MARIA GABRIELA ARAÚJO RANIERI

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ARGILAS DA CIDADE DE CUNHA PARA FINS DE CERÂMICA ARTÍSTICA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Auro Tanaka Co-Orientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto

Guaratinguetá 2007

	Ranieri, Maria Gabriela Araújo	
R197c	Caracterização tecnológica das argilas da cidade de Cunh	a para fins de
	cerâmica artística / Maria Gabriela Araújo	
	Ranieri . – Guaratinguetá : [s.n.], 2007	
	104 f. : il.	
	Bibliografia: f. 101-104	
	Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,	,
	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2007	
	Orientador: Prof. Dr. Auro Tanaka	
	Co-orientador: Tomaz Manabu Hashimoto	
	1. Cerâmica I. Título	
		CDU 666.3

DADOS CURRICULARES

MARIA GABRIELA ARAÚJO RANIERI

NASCIMENTO	01.01.1972 – Aparecida / SP
FILIAÇÃO	Kratus Ranieri Lúcia Helena Araújo Ranieri
1997/ 2000	Curso de Graduação Decoração de Interiores - FATEA – Lorena / SP

Aos meus pais, Kratus e Lúcia, à minha irmã Bia e aos meus avós Araújo e Margarida.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo agradeço a Deus pela vida e por todas as coisas do céu e da Terra. Agradeço a meus pais pelo apoio e incentivo.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Auro Tanaka e Prof. Dr. Tomaz M. Hashimoto.

Também agradeço a todos os professores e funcionários do DMT, representados pelo Prof. Dr. Ângelo Caporalli Filho, e em especial ao técnico Domingos Hasmann Neto pela dedicação e profissionalismo.

Pelo incentivo, agradeço aos professores Dr. Marcelo dos Santos Pereira e Prof. Dr. Elson de Campos.

Minha gratidão à secretária do Departamento de Engenharia Civil, Sônia Ap. Moreira M. Branco e ao técnico Flávio Augusto B. da Silva.

Muito obrigada às bibliotecárias e aos funcionários da secretaria da Pósgraduação pela boa vontade e paciência.

Obrigada aos meus colegas José Luiz Minatti e Rogério Lago Mazur.

Especiais agradecimentos aos ceramistas de Cunha, Kimiko Suenaga e Gilberto Jardineiro pelo conhecimento que nos transmitiram e pela boa vontade que sempre nos receberam.

Este projeto tem o apoio da CAPES e da FAPESP – processo nº 05/52687-3.

"Coragem e fé representam metade do caminho da vitória. Determinação, esforço e perseverança completam o resto do caminho".

Masaharu Taniguchi

RANIERI, M.G.A. **Caracterização tecnológica das argilas da cidade de Cunha para fins de cerâmica artística.** 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na Área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

RESUMO

A cidade de Cunha, no interior de São Paulo, é hoje reconhecida como um dos principais centros de cerâmica artística de alta temperatura. Nessa cidade, há a maior concentração de fornos noborigama da América do Sul, que é um forno de tradição milenar oriental. As peças produzidas nesse tipo de forno são reconhecidas como sendo cerâmica artística com alto valor agregado. Os ceramistas não possuem nenhum tipo de apoio técnico em relação à matéria-prima utilizada, que é a argila. Então, foi realizada neste trabalho a caracterização tecnológica de duas argilas da região, uma de coloração escura e outra de coloração clara, que são misturadas em três proporções diferentes, com o intuito de obter uma massa com boa trabalhabilidade para o processo de conformação. Foram utilizadas algumas técnicas para a caracterização mineralógica como análise térmica diferencial, análise termogravimétrica e difração de raios X.

Para a caracterização física pré-queima realizou-se ensaios de análise granulométrica, massa específica dos grãos de solo e limites de Atterberg.

Também, foram avaliadas as propriedades tecnológicas pós-queima em três temperaturas diferentes a 950°C, 1.150°C e 1.350°C, as propriedades avaliadas foram porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente, retração linear, rugosidade e resistência mecânica por flexão (3 pontos). A argila de cor clara apresentou melhores resultados na maioria dos ensaios quando comparados com os resultados obtidos com a argila de coloração escura e as respectivas misturas. Em relação a essas misturas, não houve variações significativas nas propriedades avaliadas. Observou-se que a temperatura de queima teve forte influência nas propriedades finais, principalmente a 1.350°C. As duas argilas e suas respectivas misturas passam por um processo de "cura", também chamado de "maceração", no

ateliê dos ceramistas. As argilas avaliadas nesta pesquisa foram retiradas diretamente das jazidas sem o tratamento prévio utilizado pelos ceramistas. Esse processo de "cura" pode alterar as propriedades das argilas.

PALAVRAS-CHAVE: Cidade de Cunha, cerâmica artística, argila, forno noborigama.

RANIERI, M.G.A. **Techinical characterization of the clay from Cunha City concerning artistic ceramics.** 2007. 104 f. Essay (Post Graduation in Mechanical Engineering – Material Area) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

ABSTRACT

Cunha, a small Town located in São Paulo State, Brazil, is known today as one of the major centers of high temperature artistic ceramics. It is the place with the largest concentration of "noborigamas", which are secular traditional oriental ovens. The items, made in this kind of ovens are recognized as being artistic ceramics with a high aggregated value. The ceramists do not have any kind of technical support regarding the clay, the raw material used by them.

In this work the technical characterization was performed in two types of clay from Cunha: a dark colored one and a light colored one, both mixed in three different proportions in order to obtain a paste of good workability for the shaping process. Some techniques were used to get the mineralogical characteristics such as differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction technique.

Experiments of particle size analysis, grain specific mass and Atterberg's limit were done for the preburning physical characterization.

The technological properties were also estimated before and after burning the clay in three different temperatures: 950° C, 1.150° C and 1.350° C. The properties estimated were: apparent porosity, water absorption, bulk density, linear shrinkage, roughness and flexural strength (3 points)

The light colored clay reached better results in most of the experiences compared to the results obtained from the dark one and the respective mixtures. There were not expressive variations regarding these mixtures. It was observed that the burning temperature had a strong influence over the final properties, especially at 1.350°C.

Both types of clay and their respective mixtures get through a "cure" process or "soting" in the ceramists workshop. The samples of clay analyzed in this experience were obtained from the mine without the previous treatment used by the ceramists. The "cure" process can alter the clay properties.

KEY WORDS: Cunha City, artistic ceramic, clay, "noborigama" oven.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Três blocos de três tipos de argilas que se diferenciam pela coloração conforme sua composição química	
	como quantidade de óxido de ferro (FeO ₂)	28
Figura 2 –	Jazida de argila	30
Figura 3 –	Ligação do tetraedro de silício SiO ⁴	32
Figura 4 –	Estruturas de silicatos formadas a partir de tetraedros de Silício-Oxigênio, (a) SiO ₄ (b) Si ₂ O ₇ (c) Si ₃ O ₉ (d) SiO ₁₈ e (e) (SiO3)	32
Figura 5 –	(a) Tetraedro de silício, (b) agrupamento de folhas tetraédricas,(c) octaedro de silício e (d) agrupamento de folhas octaédricas	33
Figura 6 –	Representação esquemática das estruturas cristalinas: (a) 1:1 (TO) e (b) 2:1 (TOT)	34
Figura 7 –	Processo de secagem entre as partículas de argila (a) massa saturada com água, (b) massa parcialmente seca e corpo argiloso seco	40
Figura 8 –	Construção do primeiro forno noborigama de Cunha em 1975	46
Figura 9 –	Algumas peças de cerâmica artística de alta temperatura em forno noborigama	47
Figura 10 -	- (a) Argila escura; (b) argila clara	49
Figura 11 -	 Peça sendo moldada com o uso do torno, também conhecida como roda de oleiro 	50
Figura 12 -	- Peça sendo moldada com o auxílio de uma ferramenta	50
Figura 13 -	- Peça sendo moldada com molde de gesso	51
Figura 14 -	- Peça sendo moldada com a técnica da "cobrinha", ou "rolinhos"	51
Figura 15 -	- Peças cerâmicas em processo de secagem	51
Figura 16 -	- Foto de um forno noborigama	52

Figura 17 – R tr	Representação esquemática de um forno noborigama com rês câmaras	53
Figura 18 – F	Forno noborigama sendo alimentado em uma das câmaras	54
Figura 19 – (a	a) cone ereto pré-queima e (b) cone fundido após queima	55
Figura 20 – M d	Modelo esquemático de como são usados os cones dentro lo forno, (a) antes da queima e (b) após a queima	57
Figura 21 – F E	Fluxograma sobre a metodologia do processo de queima Em um forno noborigama	57
Figura 22 – F	Fluxograma sobre a metodologia aplicada nesta pesquisa	60
Figura 23 – A	Argila escura (A), após o destorroamento	61
Figura 24 – A	Argila clara (B), após o destorroamento	62
Figura 25 – (a	a) Aparelho de Casagrande; (b) detalhe da concha lo aparelho de Casagrande	66
Figura 26 – E	Escala granulométrica de classificação dos solos da ABNT	68
Figura 27 – F er	Fluxograma sobre a utilização dos corpos-de-prova mpregados no ensaio de rugosidade	75
Figura 28 – C	Curvas de distribuição granulométrica das argilas A e B	77
Figura 29 – P pa	Porosidade aparente, em função da fração de argila B (clara) ara cada temperatura de queima	80
Figura 30 – A p	Absorção de água, em função da fração de argila B (clara) para cada temperatura de queima	80
Figura 31 – M	Massa específica aparente, em função da fração de argila B (clara), para cada temperatura de queima	81
Figura 32 – D	Difratograma da argila A (escura)	83
Figura 33 – D	Difratograma da argila B (clara)	84
Figura 34 – T	Fermograma da argila A (escura)	85
Figura 35 – T	Cermograma da argila B (clara)	86

Figura 36 – Curva termogravimétrica da argila A	
Figura 37 – Curva termogravimétrica da argila A (amostra que passou pela peneira com abertura 325)	
Figura 38 – Curva termogravimétrica da argila B	
Figura 39 – Curva termogravimétrica da argila B (amostra que passou pela peneira com abertura 325)	
Figura 40 – Perda de massa em função da temperatura de queima	
Figura 41 – Perda de massa em função da fração de argila B (clara)	91
Figura 42 – Retração linear em relação à temperatura de queima	91
Figura 43 – Retração linear em função da fração de argila B (clara)	92
Figura 44 – Variação da coloração da argila A em função da temperatur de queima	ra 93
Figura 45 – Variação da coloração da argila B em função da temperatur de queima	ra 93
Figura 46 – Variação da coloração da argila C (80% de A e 20% de B) em função da temperatura de queima	94
Figura 47 – Variação da coloração da argila D (70% de A e 30% de B) em função da temperatura de queima	94
Figura 48 – Variação da coloração da argila E (60% de A e 40% de B) em função da temperatura de queima	94
Figura 49 – Resistência mecânica a 950°C	97
Figura 50 – Resistência mecânica a 1.150°C	97
Figura 51 – Resistência mecânica a 1.350°C	

LISTA DE TABELAS

Fabela 1 – Características das matérias-primas numa peça cerâmica	39
Γabela 2 – As características dos cones Orton	56
Γabela 3 – Fração granulométrica das argilas A e B	76
Γabela 4 – Limites de Atterberg	77
Гabela 5 – Massa específica dos grãos de soló	78
 Γabela 6 – Média dos valores de absorção de água (AA), porosidade aparente (P.ap) e massa específica aparente (ME.ap) em relação à temperatura de queima	79
Fabela 7 – Perda de massa (pontos críticos) em função da temperatura de queima na análise termogravimétrica	87
Γabela 8 – Perda de massa (%)	90
Гabela 9 – Rugosidade	95
Γabela 10 – Resistência mecânica por flexão (3 pontos) e os valores de "m"(módulo de Weibull)	96

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM = American Society for Testing and Materials
- ATD = análise térmica diferencial
- AA = absorção de água
- LL = limite de liquidez
- LP = limite de plasticidade
- IP = índice de plasticidade
- Pval = álcool polivinílico

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

 $SiO_2 = sílica$

 $Al_2O_3 = alumina$

 $Fe_2O_3 =$ óxido de ferro

CaO = óxido de cálicio

MgO = óxido de magnésio

 $Na_2O =$ óxido de sódio

 $K_2O =$ óxido de potássio

 SO_3 = anidrido sulfúrico

 $SiO_4 =$ óxido de silício

°C = graus Celsius (centígrados)

°F = graus Fahrennheit

% = porcentagem

- δ = massa específica dos grãos de solo
- Ra = rugosidade média
- Rt = rugosidade total

mv = massa a verde

ms = massa seca após secagem em estufa a 110°C

mq1 = massa após queima a 950°C

mq2 = massa após segunda queima a 1.150°C ou 1.350°C

cv = contração a verde

- cs = contração após secagem em estufa a 110°C
- cq1 = contração após queima a 950°C
- cq2 = contração após segunda queima a 1.150° C ou 1.350° C

 σ = tensão de ruptura

 μ m = micro metro

mm = milímetro

m = metro

MPa = mega Pascal

kg = quilograma

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES (continuação)

kgf = quilograma-força

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 GENERALIDADES E CONCEITUAÇÃO DE ARGILAS	
2.1.1 Definição de materiais cerâmicos	
2.1.2 As argilas e o seu uso na indústria cerâmica	
2.1.3 O uso e desenvolvimento da cerâmica	
2.2 ARGILA – A MATÉRIA-PRIMA DA CERÂMICA ARTÍSTICA	
2.3 GÊNESE E ESTRUTURA MINERALÓGICA DAS ARGILAS	
2.3.1 Origem geológica das argilas	
2.3.2 Tipos de depósitos de argilas	
2.3.3 Estrutura cristalina dos silicatos e dos argilominerais	
2.4 O SISTEMA ÁGUA + ARGILA E A PLASTICIDADE	
2.4.1 As diversas formas da presença de água nas argilas	
2.4.2 As características da plasticidade de argilas	
2.4.3 A composição da massa de argila e o processo de moldagem	
2.4.4 A perda de água e as transformações dos materiais cerâmicos	
2.4.4.1 O mecanismo de secagem	
2.4.4.2 Fatores que influenciam a velocidade secagem	41
2.4.5 O processo de queima das peças cerâmicas	
2.4.5.1 A formação da fase líquida no processo de queima	
2.4.5.2 Resfriamento das peças cerâmicas	
3 AS ARGILAS E A CERÂMICA ARTÍSTICA DE CUNHA	
3.1 O DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA EM CUNHA	
3.2 A PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	
3.3 O PROCESSO DE MOLDAGEM, SECAGEM E QUEIMA	
DAS PEÇAS CERÂMICAS DE CUNHA	
3.3.1 A moldagem das peças	
3.3.2 A secagem das peças	

3.4 O FORNO NOBORIGAMA	
3.5 CONTROLE DA TEMPERATURA	55
3.5.1 Cones pirométricos	55
3.6 O PROCESSO DE QUEIMA EM UM FORNO NOBORIGAMA	
3.6.1 A primeira queima – "queima do biscoito"	
3.6.2 A segunda queima – "queima de esmaltes" e o	
controle da temperatura	
3.6.3 Resfriamento do forno noborigama	
4 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1 INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR E ESCOLHA DAS ARGILAS	61
4.1.1 Argila "escura"	61
4.1.2 Argila "clara"	62
4.2 FORMAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
4.3 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	
DAS ARGILAS	64
4.3.1 Ensaios realizados com a matéria-prima em pó	64
4.3.2 Análise Térmica Diferencial (ATD)	64
4.3.3 Análise Térmica Gravimétrica (ATG)	65
4.3.4 Limites de Consistência de Atterberg (índices de Atterberg)	65
4.3.5 Difração de raios X	67
4.3.6 Massa específica dos grãos	67
4.3.7 Análise granulométrica de solos	68
4.4 ENSAIOS APÓS QUEIMA COM A UTILIZAÇÃO DE	
CORPOS-DE-PROVA	68
4.4.1 Análise da coloração após processo de queima	70
4.4.2 Resistência mecânica - Ensaio por flexão (3 pontos)	71
4.4.3 Porosidade aparente, absorção de água e massa específica	
aparente	72
4.4.4 Perda de massa e retração linear	73
4.4.5 Rugosidade	74

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 GENERALIDADES	76
5.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	
DAS ARGILAS	76
5.3 LIMITES DE CONSISTÊNCIA DE ATTERBERG	77
5.4 MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS	78
5.5 POROSIDADE APARENTE, ABSORÇÃO DE ÁGUA E MASSA	
ESPECÍFICA APARENTE	79
5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	81
5.7 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)	
5.8 ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA (ATG)	
5.9 PERDA DE MASSA E RETRAÇÃO LINEAR	
5.10 ANÁLISE DA COLORAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	
APÓS A QUEIMA	92
5.11 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	95
5.11.1 Rugosidade	95
5.11.2 Resistência mecânica – Ensaio por flexão (3 pontos)	96
6 CONCLUSÃO	99
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

Na cidade de Cunha, São Paulo, existe uma forte tradição cerâmica. Primeiro foram os índios que viviam na região, pois se beneficiavam das jazidas locais para fabricarem objetos de uso próprio. Posteriormente, um grupo de mulheres chamadas de "paneleiras", nome popular dado a mulheres que se dedicavam à atividade cerâmica, deram continuidade à tradição de fabricar peças de uso doméstico. Essas mulheres começaram fabricando panelas e potes de argila; existiam dezenas de "paneleiras" que sempre buscavam aprimorar os objetos que fabricavam. As técnicas utilizadas foram herdadas dos índios, inclusive o manuseio das cores extraídas da própria terra. Os instrumentos utilizados para auxiliar na fabricação dessas peças, eram: palha de milho dobrada, sabugo de milho queimado, caco de cabaça, faca e pedras. Além das panelas, elas também fabricavam potes, moringas, chaleiras, fogareiros, cofres, porta-jóias, fornos para torrar farinha, canecas e colheres. Hoje, no município, esta atividade está extinta, mas é possível conhecer tais peças na Casa do Artesão (www.cunhatur.com.br, 2005).

