



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E
PRODUÇÃO**

PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

**Medida Padronizada da Tendência à Fissura de Corpos-de-Prova Cerâmicos
Durante o Processo de Secagem**

Paulo Demétrios da Silva Lima

**Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Mecânica e Produção da Universidade
Federal do Ceará como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais**

Orientador: Prof. Dr. Miguel Antônio Borges de Araújo

FORTALEZA-2002

AGRADECIMENTOS

Expresso meus sinceros agradecimentos:

A Deus.

Ao prof. Miguel Antônio Borges de Araújo meu orientador, por toda a atenção, dedicação e ajuda que me dispôs durante todo este tempo;

Ao prof. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, co-orientador que me ajudou durante todas as etapas da parte experimental e teórica da minha tese;

Ao prof. Vicente Walmick Almeida Vieira;

Ao prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira;

Aos demais professores do Mestrado;

Ao Prof. José Marcos Sasaki do departamento de Física da UFC pelos raios-X das amostras;

Ao Prof. Georg Irion, do Forschungsinstitut Senckenberg Abteilung für Meeresforschung pelos raios-X das amostras;

Ao Prof. Walter Aparecido Mariano da Universidade Federal de São Carlos pela granulometria das amostras;

A Prof^a. Ana Helena e Rogéria Oliveira Melo;

Ao Eng^o Químico Nivaldo Freire de Aguiar que me cedeu muitas informações sobre sua tese em secagem de alimentos e me auxiliou em alguns ensaios preliminares e a Prof^a. Dra. Maria Eugênia da Silva responsável pelo Laboratório de Energia Solar da UFC;

Aos colegas do Mestrado pela amizade demonstrada durante toda essa jornada. Especialmente Paulo César, Carlos Antônio, Marcelo Gomes e Manuelito;

Ao NUTEC por ceder suas instalações e equipamentos e aos seus funcionários que são meus amigos desde 1996, especialmente à Maria Angélica Batista de Lima chefe da Divisão de Tecnologia Mineral(DITEM) e a seu marido e meu amigo Hélio Muniz;

Ao Riodan, Valcleir e Eso que realizaram algumas das análises químicas das amostras;

Ao Paulo Moreira que torneou algumas peças do secador;

Aos meus amigos Kleber, Daniel, Adriano e Carlos Alberto que sempre me apoiaram;

Às empresas CELENE, CERBRÁS e CERÂMICA TORRES que me cederam gentilmente amostras de suas argilas;

A FUNCAP pela ajuda financeira como bolsista.

“A ciência ensina ao homem o amor e o respeito pela verdade, a idéia do dever e a necessidade do trabalho, não como um castigo, mas como o mais elevado meio de empregar sua atividade”.

(Berthelot)

Aos meus pais Zenete, Albanisa e Raimundo Lima,
meus irmãos Cristina, Sérgio e André Lima
e minha namorada Luciene Sousa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
ABSTRACT	xi
RESUMO	xii
PREFÁCIO	xiii
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 Cerâmica	16
1.2 Argilas	17
1.3 Estrutura de Argilas	19
1.4 Água em Minerais de Argila	23
1.5 Processo de secagem	25
1.6 Transferência de calor por convecção	28
1.7 Caracterização de argilominerais por difração de raios-X	31
(método do pó)	
1.8 Parâmetros de projetos e operação em secadores industriais	33
1.9 Distribuição de Partículas	35
1.10 Fissura e empeno de corpos-de-prova argilosos durante a	37
secagem	
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
2.1 As matérias primas utilizadas	39
2.2 Preparação dos corpos-de-prova	40
2.3 Secagem dos corpos-de-prova	41
2.4 A montagem do secador	42
2.5 Índice de Fissura	47
3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	49
3.1 Análise Química	49
3.2 Raios-X	50
3.3 Granulometria	53
4. RESULTADOS OBTIDOS	56
4.1 Fissura dos discos	57
4.2 Gráficos das variações dos IF versus Δu	58
4.3 Curvas de secagem	61
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
6. CONCLUSÃO	73
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
8. BIBLIOGRAFIA	76
ANEXO I	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidades estruturais dos argilominerais	21
Figura 2 - Tipos de água numa argila plástica	24
Figura 3 - Os períodos da secagem	27
Figura 4 - Condições de equilíbrio na secagem por convecção na superfície de um corpo	29
Figura 5 - Desenho esquemático do secador mostrando a vista lateral e a superior	43
Figura 6 - Foto do secador no laboratório de Cerâmica do curso de Engenharia Química da UFC	44
Figura 7 - Foto do secador mostrando seu quadro elétrico	45
Figura 8 - Foto do secador mostrando a base onde são colocados os corpos-de-prova	46
Figura 9 - Foto do secador mostrando a base com os termômetros de bulbo seco e o de bulbo úmido	46
Figura 10 - Discos mostrando diferentes graus de fissura	48
Figura 11 - Raios-X da amostra Caulim	50
Figura 12 - Raios-X da amostra Celene	51
Figura 13 - Raios-X da amostra Filito	51
Figura 14 - Raios-X da amostra Sobral	52
Figura 15 - Raios-X da amostra Taguá	52
Figura 16 - Granulometria da amostra Caulim	53
Figura 17 - Granulometria da amostra Celene	54
Figura 18 - Granulometria da amostra Filito	54
Figura 19 - Granulometria da amostra Sobral	55
Figura 20 - Granulometria da amostra Taguá	55
Figura 21 - Gráfico do Índice de Fissura da amostra Caulim versus depressão de bulbo úmido	58
Figura 22 - Gráfico do Índice de Fissura da amostra Celene versus depressão de bulbo úmido	58
Figura 23 - Gráfico do Índice de Fissura da amostra Filito versus depressão de bulbo úmido	59
Figura 24 - Gráfico do Índice de Fissura da amostra Sobral versus depressão de bulbo úmido	59
Figura 25 - Gráfico do Índice de Fissura da amostra Taguá versus depressão de bulbo úmido	60

depressão de bulbo úmido	
Figura 26 - Curva de secagem da amostra Caulim a 7,5 °C de	61
depressão de bulbo úmido	
Figura 27 - Curva de secagem da amostra Caulim a 12,5 °C de	61
depressão de bulbo úmido	
Figura 28 - Curva de secagem da amostra Caulim a 18,0 °C de	62
depressão de bulbo úmido	
Figura 29 - Curva de secagem da amostra Celene a 7,5 °C de	62
depressão de bulbo úmido	
Figura 30 - Curva de secagem da amostra Celene a 12,5 °C de	63
depressão de bulbo úmido	
Figura 31 - Curva de secagem da amostra Celene a 18,0 °C de	63
depressão de bulbo úmido	
Figura 32 - Curva de secagem da amostra Filito a 7,5 °C de	64
depressão de bulbo úmido	
Figura 33 - Curva de secagem da amostra Filito a 12,5 °C de	64
depressão de bulbo úmido	
Figura 34 - Curva de secagem da amostra Filito a 18,0 °C de	65
depressão de bulbo úmido	
Figura 35 - Curva de secagem da amostra Sobral a 7,5 °C de	65
depressão de bulbo úmido	
Figura 36 - Curva de secagem da amostra Sobral a 12,5 °C de	66
depressão de bulbo úmido	
Figura 37 - Curva de secagem da amostra Sobral a 18,0 °C de	66
depressão de bulbo úmido	
Figura 38 - Curva de secagem da amostra Taguá a 7,5 °C de	67
depressão de bulbo úmido	
Figura 39 - Curva de secagem da amostra Taguá a 12,5 °C de	67
depressão de bulbo úmido	
Figura 40 - Curva de secagem da amostra Taguá a 18,0°C de	68
depressão de bulbo úmido	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química das amostras	49
Tabela 2 - Craqueamento dos discos	57
Tabela 3 – Dados relacionados às curvas de secagem da amostra	79
Caulim	
Tabela 4 – Dados relacionados às curvas de secagem da amostra	79
Celene	
Tabela 5 – Dados relacionados às curvas de secagem da amostra	79
Filito	
Tabela 6 – Dados relacionados às curvas de secagem da amostra	80
Sobral	
Tabela 7 – Dados relacionados às curvas de secagem da amostra	80
Taguá	

ABSTRACT

This thesis presents a method to measure a tendency to cracking of 35-mm-diameter circular samples of clay during drying. These samples were exposed to a current of air under controlled temperature and humidity. Depending on the drying conditions a crack is produced and its length is compared to a numerical scale. Five different clays were tested in a drying apparatus built in the Ceramics Laboratory of the Chemical Engineering Course at the Federal University of Ceará. Drying curves were plotted under several temperature and humidity conditions for the five clays and correlated with industrial drying project data.

The samples Caulim and Sobral showed similarity in cracking tendency and the samples Celene and Filito did not showed any crack in every diferent conditions of temperature and humidity exposed. The last sample Tagua showed an anomalous behaviour. The dryer can be used to test a cracking tendency in every kind of clay. The test showed capable of being reproduced in despite of the anomalous behaviour of one of the samples.

RESUMO

Essa dissertação apresenta um método de medir a tendência de formação de fissuras em corpos-de-prova circulares de 35 mm de diâmetro de argilas durante a secagem. Esses corpos-de-prova foram expostos a uma corrente de ar sob condições de temperatura e umidade controladas. Dependendo das condições de secagem uma fissura é produzida e sua extensão avaliada numa escala numérica. Cinco tipos de argila foram testadas no aparato de secagem montado no Laboratório de Cerâmica do curso de Engenharia Química da UFC. Também foram levantadas curvas de secagem dessas amostras sob várias condições de temperatura e umidade e correlacionadas com dados de projeto de secadores industriais.

As amostras Caulim e Sobral apresentaram similaridades na tendência a fissura e as amostras Celene e Filito não apresentaram nenhuma fissura sob todas as condições de temperatura e umidade expostas. A amostra Taguá apresentou um comportamento anômalo. O secador pode ser usado para testar a tendência à fissura em qualquer tipo de argila. O teste mostrou possuir reprodutibilidade apesar do comportamento anômalo de uma das amostras.

REFÁCIO

A maioria dos processos cerâmicos é realizada a úmido devido à facilidade de se moldar peças quando o material argiloso é misturado com água. Entretanto após a moldagem essa água precisa ser retirada pelo processo de secagem, antes da peça ser queimada.

Por definição, o processo de secagem seria a etapa do processamento onde a água indesejável do material seria extraída da forma mais rápida e com menor gasto de energia possível e causando o menor dano possível à peça. Este conceito está totalmente correto se o processo for observado de maneira global(Arnosti et al., 1999).

O processo de secagem pode ser definido como sendo a remoção de água do material argiloso, envolvendo transferência de calor do ambiente para o material, sistema sólido-água, e a simultânea transferência de vapor de água no sentido reverso (Ford, 1986).

O processo de secagem não sendo realizado em condições adequadas pode acarretar em fissuras e empenamento das peças cerâmicas. Basicamente as fissuras e o empeno são causados durante a secagem devido a retrações diferenciais das peças que podem ter várias causas(Cooper,1978):

1. Taxas diferenciadas de perda de água em diferentes posições. Ex: superfície e interior;
2. Distribuição irregular da mistura dentro da peça resultando numa retração não uniforme;
3. Retração anisotrópica devido à orientação das partículas durante a moldagem;
4. Impedimento mecânico de retração pode ocorrer em uma região da peça que esteja em contato com a superfície na qual ela repousa quando secada.

A secagem é uma das etapas fundamentais durante o processo de produção de peças cerâmicas, principalmente as constituídas de argilominerais.

A secagem pode introduzir falhas visíveis nas peças, e algumas delas podem até ser imperceptíveis a olho nu. Estas falhas que serão posteriormente reveladas durante a queima, acarretam em um alto índice de perdas.

A secagem também é uma etapa que usa energia de forma intensiva devido ao alto calor específico da água que precisa ser evaporada. Em alguns casos a energia gasta no processo de secagem é equivalente à energia gasta no processo de queima.

Não existe método padronizado para avaliar a priori a tendência da matéria-prima de produzir trincas durante a etapa de secagem. Também não se dispõe de uma metodologia, pelo menos semi-empírica, que oriente o projeto de secadores industriais através de ensaios específicos de corpos de prova cerâmicos.

Sabe-se da teoria que os materiais cerâmicos apresentam, falando de forma simplificada, dois regimes de secagem. Um denominado de "open pan" onde ocorre a maior parte das retrações, e um segundo regime onde praticamente não ocorrem mais retrações. Há necessidade, com isso, de um melhor controle dos fatores utilizados na secagem no primeiro regime.

No regime de secagem, a retração, a distribuição de poros, a granulometria e o tipo de argilomineral são variáveis que vão influenciar no número e na extensão das fissuras dos corpos-de-prova cerâmicos.

O objetivo da pesquisa consiste no desenvolvimento de um método padronizado que consiga medir com reprodutibilidade a tendência à fissura de vários corpos-de-prova a base de argilas, sendo essas fissuras avaliadas numa escala numérica.

Como estudos complementares foram levantadas as curvas de secagem para os diferentes tipos de argilas e a correlação entre os parâmetros de secagem experimentais e o projeto de secadores industriais.

O procedimento experimental consistiu, inicialmente, na construção do secador que foi montado no Laboratório de Cerâmica do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará. Os corpos-de-prova circulares foram moldados na Divisão de Tecnologia Mineral-DITEM da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial-NUTEC e as etapas desse procedimento estão detalhadamente descritas no capítulo 2.

Cinco amostras de material cerâmico foram utilizadas para se realizar os experimentos. Das cinco amostras quatro são originárias de diferentes regiões do estado do Ceará. Apenas a amostra Caulim é oriunda do estado do Amapá.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Cerâmica

Cerâmica pode ser definida num sentido mais amplo do que implica a definição de dicionário da palavra “olaria” (pottery). A palavra grega keramos significa “coisa queimada”; assim, o nosso moderno termo, cerâmica, que inclui cerâmica branca, esmalte, refratários, vidros, cimentos, materiais de construção civil e abrasivos, não é incompatível com o uso original(Norton, 1973).

A Cerâmica é uma das áreas de muita importância da Engenharia de Materiais. São cristais inorgânicos e vidros e apresentam uma enorme quantidade de estruturas, propriedades e aplicações. A Cerâmica inclui materiais que são fracos e fortes; friáveis e duros; opacos e transparentes; isolantes, condutores e supercondutores; com baixo ponto de fusão e alto ponto de fusão; diamagnético, paramagnético e ferromagnético; na forma de cristais simples, policristalino ou compósito; cristalino ou vítreo; poroso ou denso,...a Cerâmica possui muitas propriedades ou combinações de propriedades não alcançáveis em outras classes de materiais(Chiang et al., 1997).

Cerâmica pode ser definida como a arte e ciência de fazer e usar peças sólidas que tem como principal componente materiais inorgânicos não-metálicos. Essa definição inclui não somente materiais como porcelana, refratários, tijolos e telhas, abrasivos, piso esmaltado e vidros, mas também materiais magnéticos não-metálicos, ferroelétricos, cristais simples manufacturados, cerâmica-vítrea e uma variedade de outros produtos que não existiam até pouco tempo atrás e muitos que ainda não existem(Kingery et. al., 1976).

1.2. Argilas

As argilas têm sido há muito tempo de grande interesse para o homem. Os antigos se referiam às argilas como *terras* sob o velho esquema *terra-ar-fogo-água*, mas sua verdadeira natureza ficou desconhecida até o advento dos estudos de difração de raios-X na década de 20. Apesar de recentes avanços ainda não há uma definição completamente aceita dos termos *argilas e minerais de argila* (Eslinger e Pevear, 1988).

Por argilominerais, de acordo com o proposto pelo Comitê Internacional para Estudos de Argilas, entendem-se os “silicatos hidratados de reticulado ou rede cristalina em camadas (lamelar), ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas de tetraedros de SiO_4 , ordenado em forma hexagonal, condensado com folhas ou camadas octaédricas de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ”. Os argilominerais são, essencialmente, constituídos por partículas de pequenas dimensões, da ordem de milésimos de milímetro (Limaverde et al., 1983; Murray, 1986; Tintelnot, 1995).

Segundo Araújo (1979) o termo argila é empregado quando se faz referência a um material terroso, de granulação fina, que se torna plástico ao ser misturado com pequena quantidade de água.

Plasticidade é a propriedade que um sistema rígido possui de deformar-se, sem romper, pela aplicação de uma força (tensão) e de reter essa deformação quando a força aplicada é retirada. A plasticidade das argilas úmidas é essencialmente resultante das forças de atração entre as partículas lamelares de argilominerais carregados eletricamente e a ação lubrificante da água que existe entre as partículas lamelares (Campos et al., 1999; Tintelnot, 1995; Munz e Fett, 1999).

Sabe-se modernamente que todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como "argilominerais". Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente os argilominerais são formados na sua grande maioria por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (Abreu, 1973; Eslinger e Pevear, 1988; Elias, 1995).

As argilas contêm, além dos argilominerais, outros materiais e minerais, tais como "matéria orgânica", sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e podem conter minerais não cristalinos ou amorfos (Elias, 1995).

Como termo de granulometria, a "fração argila" é a fração de uma argila que contém as partículas de menores diâmetros, geralmente inferior a 2 μm . A maior dimensão das partículas da "fração argila" é definida de maneira diferente em diferentes ramos da ciência. Em geologia, a tendência tem sido a de seguir a escala de Wentworth, que define a "fração argila" como aquela que tem diâmetro equivalente inferior a 4 μm . Em estudos de solos, a tendência usual é de usar 2 μm como o limite superior de dimensões da "fração argila". Muito embora não exista uma divisão universalmente aceita entre a granulometria dos argilominerais nos sedimentos argilosos, um grande número de análises granulométricas mostrou que há uma tendência geral de os argilominerais se concentrarem na fração inferior a 2 μm ou então os argilominerais de maiores dimensões facilmente se desagregarem abaixo dessas dimensões quando a argila é dispersa em água (Santos, 1975; Murray, 1986).

1.3 Estrutura das Argilas

Em todos os silicatos, os átomos de silício estão com número de coordenação quatro com o oxigênio e cada um fica no centro de um tetraedro com os quatro átomos de oxigênio nos vértices. Os tetraedros são ligados entre si por vértices comuns. Os silicatos podem ser classificados em função da forma de ligação das unidades tetraédricas SiO_4^{4-} (Fig. 1a).

