, aumentando a resistência mecânica (CAVALCANTE *et al.*, 2004; DONDI *et al.*, 1999; ZANELLI *et al.*, 2011).

Com relação à perda ao fogo (PF), esta pode ser atribuída às reações de desidroxilação dos silicatos, combustão da matéria orgânica e decomposição dos carbonatos (ELICHE-QUESADA *et al.*, 2018). Nas amostras estudadas, os valores estão entre 4,7 e 6,4%, que são tipicamente encontrados em composições de cerâmica vermelha estrutural (OLIVEIRA, 2011). Valores elevados de perda ao fogo podem causar alta porosidade no material cerâmico após a queima (ACHIK *et al.*, 2021).

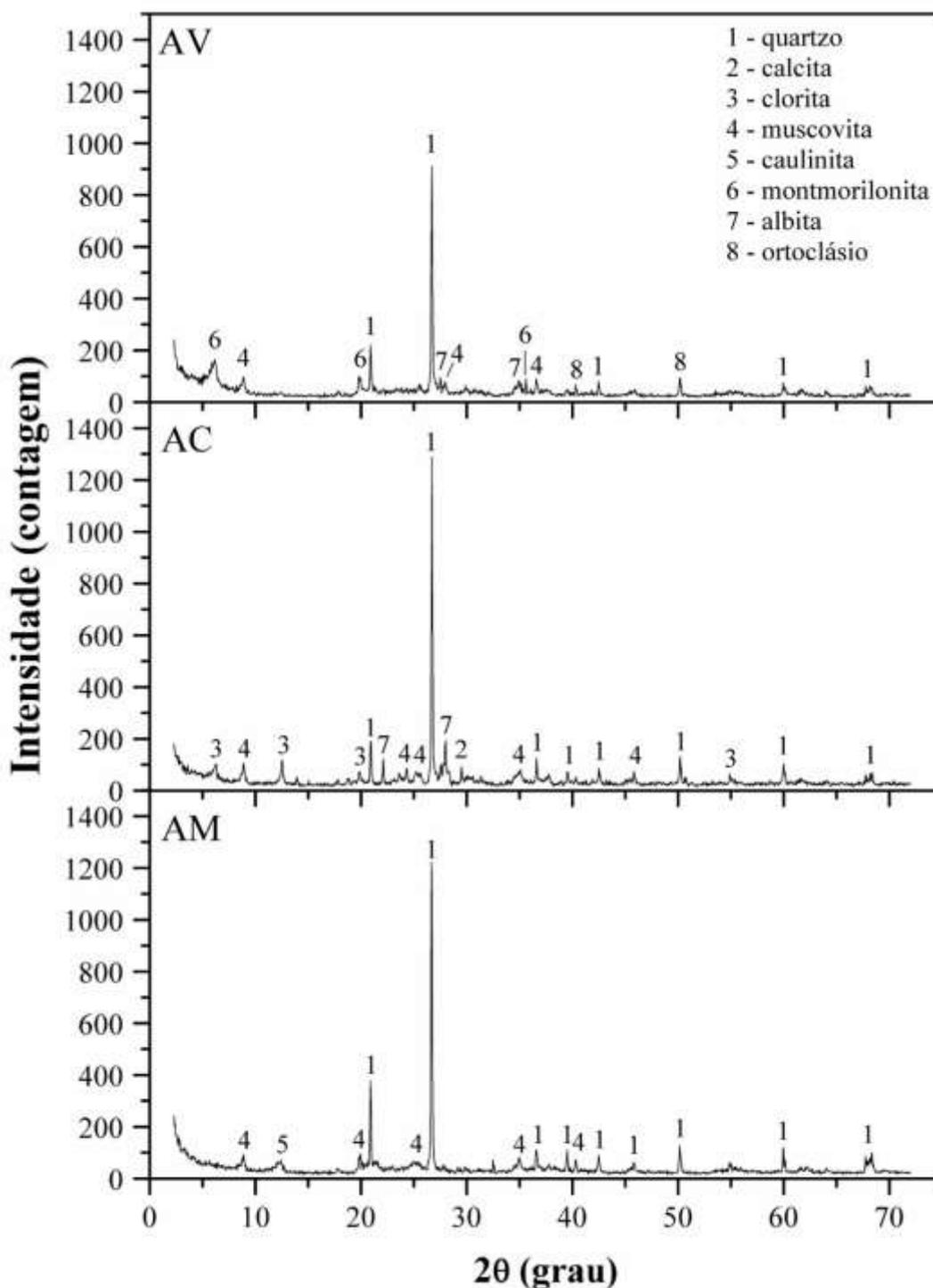
6.1.2 Caracterização mineralógica

A composição mineralógica das amostras (Figura 30 e Tabela 11) revela que AM e AC contêm valores expressivos de quartzo (JCPDS 01-085-0795 e 01-086-1628), 36% e 33%, respectivamente, enquanto em AV o teor de quartzo é significativamente baixo (4%).

A mica muscovita ($\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, JCPDS 01-075-0948) está presente em todas as argilas, com teores variando entre 30 e 79%. A amostra AC apresentou 2% de calcita (CaCO_3 , JCPDS 01-072-1651) e 12% de clorita ($(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_{12}[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}]$, JCPDS 96-901-0167) e 21% de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, JCPDS 01-084-0752), juntamente com AV que contém 8% de albita e ortoclásio (KAlSi_3O_8 , JCPDS 01-075-1630). A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS 01-083-0971) ocorre apenas em AM (34%) e a montmorilonita ($(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$, JCPDS 96-900-2780) com um teor baixo (1%) somente em AV. De um modo geral, os principais minerais que compõem as matérias-primas estudadas são o quartzo e a mica muscovita, apresentando quantidades significativas em todas as argilas.

O quartzo pode ser importante para o processo de secagem, pois pode atuar como auxiliar na conformação, agindo como desplastificante formador de capilares que irá facilitar no processo de secagem rápida (CROZETTA *et al.*, 2016) .

Figura 30 - Difratogramas de raio-x das argilas estudadas.



Fonte: Autor (2021).

Tabela 11 - Composição mineralógica das matérias-primas estudadas obtidas por análise racional.

Amostras	Fração argilosa ($\leq 2 \mu\text{m}$, %)	Composição mineralógica (%)							
		Q	M	C	CH	K	MT	A	O
AM	49,5	36	30	-	-	34	-	-	-
AC	28,2	33	32	2	12	-	-	21	-
AV	50,1	4	79	-	-	-	1	8	8

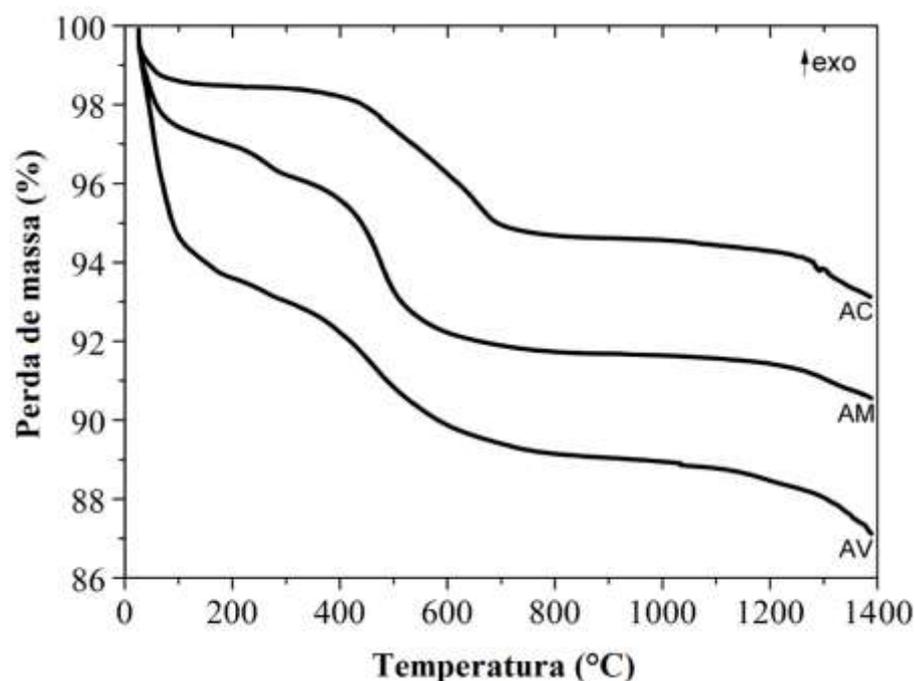
Q: Quartzo; M: Muscovita; C: Calcita; CH: Clorita; K: Caulinita; MT: Montmorilonita; A Albita; O: Ortoclásio

Fonte: Autor (2021).

6.1.3 Caracterização térmica

A Figura 31 apresenta as análises térmicas das argilas estudadas, onde é possível se observar certa similaridade entre as curvas.

Figura 31 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das argilas estudadas.



Fonte: Autor (2021).

A análise TG mostra perda de massa a uma temperatura menor que 100 °C, correspondendo à evaporação da água (NIETO; ABAD; AZAÑÓN, 2008). A amostra AV apresenta perda de massa mais significativa (~5,5%), o que pode influenciar negativamente no processo de secagem rápida, pois demonstra maior sensibilidade nesta faixa de temperatura, seguida da amostra AM (~2%) e da amostra AC (~1%); neste caso, seria a mais aconselhada

para aplicação no processo de secagem rápida. Na faixa de temperatura entre 300 e 800 °C, ocorre a perda massa associada à quantidade de água evaporada em função da desidroxilação de minerais argilosos (ALMEIDA AZZI *et al.*, 2016), em especial da caulinita (NIETO; ABAD; AZAÑÓN, 2008). Entre 300 e 500 °C, este evento é mais intenso para AM, devido à maior quantidade de caulinita apresentada em sua composição (34%) Tabela 11.

6.1.4 Caracterização física

6.1.4.1 Umidade *in natura*

A umidade *in natura* incide no teor de água que segue a argila bruta após a extração. Na Tabela 12 é possível se observar a umidade das argilas estudadas.

Tabela 12 - Umidade *in natura* das matérias-primas estudadas.

Matéria-prima	Umidade <i>in natura</i> (% em massa)
AM	18,8 ± 0,36
AC	2,5 ± 0,54
AV	15,9 ± 0,25

Fonte: Autor (2021).

Observa-se que a argila AM possui a maior umidade *in natura*; isso se deve por ser oriunda de uma superfície de vegetação e estar sempre em contato com água. Já as argilas AV e AC, por mais que sejam oriundas de cavas que muitas vezes se tornam alagadas, a sua umidade é mais baixa. Porém, o maior pertence à argila AC, que está relacionada ao tipo de argila, sua composição química e minerais presentes. A amostra AC é de característica muito mais dura e compacta que as demais, sua estrutura é tão compacta que dificulta a penetração da água em seu interior.

AM e AV apresentaram valores comuns de umidade, normalmente encontrados em materiais mais argilosos (OLIVEIRA, 2011).

6.1.4.2 Resíduo bruto

Resíduo bruto é o teor de material que somente pode ser desagregado com o auxílio de alguma ferramenta ou equipamento de cominuição. De acordo com Oliveira (2011), o resíduo

contido na argila (material não argiloso – areia) auxilia em várias etapas do processo produtivo, como por exemplo, na secagem.

As impurezas frequentemente encontradas nas argilas, tais como a sílica (quartzo livre), auxiliam na redução da retração, já que são materiais que não absorvem água, ou seja, não têm interação com a umidade e acabam reduzindo o teor de água necessário à conformação, reduzindo consideravelmente a retração da peça (BARBA, 2002).

A Tabela 13 mostra o teor de resíduo bruto contido nas matérias-primas estudadas.

Tabela 13 - Teor de resíduo bruto presente das matérias-primas estudadas.

Matéria-prima	Resíduo bruto (% em massa)
AM	17,15 ± 0,39
AC	57,74 ± 1,47
AV	7,55 ± 0,36

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que a AC possui 57,74% de resíduo bruto, o que auxilia no processo de secagem, porém vale salientar que quantidades excessivas de resíduo tendem a diminuir a resistência mecânica das peças, devido à diminuição da coesão entre as partículas argilosas. Já a argila AV foi a que apresentou o menor índice de resíduo bruto, 7,55%.

A argila AM apresentou um valor intermediário (17,15%), mas comum entre as argilas de uso em cerâmica vermelha estrutural. É importante ressaltar que as argilas AC e AV, em seu processo produtivo industrial, são submetidas ao processo de cominuição por moagem em moinho de martelos industriais com aberturas de peneiras que oscilam entre 8 e 12 mm. Para o teste, foram submetidas à moagem em moinho de laboratório com abertura de 8 mm. Por apresentarem maior dureza, os procedimentos tradicionais de preparação de cerâmica vermelha estrutural não são apropriados para fragmentar estes materiais.

A Tabela 14 apresenta o teor de resíduo bruto retido por peneiras. Oliveira (2011) afirmou que uma distribuição ideal do resíduo bruto é aquela que seja bem homogênea para que possa auxiliar nas etapas de extrusão e secagem. De acordo com a Tabela 14, é possível observar que as argilas AM e AV caracterizam um material mais fino, já que grande maioria de seus resíduos são passantes em malha 100 mesh; já a argila AC possui um resíduo bruto mais grosseiro, tendo predomínio maior do que 60% do material retido em malha 50 mesh.

Normalmente o resíduo bruto das argilas é constituído majoritariamente por quartzo livre, porém o resíduo apresentado das argilas AC e AV exhibe material característico de sua

própria composição. Acredita-se que por serem materiais mais duros, são necessários outros métodos para avaliação da sua composição granulométrica. Porém, estima-se que no processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, se comportariam bem no processo de secagem, pois o processamento de conformação não afetaria a distribuição granulométrica e como apresenta partículas maiores, facilitaria o processo de difusão da água entre os capilares das argilas. Esta afirmação será avaliada no decorrer do desenvolvimento do trabalho.

Tabela 14 - Teor de resíduo bruto retido por peneiramento para as matérias-primas estudadas.

Peneira		Retido (% em massa)		
Mesh	μm	AM	AC	AV
30	595	$1,43 \pm 0,03$	$27,10 \pm 0,99$	$2,22 \pm 0,28$
40	420	$0,32 \pm 0,04$	$9,57 \pm 0,31$	$0,36 \pm 0,08$
50	297	$0,47 \pm 0,04$	$6,13 \pm 0,13$	$0,34 \pm 0,10$
70	210	$1,21 \pm 0,05$	$5,42 \pm 0,18$	$0,61 \pm 0,09$
100	149	$2,60 \pm 0,08$	$3,79 \pm 0,10$	$0,82 \pm 0,08$
140	105	$3,95 \pm 0,06$	$2,79 \pm 0,09$	$1,20 \pm 0,12$
200	74	$3,21 \pm 0,12$	$1,52 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,13$
Finos	-	$3,96 \pm 0,12$	$1,42 \pm 0,12$	$0,99 \pm 0,10$
Total grosso		$17,15 \pm 0,39$	$57,74 \pm 1,47$	$7,55 \pm 0,36$
< 44 μm		$82,85 \pm 0,39$	$42,26 \pm 1,47$	$92,45 \pm 0,36$

Fonte: Autor (2022).

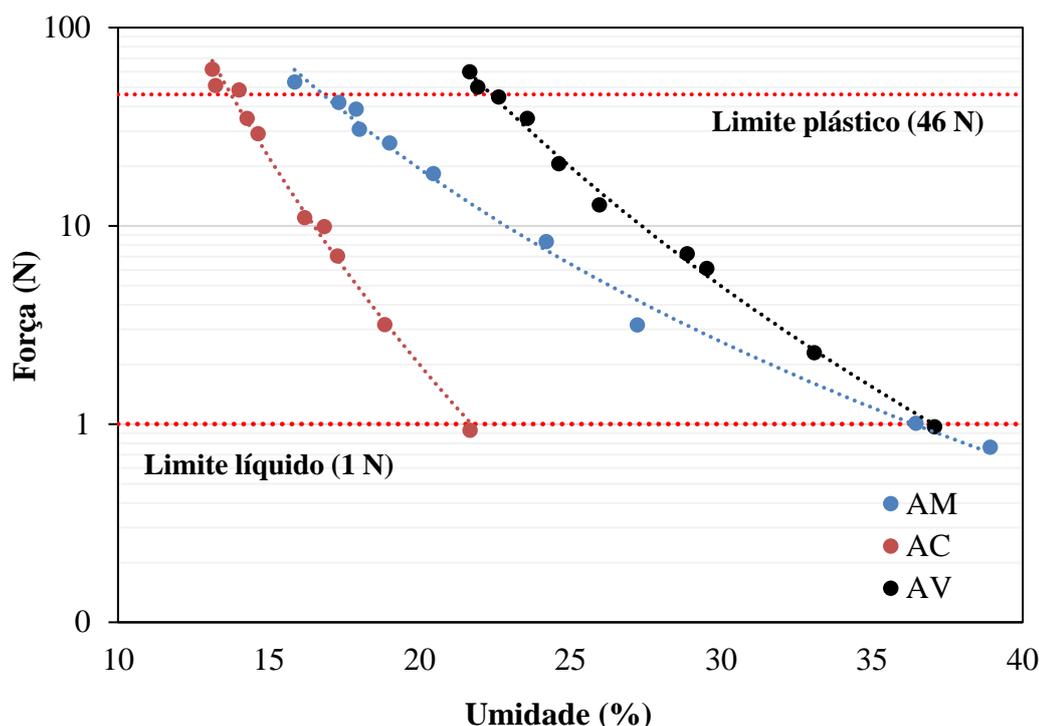
6.1.4.3 Plasticidade

A Figura 32, representada pelo gráfico de força de indentação pela umidade das amostras, mostra que o teor de água utilizado para AV é bem maior que para as outras formulações, tanto para se alcançar o limite plástico (LP) – 22,28 como o limite líquido (LL) – 36,88. Comportamento contrário apresentou AC, que necessitou de menor quantidade de água para alcançar tanto LP – 14,14 como LL – 22,33. Já a argila AM se comportou de forma intermediária, com valores de LP – 16,54 e LL – 35,82, demonstrando trabalhar tanto em situações com menor quantidade de água quanto com valores mais elevados.

São três argilas de características plásticas distintas, a argila AM por possuir maior faixa de trabalho, com menor e maior quantidade de água, seria uma das únicas possibilidades de se utilizar isoladamente, sem nenhuma mistura. Porém depende de vários outros fatores

tecnológicos, dentre eles: granulometria, produtividade de extrusão, tempo de secagem e resistência mecânica.

Figura 32 - Força (N) aplicada para indentação das matérias-primas usadas em função da umidade. Força correspondente a 1 N equivale ao limite líquido (LL), força correspondente a 46 N equivale ao limite plástico (LP).



Fonte: Autor (2021).

Observa-se na Tabela 15 que o índice de plasticidade de AM é maior do que de AV e AC, com valores de 19,28, 14,16 e 8,19%, respectivamente.

Segundo Oliveira (2011), pela indicação da Tabela 8, é possível observar que AM é considerada altamente plástica, AV está no limite entre mediamente para altamente plástica e AC como mediamente plástica.

Argilas com maior plasticidade tendem a apresentar maior resistência à deformação, isso se dá pelo fato de que as argilas plásticas necessitam de elevada umidade para serem moldadas, devido à interação dos argilominerais com água (MODESTO; BERNARDIN, 2008). Já as argilas menos plásticas tendem a apresentar menor resistência à deformação, uma vez que na sua grande maioria são compostas por quantidades apreciáveis de minerais que adsorvem menores quantidades de água na superfície de suas partículas, como o quartzo livre; isto acarreta baixa interação com água e menor capacidade de serem moldáveis. Para estas, a variação de

umidade, mesmo que pequena, resulta em uma variação bastante expressiva na força necessária para indentação/deformação (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011; DOMÉNECH *et al.*, 1994).

Tabela 15 - Equação de regressão e valores de limite plástico (LP), limite líquido (LL) e índice de plasticidade (IP) para as matérias-primas estudadas.

Argila	Equação	LP	LL	IP
AM	$F = 5,10^7 U^{-4,954}$	16,54	35,82	19,28
AC	$F = 2,10^{11} U^{-8,378}$	14,14	22,33	8,19
AV	$F = 8,10^{11} U^{-7,597}$	22,28	36,88	14,60

Fonte: Autor (2021).

6.1.4.4 Distribuição dos tamanhos de partículas

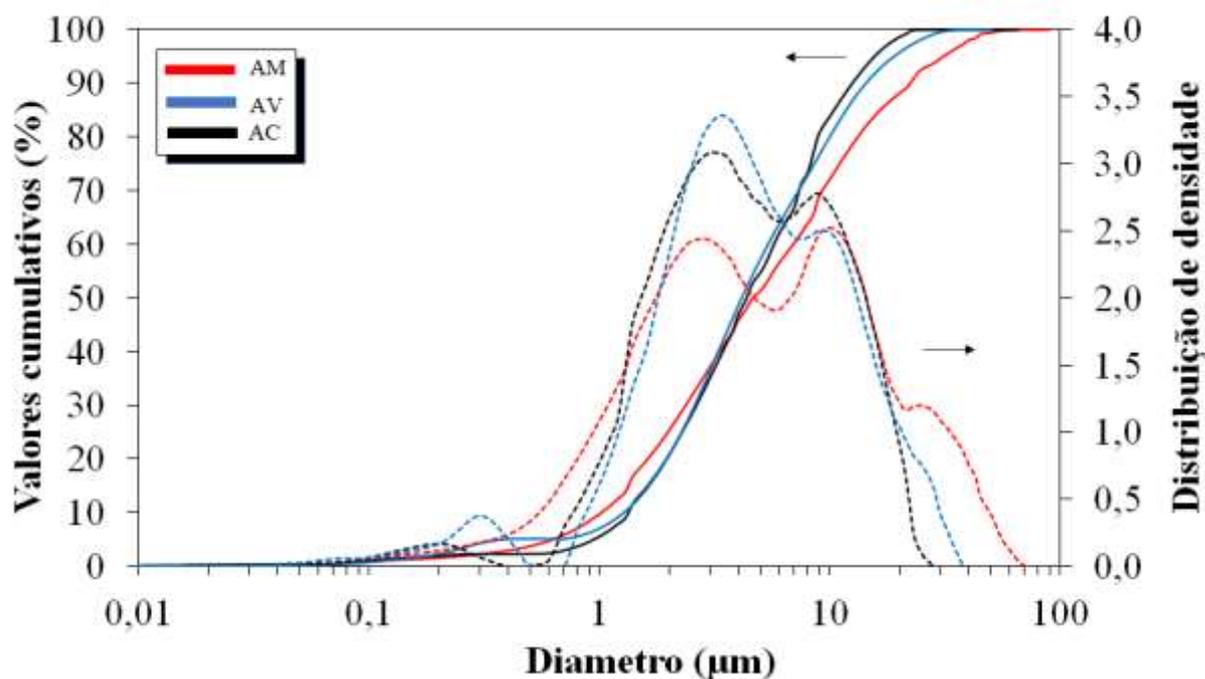
O conhecimento da distribuição dos tamanhos de partículas é importante para a otimização do processamento. É um aspecto fundamental no estudo de argilas, pois pode influenciar nos parâmetros físicos da matéria-prima; em alguns casos, pode afetar a resistência mecânica, a permeabilidade e a densidade do material. Partículas mais finas tanto podem ajudar no empacotamento (aumentando a densidade da peça), favorecendo o aumento da resistência mecânica, como podem dificultar o escoamento da água do interior da peça para a superfície, dificultando a secagem e aumentando significativamente o seu tempo de execução. Deste modo, a distribuição dos tamanhos das partículas assume papel relevante associado à propriedade plástica de composições para aplicação em cerâmica vermelha estrutural (MONTEIRO, 2004).

A Figura 33 mostra a distribuição cumulativa de tamanhos de partículas e a curva por distribuição de tamanhos das argilas estudadas.

É possível se observar que as amostras AC e AV praticamente apresentaram distribuição trimodal muito próxima; no entanto, o primeiro pico se dá em tamanhos abaixo de 1 μm e com menos de 10% de sua distribuição. Já a amostra AM apresenta um comportamento bimodal. Como são partículas argilosas e não esféricas, com relação à densidade de empacotamento, considera-se o mesmo tratamento que o de partículas esféricas, porém com valores inferiores de densidade (CONCEIÇÃO, 2011).