Anos depois, na década de 1970, com a vinda de um grupo de ceramistas vindos inclusive do exterior, foi construído um forno de origem oriental chamado noborigama. Hoje, Cunha conta com cinco fornos tipo noborigama; é a maior concentração, numa mesma cidade, de fornos noborigama. A partir daí, Cunha passou a ser reconhecida como um dos principais pólos de cerâmica artística de alta temperatura da América do Sul. Alguns anos depois, a cidade atraiu outros artistas que utilizam outras técnicas de queima como fornos a gás, elétricos e raku (técnica também oriental) (UKESEKI, 2005).

A partir daí começou uma transformação no município: esta atividade gerou empregos e atraiu também o turismo cultural, pois é possível visitar todos os ateliês e conhecer de perto os artistas e suas técnicas. Como efeito colateral, também atraiu o turismo ecológico, pois Cunha é uma cidade tipicamente rural e cercada por relevo e montanhas (www.cunhatur.com.br, 2005).

Em todas as atividades cerâmicas, a matéria-prima utilizada é a mesma: a argila. Essa matéria-prima, que é normalmente extraída nas jazidas pelos próprios ceramistas, passa por um processo de beneficiamento constituído de: misturas de tipos variados de argilas em proporções adequadas, decantação e cura. Após esta primeira etapa, a matéria-prima (massa) passa pelos processos de conformação (peça artística), secagem e queima.

Este trabalho é uma pesquisa inicial com o objetivo de otimizar o desenvolvimento da atividade cerâmica (já consagrada) na região de Cunha, preservando sua tradição. Tem a pretensão de, preservando intacto o espírito criativo dos artistas, fornecer suporte técnico para facilitar ao máximo o acesso dos artistas à matéria-prima beneficiada, dos artesãos e também de qualquer cidadão. Aos artistas, o benefício seria o aumento do tempo para se dedicarem apenas à criação da arte. Os benefícios para os artesãos seria o aumento da produtividade, em peças cerâmicas populares e utensílios, enquanto que a facilidade do acesso à matéria-prima aos cidadãos comuns poderá significar surgimento de novos artistas e artesãos.

Os resultados e as conclusões deste trabalho poderão chamar a atenção dos munícipes em geral e, principalmente, do poder público, para as questões econômicas e ambientais envolvidas e, assim, esta atividade produtiva possa aumentar ainda mais o seu peso na economia município.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES E CONCEITUAÇÃO DE ARGILAS

2.1.1 Definição de materiais cerâmicos

Cerâmica são todos os materiais não-metálicos, inorgânicos, obtidos após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

A palavra cerâmica origina-se da palavra grega "keramos" que significa "coisa queimada", já indicando que, normalmente, as propriedades apreciadas são obtidas após o processo de queima.

Os materiais cerâmicos são normalmente combinações de metais com elementos não-metálicos, dos quais os tipos principais são os óxidos, nitretos e carbonetos. Fazem parte também deste grupo os argilominerais, o cimento e os vidros. Em relação às ligações químicas, esses materiais podem ter ligações predominantemente iônicas e até mesmo covalentes. Os materiais cerâmicos são tipicamente isolantes térmicos e elétricos, muito mais resistentes que os materiais poliméricos e metálicos a altas temperaturas e em ambientes corrosivos. Além disso, após o processo de queima adquirem extrema dureza, porém são frágeis (NORTON, 1988; VAN VLACK, 1988; FERRARI et al, 2000).

2.1.2 As argilas e o seu uso na indústria cerâmica

A cerâmica vermelha (que engloba as telhas, tijolos, manilhas, cerâmica artística etc) e a cerâmica branca (revestimentos, louça sanitária e porcelanas) são constituídas por silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita, ilita e montmorilonita. Estes três tipos de minerais argílicos são os mais empregados pelas indústrias cerâmicas (TANNO et al, 2000; MOTTA et al, 2001).

Na indústria de cerâmica vermelha, a matéria-prima básica é a argila, que possui uma quantidade significativa de óxido de ferro, que é o responsável pela cor avermelhada das peças. Por isso o nome "cerâmica vermelha". A argila é normalmente plástica e, quando misturada com uma quantidade apropriada de água, poderá ser

conformada no modo desejado. Após o processo de secagem, ela se torna rígida e, após a queima, normalmente a altas temperaturas, a massa adquire uma alta dureza.

Este setor da cerâmica, a tradicional, utiliza-se de matérias-primas naturais como as argilas e areias. As matérias-primas naturais são usadas como foram extraídas da natureza, ou que passaram por algum tratamento físico para eliminar impurezas que são indesejadas em certos casos. Portanto, as matérias-primas naturais são aquelas que não sofreram nenhuma alteração na sua composição química ou mineralógica dos seus principais componentes. As mais utilizadas nas indústrias são: argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxito, grafita e zirconita (KINGERY, 1960; SANTOS, 1975; TANNO et al, 2000; MOTTA et al, 2001).

Já o setor de cerâmica avançada utiliza-se de matérias-primas de alta pureza a partir de óxidos, nitretos, carbonetos e boretos. São matérias-primas chamadas de sintéticas, pois passaram por algum tratamento que mudou sua composição química e mineralógica ou, foram totalmente produzidas em laboratório. As mais conhecidas e utilizadas são: alumina, alumina calcinada, alumina eletrofundida marrom (óxido de alumínio eletrofundido marrom), alumina eletrofundida branca (óxido de alumínio eletrofundido branco), alumina tabular, carbeto de silício, cimento aluminoso, mulitazircônia, espinélio, sílica ativa, magnésia e mulita sintética.

As matérias-primas do vidro são praticamente as mesmas desde milhares de anos; por volta de 4000 a.C, já existiam vidros decorados no Egito. A tecnologia agregou mudanças no processo e possibilitou uma maior diversidade para seu uso. As matérias-primas utilizadas são os óxidos, ou sejam: sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de sódio (Na₂O) e óxido de potássio (K₂O). O vidro é 100% reciclável. Todos os recipientes de vidro quebrados podem ser transformados em novos produtos (KINGERY, 1960; SANTOS, 1975; TANNO et al, 2000; MOTTA et al, 2001; CALLISTER, 2002).

2.1.3 O uso e desenvolvimento da cerâmica

O uso de materiais cerâmicos, através do "cozimento" de argilas, começou em lugares onde havia escassez de pedras e muitas jazidas de argila. A produção de objetos fabricados com argila – a cerâmica – foi e é tão natural para o homem que até mesmo as civilizações mais antigas já produziam objetos cerâmicos (OLIVEIRA et al, 1999).

Algumas investigações arqueológicas indicaram que os primeiros tijolos usados na construção civil foram fabricados na Mesopotâmia no ano de 4000 a.C. Foi constatado que, naquela época, os tijolos eram apenas secos e não queimados. Já em 3000 a.C., surgiram os primeiros tijolos queimados; estes tijolos eram empregados apenas para revestir áreas externas, tendo sido mais usados em muros de proteção. Tijolos queimados também foram encontrados em locais da antiga Babilônia, entre 1600 a 1100 a.C., enquanto que, no Egito, o uso de tijolos em construções só surgiram após a Mesopotâmia. Pesquisadores acreditam que a arte de fabricar tijolos foi transportada do Egito para o Mediterrâneo, Índia e China. Na Roma antiga, os primeiros tijolos foram usados após as civilizações assíria, babilônia e egípcia; estes tijolos, já queimados, eram usados em paredes e muros durante o período imperial (de 31 a.C. a 476 d.C) (PETRUCCI, 1976; OLIVEIRA et al, 1999).

Os sistemas de produção de tijolos permaneceram praticamente os mesmos até o século XIX, não diferindo do método que era usado em Roma. Depois que surgiram as primeiras máquinas, foi possível mecanizar a produção e assim a qualidade e a quantidade do produto aumentou consideravelmente. Aqui, no Brasil, a fabricação de tijolos maciços só começou no início do século XX, e só na década de 1930 foram fabricados os primeiros tijolos furados através de processo mecanizado. Porém, até hoje ainda há muitas pequenas olarias espalhadas por todo o país que mantêm o processo de fabricação de cerâmica vermelha muito primitivo (OLIVEIRA et al, 1999).

É preciso salientar que a "arte" de queimar objetos de argila, principalmente utensílios domésticos já era, conforme mencionado anteriormente, conhecida há muito tempo. O acúmulo no tempo do entendimento empírico do processo de sinterização, ou seja, a queima, tornou possível a utilização desses objetos e acabou provocando grande mudança no comportamento e hábitos do homem. Esta "arte" de fabricar e "queimar" objetos de argila, aconteceu por volta do oitavo milênio a.C. (OLIVEIRA et al, 1999).

Pesquisas foram realizadas com tijolos de castelos medievais da Espanha com o intuito de compreender como eram fabricadas estas peças e qual o nível de informação daquele povo naquela época.

O breve relato apresentado mostra que o uso da cerâmica está intrinsecamente ligado ao desenvolvimento humano e à sua história social.

2.2 ARGILA – A MATÉRIA-PRIMA DA CERÂMICA ARTÍSTICA

As argilas são os materiais básicos que formam a cerâmica branca e a cerâmica vermelha (onde a cerâmica artística tem sido agrupada). A argila é um conjunto de vários minerais que são compostos principalmente por silicatos de alumínio hidratados. É um material de textura terrosa, formada por partículas extremamente finas que desenvolvem plasticidade quando uma certa quantidade de água é acrescida à sua massa. Esta plasticidade é uma das propriedades mais relevantes, na produção de massas de fácil moldagem e trabalhabilidade, pela maioria das indústrias cerâmicas, ceramistas e olarias. Em razão disso, uma discussão mais detalhada será apresentada no subitem 2.4 (GRIMSHAW, 1971; SANTOS, 1975).

No estado bruto, as argilas têm outros minerais misturados a elas como grãos de quartzo, feldspato, mica, limonita entre outros que possuem granulometria grosseira. E, além desses outros minerais, há também matéria orgânica misturada às argilas. Estes minerais "extras" e a matéria orgânica são chamadas de impurezas porque na verdade as características apreciáveis de uma argila como a plasticidade são características peculiares de minerais conhecidos por argilominerais, que formam a argila propriamente dita, ou seja, são os compostos predominantemente formados de silicatos de alumínio hidratados (PETRUCCI, 1976).

A argila, propriamente dita, também chamada de fração argilosa, em termos de textura (tamanho) e granulometria é constituída por partículas com diâmetros menores do que dois μ m (0,005 mm) (PETRUCCI, 1976).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em 1945 define a argila como sendo:

Solo que apresenta características marcantes de plasticidade; quando suficientemente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas, quando seco apresenta coesão bastante para constituir torrões dificilmente desagregáveis por pressão dos dedos; suas propriedades dominantes são devidas à parte constituída pelos grãos de diâmetros inferiores a 0,005mm (PETRUCCI, 1976).

A argila é um material proveniente da decomposição durante milhões de anos das rochas feldspáticas, que são muito abundantes na crosta terrestre, portanto de fácil extração e também de baixo custo. (PETRUCCI, 1976).

Existem vários tipos de argila na crosta terrestre e elas se diferenciam uma das outras por causa da diferente relação entre a sílica e a alumina, pela quantidade de água que faz parte de sua constituição e por sua estrutura (observar a Figura 1, onde mostram-se três tipos de argilas). Os tipos de argilas mais comuns e utilizadas pelas indústrias e ceramistas fazem parte de três grupos: caulinita, montmorilonita e ilita (PETRUCCI, 1976).



Figura 1 - Três blocos de três tipos de argilas que se diferenciam pela coloração conforme sua composição química como quantidade de óxido de ferro (FeO₂) (www.ceramicanorio.com).

O que diferencia os argilominerais uns dos outros é o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer dentro do retículo cristalino (estrutura) como, por exemplo, do alumínio por magnésio ou ferro. Essas substituições geram diferenças de cargas elétricas dos ânions por alguns cátions e isso implica nas alterações das características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas (ABCERAM, 2007).

Quimicamente as argilas revelam a existência de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃). A presença deste óxido é um dos mais importantes elementos responsáveis pela coloração após sinterização e baixo ponto de fusão de uma argila. Além disso, se encontram os seguintes óxidos: cal (CaO), magnésio (MgO), álcalis (Na₂O e K₂O) e o anidrido sulfúrico (SO₃).

A sílica forma em geral de 40% a 80% do total da matéria-prima; a alumina de 10% a 40%, e o óxido de ferro menos do que 7%. A cal (óxido de cálcio) não ultrapassa 1%, e o teor de álcalis é da ordem de 10% (PETRUCCI, 1976).

As argilas têm ampla aplicação nas indústrias, não só nas indústrias cerâmicas, mas também são usadas nas indústrias farmacêuticas, em produtos de alta tecnologia, na composição de cimentos, na indústria petrolífera, cosmética etc. Deve ser lembrado que, para cada aplicação, é necessário o beneficiamento da argila (SANTOS, 1975).

2.3 GÊNESE E ESTRUTURA MINERALÓGICA DAS ARGILAS

2.3.1 Origem geológica das argilas

O termo argila deve ser entendido como um material composto por diversos tipos de argilominerais, que são os responsáveis pelas suas propriedades peculiares, cujas características químicas e mineralógicas são dependentes da sua origem e formação geológica. Às vezes, numa mesma jazida, como na jazida apresentada na Figura 2, a argila pode possuir características tecnológicas diferentes em diferentes pontos. Essas diferenças são resultados de variações do ambiente de deposição, das condições de intemperismo (processo de desagregação de rochas) e lixiviação ("lavagem" ou carreamento dos sedimentos com a percolação da água), tanto recentes quanto de épocas distantes (FERNANDES et al, 1998).



Figura 2 – Jazida de argila (disponível em www.begamitm.ro/argila.html).

2.3.2 Tipos de depósitos de argilas

As argilas podem normalmente ser encontradas:

- i) Em jazidas na superfície das rochas. Resultado do processo de decomposição (intemperismo) superficial da rocha. A massa de sedimento argiloso decomposto, no próprio local, é, neste caso, referido como argila residual ou primária;
- Nos veios e trincas das rochas. Se o sedimento argiloso é, da mesma forma que no caso anterior, formado da decomposição do fragmento de rocha encontrado nesses veios e trincas da rocha, então é também referido como argila residual ou primária;
- iii) Em camadas sedimentares. Depositadas por ventos e chuvas.

Os depósitos naturais de argilas podem, portanto, ser enquadrados em dois grupos: de argilas residuais ou primárias e de argilas secundárias. No primeiro caso, são

argilas que permaneceram no local onde foram formadas. Em geral estão associadas a restos da rocha de origem (gnaisses, granitos ou feldspatos). Estas argilas possuem normalmente granulometria de textura (tamanho) grossa e cores claras devido ao grau maior de pureza dos minerais constituintes. Quanto mais intenso o processo de desagregação da rocha, maior a fragmentação (transformação) mineral dos constituintes da rocha de origem. O caulim, por exemplo, que é de origem primária, pode alcançar um teor de 98% de grau de pureza (ABREU, 1973; SANTOS, 1975).

As argilas secundárias, conhecidas também por sedimentares ou transportadas, foram removidas do local original de sua formação pelo vento ou pela água e foram depositadas muito longe do local de sua origem, em rios, lagos, pântanos e mares. Essas argilas possuem granulometria mais fina e, por esta razão, são consideradas mais plásticas do que as primárias (ABREU, 1973; SANTOS, 1975).

2.3.3 Estrutura cristalina dos silicatos e dos argilominerais

Antes de iniciar a descrição das estruturas cristalinas dos argilominerais, é importante descrever a estrutura dos silicatos, pois, conforme descrito anteriormente, as argilas são compostas de folhas de minerais do grupo de silicatos.

Fundamentalmente a unidade estrutural dos silicatos é o tetraedro de silício e oxigênio, que se constituem nos dois elementos mais abundantes da crosta terrestre. A ligação química entre esses elementos é de tal forma que o átomo de silício se localiza no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro, como está representado na Figura 3. A ligação entre o silício e o oxigênio é covalente, o que faz esta ligação muito forte e direcional. Este tetraedro básico (SiO₄) pode se agrupar de várias maneiras com outros tetraedros, para formar silicatos, e, por substituição iônica, formar as várias estruturas cristalinas dos argilominerais (CALLISTER, 2002).



Figura 3 – Ligação do tetraedro de silício SiO⁴ (http://www.ige.unicamp.br/site/aulas/9/ciclosilicatos.pdf).

Sob o ponto de vista químico, o material do grupo do silicato mais simples é o dióxido de silício, ou sílica representada pela fórmula química SiO_2 (NORTON, 1973; CALLISTER, 2002). Estruturalmente a sílica (SiO_2) é constituída por uma rede cristalina tridimensional que se forma, quando os átomos de oxigênio que se acham nos vértices de cada tetraedro podem ser compartilhados de várias maneiras por tetraedros vizinhos, conforme pode ser verificado na Figura 4 (NORTON, 1973; CALLISTER, 2002).