Quando se tem três dos quatro átomos de oxigênio de um SiO_4^{4-} ligados a três tetraedros vizinhos, tem-se uma estrutura bidimensional, com plano de clivagem paralelo ao plano definido pelos tetraedros ligados. Forma-se um reticulado fechado de seis tetraedros que se prolongam em uma folha infinita. Pode-se imaginar tal folha como construída por unidades de seis tetraedros ligados de forma a se ter um hexágono, com seis vértices apicais, contendo os oxigênios com as valências livres, todos apontando para cima (Fig. 1b). Uma tal folha pode se ligar a uma segunda folha, geralmente de unidades octaédricas (Fig. 1c) de hidróxidos metálicos, que tenham as valências apicais livres apontando para cima (em relação à folha tetraédrica). É esse o princípio geral para a formação das estruturas cristalinas dos argilominerais (Santos, 1975).

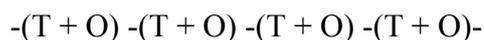
Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são os grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente, Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos. (Abreu, 1973; Eslinger e Pevear, 1988; Santos, 1975).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também são ligados hexagonalmente em folhas octaédricas (Fig. 1d); essas

folhas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1(Santos, 1975).

Essas folhas tetraédricas e octaédricas podem encaixar entre si para formar camadas, de duas ou mais folhas, de várias maneiras, originando a maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos(Grim, 1968; Araújo, 1979).

As camadas de silicato são formadas por duas ou três folhas isoladas, que estão empilhadas uma no topo da outra. Nos minerais de argila com camadas constituídas de duas folhas, uma tetraédrica e outra octaédrica, a estrutura é formada pelo empilhamento das camadas na seguinte ordem(Araújo, 1979):



As ligações entre as camadas são garantidas pelas forças atrativas entre os átomos de oxigênio da base dos tetraedros de uma folha, e as hidroxilas da folha octaédrica da camada seguinte. Os minerais de argila com tal estrutura pertencem ao grupo da *caulinita*, $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$. Minerais com camadas compostas de três folhas, cuja estrutura básica se forma através do empilhamento na ordem, tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (T+O+T), pertencem ao grupo da *esmeclita* $(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20} n H_2 O$. Existem ainda outros grupos com o grupo da *ilita*, grupo da *clorita* e a *vermiculita*, os quais apresentam basicamente a mesma estrutura dos minerais do grupo da *esmeclita*.

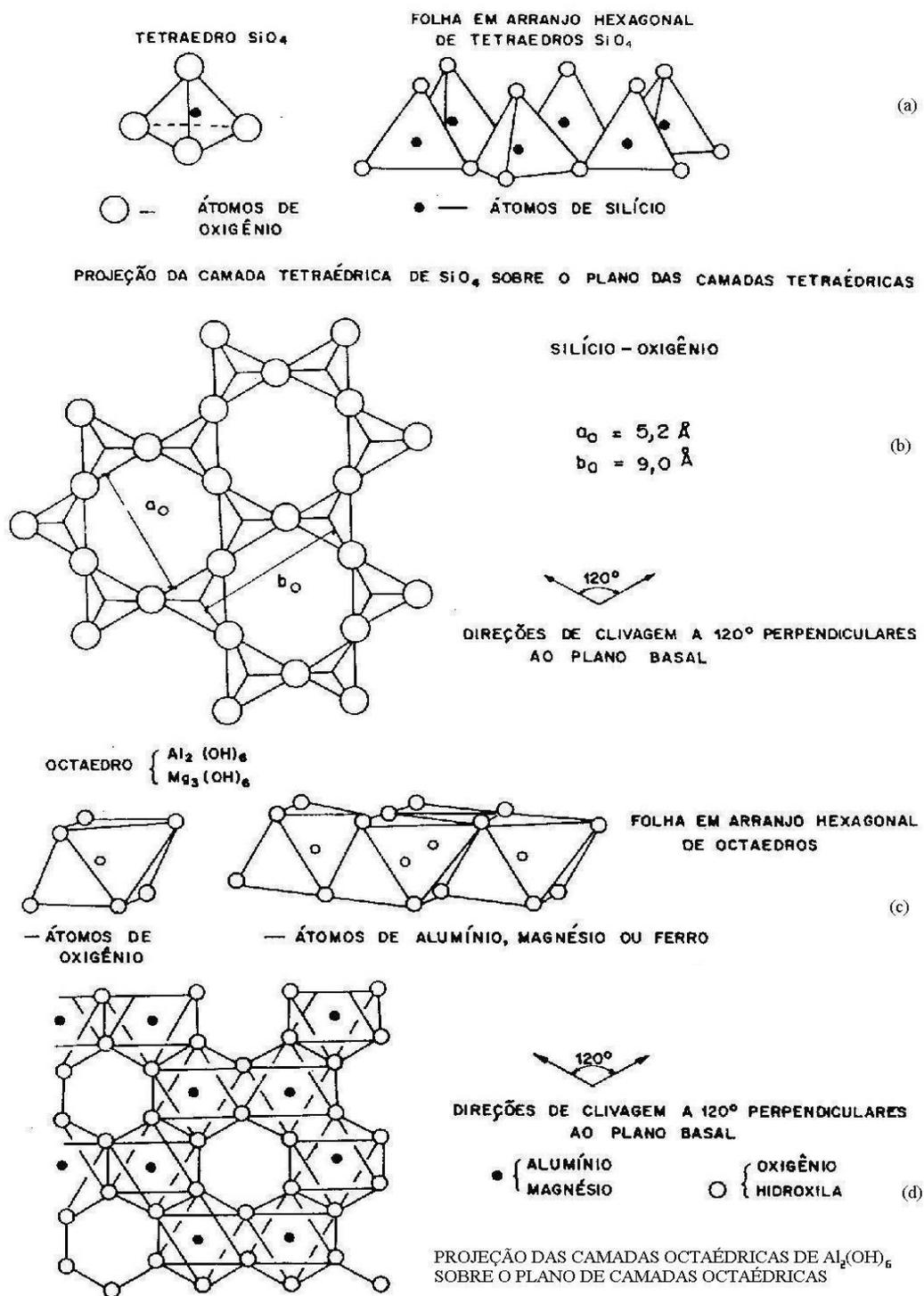


Fig. 1 Unidades estruturais dos argilominerais
 Fonte: Santos, 1975.

No grupo da ilita, os minerais são estruturalmente constituídos de camadas (T+O+T), sendo que na folha tetraédrica algum silício é substituído por um alumínio. No grupo da clorita, os minerais são constituídos de camadas compostas(T+O+T) com interposições de folhas de brucita $Al_6(OH)_{12}$, enquanto que a vermiculita é composta de camadas (T+O+T) entre as quais se interpõem folhas de íons de magnésio (Mg^{2+}) hidratados(Araújo, 1979;Grim, 1968; Irion et. al, 1998; Irion, 1984).

Uma grande parte dos minerais de argila não possuem estruturas homogêneas, sendo formados pela superposição de diferentes minerais, tais como caulinita, montmorilonita, ilita e outros(Grim, 1968).

1.4 Água em Minerais de Argila

A água existente no sistema argila-água pode ser convenientemente agrupada nas seguintes formas:

1. Água de retração
2. Água de poros
3. Água adsorvida
4. Água de cristalização

Água de retração – é a água que se localiza entre as partículas de argila no sistema argila-água fazendo com que essas partículas não tenham contato entre si. Grande parte dessa água é expulsa a baixas temperaturas.

Água de poros – é a água que fica nos espaços vazios entre as partículas de argila que se encontram em contato após a água de retração ter sido removida.

Água adsorvida – as superfícies sólidas, e argila não é exceção, apresentam a característica de poder adsorver fisicamente camadas de água, uma ou mais moléculas. A água adsorvida é a última a sair durante o processo de secagem.

Água de cristalização – é a água ligada estruturalmente na forma de hidroxilas, e é perdida em temperaturas acima de 300 °C, provocando um desordenamento na estrutura cristalina(Wesley, 1972).

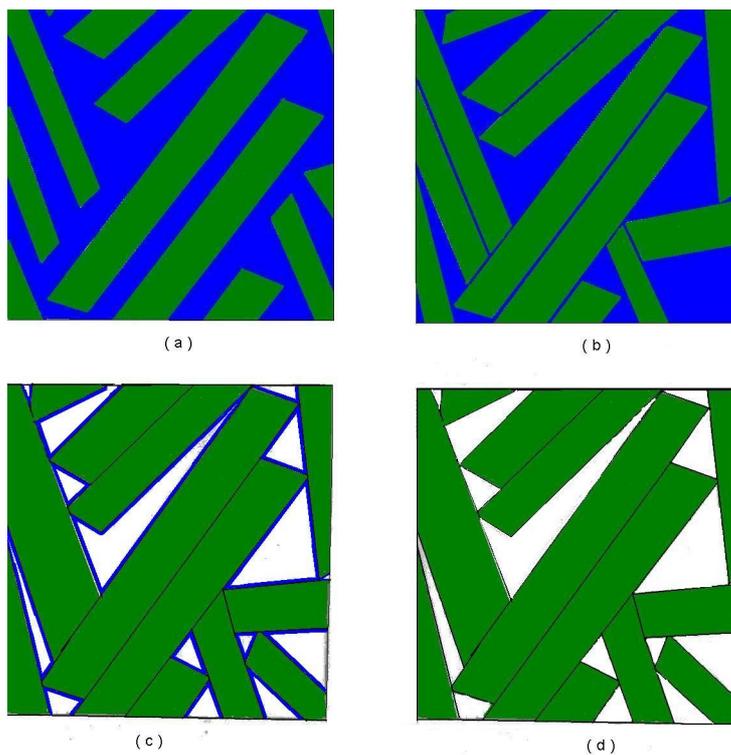


Fig. 2. Tipos de água numa argila plástica. (a) água de poro e de retração; (b) água de poro; (c) água adsorvida; (d) argila seca.

Fonte: Wesley, 1972.

A Fig. 2 mostra apenas uma representação do tipo de água existente num sistema argila-água. Os retângulos verdes representam as partículas de argila e a região azul entre essas partículas é considerada água. Perceba bem a diferença entre as representações da Fig. 2c e Fig. 2d. Na primeira os perímetros dos retângulos estão envolvidos por uma fina camada azul. Isso representa a água adsorvida na superfície das partículas de argila.

1.5 Processo de secagem

O processo de secagem ocorre em três estágios correspondendo às variações do percentual de líquidos removidos ou existentes no decorrer do processo de secagem. Em um material saturado o líquido é inicialmente removido por evaporação da superfície externa. A taxa de secagem é constante quando a taxa de evaporação e a área superficial da peça evaporada são constantes. Nessa situação a temperatura da peça é normalmente igual à temperatura de bulbo úmido (veja definição no item 1.6) do ambiente. O líquido evaporado da superfície externa pode ser substituído pelo líquido que se encontra mais internamente que é transportado por difusão rápida ou capilaridade(Ford, 1986).

A secagem inicia com evaporação ocorrendo somente na superfície do material. Conseqüentemente a água evaporada é substituída por água mais interna que migra para superfície na forma líquida. À medida que a secagem continua, a água evapora dentro do sistema poroso. O vapor resultante é difundido para a superfície e depois é removido pelo ar.

Quando uma molécula de água evapora da superfície da peça outra molécula de água de retração migra do interior. Com isso as partículas vão se aproximando e o sistema argila e água se contrai. Durante esse estágio de secagem o decréscimo de volume da peça é igual ao volume de água evaporada. Com o decorrer da secagem as partículas de argila, cada uma delas rodeadas de seu filme de água, entram em contato. A partir desse ponto da secagem praticamente não há mais retrações significativas(Fig. 2)(Wesley, 1972).

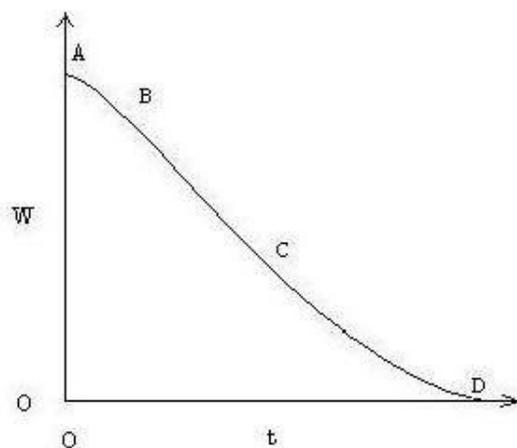
Restrições mecânicas de retração de secagem podem reduzir as variações lineares que ocorrem na direção dessas forças restringentes. Essas restrições podem aparecer em mais de uma forma, por exemplo: na secagem de uma grande peça moldada em um piso aquecido, a contração linear da superfície em contato com o piso é parcialmente restringida pelas forças friccionais operando sobre as superfícies em contato. Então, nessa situação, a retração superficial pode ser

reduzida. Em casos extremos a retração pode ser tão restringida que uma fissura é produzida na superfície. Retrações diferenciadas associadas a secagens desiguais conduzem também a tensões que podem afetar a retração em uma direção particular. Com isso, não somente o volume final da peça secada será menor, mas também as proporções dimensionais diferirão das dimensões da peça úmida (Ford, 1986).

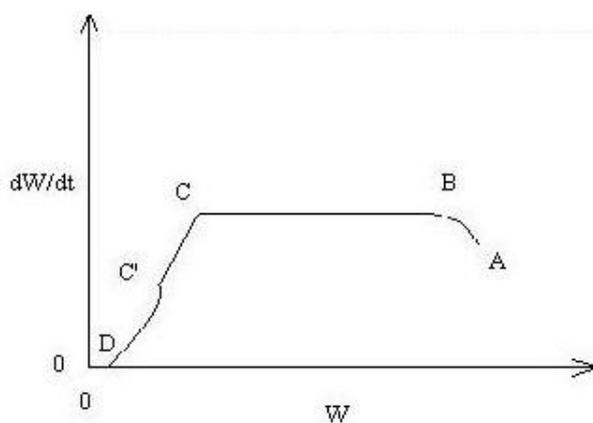
Quando um sólido é seco experimentalmente, os dados obtidos relacionam usualmente o teor de umidade ao tempo. Estes dados são então plotados como teor de umidade (em base seca) W contra o tempo t (Fig. 3a). A velocidade de secagem pode ser quantificada pela curva dW/dt versus W , conforme está na Figura 3b, ou de dW/dt versus t , conforme está na Figura 3c. Estas curvas de velocidade mostram que o processo de secagem não é um processo uniforme e contínuo (Perry & Chilton, 1980).

De acordo com Sebastião e Renau (1991) o trecho AB é chamado de Período de Indução, e se trata de um período de adaptação da argila às condições em que ocorrerá a secagem.

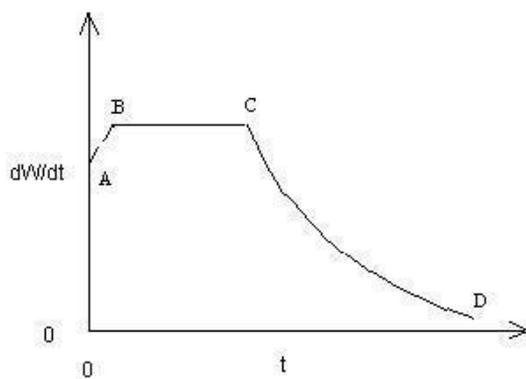
O segmento BC em cada curva representa o **período de velocidade constante**. Na Figura 3a o trecho BC aparece como uma reta de coeficiente angular dW/dt constante e se torna um segmento retilíneo nas curvas de velocidade das Figuras 3b e 3c. O trecho CD da Figura 3 é o **período de queda de velocidade**. O ponto C' da Figura 3b representa o ponto em que toda a superfície exposta fica inteiramente insaturada. Nesse trecho C'D a água evaporada é água adsorvida na superfície das partículas de argila. O ponto C, onde o período de velocidade constante termina e a velocidade de secagem começa a diminuir, é correspondente ao **teor de umidade crítico**. O segmento CC' da Figura 3b é usualmente definido como o primeiro período de velocidade decrescente, enquanto o segmento C'D é o segundo período a velocidade decrescente (Perry & Chilton, 1980).



a) teor de umidade(W) X tempo(t)



b) velocidade de secagem(dW/dt) X teor de umidade(W)



c) velocidade de secagem(dW/dt) X tempo(t)

Fig. 3. Os períodos de secagem.
Fonte: Perry & Chilton, 1980.

1.6 Transferência de calor por convecção

A secagem industrial de cerâmicas é efetuada passando uma corrente de ar quente sobre a superfície da peça úmida. O jato de ar apresenta duas funções: ele supre uma parte do calor requerido para evaporar a água e leva o vapor de água da superfície para fora do sistema de secagem(Khalfi e Blanchart, 1999).

Quando um gás passa por uma superfície úmida, dois tipos de fluxo devem ser distinguidos. A altas velocidades o fluxo de ar será turbulento, i.e., o fluxo não será em uma direção fixa. Por outro lado, a baixas velocidades o fluxo de ar tenderá a ter uma direção bem definida. Mesmo quando a média de velocidade é alta, devemos observar que devido às forças de atrito, a velocidade será bem mais baixa nas posições próximas à superfície, chegando a valores próximos de zero. Mesmo para o fluxo turbulento, em contato imediato com a superfície sempre haverá uma camada fina de ar estagnado. A difusão através dessa camada controla o transporte de líquido entre o ar e a peça. Similarmente, se a única fonte de calor disponível é o ar, esse calor deve ser conduzido através do filme de ar para a superfície de secagem(Reed, 1988).

Quando a superfície da peça cerâmica é submetida a uma corrente de ar com velocidade, temperatura e umidade constantes, uma taxa constante de evaporação é alcançada. Isso indica que o calor fornecido é exatamente o calor latente de vaporização necessário. Quando a evaporação começa, a temperatura da superfície cai devido à perda de calor sensível. Essa queda na temperatura não continua indefinidamente, desde que qualquer diferença de temperatura entre a superfície e o ar na vizinhança provoca transferência de calor do ar para a superfície. Assim que a diferença de temperatura aumenta, a taxa de transferência de calor aumenta até igualar exatamente o calor latente da água que está sendo evaporada. Nesse estágio a temperatura da superfície se torna constante. Essa temperatura de evaporação é chamada de *temperatura de bulbo úmido*(Ford, 1986).

A temperatura de bulbo úmido, como pode ser imaginado, tem algo a ver com água(ou outro líquido caso estejamos tratando de saturação, e não de umidade) que evapora da parte externa de um bulbo de mercúrio comum. Suponha que você coloque uma mecha, ou tecido de algodão poroso, no bulbo de mercúrio de um termômetro e umedeça a mecha. A seguir coloca-se um ventilador soprando com força no bulbo. O que acontece com a temperatura registrada pelo termômetro de bulbo úmido?

