



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
STRICTO SENSU**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**EFEITO DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE MISTURAS DE ARGILA-ROCHA**

Michell Felipe Cano Ordoñez

Caxias do Sul
2015

MICHELL FELIPE CANO ORDOÑEZ

**EFEITO DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE MISTURAS DE ARGILA-ROCHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. María Cristina Moré Farias

Co-orientador: Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz

Caxias do Sul
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

C227e Cano Ordoñez, Michell Felipe, 1986-

Efeito do empacotamento de partículas nas propriedades mecânicas e tribológicas de mistura de argila-rocha / Michell Felipe Cano Ordoñez. -2015.

127 f.: il.; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2015.

Orientador: Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias ; coorientador : Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz.

1.Argila. 2. Argila – Propriedade mecânica. 3.Ciência dos materiais.
I. Título.

CDU 2.ed.: 679.861

Índice para o catálogo sistemático:

1. Argila	679.861
2. Argila – Propriedade mecânica	679.861 – 026.56
3. Ciência dos materiais	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

"Efeito do empacotamento de partículas nas propriedades mecânicas e tribológicas de misturas de argila-rocha".

Michell Felipe Ordoñez Caño

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 27 de julho de 2015.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Maria-Cristina Moré Farias (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dra. Ana Maria Bastos Segadães
Universidade de Aveiro - Portugal

Dr. Jose Vitorio Emiliano
Instituto de Materiais Cerâmicos - Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dra. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Aos meus pais

A meus irmãos e minha avó

Pelo apoio, amor e confiança

“Tenha coragem de seguir o que seu coração e sua intuição dizem. Eles já sabem o que você realmente deseja. Todo resto é secundário”

–Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar esta experiência de vida, de conviver com pessoas que contribuíram no meu crescimento pessoal e profissional e de conhecer um maravilhoso país.

À secretaria do governo de Rio Grande do Sul pela bolsa de mestrado que permitiu a realização deste trabalho.

À minha orientadora Profa. Dra. María Cristina Moré Farias, pela oportunidade de vir ao Brasil, pela amizade, confiança e por ser uma excelente educadora e uma extraordinária pessoa, estarei sempre agradecido.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Robinson Duddley Cruz pela oportunidade de fazer este projeto, pelas orientações e apoio para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Instituto de Materiais Cerâmicos-IMC, por fornecer a infraestrutura e conhecimentos para realizar este projeto, ao pessoal do IMC, Arthur, Katia, Sergio e a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores do PGMAT pelas orientações durante o curso e pela motivação. Ao Prof. Dr. Márcio R. F. Soares e à Profa. Dra. Jadna Catafesta, obrigado pela motivação e amizade.

À secretaria do PGMAT Margarida Henz Borges por sua colaboração e atenção sempre.

Ao Julio e o Julio Rafael por serem como uma família me fazendo sentir como em casa apesar da distância.

Aos colegas do mestrado pelo companheirismo. Em especial Aline e Francisco obrigado pela amizade e apoio.

Ao professor Lademir Beal do laboratório de Tecnologias Ambientais da UCS, por permitir a realização dos ensaios de granulometria laser.

Ao técnico do LCMAT Israel Krindges por sua colaboração na realização dos ensaios de caracterização por MEV e EDS.

Ao Prof. Dr. Pedro Pretrovick da faculdade de farmácia da UFGRS, onde foram realizados os ensaios de empacotamento dos pós.

À minha família por sempre me brindar apoio e compreensão durante esta caminhada.

Muito Obrigado a todos!!