Figura 4 –Estruturas de silicatos formadas a partir de tetraedros de Silício-Oxigênio, (a) SiO₄ (b) Si₂O₇ (c) Si₃O₉ (d) SiO₁₈ e (e) (SiO₃) (KINGERY, 1960, p.70).

Os argilominerais são os constituintes básicos da argila bruta (natural). Suas estruturas cristalinas, com poucas exceções, consistem de "folhas" ou camadas (daí o termo folhas de silicatos ou filossilicatos do grego "phullon", que significa folha) firmemente arranjadas em camadas estruturais.

Sob o ponto de vista mineralógico, as argilas são em sua maioria constituídas por argilominerais (filossilicatos), cujas formações mais comuns são constituídas por folhas tetraédricas conhecidas por (T) de silício e por folhas octaédricas (O) de alumínio. (Figuras 5.a e 5.b) As folhas octaédricas (Figuras 5.c e 5.d) podem também ser em menor freqüência, de magnésio (Mg) e/ou de ferro (Fe), conforme observado por Motta et al, 2004.



Figura 5 – (a) Tetraedro de silício, (b) agrupamento de folhas tetraédricas, (c) octaedro de silício e (d) Agrupamento de folhas octaédricas (AGUIAR; NOVAES, 2002, p. 1.147).

A unidade estrutural básica pode ser constituída de folhas na proporção 1:1, ou seja, uma camada de folha tetraédrica e uma de octaédrica (TO), ou na proporção 2:1, duas camadas de folhas tetraédricas para cada folha octaédrica (TOT). Além deste arranjo estrutural, o espaçamento basal entre cada unidade estrutural classifica os argilominerais em diversos agrupamentos, sendo que os mais importantes e comuns, sob o ponto de vista cerâmico, são os que pertencem aos grupos da caulinita, ilita e esmectita. Cabe ressaltar que uma partícula de um dado argilomineral é constituída da

justaposição de várias unidades estruturais básicas e do espaçamento basal disponível em cada uma (MOTTA et al, 2004).

Os grupos tetraédricos são conectados entre si formando folhas hexagonais contínuas. Os grupos octaédricos também formam folhas em formato hexagonal, e a ligação de uma folha tetraédrica (T) com uma folha octaédrica (O) forma uma camada do tipo 1:1 (TO) Figura 6.a, e os argilominerais que possuem camadas (TOT), ou seja, 2:1, Figura 6.b. Além dessas duas formas de arranjos estruturais, existem várias maneiras possíveis dessas folhas se ligarem umas às outras (SANTOS, 1975).



Figura 6 – Representação esquemática das estruturas cristalinas: (a) 1:1 (TO) e (b) 2:1 (TOT) (www.dmc.furg.br/%Egeotecnia/mecsolos/download/mineralogia.pdf).

2.4 O SISTEMA ÁGUA + ARGILA E A PLASTICIDADE

A influência que a água exerce nas argilas é de grande importância, pois a água possui uma relação muito íntima com a estrutura dos argilominerais. A água não só está presente na argila no seu estado bruto, ou seja, natural (água nos vazios dos poros da estrutura da massa), como também a água é adicionada à argila para formar uma massa com a intenção de moldá-la na forma desejada. Estas "águas" estão presentes de várias formas; algumas possuem ligação química muito forte com os argilominerais e outras nem tanto. Há ainda a água que apenas ocupa espaços vazios entre as partículas (poros). A presença dessas várias formas de água, na massa de argila e na partícula, será comentada com mais detalhe no subitem 2.4.1, a seguir.

Embora as propriedades de todos os materiais cerâmicos sejam afetadas pela adição de água, as argilas são as mais suscetíveis. Por essa razão, serão apresentadas conforme as considerações de influência que elas exercem (VISCONTI, 1951; GRIMSHAW, 1971).

2.4.1 As diversas formas da presença de água nas argilas

De acordo com Grimshaw (1971) e Visconti (1951), as principais formas da água nas argilas são:

i) Água de constituição – também conhecida por "água combinada", é aquela que faz parte da estrutura cristalina do mineral. A água de constituição não está presente na forma de moléculas H_2O , no retículo cristalino, e sim como grupos de hidroxilas. Tem sido postulado que, durante o aquecimento, normalmente entre 500°C e 700°C, os grupos de hidroxila são eliminados da estrutura cristalina sob a forma de água. Quando esta água é eliminada, há uma modificação da estrutura cristalina e perda da plasticidade.

ii) Água adsorvida – é a que está diretamente relacionada com a superfície dos minerais. Existem vários tipos de água adsorvida, dependendo de cada tipo de mineral e de sua proporção no retículo cristalino. Um tipo bem comum de água adsorvida é a água zeolítica ou capilar, que está relacionada com a porosidade do mineral. É aquela que preenche os poros; a eliminação deste tipo de água não modifica a estrutura cristalina do mineral, o fenômeno é reversível. A água adsorvida é normalmente eliminada em temperaturas consideradas baixas em relação às cerâmicas, abaixo de 300°C.

iii) Água absorvida – é a que pode ser "levada" para dentro do retículo cristalino da argila durante a exposição ao ar úmido. Um exemplo muito comum é a capacidade que a montomorilonita tem de absorver umidade entre as camadas, que é a distância (espaçamento) basal entre estruturas básicas de argilominerais 2:1 (TOT), conforme mostrado na Figura 6.b, que formam o retículo cristalino. A absorção só é possível em minerais que possuem cavidades em tamanho suficiente para permitir que as moléculas de água entrem, como nas zeólitas, ou estes orifícios devem ter a

capacidade para expandirem ao acomodarem as moléculas de água como na montmorilonita. Esta água é facilmente eliminada, desde a temperatura ambiente até 110°C.

A quantidade total de água absorvida depende muito do teor de umidade do ambiente onde a argila está exposta.

iv) Água livre – é aquela que não está ligada a nenhuma partícula sólida e inclui todo o excesso de água que possa estar presente naturalmente ou que é acrescentada durante o processamento. Quanto mais água livre for introduzida na argila, mais plástica ela ficará. Se, no entanto, a quantidade de água ultrapassar o limite de comportamento plástico (massa sólida trabalhável), a argila assumirá características de um líquido. De qualquer forma, a água livre pode ser eliminada quando exposta ao ambiente. Entretanto a presença dela poderá acarretar grandes variações na característica de uma argila (VISCONTI, 1951; GRIMSHAW, 1973).

2.4.2 As características da plasticidade de argilas

A plasticidade é uma propriedade muito importante que pode nortear a escolha da técnica de conformação de peças de modo mais adequado, que mantém a sua forma após a retirada da força aplicada em sua conformação.

A plasticidade das argilas úmidas é resultado das forças de atração que existem entre as partículas lamelares, ou seja, em forma de lâminas dos argilominerais (carregadas eletricamente) e a ação da água que funciona como um lubrificante existente entre estas partículas. A plasticidade é desenvolvida quando o sistema argila+água possui água suficiente para cobrir a superfície dos argilominerais, que vai atuar como um filme lubrificante entre as partículas facilitando o deslizamento das partículas lamelares das argilas umas sobre as outras (CAMPOS et al, 1999; GRIMSHAW, 1973; CALLISTER, 2002; SEARLE, 1924).

As moléculas de água estão presas na superfície dos argilominerais por pontes de hidrogênio e servem para ligar as partículas de argilominerais entre si, na forma úmida (a verde, ou seja, que não passou por processo de queima) da argila, dando origem às várias formas da resistência mecânica da argila verde.
A plasticidade das argilas, entre os ceramistas, recebem dois nomes: argilas "gordas" e as argilas "magras". As "gordas" são consideradas muito plásticas, com granulometria fina e matéria-orgânica na sua composição. As argilas "magras" são consideradas pouco plásticas, pois possuem muita areia em sua composição. A trabalhabilidade de uma massa composta somente por uma argila muito plástica (gorda) ou por uma pouco plástica (magra), é muito difícil. Com a massa muito plástica, fica praticamente impossível de moldar uma peça, e a presença de muita matéria-orgânica poderá produzir gases durante a queima que vão gerar bolhas e causar danos às peças. Com a argila magra, ficará impossível ou muito difícil moldar uma peça, pois a massa poderá esfarelar (VISCONTI, 1951; CAMPOS et al, 1999; CALLISTER, 2002; RIBEIRO et al, 2004).

2.4.3 A composição da massa de argila e o processo de moldagem

A caracterização tecnológica de argilas deve objetivar a massa ideal, ou seja, a plasticidade mais adequada de sua trabalhabilidade. Daí que, os ceramistas sempre procuram misturar dois tipos de argila, cujas características granulométricas e de plasticidade estejam próximas dos limites de uma "gorda" e outra "magra". A quantidade do material a ser misturado varia de acordo com a experiência do ceramista, que poderá variar de 80% (em peso) de argila "gorda" e 20% de "magra". Em alguns casos, a composição da massa pode ser de 50% em peso de cada tipo de argila.

Os materiais não-plásticos são constituídos essencialmente por areias, micas, óxido de ferro e outros, que atuam como agentes "desplastificantes", reduzindo a plasticidade, quando misturadas com os materiais argilosos.

Misturando os dois tipos de argilas "gorda" e "magra" (plásticas e nãoplásticas) consegue-se uma distribuição granulométrica (melhor trabalhabilidade da massa) mais adequada ao processamento e melhora a qualidade do produto (retração mais uniforme). Esta é uma prática muito comum entre os ceramistas.

Como já foi mencionado, a argila "gorda" é extremamente plástica, e tem exigência de altos teores de água para desenvolver por completo a plasticidade. O

mecanismo da perda de água, principalmente da água adsorvida e absorvida é que explicam a alta resistência mecânica a seco e após a queima. Os espaços "vazios" que existem entre as partículas de argila muito finas (argila "gorda") são extremamente pequenos e assim dificultam a eliminação da água durante o processo de secagem. Quando isto acontece, ocorre aumento do gradiente de umidade, no interior da peça cerâmica, e provoca grandes deformações e retrações, aumentando as perdas no processo de fabricação e, além disso, o processo de secagem é longo, e o aquecimento no início do processo de queima deve ser muito lento.

Os materiais não-plásticos (as "argilas magras") diminuem o grau do teor de água, ótimo à trabalhabilidade da massa, diminuindo a plasticidade das argilas e reduzem a interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão, entre as partículas nos sentidos vertical e horizontal, das folhas tetraédricas e octaédricas (subitem 2.3.4). Estes pontos de descontinuidade produzem os poros que facilitam a passagem da água do interior da massa até a sua superfície. Disso resulta, conforme comentado, a trabalhabilidade mais fácil da massa. E, em conseqüência, diminuição das contrações sofridas pela massa durante os processos de secagem e queima.

Quando se procura avaliar uma massa plástica a determinado processo de conformação, o termo trabalhabilidade normalmente é usado como sinônimo de plasticidade. Na prática, a menor ou maior trabalhabilidade permite avaliar de forma qualitativa a massa. Em termos conceituais, a plasticidade é definida como sendo o grau de deformação de uma massa até ela entrar em ruptura. Portanto, a plasticidade deve também ser entendida, como o intervalo do teor de umidade da massa quando a mesma está no estado semi-sólido.

Dentro do exposto anteriormente, procura-se sintetizar na Tabela 1, algumas das características dos materiais plásticos (argila "gorda") e não-plásticos (argilas "magras"), utilizados na massa para a produção de peças cerâmicas (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997; RIBEIRO et al, 2003; LONGO et al, 2004).

	Materiais Plásticos	Materiais Não-Plásticos	
Funcões	 Fornecem maior moldabilidade à massa; Atuam como agente de suspensão num meio aquoso; Fornecem maior coesão e solidez à massa verde e crua. São responsáveis pela retração após secagem; São responsáveis pela coloração natural característica das peças cerâmicas devido às substâncias corantes que elas contêm. 	 Se forem de natureza refratária, permanecem inalterados durante o processo de fabricação; Se forem vitrificantes como o quartzo, durante a queima, é inerte só quando tem granulometria grossa; Diminuem a retração de secagem e queima; Constituem o esqueleto na massa cerâmica; Aumentam a porosidade. 	
Matéria- Prima	 Argilas, caulins, outros filossicatos. 	 Chamote, sílica, cinza natural e cinza volante[*] 	

Tabela 1 – Características das matérias-primas numa peça cerâmica (EMILIANI e CORBARA, 1999, modificado apud MOTTA et al, 2002, p.37).

^{*} cinza volante (fly ash): são minerais produzidos a partir da queima de carvão mineral

2.4.4 A perda de água e as transformações dos materiais cerâmicos

Conforme comentado nos subitens anteriores, a interdependência entre o teor de água da massa, trabalhabilidade e a mistura adequada de materiais, é da maior relevância na retração (contração), após a secagem. Uma massa adequada deve ser plástica o suficiente para as peças serem moldadas em diversas formas e, após a secagem, sob temperaturas abaixo de 120°C, ocorre o seu endurecimento e uma contração (retração), tornando a massa dura e rija. Essa dureza acontece pela maior aproximação das partículas (Figura 7), e é devida à eliminação da água pelo aquecimento. Gradualmente são eliminadas a água livre, a adsorvida e eventualmente a água absorvida (subitem 2.4.1). Com a eliminação da água, que tem o papel de lubrificante, ocorre a movimentação das partículas, com preenchimento dos espaços (vazios), anteriormente ocupados pelas "águas" livre e adsorvida, principalmente. Quando então estas "águas" são eliminadas, o corpo argiloso adquire uma configuração com menor volume de vazios entre as partículas (LONGO et al, 2004; CALLISTER, 2002).



Figura 7 – Processo de secagem entre as partículas de argila. (a) massa saturada com água, (b) massa parcialmente seca e (c) corpo argiloso seco (CALLISTER, 2002).

2.4.4.1 O mecanismo de secagem

Normalmente, o processo de conformação de uma peça ocorre quando a massa plástica apresenta um teor de umidade de aproximadamente 25%. Esta água deve ser eliminada, antes de começar o processo de queima, pois a peça poderá "estourar" dentro do forno. Portanto, o objetivo do processo de secagem é eliminar a água usada na conformação e na trabalhabilidade da massa plástica. A eliminação desta água ocorre através da evaporação, normalmente deixando as peças expostas ao ar sem exposição direta à radiação de raios solares (CALLISTER, 2002).

Após a conformação de uma peça, a água livre está distribuída homogeneamente entre as partículas de argila e outros materiais que compõem a massa, precisa ser eliminada também de forma homogênea. Isto porque, conforme visto na Figura 2.7, provocará a aproximação das partículas, diminuindo o tamanho da peça (GIARDULLO, 2004).

Em uma peça cerâmica, a água a ser eliminada durante a secagem é, em primeiro lugar, aquela que se encontra na superfície da peça ou muito próxima dela pela facilidade de sua migração até a superfície e a evaporação. A velocidade dessa migração da água é constante. Quanto mais espessa a peça, mais demorada e difícil é a sua secagem.

A velocidade do processo de evaporação da água, numa superfície livre, depende de vários fatores, sendo os mais importantes: a temperatura, velocidade e umidade do ar e a temperatura da água. Após o término desta etapa, a peça altera sua coloração, ou melhor, a peça perde o aspecto de úmida.

A partir do momento em que a velocidade de secagem diminui, a água restante no centro da peça demora mais para migrar até a superfícies. Então a velocidade de secagem torna-se cada vez menor. É preciso que a secagem seja lenta, pois se a superfície seca muito rapidamente ocorrerá um maior fechamento dos poros, e a água que se encontra mais no interior das peças terá maior dificuldade de migrar para a superfície e ficar presa nos vazios da massa. Essa parte com água retida nos poros poderá causar defeitos durante a queima, como rachaduras e trincas.

A mistura granulométrica, conforme mencionada no subitem 2.4.3, tem outra finalidade, que é a de facilitar a migração da água e obter uma massa "seca" mais uniforme. As massas muito plásticas possuem granulometria muito fina e fazem com que a água fique presa dentro dos pequenos poros dificultando e/ou retardando sua saída. A mistura à massa com alguma matéria-prima não-plástica proporcionará uma massa mais porosa e permeável acelerando o processo de secagem.

O processo de secagem é uma etapa muito importante no processo de fabricação de cerâmica vermelha. É normal ocorrer defeitos nas peças durante a secagem. Muitos desses defeitos só serão observados após o processo de queima. A compreensão dos mecanismos que envolvem esse processo é muito útil para evitar defeitos na produção das peças. (GIARDULLO, 2004; LONGO et al, 2004; VIEIRA, 2003).

2.4.4.2 Fatores que influenciam a velocidade de secagem

Tem sido reconhecido que os seguintes fatores são de maior relevância na secagem de peças cerâmicas:

 i) Temperatura do ar. Durante o verão, quando a temperatura está quente, as peças tendem a secar mais rapidamente. Durante o inverno, quando as temperaturas são mais baixas, o processo de secagem é bem mais lento. ii) Umidade do ar. Quando há muita umidade no ar, as peças demoram muito mais tempo para secar. Então, as peças poderão ser colocadas em um ambiente fechado e aquecido.

iii) **Tipo de argila.** Quanto mais plástica é uma argila, mais água ela tem capacidade de armazenar e por este motivo, o tempo de secagem é mais longo.

iv) Forma e espessura da peça. Quanto mais espessa for uma peça, maior
 quantidade de água e maior o tempo de secagem.