A distribuição granulométrica das matérias-primas nas frações acumuladas de 10, 50 e 90%, assim como o diâmetro médio de partículas (D_m) e suas frações são mostrados na Tabela 16.

Figura 33 - Distribuições cumulativas de tamanhos de partículas das matérias-primas estudadas.



(—) Valores cumulativos; (····) Distribuição de densidade.

Fonte: Autor (2022).

Tabela 16 - Distribuição do tamanho e diâmetro médio de partículas das matérias-primas.

Matéria-prima	Distribuição de tamanho (μm)				Fração de tamanhos diferentes (%)		
	10%	50%	90%	D_m	<2 μm	2-20 μm	20-44 μm
AM	1,12	5,03	23,73	9,21	14,59	70,31	15,07
AC	1,46	4,66	14,50	6,53	12,57	84,66	2,39
AV	1,26	4,11	14,21	6,24	10,18	84,79	6,09

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que AM tem uma distribuição granulométrica mais grosseira, com tamanho médio de partículas superior a 9 μm , porém apresenta a maior concentração abaixo de 2 μm , enquanto AC e AV apresentam distribuição granulométrica muito similar entre si. Parte disso se deve à formação geológica de cada argila, pois a AM vem de uma formação montanhosa (argila comumente chamada de argila de morro) e as argilas AC e AV são oriundas de cavas e com uma formação muito mais antiga.

6.1.4.5 Capacidade de troca catiônica

A Tabela 17 apresenta o resultado da capacidade de troca catiônica para as argilas estudadas. Como a capacidade de troca de cátions (CTC) está diretamente ligada a suas características de composição química/mineralógica, pois quanto maior o teor de material argiloso, maior é a CTC (argila AV), que também está associada à área de superfície específica da argila (GRIM; GÜVEN, 1978).

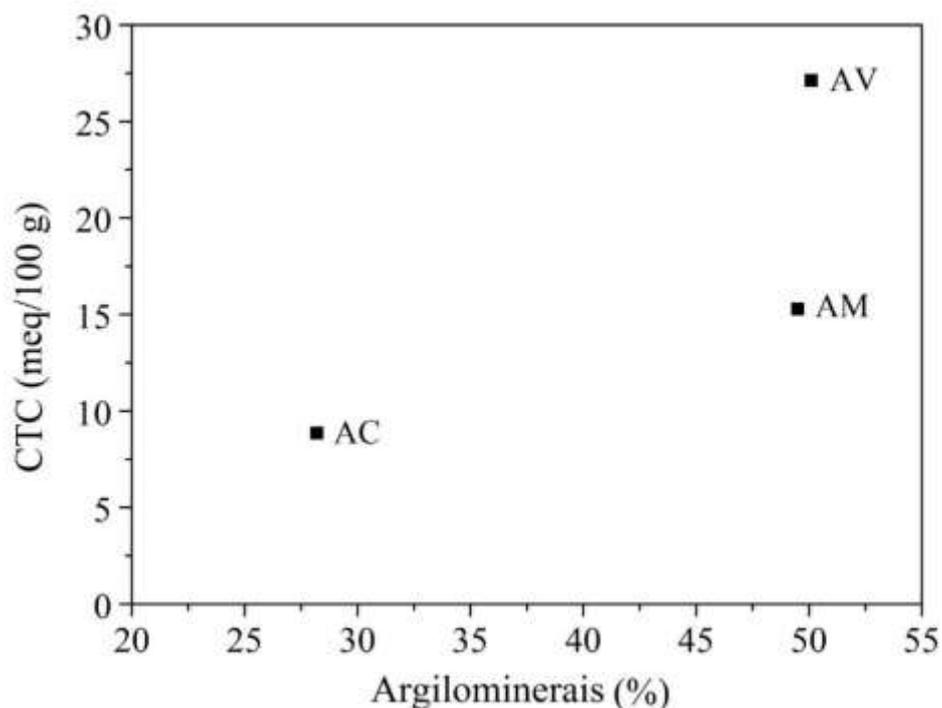
A Figura 34 apresenta os resultados de CTC pelo teste de adsorção de azul de metileno (AAM) em comparação com os teores de minerais argilosos (Tabela 11).

Tabela 17 - Capacidade de troca catiônica das argilas estudadas.

Matérias-primas	AM	AC	AV
CTC (meq/100 g)	15,27	8,86	27,11

Fonte: Autor (2022).

Figura 34 - Correlação entre o índice de capacidade de troca catiônica e o conteúdo de minerais argilosos.



Fonte: Autor (2022).

É possível observar que quanto maior o teor de minerais argilosos, maior é CTC. A amostra AV é composta basicamente por 50,1% de material argiloso, seguida de 49,5% para a amostra AM e 28,2% para a amostra AC (Tabela 11). Deste modo, quanto maior o valor de CTC, maior será a capacidade de expansão lamelar de um material argiloso, onde será necessário um volume maior de azul de metileno para cobrir uma camada molecular das partículas contidas em uma determinada massa de argila (ARAB; ARAÚJO; PEJON, 2015).

Porém, é possível observar que as amostras AM e AV têm praticamente o mesmo teor de material argiloso, o que diferencia o maior CTC da amostra AV é o seu diâmetro médio de partícula ser menor (Tabela 16); com isso apresentou também a maior área de superfície específica (Tabela 18), pois já é sabido que estas características são dependentes do tamanho de partículas (JONG, 1999; KIMPE; LAVERDIERE; MARTEL, 1979; PETERSEN *et al.*, 1996).

Assim, relacionando-se os valores de CTC com o comportamento de perda de massa das matérias-primas estudadas (Figura 31), é possível dizer que AV teve a maior perda de água até a temperatura de 100 °C (~5,5%) e teve o maior valor de CTC, seguida de AM e AC com aproximadamente 2 e 1%, respectivamente. Isto se deve à existência de interação entre a capacidade de troca catiônica e a capacidade de adsorção de água entre a camada molecular das partículas de cada argila estudada.

Neste caso, para o processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, em que se busca utilizar uma formulação que tenha a maior facilidade de eliminação de água e a menor quantidade até os 100 °C, para auxiliar no processo de secagem rápida das peças cerâmicas, a utilização da matéria-prima AV, ou outra com este mesmo comportamento, deve ser moderada ou até mesmo excluída.

6.1.4.6 Ensaio de área superficial específica e porosidade

Os resultados da área de superfície específica obtidos das argilas estudadas podem ser visualizados na Tabela 18.

Tabela 18 - Área de superfície específica e volume total de poros de cada argila estudada.

Argilas	AM	AC	AV
Área de superfície específica (m ² /g)	36,27	20,79	45,92
Volume específico de poros (cm ³ /g)	8,88 x 10 ⁻²	5,36 x 10 ⁻²	8,11 x 10 ⁻²

Fonte: Autor (2022).

É sabido que a área de superfície específica depende de vários fatores, como o tipo e a quantidade de minerais argilosos presentes, a capacidade de troca catiônica e o tamanho de partículas (JONG, 1999; KIMPE; LAVERDIERE; MARTEL, 1979; PETERSEN *et al.*, 1996).

Analisando-se os resultados das argilas estudadas, pode-se constatar que AV possui maior valor de área de superfície específica, seguida de AM e AC. Como esperado, para os argilominerais, quanto maior a fração argilosa e menor o diâmetro de partículas (Tabela 11 e Tabela 16), maior a área superficial específica.

Pela classificação de Hofmann (1989), que descreve uma relação de valores dos tamanhos de partículas e o ensaio de BET, classificou as argilas estudadas como cargas parcialmente ativas, característica de argilominerais que possuem materiais não argilosos (cargas inativas) presentes em sua composição.

Segundo Grohmann (1972), quanto maior a área de superfície específica, maior a reatividade de um material e, inclusive, maior adsorção de água nas superfícies das partículas argilosas. Assim, correlacionando-se os valores de capacidade de troca catiônica com a área de superfície específica e a dificuldade de eliminação de água por secagem, comparativamente com as argilas estudadas, o uso da AV nas formulações deve ser moderado. Além disso, o volume cumulativo de dessorção BJH dos poros é maior para as amostras AM ($8,88 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$) e AV ($8,11 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$) do que para a amostra AC ($5,36 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$).

De um modo geral, analisando-se o conjunto de resultados apresentados das três argilas estudadas, a argila AC parece reunir as melhores características para compor uma formulação de cerâmica vermelha estrutural para secagem rápida, seguida da argila AM e da argila AV.

6.2 COMPORTAMENTO DAS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS

Nesta etapa do trabalho apresenta-se os resultados relacionados ao comportamento das composições que foram desenvolvidas por meio do método de delineamento de misturas (simplex centroide), utilizando diferentes percentuais das argilas AM, AC e AV.

6.2.1 Caracterização das composições

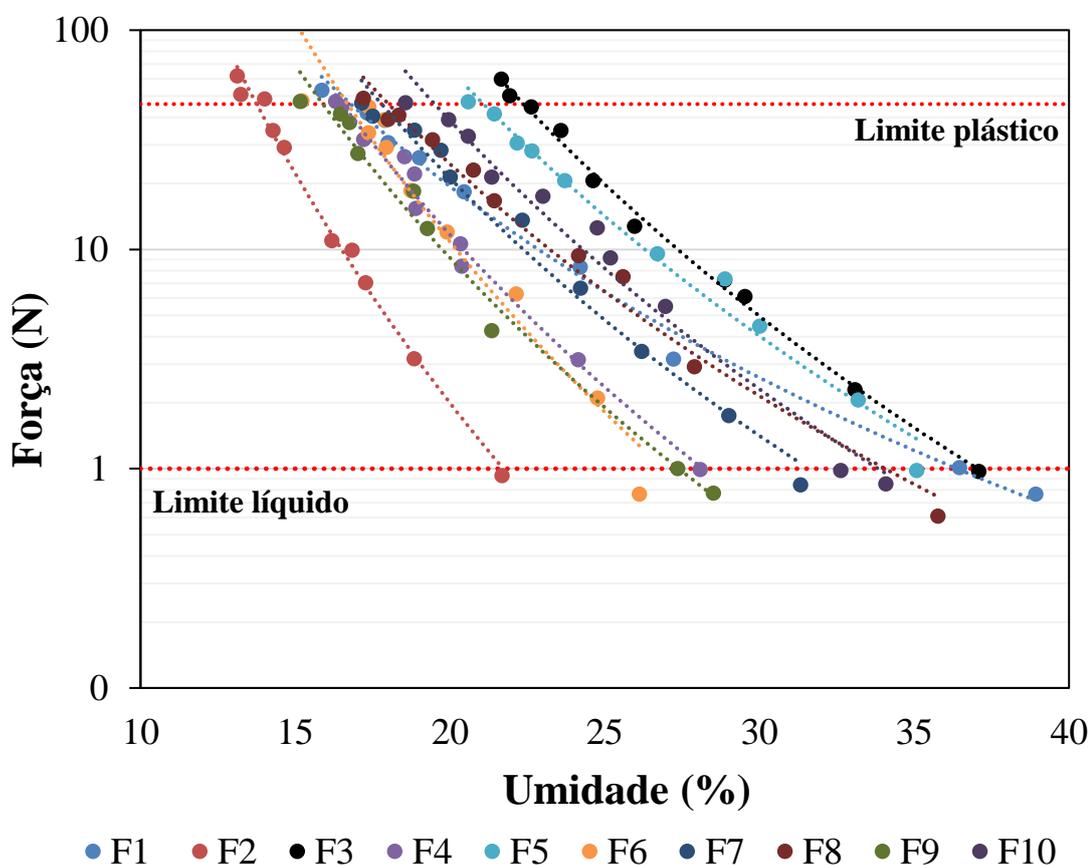
6.2.1.1 Plasticidade

Uma das propriedades essenciais na fabricação de cerâmica vermelha estrutural é a plasticidade, pois confere trabalhabilidade na extrusão (MODESTO; BERNARDIN, 2008). Os

resultados de plasticidade dos materiais determinados pela técnica de indentação são apresentados na Figura 35. O limite de liquidez (LL) e o limite de plasticidade (LP), assim como o índice de plasticidade (IP), de cada amostra foram calculados utilizando-se as equações obtidas das regressões e estão apresentados na Tabela 19, considerando que LL e LP são encontrados nas consistências de 1 e 46 N, respectivamente (DOMÉNECH, 1994).

Observa-se que o teor de água utilizado para F3 (Tabela 19) é bem maior que para as outras formulações, tanto para se alcançar LP como LL, pois F3 corresponde a 100% de AV. Estes resultados estão em concordância com os resultados de área superficial específica e CTC, pois quanto maior forem estes valores, maior a quantidade de água necessária para alcançar a plasticidade necessária para extrusão. O comportamento contrário se dá para a F2, que se refere a 100% de AC, que necessitou da menor quantidade de água para alcançar tanto LL como LP, e foi a argila que teve os menores valores de CTC (Tabela 17) e de área superficial específica (Tabela 18). Porém, AM apresentou o maior índice de plasticidade, já que possui a maior diferença entre o LL e LP, favorecendo seu uso em distintas umidades.

Figura 35 - Força (F) aplicada para indentação das formulações desenvolvidas em função do teor de água (U%).



Fonte: Autor (2021).

Tabela 19 - Equação de regressão e valores de limite plástico (LP), limite líquido (LL) e índice de plasticidade (IP).

Formulação	Equação	LP	LL	IP
F1	$F = 5,10^7 U^{-4,954}$	16,54	35,82	19,28
F2	$F = 2,10^{11} U^{-8,378}$	14,14	22,33	8,19
F3	$F = 8,10^{11} U^{-7,597}$	22,28	36,88	14,60
F4	$F = 3,10^{10} U^{-7,176}$	16,92	28,84	11,93
F5	$F = 6,10^{10} U^{-6,908}$	20,87	36,33	15,46
F6	$F = 3,10^{11} U^{-8,011}$	16,79	27,08	10,29
F7	$F = 1,10^{10} U^{-6,666}$	17,81	31,63	13,82
F8	$F = 2,10^9 U^{-6,012}$	18,64	35,24	16,60
F9	$F = 9,10^9 U^{-6,929}$	15,73	27,33	11,60
F10	$F = 4,10^{10} U^{-6,952}$	19,31	33,50	14,19

Fonte: Autor (2021).

Os resultados obtidos foram validados por análise estatística. A Tabela 20 mostra os resultados de índice de plasticidade e, com auxílio de análise de variância (ANOVA), foram traçados como superfície de resposta (Figura 36). A confiabilidade (ou probabilidade) considerada foi de 95%. Para a análise dessa propriedade, foi considerado o maior valor de F, maior significância, juntamente com o menor valor de p, maior confiabilidade (*p-value*).

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para o índice de plasticidade (IP).

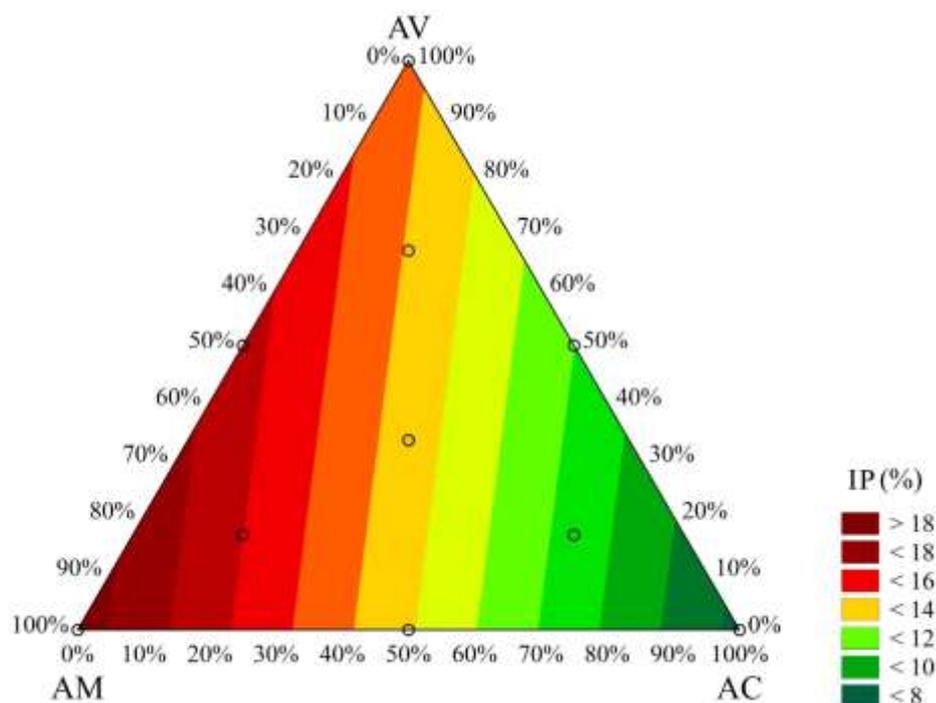
IP	F	p	R ²
Linear	39,03	0,00	0,92
Quadrático	0,38	0,77	0,94
Cúbica especial	10,13	0,05	0,99
Cúbica	0,21	0,84	0,99

Em que: F: F-valor; p: p-valor; R²: ajuste.

Fonte: Autor (2021).

Ao correlacionar os resultados apresentado pela superfície de resposta referente ao índice de plasticidade mostrados na Figura 36, com a classificação dos materiais em função do índice de plasticidade descritos na Tabela 8, conclui-se que apenas as formulações F1, F5 e F8 apresentam-se como altamente plásticas com $IP > 15\%$. Para estas formulações que são altamente plásticas, deve-se redobrar os cuidados no processo de secagem, pois uma secagem mais rápida pode provocar defeitos em função da rápida evaporação de água, muitas das vezes, provoca trincas e, em alguns casos lascamentos. As demais formulações estão classificadas como medianamente plásticas com $7 < IP < 15$, o que favorecem sua utilização para o processo de secagem rápida.

Figura 36 - Superfície de resposta do índice de plasticidade (IP).



Fonte: Autor (2021).

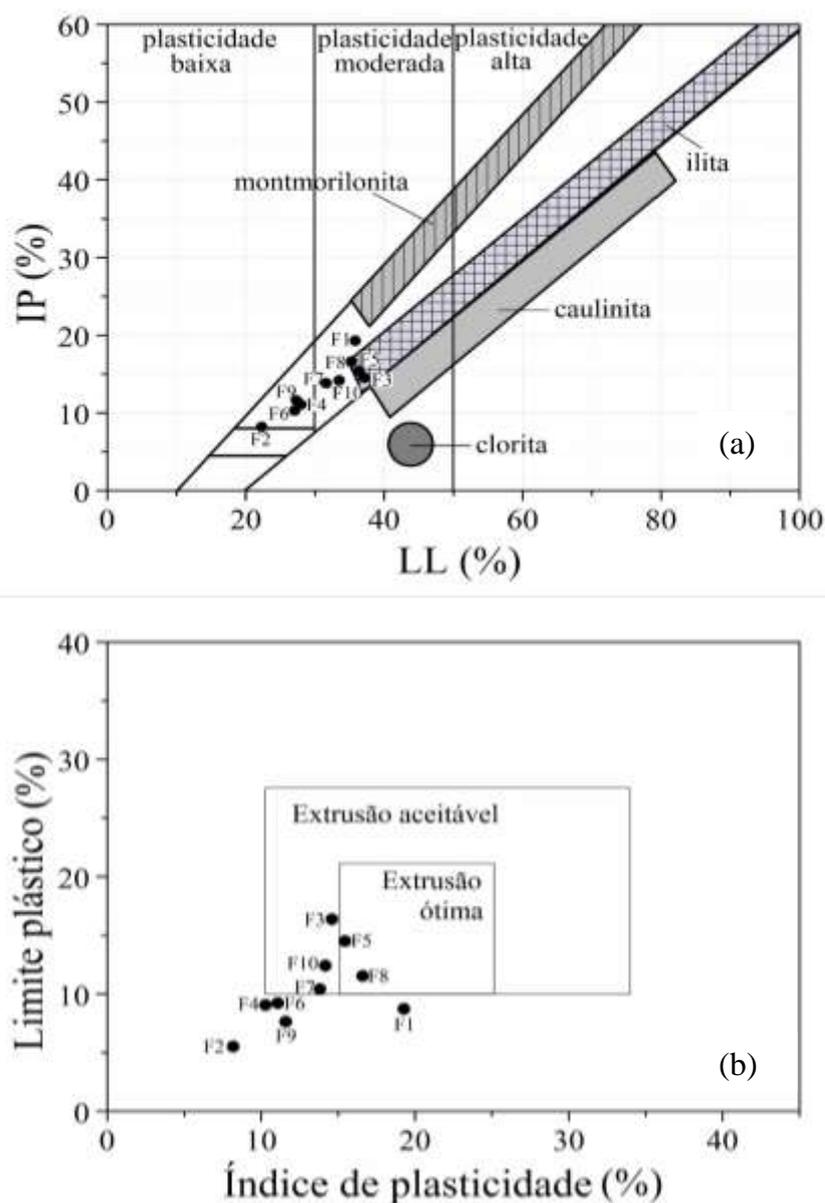
É possível observar que há uma tendência de aumento do IP à medida que AM é incorporada, seguido de AV e tendo AC como um redutor de plasticidade. A Equação 14 mostra a fórmula de ajuste para IP:

$$IP = 18.502 * AM + 7.720 * AV + 14.312 * AC \quad (\text{Equação 14})$$

A Figura 37(a) mostra o diagrama de Holtz e Kovacs (HOLTZ; KOVACS, 1981), isto é, IP em função de LL, das formulações estudadas. Esta figura indica que todas as formulações

estão dentro das classificações de baixa e moderada plasticidade, sabendo que F1, F2 e F3 são as argilas puras (AM, AC e AV, respectivamente). AM (F1) apresentou o maior valor de IP, isso pode ser explicado a partir da sua composição mineralógica, que apesar de ter uma fração de argila similar à AV (F3) (valores de 49,5 e 50,1%, respectivamente) e possuir uma quantidade maior de quartzo, não apresentou minerais de características de baixa plasticidade, como albita e ortoclásio (TORETTI *et al.*, 2012), e por apresentar o maior teor abaixo de 2 μm (Tabela 16).

Figura 37 - Classificação para extrusão das formulações estudadas: (a) no diagrama de Holtz e Kovacs e (b) fator de trabalhabilidade de extrusão.



Fonte: Autor (2021).

As formulações F3, F5 e F8 aparecem na área de argila ílítica do diagrama. Os baixos valores de IP de F2, F4, F6 e F9 estão relacionados ao alto teor de feldspato (albita) e da argila AC presente nas formulações, respectivamente, 100, 50, 50 e 66,6%.

Além do diagrama de Holtz e Kovacs, as propriedades plásticas das argilas estudadas são mostradas no gráfico de fator de trabalhabilidade de extrusão (CASAGRANDE, 1948) da Figura 37(b).

No geral, as formulações F5 e F8 apresentam-se com elevado potencial para extrusão. Já as formulações F3, F7 e F10 caracterizam-se por apresentar extrusão aceitável. O valor de IP é importante para determinar esta aplicabilidade.

Com base nos resultados apresentados, pode-se destacar as formulações F5 e F8 para o processo de extrusão na fabricação de cerâmica vermelha estrutural, seguidas de F7 e F10, assim como F3, porém esta corresponde a 100% de AV e não é recomendável trabalhar apenas com uma argila no processo produtivo, já que qualquer iniciativa de correção de defeitos que possam surgir no decorrer do processo devido a matéria-prima é dificultada.