EFEITO DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE MISTURAS DE ARGILA-ROCHA

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo do efeito da adição de rocha de origem basáltica no empacotamento de partículas de misturas a base de argila com aplicação na indústria da cerâmica vermelha. As matérias-primas (MP's) foram coletadas da região do Vale de Caí da Serra Gaúcha e foram analisadas por FRX, DRX para determinar a sua composição química e mineralógica, bem como os seus índices de alteração intempérica CIA e CIW para complementar a classificação geoquímica. Os pós cerâmicos foram misturados obtendo-se cinco formulações cerâmicas com diferentes teores de rocha (10%, 20%, 30%, 40% e 60%) em peso. Foram determinadas por difração a laser as curvas granulométricas e analisadas as medidas descritivas para determinar estatisticamente a presença de populações de tamanhos de partículas (grossas, médias e finas). O empacotamento das partículas foi determinado por comparação das curvas granulométricas cumulativas com os modelos semi empíricos de empacotamento ótimo de Andreassen (módulo de distribuição q entre 0,33 e 0,5) e Alfred ($q = 0,37$) e, experimentalmente, por ensaios de densidade por batidas (*tapping density*) em função da densidade relativa de empacotamento. Também foi analisada a relação do empacotamento de partículas com a sua morfologia, que foi caracterizada por meio de análises de MEV e EDS. Para o estudo do efeito do empacotamento nas propriedades físicas, mecânicas e tribológicas após conformação e queima, foram fabricadas peças cerâmicas por extrusão a partir das misturas com diferentes teores de rocha e queimadas a 900°C. Para essas peças foram determinadas a densidade, porosidade, retração linear, absorção de água, microestrutura, resistência à flexão e resistência ao desgaste microabrasivo. Os resultados mostraram que em relação ao empacotamento a adição de rocha causou um aumento no módulo de distribuição do modelo de Andreassen, passando de $q \approx 0,22$, correspondente à argila, para $q \approx 0,40$, correspondente à mistura com 60%p. de rocha. O aumento do empacotamento também foi confirmado experimentalmente pelo aumento da densidade compactada. Esse aumento no empacotamento com a adição de rocha está relacionado com a maior contribuição de partículas grosseiras arenosas da rocha, com morfologias subarredondadas, subangulares e com maior solidez cujos vazios são preenchidos pelas partículas finas da argila e também da mesma rocha. Em relação às propriedades físicas, formulações com maiores teores de rocha apresentaram maior densidade a verde e menores níveis de retração linear e de absorção de água após queima. No entanto, teores de rocha acima de 40%p. aumentaram significativamente o volume de interface argila-rocha e os defeitos microestruturais, diminuindo a resistência à flexão e ao desgaste microabrasivo, recomenda-se, portanto, o uso de misturas com 20% até 30%p. de rocha.

Palavras-chave: Cerâmica vermelha, misturas rocha-argila, pós-cerâmicos, empacotamento.

PARTICLE PACKING EFFECTS ON THE MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CLAY-ROCK MIXTURES

ABSTRACT

In this work was studied the basaltic source rock addition effect of on the packing particle of clay mixtures for ceramic industry applications. The raw materials (MPs) were collected in the region of Caí Valley in the Serra Gaucha and analyzed by X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence (XRF) to determine their chemical and mineralogical composition, also the alteration index CIA and CIW were calculated to complement the geochemical classification. The ceramic powders were mixed to obtain five ceramic formulations with different rock contents 10, 20, 30, 40 and 60% by weight. The granulometric curves were determined by laser diffraction and analyzed statistically to determine the particle size population features (coarse, medium and fine). The particle packing was determined by comparison of the size distribution curves with semi-empirical models for optimal packing, Andreassen (q distribution module between 0.33 and 0.5) and Alfred ($q = 0.37$), and experimentally by tapping density test according to the relative packing density. Also was analyzed the particle packing relationship with their morphology, characterized by Scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis. To study the effect of packing on the physical, mechanical and tribological properties after forming and sintering, ceramic extruded pieces were produced from mixtures with different rock contents and sintered at 900°C, for 40%wt of rock addition. For those pieces were determined the density, porosity, linear shrinkage, water absorption, microstructure, flexural strength and micro-abrasive wear resistance. The results showed that in relation with packing the rock addition causes an increase on the Andreassen distribution module $q \approx 0,22$ corresponding to the clay, to $q \approx 0,40$ corresponding to 60%wt. of rock addition. The increase in the packing with the rock addition is related to the increase of sandy coarse rock particles, with spherical and sharp morphologies, more solid, whose voids are filled by fine particles of clay and also of rock particles. Regarding the physical properties, formulations with higher rock contents have higher green density and lower levels of linear shrinkage and water absorption after burning. However, rock content above 40%wt. significantly increased microstructural defects decreasing the flexural strength and wear micro-abrasive coefficient, suggesting the use of mixtures with 20% to 30% wt. of rock content.