À medida que evapora a água da mecha, a mecha resfria e continua a resfriar-se até que a taxa de perda de energia causada pela evaporação de água da mecha iguale o calor latente de vaporização da água. A temperatura do bulbo com a mecha úmida em equilíbrio é conhecida como temperatura de bulbo úmido. É claro que, caso a água continue a evaporar, ela acaba por desaparecer, e a temperatura da mecha aumentará(Himmelblau, 1982).

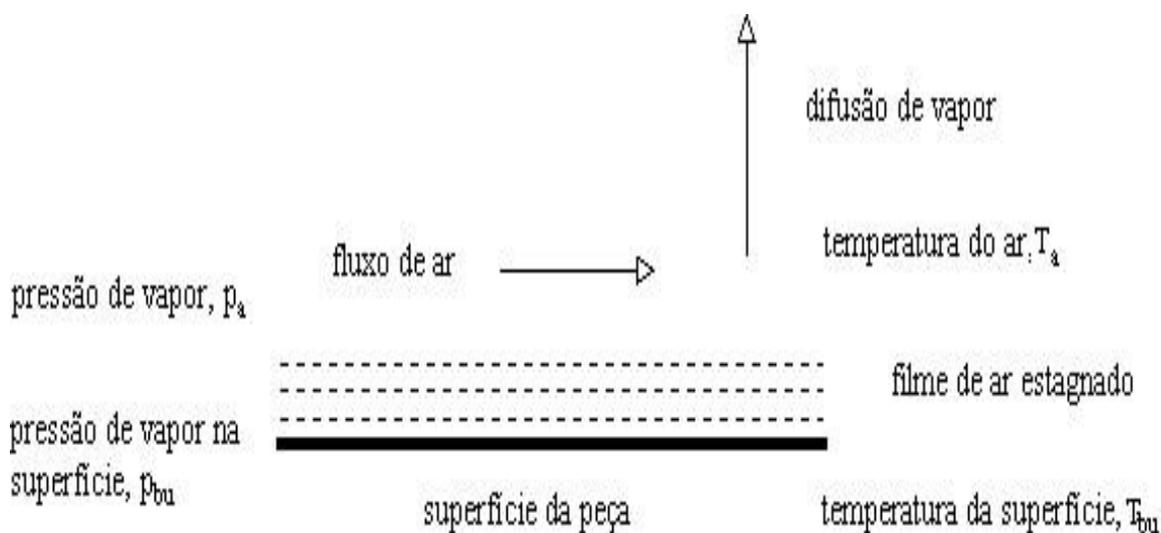


Fig. 4. Condições de equilíbrio na secagem por convecção na superfície de um corpo.

As condições de equilíbrio são mostradas na Figura 4, onde a corrente de ar com temperatura T_a passa pela superfície seca. Esse ar conterá uma certa quantidade de vapor de água que exerce uma pressão parcial (p_a); a temperatura na superfície de evaporação é a temperatura

de bulbo úmido (T_{bu}); a pressão de vapor da água na superfície será p_{bu} , i.e., a pressão de saturação de vapor a temperatura T_{bu} . O vapor de água migra através do filme estagnado de ar por difusão e a taxa de difusão será proporcional a $(p_{bu} - p_a)$.

A taxa de difusão é igual à taxa de evaporação, desde que o sistema esteja em equilíbrio dinâmico. Da mesma forma a taxa de condução de calor através do filme de ar estagnado é proporcional a $(T_a - T_{bu})$. Se esse calor é a única fonte de energia disponível para a evaporação, os dois processos podem ser relacionados da seguinte forma:

$$k(p_{bu} - p_a) = (h/L).(T_a - T_{bu})$$

Onde k é o coeficiente de transferência de massa, em $\text{kg/h.m}^2.\text{Pa}$;

h é o coeficiente de transferência de calor, em $\text{J/h. m}^2.\text{°C}$;

L é o calor latente de vaporização por unidade de massa, em J/kg .

A superfície da peça que está exposta a secagem somente alcançará a temperatura de bulbo úmido durante o período de velocidade constante. O final desse período coincide com o aumento na temperatura da superfície, significando o começo do período de queda da velocidade. Durante esse período de queda de velocidade a velocidade de secagem é proporcional à diferença de temperatura entre a superfície e a corrente de ar.

Durante o período de velocidade constante a taxa de evaporação é proporcional à diferença de temperatura do ar e a temperatura da superfície seca, que é a temperatura de bulbo úmido. Essa diferença é conhecida como **depressão de bulbo úmido** ($T_a - T_{bu}$) e será simbolizada por Δbu . Isso ocorre apenas se a corrente de ar for a única fonte de calor disponível para secagem da peça, ou seja, a temperatura da superfície secada é a temperatura de bulbo úmido do ar (Ford, 1986).

1.7 Caracterização de argilominerais por difração de raios-X (método do pó)

Os comprimentos de onda dos raios-X são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas e como tal as redes cristalinas podem funcionar como rede de difração dos raios-X. As espécies minerais apresentam redes e estruturas cristalinas específicas e quando sobre elas incidem feixes de raios-X resultam modelos de difração que também são específicos. A geometria do efeito de difração de raios-X por uma estrutura cristalina é governada pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

d_{hkl} – é a distância entre os planos atômicos da mesma natureza e por isso pertencentes a uma mesma família de planos com índices gerais(hkl);

θ - é o ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos refletores do cristal;

n – é a ordem dos feixes de raios-X difratados.

A lei de Bragg também é conhecida por lei das reflexões ou difrações seletivas. Para quase todos os valores de θ (os ângulos de incidência), os raios-X difratados ou difundidos nos planos atômicos duma certa família não se encontrarão em fase à saída do cristal pelo que haverá interferências destrutivas entre eles. Haverá, no entanto, um ângulo particular, ou um ângulo θ crítico para o qual as diferenças de fases entre os raios difundidos permitirão um efeito de interferência construtiva resultando um reforço na amplitude global do feixe difundido ou difratado de modo a poder ser detectado. Comparada com a intensidade do feixe de raios-X

incidente, a intensidade do feixe de raios-X difratado é sempre muito reduzida devido a efeitos diversos tais como: polarização, absorção, difusão, e outros (Gomes, 1990).

O problema da identificação dos argilominerais presentes numa argila é relativamente simples quando a amostra é pura, isto é, contém apenas um argilomineral. Misturas de argilominerais de vários grupos geralmente apresentam dificuldades, quer pela possibilidade de interferência nos diversos métodos de identificação, quer pelo fato de determinados argilominerais não serem detectados abaixo de certos teores na amostra. Geralmente são utilizados como método de estudo a análise química, a determinação da capacidade de troca de cátions, a análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica, a difração de raios-X e a espectroscopia do infravermelho. No caso de argilominerais bastante puros um único método pode ser suficiente para a identificação dos argilominerais presentes. No caso de mistura de argilominerais, o emprego de todos os métodos é recomendável, pois cada um pode fornecer um dado de cujo conjunto a composição mineralógica pode ser determinada com maior precisão. De uma maneira geral a classificação e identificação dos grupos pode ser obtida pelo emprego da difração de raios-X a partir do valor medido pela distância interplanar basal do argilomineral. O uso da difração de raios-X com registro gráfico, combinado com as propriedades específicas de expansão da distância interplanar basal pela adição de substâncias orgânicas como etilenoglicol, e de transformações térmicas de cada argilomineral, permite uma diferenciação satisfatória dentro dos grupos de mesma distância interplanar basal ou dentro de um mesmo grupo. Contudo, interferências devidas a reações entre si de diferentes argilominerais em temperaturas elevadas podem ocorrer. Neste caso o emprego de outros métodos é aconselhável. Existem casos em que a análise química é indispensável na classificação dentro do grupo como é o caso das cloritas normais (Santos, 1975).

1.8 Parâmetros de projetos e operação em secadores industriais

Realizam-se ensaios em secadores para obter dados de projeto pertinentes a um material, ou para escolher um tipo conveniente de secador, ou para verificar o desempenho de um secador em operação com o objetivo de determinar a sua capacidade potencial. Nestes ensaios são obtidos resultados de desempenho global que são usados para efetuar balanços de calor e de massa e estimar as velocidades globais de secagem ou os coeficientes de transferência de calor.

Em geral os dados mínimos a serem obtidos para calcular o desempenho de um secador são:

1. Teores de umidade do gás na entrada e na saída.
2. Temperatura do gás afluente e efluente.
3. Temperaturas da peça na entrada e na saída.
4. Taxa de alimentação do material.
5. Velocidade do gás.
6. Umidade da peça na entrada e na saída.
7. Tempo de retenção ou tempo de residência no secador.
8. Consumo de combustível.

Sempre que possível os teores de umidade e as temperaturas devem ser medidos em vários pontos no interior do secador.

Os ensaios de secagem podem ser correlacionados empiricamente em termos de coeficiente global de transferência de calor ou do comprimento da unidade de secagem expressos em função das variáveis de operação. O primeiro parâmetro é aplicado, em geral, a todos os tipos de secadores, enquanto o último aplica-se apenas aos secadores contínuos (Perry & Chilton, 1980).

A determinação de parâmetros de projetos e operação em secadores industriais envolve o estudo dos efeitos das seguintes variáveis:

- I. Temperatura. Muitas vezes o aumento da temperatura é o meio mais simples de se obter um aumento de capacidade.
- II. Umidade final. Em virtude do grande aumento do tempo de secagem necessário para secar baixos teores de umidade, a umidade final permissível deverá sempre ser fixada.
- III. Velocidade do ar. É o resultado a ser investigado. Frequentemente são necessárias maiores velocidades de escoamento para fornecer a quantidade adicional de calor para uma maior produção.
- IV. Uniformidade do fluxo de ar. Também deve ser investigada. A má distribuição do fluxo de ar pode reduzir seriamente a capacidade e a eficiência do secador.
- V. Recirculação do ar. Deve ser considerado esse benefício do ponto de vista econômico.

1.9 Distribuição de partículas

As características geométricas de um sistema de argila tem um impacto significativo no arranjo das partículas, na densidade de empacotamento, no tipo e tamanho dos poros intersticiais, resistência a permeabilidade por um fluido e no comportamento de secagem.

Partículas pequenas introduzidas e distribuídas nos interstícios de partículas maiores reduzem a porosidade e o tamanho do poro. Quando partículas de diferentes tamanhos estão em contato a fração máxima de empacotamento teórico PF_{max} para uma mistura de grãos grandes, médios e finos é:

$$PF_{max} = PF_g + (1 - PF_g)PF_m + (1 - PF_g)(1 - PF_m)PF_f$$

Onde PF_g , PF_m e PF_f são os fatores de empacotamento das partículas grandes, médias e finas, respectivamente(Reed, 1988).

Massas com maior densidade de empacotamento apresentam melhores propriedades plásticas que um sistema similar mais poroso. Um empacotamento de três partículas de diâmetros diferentes, supondo esferas ideais, pode ser feito de maneira mais densa possível se após arranjarmos as esferas maiores os espaços vazios restantes forem ocupados pelas de diâmetro intermediário e os novos vazios finalmente preenchidos pelas partículas menores (Lucena, 1988).

Westman e Hugill(1930) desenvolveram uma equação partindo deste raciocínio e no caso das esferas de três diâmetros diferentes eles concluíram que o empacotamento ótimo seria 62% em volume de esferas grandes, 23,6% em volume de esferas médias e 9% em volume de esferas finas. Com essa proporção de esferas havia apenas 5,4% de espaços vazios. Experimentalmente,

conseguiu-se o mais próximo do empacotamento teórico uma proporção de 70, 20 e 10% em volume de esferas e um vazio total de 16,8% dando uma razão de diâmetros de 50,5 : 8 : 1.

É importante ressaltar que esta forma de empacotamento é válida apenas para parte das partículas da massa, já que o efeito da força gravitacional decresce rapidamente com a diminuição do diâmetro das partículas.

1.10 Fissura e empeno de corpos argilosos durante a secagem

Existe atualmente um grande número de trabalhos sobre a teoria do mecanismo de remoção de água de argilas, chamado de “mecanismo externo” de secagem. Hoje esse mecanismo é bem conhecido e, pelo menos em condições laboratoriais, é possível prever os efeitos das mudanças de temperatura, umidade e velocidade do ar na taxa de remoção de água de uma peça argilosa.

O “mecanismo interno” de secagem ainda está muito longe de ser completamente entendido. A secagem pode ser tratada de forma mais simples como sendo a retirada de água da peça e está sempre associada com o movimento de água, na forma líquida ou de vapor. Os inúmeros fenômenos físicos e químicos ligados à saída de água levam a variações dimensionais do material que induzem o aparecimento de fissuras(Khalfi e Blanchart, 1999).

O mecanismo interno já tem sido bastante estudado e em alguns casos algumas técnicas sofisticadas e complexas foram utilizadas. Contudo nenhuma técnica conseguiu estabelecer uma relação razoável entre teoria e os resultados encontrados na prática(West e Ford, 1967).

Cooper(1978) desenvolveu uma teoria sobre fissuras e empenos de corpos argilosos durante a secagem. O objetivo de seu trabalho foi desenvolver uma teoria com tratamento quantitativo para descrever as tensões e deformações que surgem durante a secagem. Baseado na teoria de tensões térmicas que são causadas por distribuição não uniforme de temperaturas num material, ele desenvolveu a mesma teoria aplicada ao problema de tensões e deformações de secagem causadas por distribuição não uniforme de concentração de água. Contudo, os resultados só podem ser usados para corpos argilosos de formas bastante simples e, ainda, há necessidade de confirmação experimental.

Augier et al(2002) desenvolveram um modelo matemático incluindo transporte de umidade em meio poroso obtendo uma solução numérica por meio de método do elemento finito. Nesse trabalho é mostrado que as tensões mecânicas geradas pelas retrações de secagem são expressas

de acordo com um modelo linear-elástico. O critério de Von Misses é introduzido para localizar a área onde o risco de fissura ocorre. Esse modelo é usado para amostra de caulim e nele é mostrado que o perigo de ocorrer um maior número de fissuras é alto no começo da secagem, onde há uma maior quantidade de retrações.

Outro modelo matemático foi desenvolvido por Banaszak e Kowalski(2002) e avalia as tensões e deformações de secagem de corpos cerâmicos no decorrer da secagem a velocidade constante. Seu modelo leva em consideração as propriedades elásticas e viscoelásticas desse material. O modelo que leva em consideração apenas as características viscoelásticas mostrou acarretar em menos tensões de secagem.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 As matérias-primas utilizadas

Caulim: argila oriunda do Morro do Filipe, distrito de Boca do Jari, município de Mazagão, Amapá; a área se situa na margem esquerda do rio Jari, afluente do Amazonas. Apresenta coloração branca e é empregada industrialmente para fabricação de louça doméstica, porcelanas doméstica, elétrica e de laboratório, azulejo, material sanitário e outros.

Celene: argila caulínica oriunda da região central do Estado do Ceará. Apresenta coloração preta e é utilizada principalmente para fabricação de isolantes elétricos. Usada também para fabricação de pratos, xícaras e outras peças de uso doméstico.

Filito: matéria-prima oriunda do Município de Frecheirinha, Norte do Estado do Ceará. Apresenta coloração avermelhada. É utilizada na fabricação de pisos cerâmicos esmaltados.

Sobral: argila utilizada em telhas e tijolos, originária do município de Sobral a 200 km de Fortaleza. Possui aspecto terroso e coloração acinzentada.

Taguá: matéria-prima oriunda da região central do Estado do Ceará. Apresenta coloração creme-alaranjada. Utilizada juntamente com filito na fabricação de pisos cerâmicos esmaltados.

2.2 Preparação dos corpos-de-prova

A confecção dos corpos-de-prova foi realizada no laboratório de Cerâmica da Divisão de Tecnologia Mineral –DITEM (NUTEC).

Amostras das cinco matérias-primas descritas no item anterior foram levadas ao laboratório e passaram pelo seguinte processo:

- secagem em estufa a temperatura em torno de 70°C por 24 horas;
- cominuição com britador de mandíbulas e com moinho de bolas;
- peneiramento resultando em partículas de dimensões menores que a abertura de 20 mesh(841µm).

As amostras com essa granulometria de 20 mesh foram umedecidas com aproximadamente 10% de água em base seca e homogeneizadas manualmente. Quantidades de aproximadamente 10 g dessa mistura foram compactadas em prensa hidráulica a 200kgf/cm². Corpos-de-prova circulares de 35 mm de diâmetro e 5 mm de espessura foram obtidos.

2.3 Secagem dos corpos-de-prova

As duas faces dos corpos-de-prova de 35 mm de diâmetro são cobertas por discos de aço 1020 com 30 mm de diâmetro, evitando assim a secagem através dessa região. A secagem dos corpos-de-prova ocorre apenas através de uma coroa circular de 2,5 mm de largura quando esses são expostos a corrente de ar quente. Dessa forma um estágio é alcançado no decorrer da secagem quando as retrações da periferia do disco são maiores do que as do centro. E, eventualmente, sob certas condições, dependendo do gradiente de umidade estabelecido entre o centro e a periferia do disco, uma rachadura poderá se desenvolver.

Os experimentos foram iniciados com apenas dois corpos-de-prova para cada matéria prima, com a finalidade de se estabelecer as condições iniciais que se deveria trabalhar e verificar o funcionamento do secador. Após essa etapa foram moldados quatro corpos-de-prova para cada amostra, número esse igual ao de corpos-de-prova utilizados nas análises de caracterização tecnológica de argila realizada pelo NUTEC. Entretanto, verificamos que para esse número de corpos-de-prova, os resultados dos gráficos de Índice de Fissura versus depressão de bulbo úmido não eram muito claros. A partir daí deu-se continuidade aos experimentos com oito corpos de prova para cada matéria prima. Esse número de corpos-de-prova também foi utilizado nos experimentos de West & Ford(1967).