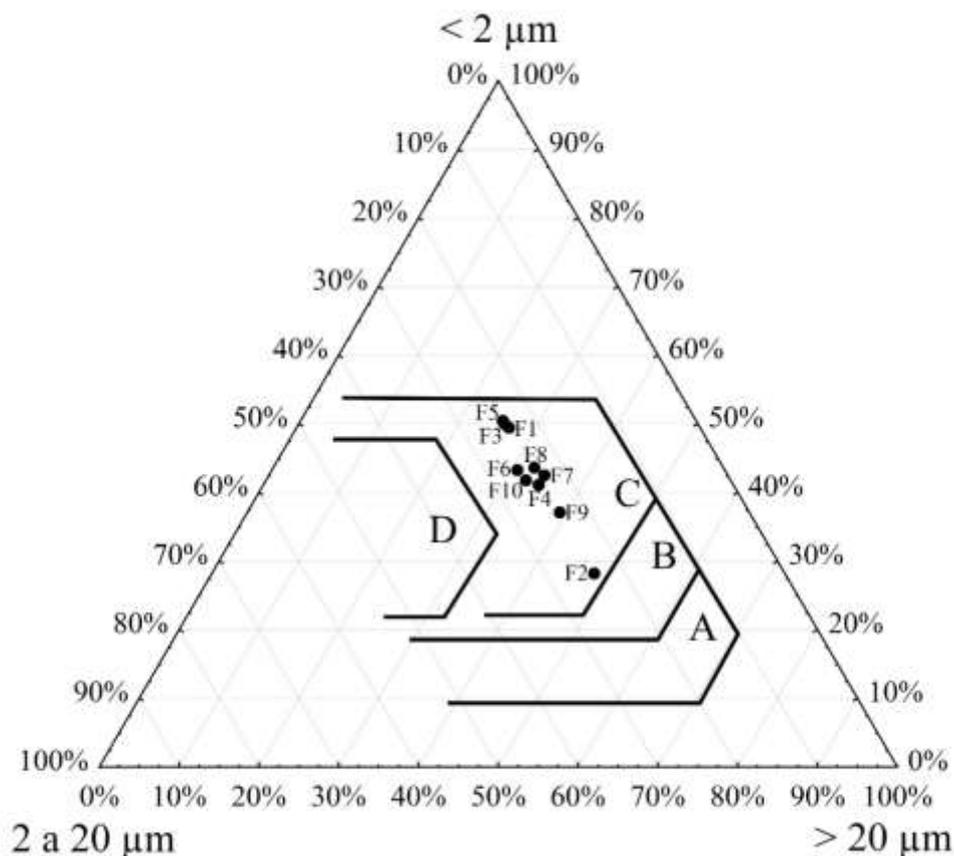
6.2.1.2 Granulometria

A Figura 38 mostra a adequação das formulações estudadas para a obtenção de produtos cerâmicos por meio do Diagrama de *Winkler* (WINKLER, 1954).

O diagrama de *Winkler* é uma ferramenta importante para o processamento de cerâmica vermelha estrutural, pois com base na granulometria das argilas, pode-se avaliar sua utilização para a fabricação de tipos específicos de produtos ou a necessidade de mistura com outras matérias-primas.

Como mencionado anteriormente, o vértice representado pela fração $< 2 \mu\text{m}$ está ligado aos argilominerais. Isto significa que as formulações que se localizam mais próximas deste vértice apresentam maior plasticidade. Esta maior plasticidade, por um lado, é vantajosa, pois resulta em peças com maior resistência mecânica e menor desgaste nas máquinas de preparação de massa e de produção. Por outro lado, uma maior plasticidade exige o uso de mais água, o que dificulta a etapa de secagem e resulta em maior gasto energético para a retirada de água de conformação e da água de constituição dos argilominerais na etapa de queima. Pode-se verificar que todas as formulações estudadas estão adequadas para o processo de fabricação de tijolos de alvenaria, bem como fabricação de telhas (SEMIZ, 2017; STRAZZERA; DONDI; MARSIGLI, 1997).

Figura 38 - Diagrama de *Winkler* das formulações estudadas. Os campos são definidos como: (A) tijolos maciços, (B) tijolos de vedação perfurados verticalmente, (C) telhas, blocos de alvenaria estrutural e pisos (D) cerâmicas especiais.



Fonte: Autor (2021).

A técnica de formulação de massas cerâmicas utilizando planejamento experimental de misturas (DoE) e análise de variância (ANOVA) a partir das argilas estudadas mostrou-se uma ferramenta adequada para a análise da viabilidade de utilização para o comportamento de plasticidade para o processo de conformação por extrusão. Através do fator de trabalhabilidade de extrusão foi possível definir e otimizar a quantidade de formulações que poderiam ser utilizadas para o processo de secagem rápida, pois atribui-se apenas as formulações que apresentaram condições ótimas e aceitáveis de extrusão. Selecionando-se apenas quatro principais formulações (F5, F7, F8 e F10), que pelo diagrama de *Winkler*, mostraram-se aptas para o processo de cerâmica vermelha estrutural.

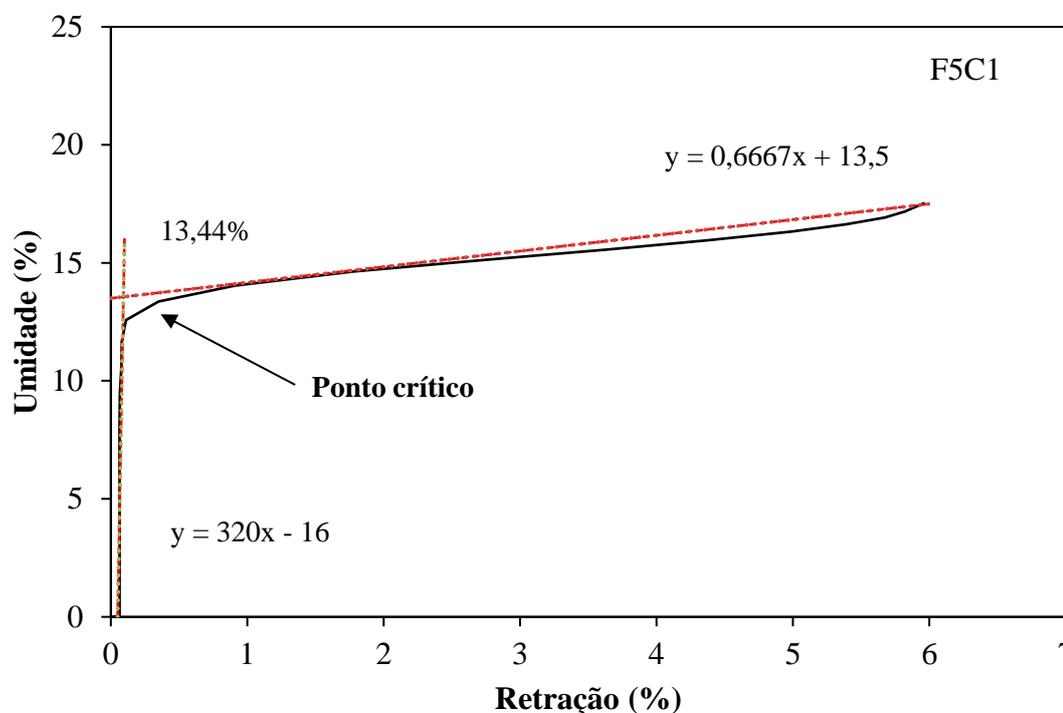
6.3 FENÔMENO DE SECAGEM

6.3.1 Curva de *Bigot* experimental

A Figura 39 ilustra a curva de *Bigot*, que foi obtida a partir dos resultados dos ensaios de Dilatometria óptica e Análise termogravimétrica para a F5 e ciclo 1. As demais curvas de *Bigot* são apresentadas no Anexo A.

Baseado nas informações apresentadas na Figura 39 e no Anexo A, é possível observar que todas as formulações tiveram uma pequena diferença de umidade inicial. Isso se deve ao corpo de prova ser muito sensível; por mais que todos os cuidados tenham sido tomados, é possível que tenha ocorrido alguma pequena alteração. Porém, em ambas formulações e ciclos, por ser uma secagem muito rápida, é possível observar na intercepção das linhas de tendência que todas apresentam um ponto crítico com valores altos de umidade, característico de uma secagem forçada, fazendo com que o escoamento de líquido para a superfície se interrompa rapidamente, aumentando assim o valor de umidade crítica (FACINCANI, 1993).

Figura 39 - Curva de *Bigot* da formulação F5 com ciclo 1 de secagem rápida.



Fonte: Autor (2022).

Quanto à retração das formulações, F5 foi a que mais retraiu (aproximadamente 6%), seguido de F7, F8 e F10, com aproximadamente 4,0; 3,7 e 3,2%, respectivamente. Em teoria, as formulações que possuem baixa retração de secagem são menos sensíveis aos processos térmicos de secagem. Neste caso, os resultados apresentados demonstram que as formulações F10, F8 e F7 são as mais apropriadas para o comportamento de secagem rápida.

Com base nas linhas de tendência definidas para cada formulação estudada, foi possível calcular os respectivos pontos críticos e, com os valores de umidade inicial e umidade do ponto crítico, calculou-se o fator de sensibilidade de secagem (k) de acordo com a equação 6 (Tabela 21).

Tabela 21 - Fator de sensibilidade de secagem (k).

Formulações	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
F5	0,30	0,12	0,12
F7	0,13	0,10	0,10
F8	0,07	0,06	0,07
F10	0,07	0,09	0,09

Fonte: Autor (2022).

Os valores de k encontrados estão bem abaixo da classificação apresentada na literatura (AUNGATICHART; WADA, 2009), que considera o valor de $k < 1,2$ para uma secagem levemente sensível. Segundo estes resultados, nenhuma das formulações apresenta sensibilidade de secagem, colocando-as aptas para a secagem rápida, porém comparando-as entre si, a F5 apresentou maior sensibilidade referente às demais formulações em todos os ciclos.

O modelo de determinação da curva de secagem rápida apresentado nesse trabalho é original, em especial a obtenção da curva de *Bigot* a partir dos resultados combinados de análise termogravimétrica e dilatométrica óptica, e será avaliado junto com os demais resultados subsequentemente.

6.3.2 Determinação da curva de secagem

As Figuras 40 a 43 ilustram as curvas de secagem para a perda de massa relacionada com a retração de secagem em função do tempo, que neste caso foi de 60 min e temperatura

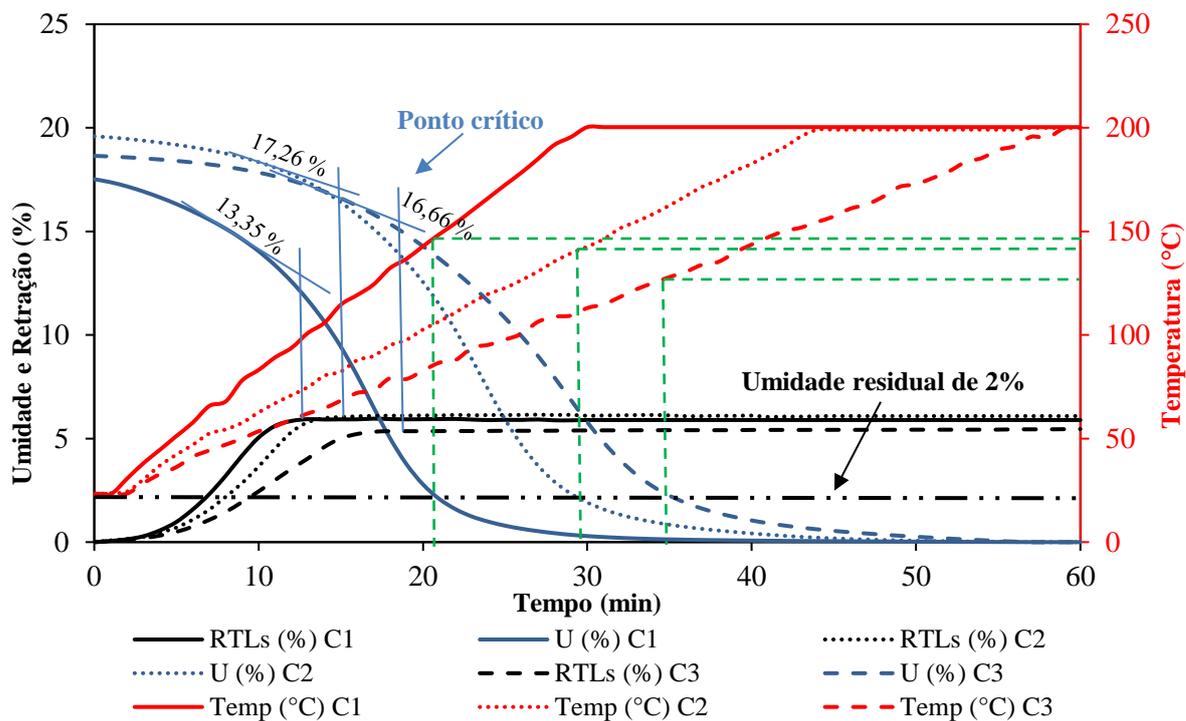
com três taxas de aquecimento (Taxa 1 - 5,83 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 30 min (ciclo 1); Taxa 2 - 3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min (ciclo 2); Taxa 3 - 2,91 °C/min até atingir 200 °C (ciclo 3)). Os números aqui apresentados, da mesma forma que no item 6.3.1, foram extraídos dos resultados dos ensaios de dilatométrica óptica e análise termogravimétrica.

Nestas figuras, é possível observar que para todas as formulações o ciclo 1 (C1) foi o mais intenso, seguido do ciclo 2 (C2) e ciclo 3 (C3). Para as formulações F5 e F10, nos primeiros 30 min a umidade já é menor que 2% (umidade residual normalmente utilizada nos secadores tradicionais brasileiros) para o ciclo 1; para F7 e F8 o tempo é um pouco menor, aproximadamente 20 min. Essa pequena diferença mostra que F7 e F8 têm maior facilidade de extração de água, pois para todos os outros ciclos elas mantiveram condição de secagem facilitada, ou seja, maior facilidade de extração de água e limite plástico mais baixo (Tabela 19), 17,81 e 18,64%, respectivamente, favorecendo uso em umidades mais baixas.

Quando avaliadas as três taxas de aquecimento para a secagem rápida, observa-se que à medida que o tempo de secagem total é reduzido, neste caso o ciclo 1, em que alcança o patamar de 200 °C em apenas 30 min, o ponto crítico é menor comparado às outras duas taxas de aquecimento. Esta condição se deve à taxa de evaporação superficial, que foi aumentada em um pequeno espaço de tempo, porém com energia térmica o suficiente para continuar secando o interior da peça. Porém, observa-se que para F8 o valor de ponto crítico é maior, o que pode estar relacionado à quantidade de água inicial. F5, F7 e F10, para o ciclo 1, iniciaram com quantidades de água menores que para os ciclos 2 e 3. Nessa etapa ocorrem variações sensíveis nas dimensões da peça, devido à evaporação da água coloidal (de amassamento) e que libera espaço para a aproximação das partículas. Observa-se que a retração de secagem cessou, ou seja, alcançou seu valor máximo antes mesmo de alcançar o valor de umidade crítica (primeira fase de secagem). Isso ocorreu por causa da evaporação excessiva de água nesse primeiro período, devido às elevadas taxas de aquecimento. Esta retração excessiva da peça favorece a formação de trincas, ou até mesmo a ruptura da peça (AUNGATICHART; WADA, 2009; FACINCANI, 1993; SCHERER, 1990).

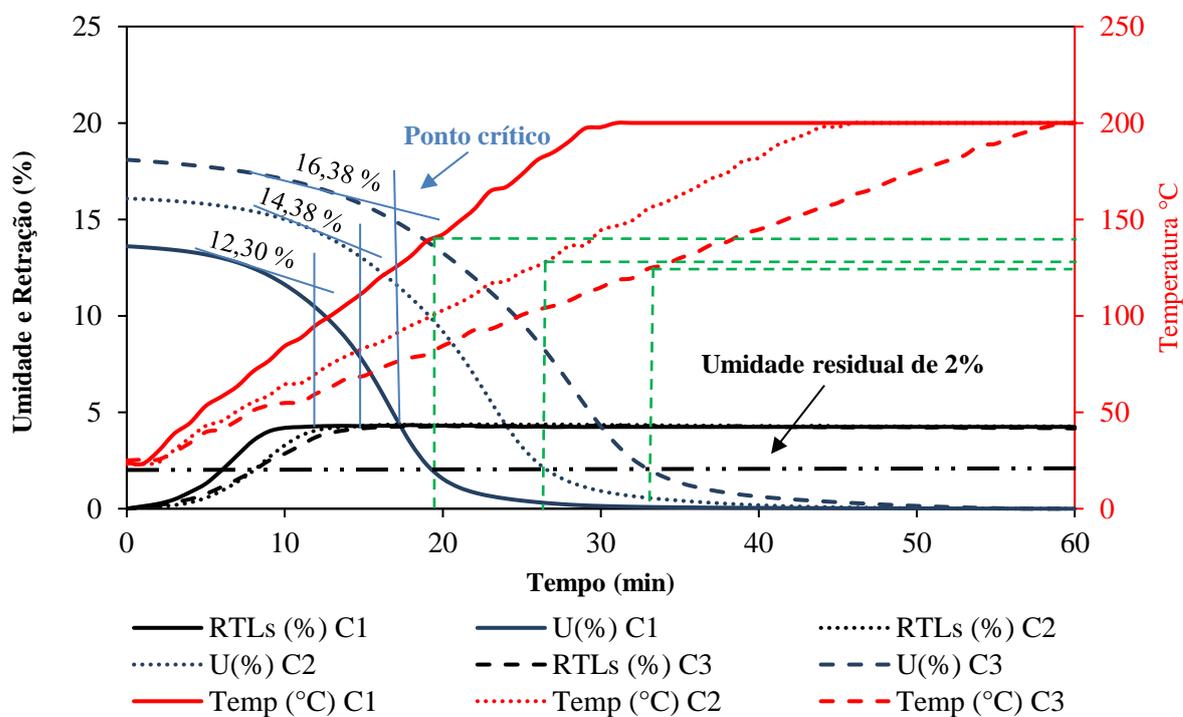
É notável que até o ponto crítico, para todas as formulações e taxas de aquecimento estudadas, a perda de água foi constante e rápida. Já, após o ponto crítico, observa-se uma perda de água significativa, que neste caso pode-se chamar de fase 2 e, posteriormente, ocorre uma pequena perda de água, com retração de secagem nula, que se define como fase 3.

Figura 40 - Curva de secagem da formulação F5.



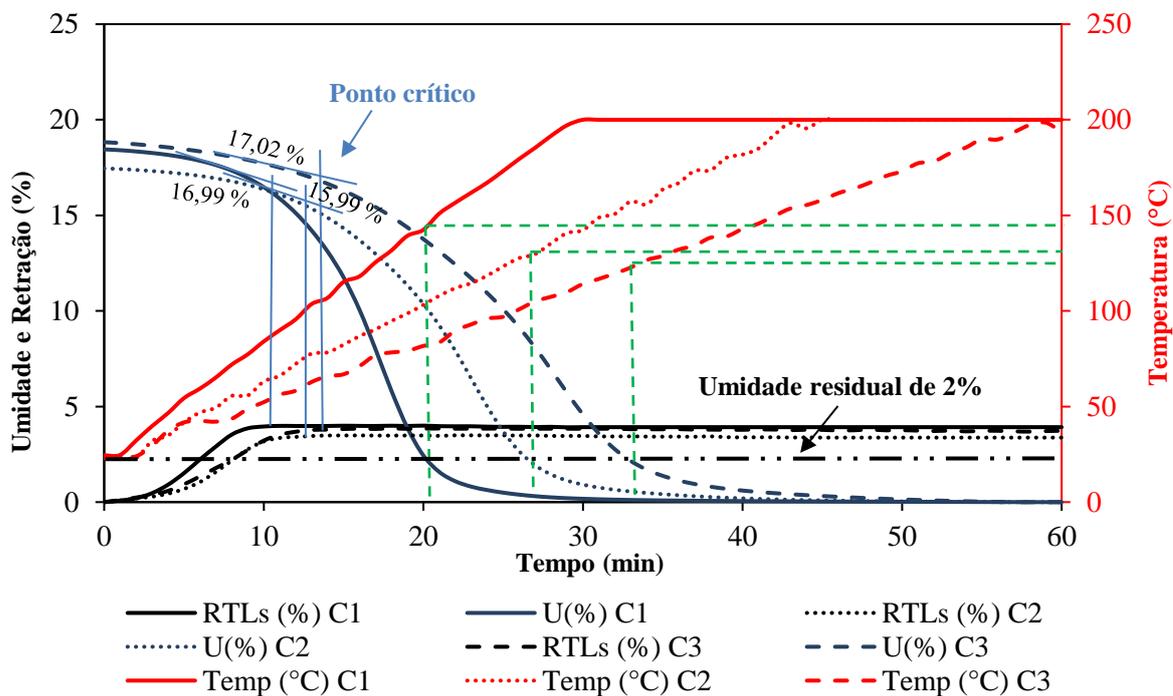
Fonte: Autor (2022).

Figura 41 - Curva de secagem da formulação F7.



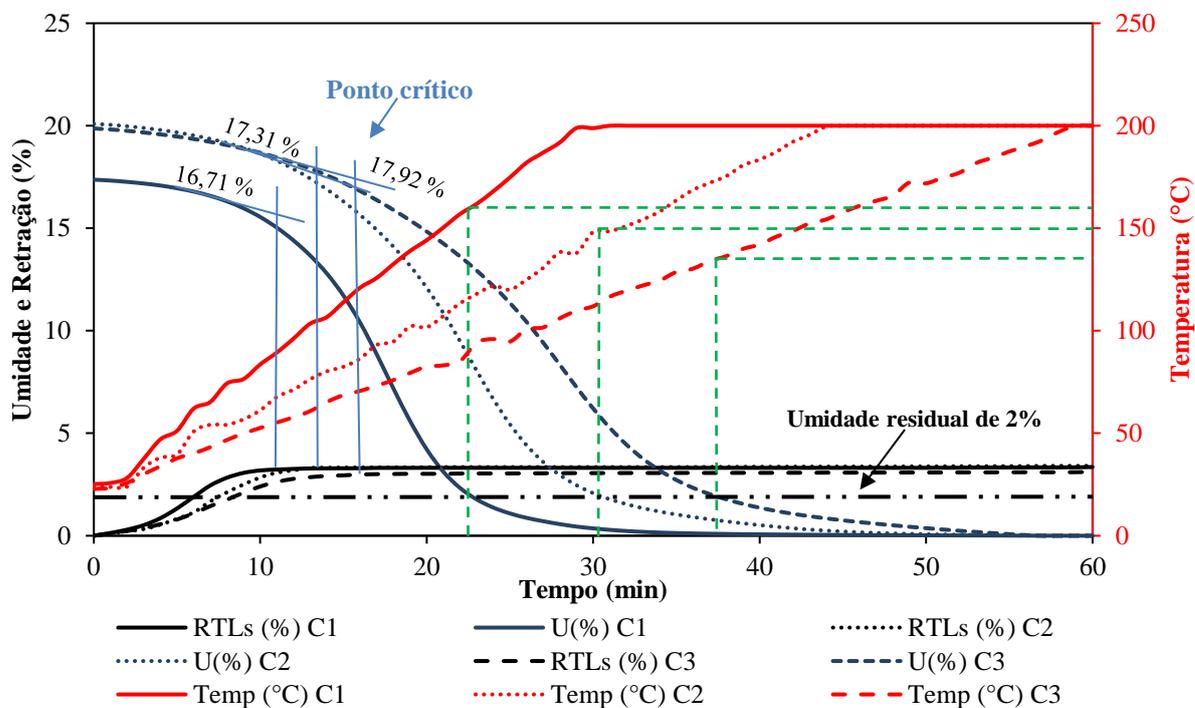
Fonte: Autor (2022).

Figura 42 - Curva de secagem da formulação F8.



Fonte: Autor (2022).

Figura 43 - Curva de secagem da formulação F10.



Fonte: Autor (2022).

Como nesta etapa do trabalho o objetivo é desenvolver uma curva de secagem apropriada, deve-se criar fases específicas para um bom comportamento de secagem, principalmente baseado nos resultados aqui mencionados e na interpretação de algumas literaturas (FACINCANI, 1993; OLIVEIRA, 2011; ZACCARON *et al.*, 2022), bem como em secadores industriais, que para uma secagem ideal a curva deve obedecer a alguns critérios: ter uma zona úmida (~40% do tempo) com umidade relativa média do ar de 90%; zona neutra (~30% do tempo), que concentra o período de transição da zona úmida para a zona seca com umidade relativa média do ar < 50%; e, por último, a zona seca (~30% do tempo) em que a umidade relativa média do ar passa dos 50% para menos de 2% e os valores de temperatura se tornam constantes.