Keywords: red-clay ceramics, rock additions, ceramic powders, packing

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	x
Capítulo 1 INTRODUÇÃO	11
Capítulo 2 OBJETIVOS	13
Capítulo 3 INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA	14
3.1 Indústria cerâmica vermelha no Brasil.....	14
3.2 Matérias-primas usadas na indústria da cerâmica vermelha	15
3.3 Argilas	16
3.3.1 Componentes da argila	16
3.3.2 Geologia das argilas	21
3.3.3 Argilas para cerâmica vermelha	21
3.4 Outros componentes ou aditivos	22
3.5 Formulações das massas cerâmicas	24
3.6 Processo de fabricação	25
3.6.1 Coleta das Matérias-primas	26
3.6.2 Preparação da massa.....	26
3.6.3 Conformação	28
3.6.4 Secagem.....	29
3.6.5 Queima	29
Capítulo 4 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS	31
4.1 Técnicas de análise granulométrica.....	31
4.1.1 Peneiramento	32
4.1.2 Granulometria por difração laser	35
4.2 Distribuição de tamanho de partículas	36
4.3 Escalas de classificação granulométrica	38
4.4 Medidas descritivas	38
4.5 Modelos de empacotamento de partículas	41

4.6 Empacotamento de pós	46
4.6.1 Relação entre densidade e porosidade entre partículas	47
4.6.2 Morfologia de partículas.....	51
4.6.3 Efeito da morfologia no empacotamento	56
4.6.4 Fluidez de pós.....	57
Capítulo 5 MATERIAIS E MÉTODOS	60
5.1 Identificação e caracterização das matérias-primas	61
5.1.1 Composição química	61
5.1.2 Análise geoquímica	61
5.1.3 Análise mineralógica	62
5.2 Caracterização dos materiais particulados: matérias-primas e misturas ..	62
5.2.1 Densidade das partículas	62
5.2.2 Área superficial.....	63
5.2.3 Análise granulométrica e empacotamento teórico.....	63
5.2.4 Morfologia de partículas.....	64
5.2.5 Empacotamento e fluidez	64
5.3 Preparação dos corpos de prova	66
5.3.1 Preparação da massa	66
5.3.2 Formulação e preparação das misturas	67
5.3.3 Conformação	67
5.3.4 Secagem.....	67
5.3.5 Queima	67
5.4 Determinação das propriedades físicas dos corpos de prova	68
5.4.1 Densidade a seco	68
5.4.2 Propriedades físicas após queima	68
5.5 Microestrutura dos corpos de prova após queima.....	69
5.6 Resistência à flexão.....	69
5.7 Rugosidade.....	70
5.8 Resistência ao desgaste	70
Capítulo 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
6.1 Identificação das matérias-primas	72
6.1.1 Caracterização química e geoquímica	72
6.1.2 Caracterização mineralógica.....	75
6.2 Caracterização dos particulados	79
6.2.1 Densidade real dos pós cerâmicos	79
6.2.2 Área superficial.....	80
6.2.3 Distribuição granulométrica	80