O procedimento usado na indústria cerâmica para se processar a secagem é deixar as peças em prateleiras (de modo a facilitar a ventilação) em lugares cobertos e arejados. É necessário que não haja incidência de raios solares nem chuva. Nesta etapa é eliminada, quase que totalmente, a água livre. (LONGO et al, 2004).

2.4.5 O processo de queima das peças cerâmicas

O processo de queima de uma peça cerâmica é dividido em três estágios (REED, 1995):

1°) Reações preliminares à sinterização, que incluem a queima da matéria orgânica e a eliminação de produtos da decomposição e oxidação.

2°) Sinterização, que é a consolidação caracterizada pela contração (implica que, dentro da peça, as partículas se unem em um agregado que possui resistência mecânica) e densificação da peça.

3°) Resfriamento.

Após o processo de secagem, as peças são levadas para serem "queimadas" em fornos. Estes fornos podem ser de diversos tipos, como os fornos a gás, os elétricos e os fornos à lenha, e as temperaturas são variadas, dependendo do tipo de peça cerâmica a ser obtida; por exemplo, no caso de peças estruturais de cerâmica vermelha, as temperaturas normalmente não ultrapassam os 1.000°C. A sinterização (segundo estágio) tem como objetivo aglomerar as partículas e tornar a massa coesa.

O processo de queima é a etapa mais importante durante a fabricação de peças cerâmicas. A complexidade de muitas reações químicas tem sido sempre objeto de

estudos e algumas delas devem ocorrer no início da queima e outras no final, e ainda algumas devem ser contínuas no processo. A prevalência e a extensão no tempo de cada uma das reações são dependentes do tipo de matéria-prima utilizada, quantidade em proporção por mistura de argila plástica e não-plástica na massa, propagação e distribuição da temperatura do forno, do tipo de forno etc (LONGO et al, 2004).

Costuma-se, para facilitar o entendimento do processo de queima, dividi-lo em várias etapas, podendo cada uma dessas etapas ser crítica para a peça. Além de todos aqueles fatores que intervém no desenvolvimento das reações químicas, essas podem concomitantemente acontecer na peça em diferentes faixas de temperaturas. Em suma, é da maior relevância ter controle do processo de queima para que todas as etapas sejam bem-sucedidas e assim garantir um padrão homogêneo de qualidade de todas as peças com um mínimo de perdas (LONGO et al, 2004).

No início do processo de queima, por volta dos 200°C, ocorre perda de água ligada quimicamente devida à água adsorvida (subitem 2.4.1), sendo eliminada em forma de vapor. Esta água fica armazenada em espaços vazios da peça que não foram possíveis de eliminar durante a secagem. Normalmente, esta etapa deve ser lenta para não surgir bolhas que possam "estourar" dentro da peça. Os vários tipos de argila existentes reagem de forma diferente em temperaturas diferentes. Por exemplo, a saída de água na caulinita (principal constituinte do caulim) ocorre entre 450°C e 600°C e de forma rápida (LONGO et al, 2004).

No intervalo intermediário de temperatura do processo de queima, entre 300°C e 600°C, a matéria orgânica é eliminada e gases poderão surgir dentro das peças como, por exemplo, carbonatos que liberam dióxido de carbono (CO_2). Por essa razão, devese escolher bem a argila, pois uma argila com alto teor de matéria orgânica poderá resultar em trincas pela formação de um excesso de gases. É importante também que a atmosfera, no interior do forno, seja oxidante, para permitir que as reações como estas sejam completas antes de ultrapassar os 600°C (LONGO et al, 2004).

Ainda nesta faixa de temperatura de queima, entre 450° e 600° C, alguns elementos que fazem parte da composição da argila podem mudar de estrutura. Por exemplo, ao redor dos 573°C o quartzo (sílica, SiO₂), presente na composição da argila, pode exibir um aumento de volume de 3%. Portanto, se uma argila tiver muita

areia em sua composição, depois da queima, poderão formar espaços vazios, no interior das peças e estas irão ficar mais frágeis (LONGO et al, 2004).

Nas temperaturas entre 600°C e 700°C, tem sido verificado o início de sinterização da argila e assim, o aumento da resistência mecânica. Por volta dos 900°C, ainda poderão formar gases no interior das peças e as trincas poderão ser desenvolvidas. A eliminação de água ou gás, durante todo o decorrer da queima, é um ideal a ser almejado e devem ser completados antes que haja vitrificação das argilas. A vitrificação torna a massa muito coesa sem vazios interconectados que deve resultar em uma peça de massa "fechada". Em suma, anterior ao início da vitrificação da peça de argila, todas aquelas reações anteriores devem ocorrer normalmente. Caso contrário, ocorrerão bolhas, trincas e inchamento (LONGO et al, 2004; KINGERY, 1960).

2.4.5.1 A formação da fase líquida no processo de queima

A vitrificação ocorre quando os minerais presentes passam por complexas transformações químicas e físicas. Em argilas, a formação da fase líquida pode eventualmente ocorrer em temperaturas baixas como 770°C. Tem sido verificado que, na grande maioria das argilas, há pouca formação de vidro em temperaturas inferiores a 1.000°C. Em massas que contém feldspato, essa fase começa aos 1.150°C. A última etapa da queima começa por volta dos 800°C, quando a temperatura pode ser aumentada rapidamente, sem ser prejudicial à peça (CALLISTER, 2002; KINGERY, 1960).

Se a temperatura for alta o suficiente e/ou prolongada, qualquer líquido formado entra nos poros localizados entre as partículas que ainda não estão fundidas. Quanto mais altas as temperaturas, mais completas são as reações.

A sílica (quartzo ou areia) presente nas argilas, quando é fundida, a sua mudança para a fase vítrea ocorre simultaneamente com as mudanças químicas e físicas. A porosidade diminui em decorrência do preenchimento dos poros com o líquido formado, e o volume total também diminui.

45

É muito importante manter a temperatura por um determinado tempo, para que o calor consiga penetrar nas peças, e, assim, aumentar a quantidade de material fundido (CALLISTER, 2002; KINGERY, 1960).

2.4.5.2 Resfriamento das peças cerâmicas

O resfriamento das peças cerâmicas também é extremamente importante e faz parte da conclusão do processo de queima. O resfriamento não deve ser rápido porque poderá ocorrer um choque térmico, e as peças poderão trincar; enquanto que, um resfriamento muito lento, poderá fazer com que o material fundido se cristalize (LONGO et al, 2004).

3 AS ARGILAS E A CERÂMICA ARTÍSTICA DE CUNHA

3.1 O DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA EM CUNHA

O histórico do desenvolvimento da cidade de Cunha, como estância climática e produtora de cerâmica artística, além de sua vocação eminentemente agrícola e pecuária, resumido a seguir, pode ser encontrado com mais detalhes em Ukeseki (2005).

A aptidão de Cunha como estância turística devido ao seu clima, topografia montanhosa entre outros atrativos, foi objetivada somente na década de 1970. Foi por volta de 1975 que alguns ceramistas se instalaram em Cunha e, com o apoio do poder público municipal, iniciaram, nas dependências do antigo matadouro da cidade, a construção de um forno embasado na técnica oriental de queima, Figura 8, conhecido como noborigama (UKESEKI, 2005).



Figura 8 - Construção do primeiro forno noborigama de Cunha em 1975 (UKESEKI, 2005).

Nessa época, a técnica noborigama no Japão estava praticamente extinta porque este tipo de forno demanda muito espaço e energia (lenha). Com o apoio do poder público municipal, e a política de tornar uma cidade muito pequena, predominantemente rural, e com muita mata remanescente em estância climática e turística, não houve impedimentos ao estabelecimento de ceramistas com experiência nesta técnica de fornos massivos, e de alto consumo energético. O interesse e o apoio dos administradores municipais na instalação de um grande forno noborigama decorreu do fato de se tratar de novidade no país. Em Cunha, por exemplo, além das empresas familiares de produção de cerâmica vermelha (tijolos maciços) existe a produção cerâmica de panelas de queima muito artesanal.

Atualmente, os ceramistas trabalham independentemente, cada um possui seu próprio ateliê, sendo que cinco deles trabalham com a técnica de forno noborigama. Na Figura 9, é possível observar algumas peças que foram queimadas em um forno noborigama. De acordo com Ukeseki (2005), esta é a maior concentração de fornos noborigama da América do Sul.



Figura 9 – Algumas peças de cerâmica artística de alta temperatura em forno noborigama de Cunha (www.guiacunha.com.br).

Com o reconhecimento da cerâmica artística, outros ceramistas com técnicas diferentes de queima foram se instalando a partir da década de 1990. Em razão de exigências ambientais, essas técnicas procuraram objetivar a eficiência energética com o uso de fornos a gás e elétricos. No total, a cidade de Cunha possui cerca de dez ateliês de cerâmica artística de alta temperatura. Essa produção veio consolidar o trabalho dos primeiros ceramistas originários de Portugal e Japão, que se instalaram em 1975 em Cunha, e com o decorrer dos anos transformaram a cidade em um reconhecido centro de cerâmica artística.

3.2 A PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Conforme mencionado anteriormente, o município de Cunha, pelo grande número de pequenas empresas familiares de cerâmica vermelha e artística, esparsas em sua extensa área superficial, foi objeto de escolha ao estudo de argilas.

As entrevistas de coleta de informações com os ceramistas de Cunha mostraram também que a escolha das argilas "plásticas" e "não-plásticas" para a massa final é investigada e preparada com muito cuidado. Conforme comentado anteriormente no subitem 2.4.3, a plasticidade ótima da massa de trabalho é verificada empiricamente somente pela facilidade de manuseabilidade e trabalhabilidade das diferentes misturas (teores em peso) de argila (plástica ou "gorda" e não-plástica ou "magra"). Uma vez definido os dois tipos de argilas de trabalho, uma série de atividades é seguida: contratação de pessoa com caminhão para coleta, recolhimento e transporte de argilas, primeira secagem ao ar, destorroamento, peneiramento e mistura.

A massa misturada das argilas peneiradas é colocada em recipientes (caixa d'água de plástico usada em instalação hidráulica) com água até a obtenção de uma massa plástica. O embebimento com água deve conferir uma plasticidade à massa que deve estar muito próxima daquela obtida nas investigações preliminares. A massa de argila é, antes do início dos trabalhos de produção de peças, deixada "em repouso"³, naqueles recipientes, por mais de seis meses, para obtenção de uma massa homogênea (distribuição uniforme do teor de umidade). Foi verificado que esse procedimento investigatório da escolha do local e das argilas, para a mistura, é constante na atividade dos ceramistas, porque as argilas usadas em duas ou três fornadas consecutivas podem não estar disponíveis para a produção subseqüente. Isto decorre do fato de os proprietários dos terrenos onde são coletadas as argilas, não mais concordarem na exploração nesses locais.

Foi verificado também que a massa resulta da mistura de argilas, uma plástica em geral, de coloração cinza escura e uma outra argila considerada "não-plástica" de coloração clara. A argila escura (Figura 10a) de alta plasticidade e granulometria fina é

³ Processo conhecido como maceração, neste trabalho também chamado de "cura", que é uma operação que consiste em deixar a argila embebida num líquido, à temperatura ambiente, quer para dissolver os seus elementos solúveis, quer para amolecer as partes que a compõem a fim de separar mais facilmente uma das outras.

usada em maior quantidade (proporção) na massa. A argila clara (Figura 10b) de granulometria mais grosseira e de pouca plasticidade (assim considerada pelos ceramistas) é usada em menor proporção na massa e também utilizada como fator estético de "branqueamento" das peças.



Figura 10 – (a) Argila escura; (b) Argila clara

A composição da massa de argila obtida de investigações da plasticidade (trabalhabilidade) resulta, em geral, na mistura de 70% de argila escura e 30% de argila clara. No caso de moldagem de peças pequenas, a proporção é de 80% de argila escura e 20% de argila clara, enquanto que, para peças grandes, como vasos ou esculturas, utilizam-se 60% de argila escura e 40% de argila clara até chegar a 50% de cada uma.

Conforme comentado anteriormente, a massa da mistura de argila que ficou "curando" nos recipientes é retirada em pequenas massas (forma aproximada de um cilindro) com cerca de 2kg a 4kg. Estas são colocadas sobre telhas e levadas para perda de uma certa umidade ("enxugamento"), sob proteção da ação de intempéries atmosféricas, em uma pequena área coberta. Dependendo da época do ano, essas massas são deixadas ali de 2 a 3 dias em períodos de baixa umidade. Essas pequenas massas cilíndricas são então embaladas em saco plástico (para evitar perda de umidade), pois estão com teor de umidade e plasticidade muito próximas para o manuseio e moldagem das peças.

3.3 O PROCESSO DE MOLDAGEM, SECAGEM E QUEIMA DAS PEÇAS CERÂMICAS DE CUNHA

3.3.1 A moldagem das peças

A segunda etapa do processo após a preparação da matéria-prima (subitem 3.2), é a moldagem, as figuras a seguir ilustram as mesmas técnicas utilizadas pelos ceramistas de Cunha. Algumas peças como vasos, por exemplo, são usados os tornos primitivos, Figura 11. Para moldar outras peças utilizam técnicas com o auxílio de ferramentas como pode ser observado na Figura 12, ou também utilizam moldes de gesso (Figura 13). Há também uma técnica chamada de "cobrinhas" ou, "rolinhos" (Figura 14).

O torno é um instrumento que possui rodas que se movimentam com os pés e as peças são moldadas com as mãos. O torno foi inventado na Mesopotâmia no final do quarto milênio a.C.(www.ceramicanorio.com).



Figura 11 – Peça sendo moldada com o uso do torno, também conhecida como roda de oleiro (http://www.liec.ufscar.br/cerâmica/ensino/curso_abc/).



Figura 12 – Peça sendo moldada com o auxílio de uma ferramenta (http://www.liec.ufscar.Br/cerâmica/ensino/curso_abc/).



Figura 13 - Peça sendo moldada com molde de gesso (http://www.liec.ufscar.br/cerâmica/ensino/curso_abc/).



Figura 14 – Peça sendo moldada com a técnica da "cobrinha", ou "rolinhos" http://www.liec.ufscar.br/cerâmica/ensino/curso_abc/).

3.3.2 A secagem das peças

Depois de moldadas, as peças são levadas para a secagem, o que deve ser feito em local coberto e sem incidência de raios solares. As peças ficam em prateleiras, onde recebem ventilação natural, como se pode observar na Figura 15.



Figura 15 - Peças cerâmicas em processo de secagem (www.ceramicanorio.com).

Como já foi mencionado no subitem 2.4.4, a parte superficial das peças não pode secar mais rápido que a parte interna, porque as peças racham ou trincam, pois a água que está localizada mais internamente não conseguirá evaporar, e mais, com os poros fechados, as peças têm mais dificuldade em absorver o esmalte que receberão depois desta etapa. É necessário, portanto que a taxa de evaporação na superfície seja aproximadamente igual à taxa de difusão da molécula do interior para a superfície.

3.4 O FORNO NOBORIGAMA

O milenar forno noborigama (Figura 16) foi usado pela primeira vez na China, mas foi no Japão onde foi aperfeiçoado. A palavra "nobori" significa "rampa" e "gama", "forno", porque, ele normalmente é construído em terreno inclinado.



Figura 16 – Foto de um forno Noborigama (cidraes.com/noborigama.html).

É composto por uma fornalha com duas bocas e várias câmaras, cada uma num determinado nível, mas todas interligadas entre si, na base. Após a última câmara, há uma chaminé (www.ceramicanorio.com/beaba.html). Os fornos são construídos com tijolos refratários e usa-se barro para vedar as frestas. A cobertura, que também é de tijolos, deve ser construída em formato de abóbada. As dimensões de cada câmara devem ser em torno de 1,20m de largura, 1,50m de profundidade e 1,80m de altura.

A quantidade de câmaras e suas dimensões permitem que sejam queimadas milhares de peças, numa mesma fornada; normalmente os fornos noborigama possuem 4 ou 5 câmaras. Na Figura 17, pode-se observar um modelo esquemático do forno Noborigama (www.ceramicanorio.com/beaba.html).



Figura 17 – Representação esquemática de um forno noborigama com três câmaras (www.ceramicanorio.com).

Um dos ceramistas que fez parte do grupo que chegou em Cunha na década de 1970, no livro de comemoração dos 30 anos de cerâmica em Cunha, explica o seguinte sobre o forno noborigama:

O noborigama é a forma mais sofisticada do forno arcaico, a lenha, de alta temperatura do Extremo Oriente. Evoluiu de uma linhagem de fornos que vêm da China, passou pela Coréia e adquiriu no Japão seu maior refinamento, associado à cultura Zen. A sofisticação técnica vem da funcionalidade ligada à otimização na economia de combustível e organização na carga, descarga e operação. Trata-se de um forno ascendente, em degraus geralmente apoiados em um declive natural. Desenvolve-se em um eixo longitudinal, numa sucessão de abóbadas transversais em

arco semi-circular. Tem à cabeça uma fornalha onde queima o fogo principal que pode durar mais da metade da queima. Então, o fogo percorre um caminho semelhante a um dragão ondulante. O calor gerado na fornalha onde queima o fogo principal pode durar mais da metade da queima, e, esse calor passa por todas as câmaras numa graduação decrescente de temperaturas. Quando a primeira câmara chega perto da temperatura-alvo, por exemplo, 1.300 graus centígrados, coloca-se na câmara um pouco de lenha por uma ou duas horas para chegar à temperatura ideal. O processo se repete sucessivamente em cada câmara, até todas terem maturado. As câmaras que vão ficando para trás são protegidas do ar frio exterior e deixadas em repouso. (UKESEKI, 2005, p.11).