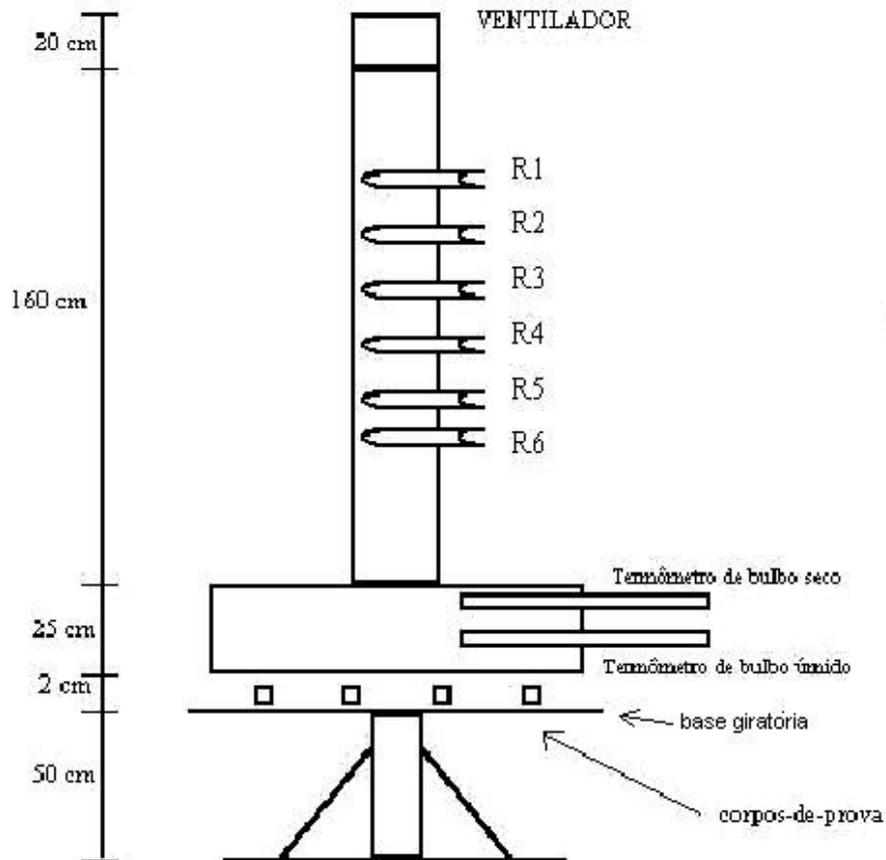
2.4 A montagem do secador

O secador foi montado em um laboratório do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará. Tal secador consiste de um duto disposto verticalmente com 25cm de diâmetro e 160 cm de comprimento feito a partir de uma chapa de zinco. Há um ventilador axial de 25 cm de diâmetro e de potência 170 W na extremidade superior do duto responsável pela movimentação do ar o qual é aquecido por um conjunto de três pares de resistências elétricas de potências 100 W, 150 W e 750 W. Essas seis resistências podem ser ligadas independentemente em diferentes combinações para permitir variações nos valores de temperatura do ar e conseqüentemente variações de depressão de bulbo úmido(Fig. 5).

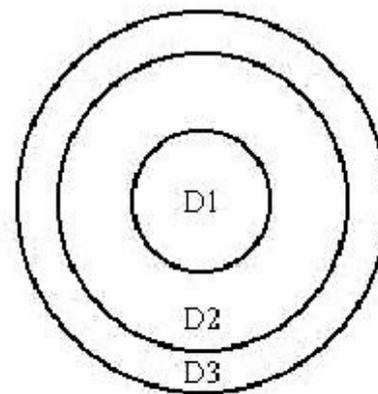
O ar lançado pelo ventilador através do duto chega a uma câmara circular com dimensões de 60 cm de diâmetro e altura de 25 cm. Dentro dessa câmara o ar quente circula secando os corpos-de-prova e sai por uma abertura de 2 cm entre a base giratória e a câmara. Essa base giratória apresenta diâmetro de 65 cm e nela estão fixados pequenos cilindros de aço 1020 com 3cm de diâmetro e aproximadamente 2 cm de altura onde são colocados os corpos-de-prova(figura 8). Esses corpos-de-prova são então cobertos com outros cilindros também de aço 1020 e com as mesmas dimensões dos cilindros fixos(Fig. 5 e 8).

DESENHO ESQUEMATICO DO SECADOR

VISTA LATERAL



VISTA SUPERIOR



D1 = 25 cm

D2 = 60 cm

D3 = 65 cm

Fig. 5 Desenho esquemático do secador mostrando a vista lateral e a superior.



Fig. 6 Foto do secador no laboratório de Cerâmica do curso de Engenharia Química da UFC.

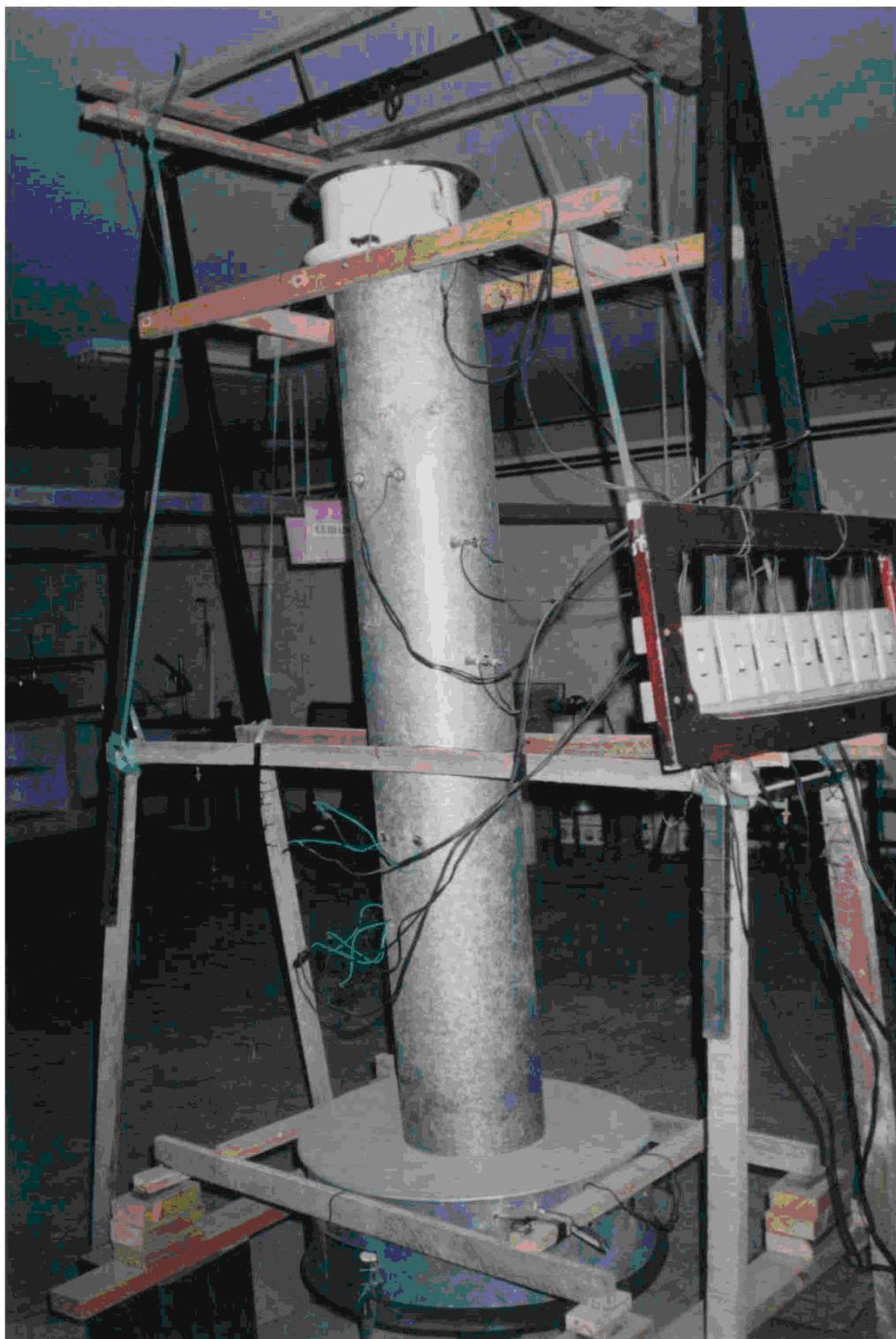


Fig. 7 Foto do secador mostrando seu quadro elétrico.

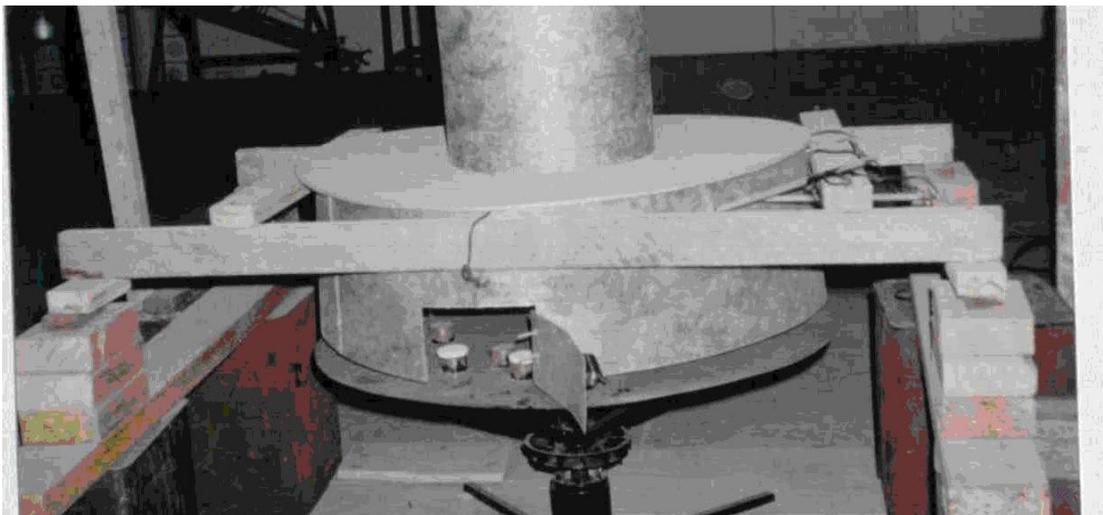


Fig. 8 Foto do secador mostrando a base onde são colocados os corpos-de-prova.



Fig. 9 Foto do secador mostrando a base com os termômetros de bulbo seco e o de bulbo úmido.

2.5 Índice de Fissura(IF)

A partir dos testes preliminares foi verificado que corpos-de-prova do mesmo material, aparentemente idênticos e secos sob as mesmas condições, apresentavam alguma variação na tendência ao surgimento de fissuras. Por essa razão oito corpos-de-prova foram moldados através do procedimento descrito anteriormente e secos sob condições variadas de temperatura e umidade. Ao final desse processo as fissuras desenvolvidas foram anotadas e a elas associadas um índice numérico da seguinte forma:

- 0 Disco sem nenhuma rachadura.
- $\frac{1}{2}$ Disco com pequena rachadura (usualmente menor do que 5 mm).
- 1 Disco com rachadura de aproximadamente um terço do seu diâmetro.
- 2 Disco com rachadura de aproximadamente dois terços do seu diâmetro.
- 3 Disco com rachadura de aproximadamente seu diâmetro. O disco fica algumas vezes dividido ao meio.

Os discos na Figura 10 ilustram os diferentes graus de fissura. A soma total das fissuras para os oito discos usados em cada experimento permite que o índice de Fissura (IF) possa variar de 0 a 24(West e Ford, 1967).

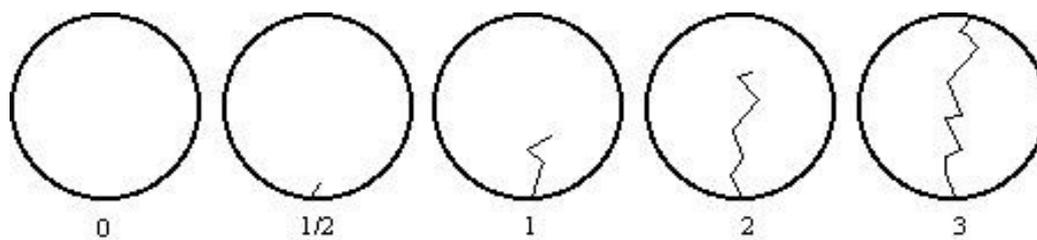


Fig. 10 Discos mostrando diferentes graus de fissura e seus correspondentes valores numéricos.

Dessa forma percebeu-se que embora o grau de fissura variasse entre discos individuais, há uma concordância razoável entre os índices de fissura medidos sob as mesmas condições para um conjunto de oito discos. Alguns resultados ilustram a variação dentro de um conjunto de discos mostrados na Tabela 3 de Fissura dos Discos no capítulo 3.

3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram trabalhadas cinco amostras distintas. Como já foi dito, quatro delas originárias do estado do Ceará, Filito, Taguá, Sobral e Celene e o Caulim originário do Amapá. Nessas amostras foram realizadas análises químicas, granulométricas e de raios-X. Os resultados são apresentados nesse capítulo.

3.1 Análise química

As análises químicas das amostras de argila foram realizadas na Divisão de Tecnologia Mineral da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial-NUTEC.

Tabela 2. Análise química das amostras.

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL (%)				
	Caulim	Celene	Filito	Sobral	Taguá
Sílica (em SiO ₂)	46,70	38,56	60,43	55,02	54,40
Perda ao Fogo (a 1000°C)	15,30	26,00	4,33	6,68	8,37
Alumínio (em Al ₂ O ₃)	35,70	28,59	17,98	23,43	19,05
Ferro (em Fe ₂ O ₃)	1,05	1,26	8,99	9,04	7,43
Sódio (em Na ₂ O)	0,04	0,04	2,83	1,33	0,13
Potássio (em K ₂ O)	0,03	0,23	3,19	2,66	1,59
Óxido de Cálcio (em CaO)	0,46	0,30	< 0,01	0,70	0,49
Óxido de Magnésio(em MgO)	0,10	0,19	0,67	1,66	3,45
Total	99,38	95,17	98,42	100,52	94,91

Obs: a análise racional mostrou que dos 26,00% da perda ao fogo da amostra Celene 16,00% são constituídos de matéria orgânica.

3.2 Raios-X

As análises de raios-X foram realizadas em dois locais, no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e no instituto alemão Forschungsinstitut Senckenberg Abteilung für Meeresforschung. Os gráficos apresentados a seguir são do Departamento de Física da UFC. As análises desse instituto alemão serviram para confirmar algumas fases duvidosas, principalmente na amostra Taguá.

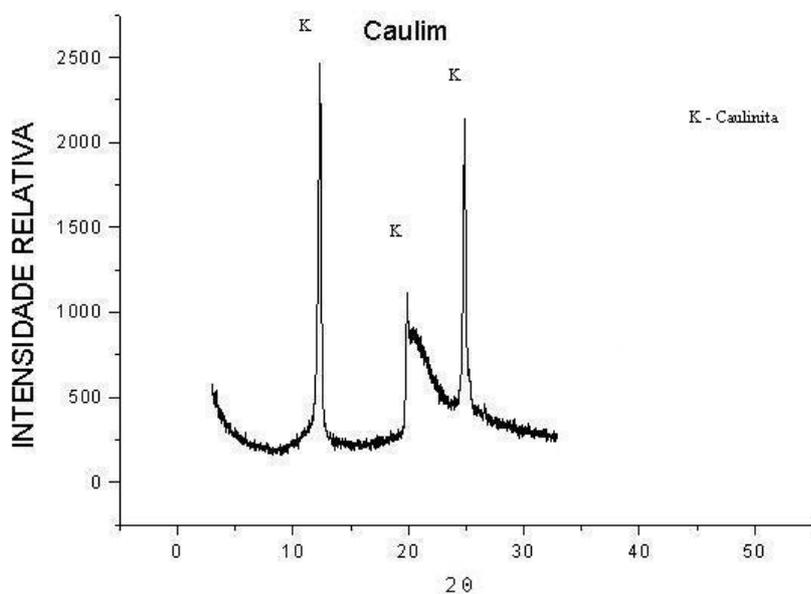


Fig. 11. Raios-X da amostra Caulim. Essa amostra apresentou apenas a fase caulinita como pode ser bem visualizado em três picos.

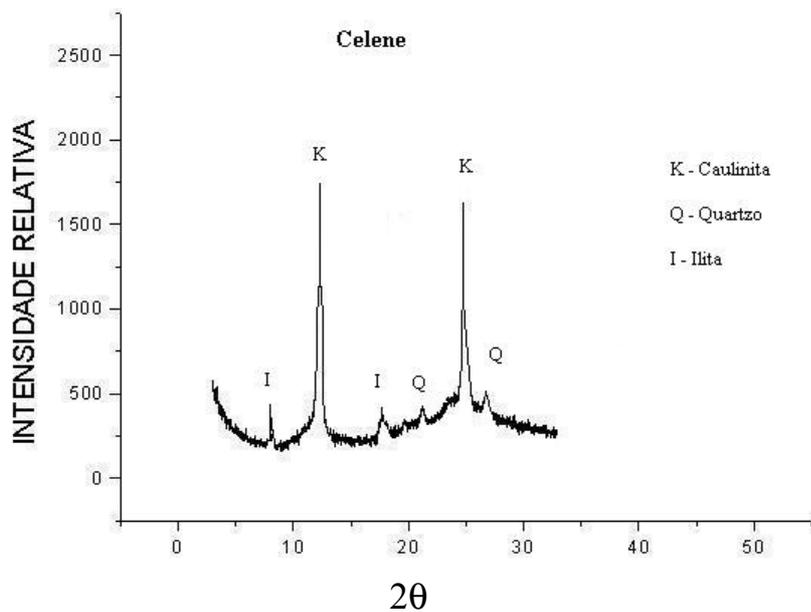


Fig. 12. Raios-X da amostra Celene. Essa amostra apresentou além dos picos de caulinita, picos de quartzo e ilita.

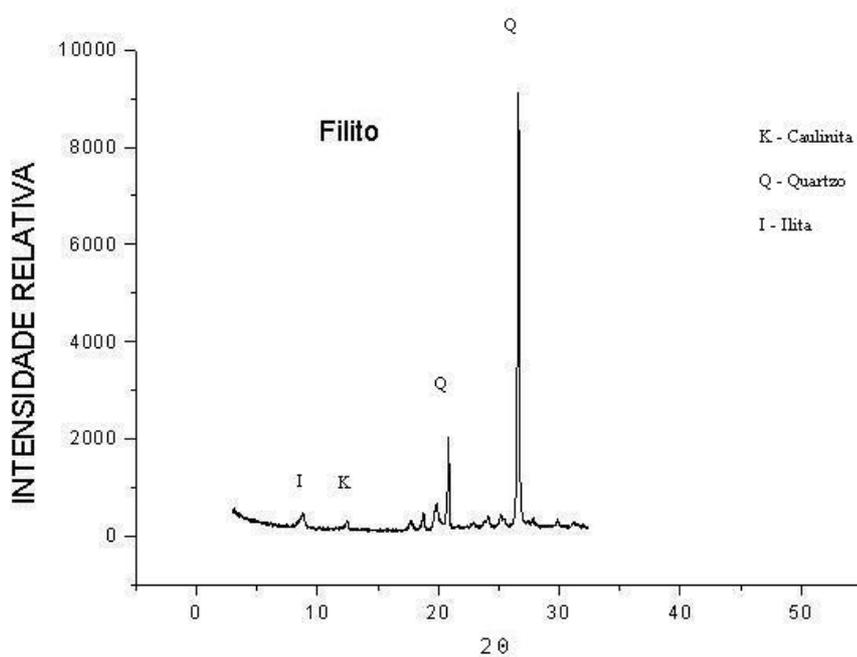


Fig. 13. Raios-X da amostra Filito. Os picos de quartzo se destacam nessa amostra. A presença de fases de ilita e caulinita é mostrada em picos menos intensos.