6.2.4 Medidas descritivas	83
6.2.5 Modelos teóricos de empacotamento	86
6.2.6 Morfologia de partículas.....	90
6.2.7 Empacotamento experimental	98
6.2.8 Fluidez dos pós	101
6.3 Caracterização dos corpos de prova	102
6.3.1 Propriedades físicas	102
6.3.2 Microestrutura	104
6.3.3 Desgaste Abrasivo	106
Capítulo 7 CONCLUSÕES.....	110
Capítulo 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
Capítulo 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXO A Cálculo da porosidade mínima esperada a partir da DTP da argila	123
ANEXO B1 Diagrama A-CN-K das MPs usando o índice CIA	124
ANEXO B2 Comparação entre as técnicas de medição granulométrica	124
ANEXO C Relação entre a granulometria e a plasticidade.....	125
ANEXO D Micrografias MEV-EDS	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Região do polo cerâmico do Vale do Caí. (Tomado de CODERVAC, 2010).	15
Figura 2- Representação de uma folha (a) tetraédrica e (b) octaédrica (Tomadotado de Murray, 2006).	17
Figura 3- (a) estrutura tipo 1:1 da caulinita, (b) estrutura tipo 2:1 da esmectita. (Tomado de Murray, 1999).	19
Figura 4- Seleção das massas de cerâmica vermelha de acordo com a composição granulométrica conforme diagrama de Winkler (Pradicelli e Melchiades, 1997).	24
Figura 5 - Fluxograma do processo de fabricação da cerâmica vermelha (ABC, 2002).	25
Figura 6- Estocagem da argila em pilha de homogeneização (Tomado de Silva <i>et al.</i> , 2014).	26
Figura 7 - Preparação da massa via semiúmida (Tomado de Emiliano e Loyola, 2007).	27
Figura 8- (a) Extrusora de Hélice (“Maromba”) usada para a produção de corpos cerâmicos, (b) saída do material da boquilha com o formato desejado, (c) Eixo em hélice no interior da camisa (Tomado de Slongo, Cruz e Zorzi, 2011).	28
Figura 9- Diferentes medidas de tamanhos de partículas. (Tomado de Rawle, 2002).	32
Figura 10- (a) peneiras perfuradas em suporte metálico, (b) representação da abertura de uma peneira, (c) sistema de peneiramento mecânico por agitação. (Tomado de ASTM, 2014).	35
Figura 11- Esquema de um equipamento de difração laser (a) componentes do sistema de medição (Tomado de Woodcock e Mason, 1987), (b) sistema ótico simplificado: 1- laser vermelho, 2- laser azul, 3- detetores de baixo ângulo para partículas maiores e 4- detectores laterais e posteriores (Tomado de Horiba, 2012).	36
Figura 12- Distribuição granulométrica normal representada por uma (a) curva de frequências simples e (b) curva de frequência acumulada com ordenada aritmética. Tomado de Yang, 1996.	37
Figura 13 - Medidas descritivas (calibração, assimetria e angulosidade) de uma distribuição de tamanhos de partículas, determinadas a partir das curvas de frequência simples e acumuladas. Tomado de Corrales <i>et al.</i> , 1977.	40
Figura 14 - Modelos teóricos contínuos de Andreasen e de Alfred para q igual a 0,33 e 0,50 e modelo discreto de Furnas para o empacotamento quaternário preparado experimentalmente (McGeary, 1961).	42