O fogo é alimentado com lenha (em Cunha utiliza-se eucalipto reflorestado) e inicia-se pela boca superior fechada, usando-se toras grandes de madeira por cerca de 24 horas. Numa segunda etapa, alimenta-se diretamente cada câmara com pedaços menores de lenha através de aberturas próprias, por cerca de 8 horas, como pode ser observado na Figura 18. Primeiro se faz a queima biscoito até 800/900°C, por cerca de 8 horas. Depois as peças são retiradas do forno e esmaltadas e aí vão para a segunda queima, que dura aproximadamente 35 horas, atingindo cerca de 1.350°C.

Um dos principais motivos do uso do noborigama é que, durante a queima, criam-se nas peças cores com nuances únicas e originais, pois a temperatura no forno não é uniforme. Cada peça se torna única e exclusiva ao contrário dos fornos elétricos e a gás, cujas temperaturas são mais uniformes em toda a extensão do forno.



Figura 18 - Forno noborigama sendo alimentado em uma das câmaras (www.ateliesj.com.br).

3.5 CONTROLE DA TEMPERATURA

3.5.1 Cones pirométricos

O emprego dos cones pirométricos permite conhecer com exatidão a temperatura do forno e a relação temperatura/tempo. Os cones² têm o formato de uma pirâmide alongada, com aproximadamente sete centímetros de altura (Figura 19.a), possuem uma numeração em uma das faces. Esta numeração vai de 022 (600°C/1.112°F) a 42 (2.000°C/3.632°F). Os cones são fabricados com materiais cerâmicos calculados para deformar (Figura 19.b) por encurvamento numa determinada temperatura (www.ceramicanorio.com/beaba.html).



Figura 19 – (a) cone ereto pré-queima e (b) cone fundido após queima (www.ceramicanorio.com).

Os cones pirométricos foram criados por um químico alemão no século XIX, chamado Hermann Seger (www.ceramicanorio.com/beaba.html).

Pouco depois de Seger, um americano, chamado Edward Orton, levou os cones para os EUA e alterou um pouco a composição, o que levou a uma ligeira mudança na numeração em relação aos cones Seger. Os cones Orton, normalmente são usados nos EUA e nos países onde exercem forte influência econômica, ou seja, são os usados pelos ceramistas brasileiros. A Tabela 2 apresenta os números dos cones Orton (usados no Brasil) e as temperaturas equivalentes.

² Apesar da forma piramidal essas peças são chamadas de cones.

Cones Orton	Temperatura	Cones Orton	Temperatura
N°	Equivalente °C	N°	Equivalente °C
022	600	03a	1.101
021	614	02a	1.120
020	635	01a	1.137
019	638	1a	1.154
018	717	2a	1.162
017	747	3a	1.168
016	792	4a	1.186
015a	804	5a	1.196
014a	938	6a	1.122
013a	852	7	1.240
012a	884	8	1.263
011a	894	9	1.280
010a	894	10	1.305
09a	923	11	1.315
08a	955	12	1.326
07a	984	13	1.346
06a	999	14	1.366
05a	1.046	15	1.431
04a	1.060		

Tabela 2 - As características dos cones Orton (www.b2b-bc.com.br/Central/web/informa/dicas/cone.htm).

Os cones usados em baixas temperaturas são compostos por materiais fundentes, e, a altas temperaturas, os materiais fundentes são substituídos por materiais mais refratários (ABREU, 1973; BOSCHI, 2002).

Quando os cones são colocados no forno, devem formar um pequeno ângulo de 8°, relativo à base onde está assentado. Ao atingir uma determinada temperatura, os cones se deformam e a ponta do cone toca a base (Figura 20.b) (ABREU, 1973; BOSCHI, 2002).

Os cones devem ficar sempre em lugares visíveis para os ceramistas controlarem a temperatura (ABREU, 1973; BOSCHI, 2002).

Durante o processo de queima, é necessário colocar vários cones em lugares diferentes para se saber a variação de temperatura no interior do forno. Por exemplo, numa queima em que a temperatura máxima é de 1.120° C, coloca-se primeiro o cone n° 06a (999°C), em seguida o n° 04a (1.060°C) e o n° 02a (1.120°C) e, por último, o

 n° 1a (1.154°C), como mostra a Figura 20a. O primeiro cone, da esquerda para a direita nas Figuras 20a e 20b, vai se inclinar e até fundir parcialmente; o segundo irá inclinar-se mais um pouco em relação ao primeiro, até chegar ao último que irá fundir-se totalmente. Assim, é possível verificar se a temperatura de queima foi correta (ABREU, 1973; BOSCHI, 2002).



Figura 20 – Modelo esquemático de como são usados os cones dentro do forno, (a) antes da queima e (b) após queima (www.cjow.com/archive/1998/05porcelain04s.jpg).

3.6 O PROCESSO DE QUEIMA EM UM FORNO NOBORIGAMA

Para facilitar a compreensão do processo de queima em um forno noborigama, observar o fluxograma abaixo (Figura 21).



Figura 21 - Fluxograma sobre a metodologia do processo de queima em um forno noborigama.

3.6.1 A primeira queima - "queima do biscoito"

Depois que as peças secam, elas são levadas para a chamada "queima do biscoito", ou primeira queima, cuja temperatura máxima é de 700°C a 800°C. Pela cor do fogo dentro do forno, os artistas são capazes de saber a temperatura do forno, e por isso, eles não usam os cones pirométricos para medir a temperatura. Nesta etapa, a temperatura de queima não deve ser muito alta, pois as peças devem sair do forno com alta porosidade para que a peça absorva com maior facilidade o esmalte.

Segundo os artistas, o efeito mais interessante deste tipo de forno é que nenhuma peça fica com a mesma tonalidade da outra, pois o ambiente do forno como a variação da temperatura (num forno noborigama há variação de temperatura de uma câmara para outra conforme o percurso do fogo), a quantidade de oxigênio e, lógico, quando as peças recebem esmalte, a cor também varia.

3.6.2 A segunda queima - "queima de esmaltes" e o controle da temperatura

Depois de finalizada a "queima do biscoito", as peças recebem decoração e acabamento com esmaltes e são levadas novamente ao forno para a segunda queima. Os esmaltes utilizados pelos ceramistas são fabricados artesanalmente utilizando cinza de arroz, cinza de eucalipto e minerais decantados (www.ateliesj.com.br). A temperatura, nesta etapa, é bem mais alta, pois para o esmalte ser vitrificado é necessário atingir, pelo menos, por volta dos 1.400°C. Portanto, nesta segunda queima, já é necessário ter controle maior da temperatura, e por isso utilizam os cones pirométricos. Cada cone possui um número que corresponde a uma determinada temperatura; eles usam os cones 9, 10, 11, 14 e 15, que correspondem, respectivamente, às temperaturas de 1.280°C, 1.305°C, 1.315°C, 1.366°C e 1.431°C.

Antes de começar a segunda queima, acende-se a fornalha principal pelo menos 24 horas antes; esta fornalha está localizada à frente do forno, portanto a primeira câmara é a mais quente. Depois o fogo vai atingindo todas as câmaras, após as 24 horas as fornalhas das câmaras individuais são acesas e serão alimentadas até o término da segunda queima. Antes de atingir 24 horas e, sem ainda "realimentar" a

fornalha principal e nem acender as individuais, as temperaturas atingidas são as seguintes:

Primeira Câmara = 1.250°C;

Segunda Câmara = por volta dos 1.100°C;

Terceira Câmara = entre 700°C e 800°C;

Quarta e última Câmara = entre 450° C e 500° C; os ceramistas sabem que a temperatura está alta pela "cor do ambiente". Se o ambiente de dentro do forno estiver "avermelhado", os ceramistas já têm noção da temperatura.

Na primeira câmara, onde a temperatura é mais alta, colocam-se os cinco cones nas partes laterais, onde as temperaturas são mais baixas, colocam-se os cones que chegam a 1.300°C. É necessário ter certeza de que a temperatura tenha alcançado pelo menos 1.300°C, porque numa temperatura mais baixa as peças não queimam direito.

3.6.3 Resfriamento do forno noborigama

Quando o forno atinge a temperatura máxima, começa a etapa do resfriamento e, para resfriar, basta parar de alimentar o forno e então, toda a lenha colocada até então é queimada. Normalmente, o noborigama leva 36 horas para resfriar; depois disso, é possível abrir o forno e pegar as peças com as mãos. O forno poderia ser aberto antes, mas há o perigo das peças racharem e/ou trincarem, pois poderá haver um choque de térmico.

É tradição, após o término da queima noborigama, comemorar com uma festa para muitos convidados pelo motivo de a maioria das peças saírem intactas (como o esperado) de dentro do forno, ou seja, não apresentarem nenhum tipo de defeito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para tornar mais claro quais os procedimentos realizados nesta pesquisa, a Figura 22 apresenta um fluxograma descrevendo a metodologia.



Figura 22 - Fluxograma sobre a metodologia aplicada nesta pesquisa.

4.1 INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR E ESCOLHA DAS ARGILAS

Foram visitados ateliês de três ceramistas precursores da técnica noborigama. Da mesma forma que os oleiros, os ceramistas têm usado argilas de jazidas externas à área urbana. Verificou-se também que alguns ceramistas têm trabalhado também com matéria-prima beneficiada industrialmente.

Para a realização desta pesquisa, optou-se em retirar as argilas diretamente das jazidas indicadas pelos ceramistas.

4.1.1 Argila "escura"

A argila escura (Figura 23) foi retirada de uma propriedade particular localizada entre as cidades de Cunha e Guaratinguetá, no bairro da Rocinha, mediante autorização do proprietário. A argila foi retirada de uma mesma jazida, mas de três pontos diferentes. Logo após o transporte dessa amostra de argila ao laboratório, foram feitas pelos menos, três determinações do teor de umidade natural, depois a argila foi colocada em bandejas para secagem ao ar.



Figura 23 – Argila escura (A), após o destorroamento.

Durante uma semana, procurou-se revolver a argila duas vezes ao dia para facilitar a secagem, e, depois de seca promoveu-se a mistura e o quarteamento. Com ¹/₄ de cada argila foi necessário fazer o "destorroamento" manual e novamente o

quarteamento para a realização dos seguintes ensaios: limites de consistência de Atterberg, análise granulométrica de solos, determinação da massa específica dos grãos de solos, ou seja, ensaios realizados com a argila em pó e pré-queima.

O restante da argila foi peneirada em peneira com abertura 120 (0,124mm), para a realização do restante dos ensaios. Para isso, foi necessária a moagem no moinho chamado "Los Angeles", usado em ensaios de caracterização de solos e agregados da engenharia rodoviária. Este procedimento de moagem durou 50 minutos. Verificou-se que esse tempo foi insuficiente para a moagem da argila e peneiramento na peneira com abertura 120 (0,124 mm). O solo retido foi levado novamente ao moinho "Los Angeles" por mais 30 minutos.

Toda a argila que passou pela peneira 120 (0,124mm) foi misturada e espalhada numa bandeja e novamente promovido o quarteamento. Feito isto, separou-se ¼ do solo para a utilização dos ensaios, e o restante foi armazenado para uso posterior.

4.1.2 Argila "clara"

Este solo foi retirado de um pequeno barranco localizado na área urbana da cidade de Cunha, próximo à Rodoviária.

Logo após o transporte ao laboratório, foi realizada a determinação do teor de umidade natural. Esta argila (Figura 24) foi colocada em bandejas para serem secas ao ar, procedimento igual ao descrito anteriormente, sendo revolvido por duas vezes ao dia, durante cinco dias. Depois disso, foi feito o destorroamento manual.



Figura 24 – Argila clara (B), após o destorroamento.

Devido à formação de grandes torrões extremamente duros, após a "quebra" destes torrões, a secagem ao ar foi continuada durante mais uma semana.

Após esse período, todo o conteúdo das bandejas foi misturado e feito o quarteamento. Separado ¼ desta argila, o restante foi ensacado e armazenado. O material separado, para a realização dos ensaios de aproximadamente 10 kg, foi repartido em duas partes de 5 kg, e uma parte foi moída no moinho "Los Angeles", durante 40 minutos. A outra parte foi novamente quarteada, e cerca de ¼ deste material quarteado foi utilizado para os ensaios: limites de Atterberg, análise granulométrica de solos, determinação da massa específica dos grãos de solos. O restante foi ensacado e armazenado.

O material de moagem no moinho "Los Angeles" foi passado na peneira com abertura 120 (0,124 mm), mas aproximadamente 50% ficou retido. A quantidade que se passou pela peneira com abertura 120 foi suficiente para a realização dos ensaios de caracterização.

4.2 FORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização deste trabalho, foram caracterizadas as duas argilas puras utilizadas pelos ceramistas de Cunha, que foram chamadas de Argila A (argila escura) e B (argila clara), e três composições, que são as misturas das duas argilas A e B, nas seguintes proporções em peso: 80% de argila escura (A) + 20% de argila clara (B), chamada de argila C; 70% de argila escura (A) + 30% de argila clara (B), chamada de argila D; e 60% de argila escura (A) + 40% de argila clara (B), chamada de argila E. Resumindo:

Argila A = Argila escura 100%

Argila B = Argila clara 100%

Argila C = Mistura (80% de A e 20% de B)

Argila D = Mistura (70% de A e 30% de B)

Argila E = Mistura (60% de A e 40% de B)

4.3 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.3.1 Ensaios realizados com a matéria-prima em pó

4.3.2 Análise Térmica Diferencial (ATD)

Segundo Santos (1975), a análise térmica diferencial é uma técnica que aquece uma amostra de argila em uma velocidade constante e, paralelamente, também em aquecimento constante, há uma substância termicamente inerte (normalmente o óxido de alumínio alfa ou coríndon). Enquanto estes dois materiais são aquecidos, o equipamento registra as diferenças de temperatura entre o material inerte e a argila pesquisada em função da temperatura. Quando acontecem transformações endotérmicas ou exotérmicas, elas são registradas como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma. Os picos endotérmicos estão associados à absorção de calor, o que leva a uma mudança da estrutura cristalina, e os picos exotérmicos são associados à eliminação de substâncias voláteis, decomposições e desidroxilação. Pelo posicionamento, intensidade e forma dos picos endotérmicos e exotérmicos dos termogramas, torna-se possível identificar com precisão os argilominerais puros. No entanto, quando há misturas, ocorrem alguns problemas, devido ao fato da posição e intensidade dos picos de transformações endotérmicas e exotérmicas serem alteradas pelas misturas.

Há casos em que o emprego da ATD é mais eficiente do que a difração de raios X, pois a ATD fornece informações a mais como detectar substâncias amorfas e matéria-orgânica nas argilas. A ATD ainda é capaz de identificar a presença de pequenos teores de hidróxido de alumínio nas argilas. É importante salientar que os termogramas dos argilominerais, quando aplicados isoladamente, não são suficientes para identificar uma espécie mineralógica, mas permitem a classificação geral dos principais argilominerais como a caulinita, montmorilonita, ilita, clorita e argilominerais fibrosos (SANTOS, 1975).

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas amostras das argilas A e B, passadas na peneira, com abertura 120 (0,124mm). Foram realizados três ensaios com

cada amostra de argila, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura máxima utilizada nos ensaios foi de 1.110°C, pelo equipamento fabricado pela BP Engenharia.

Este ensaio foi realizado no laboratório do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá.

4.3.3 Análise Térmica Gravimétrica (ATG)

A ATG permite acompanhar o comportamento da massa em função da temperatura e do tempo e é realizada em atmosfera controlada. A ATG fornece informações mais restritas do que a ATD, porém para análises quantitativas de certas substâncias, as informações obtidas podem ser mais precisas (www.fa.utl.pt/materiais/ceramicos/2/ceramica/tecnicas_argilas_b.htm).

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas amostras das argilas A e B apenas destorroadas. Foram realizados três ensaios com cada amostra de argila, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura máxima utilizada nos ensaios foi de 1.050°C, e o equipamento é fabricado pela BP Engenharia.

Este ensaio foi realizado no laboratório do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá.

4.3.4 Limites de consistência de Atterberg

É uma técnica desenvolvida pelo cientista sueco Atterberg para "medir" a plasticidade de um solo. Determina-se o limite de plasticidade (LP), que é definido como a menor umidade na qual um solo pode ser moldado na forma de um cilindro de 3 mm de diâmetro, sem se fragmentar. Com o aparelho de Casagrande, desenvolvido pelo cientista austríaco Arthur Casagrande, é possível determinar o limite de liquidez (LL) que é o menor teor de umidade com que a amostra de um solo possa ser capaz de fluir.

O aparelho de Casagrande (Figura 25a) possui forma de concha e é ligado a uma manivela com sistema de quedas. A concha do aparelho cai de uma altura padronizada até que a ranhura, aberta por um cinzel, se feche em uma extensão convencionada (Figura 25b).



Figura 25 – (a) Aparelho de Casagrande; (b) Detalhe da concha do aparelho de Casagrande (www.viatest.com.br/manual/norma_aparelho_casagrande.pdf).