Baseado neste contexto e aplicando-o para os ensaios realizados, foi possível criar a Tabela 22, em que a zona úmida representa a perda de massa e retração de secagem até os 24 min (40% do tempo do ciclo), zona neutra dos 24 aos 42 min e a zona seca dos 42 aos 60 min.

Tabela 22 - Redução da umidade e retração de secagem dentro das diferentes zonas de secagem (úmida, neutra e seca).

Formulação	Redução da umidade (%)			Retração de secagem (%)		
	Zona			Zona		
	úmida	neutra	seca	úmida	neutra	seca
F5C1	16,29	0,92	0,06	5,92	0,02	0,00
F5C2	10,79	6,96	0,30	6,12	0,08	0,02
F5C3	6,30	10,70	0,78	5,36	0,05	0,04
F7C1	12,95	0,48	0,03	4,26	0,02	0,00
F7C2	10,46	4,18	0,12	4,36	0,07	0,04
F7C3	6,84	9,92	0,48	4,27	0,03	0,08
F8C1	17,64	0,58	0,05	3,97	0,05	0,00
F8C2	10,99	4,84	0,14	3,49	0,10	0,02
F8C3	7,12	10,41	0,46	3,84	0,04	0,06
F10C1	15,60	1,31	0,05	3,33	0,02	0,00
F10C2	12,04	6,23	0,36	3,37	0,01	0,02
F10C3	6,93	10,98	1,04	3,06	0,00	0,02

Fonte: Autor (2022).

A partir da Tabela 22, pode-se entender de uma forma mais clara o comportamento ocorrido em cada uma das formulações e seus determinados ciclos. Todas as formulações tiveram um comportamento parecido em seus ciclos de secagem, porém com valores diferentes. O ciclo 1 foi muito severo e praticamente todas as formulações eliminaram toda a água na primeira zona; o ciclo 2 teve redução mais homogênea e decrescente, tanto na umidade como na retração de secagem.

Já no ciclo 3, a redução de água foi maior na zona neutra, não que isso seja algo que possa descartar a possibilidade de utilização deste ciclo na etapa posterior, até porque esse é um novo método de avaliação e depende de outros fatores para a tomada de decisão sobre qual ciclo a ser empregado, como a qualidade das peças após o ensaio.

Um outro fator que foi evidenciado e que será de suma importância na definição do ciclo de secagem a ser empregado se refere à temperatura utilizada. Nas Figuras 40 a 43, observa-se pelas linhas verdes que, para a umidade residual necessária de 2%, nenhum dos ciclos necessitaria ultrapassar a temperatura máxima de 160 °C, ou seja, essa seria a temperatura máxima de trabalho. Deixando evidenciado que estes valores são para as formulações estudadas.

Em todo e qualquer processo produtivo existe a busca constante pela otimização e, assim, redução de tempo de secagem e de energia, isto é, de economia, são os fatores que mais pesam. E para o processo de secagem rápida, o próprio nome já é uma referência do que se busca, ter um ciclo reduzido e eficiente é a melhor opção.

Alinhado a todo o contexto apresentado, ao método de ensaio desenvolvido e ao fato de não existir um padrão definido para o desenvolvimento de uma curva de secagem rápida pelos métodos disponíveis, o ciclo 1 seria o mais ideal, pois foi o mais eficiente em todos os sentidos; o ciclo 2 não seria diferente, principalmente porque apresentou redução de umidade com valores bem distribuídos nas duas primeiras zonas. O ciclo 3 foi o que apresentou menor taxa de redução da umidade e o único que apresentou a maior perda de massa na zona neutra.

Por ser um método original e atualmente não existir um procedimento adequado para definir a curva de secagem para um ciclo rápido, é necessário realizar e respeitar todos os itens metodológicos proposto neste trabalho. Sendo assim, para determinar a curva de secagem ideal, é necessário avaliar eventuais defeitos (trincas) nos corpos de prova antes de tomar qualquer decisão. Baseado nisso, será apresentado no próximo item o resultado da avaliação das superfícies das peças por meio da microscopia óptica, que será decisivo para a escolha da curva de secagem rápida mais apropriada.

6.3.2.1 Microscopia óptica

A Figura 44 mostra as imagens feitas por microscopia óptica dos corpos de prova secos.

A superfície analisada são as superfícies de todos os lados dos corpos de provas submetidos ao ensaio de dilatométrica óptica. As imagens identificadas como a, b, c e d em cada figura representam as formulações F5 para os ciclos 1, 2 e 3, F7 para os ciclos 1, 2 e 3, F8 para os ciclos 1, 2, e 3 e F10 para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente.

Na Figura 44(a), observa-se um lascamento na amostra do ciclo 1. Isso se deve ao fato de que quando colocado um produto com determinada umidade residual em um ambiente com temperaturas superiores a 100 °C, a água no interior da estrutura porosa deve apenas aquecer a ponto de diminuir sua viscosidade e ter maior facilidade para se deslocar para a superfície do material por capilaridade (SCHERER, 1990). Quando a temperatura é muito superior, a pressão de vapor da água aumenta a ponto de ocorrer mudança de estado (líquido para vapor), aumentando seu volume e dificultando sua passagem pelos capilares; assim, as forças de pressão ocorridas no interior da peça fazem explodir, literalmente, parte das paredes do produto (FACINCANI, 1993).

Nas Figuras 44b, c e d, identificadas como ciclo 1, pode-se perceber que fissuras apareceram em todos os corpos de prova, que são provenientes da elevada taxa de aquecimento (5,83 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 30 min), ou seja, quanto maior o gradiente de temperatura, maiores são as diferenças de retração na peça e quando essas diferenças superam os valores de força de coesão, comumente provocam as fissuras apresentadas nas imagens da Figura 44 (ABAJO, 2000; BROSNAN; ROBINSON, 2003).

A partir dos resultados das imagens de microscopia óptica, é possível afirmar que o ciclo 1 apresentou defeitos de processo devido a sua elevada taxa de aquecimento na secagem, descartando-o das etapas posteriores deste trabalho. Porém, os outros ciclos não apresentaram defeitos visíveis e que prejudicassem a qualidade do material. Vale salientar que as peças avaliadas são de tamanho pequeno (5 mm x 5 mm x 15 mm) e foi visível a aparição de defeitos apenas nos corpos de prova do ciclo 1; nos ciclos 2 e 3 não foi constatado nenhum defeito.

Assim, foi possível determinar as formulações e condições de secagem mais apropriadas para etapa seguinte do trabalho, pois o intuito é encontrar uma curva de secagem com menor tempo que proporcione a melhor eficiência; desta forma, como foi descartada as condições de secagem do ciclo 1 e, a partir dos dados apresentados (Figuras 40 a 43; Tabela 22), a curva de secagem denominada de ciclo 2 parece ser a mais eficiente. Assim, descarta-se a possibilidade de utilização da curva de secagem do ciclo 3.

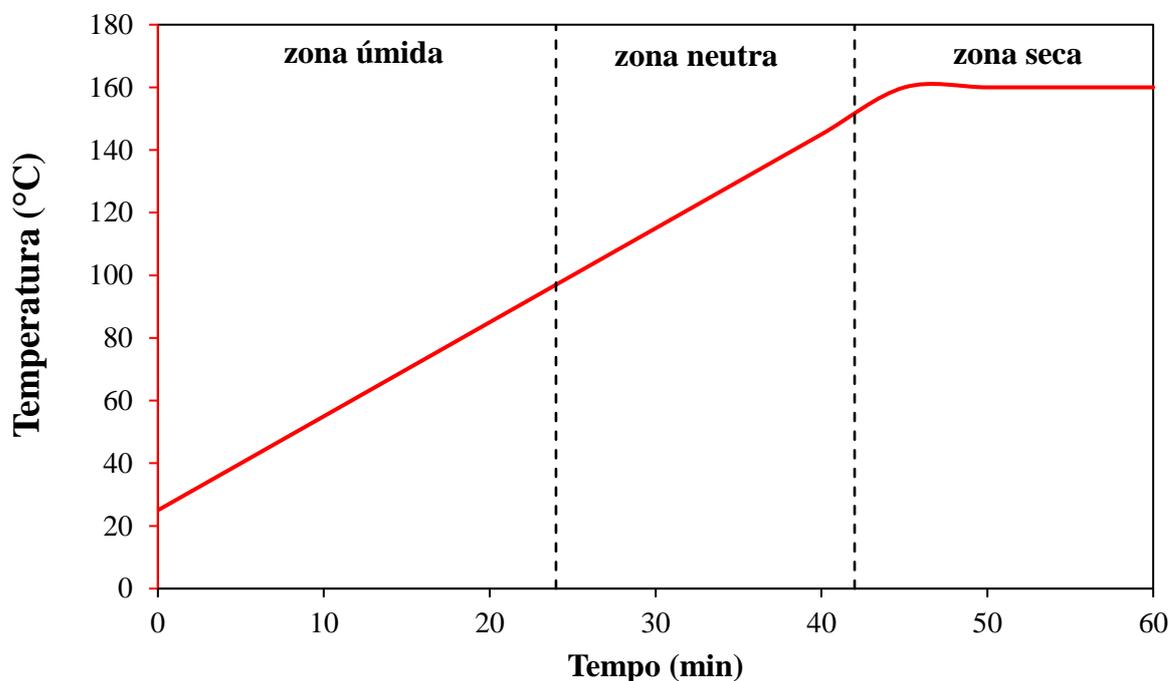
Desta forma, a partir dos resultados dos ensaios, pela confirmação de defeitos visuais pela microscopia óptica e os dados extraídos da literatura quanto às zonas de secagem (FACINCANI, 1993; OLIVEIRA, 2011; ZACCARON *et al.*, 2022), desenvolveu-se uma curva de secagem rápida com suas zonas de secagem, taxa de aquecimento, temperatura e patamar, que está representada graficamente na Figura 45 e que foi utilizada nas etapas posteriores.

Figura 44 - Micrografias referentes as formulações F5, F7, F8 e F10, com seus respectivos ciclos de secagem: C1 - 5,83 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 30 min; C2 - 3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min; C3 - 2,91 °C/min até atingir 200 °C.



Fonte: Autor (2022).

Figura 45 - Representação gráfica da curva de secagem rápida desenvolvida para o trabalho com a Taxa 2 - 3,89 °C/min até atingir 200 °C e patamar de 15 min.



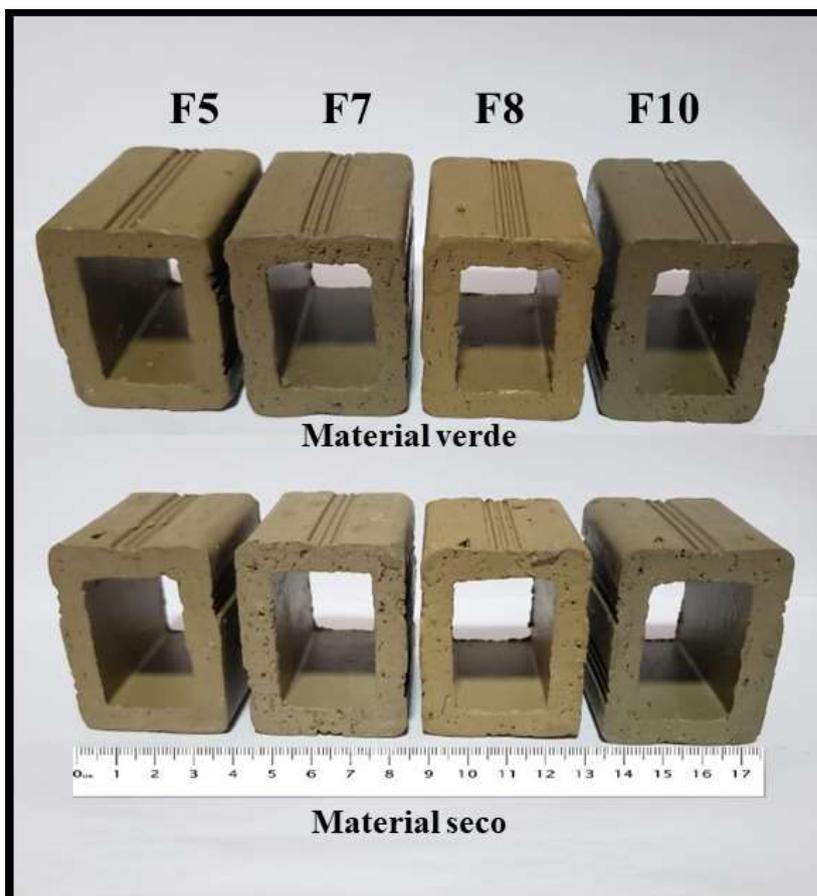
Fonte: Autor (2022).

6.3.3 Caracterizações tecnológicas pós-secagem

A Figura 46 mostra os corpos de prova das formulações antes e após a secagem com ciclo rápido, baseado nos resultados de dilatometria ótica e termogravimétrica e em secadores industriais, obedecendo-se aos critérios de zona úmida (~40% do tempo) com umidade média do ar de 85 a 95% e velocidade constante de aproximadamente 1,8 m/s. A zona neutra (~30% do tempo) concentra o período de transição da zona úmida para a zona seca, em que a umidade média do ar passa dos 70% para menos de 2%. A temperatura também aumenta gradativamente, alcançando aproximadamente 160 °C, valores que se tornam constantes na zona seca (~30% do tempo).

A Figura 47 ilustra as curvas de secagem para a perda de massa relacionada com a retração de secagem em função do tempo, que neste caso foi de 60 min para o ciclo de secagem no secador rápido e mais 24 h em estufa a 110 ± 10 °C. Os valores apresentados foram coletados conforme metodologia apresentada no item 5.2.2.2.1.

Figura 46 - Corpos de prova das formulações antes (a) e após secagem (b) com ciclo rápido.



Fonte: Autor (2022).

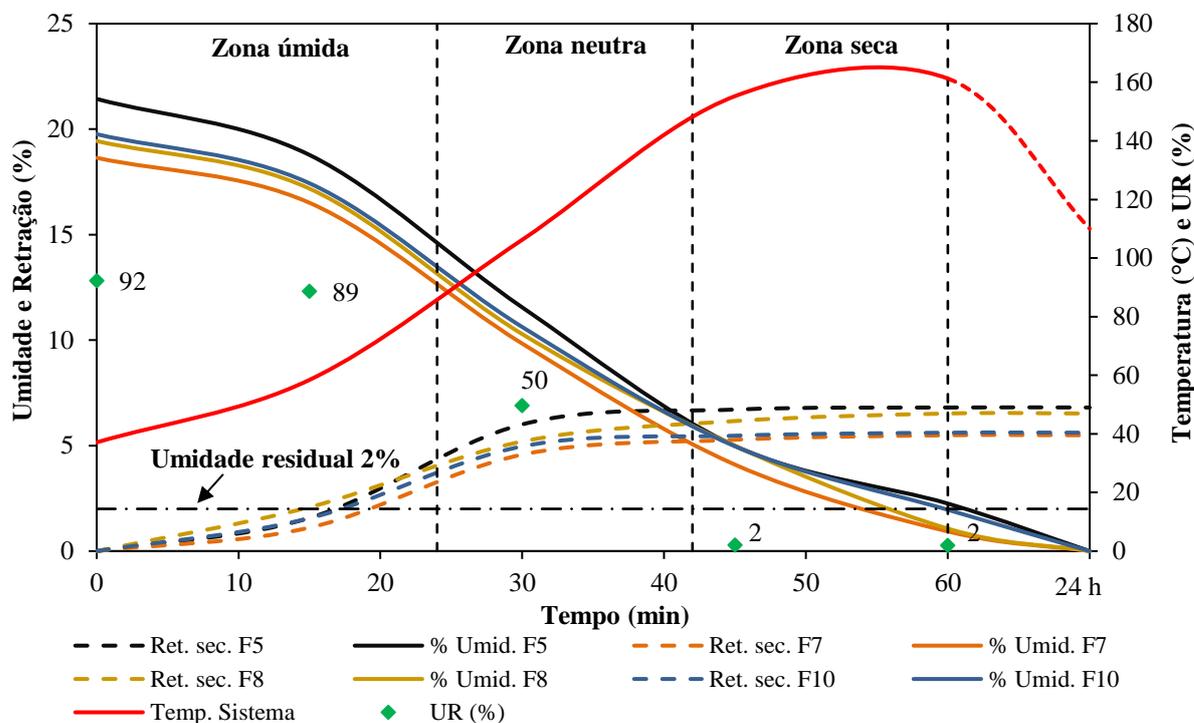
É sabido que a principal função da secagem é a retirada de umidade do corpo cerâmico, que deve ser executada de maneira bastante controlada, pois no processo de secagem tradicional de 15 a 36 h (em alguns casos), a secagem é mais lenta, o que facilita o seu controle (ZACCARON; NANDI; BERNARDIN, 2021).

Por meio da Figura 47, observam-se as umidades iniciais de cada formulação, ou seja, a umidade que as formulações estavam em equilíbrio; todas estão entre os valores de LP e LL (Tabela 19), porém mais próximos ao LP para que seja possível uma extrusão com menor quantidade de água. A F7 foi a que apresentou menor teor de água de conformação, 18,63%, seguida da F8 com 19,43% e F10 com 19,76%; a F5 foi a que apresentou o maior valor, 21,43%, que comparada a F7 teve uma diferença de 2,8%, que depende das características mineralógicas e de origem de cada matéria-prima que compõe a formulação (BARBA, 2002).

Na zona úmida, que corresponde a 24 min do tempo, a temperatura está aproximadamente a 82 °C e observa-se uma perda de massa entre 5,5 e 7%, que corresponde à redução da umidade; na zona neutra, a temperatura finaliza em 150 °C com tempo de 42 min. Nessa zona, a redução de umidade varia entre 6,5 e 9%; já no final da última zona (zona seca),

aos 60 min, a temperatura está a 160 °C e a redução de umidade neste período está entre 3 e 5%. A Tabela 23 apresenta estes valores para cada formulação.

Figura 47 - Umidade e retração de secagem em função do tempo para as formulações estudadas, sob secagem de ciclo rápido.



Fonte: Autor (2022).

A F7 foi a que teve a menor umidade de conformação e a menor umidade residual no tempo de 60 min; o contrário se deu para a F5 em ambas as situações.

A linha tracejada no valor de 2% de umidade se trata da umidade residual adotada normalmente como referência no processo produtivo (este valor pode ser ajustado dependendo do tipo de sistema de queima) e é possível perceber que a F5 foi a única formulação que não alcançou este valor, pois sua umidade residual aos 60 min estava em 2,25%. A F7 foi a que apresentou melhor resultado, alcançando o valor de umidade residual em aproximadamente 52 min. Esse resultado é importante, pois quanto menor for o tempo para alcançar esta umidade, mais eficiente se torna a secagem. Neste caso, a formulação F7 seria a mais eficiente e a F5 a menos eficiente, porém outros requisitos devem ser avaliados como retração, trincas visuais e resistência mecânica.

A retração de secagem está representada no gráfico da Figura 47 pelas linhas tracejadas. A Tabela 24 mostra a evolução do comportamento da retração de secagem ao final de todas as zonas de secagem observadas no estudo.

Tabela 23 - Redução de umidade ao final de cada uma das zonas de secagem.

Formulação	Zona (% de umidade)		
	úmida	neutra	seca
F5	6,78	8,65	3,80
F7	5,93	6,80	5,00
F8	6,23	7,20	4,90
F10	6,26	8,40	3,20

Fonte: Autor (2022).

Tabela 24 - Retração de secagem ao final de cada uma das zonas de secagem.

Formulação	Zona (% de retração)		
	úmida	neutra	seca
F5	4,30	2,40	0,10
F7	3,20	2,05	0,23
F8	4,00	2,05	0,47
F10	3,65	1,80	0,16

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que no período da zona úmida foi que ocorreu a maior retração, para todas as formulações. F5 foi a que mais retraiu nesse período (4,3%) seguida da F8, F10 e F7 com os respectivos valores de 4, 3,65 e 3,2%. Os valores de retração de secagem de F5 e F8 foram muito próximos em todas as zonas, apesar de F5 ter iniciado com maior umidade; isso se deve às características composicionais de cada formulação.

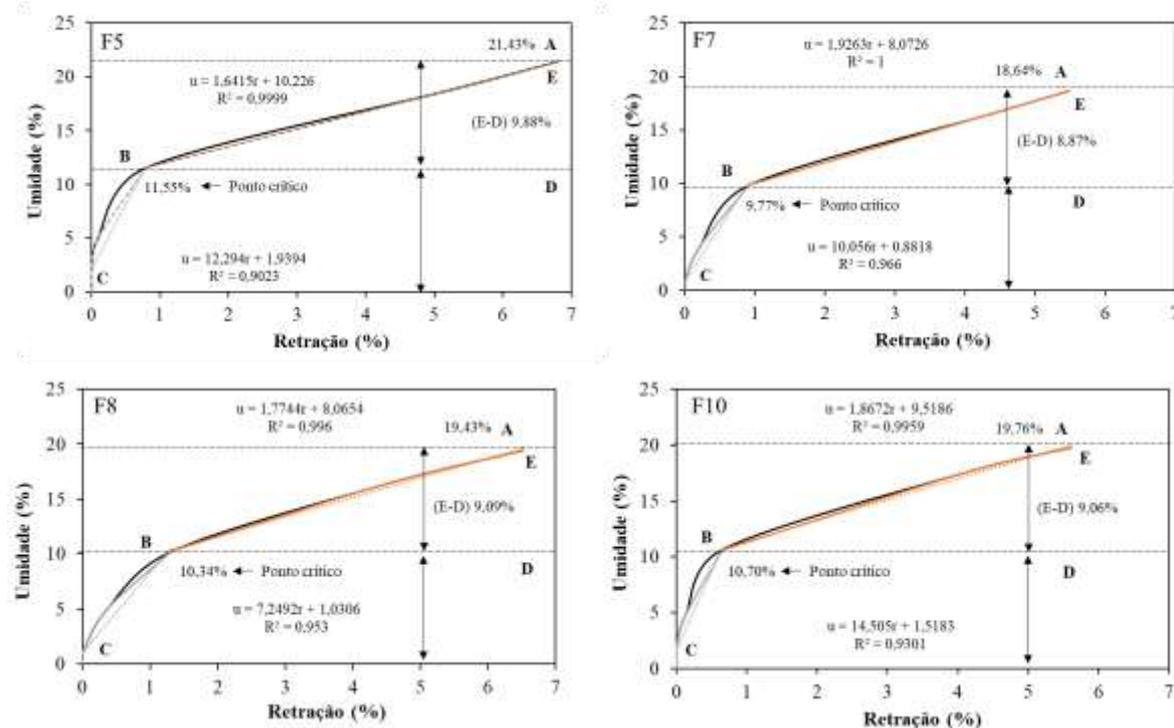
Ainda em relação à Figura 47, é possível observar a evolução do comportamento da umidade relativa (UR) do ar que, na zona úmida esteve acima dos 85%, na zona neutra esteve entre 40 e 70% e na zona seca esteve abaixo dos 10%, conforme indicado na literatura (BROSNAN; ROBINSON, 2003; FACINCANI, 1993; OLIVEIRA, 2011).

Pelos resultados apresentados nesta etapa, a formulação F7 mostrou os melhores resultados de secagem rápida em relação às demais, porém é necessário a avaliação de alguns pontos para a concretização desse resultado, como uma avaliação mais efetiva de sua umidade inicial de extrusão, pois diferente das outras formulações a F7 apresentou o menor teor (18,64%), se comparada com a F5, existe uma diferença de 2,8%, já que F5 teve o valor maior (21,43%).

6.3.3.1 Curva de Bigot

A Figura 48 mostra as curvas de *Bigot* das formulações secas no secador rápido de laboratório (Natreb, modelo STL) com ciclo de 60 min, tendo como eixo das abscissas a retração de secagem e o eixo das ordenadas, o teor de água de conformação.

Figura 48 - Curvas de *Bigot* das formulações F5, F7, F8 e F10.



Fonte: Autor (2022).