Figura 15 – Variações no empacotamento. Efeito da dispersão ou mistura: (a) Bem dispersado, (b) Pobremente dispersado. Tomado de Funk e Dinger, 1997.	46
Figura 16– Diagrama de empilhamento de minerais de argila: (a) capa, (b) partícula, (c) agregado e (d) aglomerado. (Tomado de Bergaya e Lagaly, 2013).	47
Figura 17– Representação esquemática da diminuição do volume dos poros entre as partículas em função do tempo de compactação. (Tomado de Mallol <i>et.al.</i> 2008).	50
Figura 18– Efeito parede entre partículas finas na superfície de uma partícula grosseira (Tomado de De Larrard, 1999).	51
Figura 19– Diferentes morfologias de partículas de illita. (Tomado de Güven, 2001).	53
Figura 20– Escala Powers de arredondamento e esfericidade. (Tomado de Powers,1953).	54
Figura 21– Diagrama de classificação de forma, baseado nos cálculos de Wadell. Onde r_{max} : raio do círculo que circunscreve a partícula, r_{min} : raio do círculo que inscreve a partícula e r_i : raio de N arestas no contorno da partícula (Tomado de Cho, dodds e Santamaria, 2006).	55
Figura 22– (a) Determinação da área convexa das partículas, (b) efeito da solidez na angulosidade. (Tomado de Mora e Kuan, 2000).	55
Figura 23– Efeito da morfologia de partícula (a) Efeito do arredondamento na densidade relativa de empacotamento e (b) Efeito da forma da partícula na porosidade. (Tomado de Oliveira <i>et. al.</i> , 2000).	56
Figura 24– Representação esquemática da medição do ângulo de repouso (Tomado de Woodcock e Mason,1987).	59
Figura 25 –Fluxograma do procedimento experimental seguido neste trabalho.	60
Figura 26– Equipamento (volumétrico de compactação) utilizado na determinação das características de empacotamento das matérias-primas e das formulações argila-rocha. Faculdade de Farmácia-UFRGS.	65
Figura 27 – Matérias primas após desintegração e homogeneização.	66
Figura 28- suporte de pedestal roscado usado para imergir o material no mercúrio (Tomado de Dal Bó <i>et al.</i> , 2002).	68
Figura 29 – Equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre, Calotest, CSM.	71
Figura 30 – Classificação da rocha 0032. Diagrama TAS (total Álcalis vs. Sílice) para rochas ígneas. (A linha descontínua separa as rochas alcalinas e subalcalinas).	73
Figura 31 – Classificação da rocha 0032 com a norma (a) segundo o procedimento da CIPW para rochas ígneas (Philpots,1989), (b) diagrama de classificação QAFP onde Q=quartzo, A= feldspato alcalino, F=feldspatoide e P= plagioclásio. Tomado de (Wernick, 2003).	74

Figura 32 – Difratoograma da argila M0021, normal (N), aquecida a 550°C (MU) e glicolada (EG). Identificação dos argilominerais.	76