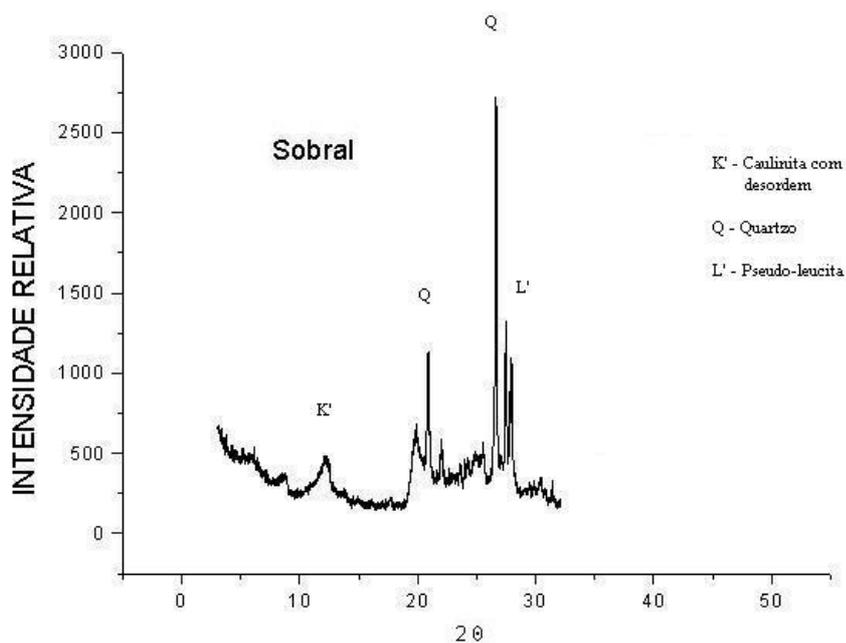


Fig. 14. Raios-X da amostra Sobral. Uma fase de caulinita com desordem é mostrada e também a de quartzo e pseudo-leucita.

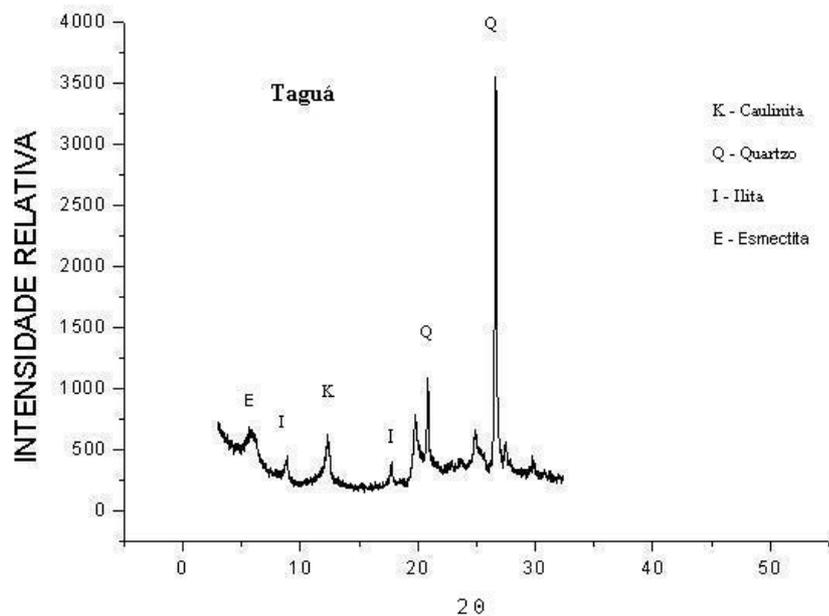


Fig. 15. Raios-X da amostra Taguá. As fases encontradas nessa amostra foram a caulinita, ilita e esmectita. O quartzo também está destacado em dois picos.

3.3 Granulometria

As análises granulométricas foram realizadas num analisador de tamanho de partículas para faixa granulométrica 100 – 0,1 μm (Modelo Sedigraph Micromeritics) no Departamento de Engenharia de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. Os gráficos mostrados a seguir são apenas representações dos resultados originais.

O diâmetro médio de uma distribuição de partículas é considerado como sendo o valor do diâmetro esférico equivalente onde a curva granulométrica intercepta a linha de 50% da ordenada do Percentual de Massa Acumulada.

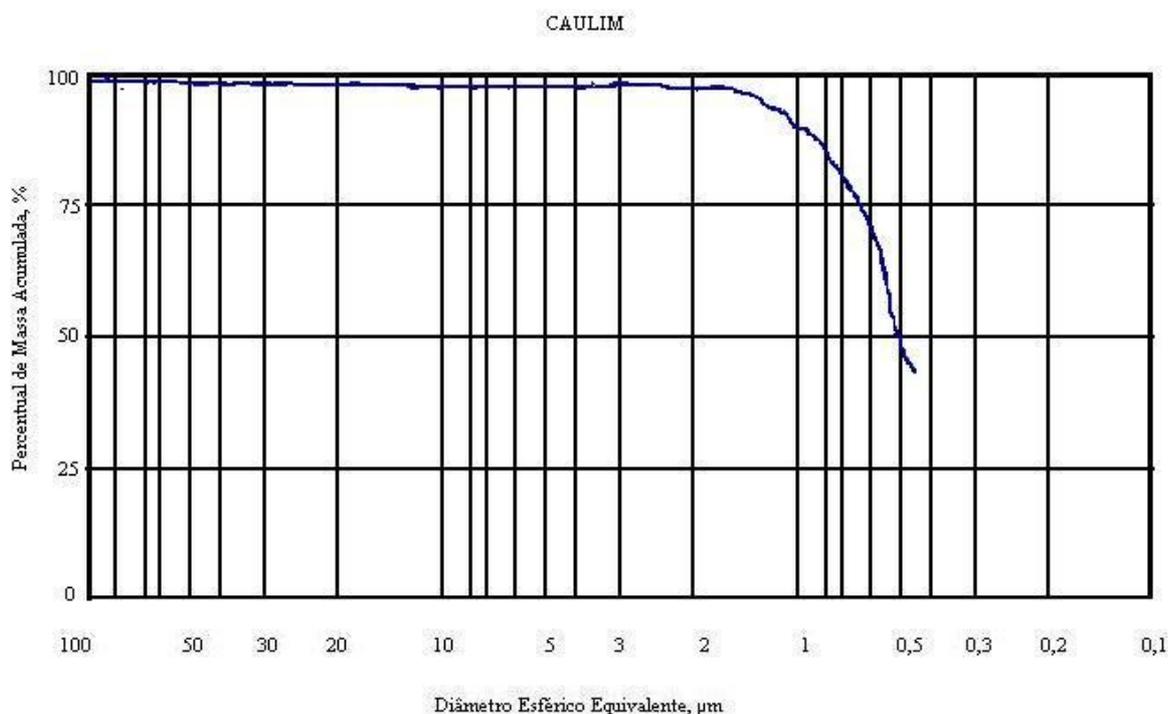


Fig. 16. Granulometria da amostra Caulim. Essa amostra apresentou um diâmetro médio de 0,54 μm . Praticamente 100% de sua granulometria está abaixo de 2 μm .

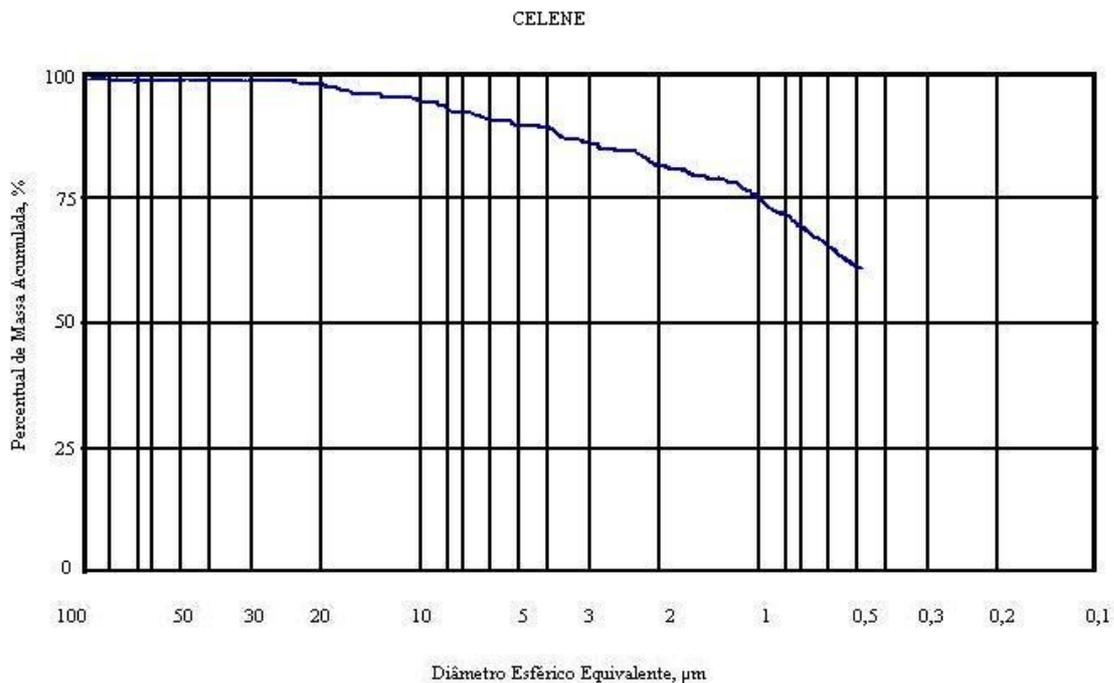


Fig. 17. Granulometria da amostra Celene. O diâmetro médio das partículas dessa amostra está abaixo de $1\mu\text{m}$ e aproximadamente 80% da massa total da amostra encontra-se abaixo de $2\mu\text{m}$.

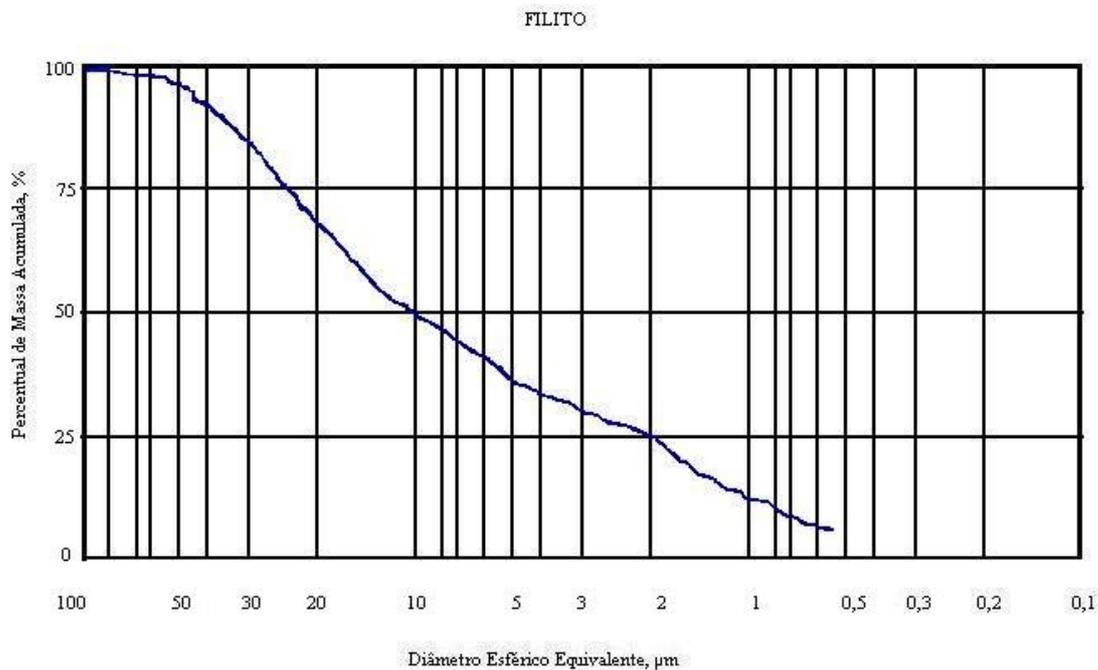


Fig. 18. Granulometria da amostra Filito. É verificado nesse gráfico que metade das partículas é menor que $10\mu\text{m}$ e que apenas 25% está abaixo de $2\mu\text{m}$.

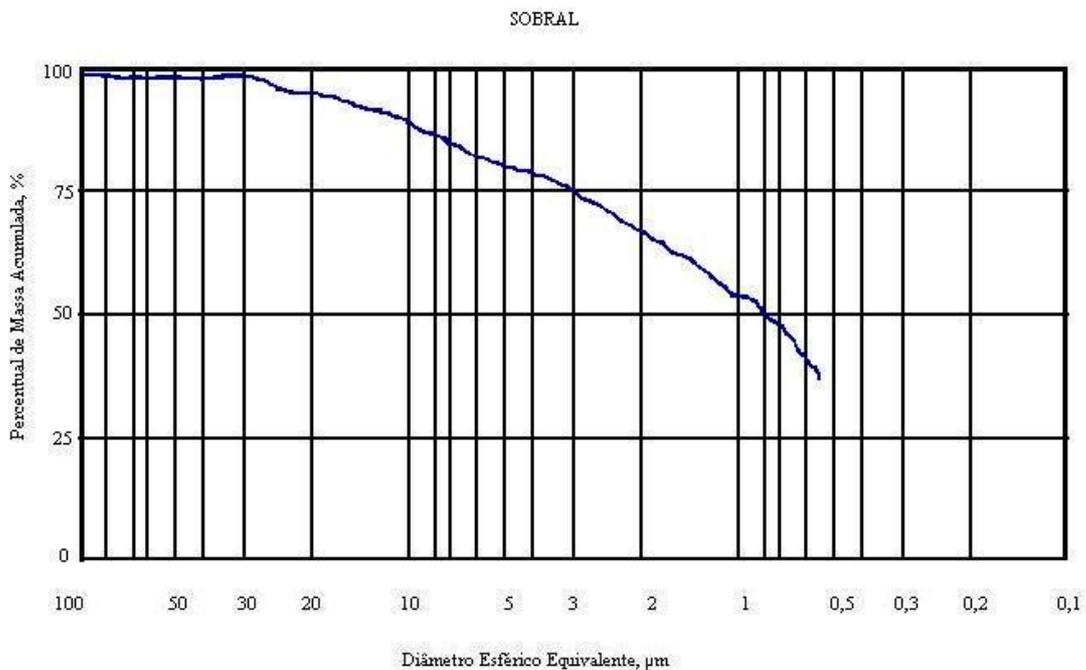


Fig 19. Granulometria da amostra Sobral. O valor do diâmetro médio nessa distribuição é de $0,78 \mu\text{m}$. Verifica-se também pelo gráfico que aproximadamente 70% das partículas encontram-se abaixo de $2 \mu\text{m}$.

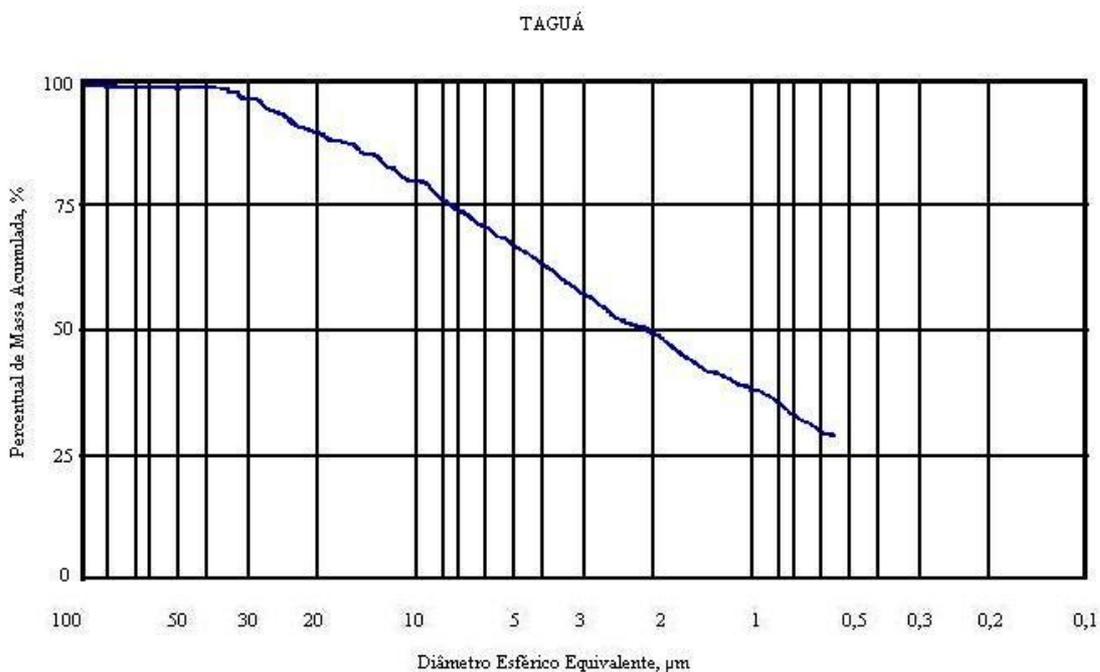


Fig. 20. Granulometria da amostra Taguá. Um valor de $2,10 \mu\text{m}$ foi verificado como valor do diâmetro médio.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Os ensaios de secagem realizados resultaram na obtenção do grau de fissura dos discos das diferentes amostras e conseqüentemente no levantamento da variação do Índice de Fissura com depressão de bulbo úmido.

A Tab. 3 no item 4.1 mostra a fissura dos discos para as amostras Caulim, Sobral e Taguá. As amostras Celene e Filito não se encontram nessa tabela pelo fato de nenhum de seus corpos-de-prova terem apresentado fissuras sob todas as condições de depressão de bulbo úmido. Os gráficos das variações do índice de fissura versus depressão de bulbo úmido são mostrados no item 4.2 nas Figuras 21 a 25.