Para determinar estes índices, segue-se a norma da ABNT, MB-30 1977, para determinar o limite de liquidez, sendo esse limite expresso em porcentagem, que define a fronteira entre o estado plástico e o estado líquido do solo (CAMPOS et al, 1999).

Para determinar o limite de plasticidade e poder calcular o índice de plasticidade (IP) segue-se a norma da ABNT MB-31/1977. A mesma norma define que o índice de plasticidade de um solo é a diferença entre seus limites de liquidez e de plasticidade: índice de plasticidade = limite de liquidez – limite de plasticidade.

Os conceitos de limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP), são atribuídos à Atterberg (www.geotecnia.ufjf.br, 2007).

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da UNESP – Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá.

4.3.5 Difração de Raios X

Entre as muitas técnicas para caracterizar materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas que estão presentes nos materiais cerâmicos. Esta técnica só é possível porque, na maior parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios X. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, ele interage com os átomos presentes, originando o fenômeno da difração (ALBERS et al, 2002).

Entre as vantagens desta técnica estão a simplicidade e rapidez do método e a confiabilidade dos resultados obtidos (o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina) (ALBERS et al, 2002).

Os difratogramas cujas amostras são compostas por muitos tipos de minerais não conseguem definir de maneira clara os argilominerais, por isso é necessário peneirar a argila com malha fina para separar os minerais grosseiros (ALBERS et al, 2002).

O pó utilizado neste ensaio foi passado pela peneira com abertura 120 (0,124mm). Este ensaio foi realizado pela UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara.

4.3.6 Massa Específica dos Grãos

A massa específica dos grãos inclui os vazios impermeáveis e exclui os vazios permeáveis e os vazios entre os grãos (ME-3, 2003).

Foram determinadas as massas específicas dos grãos de solos das amostras A e B seguindo a norma MB-28/1977 da ABNT, que prescreve o método de determinação da massa específica dos grãos de solos menores que 4,8 mm, por meio de um picnômetro. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

4.3.7 Análise Granulométrica de Solos

Uma das formas mais comuns de classificar os solos é a partir dos tamanhos das partículas (ALMEIDA, 2005). Com os resultados desse ensaio foi possível classificar as partículas de acordo com seus diâmetros respectivos e, comparar com uma das escalas mais utilizadas para classificar solos no Brasil, Figura 26, a escala da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (FALCETTA, 2007).



Figura 26 - Escala granulométrica de classificação dos solos da ABNT

Para este ensaio, foram utilizadas amostras dos solos A e B, de acordo com a norma MB-32/1077 da ABNT, que descreve a análise granulométrica como uma combinação de análise por sedimentação e peneiramento.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

4.4 ENSAIOS APÓS QUEIMA COM A UTILIZAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA

Foram confeccionados 855 corpos-de-prova com as argilas puras A e B, e também com suas composições C, D e E, por prensagem uniaxial sendo que a argila contida dentro do molde sofre pressão tanto pela parte superior quanto na inferior. Este procedimento tem o objetivo de caracterizar as peças cerâmicas pós-sinterização nas três temperaturas 950°C, 1.150°C e 1.350°C. O molde utilizado é desmontável e de

aço com as seguintes dimensões: comprimento 40 mm, altura 4 mm e largura 5 mm para corpos-de-prova em barras.

Para a preparação do pó, para a obtenção dos corpos-de-prova, foi utilizada a seguinte rotina, para cada 100 g de pó de argila foi misturado 10 g (10%) de água destilada e seis gotas de Pval (álcool polivinílico). Então, esta mistura foi peneirada para obter uma melhor homogeneização.

Após esse procedimento, o pó foi colocado dentro do molde e levado à prensa onde recebeu uma pré-carga de 200 kgf; esta pré-prensagem é para melhor acomodação do pó e saída do ar. Depois retirou-se o espaçador do molde e aplicou-se uma carga de 850 kgf durante 45 - 60 segundos. Em seguida, o corpo-de-prova é retirado de dentro do molde e está pronto para a secagem e posterior queima.

Dos 855 corpos-de-prova, 525 foram destinados aos ensaios mecânicos. O restante foi armazenado para o caso de ocorrer algum incidente como, fratura ou necessidade de repetição de ensaios. Resumindo, para esta pesquisa, utilizaram-se:

Argila A = 105 corpos-de-prova

Argila B = 105 corpos-de-prova

Argila C = 105 corpos-de-prova

Argila D = 105 corpos-de-prova

Argila E = 105 corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram pesados e medidos a verde⁴ e, após este procedimento, todos foram levados para secar numa estufa, onde ficaram por 24 horas a 110°C. Com cada tipo de argila, por exemplo, a A, os 105 corpos-de-prova foram secos primeiro ao ar, depois foram levados à estufa, onde permaneceram durante 24 horas a 110°C. Depois os 105 corpos-de-prova foram levados, para a primeira queima, num forno de laboratório a 950°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 1 hora. Depois desta primeira queima, 35 corpos-de-prova permaneceram a 950°C, 35 corpos foram levados à segunda queima, a uma temperatura de 1.150°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 1 hora. E os outros 35 corpos-de-prova passaram à segunda queima, por uma temperatura de 1.350°C, com taxa de

⁴ Antes de passar pelo processo de queima.

aquecimento de 5°C/min, e patamar de 1 hora. Assim os corpos-de-prova passaram por processos de queima similares aos adotados pelos ceramistas.

É importante salientar que os corpos fabricados com as argilas A, B, C, D e E passaram pelo mesmo procedimento de queima e todos foram medidos e pesados após cada processo.

Esta etapa de fabricação de corpos-de-prova foi realizada no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

4.4.1 Análise da coloração após processo de queima

A coloração das argilas após a queima é muito importante porque observando a sua cor, já é possível ter uma idéia da composição das argilas e suas possíveis aplicações nas indústrias cerâmicas. Existem inclusive, algumas classificações com base na cor de queima das argilas, pois para cada segmento industrial, este fator (coloração) é extremamente importante (MOTTA et al, 2004).

As indústrias de revestimentos cerâmicos, por exemplo, utilizam argilas de queima clara, pois a coloração após a queima interessa a essas indústrias por facilitar a aplicação de vidrados em várias tonalidades. E as indústrias de cerâmica vermelha ou estrutural utilizam argilas de queima avermelhada; seus produtos atingem as propriedades almejadas após o processo de queima. Então, para cada segmento cerâmico, há um tipo de matéria-prima almejada, e o fator coloração importa para estes fabricantes (SILVA et al, 2001; MOTTA et al, 2004).

Se uma argila exibe cor de queima clara ou mesmo branca, quer dizer que ela possui baixo teor de óxidos corantes como o óxido de ferro, por exemplo, que é responsável pela coloração avermelhada (MOTTA et al, 2004).

Como já foi mencionado, para a realização deste trabalho, foram levados ao processo de queima, após serem secos em estufa a 110°C, corpos-de-prova a 950°C, 1.150°C e 1.350°C. Após esse procedimento, realizaram-se alguns ensaios.

4.4.2 Resistência mecânica – Ensaio por flexão (3 pontos)

Para determinar a resistência mecânica, foi realizado o ensaio de flexão de 3 pontos; tanto o de 3 pontos, quanto o de 4 pontos são os ensaios mais utilizados em materiais frágeis como as cerâmicas. Para a realização deste ensaio, seguiu-se a norma da ASTM, designação C 1161-02c.

Como normalmente acontece com os materiais cerâmicos, amostras diferentes de um mesmo material possuem resistências mecânicas diferentes, pois raramente o tamanho, a localização e a orientação do defeito crítico serão os mesmos. Por esta razão, em um material cerâmico, os valores medidos de resistência mecânica apresentam uma grande dispersão, que é dependente da distribuição estatística de defeitos em cada corpo-de-prova. Este é um grande inconveniente na aplicação de materiais cerâmicos (MENEGAZZO et al, 2002).

A teoria estatística mais adequada e aplicada para calcular a resistência mecânica dos materiais frágeis foi desenvolvida por Weibull. Aplicando este método estatístico, obtêm-se o valor de "m" que é o módulo de Weibull, e, quanto maior for este valor ("m"), menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica. Portanto, o módulo de Weibull "m" diz respeito ao grau de confiabilidade da cerâmica processada, uma vez que mostra a dispersão dos resultados no ensaio mecânico de flexão (MENEGAZZO et al, 2002).

Por este método, também é possível determinar a tensão₅₀ (σ_{50}) que diz respeito a uma dada tensão aplicada no corpo-de-prova, e, para essa tensão, tem-se 50% de probabilidade de rompimento do material. Diferentemente dos metais, as cerâmicas não se rompem em uma dada tensão característica, mas sim em uma faixa de tensões. Aplicando este método, é possível construir gráficos de Probabilidade de Fratura X Tensão Aplicada (MENEGAZZO et al, 2002).

Foram realizados ensaios com os corpos-de-prova das argilas A, B, C, D e E, queimados nas três temperaturas, ou seja, 950°C, 1.150°C e 1.350°C. Para a realização deste ensaio, foi necessário o uso dos 105 corpos. Para cada temperatura ensaiaram-se 35, num total de 105. O ensaio foi realizado numa máquina para ensaios mecânicos da EMIC, modelo de 1987, com célula de carga de compressão de 20 kgf. Este ensaio foi realizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

4.4.3 Porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente

Este ensaio baseia-se no princípio de Arquimedes e foi realizado com uma balança analítica de precisão de 0,0001g, assumindo que a densidade da água destilada seja de 0,9992 g/cm³. Foi seguida a norma C20 – 00 da ASTM. Para a realização deste ensaio, foram usados pedaços dos corpos-de-prova diferentes utilizados no ensaio de flexão, sendo 10, para cada temperatura de queima, ou seja, 950°C, 1.150°C e 1.350°C.

Os conceitos fundamentais inerentes a esse ensaio se baseiam no fato de que as amostras não sejam atacadas pela água, que obedeçam às exigências de tamanho, configuração e aspecto original, e que os poros abertos das amostras testadas sejam completamente saturadas com água durante o tratamento com fervura. O desvio de qualquer uma das exigências deste ensaio poderá afetar os resultados dos ensaios.

Este ensaio é 95% confiável, ou seja, existe um risco de falha de 5% nos resultados. Nos ensaios de caracterização das peças cerâmicas, costuma-se informar os resultados como densidade aparente, porém utiliza-se a equação de densidade total (Dt), que considera o volume da peça toda (material + poros). Assim, o complemento (densidade relativa) da porcentagem da razão da Dreal do material pela Dt fornece a porosidade percentual do material. Para evitar maiores erros, as peças porosas devem ser "levemente" enxugadas, antes da pesagem úmida, enquanto as peças mais densas ou que possuem baixa porosidade podem ser "levemente" enxugadas antes da pesagem úmida.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.
4.4.4 Perda de Massa e Retração Linear

Antes do ensaio de flexão com as medidas e peso da massa de cada corpo-deprova, foi possível avaliar, através de cálculos, qual foi a perda de massa e retração linear e assim obter os gráficos comparativos para cada temperatura.

Para cada temperatura de queima, foram usados os 35 corpos-de-prova. Obtevese a média dos 35 corpos-de-prova, utilizando as seguintes equações:

Perda de massa após secagem (%): $(mv - ms) \ge 100 / mv (\%)$ Perda de massa após primeira queima (950°C): $(ms - mq1) \ge 100 / ms (\%)$ Perda de massa após segunda queima : $(mq1-mq2) \ge 100 / mq1 (\%)$ Total = queima 1 + queima 2 (%) desprezando a perda de massa após a secagem.

Sendo que: mv é a massa a verde,

ms é a massa seca após estufa mq1 é a massa após passar pela primeira queima a 950 °C mq2 é a massa dos corpos que passaram pela segunda queima, ou seja, tanto por 1.150°C quanto por 1.350°C.

Para calcular a retração, os cálculos e os procedimentos foram praticamente os mesmos, somente substitui-se a massa pela medida do comprimento (mm) utilizando as fórmulas:

Retração após secagem (%): $(cv - cs) \ge 100 / cv (\%)$ Retração após primeira queima (950°C) $(cs - cq1) \ge 100 / cs (\%)$ Retração após segunda queima: $(cq1 - cq2) \ge 100 / cq1 (\%)$ Total = queima 1 + queima 2 (%) desprezando a retração após a secagem.Sendo que: cv é o comprimento a verdecs é o comprimento a seco após estufa a 110°Ccq1 é o comprimento após a primeira queima a 950°Ccq2 é o comprimento após segunda queima a 1.150°C ou 1.350°C

Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

4.4.5 Rugosidade

A rugosidade é um conjunto de irregularidades, ou seja, pequenas reentrâncias e saliências que caracterizam uma superfície (PARRA et al, 2006).

As superfícies das peças (independente do material) apresentam imperfeições que normalmente são provocadas por sulcos ou marcas deixadas pela ferramenta que foi utilizada no processo de fabricação. Esses diferentes processos de fabricação de componentes mecânicos determinam acabamentos diversos nas superfícies das peças.

A importância de estudar o acabamento superficial de uma peça aumenta na medida em que cresce a precisão de ajuste entre as peças, onde somente a precisão dimensional não é suficiente para garantir a sua funcionabilidade (PARRA et al, 2006).

O acabamento superficial de uma peça é fundamental onde houver desgaste, atrito, corrosão, aparência, resistência à fadiga, transmissão de calor, propriedades óticas, escoamento de fluídos e superfícies de medição, e a produção de superfícies lisas exige, em geral, custo de fabricação mais elevado. A rugosidade superficial é uma propriedade de grande interesse e por essa razão, é muito estudada na área de engenharia mecânica (PARRA et al, 2006).

No caso de materiais cerâmicos tradicionais, como os revestimentos (pisos e azulejos), a rugosidade afeta diretamente as seguintes propriedades: propriedades óticas, durabilidade química, a resistência ao desgaste por abrasão, facilidade de limpeza e retenção de sujeira e resistência ao escorregamento (PARRA et al, 2006).

Em relação aos revestimentos cerâmicos, a rugosidade é de extrema importância, mas as pesquisas nessa área são muito escassas (PARRA et al, 2006). Dependendo da rugosidade, no caso da cerâmica artística, o problema pode ser minimizado pela aplicação de uma película de vidro antes da esmaltação da peça (informaçãoverbal⁵).

⁵ Informação fornecida pela Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia em 22 de novembro de 2007.

Os poucos trabalhos já publicados sobre o assunto na área de revestimentos dizem respeito à quantificação da rugosidade em superfícies desgastadas por abrasão, onde se relaciona o estágio de abrasão com a magnitude da rugosidade produzida na superfície (PARRA et al, 2006).

Em revestimentos cerâmicos, o mecanismo mais conhecido e utilizado para promover o aumento da resistência ao escorregamento consiste no incremento da rugosidade superficial (PARRA et al, 2006).

Foram utilizados 10 corpos-de-prova de cada tipo de argila nas três temperaturas de queima (950°C/1.150°C/1.350°C), Figura 27.



Figura 27 – Fluxograma sobre a utilização dos corpos-de-prova empregados no ensaio de rugosidade.

O equipamento utilizado foi o Rugosímetro digital com ponta de diamante da marca Mitutoyo, modelo SURFTEST 301 com precisão de 0,01µm. A ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície do corpo-de-prova. As imperfeições ou irregularidades localizadas na superfície da peça são averiguadas pelo equipamento que, após o término, imprime os dados com os parâmetros desejados.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GENERALIDADES

As normas utilizadas, para a realização dos ensaios deste trabalho, não são específicas para cerâmica artística. Então, foi necessário utilizar as normas vigentes dirigidas para materiais cerâmicos em geral.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de todos os ensaios realizados juntamente com a respectiva discussão. Esses resultados serão expostos em tabelas e/ou gráficos para facilitar a compreensão e a discussão.

5.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ARGILAS

Como é possível observar na Tabela 3, a argila B (clara) é composta por maior quantidade de fração argila, ou seja, grãos menores do que 0,005 mm do que a argila A (escura). A argila A possui 46,25% de fração argila, enquanto que, a argila B possui 59%.

Argila	Fração (¢ 1 A	% retida	
	Areia fina	0,05 - 0,42	37,5
Α	Silte	0,005 - 0,05	16,25
	Argila	< 0,005	46,25
_	Areia fina	0,05 - 0,42	25,50
В	Silte	0,005 - 0,05	18,50
	Argila	< 0,005	59,00

Tabela 3 – Fração granulométrica das argilas A e B.

 $A = argila escura; B = argila clara; \phi = diâmetro dos grãos.$

Ao observar o gráfico de distribuição granulométrica (Figura 28), pode-se constatar novamente que a argila B (clara), representada pela curva em vermelho, possui maior quantidade de partículas finas de fração argila.



Figura 28 – Curvas de distribuição granulométrica das argilas A e B.

5.3 LIMITES DE CONSISTÊNCIA DE ATTERBERG

Para cada tipo de argila, A, B, C, D e E, foram avaliados os limites de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e o índice de plasticidade (IP), utilizando o aparelho de Casagrande. Foram realizadas seis determinações para os LL, LP e IP utilizando as argilas A e B e; assim foi obtida a média dessas determinações, como está apresentada, na Tabela 4. Para as misturas C, D e E, foram realizadas três determinações e, assim, calculou-se a média que também é apresentada na Tabela 4.

ARGILAS	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Α	43,10	31,77	11,30
В	56,57	43,55	13,00
С	45,46	32,90	12,53
D	46,81	33,53	13,27
Ε	47,63	34,90	12,73

Tabela 4 - Limites de Atterberg.