Figura 33 – Difratoograma de amostra da argila M0021 (amostra total) utilizada como matéria-prima e coletada da região do Vale do rio Caí.	77
Figura 34 – Difratoograma de amostra de rocha 0032 normal (N), aquecida a 550°C (MU) e glicolada(EG).	78
Figura 35 – Difratoograma de amostra de rocha 0032 (amostra total) utilizada como matéria-prima e coletada da região do Vale do rio Caí.	79
Figura 36 – Curvas de frequência - P (%) e curvas de frequência acumuladas - CPFT (%) <i>versus</i> tamanho de partícula D (µm) e sua equivalência na escala phi ($\phi = -\log_2 D(\text{mm})$) para as MPs: (a) Argila, (b) Rocha.	81
Figura 37 – Curvas de frequência - P (%) e curvas de frequência acumuladas - CPFT (%) <i>versus</i> tamanho de partícula D (µm) e sua equivalência na escala phi ($\phi = -\log_2 D(\text{mm})$) para as misturas: (a) M002, (b) M004 e (c) M006.	82
Figura 38 – Curvas CPFT experimentais e teóricas (modelos de Andreassen e Alfred) <i>versus</i> Diâmetro (a) MPs argila e rocha e (b) misturas com 20%, 40% e 60% de rocha.	87
Figura 39 – Comparação entre a curva de frequência P(%) experimental com a curva de frequência P(%) teórica do modelo de Alfred para $q=0,37$ (máximo empacotamento) e com relação ao tamanho de partícula (D(µm) e ϕ), para as MPs (a) Argila M0021, (b) Rocha 0032.	88
Figura 40 – Comparação entre a curva de frequência P(%) experimental com a curva de frequência P(%) teórica do modelo de Alfred para $q=0,37$ (máximo empacotamento) e com relação ao tamanho de partícula (D(µm) e ϕ), para as misturas: (a) M002, (b) M004 e (c) M005.	89
Figura 41– Imagens das matérias-primas em diferentes faixas de tamanhos separadas por peneiramento úmido (estereoscópio Olympus SZ61).	90
Figura 42 – Partículas de argila em diferentes faixas de tamanho obtidas por peneiramento úmido. Imagens MEV: (a) tamanhos grosseiros em 50X, (b) tamanho grosseiros em 100X: identificando em (vermelho) partículas arredondadas de quartzo, em (verde) aglomerados de argila e em (azul) resíduo de rocha com argila na superfície. (c) tamanhos médios em 50 X e (d) tamanhos finos em 50 X.	92
Figura 43 – MEV-EDS das partículas de argila, morfologia e identificação de alguns minerais presentes (Severin, 2004). (a) aglomerado argila com presença de caulinita (7000X e 500X), (b) quartzo (200X), (c) Mica (5000X), (d) Ilita-esmectita (2000X).	94
Figura 44 – MEV-EDS das partículas de rocha, morfologia e identificação de alguns minerais presentes (Severin, 2004). (a) partículas angulares com presença de fraturas frágeis próprias de tensões na formação das rochas ígneas (Lohmar <i>et al.</i> , 2007) (600X e 1000X), (b) partícula de rocha sub arredondada com partículas finas na superfície e (c) partículas de talco em flocos (fração fina) (4000X).	95