É possível observar no ponto A que F5 apresenta o valor de 21,43%, seguido de 18,64% para F7, 19,43% para F8 e 19,76% para F10. Para qualquer processo que necessite o acréscimo de água, para sua conformação, e que após esse processo necessite-se retirar a água inserida, busca-se trabalhar sempre com a menor quantidade de água possível, sabendo que este é um custo elevado para retirar depois no processo de secagem (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Avaliando as formulações estudadas, F7 apresentou menor valor, F8 e F10 ficaram com umidades muito próximas e F5 necessitou de maior quantidade de água. F7, no que se refere à umidade de conformação, estaria em uma condição mais apropriada para uma secagem mais eficiente.

Na curva de *Bigot* apresentada para cada formulação, os pontos A – B representam a primeira fase de secagem, em que a diminuição de volume é proporcional à água eliminada e a

velocidade de secagem é constante (OUMMADI *et al.*, 2019; VASIĆ; GRBAVČIĆ; RADOJEVIĆ, 2014).

Scherer (1990) destaca que esta primeira etapa de secagem é chamada de período de taxa constante. A água eliminada nesta etapa é chamada de água de conformação ou intersticial (BROSNAN; ROBINSON, 2003; FACINCANI, 1993; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003) e é possível identificar o seu conteúdo por meio das linhas que cruzam os pontos E – D; desta forma, o valor de 9,88% foi encontrado para F5, 8,87% para F7, 9,09% para F8 e 9,06% para F10, que comparados entre si ficaram muito próximos, não sendo possível se identificar uma diferença relevante. Porém em perda relativa de umidade nesse primeiro período, F7 foi a formulação que teve a maior facilidade de eliminação de água, correspondendo a 47,58%, seguido da F8, F5 e F10, com os valores de 46,78, 46,10 e 45,85%, respectivamente.

A partir disso, é possível se determinar o teor de água intersticial; a linha B – C representa esta segunda fase e por meio dos pontos D – C, pode-se calcular o teor de água intersticial. É importante ressaltar que, nesta etapa, ocorre o desaparecimento do filme de água na superfície da peça, alterando sua cor, bem como é nesse período que a quantidade de água que se desloca para a superfície por capilaridade e difusão é cada vez menor, em consequência da formação de vazios no interior da peça, até que a água intersticial proveniente dos capilares, que não produzem retração, vai se tornando predominante (OUMMADI *et al.*, 2020; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003).

Nas formulações estudadas, observa-se que F5 teve o valor de umidade crítica (ponto crítico) maior (11,55%), seguido de F10 (10,70%), F8 (10,34%) e F7 (9,77%). Vasic, Pezo e Radojevic (2020) afirmaram que a umidade no ponto crítico coincide com a quantidade de água ligada eletrostaticamente às partículas argilosas; por isso, à medida que se aumenta a concentração de materiais argilosos, ou seja, mais rica e pura for a argila, mais alta será a umidade correspondente ao ponto crítico. Outro fator observado pelo autor trata-se da natureza das argilas. A montmorilonita tem capacidade de fixação de água maior em sua superfície que a caulinita, por exemplo. Neste contexto, a umidade ligada às partículas argilosas é eliminada mais lentamente que a água livre que se encontra nos capilares, por isso quanto mais montmorilonita mais elevada é a umidade do ponto crítico, mais longo será o ciclo de secagem.

Facincani (1993) afirmou que o ponto crítico constitui uma indicação muito valiosa sobre a granulometria da argila ou composição da massa. As partículas mais grosseiras são as que primeiro entram em contato umas com as outras, deixando entre elas espaços vazios que podem ou não ser ocupados por outras de menor tamanho. Desta forma, uma argila porosa indica um predomínio de partículas grossas e uma quantidade baixa de partículas de tamanhos

intermediários, que preenchem os espaços vazios. Neste contexto, F5 apresenta um ponto crítico de 11,55% comparado a F7 com 9,77%; assim, F5 tende a ter partículas mais grosseiras e maior porosidade, facilitando assim sua secagem.

Estas duas afirmações apresentam algumas diferenças que devem ser analisadas de uma forma mais crítica, pois pode colocar em risco todo um estudo, pois ambas as afirmações estão corretas, porém por si só não são o suficiente para determinar algo conclusivo. Desta forma, adicionou-se nessa parte do trabalho a realização do ensaio de resíduo bruto e granulometria das formulações que estão sendo estudadas, bem como o desenvolvimento de uma tabela referente aos materiais argilosos e fração mineralógica por meio do cálculo de média ponderada a partir dos resultados da Tabela 11, no intuito de se identificar quais as afirmações apresentadas na literatura se identificam melhor com as formulações estudadas e têm maior relevância para o estudo.

A Tabela 25 apresenta o resultado referente ao cálculo de média ponderada para a fração argilosa, composição mineralógica e total de material inerte para as formulações estudadas na etapa de secagem. Observa-se que os resultados vêm ao encontro do que foi apresentado por Vasic, Pezo e Radojevic (2020), que resumidamente destacaram que quanto maior for a fração argilosa, mais alta será a umidade correspondente ao ponto crítico.

Os resultados ficaram bem visíveis em relação à F5 com 49,8% de fração argilosa, contendo o maior ponto crítico (11,55%), e F7 com 42,6% de fração argilosa e menor ponto crítico (9,77%). Entretanto, F8 e F10, que tiveram os valores de ponto crítico muito próximos (10,34 e 10,70%, respectivamente), tiveram fração argilosa similar de 46 e 46,3%, respectivamente.

Tabela 25 - Resultado do cálculo de média ponderada da fração argilosa, composição mineralógica e total de inertes para as formulações estudadas com base na Tabela 11.

Formulações	Teor das matérias-primas (% em massa)			Fração argilosa ($\leq 2 \mu\text{m}$, %)	Composição mineralógica (% em massa)								Total de inertes (% em massa) (Q; A; O)
	AM	AC	AV		Q	M	C	CH	K	MT	A	O	
F5	50	0	50	49,8	20,0	54,5	0,0	0,0	17,0	0,5	4,0	4,0	28,0
F7	33,3	33,3	33,3	42,6	24,3	47,0	0,7	4,0	11,3	0,3	9,7	2,7	36,7
F8	66,6	16,7	16,7	46,0	30,2	38,5	0,3	2,0	22,6	0,2	4,8	1,3	36,3
F10	16,7	16,7	66,6	46,3	14,2	63,0	0,3	2,0	5,7	0,7	8,8	5,3	28,4

Q: Quartzo; M: Muscovita; C: Calcita; CH: Clorita; K: Caulinita; MT: Montmorilonita; A: Albita; O: Ortoclasio

Fonte: Autor (2022).

A quantidade total de inertes (quartzo, albita e ortoclásio) para F5 e F10 ficaram muito próximas (28 e 28,4%, respectivamente), já F7 e F8 apresentaram 36,6 e 36,3%, respectivamente. Quanto mais materiais não plásticos (inertes) forem encontrados nas formulações, menor será sua sensibilidade à secagem; o inverso torna a curva de *Bigot* mais longa (AUNGATICHART; WADA, 2009).

A capacidade de absorção de água depende fortemente do teor de argilomineral 2:1 (duas folhas tetraédrica – uma folha octaédrica) e do seu espaçamento basal (quanto maior o espaçamento, maior sua capacidade de absorção de água), bem como do tipo de cátions trocáveis (VASIĆ; PEZO; RADOJEVIĆ, 2020). As esmectitas têm uma estrutura diferente em comparação com a caulinita e illita e, portanto, maior capacidade de absorção de água (VASIĆ *et al.*, 2018). Na família das esmectitas, encontra-se a montmorilonita, encontrada também nas formulações em estudo, com 0,5% para F5, 0,3% para F7, 0,2% para F8 e 0,7% para F10, todas em proporções abaixo de 1%. A muscovita também faz parte dos argilominerais 2:1, com uma proporção significativa em cada formulação, principalmente para F10 e F5, seguidas de F7 e F8 com 63, 54,5, 47 e 38,5%, respectivamente.

Com base nas informações extraídas da Tabela 25, F5 e F10 seriam as formulações que proporcionariam uma maior sensibilidade para a secagem, seguidas de F8 e F7.

Vale salientar que a diferença dos pontos de umidade crítica referente às duas formulações (F5 e F7) mostradas na Figura 48, são de apenas 1,78%. E que a afirmação citada por Facincani (1993) também é válida para alguns tipos de matérias-primas. No caso em específico destas formulações, observa-se na Tabela 26 que F7 apresenta maior quantidade de resíduo bruto (28,37%), bem como maior quantidade de partículas grossas, observados pelos valores totais das malhas 30, 40 e 50 mesh, correspondendo ao valor de 16,45%. Em seguida, F8 com 23,61% de resíduo bruto e fração de partículas mais grossas de 9,66%, F10 com 19,45% de resíduo bruto e 9,38% de partículas grossas e por último F5, que comparativamente teve o menor valor de resíduo bruto (14,66%), bem como a menor proporção de partículas grossas, com apenas 3,55%.

Este resultado pode ser explicado pelo item 6.1.4.2 (Resíduo bruto), pois normalmente o resíduo bruto das argilas é constituído majoritariamente por quartzo, porém o resíduo das matérias-primas que compõem estas formulações é de mesma composição do restante do material. Isso refere-se a sua formação geológica, que proporciona alta dureza a estas matérias-primas. Estimava-se que para o processo de fabricação de cerâmica vermelha estrutural, essa característica não afetaria no processo de secagem, pois se comportaria como um material

inerte. Mas por meio dos resultados apresentados na curva de *Bigot*, teve influência, principalmente na primeira etapa de secagem, afetando o ponto de umidade crítica (diminuindo-o).

Tabela 26 - Resíduo bruto e distribuição granulométrica retido por peneiramento para as formulações estudadas na etapa de secagem.

Peneira		Retido (% em massa)			
Mesh	µm	F5	F7	F8	F10
30	595	1,42 ± 0,04	8,64 ± 0,21	4,92 ± 0,08	4,74 ± 0,13
40	420	1,18 ± 0,16	5,08 ± 0,14	3,00 ± 0,14	2,86 ± 0,11
50	297	0,95 ± 0,04	2,73 ± 0,07	1,74 ± 0,08	1,78 ± 0,08
70	210	1,38 ± 0,04	2,68 ± 0,10	2,10 ± 0,07	1,99 ± 0,10
100	149	2,06 ± 0,06	2,59 ± 0,13	2,68 ± 0,11	2,03 ± 0,18
140	105	2,90 ± 0,08	2,79 ± 0,17	3,33 ± 0,15	2,40 ± 0,06
200	74	2,11 ± 0,07	1,84 ± 0,18	2,65 ± 0,08	1,81 ± 0,11
Finos	44	2,66 ± 0,09	2,02 ± 0,15	3,19 ± 0,23	1,84 ± 0,17
Total grosso		14,66 ± 0,08	28,37 ± 0,76	23,61 ± 0,33	19,45 ± 0,36
< 44 µm		85,34 ± 0,08	71,63 ± 0,76	76,39 ± 0,33	80,55 ± 0,36

Fonte: Autor (2022).

O resultado da distribuição dos tamanhos de partículas a laser apresentada no item 6.1.4.4, por ser um método de análise mais preciso, aponta uma distribuição granulométrica mais parecida entre as matérias-primas, principalmente entre AC e AV, apresentando uma diferença muito pequena entre elas. Porém quando se trata de resíduo por peneiramento, esse resultado muda completamente, diferenciando-as mais pela sua dureza e também pela forma das partículas.

Neste trabalho, os métodos utilizados de análises de resíduo (via laser e peneiramento) contribuíram para justificar os resultados apresentados nas curvas de *Bigot*, demonstrando que todas as afirmações apresentadas na literatura estão corretas, porém devem ser muito bem analisadas e discutidas. Vale salientar que o ensaio de granulometria via laser foi realizado apenas nas matérias-primas bases utilizadas nas formulações, mas mediante suas proporções utilizadas em cada formulação, avaliam-se as suas relevâncias.

A curva de *Bigot* é uma técnica simples, porém traz consigo inúmeras informações relevantes para o processo de secagem. Tratou-se até o momento de entender as características

voltadas apenas à primeira fase de secagem e a relação de umidade inicial até à sua umidade crítica.

Em se tratando de retração de secagem, os gráficos apresentados na Figura 48 mostram que F5 teve uma retração de secagem de 6,81%, seguido da F8 com 6,52%, F10 com 5,61% e F7 com 5,49%.

A retração de secagem está ligada diretamente com a quantidade de água existente no material cerâmico. No primeiro período, denominado de taxa constante, a taxa de secagem é independente do teor de água e do tipo do material. Como a interface líquido/ar, em que ocorre a evaporação, corresponde simplesmente ao líquido evaporado (OUMMADI *et al.*, 2020). Neste início da secagem, os grãos não estão em contato, mas separados por uma película de água. Durante o estágio principal de retração, o volume de água que é evaporado resulta em uma retração volumétrica. Isso corresponde essencialmente à parte linear da curva, ou seja, até ao ponto crítico (FACINCANI, 1993; FORD RW, 1986; OUMMADI *et al.*, 2019), sendo F5 a formulação que apresenta a maior retração de secagem até o ponto crítico (aproximadamente 6%) e F7 que possui o menor valor (aproximadamente 4,59%).

A segunda etapa, denominada como período de taxa decrescente, é muitas vezes descrita por uma proporcionalidade entre a taxa de evaporação e o teor de água. Neste ponto, a retração do corpo essencialmente parou. Durante este período, a evaporação ainda ocorre a partir da superfície, mas isso não se comporta como uma superfície de água livre. O líquido evaporado é substituído por ar e a remoção durante este período final ocorre dentro do corpo poroso, de modo que o vapor atinge a superfície, difundindo-se pelos poros. Esta etapa final é uma relação não linear entre a taxa de secagem e o teor de umidade (OUMMADI *et al.*, 2019, 2020; SCHERER, 1990; VASIĆ; PEZO; RADOJEVIĆ, 2020).

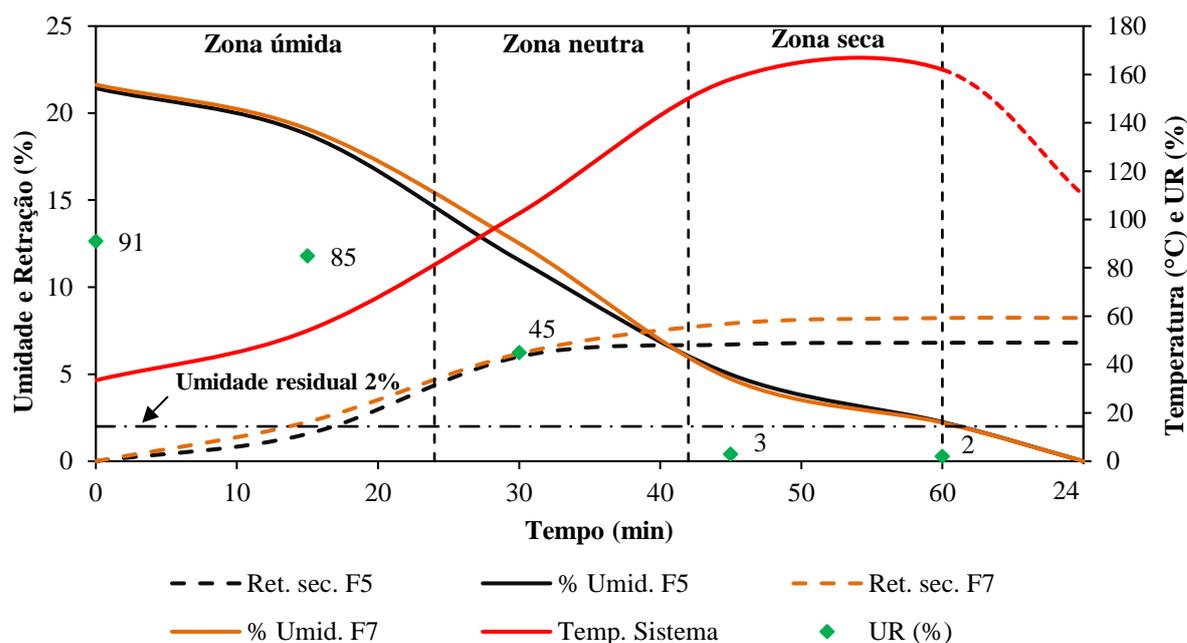
O ponto em que ocorre a transição do segundo período é após o ponto crítico; nesse ponto, ao se observar as formulações estudadas, é possível destacar que F5 e F10 estão abaixo de 1% de retração, F7 está muito próxima de 1% e F8 um pouco acima de 1%. A partir deste ponto, a probabilidade de geração de defeitos é muito pequena e pode-se dizer que é quase impossível apresentar defeitos de trincas nesta etapa. Outra observação válida são os valores finais de retração de cada formulação. Nesta etapa ocorre então uma transição para um estágio em que todos os grãos estão em contato, tornando o encolhimento irrelevante apesar de ainda conter água. F5 parou de retrair com aproximadamente 4% de água, F10 um pouco menos, próximo a 3%, e F8 e F7 próximo a 2% de água, demonstrando que no mesmo período de tempo e condições de secagem, F7 e F8 apresentaram-se mais fáceis de secar, bem como a quantidade de resíduo bruto e sua granulometria tiveram influência maior na segunda etapa de secagem.

Observando a Figura 48 e analisando-se as formulações F5 e F7, existe uma diferença de água de conformação maior entre elas. Claro que cada tipo de argila, dependendo de sua característica plástica, necessita de uma umidade de equilíbrio diferente. É sabido que quanto maior a quantidade de água, maior será a retração de secagem e, com isso, aumenta a probabilidade de aparecimento de defeitos (FACINCANI, 1993; OUMMADI *et al.*, 2019, 2020; VASIĆ; GRBAVČIĆ; RADOJEVIĆ, 2014; VASIĆ; PEZO; RADOJEVIĆ, 2020; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003). Baseado nessas condições, realizou-se a conformação de F7 com umidade próxima à de F5, com o objetivo de se avaliar o seu comportamento na secagem com a mesma umidade inicial de F5.

A Figura 49 ilustra as curvas de secagem de perda de massa relacionada com a retração de secagem em função do tempo para as formulações F5 e F7, que neste caso foi de 60 min para o ciclo de secagem no secador rápido e mais 24 h em estufa a 110 ± 5 °C.

A umidade de conformação de F5 foi de 21,43%, enquanto F7 foi de 21,63%, ou seja, praticamente iguais. Observa-se claramente que, com o incremento da água de conformação de F7, sua retração de secagem subiu de 5,49% para 8,23%, quantidade esta proporcional à água adicionada (2,99%). As linhas de perda de água seguiram bem próximas à medida que avançou o tempo e a temperatura foi aumentada.

Figura 49 - Perda de água e retração de secagem em função do tempo das formulações F5 e F7 sob secagem de ciclo rápido.



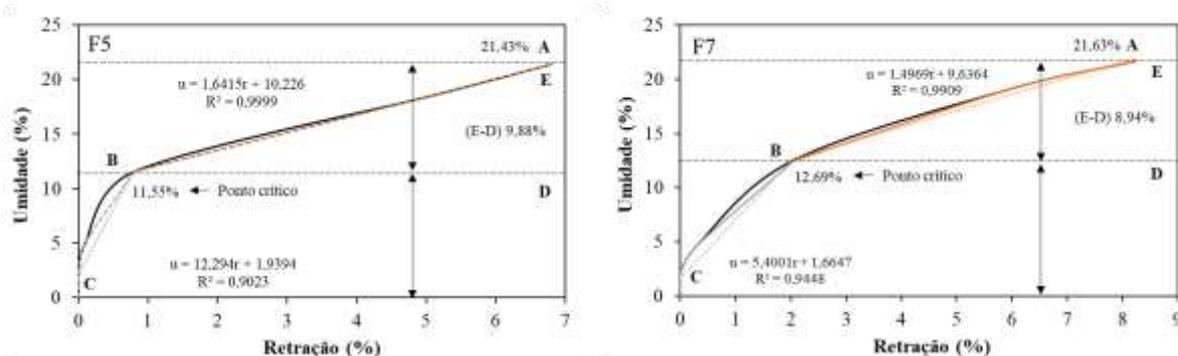
Fonte: Autor (2022).

A umidade residual aos 60 min de ciclo ficou muito próxima, sendo 2,25% para F5 e 2,15% para F7. Vale salientar que F7 ficou muito deformável, já que a umidade empregada no processo de conformação por extrusão (21,63%) foi acima do LP desta composição.

Com relação a curva de *Bigot* da F7 com umidade de 21,63%, pode ser observada na Figura 50 que o ponto crítico aumentou de 9,77 (Figura 48) para 12,69%, valor este proporcional à quantidade de água adicionada.

O ponto crítico foi encontrado ainda faltando alcançar praticamente 2% de retração de secagem, enquanto na Figura 48 estava com menos de 1%. Observa-se que o primeiro período de secagem E – D não teve mudanças significativas, 8,87% anteriormente e agora 8,94%. As mudanças mais significativas são observadas com relação à retração de secagem e a segunda fase de secagem, D – C, que no mesmo período e em condições de secagem iguais, se manteve com um pouco mais de umidade, entretanto com umidade final um pouco menor que a F5.

Figura 50 - Curva de *Bigot* de F5 e F7 com umidade de 21,43 e 21,63%, respectivamente.



Fonte: Autor (2022).

Isso mostra que mesmo com uma umidade inicial maior, a F7 apresentou maior facilidade de eliminação de água, além de diferenças significativas no valor do ponto crítico e na retração de secagem em que se encontra o ponto crítico. Assim, mais uma vez, se confirma que o primeiro período de secagem é influenciado pela quantidade de água adicionada ou pela característica mineralógica, destacando-se que quanto maior for a fração argilosa, e o tipo de mineral, mais alto será a umidade correspondente ao ponto crítico. Além disso, a quantidade de resíduo bruto e a sua fração granulométrica interferem de forma mais efetiva no segundo período de secagem. Esta afirmação é validada pelos resultados apresentados para as formulações estudadas neste trabalho.

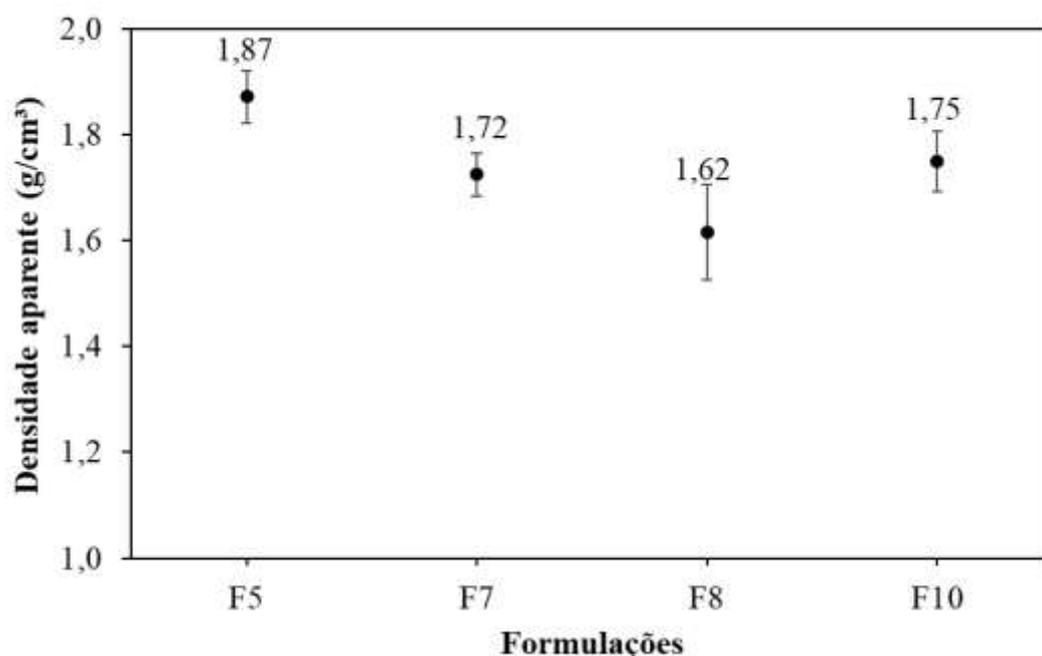
6.3.3.2 Densidade relativa e aparente

Considerando o maior teor de argilominerais presente, as argilas com maior plasticidade tendem a ser mais densas quando formadas (SANTOS, 1989). No entanto, a falta de materiais inertes pode ser prejudicial, dificultando o processo de secagem (FACINCANI, 1993).