As curvas de secagem foram obtidas pesando-se os corpos-de-prova no decorrer do processo de secagem. Os corpos-de-prova foram retirados do secador e em seguida pesados numa balança com três casas decimais de precisão.

As curvas de secagem são apresentadas no item 4.3. São os gráficos das Figuras 26 a 40. Para cada amostra foram levantadas curvas de secagem sob três condições: 7,5 °C, 12,5 °C e 18,0 °C de depressão de bulbo úmido.

4.1 Fissura dos discos

	Δbu									IF	NDF
CAULIM	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6,5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	2	4
	7,5	1	1	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	$2\frac{1}{2}$	3
	9,0	$\frac{1}{2}$	4	8							
	12,0	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	6	8
	13,0	1	1	1	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	8
	16,0	1	1	1	1	1	1	1	1	8	8
	18,0	1	1	1	1	1	1	1	1	8	8
	19,0	2	1	1	1	1	1	1	1	9	8
SOBRAL	4,0	1	1	1	1	1	1	1	0	7	7
	6,5	1	1	1	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	8
	7,0	1	1	1	1	1	1	1	1	8	8
	9,0	1	1	1	1	1	1	1	1	8	8
	12,0	3	3	3	1	1	1	1	1	14	8
	15,0	3	3	2	2	2	2	2	2	18	8
	16,0	3	3	2	2	2	2	2	2	18	8
	18,0	3	3	3	3	3	2	2	2	21	8
	19,0	3	3	3	3	3	3	3	3	24	8
TAGUÁ	4,0	1	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	$1\frac{1}{2}$	2
	4,5	1	1	1	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	8
	5,5	1	1	1	0	0	0	0	0	3	3
	6,5	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	6	8
	7,0	1	1	1	1	1	0	0	0	5	5
	12,0	1	1	1	1	0	0	0	0	4	4
	13,0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	3	6
	15,0	1	1	1	1	1	1	1	0	7	7
	16,0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	$1\frac{1}{2}$	3
	18,0	1	1	1	1	1	1	1	0	7	7
19,0	1	1	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	0	$6\frac{1}{2}$	7	

Tabela 3. Fissura dos discos. Amostras Caulim, Sobral e Taguá.

LEGENDA: Δbu (Depressão de bulbo úmido, °C); NDF (número de discos com fissuras).
IF (índice de fissura, adimensional);

4.2 Gráficos das variações de IF versus Δu

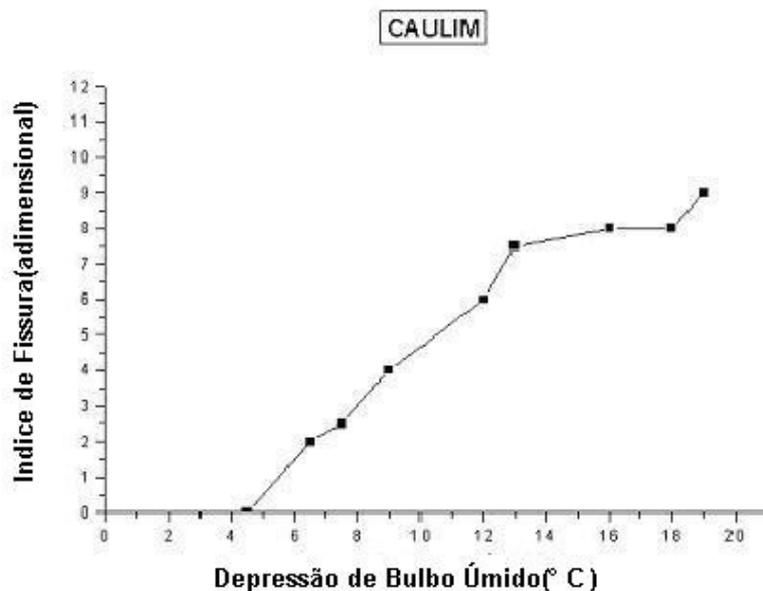


Fig. 21. Gráfico do IF versus Δu da amostra Caulim. Nessa amostra o IF aumentou de forma gradativa com o aumento de Δu . Seu IF variou apenas de 0 a 9 na escala que vai até 24.

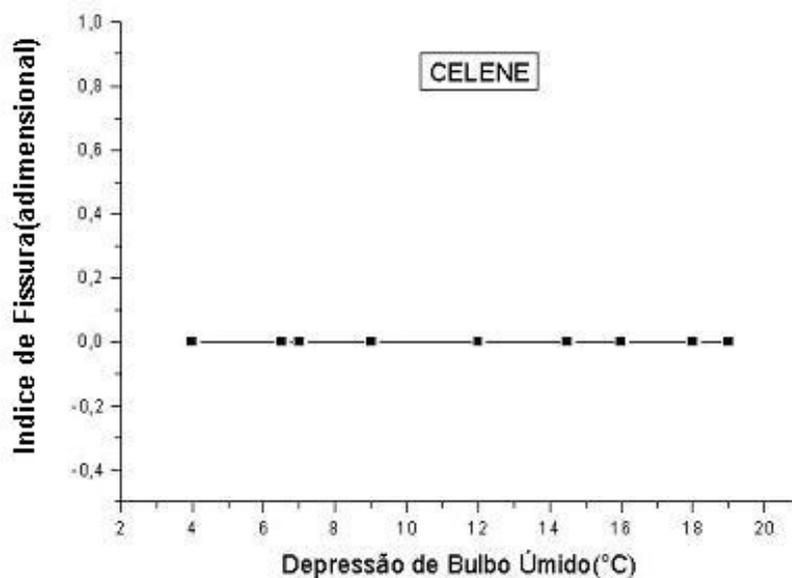


Fig. 22. Gráfico do IF versus Δu da amostra Celene. Essa amostra apresentou IF nulo para todas as depressões de bulbo úmido submetida.

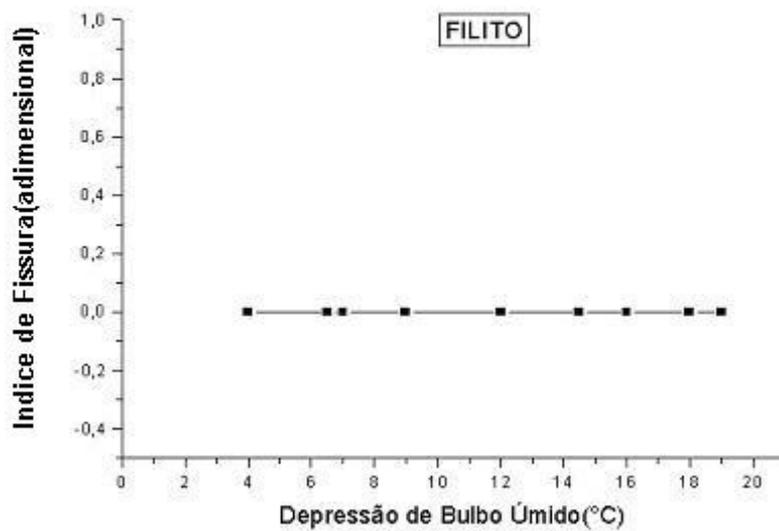


Fig. 23. Gráfico do IF versus Δu da amostra Filito bulbo úmido. Essa amostra apresentou IF nulo para todas as depressões de bulbo úmido submetida.

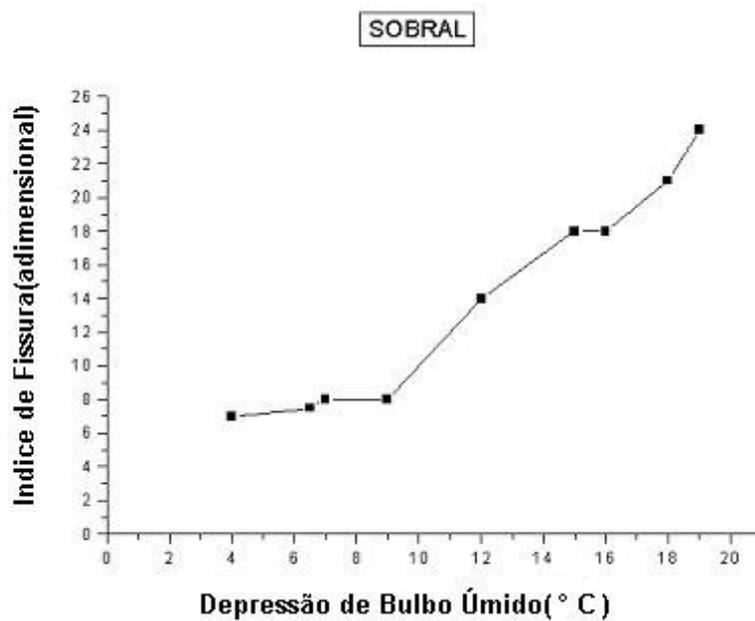


Fig. 24. Gráfico do IF versus Δu da amostra Sobral. O IF dessa amostra variou entre $6\frac{1}{2}$ e 24.

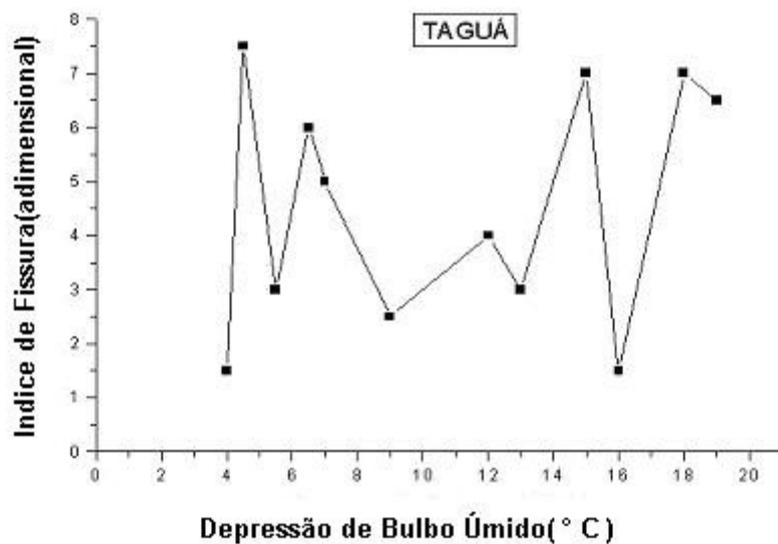


Fig. 25. Gráfico do IF versus Δb_u da amostra Taguá. O IF da amostra Taguá apresentou-se de forma anômala como é mostrado no gráfico, contudo, sua variação foi pequena, oscilou entre $1\frac{1}{2}$ e $7\frac{1}{2}$.

4.3 Curvas de secagem

Amostra: Caulim

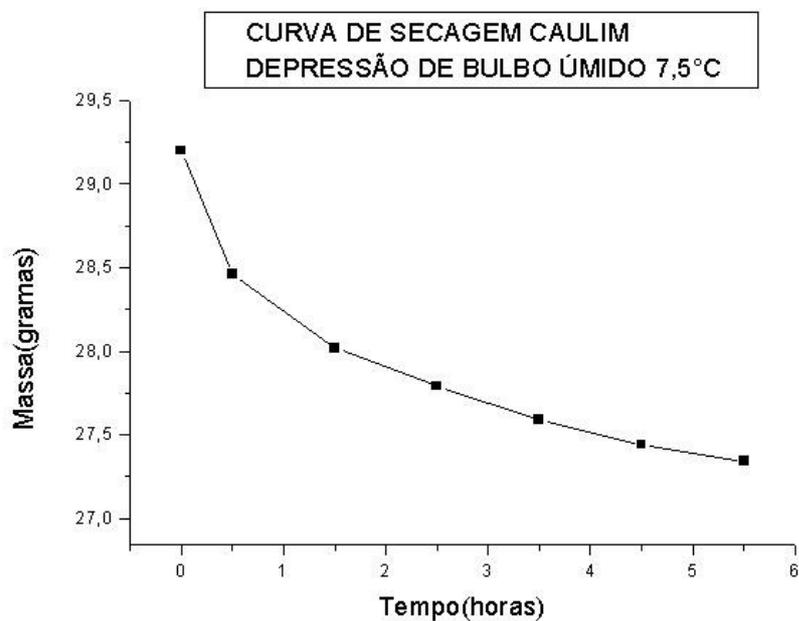


Fig. 26. Curva de secagem da amostra Caulim com $\Delta bu = 7,5$ °C.

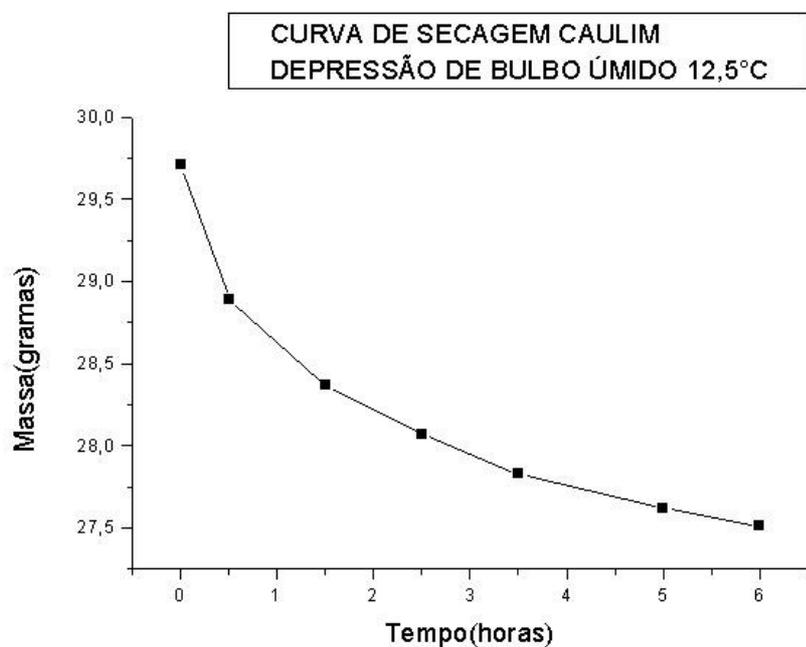


Fig. 27. Curva de secagem da amostra Caulim com $\Delta bu = 12,5$ °C.

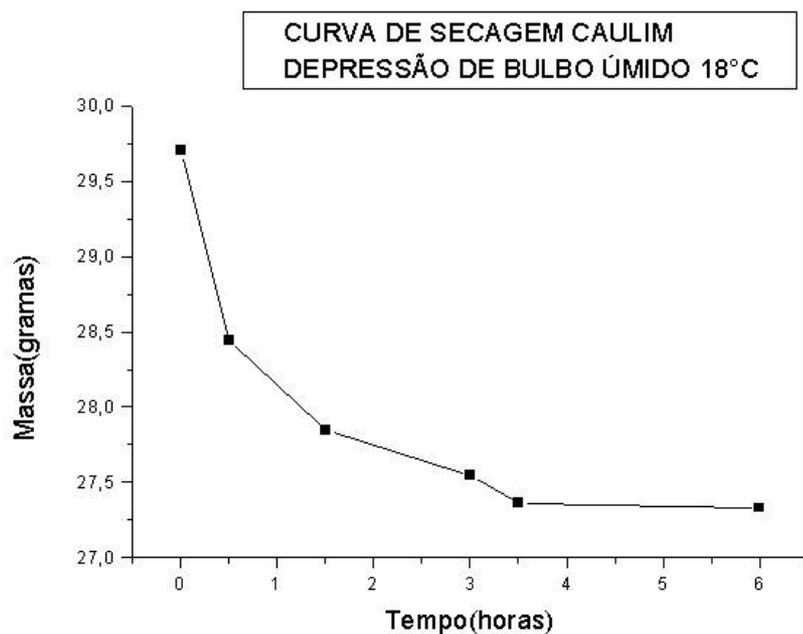


Fig. 28. Curva de secagem da amostra Caulim com $\Delta u = 18,0$ °C.

Amostra: Celene

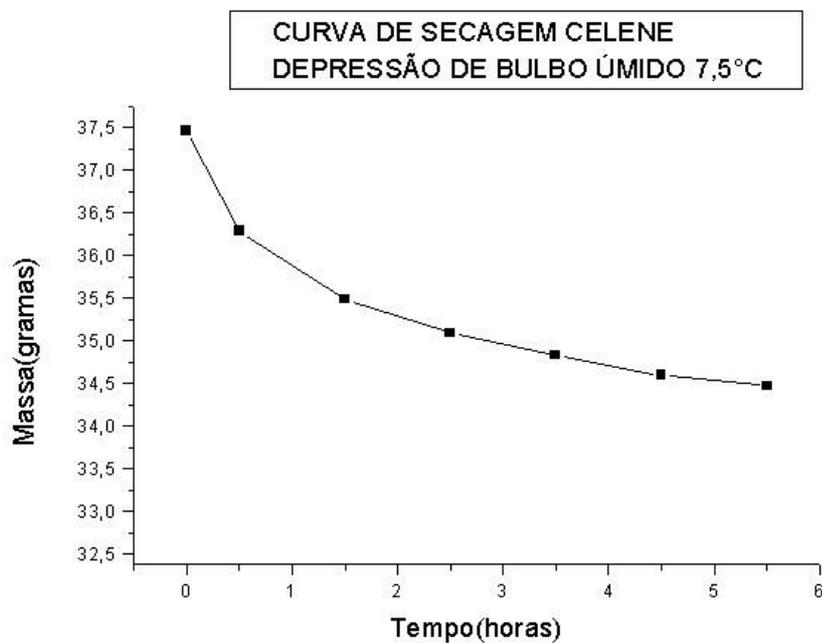


Fig. 29. Curva de secagem da amostra Celene com $\Delta u = 7,5$ °C.