Figura 45- Análise de partículas de uma amostra de rocha 0032(a) MEV rocha 0032 (<250 µm incluem as faixas de tamanho fina, media e parte dos grosseiros) (b) contorno das partículas usando Image J, (c) parâmetros morfológicos.	97
Figura 46 – Empacotamento de partículas em função do número de batidas n com relação à (a) Densidade aparente e (b) Fração de vazios entre partículas.	99
Figura 47 – Efeito do teor de rocha na microestrutura. Imagens MEV para: (a) M003-900°C em 100X, (b) M003-900°C em 600X, (c) M005-900°C em 100X e (d) M005-900°C em 600X.	104
Figura 48 – Módulo de resistência à flexão-MRF para misturas com diferente teor de rocha.	105
Figura 49 – Efeito do teor de rocha na superfície de fratura das amostras ensaiadas por flexão a três pontos. MEV em ampliações de 100X e 1000X para: (a) e (b) Argila M0021-900°C; (c) e (d) M002-900°C; (e) e (f) M004-900°C.	106
Figura 50 – Rugosidade das formulações em relação ao teor de rocha. (a) Rugosidade aritmética (Ra) e rugosidade pico a vale (Rz), e (b) Perfil de rugosidade.	107
Figura 51 – Coeficiente de desgaste (k) das misturas com relação ao teor de rocha (%p).	108
Figura 52 – Desgaste abrasivo. (a) Calota de desgaste M001 em 20X (após 800 voltas equivalente a 33,63 m); (b) Calota de desgaste M004 em 20X (após 800 voltas equivalente a 33,63 m); (c) Dentro da calota M004 – 100X (abrasão a dois corpos)e (d) Dentro da calota M004– 200X (Fratura de partícula de rocha).	109
Figura 53 – Diagrama A-CN-K (A:Al ₂ O ₃ , CN: CaO*+Na ₂ O e K:K ₂ O)usando o índice químico de alteração – CIA das matérias-primas. Onde o CaO* é só a fração em peso constituinte de silicatos.(Fedo, Nesbitt e Young, 1995).	124
Figura 54– Comparação entre os métodos de determinação da distribuição granulométrica por difração laser e peneiramento úmido (usando uma progressão de peneiras de√2:1) para (a) rocha 0032 e (b) Mistura 004 (Cabrera, Irigaray e Miguez, 2010)	124
Figura 55 –Diagrama de Casagrande para a argila M0021(Amado, Villafrades e Tuta, 2011).....	125
Figura 56 –Diagrama Winkler: argila M002 e das misturas: M002, M004 e M005 (Pradicelli e Melchisedes, 1997;Vieira e Emiliano, 2013).....	125
Figura 57– MEV-EDS da mistura M004-900°C	126
Figura 58 – Microestrutura da mistura M004 – 900°C. Imagem MEV 3D aumentada 500X.	127
Figura 59– Morfologia de partículas presentes na fração fina das matérias-primas. (a) rocha 0032: presença de partículas de feldspato e plagioclásio como também de talco esmectita (2000X), (b) Argila M0021: empilhamento de partículas de caulinita numa estrutura porosa (2000X), (c) Argila M0021: estrutura em colmeia de illita-esmectita (5000X).	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Classificação dos filossilicatos (Moore e Reynolds, 1997).....	18
Tabela 2– Minerais associados na argila. (Tomado de Mukherjee, 2013).....	20
Tabela 3– Técnicas de análise de tamanhos de partículas, faixas de tamanhos e tipo de diâmetros medidos. (Tomado de Funk e Dinger,1994).....	32
Tabela 4– Razão de classes de tamanhos CSR (as células sombreadas representam as peneiras em cada progressão, com os valores das aberturas em μm) (Tomado de Funk e Dinger, 1997).....	33
Tabela 5–Comparação entre abertura (μm) e o número de Mesh segundo os diferentes padrões (Tomado das normas BS 410–2(British standard); ASTM E11-09 e W.S Tyler standard(2007)).....	34
Tabela 6 – Escala de classificação granulométrica de Udden-Wenworth. (Tomado de Friedman, 1978).	38
Tabela 7 – Medidas descritivas do método gráfico, segundo o critério de Folk e Ward (1957).	41
Tabela 8– Classificação das partículas em relação à razão de aspecto. (Tomado de Xhantos e Dagli, 2005).	52
Tabela 9- Grau de arredondamento, e classificação numérica em classes.	54
Tabela 10-Classificação índices RH e IC relação com a escoabilidade (Tomado Monsur, 2014).	58
Tabela 11– Classificação da escoabilidade segundo o ângulo de repouso. (Tomado de Woodcock e Mason 1987).....	59
Tabela 12 – Formulações utilizadas neste trabalho	68
Tabela 13 – Composição química das matérias primas (% em peso).	72
Tabela 14 – Estado de alteração das matérias-primas por fenômenos de intemperismo usando os índices CIA (Nesbitt e Young, 1982) e CIW (Harnois, 1988).	73
Tabela 15 – Distâncias interplanares características de argilominerais.	75
Tabela 16 – Posições dos picos principais ($\langle 001 \rangle$) dos argilominerais para amostras em condições normais (N), aquecidas (MU) e após glicolagem (EG), usando a técnica de amostra orientada em baixos ângulos. (Neves, 1968),	75
Tabela 17 – Identificação de fases presentes na composição da argila M0021.	77
Tabela 18 – Identificação de fases presentes na composição da rocha 0032.	78
Tabela 19 – Densidade das partículas por picnometria a gás	79
Tabela 20 – Área superficial das matérias-primas com diferente tamanho máximo de partícula D_L	80
Tabela 21 – Parâmetros granulométricos e classificação das distribuições granulométricas segundo a escala Wenworth e o método de Folk e Ward....	85