Uma distribuição granulométrica em que a argila tenha tamanhos maiores de partículas pode causar baixa densidade, devido à dificuldade no seu empacotamento. Da mesma forma, se houver um processo de conformação com baixa pressão, também pode resultar em menor densidade, podendo ocorrer o aumento de quebras durante o processo de transporte de peças após a secagem. Uma alta densidade em verde favorece ao processo de sinterização, podendo em muitos casos, dependendo das características de cada matéria-prima, atingir a retração desejada em temperaturas mais baixas. Quanto mais homogênea for a densidade da peça, menor serão as diferenças de secagem e queima na mesma peça (YANG *et al.*, 2003).

O ensaio de densidade foi realizado nas peças que passaram pelo processo de secagem rápida e em seguida ficaram a $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h em estufa. A Figura 51 mostra os valores de densidade aparente das amostras estudadas.

Figura 51 - Gráfico da densidade aparente das amostras secas com secagem de ciclo rápido (60 min) e secagem em estufa por 24 h ($110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: Autor (2022).

É possível verificar que F5 apresentou maior densidade, seguida de F7, F8 e F10. Muito embora a diferença de densidade entre as formulações tenha sido pequena (de 0,25 g/cm³ do material mais denso F5 ao menos denso F8), a densidade aparente foi maior nas formulações com menor quantidade de resíduo bruto e que apresentaram a menor granulometria (Tabela 26), promovendo melhor empacotamento das partículas no processo de conformação.

Vale salientar que a F8 apresentou resíduo bruto menor que F7, porém mostrou menor densidade; isso se deve às características das matérias-primas empregadas.

Ao se avaliar a proporção de cada matéria-prima nas formulações estudadas (Tabela 9), é possível se verificar que F8 é a que possui menor quantidade da argila AV, sendo esta que possui o menor resíduo bruto (Tabela 13) e o menor diâmetro médio de partícula (Tabela 16); ou seja, aquela que apresenta a maior probabilidade de promover melhor empacotamento entre as partículas, mas que está em menor quantidade na F8.

A densidade por picnometria a gás hélio determina a densidade real de um sólido, variando-se a pressão de um gás em uma câmara de volume conhecido (MOURA; FIGUEIREDO, 2002). A Tabela 27 mostra os valores obtidos para as formulações estudadas, cujos valores foram utilizados para se calcular as respectivas densidades relativas.

Tabela 27 - Densidade real obtida por picnometria a gás hélio.

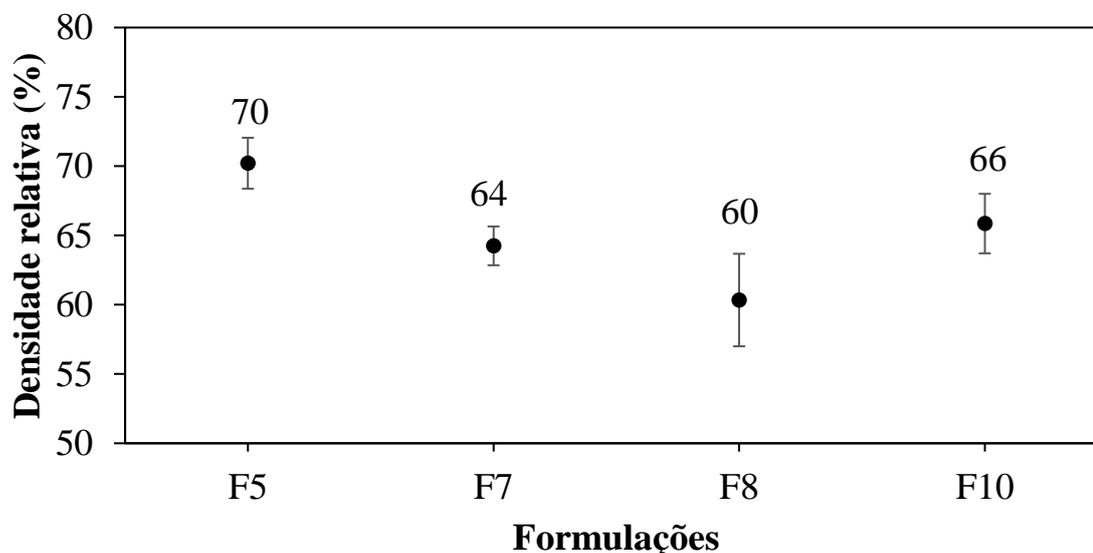
Formulação	Densidade real (g/cm³)
F5	2,67 ± 0,004
F7	2,68 ± 0,003
F8	2,69 ± 0,003
F10	2,66 ± 0,002

Fonte: Autor (2022).

O cálculo de densidade relativa foi realizado nas peças que passaram pelo processo de secagem rápida (60 min) e em seguida ficaram a 110 ± 5 °C por 24 h em estufa. A Figura 52 apresenta os valores de densidade relativa para as formulações estudadas.

A Figura 52 mostra que o comportamento da densidade relativa das formulações estudadas é muito similar ao comportamento das respectivas densidades aparente (Figura 51). Isto se deve porque as formulações estudadas apresentaram, estatisticamente, a mesma densidade real dos sólidos (Tabela 27).

Figura 52 - Gráfico da densidade relativa das amostras secas com secagem de ciclo rápido (60 min) e secagem em estufa por 24 h (110 ± 5 °C).



Fonte: Autor (2022).

Da mesma forma como ocorreu com a densidade aparente, a densidade relativa não apresentou diferenças significativas entre si (10% a maior diferença). Porém, vale salientar que F5 foi a que apresentou maior densidade relativa, seguida de F10, F7 e F8. F5, como apresentou maior densidade relativa, acabou sendo a formulação que teve maior dificuldade de secagem. Este fato contribui para a explicação da Figura 47, que quanto maior a densidade, maiores são as dificuldades de secagem. Isso ocorreu com F5 e F10, pois F8 mostrou menor densidade, porém ficou com umidade residual final, no ciclo de 60 min, um pouco maior que F7. Isso pode estar relacionado com as características individuais de cada matéria-prima que compõe as formulações.

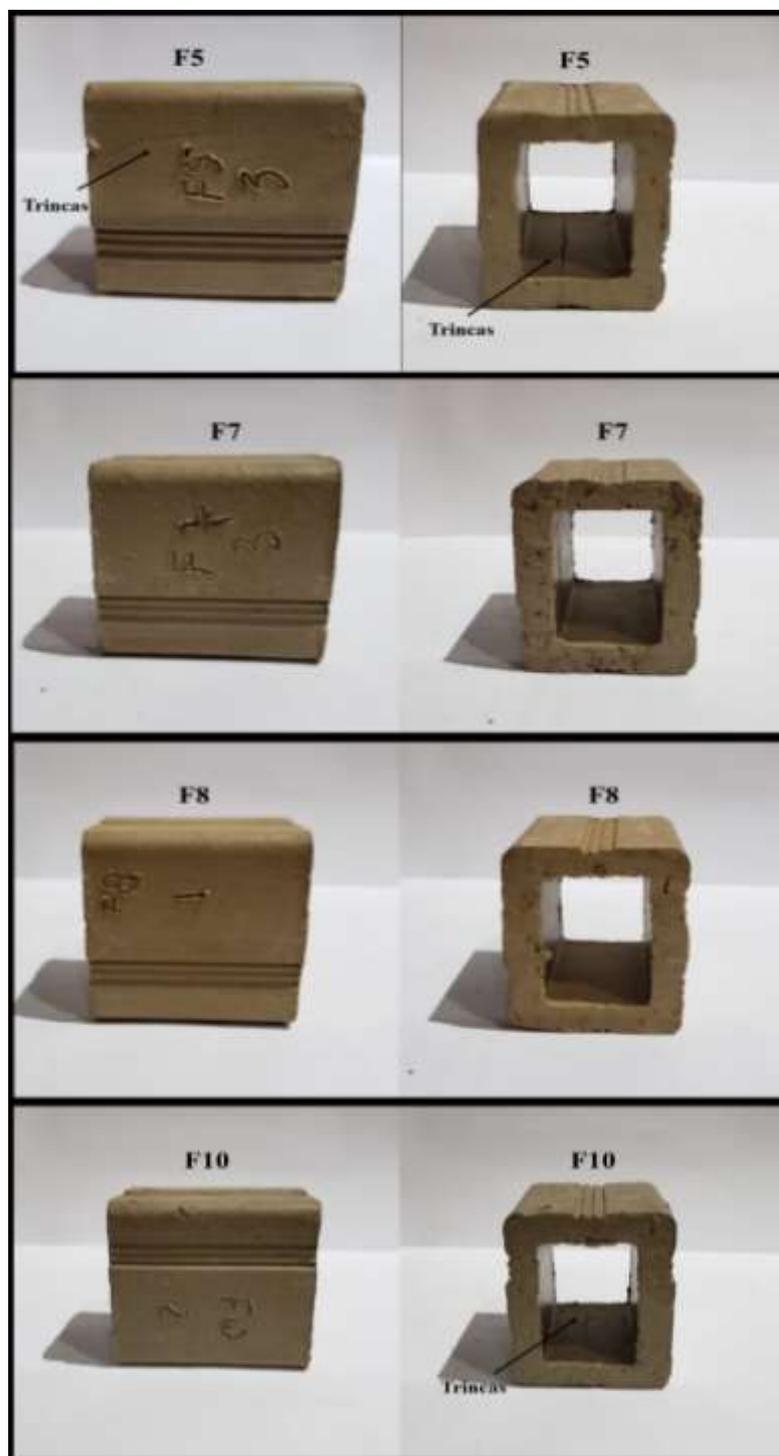
A partir dos dados da Figura 52, a porosidade total foi calculada, cujos resultados são: F5 – 30%, F7 – 36%, F8 – 40% e F10 – 34%. Embora estes dados sejam estatisticamente iguais, há uma tendência para maior porosidade apresentada por F7 e F8, que mostraram maior facilidade na secagem rápida.

6.3.3.4 Análise visual de defeitos

Para todo e qualquer processo se deseja, além da melhor eficiência, a melhor qualidade do produto gerado. Desta forma, foi realizada uma análise visual das 12 peças produzidas de cada formulação no processo de secagem rápida. Foram encontradas 3 peças trincadas da formulação F5 e 2 peças de F10, enquanto F7 e F8 não apresentaram defeitos de secagem.

A Figura 53 mostra as fotografias das peças secas de cada formulação com seus respectivos defeitos (F5 e F10).

Figura 53 - Fotografias das peças após secagem rápida das formulações em estudo com os respectivos defeitos.

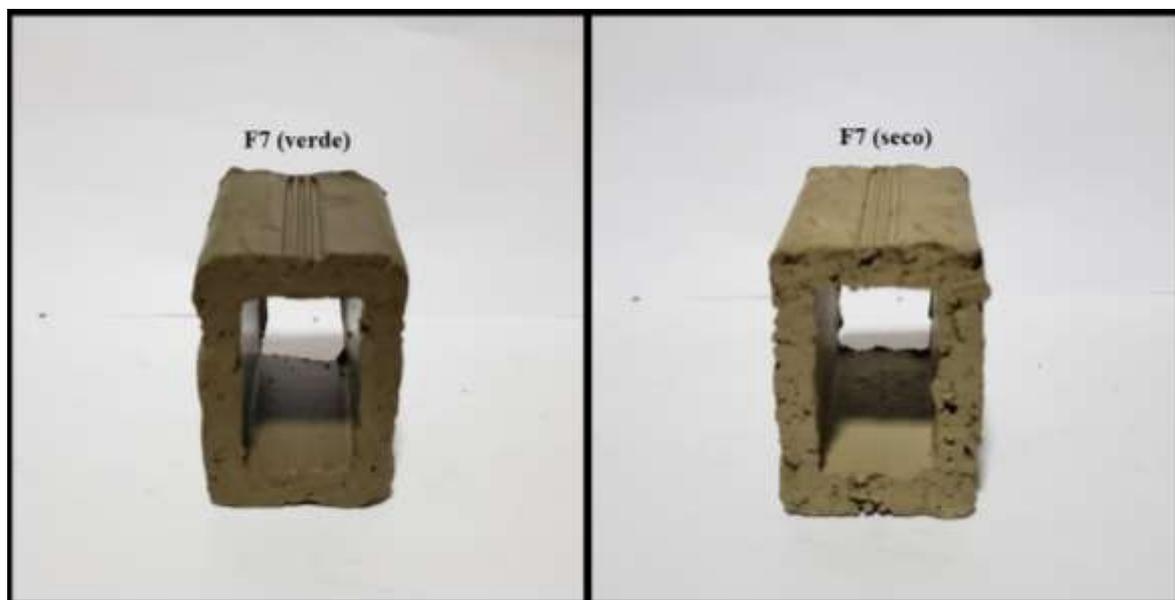


Fonte: Autor (2022).

Analisando-se as imagens da Figura 53, é possível afirmar que apenas as formulações F7 e F8 não apresentaram nenhum tipo de defeito visível no processo de secagem rápida. Estas, portanto, poderiam ser empregadas na etapa final deste trabalho.

É importante salientar que as peças da formulação F7 (Figura 54), que foram submetidas ao processo de conformação por extrusão com umidade superior a 21%, também não apresentaram defeitos visíveis de nenhuma natureza, confirmando que a umidade inicial (de extrusão) não é fator isolado para a determinação de ocorrência de trincas de secagem. Aspectos composicionais, discutidos neste trabalho, assumem papel determinante.

Figura 54 - Fotografias das peças da F7 com maior umidade de conformação de extrusão em seu estado verde e seco.



Fonte: Autor (2022).

6.3.3.5 Resistência mecânica à compressão a seco

A peça cerâmica verde deve apresentar resistência mecânica apropriada para que seja possível a sua movimentação no decorrer do processo, possibilitando manusear as peças sem provocar fissuras ou lascamentos (OLIVEIRA, 2011).

A Figura 55 mostra o gráfico com a resistência mecânica à compressão a seco das formulações estudadas. É importante ressaltar que neste ensaio foram utilizadas apenas as peças que não apresentaram defeitos visuais.

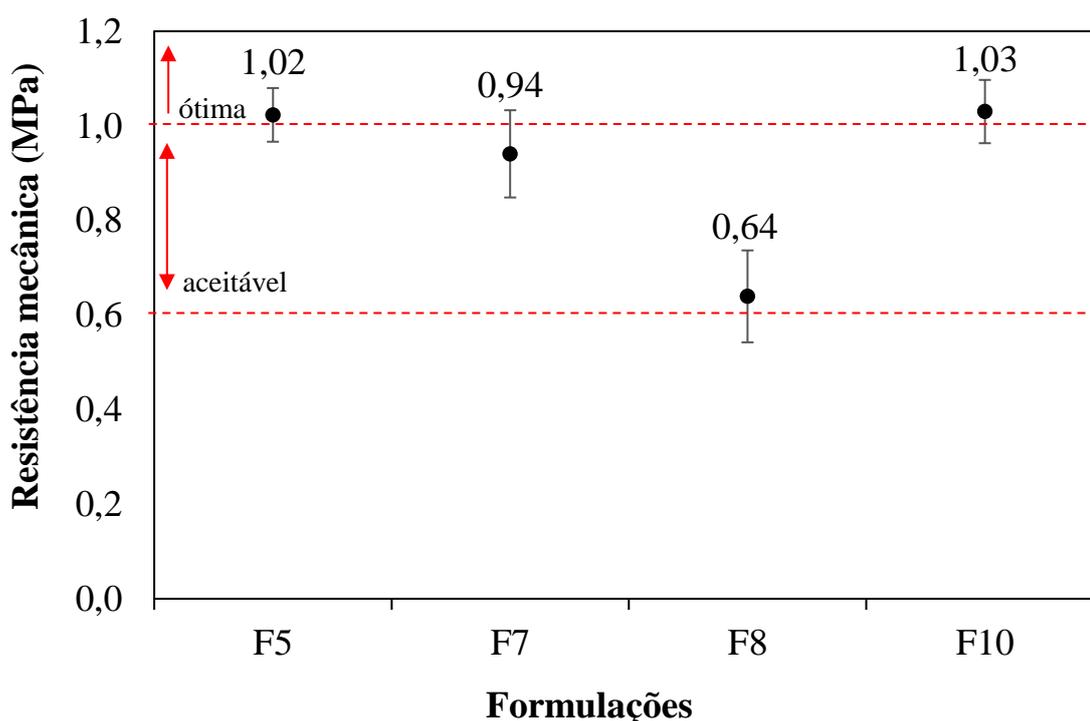
O comportamento da resistência mecânica à compressão a seco das formulações estudadas é muito similar ao comportamento das respectivas densidades relativas (Figura 52).

Pode-se dizer, neste caso, que esta propriedade mecânica está intimamente relacionada com a densificação do material e, portanto, a porosidade é o principal fator interferindo neste comportamento.

Segundo Oliveira *et al.* (1996), para as matérias-primas ou formulações no processo de fabricação de peças cerâmicas devem apresentar valores superiores a 1,0 MPa para condições ótimas de trabalho e são aceitáveis valores entre 0,6 e 1,0 MPa.

Analisando os resultados, é possível observar que F10 e F5 apresentaram valores muito próximos de resistência mecânica à compressão, 1,03 e 1,02 MPa, respectivamente. F7 apresentou resistência de 0,94 MPa e F8 de 0,64 MPa. F8 apresentou o valor mais baixo, podendo se tornar uma formulação problemática no processo produtivo e causar perda de qualidade por defeitos oriundos de uma baixa resistência, como trincas e lascados.

Figura 55 - Resistência mecânica à compressão a seco após secagem.



Fonte: Autor (2022).

Assim, F7 foi a formulação que apresentou os resultados mais satisfatórios ao processo de secagem rápida com ciclo de 60 min. F8 também não apresentou defeitos visuais, mas os demais resultados são inferiores aos de F7. Esta etapa do estudo demonstrou ainda que a curva de *Bigot* pode ser eficientemente obtida a partir dos resultados combinados de análise

termogravimétrica e dilatométrica óptica, para estudo da secagem rápida de cerâmica vermelha estrutural.

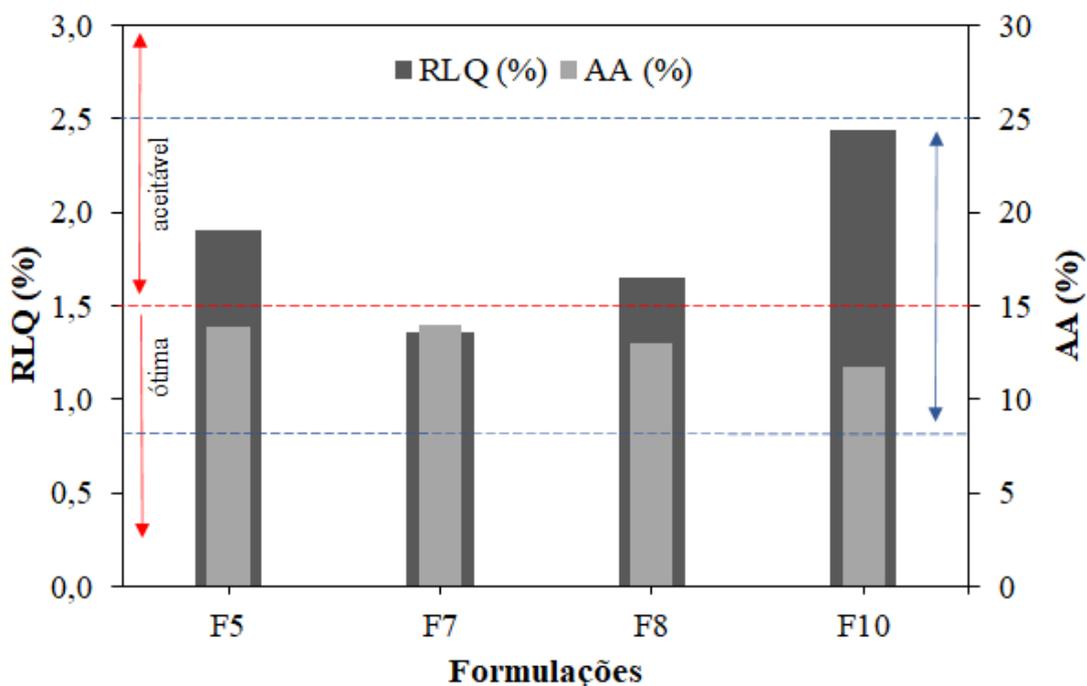
6.4 CARACTERIZAÇÕES TECNOLÓGICAS PÓS-QUEIMA

Nesta etapa são apresentados os resultados pertinentes ao que Dondi (2006) coloca como parâmetros de controle para produtos acabados de cerâmica vermelha estrutural: retração linear de queima, resistência mecânica à compressão e absorção de água.

6.4.1 Retração linear de queima (RLQ) e Absorção de água

Na Figura 56 são apresentados os resultados da retração linear de queima (RLQ) e absorção de água (AA) das peças submetidas ao ciclo de secagem rápida a 160 °C e ciclo de 60 min e queima em forno mufla a 900 °C, com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min e patamar de queima de 120 min.

Figura 56 - Valores de RLQ e AA das formulações estudadas.



Fonte: Autor (2022).

Segundo Dondi (2006), as matérias-primas ou formulações para fabricação de cerâmica vermelha estrutural, são consideradas de variação ótima quando inferior a 1,5% e variação

aceitável entre 1,5 e 3,0%. Estes valores estão demonstrados por meio das linhas vermelhas tracejadas no gráfico da Figura 56. Todas as formulações atendem ao requisito proposto, porém apenas a F7 está na condição ótima de RL_Q .

As formulações F10 e F5 apresentam os valores mais elevados de RL_Q , 2,44 e 1,90%, respectivamente. Associa-se isso à quantidade de óxidos fundentes, principalmente K_2O (Tabela 10), presentes na composição, em especial decorrente da argila AV, que contribuem para a formação de fase líquida na sinterização, contribuindo para densificar o material (FACINCANI, 1993). Também são estas formulações que contém o menor teor de quartzo, 14,2% para F10 e 20% para F5 (Tabela 25), considerado um óxido refratário. Deste modo, quanto menor sua quantidade maior será a facilidade de sinterização. F10, além de ter o menor teor de quartzo, possui a maior fração de albita e ortoclásio, que são minerais fundentes (Tabela 25).

A distribuição granulométrica também é um fator relevante na RL_Q . F7, apesar apresentar valores significativos de óxidos fundentes (Tabela 25), possui a menor retração (1,36%) devido ao maior teor de resíduo bruto e a maior proporção de grãos maiores, dificultando assim o empacotamento das partículas.

Com relação à absorção de água (AA), pode-se dizer que é um fenômeno que ocorre devido às forças de capilaridade quando a amostra é imersa em água, fazendo com que penetre nos poros do corpo cerâmico. Valores elevados de absorção de água podem ser relacionados à alta porosidade aberta, que pode interferir na secagem do material e também na resistência mecânica. A NBR 15270-1/2017 estabelece os limites de 8 a 25% de AA para os blocos estruturais cerâmicos, demonstrados por meio das linhas azuis mostradas na Figura 56. Os valores de AA obtidos das formulações avaliadas ficaram dentro do intervalo estabelecido em norma (NBR 15270-1/2017), oscilando entre 11 e 14%.