LL = limite de liquidez, LP = limite de plasticidade e IP = índice de plasticidade.

Segundo os critérios utilizados em mecânica dos solos⁶, um solo é fracamente plástico (1% < IP > 7%), é considerado mediamente plástico (7% < IP > considerado 15%) e, altamente plástico (IP > 15%) (CAMPOS et al, 1999). Então, seguindo esses critérios de classificação, as massas cerâmicas pesquisadas neste trabalho (A, B, C, D e E) podem ser classificadas como sendo mediamente plásticas, pois o IP, que é dado pela diferença entre o LL e LP, está entre 7% e 15% (CAMPOS et al, 1999). Os índices de plasticidade (IP) das argilas C, D e E que são composições das argilas A e B, não têm diferença significativa porque as duas argilas possuem IP médio.

É possível que o processo de "cura", utilizado no ateliê, melhore a plasticidade das misturas.

5.4 MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS

Obtendo-se a massa específica dos grãos de solo, representado pelo símbolo δ , foi possível realizar o ensaio para análise granulométrica de solos e, assim obter a curva granulométrica dos grãos de solos. A Tabela 5 apresenta os valores de δ tanto para a argila A quanto para a B.

Argilas	δ grãos sólidos (g/cm ³)		
	(*)		
Α	2,61		
В	2,34		

Tabela 5 – Massa específica dos grãos de solo.

(*) Massa específica dos grãos sólidos do solo.

⁶ A mecânica dos solos é uma ciência recente, vindo depois da hidráulica e estrutura. Surgiu por volta da década de 1920, em estudos realizados por Karl Terzaghi.

5.5 POROSIDADE APARENTE, ABSORÇÃO DE ÁGUA E MASSA ESPECÍFICA APARENTE

Estas três propriedades (porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente) estão interligadas; a porosidade das argilas A e B, e das misturas C, D e E é alta, portanto os valores de absorção de água (AA) também são altos. De maneira geral, quanto maior for a massa específica aparente, menor é a porosidade e absorção de água (Tabela 6). A massa específica aparente é uma das propriedades mais importantes no processo cerâmico tendo relação com os valores de resistência à flexão, absorção de água e retração linear (CAMPREGHER, 2005).

Tabela 6 – Média dos valores de absorção de água (AA), porosidade aparente (P.ap) e massa específica aparente (ME.ap) em relação à temperatura de queima (T).

Argilas	T (°C)	AA (%)	P. ap (%)	ME.ap (g/cm ³)
	950	$28,49 \pm 2,03$	43,16 ± 2,53	$1,52 \pm 0,04$
A	1.150	$22,09 \pm 1,20$	37,02 ± 1,23	$1,68 \pm 0,03$
	1.350	11,87 ± 1,57	$21,93 \pm 2,56$	$2,06 \pm 0,05$
	950	$23,83 \pm 1,49$	37,71 ± 1,57	$1,58 \pm 0,04$
В	1.150	15,65 ± 2,13	29,07 ± 2,66	$1,87 \pm 0,07$
	1.350	$10,57 \pm 1,55$	21,66 ± 2,55	$2,05 \pm 0,06$
	950	29,46 ± 1,89	43,75 ± 1,91	$1,46 \pm 0,03$
С	1.150	$23,90 \pm 2,03$	38,45 ± 1,94	1,61 ± 0,05
	1.350	$10,52 \pm 1,07$	22,71 ± 1,67	$1,98 \pm 0,04$
	950	29,46 ± 2,86	43,73 ± 3,06	$1,49 \pm 0,04$
D	1.150	23,21 ± 1,11	37,91 ± 1,27	$1,63 \pm 0,03$
	1.350	11,90 ± 1,21	$23,24 \pm 1,94$	1,96 ± 0,04
	950	29,07 ± 1,76	42,60 ± 1,53	$1,47 \pm 0,04$
Ε	1.150	$22,63 \pm 2,10$	37,16 ± 2,11	$1,65 \pm 0,05$
	1.350	$14,53 \pm 2,03$	$27,23 \pm 2,96$	$1,89 \pm 0,07$

Independente da argila, quanto mais se eleva a temperatura de queima, mais baixa é a absorção de água, e conseqüentemente mais baixa é a porosidade. Isso acontece, porque a partir dos 1.000°C há um aumento da fase líquida (vitrificação) que preenche grande parte dos poros abertos (VIEIRA; HOLANDA; PINATTI, 2000). Na Figura 28, é possível observar este fato.

Notou-se que não houve variação significativa em relação às argilas e suas respectivas misturas. O que fez as argilas A, B, C, D e E alcançarem melhores resultados, sem dúvida, foi a temperatura de queima. Quanto mais alta foi a temperatura de queima, principalmente a 1.350°C, mais baixos foram os valores de absorção de água e, conseqüentemente, da porosidade aparente (Figuras 29 e 30).



Figura 29 – Porosidade aparente, em função do teor da fração de argila B (clara) para cada temperatura de queima.

Em relação aos resultados apresentados na Tabela 6, pode-se dizer que a argila B obteve valores mais baixos de absorção de água e porosidade aparente em todas as temperaturas de queima, as Figuras 29 e 30 demonstram graficamente esta constatação.



Figura 30 – Absorção de água, em função do teor da fração de argila B (clara), para cada temperatura de queima.

A massa específica aparente (Figura 31) segue um comportamento normal, os valores de porosidade e absorção de água diminuíram, conseqüentemente a massa específica aparente elevou-se.

Em relação às misturas C, D e E, não há variações significativas nos resultados.



Figura 31 – Massa específica aparente, em função da fração de argila B (clara), para cada temperatura de queima.

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas das argilas A e B indicam que as duas possuem configuração mineralógica muito parecidas, porém a intensidade dos picos de caulinita (representada pela letra K no difratograma) é mais intenso na argila B (clara).

Segundo os difratogramas, Figuras 32 e 33, as duas argilas são formadas pelos seguintes minerais: $Kal_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ (moscovita), $Al_2Si_2O_5$ (OH)₄ (caulinita), $Al(OH)_3$ (gibbsita) e SiO₂ (quartzo).

A moscovita que pertence ao grupo das micas, é constituída por unidades cristalinas de camadas tríplices, sendo duas de sílica e uma de gibbsita (hidróxido de alumínio) (camada do tipo 2:1). No entanto, para que uma estrutura dessas possa ser chamada de mica (moscovita), é necessário que haja uma substituição em posição

tetraedral de Si⁺⁴ (silício) por Al⁺³ (alumínio); as micas são freqüentemente encontradas nos solos (VISCONTI, 1951).

A moscovita (mica) geralmente apresenta-se na forma de lamelas douradas e brilhantes, visíveis a olho nu e comportam-se como inertes (VIEIRA et al, 2000).

A caulinita, que pertence ao grupo do caulim, possui estrutura cristalina constituída por duas unidades estruturais: uma de sílica sobre a qual está superposta uma de gibbsita (camada do tipo 1:1). Como houve uma condensação entre essas duas camadas, elas possuem oxigênios em comum, e as oxidrilas que sobram, na camada de gibbsita, ficam situadas no interior dos anéis hexagonais, formados pelos vértices dos tetraedros de Si-O (silício-oxigênio) (VISCONTI, 1951).

O argilomineral caulinita é uma das matérias-primas mais apreciadas pelas indústrias cerâmicas. É geralmente encontrado em solos tropicais ácidos e em áreas onde há muita água (pântanos, lagos e rios). A sua exploração está geralmente associada à presença de várias impurezas, dependendo das condições geológicas sob as quais a caulinita foi formada. Estas impurezas podem influenciar as propriedades tanto físicas quanto químicas da caulinita e isto afeta a sua aplicação tecnológica (MILHEIRO et al, 2005).

O mineral quartzo, por apresentar elevado ponto de fusão, garante a integridade de uma peça cerâmica, durante o processo de queima, que permanece praticamente inalterado. Quando o quartzo é aquecido a aproximadamente 573°C, sofre uma rápida transformação de fase reversível do quartzo α (baixa temperatura) para o quartzo β (alta temperatura), acompanhada de aumento de volume de suas partículas (ZAUBERAS; RIELLA, 2001).

A presença de quartzo em excesso ou na forma de partículas grosseiras, numa massa argilosa, diminui a resistência mecânica das peças além de aumentar o coeficiente de variação térmica linear (ZAUBERAS; RIELLA, 2001).

No difratograma da argila A (escura), Figura 32, nota-se um pico intenso de moscovita (argilomineral do grupo das micas) juntamente com um dos picos de quartzo. Este pico de quartzo é mais intenso do que aparece no difratograma da argila B (clara), Figura 33. Há também traços de gibbsita (hidróxido de alumínio).



Figura 32 – Difratograma da argila A (escura).

Na Figura 33, difratograma da argila B, constatam-se picos mais intensos do argilomineral caulinita, notam-se também picos menos intensos de quartzo e moscovita.

Como mencionado, a configuração mineralógica é praticamente a mesma; o que pode diferenciar uma argila da outra é a "quantidade" desses minerais na composição das argilas.

As duas argilas apresentam tanto picos de caulinita quanto de gibbsita (hidróxido de alumínio). Esta associação (dos dois argilominerais) e a alta perda ao fogo (subitem 5.8 e 5.9) resultam em peças com alta porosidade (MILHEIRO et al, 2005).



Figura 33 – Difratograma da argila B (clara).

5.7 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

Comparando os resultados obtidos com as argilas A e B, realizados nesta pesquisa, com dados retirados do que há na literatura (SANTOS, 1975) sobre ATD, pode-se dizer que as duas argilas pertencem ao grupo da caulinita. Pelos termogramas obtidos a uma taxa de aquecimento a 10°C/min e a uma temperatura máxima suportado pelo equipamento (1.100°C), foi possível identificar os picos endotérmicos e exotérmicos e assim comparar com os termogramas de outras argilas comprovadamente pertencentes ao grupo da caulinita (SANTOS, 1975).

Mostram-se os termogramas das argilas A e B, Figuras 34 e 35 respectivamente, e, segundo Santos (1975), o comportamento das argilas cauliníticas segue o seguinte padrão: durante a análise térmica diferencial, por volta dos 110°C, há perda de água de umidade e de água adsorvida sendo representado por um pico endotérmico. Por volta dos 450°C, começa a reação de desidroxilação, que é completada ao redor dos 600°C e revelada por um pico endotérmico no termograma.



Figura 34 – Termograma da argila A (escura).

Sob essas condições, forma-se a fase metacaulinita, que é amorfa. A 950°C, no caso da caulinita bem-cristalizada, existe um pico endotérmico pequeno antes do pico exotérmico intenso, que ocorre no máximo a 975°C. Quando a caulinita é mal cristalizada, o termograma não apresenta o pequeno pico endotérmico antes do pico exotérmico intenso, como mostra os termogramas das argilas A e B, Figuras 34 e 35 respectivamente.

Segundo Toledo et al (2003), os argilominerais do grupo da caulinita apresentam no termograma um pico exotérmico com máximo a 980°C.

No termograma da argila A (Figura 34), é possível observar o pico endotérmico a 125°C, que indica perda de água adsorvida, a 323°C (pico endotérmico), provavelmente perda de matéria orgânica. Por volta dos 500°C, começa a eliminação da água de constituição; esta reação tem seu pico máximo a temperatura de 585°C e, por volta dos 950°C, há um pico exotérmico. Estes picos são um indicativo de que esta argila pertence ao grupo da caulinita, porém uma caulinita mal cristalizada (SANTOS, 1975).

No termograma da argila B (Figura 35), a 123°C, há um pico endotérmico que indica perda de água adsorvida. A 320°C (pequeno pico endotérmico), que indica perda de matéria orgânica, nota-se que este acidente endotérmico é de menor intensidade quando comparado com o da argila A (pico a 323°C). A 596°C, há um

pico endotérmico de grande intensidade, que indica perda de água de constituição, e também há um pico exotérmico, que tem sua intensidade máxima a 955°C. Todos estes picos, segundo Santos (1975), nas suas respectivas temperaturas, são um indicativo de que a argila B (clara) também pertence ao grupo da caulinita, porém com menos matéria orgânica que a A, mas uma caulinita mal cristalizada (SANTOS, 1975).



Figura 35 – Termograma da argila B (branca).

Com estas informações, obtidas através destes ensaios, acredita-se que as duas argilas A e B pertencem ao grupo da caulinita (SANTOS, 1975).

5.8 ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA (ATG)

A Tabela 7 apresenta os resultados da variação da massa em função da temperatura obtidos a partir da curva termogravimétrica das argilas A (Figuras 36 e 37) e B (Figuras 38 e 39).

.Argilas	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%) – Pontos
		Críticos
	32 - 181	3,76
A	181 – 399	4,96
	399 - 733	6,83
	733 – 925	0,77
	26 – 177	2,22
A (325)*	177 – 410	5,44
	410 - 713	7,28
	30 - 291	4,85
В	291 - 423	0,91
	423 – 711	9,39
	29 - 169	1,55
B (325)*	169 – 285	0,78
	285 - 436	1,06
	436 - 715	9,94

Tabela 7 – Perda de massa (pontos críticos) em função da temperatura na análise termogravimétrica.

*Amostra obtida por peneiramento com abertura 325 (0,044 mm).

Segundo os resultados da ATG da argila A (Figura 36), a perda de massa de 3,76%, na faixa de temperatura entre $32 - 181^{\circ}$ C, é devida à perda de água adsorvida. Observando a faixa de temperatura entre $181 - 399^{\circ}$ C, a perda de massa de 4,96% está relacionada provavelmente com a carbonização de matéria orgânica e/ou grupos de hidroxilas (OH⁻). Entre 399 - 733°C, ocorre a maior perda de massa, que é de 6,83%; este comportamento pode estar relacionado com a dissociação de água de constituição dos argilominerais. Na faixa entre 733 - 925°C, a perda de massa, que é de 0,77%, pode estar relacionada com uma pequena quantidade de carbonatos.

Os valores altos de perda de massa, nestes ensaios de ATG, são devidos a altos índices de material orgânico na massa.





Figura 37 – Curva termogravimétrica da argila A (amostra que passou pela peneira com abertura 325).

Os resultados da análise termogravimétrica da argila B, Figura 38, indicam um menor percentual de perda de massa. Na faixa entre $30 - 291^{\circ}$ C, há uma perda de 4,85%, relacionado com a perda de água adsorvida. Na faixa entre $291 - 423^{\circ}$ C, a pequena perda de 0,91% pode estar relacionada com a desidroxilação (perda de grupos de hidroxila) e/ou carbonização de matéria orgânica. A maior perda de massa ocorre na faixa entre $423 - 711^{\circ}$ C, que é de 9,39%, devido à perda de água de constituição dos argilominerais, sendo que a perda total de massa é de 15,90%, índice menor que o da argila A, que é de 17,78%.



Figura 38 - Curva termogravimétrica da argila B.

Estes resultados indicam que a argila A possui maior quantidade de matéria orgânica devido a maior quantidade de perda de massa. Mesmo quando há comparação com os resultados obtidos pela ATG realizadas com amostras de argila, que passaram pela peneira com abertura 325 (0,044mm), Figuras 37 e 39, nota-se que a argila A ainda possui maior índice de perda de massa devido à maior quantidade de matéria orgânica, mesmo quando uma grande quantidade de resíduos foi removida através do peneiramento.



Figura 39 – Curva termogravimétrica da argila B (amostra que passou pela peneira com abertura 325).

5.9 PERDA DE MASSA E RETRAÇÃO LINEAR

De acordo com a Tabela 8 e a Figura 40, observa-se que até a temperatura de queima a 950°C, a perda de massa é alta para todas as argilas, mas não houve alterações relevantes entre 1.150°C e 1.350°C. Isto, provavelmente se deve à eliminação de material orgânico que, normalmente acontece em temperaturas abaixo dos 900°C.

Argilas	T (°C)	Perda de massa
		(%)
	950	$14,12 \pm 0,18$
Α	1.150	$14,\!64 \pm 0,\!17$
	1.350	$15,08 \pm 0,14$
	950	$12,65 \pm 0,20$
В	1.150	$13,13 \pm 0,23$
	1.350	$13,35 \pm 0,15$
	950	$14,35 \pm 0,16$
С	1.150	$14,93 \pm 1,18$
	1.350	$14,70 \pm 0,18$
	950	$13,80 \pm 0,17$
D	1.150	$14,25 \pm 0,14$
	1.350	$14,52 \pm 0,13$
	950	$14,28 \pm 0,14$
Ε	1.150	14.33 ± 0.14
	1.350	$14,71 \pm 0,16$
1		

Tabela 8 – Perda de massa (%).

T: Temperatura de queima

Na Figura 40, fica fácil observar que de 1.150°C até 1.350°C não há grandes alterações de perda de massa.



Figura 40 – Perda de massa em função da temperatura de queima.

Na Figura 41, observa-se a perda de massa em função do teor de fração de argila B (clara) em suas misturas (C, D e E). Nota-se que, há menor perda de massa

com a argila B nas três temperaturas de queima, e não há variação significativa entre os valores de C, D e E.



Figura 41 – Perda de massa em função da fração de argila B (clara)

Em relação à retração linear, conforme o aumento da temperatura de queima, há maior retração. Isto é perceptível observando a Figura 42, que apresenta o gráfico com os valores da retração em relação à temperatura de queima.



Figura 42 – Retração linear em relação à temperatura de queima.