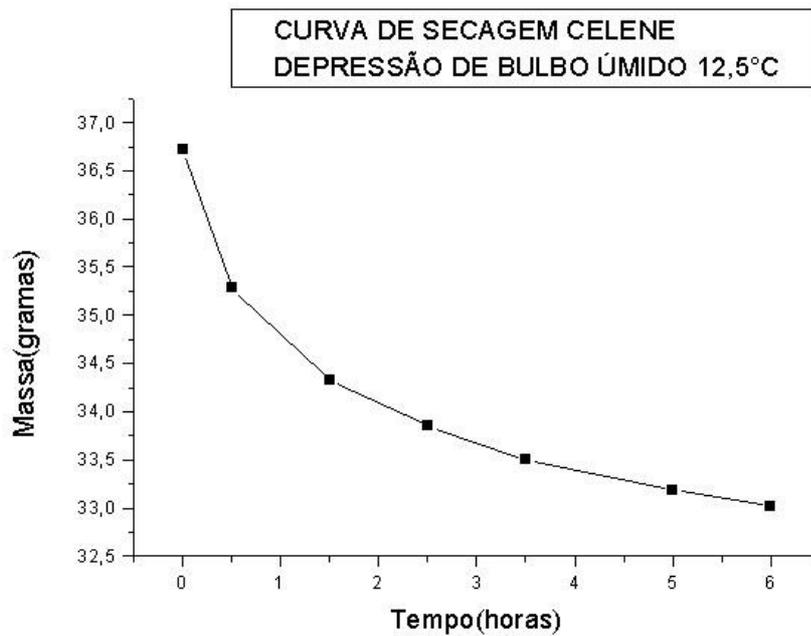


Fig. 30. Curva de secagem da amostra Celene com $\Delta bu = 12,5$ °C.

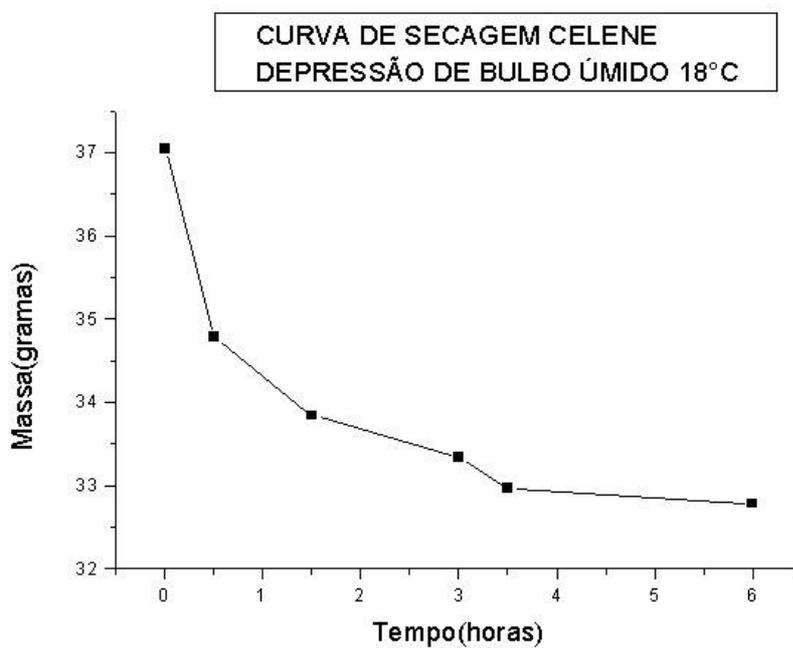
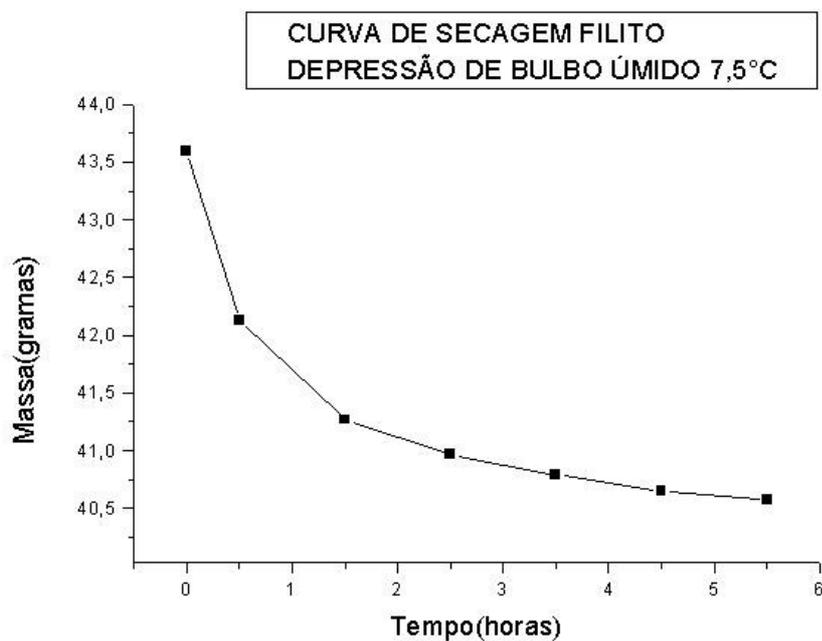
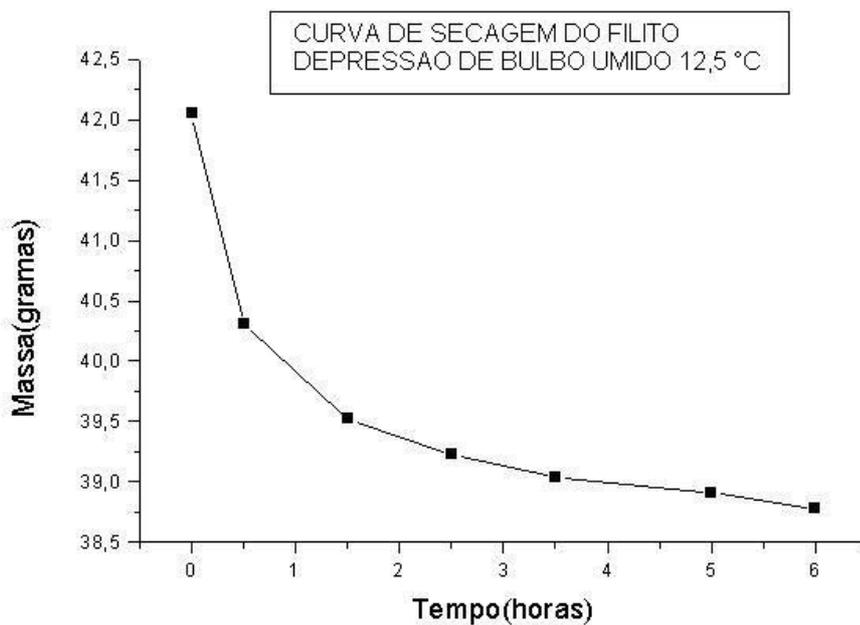


Fig. 31. Curva de secagem da amostra Celene com $\Delta bu = 18,0$ °C.

Amostra: FilitoFig. 32. Curva de secagem da amostra Filito com $\Delta bu = 7,5$ °C.Fig. 33. Curva de secagem da amostra Filito com $\Delta bu = 12,5$ °C.

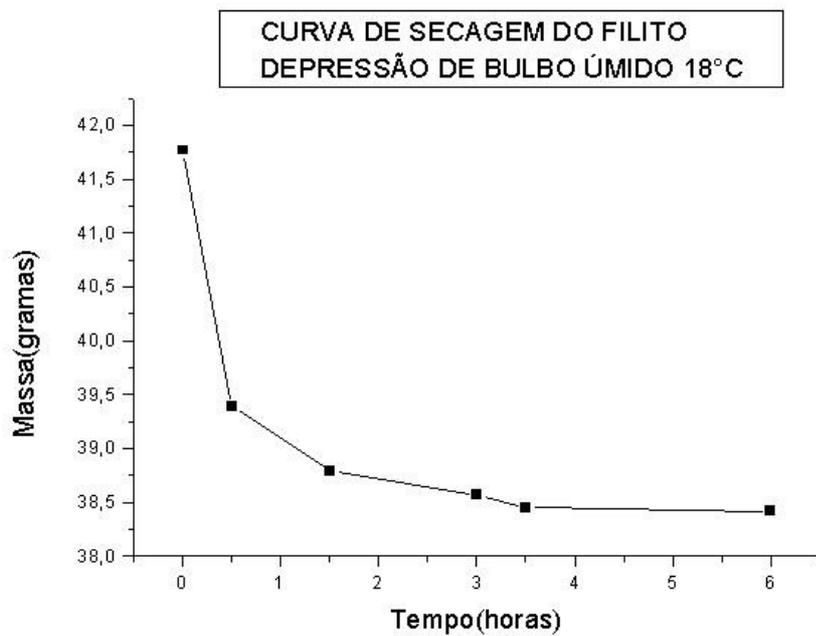


Fig. 34. Curva de secagem da amostra Filito com $\Delta bu = 18,0^\circ\text{C}$.

Amostra: Sobral

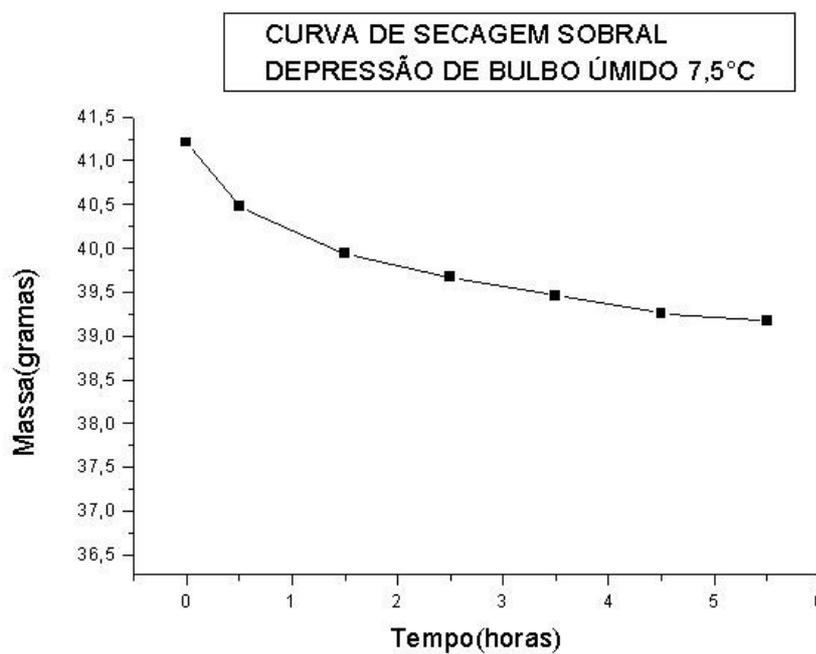


Fig. 35. Curva de secagem da amostra Sobral com $\Delta bu = 7,5^\circ\text{C}$.

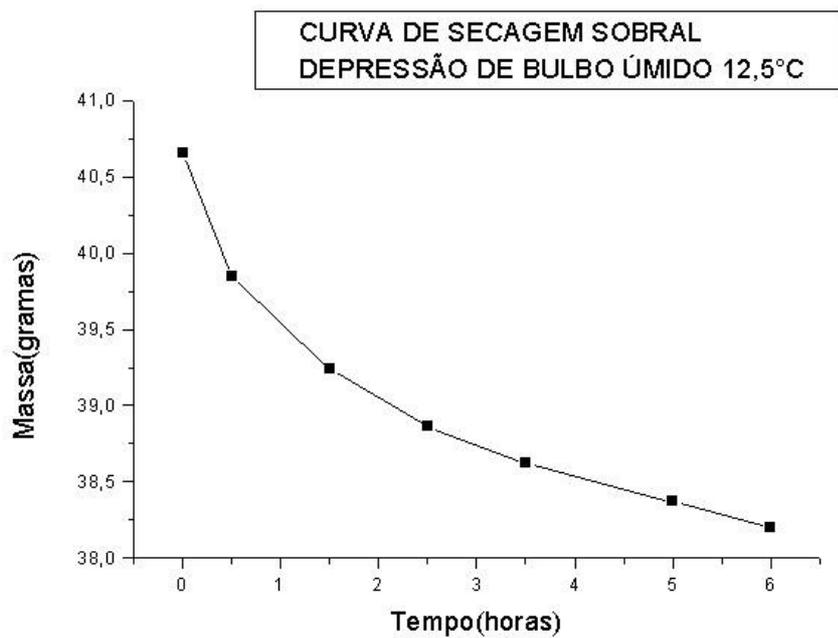


Fig. 36. Curva de secagem da amostra Sobral com $\Delta u = 12,5$ °C.

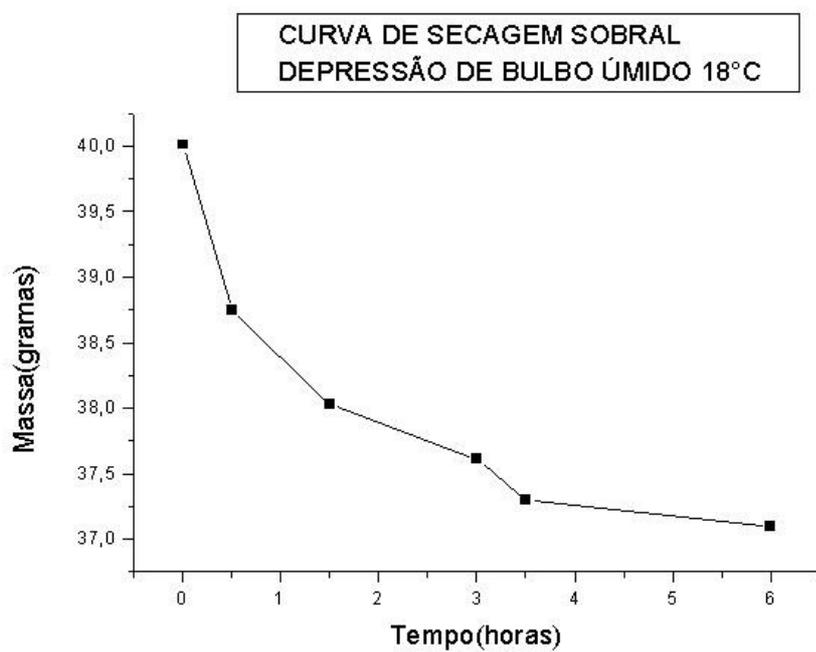


Fig. 37. Curva de secagem da amostra Sobral com $\Delta u = 18,0$ °C.

Amostra: Taguá

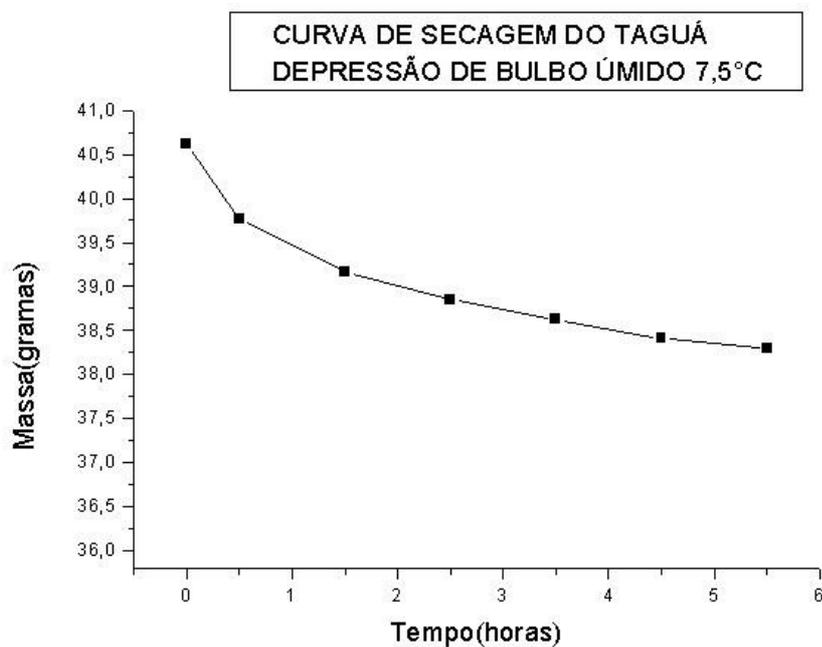


Fig. 38. Curva de secagem da amostra Taguá com $\Delta bu = 7,5$ °C.

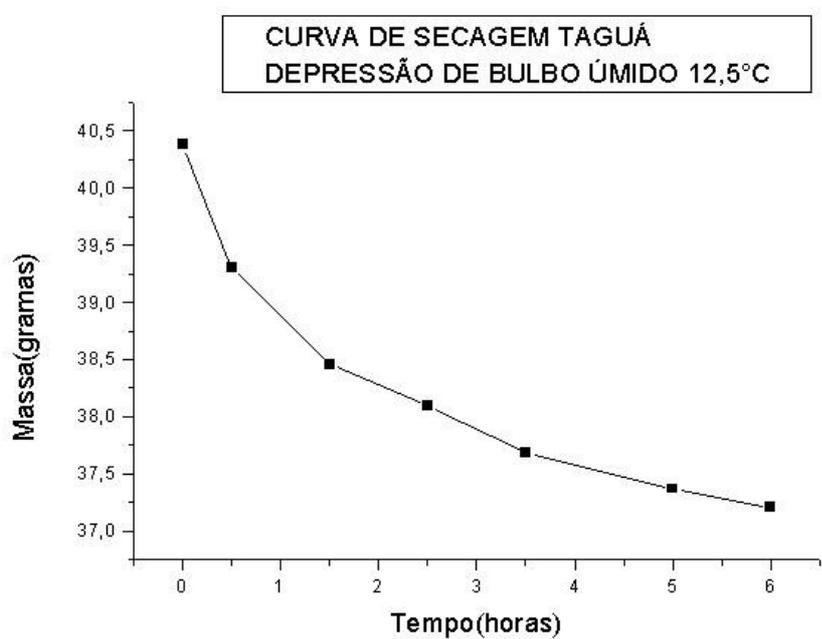


Fig. 39. Curva de secagem da amostra Taguá com $\Delta bu = 12,5$ °C.

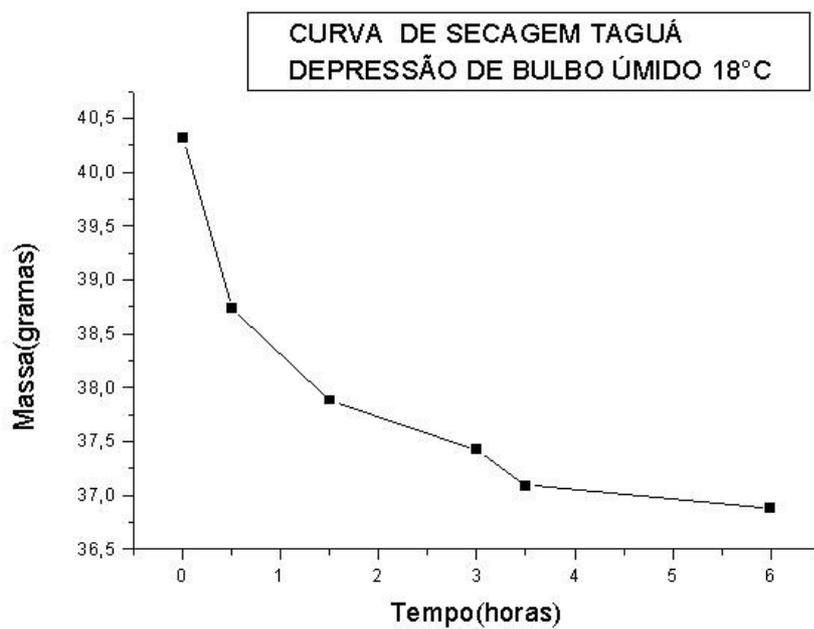


Fig. 40. Curva de secagem da amostra Taguá com $\Delta bu = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os gráficos de índice de fissura versus depressão de bulbo úmido e as curvas de secagem foram obtidos utilizando-se o equipamento de secagem montado no laboratório de cerâmica do curso de Engenharia Química. O índice de fissura mostra a tendência que o material cerâmico possui em apresentar rachaduras em seus corpos-de-prova quando submetidos a variações de depressão de bulbo úmido. Uma comparação direta entre as curvas dos diferentes materiais pode ser realizada somente para se perceber a diferença da tendência à fissura que cada matéria-prima apresenta.