6.4.2 Resistência mecânica à compressão (RMC)

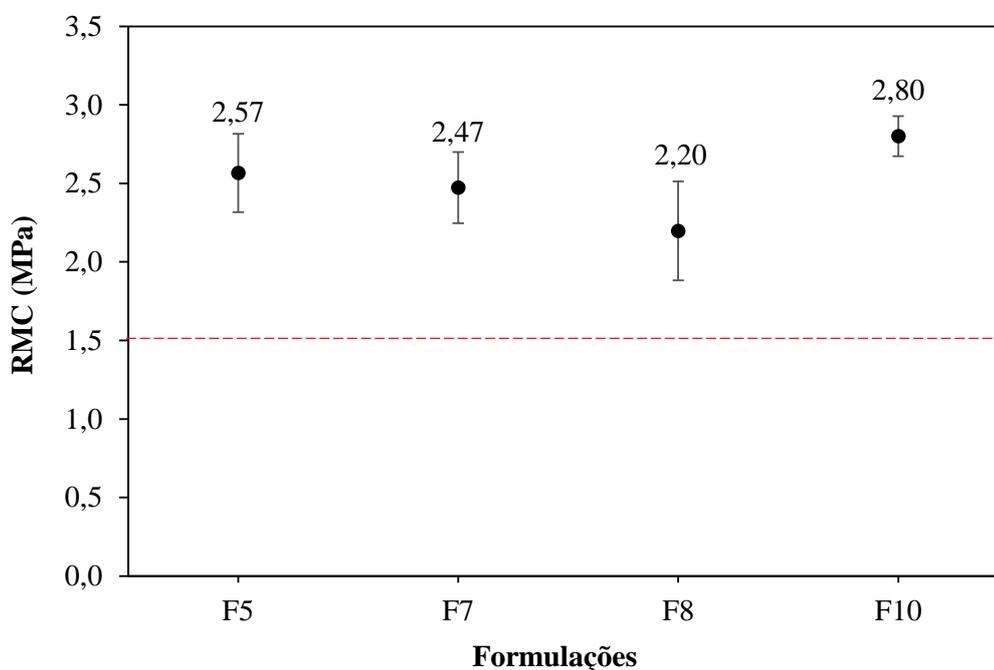
A resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos tem ligação direta com a absorção de água, que é resultante da quantidade de poros presentes na peça e que é decorrente de menor densificação ocorrida durante o processo de conformação, secagem e queima (SATHIPARAN; RUMESHKUMAR, 2018).

A Figura 57 apresenta os resultados da RMC (média e desvio padrão) das formulações queimadas a 900 °C. O comportamento de RMC das formulações estudadas é muito similar ao comportamento das respectivas resistências mecânicas à compressão a seco (Figura 55). Pode-

se dizer que, neste caso, as alterações estruturais e microestruturais ocorridas durante a queima foram em tal nível que não modificaram significativamente o comportamento de RMC em relação à resistência mecânica à compressão a seco. Possivelmente, as composições estudadas atingiram um nível de densificação muito similar entre si.

A ABNT NBR 15270-1 (2017) estabelece um valor mínimo de RMC para os blocos cerâmicos, 1,5 MPa, representada pela linha vermelha tracejada na Figura 57. De uma forma geral, todas as formulações avaliadas possuem valores acima do limite mínimo estabelecido por norma.

Figura 57 - RMC das formulações estudadas.



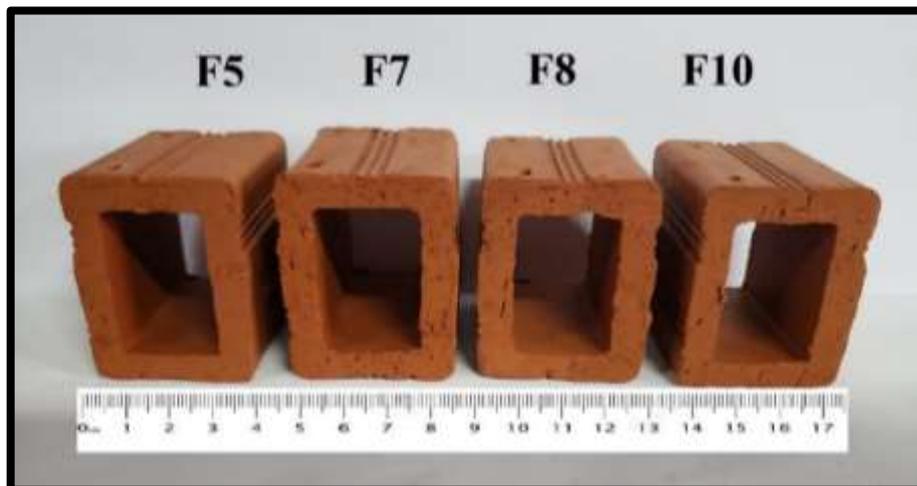
Fonte: Autor (2022).

6.4.3 Cor de Queima

A tonalidade apresentada pelas formulações estudadas após queima a 900 °C pode ser observada na Figura 58, a partir da qual é possível observar tonalidades que estão entre um marrom mais claro e outro mais escuro.

As cores mais intensas são apresentadas para F5 e F10 e isso se deve ao teor de 7,3% de Fe_2O_3 (Tabela 10) atribuído à argila AV, que compõe 50% da formulação F5 e 66,6% da formulação F10. F7 e F8 têm em sua composição frações menores dessa matéria-prima, 33,3 e 16,7% respectivamente, deixando-as com um tom mais claro.

Figura 58 - Fotografias mostrando a tonalidade das peças queimadas para cada formulação.



Fonte: Autor (2022).

6.4.4 Microscopia Óptica

As Figuras 59 a 62 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica com aumento de até 20 vezes, em que a superfície do corte é analisada. As imagens identificadas representam a superfície do corte com a ampliação de 4x na sessão transversal, 10x na extremidade da sessão transversal, e 10 e 20x no centro da sessão transversal, respectivamente de todas as formulações.

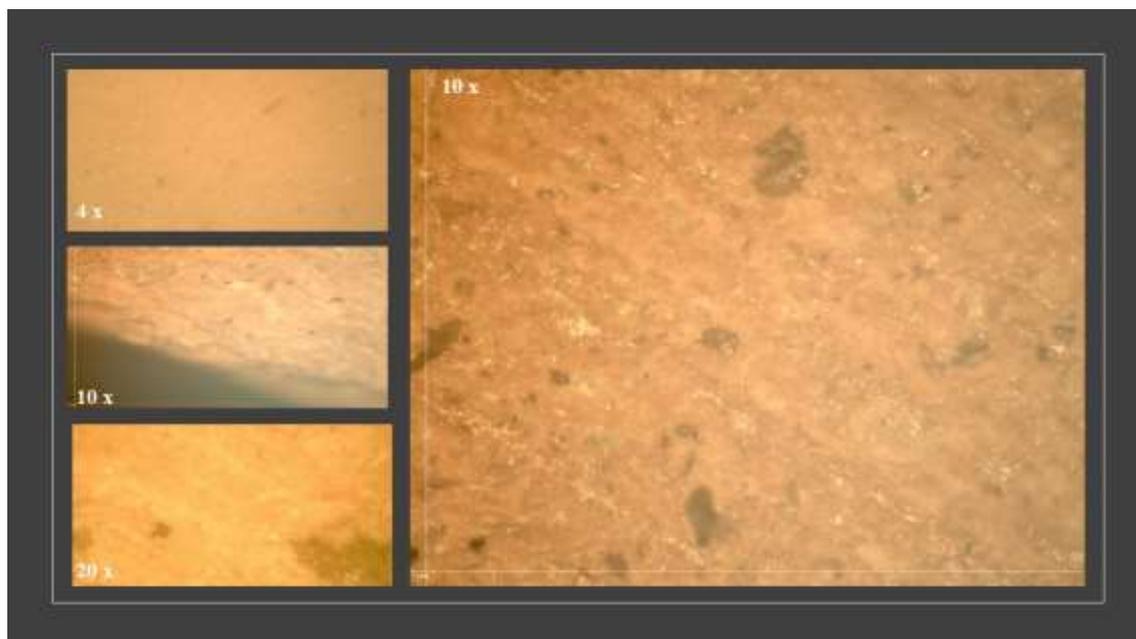
A partir dos resultados das imagens de microscopia ótica, é possível afirmar que nenhuma das formulações apresentou defeitos visíveis como, trincas, lascamentos ou qualquer outro tipo de defeito que pudesse prejudicar a qualidade do material após o processo de queima.

Em todas as imagens não se presenciou nenhuma formação de coração negro, demonstrando que todas as formulações estão aptas para queima em condições industriais de cerâmica vermelha estrutural, tipicamente entre 900 e 950 °C, com tempo dependente do tipo de forno utilizado.

De forma geral, a caracterização pós queima foi de suma importância para se afirmar que o processo de secagem rápida (60 min) não interferiu na qualidade do produto (pós-queima).

Baseado nos resultados obtidos de RL_Q, RMC, AA e os aspectos visuais, F7 foi considerada a formulação mais apropriada para a produção de cerâmica vermelha estrutural por secagem rápida.

Figura 59 - Micrografias da formulação F5 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.



Fonte: Autor (2022).

Figura 60 - Micrografias da formulação F7 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.



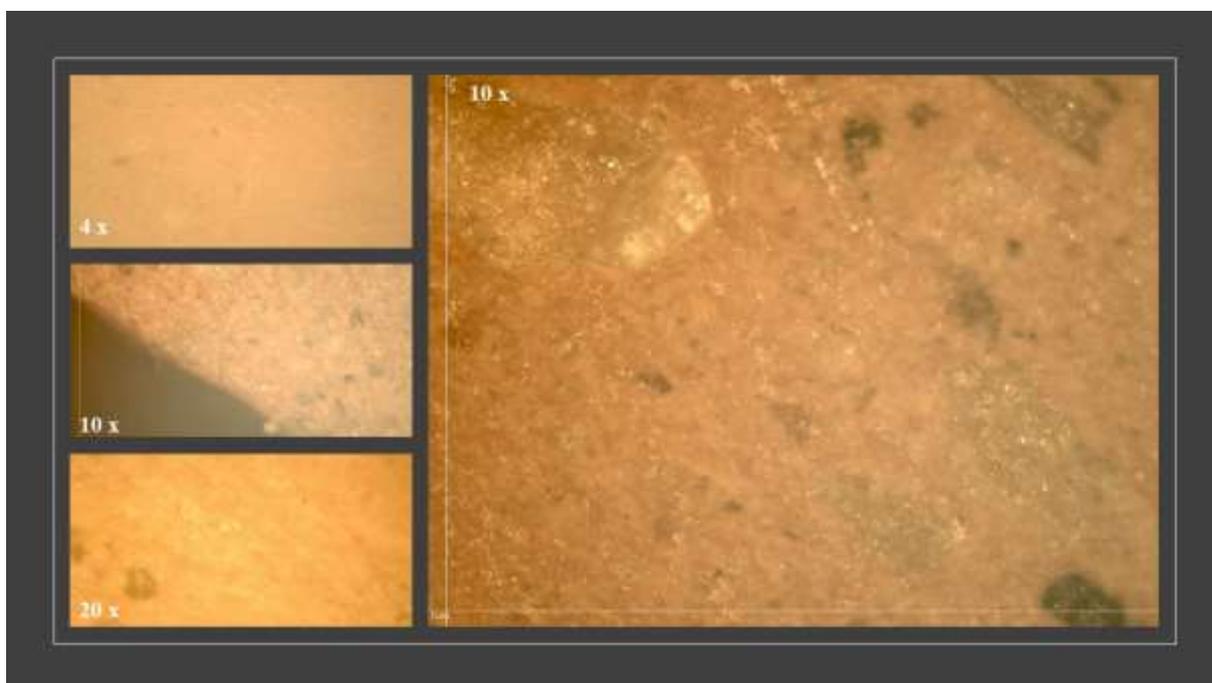
Fonte: Autor (2022).

Figura 61 - Micrografias da formulação F8 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.



Fonte: Autor (2022).

Figura 62 - Micrografias da formulação F10 seca em ciclo rápido (60 min) e queimada a 900 °C.



Fonte: Autor (2022).

Este estudo demonstrou que matérias-primas que possuem características similares a AV devem ser usadas com cautela. Para as formulações em questão, a quantidade apresentada de

quartzo abaixo de 24% em sua composição mineralógica e o teor total de inertes menores que 35% foram fatores que acabaram prejudicando seu uso no processo de secagem rápida (60 min). O resíduo bruto acima de 23% e com teores maiores de partículas na faixa granulométrica entre 595 e 297 μm favoreceram para uma secagem mais rápida e sem apresentar defeitos visíveis de nenhuma natureza.

Embora as argilas empregadas nesse estudo não estejam disponíveis para emprego por todas as empresas produtoras deste tipo de produto, a avaliação empregada neste estudo, por meio da composição química, mineralógica e granulométrica das argilas estudadas, pode ser usada para orientar o estudo da secagem rápida aplicada à cerâmica vermelha estrutural a partir de outras matérias-primas. O controle granulométrico dos minerais mais duros, por exemplo, quartzo ou aglomerados argilosos (argilitos), e o emprego da metodologia para definição da curva de *Bigot* apresentado neste trabalho podem auxiliar os fabricantes a adaptar suas matérias-primas e processo de forma eficaz para produção de cerâmica vermelha estrutural em ciclos rápidos (60 min).

7 CONCLUSÃO

Este trabalho estudou a influência composicional, mineralógica e granulométrica de três argilas no processo de secagem rápida de cerâmica vermelha estrutural. A possibilidade de otimização do processo de secagem rápida é factível utilizando-se da investigação composicional para o desenvolvimento de cerâmica vermelha estrutural.

Ao examinar os dados combinados das três argilas em estudo, verificou-se que a argila AC apresentou as melhores características para compor uma formulação de cerâmica vermelha estrutural para secagem rápida, em especial o resíduo bruto desta argila (57,74%) em relação às argilas AM (17,15%) e AV (7,55%), que aumenta a permeabilidade do material, facilitando a saída da água.

A técnica de formulação de massas cerâmicas utilizando-se planejamento experimental de misturas (DoE) e análise de variância (ANOVA), a partir das argilas estudadas, mostrou-se uma ferramenta adequada para o estudo da plasticidade para o processo de conformação por extrusão. Por meio do fator de trabalhabilidade de extrusão, foi possível definir a quantidade de formulações para apenas as que cumpriram os requisitos de processo e de qualidade para fabricação de cerâmica vermelha estrutural no comportamento de secagem rápida. Assim, as formulações F5, F7, F8 e F10 melhor compatibilizaram limite plástico (LP) e índice de plasticidade (IP), respectivamente, 20,87, 17,81, 18,64 e 19,31%, e 15,45, 13,82, 16,60 e 14,19%.

Este estudo demonstrou que a curva de *Bigot* pode ser eficientemente obtida a partir dos resultados combinados de análise termogravimétrica e dilatométrica óptica para estudo da secagem rápida de cerâmica vermelha estrutural. Proporcionou, ainda, condições otimizadas de secagem, como uma curva de secagem adequada para cada tipo de produto. A formulação F7 foi aquela que apresentou os resultados mais satisfatórios ao processo de secagem rápida com ciclo de 60 min a 160 °C, não mostrando visualmente defeitos microestruturais e apresentando resistência mecânica a compressão a seco ($0,94 \pm 0,092$ MPa) aceitáveis ao tipo de material estudado.

Com base nos resultados de RLQ ($1,36 \pm 0,092\%$), RMC ($2,47 \pm 0,22\%$), AA ($13,93 \pm 1,52\%$) e aspectos visuais, a F7 foi considerada a formulação mais adequada para a produção de cerâmica vermelha estrutural por secagem rápida.

Embora cada empresa fabricante de cerâmica vermelha estrutural possua argilas com características diferentes às utilizadas neste estudo, a avaliação empregada por meio da composição química, mineralógica e granulométrica e da metodologia de determinação da

curva de *Bigot* desenvolvida podem ser utilizadas para orientar o estudo que determine as condições composicionais e de processo necessárias para permitir a secagem rápida (60 min) de cerâmica vermelha estrutural.

TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos a serem desenvolvidos a partir destes, podem-se sugerir os seguintes:

(1) Estudar o comportamento plástico alterando a tensão superficial da água de amassamento por meio de aquecimento e utilização de aditivos para as argilas da região sul de Santa Catarina;

(2) Aprimoramento e procedimentação das técnicas de termogravimetria e dilatometria para a determinação da curva de *Bigot* para ciclos de secagem rápida (60 min);

(3) Avaliar o comportamento e delimitar condições apropriadas de granulometria para argilominerais utilizando como material desplastificante areia para aplicação no processo de secagem rápida (60 min);

(4) Estudar a utilização de resíduos sólidos por meio da técnica de planejamento de misturas para utilização em argilas da região sul de Santa Catarina como fonte alternativa de inertes para aprimoramento no processo de secagem rápida (60 min).

REFERÊNCIAS

- ABAJO, M. F. **Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos**, 2000.
- ABC. **Anuário Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, SP. Associação Brasileira de Cerâmica, 1979.
- ABNT. **NBR 7181: Solo - Análise granulométrica**, Rio de Janeiro, RJ. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2016.
- ABNT [ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS]. **NBR 15270 - 2: Componentes cerâmicos, Parte 2: Blocos e tijolos para alvenaria – Métodos de ensaio**. Rio de Janeiro - RJ. 2017a.
- ABNT [ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS]. **NBR 15270 - 1: Componentes cerâmicos, Parte 1: Blocos e tijolos para alvenaria – Requisitos**. Rio de Janeiro - RJ. 2017b.
- ACHIK, M.; BENMOUSSA, H.; OULMEKKI, A.; IJJAALI, M.; EL MOUDDEN, N.; TOUACHE, A.; ÁLVARO, G. G.; RIVERA, F. G.; INFANTES-MOLINA, A.; ELICHE-QUESADA, D.; KIZINIEVIC, O. Evaluation of technological properties of fired clay bricks containing pyrrhotite ash. **Construction and Building Materials**, v. 269, p. 121 - 312, fev. 2021.
- AFNOR. Norme française. Sol: Reconnaissance et essais. Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux. Pp. 8. NF P 94 - 068. **AFNOR**, 1998.
- ALMEIDA AZZI, A.; OSACKÝ, M.; UHLÍK, P.; ČAPLOVIČOVÁ, M.; ZANARDO, A.; MADEJOVÁ, J. Characterization of clays from the Corumbataí formation used as raw material for ceramic industry in the Santa Gertrudes district, São Paulo, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 132 - 133, p. 232 - 242, 2016.
- ALMEIDA, G. S. **Simulação e experimentação da secagem de cerâmica vermelha em sistemas térmicos industriais**. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
- ALMEIDA, G. S.; FERNANDES, M. A. F. B.; FERNANDES, J. N. F.; NEVES, G. A.; DE LIMA, W. M. P. B.; DE LIMA, A. G. B. Drying of Industrial Ceramic Bricks: An Experimental Investigation in Oven. **Defect and Diffusion Forum**, v. 353, p. 116 - 120, 2014.
- ALMEIDA, S.; BARBOSA, J.; JOAQUINA, C.; SWARNAKAR, R.; ARAÚJO, G. de; GILSON, A.; LIMA, B. de. Heat and mass transport in an industrial tunnel dryer: Modeling and simulation applied to hollow bricks. **Applied Thermal Engineering**, v. 55, n. 1- 2, p. 78 - 86, 2013.
- ALVAREZ, F. B. **Cerâmicas: Secado**. 2013.
- ALVAREZ-ROZO, D. C.; SÁNCHEZ-MOLINA, J.; CORPAS-IGLESIAS, F. A.; GELVES, J. F. Characteristics of the raw materials used by the companies of the ceramic sector of the

metropolitan area of Cúcuta (Colombia). **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 57, n. 6, p. 247 - 256, 2018.

AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 441 - 453, 9 dez. 2005.

ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1 - 2, p. 1 - 7, 1 jan. 2011.

ANFACER. **Números do setor cerâmico**. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/numeros-do-setor>>. Acesso em: 6 jan. 2021.

ARAB, P. B.; ARAÚJO, T. P.; PEJON, O. J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 133 - 140, set. 2015.

ARANTES, F. J. S.; GALES, D. F.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. O Manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 18 - 25, 2001.

ATANASOV, A. Drying properties of a ceramic mass resistible to aggressive environment. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 311 - 314, 3 out. 2005.

AUNGATICHART, P.; WADA, S. Correlation between *Bigot* and Ratzenberger drying sensitivity indices of red clay from Ratchaburi province (Thailand). **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 182 - 185, fev. 2009.

AVELINO, D. O.; GRANDE, C. **Transporte De Calor E Massa Na Secagem De Tijolos Cerâmicos Vazados**, Universidade Federal De Campina Grande-UFCG. 2018.

BARBA, A. Matérias-Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. *Em: Tecnología Cerámica*. 2. ed. 292. 2002.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, NY, USA: Ed. Taylor & Francis Group LLC, 603 p. 2003.

BASTOS. **Avaliação do processo de fabricação de telhas e blocos cerâmicos visando a certificação do produto**, Florianópolis, SC. 2003.

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

BATISTA, V. R.; NASCIMENTO, J. J. S. **Estudo experimental da secagem de tijolos cerâmicos**. Em: 2005, Campina Grande - PB. Campina Grande - PB: Anais do II Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande PIBIC/UFPB - CCT., 2005.

BATISTA, V. R.; NASCIMENTO, J. J. S.; DE LIMA, A. G. B. Secagem e queima de tijolos cerâmicos maciços e vazados incluindo variações dimensionais e danos estruturais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 46 - 61, 2008.

BEN MABROUK, S.; BELGHITH, A. A. **Numerical simulation of the drying of a defomable material: evolution of the diffusion coefficient.** 13. ed. 1789 - 1805 p. 1995.

BERGAYA, F. B.; THENG, K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. **Elsevier Science**, v. 1, 2006.

BEZERRA, F. D. **Perfil da indústria de cerâmica vermelha no nordeste**, São Paulo, SP. 2005.

BIGOT, A. Retrait au séchage des kaolins et argiles. Mémoires Commun. des membres des Corresp. **l'Académie des Sci**, p. 755 - 758, 1921.

BLANCO ÁLVAREZ, F. **Cerámicas: Secado.** 2013.

BRESCIA, E. A.; VASCONCELOS, W. L. Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos - caracterização por adsorção física. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 8, n. 1, 12 jan. 2022.

BRITO, M. K. T.; ALMEIDA, D. B. T.; LIMA, A. G. B.; ROCHA, L. A.; LIMA, E. S.; OLIVEIRA, V. A. B. Heat and Mass Transfer during Drying of Clay Ceramic Materials: A Three-Dimensional Analytical Study. **Diffusion Foundations**, v. 10, p. 93 - 106, 2017.

BROSNAN, D. A.; ROBINSON, G. C. **Introduction to Drying of Ceramics.** The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, United State of America. 2003.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309 - 319, 1 fev. 1938.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 3, p. 31 - 36, 2000.

CABRAL JUNIOR, M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; MOTTA, J. F. M.; COELHO, J. M. A indústria de cerâmica vermelha e o suprimento mineral no Brasil: Desafios para o Aprimoramento da competitividade. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 1, p. 36 - 42, 2012.

CABRAL, M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; MOTTA, J. F. M.; COELHO, J. M. A Indústria de Cerâmica Vermelha e o Suprimento Mineral no Brasil: Desafios para o Aprimoramento da Competitividade. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 1, p. 36 - 42, 2012.

CADÉ, M. A.; NASCIMENTO, J. J. S.; DE LIMA, A. G. B. Secagem de Tijolos Cerâmicos Vazados: Uma Aproximação por Volumes Finitos. **Revista Matéria**, v. 10, p. 443 - 453, 2004.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**, Rio de Janeiro. 2012.

CARRETERO, M. I.; POZO, M. **Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente.** Madrid: Thomson, 2007. v. 1406 p.

CASAGRANDE, A. Research on the Atterberg limits of soils. **Public Roads**, v. 13, n. 8, p. 121 - 146, 1932.

CASAGRANDE, A. Classification and Identification of Soils. **Transactions of the American Society of Civil Engineers**, v. 113, p. 901 - 991, 1948.

CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M.; ROCHA E ALMENDRA, E. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. **Ceramics International**, v. 30, p. 953 - 963, 2004.

CAVION, C.; TONET, J.; MIOLA, L. S.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. A heuristic approach to the automated analysis of drying curves. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 1, p. 400 - 403, jan. 2019.

CHAVES, M. R. de M. **Preparação de Sílica Organo funcionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHEMKHI, S.; ZAGROUBA, F. Water diffusion coefficient in clay material from drying data. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 491 - 498, nov. 2005.

CHIAPPONE, A.; MARELLO, S.; SCAVIA, C.; SETTI, M. Clay mineral characterization through the methylene blue test: Comparison with other experimental techniques and applications of the method. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 41, n. 6, p. 1168 - 1178, dez. 2004.

COELHO, J. M. Perfil de Argilas para Cerâmica Vermelha. Ministério de Minas e Energia - MME. **Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM**, 2009.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282 - 1294, 2007.

CONCEIÇÃO, E. de S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**. Escola Politécnica - Universidade de São Paulo - USP, 2011.