Como foi visto no subitem 2.4.5.1, tem sido verificado que, na grande maioria das argilas, a formação da fase vítrea (ou fase líquida) só inicia a partir dos 1.000°C.

Assim a porosidade diminui, conforme a fase líquida formada preenche os poros, e também há maior aproximação das partículas, conseqüentemente há uma maior retração dos corpos argilosos. Na Figura 42, observa-se exatamente este fato, conforme se aumenta a temperatura de queima, acima dos 950°C, a retração aumenta.

Na Figura 43 é possível observar que, quando se atinge 100% de argila B (clara), a retração aumenta. Observa-se também que, não há variação relevante da retração linear nas misturas C, D e E. No entanto, há variação significativa da retração linear em função da temperatura de queima.



Figura 43 – Retração linear em função da fração de argila B (clara).

5.10 ANÁLISE DA COLORAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA APÓS A QUEIMA

No caso das argilas estudadas neste trabalho, nenhuma delas tornou-se avermelhada; provavelmente possuem baixos índices de óxidos corantes como óxido de ferro (FeO₂), por exemplo.

A coloração, tanto para as argilas A e B quanto para as misturas C, D e E, variou levemente do creme claro ao creme claro rosado.

A argila A, que é muito escura no estado natural, apresentou cor creme-clara, levemente rosada, na temperatura de 950°C. A 1.150°C, a coloração tornou-se mais

para o tom de creme e a 1.350°C, ficou com aparência de "queimada" (tostada), Figura 44.



Figura 44 - Variação da coloração da argila A em função da temperatura de queima.

A argila B (clara no estado natural), a 950°C, ficou com uma coloração rosaclara. A 1.150°C sua cor tornou-se um pouco mais clara do que a 950°C e, a 1.350°C ficou praticamente na mesma cor da sua forma bruta (natural), Figura 45.



Figura 45 – Variação da coloração da argila B em função da temperatura de queima.

Nas composições C, D e E (Figuras 46, 47 e 48, respectivamente), a coloração não teve uma alteração relevante em comparação com as A e B, somente a 1.350°C, em que a argila E, cuja composição de argila B (clara) é maior, de 40% em peso, a coloração ficou mais clara em relação às outras. É possível verificar estas colorações observando as Figuras 46, 47 e 48.



Figura 46 – Variação da coloração da argila C (80% de A e 20% de B) em função da temperatura de queima.



Figura 47 – Variação da coloração da argila D (70% de A e 30% de B) em função da temperatura de queima.



Figura 48 – Variação da coloração da argila E (60% de A e 40% de B) em função da temperatura de queima.

5.11 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.11.1 Rugosidade

Neste trabalho, os parâmetros escolhidos foram o Ra (rugosidade média) e Rt (rugosidade total). A rugosidade média (Ra) é o parâmetro mais usado e é baseado nas medidas de profundidade da rugosidade. Rugosidade média (Ra) é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo, em relação à linha média, num determinado comprimento da amostragem.

Na verdade, não existem estudos específicos sobre rugosidade em peças cerâmicas artísticas. Então, os parâmetros utilizados foram praticamente os mesmos que são aplicados para a maioria dos materiais cerâmicos.

Na Tabela 9, é possível observar os valores de Ra e Rt.

Argilas	Τ (° C)	Rugosidade Média	Rugosidade Total
		(Ra) um	(Rt) um
	950	2,16 ± 0,69	$21,17 \pm 10,60$
Α	1.150	$3,58 \pm 0,67$	$30,41 \pm 8,57$
	1.350	$3,62 \pm 0,70$	$28,09 \pm 6,59$
	950	$6,38 \pm 3,08$	$47,23 \pm 19,12$
В	1.150	$3,16 \pm 0,95$	$24,08 \pm 9,34$
	1.350	$3,70 \pm 0,78$	$26,27 \pm 4,91$
	950	$5,84 \pm 3,13$	$46,32 \pm 21,58$
С	1.150	$4,67 \pm 1,19$	$36,27 \pm 8,50$
	1.350	$5,84 \pm 2,13$	$46,41 \pm 16,87$
	950	$2,12 \pm 1,70$	$26,46 \pm 23,13$
D	1.150	$8,99 \pm 4,76$	$71,33 \pm 28,78$
	1.350	$10,57 \pm 5,01$	$72,44 \pm 26,69$
	950	$3,22 \pm 2,33$	$30,70 \pm 25,99$
Ε	1.150	$4,03 \pm 2,26$	$37,95 \pm 25,56$
	1.350	$4,90 \pm 1,69$	$39,56 \pm 15,23$

Fabela 9 –	Rugosidade.
------------	-------------

De acordo com a Tabela 9, é possível perceber que, a rugosidade aumenta conforme se aumenta a temperatura de queima. Observa-se que, o valor de Ra da argila D, teve uma variação considerável de 2,12 a 950°C para 10,57 a 1.350°C. E, o Rt saltou de 26,46 a 950°C para 72,44 a 1.350°C.

5.11.2 Resistência mecânica – Ensaio por flexão (3 pontos)

Para cada tipo de argila, em cada uma das três temperaturas de queima, (950°C/1.150°C/1.350°C) foram avaliados 35 corpos-de-prova, num total de 105 corpos-de-prova para cada tipo de argila. Com esses resultados, foi obtida a média, porém somente a média não é suficiente para avaliar a resistência mecânica de materiais frágeis como as cerâmicas. Portanto é essencial levar em consideração a dispersão dos resultados que é o módulo de Weibull "m", que é a conclusão mais importante. A Tabela 10 apresenta estes valores.

Argilas	T (°C)	σ ₅₀ (MPa)	σ_0 (MPa)	m
	950	4,99	5.40	9.6
Α	1.150	11,88	12,90	9,0
	1.350	25,13	26,44	15,0
	950	12,18	13,73	6,1
B	1.150	21,80	23,43	10,5
	1.350	32,03	35,04	8,0
	950	6,20	6,79	8,2
C	1.150	12,32	12,81	19,3
	1.350	23,17	24,60	12,9
	950	7,12	7,88	7,2
D	1.150	13,99	14,91	12,3
	1.350	22,57	24,71	8,3
	950	7,62	8,18	10,7
Ε	1.150	13,62	15,75	4,7
	1.350	23,98	25,76	10,4

Tabela 10 - Resistência mecânica por flexão (3 pontos) e os valores de "m" (módulo de Weibull).

T = temperatura de queima, σ = tensão de ruptura em Mpa.

Quanto maior é o valor de "m", menor é a dispersão nos valores de resistência e, indica que existe uma distribuição mais uniforme dos defeitos na microestrutura. O baixo valor de "m" indica uma heterogeneidade nos resultados de ruptura, mas esta característica de pouca homogeneidade é comum para cerâmicas de base argilosa (VIEIRA; MONTEIRO, 2006). Os gráficos (Figuras 49, 50 e 51) apresentam os valores de ruptura, a probabilidade de fratura (ruptura) dos materiais e também a dispersão dos resultados.



Figura 49 – Resistência mecânica a 950°C.

O incremento da tensão de ruptura à flexão para todas as argilas, com o aumento da temperatura de queima, acontece porque há uma redução da porosidade e consolidação estrutural, ou seja, houve tempo suficiente para a formação da fase líquida e sua vitrificação. Observa-se que a tensão de ruptura aumenta conforme a temperatura de queima também aumenta (Figuras 49, 50 e 51).



Figura 50 – Resistência mecânica a 1.150°C.



Figura 51 – Resistência mecânica a 1.350°C.

As argilas que apresentaram maiores valores de "m" foram as argilas C (80% de A e 20% de B) a 1.150°C, cujo valor de "m" foi de 19,3, e, em seguida a argila A (escura 100%) a 1.350°C com "m" igual a 15. A argila C, novamente aparece com o terceiro melhor valor de "m" igual a 12,9, a temperatura de 1.350°C.

Segundo método estatístico de Weibull, essas argilas, nas respectivas temperaturas, são as que apresentam menor dispersão dos valores de resistência mecânica.

6 CONCLUSÃO

A plasticidade (trabalhabilidade) é uma das propriedades mais importantes para os ceramistas. Por essa razão eles misturam as argilas A e B, a argila A por considerarem "muito plástica" e, a B por considerarem "pouco plástica", e assim, obtêm as respectivas misturas C, D e E. Porém, as duas argilas, estudadas nesta pesquisa, possuem índice de plasticidade (IP) moderado, portanto não há uma diferença relevante nos índices de plasticidade das argilas A, B, C, D e E.

Constatou-se que, a argila B possui maior fração de argilominerais e, a 1.350°C, temperatura de queima atingida por um forno noborigama, sua coloração tornou-se extremamente clara. Em relação às misturas (C, D e E) a argila B teve papel fundamental para melhorar a cor de queima, principalmente a 1.350°C.

E, segundo os resultados das análises térmicas, é a argila que possui menores teores de matéria orgânica.

Em relação à mineralogia, as duas argilas A e B pertencem ao grupo da caulinita, porém, segundo ensaios de caracterização mineralógica, a caulinita é mais predominante na argila B.

No ensaio que avalia a resistência mecânica, a argila B atingiu melhores resultados quando comparados com as outras argilas. Nos resultados das misturas (C, D e E) nota-se um incremento dessa resistência conforme se aumenta a fração de argila B na composição. Porém, segundo o método estatístico de Weibull, quanto maior é o valor de "m", menor é a dispersão dos valores de resistência indicando a existência de uma distribuição mais uniforme dos defeitos na microestrutura da peça cerâmica. A argila que atingiu o melhor valor de "m", foi a argila C (80% de argila A e 20% de argila B) a 1.150°C, com "m" igual a 19,3.

Os melhores resultados atingidos pelas misturas C, D e E é em relação à retração linear que diminuiu, pois a argila A, possui maior quantidade de quartzo em sua composição, e isso atenua a retração após os processos de secagem e queima.

Em geral, a argila B possui melhores propriedades tecnológicas do que a argila A. As respectivas misturas C, D e E não apresentaram, em nenhum ensaio, variações significativas em seus resultados.

Um fator importante e, que melhora algumas propriedades, sem dúvida, é a temperatura de queima. Aumentando a temperatura de queima, se consegue peças mais resistentes e menos porosas, pois há tempo para formação da fase líquida.

É preciso salientar que, as argilas estudadas neste trabalho, não passaram pelo processo de "cura" que os ceramistas utilizam no ateliê, como foi descrito no subitem 4.1, portanto não se sabe se o processo de "cura" melhora as propriedades das argilas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Caracterizar tecnologicamente as duas argilas A e B e suas respectivas misturas C,D e E após o processo de "cura". Comparar os resultados obtidos neste trabalho com os das argilas "curadas".

2 – Caracterizar os esmaltes utilizados pelos ceramistas, sendo que a maioria é feita artesanalmente, e avaliar as influências sobre as propriedades finais das peças cerâmicas.

3 – Estudar as variações de temperatura e o "ambiente" dentro das câmaras do forno noborigama e suas influências sobre a coloração e propriedades finais das peças artísticas.

REFERÊNCIAS

ABREU, S.F. Recursos minerais do Brasil, v.1. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1973. 324p.

ALBARO, J.L.A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: Descrição da etapa de prensagem. Revista Cerâmica Industrial, v.6, São Paulo, 2001.

BOSCHI, A. **Os cones pirométricos.** Central da Cerâmica. Disponível em: www.b2b-bc.com.br/Central/web/informações/dicas/cone1.htm. Acesso em: abril de 2002.

BOSCHI, A. **Queima de corpos cerâmicos.** Central da Cerâmica. Disponível em: www.b2b-bc.com.br/Central/web/. Acesso em: abril de 2002.

CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2002. 589 p.

CAMPOS, L.F.A; et al **Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural.** Cerâmica. v.45, n.295. São Paulo: Scielo Brasil, 1999. 13p.

CERÂMICA NO RIO. Rio de Janeiro, 2000. Disponível em: http://www.ceramicanorio.com. Acesso em: Março de 2005.

FALCETTA, F.A.M. **Mecânica dos solos** – Primeira Parte. Disponível em: http://www.fec.unicamp.br/~falcetta/navapr/resumos/eng12.pdf. Acesso em: 28 de setembro de 2007.

GIARDULLO, P. Secagem de peças cerâmicas. Disponível em: http:// www.abceram.org.br/infotec.htm . Acesso em: 27 de maio de 2006.

GRIMSHAW, R.W. The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials. 4. ed. London: Ernest Benn Limited, 1971. 1024 p.

KONTA, J. **Clay and the man:** Clay raw materials in the since of man. Applied Clay Science, v. 10, p. 275-335, 1995.

LONGO, E. et al. **Técnica e arte em cerâmica:** Artesão. SEBRAE; CMDMC – LIEC, 2004. Disponível em: www.cmdmc.com.br/apceramica2004.pdf. Acesso em: 18 de novembro de 2004.

MENEGAZZO, AP.M et al. **Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull de produtos tipo de grês porcelanato e granito.** Cerâmica Industrial, v.7, n.1, 24-32. São Paulo, 2002.

MILHEIRO, F.A.C. et al. **Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay.** Ceramics International. Elsevier. V.31. 757-763, 2005.

MINATTI, J.L. **Desenvolvimento de cerâmicas de alumina densas, através da conformação por consolidação com amido.** 2004. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

MONTEIRO, A.L.A. **Um sistema para o cálculo da resistência mecânica de materiais frágeis pelo uso do método estatístico de Weibull.** 2001. 63 f. Monografia - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

MOTTA, J.F. et al. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: Argilas e caulins. Cerâmica Industrial, v.9, n.2, 33-46. São Paulo 2004.

MOTTA, J.F; ZANARDO, A; CABRAL Jr, M. As matérias-primas cerâmicas. **Parte I:** O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. Cerâmica Industrial, v.6, n.2, 28-39. São Paulo, 2001.

MOTTA, J.F. et al. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. Cerâmica Industrial, v.7, n.1, 33-40. São Paulo, 2002.

NEUMANN, M.G. et al. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa.** Química Nova, v.23, n.6. 818-824. São Paulo, 2000.

OLIVEIRA, A.P.N. et al. **Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção:** Características e influência sobre as propriedades do produto final. 1999. Seção Cerâmica Estrutural. Disponível em: www.ctc.org.br/artigos/tijolosblocos.pdf.

PADILHA, AF. **Materiais de engenharia:** Microestrutura e propriedades. 1. ed. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1997. 349 p.

PARRA, B.S. et al. **Rugosidade superficial de revestimentos cerâmicos.** Cerâmica Industrial, v.11, n.2, 15-18. São Paulo, 2006.

PETRUCCI, E.G.R. Materiais para a construção civil. 2.ed. Porto Alegre: Editora Globo, 1976. 435 p.

PRACIDELLI, S; MELCHIADES, F.G. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. Cerâmica Industrial, v. 02, São Paulo, 1997.

REED, J.S. **Principles of ceramics processing.** 2.ed. Nova York: John Willey and Sons, 1995. 658p.

RIBEIRO, C.G. et al. Estudo sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila. Cerâmica Industrial, v. 09, São Paulo, 2004.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas. Cerâmica, v.48, n.306, 108-113, 2002.

SAARENKETO, T. Electrical properties of water in clay and silty soils. Journal of Applied Geophysics, v. 40, 73-88. Elsevier Science B. V. 1998.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas:** Fundamentos. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975. 335 p.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas:** Aplicações. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975. 461 p.

SEARLE, A B. The Chemistry and physics of clays and other ceramic materials. 1. ed. London: Ernest Benn Limited (Benn Brothers), 1924. 695 p.

SILVA, J.R.R; PORTELLA, K.F. Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais de revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v. 10, 2005.

SILVA, M. J. G; COSTA, J. S W; LIRA, H. L. Parcerias no ensino: Design eEngenharia de Materiais. CONGRESSO DE ENSINO DE ENGENHARIA DAPUC/RS,2001,PortoAlegre.Disponívelem:<http://www.pp.ufu.br/cobenge2001/titulos.pdf> Acesso em: 03 Dez. 2007.

TOLEDO, S.P; SANTOS, H.S; SANTOS, P.S. Caracterização dos argilominerais do grupo da caulinita em alguns caulins e "Ball Clays" de Santa Catarina. Cerâmica Industrial, v.8, n.4, 19-25. São Paulo, 2003.

UKESEKI, M. **30 anos de cerâmica em Cunha.** 1. ed. Estância Climática de Cunha: JAC Gráfica e Editora, 2005. 82 p.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** 14. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher; USP, 1976. 318p.

VIEIRA, C.M.F; FEITOSA, H.S; MONTEIRO, S.N. Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot. Cerâmica Industrial, v. 8, n.1, 42-46. São Paulo, 2003.

VIEIRA, C.M.F; MONTEIRO, S.N. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes/ RJ. Cerâmica, v. 49, 6-10, Scielo, 2005.

VIEIRA, C.M.F; MONTEIRO, S.N; DUAILIBI FILHO, J. **Considerações sobre o uso da granulometria como parâmetro de controle de uma argila sedimentar.** Cerâmica Industrial, v. 10, n.1, 23-26. São Paulo, 2003.

VISCONTI, Y.S. **Argilas e minerais afins:** Estrutura, propriedade, ensaios e análises – terras descorantes em geral. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora: Instituto Nacional de Tecnologia, 1951. 189p.

ZAUBERAS, R.T; RIELLA, H.G. **Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas.** Cerâmica Industrial, v.6, n.2, 40-45. São Paulo, 2001.