As cinco amostras trabalhadas apresentaram resultados que merecem alguns comentários, principalmente a amostra Taguá. As amostras Caulim e Sobral apresentaram curvas de IF versus Δ bu semelhantes na forma. Estas curvas mostram o aumento gradativo do IF com o aumento de Δ bu. Entretanto, a variação do IF para a amostra Sobral atingiu o valor máximo da escala que varia de 0 a 24. A amostra Caulim atingiu um máximo de nove nessa mesma escala. As amostras Filito e Celene apresentaram resultados semelhantes entre si. Ambas não mostraram nenhuma fissura em seus corpos-de-prova sob todas as condições de depressão de bulbo úmido sofridas. Podemos supor que esse comportamento para a amostra Filito se deve ao fato de sua granulometria ser muito grosseira, apresentando grande quantidade de sílica e, conseqüentemente, pequena quantidade de argilominerais. As moléculas de água se prendem mais fortemente às partículas de argilominerais. Com relação à amostra Celene sua análise de raios-X (Fig. 12) evidenciou que esta é predominantemente uma caulinita. Esperava-se, portanto, um resultado semelhante ao da amostra Caulim. Contudo isso não aconteceu. Verificando o resultado da análise química dessa amostra (Tabela 2) percebe-se que esta contém uma grande quantidade de matéria orgânica em sua composição (16,00% do total de 26,00% da perda ao fogo). Podemos razoavelmente supor que essa grande quantidade de matéria orgânica é

responsável por facilitar a passagem das moléculas de água no interior da peça que é secada, evitando assim o surgimento de fissuras. Essas duas amostras, Filito e Celene, talvez possam apresentar fraturas se submetidas a condições de depressões de bulbo úmido maiores ou até sob as mesmas condições trabalhadas com maiores percentuais de água.

A amostra Taguá apresentou um resultado considerado anômalo, como é evidenciada no seu gráfico de IF versus Δu da figura 25. A explicação poderia ser baseada na suposição de que sua distribuição granulométrica não favoreça um empacotamento uniforme e também pelo fato de haver uma pequena, mas considerável, quantidade de esmectita na sua composição. Esta esmectita é apresentada na análise de raios-X da Figura 15.

Segundo Chamley(1989) as esmectitas apresentam baixa carga entre as camadas. Essa característica determina uma fraqueza das ligações entre diferentes camadas de uma dada partícula e permite um considerável fenômeno de inchamento.

Tavani e Volzone(1999) consideram que a esmectita natural apresenta uma estrutura de camadas 2:1(uma folha octaédrica de alumínio entre duas folhas tetraédricas de silício) e uma carga líquida negativa como resultado de uma substituição isomórfica nas folhas tetraédricas(íons Si^{4+} na estrutura básica são trocados por íons Al^{3+}) e nas folhas octaédricas (íons Al^{3+} são trocados por íons Mg^{2+}). Essa carga líquida negativa é balanceada pela troca de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) que são primariamente adsorvidos nos espaços entre as camadas. Sob certas condições os cátions que fazem o balanço da carga líquida negativa podem ser trocados por outros cátions. A alta força do campo produzido pelos cátions imobiliza as moléculas de água nas vizinhanças mais próximas como resultado da atração cátion-água(hidratação).

De acordo com Norton(1973) a esmectita é o único argilomineral em que as moléculas de água penetram espontaneamente entre as camadas, causando um inchamento. A estrutura desse argilomineral pode suportar até seis camadas de moléculas de água.

“Uma palavra de cautela neste ponto deve ser dita em relação à expansão ou inchamento entre as camadas(crystalline, interlayer, intramicellar swelling), típico apenas das montmorilonitas, o qual difere de dispersão em água, comum a todos os argilominerais(particle or intermicellar swelling)” (Santos, 1975).

“Certos argilominerais que estando presente mesmo em pequenas quantidades podem exercer uma influência tremenda nas características de um material argiloso. Nem sempre é adequado determinar somente os componentes em maior quantidade de uma argila. Com isso, uma pequena quantidade ($\pm 5\%$) de esmectita numa argila é suficiente para se ter um material muito diferente de outra argila com a mesma composição exceto a esmectita” (Grim, 1968). Baseado nesses autores podemos supor que provavelmente o comportamento anômalo da amostra Taguá se deva realmente à pequena quantidade de esmectita presente.

As curvas de secagem das cinco matérias-primas são mostradas nas figuras 26 a 40. Para cada amostra há uma curva de secagem sob três condições de depressão de bulbo úmido. Numa curva de secagem toda água seria teoricamente retirada num tempo infinito, onde restaria somente a massa da argila. Para se conhecer essa massa de argila totalmente seca os corpos-de-prova foram postos em estufa a 100 °C por duas horas após o término do experimento. O valor numérico dessa massa é apresentado nas curvas de secagem no ponto da ordenada(massa) que intercepta a abscissa(tempo). Infelizmente a quantidade de pontos dessas curvas é muito pequena, impedindo, assim, a obtenção de dados suficientes para determinação dos períodos de secagem. Contudo, alguns parâmetros de projetos de secadores podem ser determinados pelo experimento. É importante salientar que os oito parâmetros mencionados por Perry & Chilton(1980) se referem a secadores contínuos. Dentre os oito parâmetros alguns são comum a secadores contínuos e a batelada, são eles: teor de umidade do gás na entrada e na saída; temperatura do gás afluente e efluente; velocidade do gás; consumo de combustível.

A taxa de alimentação do material e o tempo de retenção só podem ser considerados para processo contínuo. Tanto a temperatura e a umidade da peça na entrada e na saída podem ser associadas à temperatura e umidade no início e no final do processo para um secador a batelada. Esses parâmetros são mencionados na seção 1.8 e do total de oito parâmetros, podem-se obter quatro através do experimento de secagem: teores de umidade do ar na entrada e na saída; temperatura do ar na entrada e na saída; temperatura da peça na entrada e na saída; umidade da peça na entrada e na saída.

6. CONCLUSÕES

O secador construído no laboratório de cerâmica do curso de Engenharia Química da UFC pode ser utilizado na secagem de qualquer tipo de argila e levantamento do Índice de Fissura. Esse secador pode ser utilizado também para o levantamento de curva de secagem se devidamente acoplado uma balança de precisão.

O método utilizado para avaliação do Índice de Fissura se mostrou possível de uso. Embora a amostra Taguá tenha apresentado comportamento anômalo o método possui reprodutibilidade. Fica também demonstrada a dificuldade de relacionar quantitativamente, apenas como base teórica, composição mineralógica e granulometria ou outros característicos cerâmicos com o IF.

O Índice de Fissura evidencia uma característica intrínseca da argila, por esse motivo o procedimento experimental para a obtenção desse índice pode ser considerado como mais um ensaio de caracterização, assim como a análise química, raios-X, módulo de ruptura, retração, granulometria, etc.

O uso do resultado do Índice de Fissura para fins industriais numa amostra é de considerável utilidade pelo fato de sua relativa rapidez e praticidade. Uma amostra de argila, por exemplo, o Taguá, deve ser levado em consideração seu resultado de Índice de Fissura para seu uso industrial. Como isso pode ser feito? Nesse resultado o comportamento anômalo é evidenciado juntamente com uma variação, considerada pequena, do Índice de Fissura (a amostra variou de $1\frac{1}{2}$ a $7\frac{1}{2}$). Essa argila misturada, por exemplo, com a amostra Filito, cujo Índice de Fissura foi nulo para todas as depressões de bulbo úmido, resultaria numa mistura que provavelmente apresentaria poucas fissuras no decorrer da secagem. (essa mistura foi utilizada por alguns anos numa empresa localizada no Estado do Ceará). Numa dada situação de dúvida entre o uso industrial, digamos entre duas argilas, uma com comportamento anômalo ou com alto

IF e outra com um comportamento regular ou um baixo IF, para evitar problemas futuros seria mais racional evitar o uso da argila com comportamento anômalo.

O levantamento das curvas de secagem pode ser realizado no mesmo equipamento de ensaio de Índice de Fissura. É importante se conhecer o comportamento de secagem sob várias condições de depressão de bulbo úmido para que se possa avaliar a melhor relação custo/benefício para o processo de secagem. Conhecendo esse comportamento é possível projetar/operar secadores industriais apropriados para a matéria-prima a ser utilizada.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O equipamento de secagem utilizado nesse trabalho, como mostrado nas figuras, evidencia a necessidade de melhorias em sua aparelhagem. Melhorias simples como uma cobertura isolante; uma balança de pelo menos duas casas decimais com um datalogger acoplado a um computador para obtenção de uma curva de secagem mais precisa; um anemômetro também é um instrumento de grande importância nesse experimento de secagem.

Com uma palheta acoplada após o ventilador poder-se-ia modificar a velocidade do ar na entrada do duto do secador e ter um controle com o anemômetro.

Todas as amostras foram ensaiadas com uma quantidade inicial de aproximadamente 10% de água em base seca. Outros percentuais de água devem ser também utilizados para se poder comparar os resultados.

Com essas poucas modificações acreditamos que poderíamos obter o Índice de Fissura e curva de secagem de argilas com uma melhor precisão e qualidade.

8. BIBLIOGRAFIA

- ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. Vol. I. 2º ed. Editora Edgard Blücher, 1973.
- ARAÚJO, M.A.B. **Aplicação da Espectroscopia Mössbauer ao Estudo de Cerâmicas Indígenas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1979.
- ARNOSTI Jr., S., INNOCENTINI, M.D.M., PANDOLFELLI, V.C. **Variáveis Críticas no Processo de Secagem de Concretos Refratários**. CERÂMICA, **45**, 292/293 (1999) 107.
- AUGIER, F., COUMANS, W.J., HUGGET, A., KAASSCHIETER, E.F. **On The Risk of Cracking in Clay Drying**. Chemical Engineering Journal, **86**, 133/138(2002).
- BANASZAK, J., KOWALSKI, S.J. **Drying Induced Stresses Estimated on the Base of Elastic and Viscoelastic Models**. Chemical Engineering Journal, **86**, 139/143(2002).
- CAMPOS, L.F.A., MACEDO, R.S., KIYOHARA, P.K., FERREIRA, H.C. **Características de Plasticidade de Argilas para Uso em Cerâmica Vermelha ou Estrutural**. CERÂMICA, **45**, 295 (1999) 140.
- CHAMLEY, H. **Clay Sedimentology**. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg, 1989.
- CHIANG, Y., BIERNIE III, W.D., KINGERY, W.D. **PHYSICAL CERAMICS – Principles for Ceramic Science and Engineering**. The MIT series in Materials Science & Engineering, 1997.
- COOPER, A.R. **Quantitative Theory of Cracking and Warping During the Drying of Clay Bodies**. Ceramic Processing Before Firing. Edited by George Yonoda and Larry L. Hench. Ed. John Wiley, 1978.
- ELIAS, X. **A Fabricação de Materiais Cerâmicos**. Econotermia Cerâmica S.L.,1995.
- ESLINGER, E., PEVEAR, D. **Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers**. SEPM SHORT COURSE N° 22. SEPM, 1988.
- FORD, R.W. **Ceramics Drying**. Pergamon Press, 1986.

- GOMES, C.S.F. **Minerais Industriais – Matérias Primas Cerâmicas**. Instituto Nacional de Investigação Científica, 1990.
- GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. International Series in The Earth and Planetary Sciences. McGraw-Hill, New York, 1968.
- HIMMELBLAU, D. M. **ENGENHARIA QUÍMICA Princípios e Cálculos**. Editora Prentice-Hall do Brasil. 4º edição, 1982.
- IRION, G. **Clay Minerals of Amazonia Soils**. Sioli, H.(ed), The Amazon. Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Holanda, 1984.
- IRION, G., RÄSÄNEN, M., LINNA, A., REBATA HERNANI, L., VAGUS HUAMAN, R., WESSELINGH, F. **Geologia y Geformas de la Zona de Iquitos**. In Kalliola, R. & Flores Paitán, S. (Eds.): Geologia y Desarrollo Amazónico. – Annales Universitatis Turkuensis, 114: 59-139, 1998.
- KHALFI, A., BLANCHART, P. **Desorption of Water During the Drying of Clay Minerals. Enthalpy and Entropy Variation**. Ceramics International, 25, 409/414(1999).
- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMAN, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2ª edição. New York, John Wiley & Sons, 1976.
- LIMAVERDE, J.A., BRITO, M.S., SOUSA, E.T. **A Indústria de Cerâmica Vermelha no Nordeste**. Ministério do Interior, Banco do Nordeste do Brasil S/A. ETENE-COESI, 1983.
- LUCENA, S. M. P. **Reformulação de Cerâmica Branca por Caracterização e Programação Linear**. Tese de Mestrado. Universidade de São Carlos, 1988.
- MURRAY, H.H. **Clays**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A7. Quinta Edição. Weinheim, 1986.
- MUNZ, D., FETT, T. **CERAMICS, Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection**. Springer-Verlag-Berlin, Heidelberg, 1999.
- NORTON, F.H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. Edgard Blucher Ltda, 1973.

- PERRY, R.H., CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**. 5º Ed, 1980.
- REED, J.S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**. John Wiley & Sons, 1988.
- SANTOS, P.S. **TECNOLOGIA DE ARGILAS Aplicada às Argilas Brasileiras**, volume 1 (Fundamentos), 1975.
- SANTOS, P.S. **TECNOLOGIA DE ARGILAS Aplicada às Argilas Brasileiras**, volume 2 (Aplicações), 1975.
- SEBASTIÀ, A.C., RENAU, R.G. **APUNTES DE OPERACIONES BÁSICAS en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Cerámica Industrial, Instituto de Formación Profesional N° 2, CASTELLÓN, 1991.
- TAVANI, E.L., VOLZONE, C. **Adsorption of Sulphuric Acid on Smectite from Acidic Aqueous Solutions**. CERÂMICA **45**, 295 (1999) 133.
- TINTELNOT, M. **Transport and Deposition of Fine-Grained Sediments on the Brazilian Continental Shelf as Revealed by Clay Mineral Distribution**. Tese de Doutorado, Universidade de Heidelberg-Alemanha, 1995.
- WESLEY, A. **Fine Ceramics**. Robert E. Krieger, Malabar, FL, 1972.
- WEST, H.W.H., FORD, R. W. **An Empirical Drying Test**. British Ceramic Research Association, 1967.
- WESTMAN, A. E., HUGILL, H. R. **The Packing of Particles**. Journal American Ceramic Society. **13**, 767 (1930).

ANEXO I

Dados relacionados às curvas de secagem das figuras 26 a 40.

Tabela 4. Dados das curvas de secagem da amostra Caulim.

CAULIM					
$\Delta bu = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Tempo(h)	massa(g)	Tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)
0,0	29,20	0,0	29,71	0,0	29,70
0,5	28,46	0,5	28,89	0,5	28,44
1,5	28,02	1,5	28,37	1,5	27,85
2,5	27,79	2,5	28,07	3,0	27,55
3,5	27,59	3,5	27,83	3,5	27,36
4,5	27,44	5,0	27,62	6,0	27,33
5,5	27,34	6,0	27,51	-	-

Legenda: Δbu – depressão de bulbo úmido($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 5. Dados das curvas de secagem da amostra Celene.

CELENE					
$\Delta bu = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	
tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)
0,0	37,46	0,0	36,72	0,0	37,05
0,5	36,29	0,5	35,28	0,5	34,79
1,5	35,49	1,5	34,33	1,5	33,84
2,5	35,09	2,5	33,85	3,0	33,34
3,5	34,83	3,5	33,50	3,5	32,96
4,5	34,60	5,0	33,18	6,0	32,78
5,5	34,47	6,0	33,02	-	-

Legenda: Δbu – depressão de bulbo úmido($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 6. Dados das curvas de secagem da amostra Filito

FILITO					
$\Delta bu = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	
tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)
0,0	43,60	0,0	42,05	0,0	41,77
0,5	42,13	0,5	40,31	0,5	39,39
1,5	41,27	1,5	39,52	1,5	38,79
2,5	40,97	2,5	39,23	3,0	38,57
3,5	40,79	3,5	39,04	3,5	38,45
4,5	40,65	5,0	38,91	6,0	38,42
5,5	40,58	6,0	38,78	-	-

Legenda: Δbu – depressão de bulbo úmido($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 7. Dados das curvas de secagem da amostra Sobral.

SOBRAL					
$\Delta bu = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	
tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)
0,0	41,21	0,0	40,66	0,0	40,01
0,5	40,48	0,5	39,85	0,5	38,75
1,5	39,94	1,5	39,24	1,5	38,03
2,5	39,67	2,5	38,86	3,0	37,61
3,5	39,46	3,5	38,62	3,5	37,3
4,5	39,26	5,0	38,37	6,0	37,1
5,5	39,17	6,0	38,20	-	-

Legenda: Δbu – depressão de bulbo úmido($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 8. Dados das curvas de secagem da amostra Taguá.

TAGUÁ					
$\Delta bu = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\Delta bu = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	
tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)	tempo(h)	massa(g)
0,0	40,62	0,0	40,38	0,0	40,32
0,5	39,76	0,5	39,30	0,5	38,74
1,5	39,16	1,5	38,46	1,5	37,88
2,5	38,85	2,5	38,10	3,0	37,42
3,5	38,63	3,5	37,69	3,5	37,09
4,5	38,41	5,0	37,37	6,0	36,88
5,5	38,29	6,0	37,21	-	-

Legenda: Δbu – depressão de bulbo úmido($^{\circ}\text{C}$).