CORRÊA, M. R. S. the Evolution of the Design and Construction of Masonry Buildings in Brazil. **Gestão & Tecnologia de Projetos**, v. 7, n. 2, p. 3 - 11, 2012.

CORREIA, S. L.; BLOOT, E. L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. **Caracterização físico-química de argilas da região norte de Santa Catarina**. Brasil, 2009.

COSTA, T., LANÇA, R. **Escoamento em meios porosos**. Escola Superior de Tecnologia: Universidade do Algarve, 37 p. 2001.

CROZETTA, J. R.; NANDI, V. de S.; ROSSO, F.; ZACCARON, A.; NIERO, D. F. Influência da Granulometria na Plasticidade e Retração de Secagem das Argilas. **Cerâmica Industrial**, v. 21, n. 1, p. 21 - 29, 2016.

DAL BÓ, M.; DAS NEVES, W. F.; DO AMARAL, S. Substituição do Mercúrio por Água na Determinação da Densidade Aparente do Suporte Cerâmico Cru. **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 924 - 935, 2010.

DOMÉNECH, V.; SANCHEZ, E.; SANZ, V.; GARCÍA, J.; GINÉS, F. Estimación de la plasticidad de masas cerámicas mediante la determinación de la fuerza de indotación. **Qualicer**, p. 61 - 71, fev. 1994.

DONDI, M. Article in Inter Ceram: **International Ceramic Review**. 1999.

DONDI, M. Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 36 - 40, 2006.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; MELANDRI, C.; MINGAZZINI, C.; MARSIGLI, M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructure and mechanical properties. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 48, n. 2, p. 75 - 83, 1999.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91 - 109, 2014.

ELICHE-QUESADA, D.; SANDALIO-PÉREZ, J. A.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J. Investigation of use of coal fly ash in eco-friendly construction materials: fired clay bricks and silica-calcareous non fired bricks. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 4400 - 4412, 2018.

EL-ZAHHAR, A. A.; AWWAD, N. S.; EL-KATORI, E. E. Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, p. 454 - 461, nov. 2014.

EMILIANI, T. **La Tecnologia dela cerâmica**. italia: Faenza - Fratelli Lega Editori, 318 p. 1971.

FABRIS, I. L. **Processamento químico do minério talco-silicato de magnésio visando redução dos compostos de ferro**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Florianópolis, 2006.

FACINCANI, E. **Tecnologia cerámica: Los ladrillos**. Faenza Editrice Iberica, 263 p., 1993.

FARIA, J. S.; MANHÃES, R. S. T.; LUZ, F. S.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Incorporation of unserviceable tire waste in red ceramic. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 6041 - 6050, 1 nov. 2019.

FORBES, E.; CHRYSS, A. Fundamentals of Clays Surface and Colloid Science, and Rheology. *Em: Clays in the Minerals Processing Value Chain*. Cambridge University Press, p. 81 - 110. 2017.

FORD RW. **Ceramic drying**. Oxford: Pergamon Press, 1986.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa, Portugal: Caloustre Gulbenkian, 457 p., 1988.

GOMEZ, R. S.; MAGALHÃES, H. L. F.; PORTO, T. R. N.; LIMA, E. S.; SANTANA, R. A. C.; GOMES, K. C.; LIMA, W. M. P. B.; LIMA, A. G. B. Processo de secagem de materiais cerâmicos argilosos: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e78591110300, 3 dez. 2020.

GRIM, R. E.; GÜVEN, N. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. p. 256, 1978.

GROHMANN, F. Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do estado de São Paulo: I - Estudo de perfis com horizonte B textural e horizonte B latossólico. **Bragantia**, v. 31, p. 145 - 165, 1972.

GUALTIERI, A. F.; RICCHI, A.; LASSINANTTI GUALTIERI, M.; MARETTI, S.; TAMBURINI, M. Kinetic study of the drying process of clay bricks. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 1, p. 153 - 167, 3 jan. 2016.

HÄNDLE, F. **Extrusion in ceramics**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 413 p., 2007.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. **Clay and Clay Minerals**, v. 18, p. 203 - 212, 1970.

HARRATI, A.; MANNI, A.; HASSANI, F. O.; SDIRI, A.; KALAKHI, S.; BOUARI, A.; HASSANI, I.-E. E. A.; SADIK, C. Potentiality of new dark clay-rich materials for porous ceramic applications in Ouled Sidi Ali Ben Youssef Area (Coastal Meseta, Morocco). **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. in press, set. 2020.

HASATANI, N.; ITAYA, Y. Deformation characteristic of ceramics during drying. Em: Proceeding of the 8 th International Drying Symposium, 1992, Montreal, Canada. Montreal, Canada: p. 190 - 199, 1992.

HEYDARI, M.; KHALILI, K.; AHMADI-BROOGHANI, S. Y. Drying Process of Clay-like Material. **Journal of Computational Applied Mechanics**, v. 48, n. 2, p. 171 - 184, 2017.

HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook** (Hanser). New York. 1989.

HOLTZ, R. D.; KOVACS, W. D. **An Introduction to Geotechnical Engineering**. 1st. ed. New Jersey, NJ: Prentice Hall Inc., 864 p., 1981.

HOLTZ, R.D. & KOVACS, W. D. **An introduction to geotechnical Engineering**. New Jersey-USA: Prentice-Hall, 1981.

INOCENTE, J. M.; NANDI, V. de S.; ROSSO, F.; OLIVEIRA, A.; ZACCARON, A. Study for Vitreous Waste Recovery in the Formulation of Heavy Clay Ceramics. **Material Science & Engineering International Journal**, v. 1, n. 2, p. 56 - 60, 24 ago. 2017.

JHIDER, N.; BAGANÉ, M. Investigation of the effect of temperature on Tunisian clay product during drying process. **Heat and Mass Transfer**, v. 56, n. 6, p. 2015 - 2024, 18 jun. 2020.

JOHARI, I.; SAID, S.; HISHAM, B.; BAKAR, A.; AHMAD, Z. A. Effect of the change of firing temperature on microstructure and physical properties of clay bricks from Beruas (Malaysia). **Science of Sintering**, v. 42, n. 2, p. 245 - 254, 2010.

JONG, E. Comparison of three methods of measuring surface area of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 79, p. 345 - 350, 1999.

KAHR, G.; MADSEN, F. Determinação da capacidade de troca catiônica e da área superficial de bentonita, illita e caulinita por adsorção de azul de metileno. **Ciência aplicada à argila**, 1995.

KATEKAWA, M. E.; SILVA, M. A. A Review of Drying Models Including Shrinkage Effects. **Drying Technology**, v. 24, n. 1, p. 5 - 20, fev. 2006.

KETELAARS, A. A. J.; LAUF, O.; COUMANS, W. J.; KERKHOF, P. J. A. M. **Determination of diffusion coefficients from experimental moisture concentration profiles in clay** Proceedings of the 8th International Drying Symposium Montreal, Canada. Elsevier, 1992.

KIMPE, C. R.; LAVERDIERE, M. R.; MARTEL, Y. A. Surface area and exchange capacity of clay in relation to the mineralogical composition of gleysolic soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 59, n. 4, p. 341 - 347, 1979.

KOMATSU, D.; OTAGURO, H.; RUVOLO, A. C. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: Caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 37 - 44, 2014.

LANCELLOTTA, R. **Geotechnical Engineering CRC Press, Textbook**. CRC Press, 520 p. 2008.

LEONE PADOA. **La Cocción de Productos Cerámicos**. Barcelona, España: Omega, 1990. 305 p.

LIMA, E. S.; LIMA, W. M. P. B. de; SILVA, S. K. B. M.; MAGALHÃES, H. L. F.; NASCIMENTO, L. P. C.; GOMEZ, R. S.; PORTO, T. R. N.; LIMA, A. G. B. Secagem de tijolos cerâmicos industriais e estimativa de parâmetros do processo: uma abordagem concentrada avançada. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 12, p. 1 - 24, 31 dez. 2020.

LIMA, R. F. S.; GUEDES, J. A.; BRANDÃO, P. R. G.; SOUZA, L. C. D. E.; PETTA, R. A. A Influência Da Área Superficial Das Partículas Na Adsorção De Elementos Traço Por Sedimentos De Fundo: Um Estudo De Caso Nas Adjacências Da Cidade De Macaíba, Estado Do Rio Grande Do Norte, Brasil Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte. **American Geriatrics Society**, v. 47, n. 1, 2003.

LOPEZ, E. M.; CORTES, L. L. Moisture transfer analysis during drying of brick by temperature and relative humidity profiles. **European Scientific Journal**, v. 9, n. 33, 2013.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Dordrecht: Springer Netherlands, v. 16., 2004.

LUCENA, C. G.; NASCIMENTO, J. J. S.; LIMA, A. G. B. Convective drying of ceramic bricks with rectangular holes. Em: In: IV Encontro da SBP Mat, 2005, Recife - Brazil. Recife - Brazil: **Anais do IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, p. 1 - 1. 2005.

- MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência de aditivos na produção de blocos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 373 - 381, 2008a.
- MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; FEDERAL, U.; GRANDE, D. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha (Study of clays used in red ceramic). **Cerâmica** **54**, v. 54, p. 411 - 417, 2008b.
- MANCUHAN, E.; ÖZEN, S.; SAYAN, P.; SARGUT, S. T. Experimental investigation of green brick shrinkage behavior with *Bigot's* curves. **Drying Technology**, v. 34, n. 13, p. 1535 - 1545, 2 out. 2016.
- MAROTO, J. M. M.; AZCÁRATE, J. A.; O'KELLY, B. C. Review and critical examination of fine-grained soil classification systems based on plasticity. **Applied Clay Science**, v. 200, p. 105955, jan. 2021.
- MELO, V. F.; G R SCHAEFER, C. E.; SINGH, B.; NOVAIS, R. F.; F FONTES, M. P. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 53 - 64, 2002.
- MENDES, N. **Modelos para previsão da transferência de calor e de umidade em elementos porosos de edificações**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 225p., 1997.
- MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 163 - 169, jun. 2009.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano nacional de mineração 2030**, Brasília. 2010.
- MIRZA, T. A.; SALIH, Z. K.; MUHAMMED, R. K. Mineralogical, compositional and geotechnical properties of clay deposits from different areas - Kurdistan Region, NE Iraq. **Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary**, v. 1, n. 25, p. 39 - 55, set. 2014.
- MODESTO, C. O.; BERNARDIN, A. M. Determination of clay plasticity: indentation method versus Pfefferkorn method. **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1 - 4, p. 15 - 19, 2008.
- MONSIF, M.; ZEROUALE, A.; IDRISSE KANDRI, N.; MOZZON, M.; SGARBOSSA, P.; ZORZI, F.; TATEO, F.; TAMBURINI, S.; FRANCESCHINIS, E.; CARTURAN, S.; BERTANI, R. Chemical-physical and mineralogical characterization of ceramic raw materials from Moroccan northern regions: Intriguing resources for industrial applications. **Applied Clay Science**, v. 182, p. 105274, dez. 2019.
- MONTEIRO, S. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3 - 4, p. 229 - 234, dez. 2004.
- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207 - 216, 2002.

- MOUSSI, B.; HAJJAJI, W.; HACHANI, M.; HATIRA, N.; LABRINCHA, J. A.; YANS, J.; JAMOSSI, F. Numidian clay deposits as raw material for ceramics tile manufacturing. **Journal of African Earth Sciences**, v. 164, p. 103775, abr. 2020.
- MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JÚNIOR, M. C.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G.; As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 2, p. 33 - 46, 9 mar. 2004.
- MURAD, E.; WAGNER, U. The thermal behaviour of an Fe-rich illite. **Clay Minerals**, v. 31, n. 1, p. 45 - 52, mar. 1996.
- NANDI, V. S.; INOCENTE, J. M.; ZACCARON, A.; BERNARDIN, A. M. Estudo do Comportamento Energético em Forno Túnel de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 20, n. 5, p. 30 - 39, 2015.
- NANDI, V. S.; ZACCARON, A.; FERNANDES, P.; DAGOSTIN, J. P.; BERNADIN, A. M. Adição de Vidro Reciclado de Lâmpadas na Fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 5, p. 29 - 32, 2014.
- NANDI, V. S.; MONTEDO, O. R. K. Otimização do Processo de Moagem de Engobes Cerâmicos para Produção de Revestimento. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 4, p. 24 - 28, 2009.
- NASCIMENTO, J. J. S.; MEDEROS, B. J. T.; BELO, F. A.; DE LIMA, A. G. B. Transporte de Materia con Reducción de Volumen en el Interior de Sólidos Paralelepípedos. **Información tecnológica**, v. 16, n. 1, 2005.
- NASCIMENTO, L. P. C.; SILVA, S. K. B. M.; LIMA, E. S. de; MAGALHÃES, H. L. F.; LIMA, W. M. P. B. de; GOMEZ, R. S.; PORTO, T. R. N.; LIMA, A. G. B. de. Secagem de tijolos cerâmicos argilosos industriais: uma investigação teórica usando modelos concentrados. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e44291110064, 21 nov. 2020.
- NAVARRO, J. E. E.; ALBARO, J. L. A.; FUSTER, M. M. **Tecnología cerámica: pastas cerámicas** Instituto de Química Técnica - Universidad de València - Valencia, 1999.
- NICOLAS, M. F.; VLASOVA, M.; AGUILAR, P. A. M.; KAKAZEY, M.; CANO, M. M. C.; MATUS, R. A.; PUIG, T. P. Development of an energy-saving technology for sintering of bricks from high-siliceous clay by the plastic molding method. **Construction and Building Materials**, v. 242, p. 118142, 10 maio 2020.
- NIELD, D. A.; SIMMONS, C. T. A Brief Introduction to Convection in Porous Media. **Transport in Porous Media**, v. 130, n. 1, p. 237 - 250, 2019.
- NIETO, F.; ABAD, I.; AZAÑÓN, J. M. Smectite quantification in sediments and soils by thermogravimetric analyses. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3 - 4, p. 288 - 296, fev. 2008.
- NORTON, F. H. Fundamental study of clay: VIII, a new theory for the plasticity of clay - water masses. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 38, p. 236, 1948.
- OLIVEIRA, A. A. de. **Tecnologia em Cerâmica**. Criciúma, SC: Editora Lara, 2011. 176 p.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de Fabricação de revestimentos cerâmicos**. Florianópolis, SC: Editora UFSC, 120 p. 2015.

OLIVEIRA, A. P. N.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C. Effects of compaction on the elastic behaviour of a green monoporous body. **Tile & Brick Int.**, v. 12, n. 6, p. 520 - 524, 1996.

OUMMADI, S.; NAIT-ALI, B.; ALZINA, A.; PAYA, M.-C.; GAILLARD, J.-M.; SMITH, D. S. Optical method for evaluation of shrinkage in two dimensions during drying of ceramic green bodies. **Open Ceramics**, v. 2, p. 100016, jul. 2020.

OUMMADI, S.; NAIT-ALI, B.; ALZINA, A.; VICTOR, J. L.; LAUNAY, Y.; MIRDRIKVAND, M.; DREHER, W.; REZWAN, K.; SMITH, D. S. Distribution of water in ceramic green bodies during drying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 10, p. 3164 - 3172, ago. 2019.

PARDO, F.; JORDAN, M. M.; MONTERO, M. A. Ceramic behaviour of clays in Central Chile. **Applied Clay Science**, v. 157, n. March, p. 158 - 164, 2018.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 12, p. 1119 - 1198, dez. 2008.

PERKINS, W. W. **Ceramic Glossary**. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 1995.

PETERSEN, L. W.; MOLDRUP, P.; JACOBSEN, O. H.; ROLSTON, D. E. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. **Soil Science**, v. 161, n. 1, p. 9 - 21, 1996.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, 1997.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. Wiley, 1995. v. 2688 p.

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

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A.; LABRINCHA, J. A. Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 37 - 42, 2003.

RIBEIRO, M. J. P. M. **Valorização de resíduos industriais e formulação de novas composições cerâmicas: reactividade e comportamento térmico e elétrico**. Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Aveiro, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 2. ed. Elsevier, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of separation of technology**. John Willey & Sons. New York, 1997.

SAHIB, A. A.; ROBINSON, R. G. Drying and Atterberg limits of Cochin marine clay. **International Journal of Geotechnical Engineering**, 2020.

SANTANA, E. W. F. de. **Avaliação da secagem e queima de placas cerâmicas**. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba - Brasil, 2006.

SANTOS, C. L. R.; MELCHIADES, F. G.; NASTRI, S.; BOSCHI, A. O.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 1, p. 333 - 342, 2017.

SANTOS, K. P.; LUCENA, A. E. F. L.; LUCENA, L. C. F. L.; SILVA, J. A. A.; COSTA, S. C. F. E. Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 2, p. 501 - 513, jun. 2015.

SANTOS, J. P. S. **Secagem de Materiais Cerâmicos com Forma Complexa: Um Estudo Teórico Via CFX**. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 408 p. 1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 520 p. 1992.

SATHIPARAN, N.; RUMESHKUMAR, U. Effect of moisture condition on mechanical behavior of low strength brick masonry. **Journal of Building Engineering**, v. 17, p. 23 - 31, maio, 2018.

SCHERER, G. W. Theory of Drying. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 3 - 14, jan. 1990.

SCHLUMBERGER, C.; THOMMES, M. Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry-A Tutorial Review. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 4, p. 2002181, 9 fev. 2021.

SEMIZ, B. Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia). **Applied Clay Science**, v. 137, p. 83 - 93, mar. 2017.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química., São Paulo, 2012.

SILVA, J. B. da. **Simulação e experimentação da secagem de tijolos cerâmicos vazados**. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

SILVA, W. P.; SILVA, L. D.; FARIAS, V. S. de O.; SILVA, C. M. D. P. S. Water migration in clay slabs during drying: A three-dimensional numerical approach. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4017 - 4030, 2013.

SOARES, J. M. D.; TOMAZETTI, R. R.; TAVARES, I. S.; PINHEIRO, R. B. Panorama Sócio-econômico das Indústrias de Cerâmica Vermelha da Região Central do Estado do Rio Grande do Sul, **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 3, p. 39 - 46, 2004.

SPAGNOLI, G.; SHIMOBÉ, S. A statistical reappraisal of the relationship between liquid limit and specific surface area, cation exchange capacity and activity of clays. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 11, n. 4, p. 874 - 881, 1 ago. 2019.

STOKES, G. G. **Transactions of the Cambridge Philosophical Society**. 9. ed. London, UK: Cambridge, 399 p. 1852.

STRAZZERA, B.; DONDI, M.; MARSIGLI, M. Composition and ceramic properties of tertiary clays from southern Sardinia (Italy). **Applied Clay Science**, v. 12, n. 3, p. 247 - 266, jul. 1997.

TAN, K. H. **Soil Sampling, Preparation, and Analysis**. Boca Raton, FL: CRC Press: Taylor & Francis Group, 622 p. 2005.

TAVARES, S. F., GRIMME, F. W. **Análise de processos produtivos em cerâmica vermelha - estudo de caso comparativo entre Brasil e Alemanha**. Foz do Iguaçu - PR - Brasil. 2002.

TAYLOR, R. K. CATION EXCHANGE IN CLAYS AND MUDROCKS BY METHYLENE BLUE. **Journal of chemical technology and biotechnology. Chemical technology**, v. 35 A, n. 4, p. 195 - 207, 1985.

TELLJOHANN, U.; JUNGE, K.; SPECHT, E. Moisture Diffusion Coefficients for Modeling the First and Second Drying Sections of Green Bricks. **Drying Technology**, v. 26, n. 7, p. 855 - 863, jul. 2008.

TOEI, R. Giants of Drying. **Drying Technology**, v. 3, n. 1, p. 1 - 14, 1985.

TOEI, R.; OKAZAKI, M.; TAMON, H. Conventional basic design for convection or conduction dryers. **Drying Technology**, v. 12, n. 1 -2, p. 59 - 97, 1994.

TORETTI, I.; NUNES, E. B.; BENINCÁ, A.; REZIN, K. Z.; CARGNIN, M. Estudo da determinação da plasticidade de matérias-primas cerâmicas utilizando o método de Pfefferkorn. **1º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense – SICT-Sul**, v. 3, n. 1, p. 226 - 233, 2012.

VAN DER ZANDEN, A. J. J.; SCHOENMAKERS, A. M. E.; KERKHOF, P. J. A. M. Isothermal vapour and liquid transport inside clay during drying. **Drying Technology**, v. 14, n. 3 - 4, p. 647 - 676, 1996.

VASIĆ, M.; GRBAVČIĆ, Ž.; RADOJEVIĆ, Z. Determination of the moisture diffusivity coefficient and mathematical modeling of drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 76, p. 33 - 44, 1, fev. 2014.

VASIC, M.; PEZO, L.; ZDRAVKOVIC, J.; VREBALOV, M.; RADOJEVIC, Z. Thermal, ceramic and technological properties of clays used in production of roofing tiles - principal component analysis. **Science of Sintering**, v. 50, n. 4, p. 487 - 500, 2018.

VASIĆ, M. V.; PEZO, L. L.; RADOJEVIĆ, Z. Optimization of adobe clay bricks based on the raw material properties (mathematical analysis). **Construction and Building Materials**, v. 244, p. 118342, maio 2020.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N. Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de *Bigot*. **Cerâmica Industrial**, v. 1, p. 42 - 46, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica $< 2 \mu\text{m}$ no comportamento de queima de uma argila. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 249 - 254, set. 2007.

VORHAUER, N.; TRETAU, A.; BÜCK, A.; PRAT, M. Microwave drying of wet clay with intermittent heating. **Drying Technology**, v. 37, n. 5, p. 664 - 678, abr. 2019.

WINKLER, H. G. F. Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. **Berichte Deutsche Keramics Gesellschaft**, v. 31, p. 337 - 343, 1954.

WORRALL, W. E. **Ceramic Raw Materials**. 2. ed. London: Pergamon, 0 - 111 p. 1982.

YANG, Y.; LAARZ, E.; KAUSHIK, S.; MUELLER, E.; SIGMUND, W. **Forming and Drying**. Materials Science. P., v. 1135 - 185 p. 2003.

YATAGANBABA, A.; KURTBAŞ, I. A scientific approach with bibliometric analysis related to brick and tile drying: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 206 - 224, 2016.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. **Engineering Geology**, v. 102, n. 1 - 2, p. 38 - 45, nov. 2008.

ZACCARON, A. **Estudo do processo de secagem rápida em argilas utilizadas para a fabricação de cerâmica vermelha**. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, SC, 2018.

ZACCARON, A.; NANDI, V. S.; DAL BÓ, M.; ARCARO, S.; BERNARDIN, A. M. The behavior of different clays subjected to a fast-drying cycle for traditional ceramic manufacturing. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, maio 2022.

ZACCARON, A.; NANDI, V. S.; DAL BÓ, M.; PETERSON, M.; ANGIOLETTO, E.; BERNARDIN, A. M. Characterization and use of clays and argillites from the south of Santa Catarina State, Brazil, for the manufacture of clay ceramics. **Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 172 - 183, 3 jun. 2020.

ZACCARON, A.; NANDI, V. S.; BERNARDIN, A. M. Fast drying for the manufacturing of clay ceramics using natural clays. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101877, jan. 2021.

ZACCARON, A.; NANDI, V. S.; FRASSON, F.; PASINI, R. D.; FERNANDES, P. Influência de Aditivos e da Temperatura da Água na Plasticidade de uma Formulação para Fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 20, n. 2, p. 11- 13, 2015.

ZANDEN, van der A. J. J. Modelling and simulating simultaneous liquid and vapour transport in partially saturated porous materials. *Em: **Mathematical modelling and numerical techniques in drying technology***. New York, USA: Marcel Dekker Inc., p. 157 – 177, 1996.

ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. Formulation range of porcelain stoneware in the clay– quartz–feldspars ternary and physical properties. **Journal of NonCrystalline Solids**, v. 357, p. 3251 - 3260, 2011.

ZHANG, L. Production of bricks from waste materials - A review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 643 - 655, 2013.

ANEXO(S)

ANEXO A – Representação gráfica das curvas de *Bigot* com ciclos de secagem rápida para as formulações F5, F7, F8 e F10, com seus respectivos ciclos C1, C2 e C3.