Tabela 22- Porosidade mínima esperada (PME) e empacotamento teórico das materiais primas e misturas.....	90
Tabela 23 – Volume aparente em função do número de batidas n usando um volumetro de compactação para as diferentes matérias-primas e misturas....	98
Tabela 24 – Densidade aparente com relação ao número de batidas (<i>tapping density</i>) (Norma ASTM B 527 – 06).....	100
Tabela 25 – Fração de vazios entre partículas com relação ao número de batidas (<i>tapping density</i>) (Norma ASTM B 527 – 06).....	100
Tabela 26 – Densidade livre e compactada e fluidez dos diferentes materiais.	101
Tabela 27 – Ângulo de repouso dos diferentes materiais em pó (<i>ASTM C1444-00</i>).102	
Tabela 28 – Densidade a verde de misturas com diferentes adições de rocha.	103
Tabela 29 – Propriedades físicas de misturas com diferentes teores de rocha após queima a 900°C.....	103
Tabela 30-Dados da DTP da argila e volume.....	123

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de Bragg
$d(\text{Å})$	Distância interplanar em Å
D	Diâmetro de partícula
ϕ	Escala phi ($-\log_2 D(\text{mm})$)
D_L	Tamanho máximo de partícula
D_S	Tamanho mínimo de partícula
q	Módulo de distribuição
ρ_B	Densidade Livre
ρ_C	Densidade compactada
ε	Vazios ou porosidade entre partículas
N	Número de batidas para densidade compactada
ϕ	Ângulo de repouso
ρ_R	Densidade real ou de partículas
V_A	Volume aparente
ρ_{Hg}	Densidade de mercúrio
W	Peso saturado em água
D_S	Peso após secagem 110°C
V_E	Volume externo
R_L	Retração linear após queima
Aa	absorção de água
F	Carga de ruptura em flexão (kgf)
L	Separação entre apoios
b	Largura do corpo de prova
h	Altura do corpo de prova
Ra	Rugosidade aritmética
Rz	Rugosidade pico a vale
K	Coefficiente de desgaste abrasivo

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Devido ao contínuo crescimento da indústria cerâmica, os resíduos provenientes de atividades de mineração e processamento industrial de rochas vêm gerando problemas ambientais e econômicos na região da Serra Gaúcha e em outras regiões do Brasil (Grigoletti G.C., 2001; Karpinski, *et al.* 2008). Embora o Vale do Caí seja um dos maiores produtores de materiais cerâmicos e fornecedor para a indústria da construção civil no Estado de Rio Grande do Sul, a grande maioria das reservas de matérias-primas (MPs) disponíveis ainda não foram caracterizadas adequadamente, de modo a se ter os conhecimentos necessários que permitam obter produtos cerâmicos com melhor desempenho e se aproveitar os materiais coletados e os resíduos dos mesmos (Zorzi *et al.*, 2012). Assim, é importante o estudo das propriedades físicas, químicas, mecânicas e tribológicas de formulações cerâmicas à base de argila com adições de rocha provenientes de resíduos industriais, com potencial na fabricação de produtos, como pavimentos ornamentais (paredes, pisos, revestimentos) (Viera, Monteiro e Filho, 2001)

O empacotamento de partículas, que condiciona o processamento e muitas propriedades de misturas de pós (pós soltos, suspensões, pastas, prensados, sinterizados) é fortemente influenciado pela distribuição de tamanhos de partículas (DTP) (Silva, Segadães e Devezas, 2004). A DTP tem forte influência em parâmetros associados ao comportamento de sistemas particulados, como viscosidade, escoabilidade, permeabilidade, velocidade de secagem, entre outros (Barick, 2013). Além disso, a seleção de DTPs adequadas favorece a obtenção de produtos cerâmicos mais densos, com menor retração após queima, melhores propriedades mecânicas e menor incidência de defeitos, como tensões residuais e trincas e, conseqüentemente, maior a vida útil em serviço. Além da DTP, o empacotamento de partículas é influenciado pela morfologia, rugosidade e natureza química das partículas. Assim, uma correta seleção de tamanhos de partícula ou empacotamento, deve gerar uma condição em que as partículas menores preenchem os interstícios das maiores, gerando distribuições contínuas polimodais. Assim, a contribuição de partículas de diferentes tamanhos (modas) favorece a redução da porosidade e maior densidade do cerâmico (Mcgeary, 1961; Olivera *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2012).

Existem muitos trabalhos sobre empacotamento de partículas a partir de modelos teóricos e medições experimentais. Distribuições de tamanhos de partículas com empacotamento otimizado, segundo os modelos de Andreassen e Alfred foram construídos com sucesso na obtenção de peças cerâmicas com maiores densidades de empacotamento, em materiais como alumina, cimento, concretos, porcelanas, entre outros (Ortega *et al.*, 2000; De Castro, Liborio e Pandonfelli, 2010; Conceição, 2011). Porém, até o presente momento, tem-se encontrado poucos estudos sobre o empacotamento, teórico ou experimental em materiais particulados à base de argila. Os materiais usados na indústria da cerâmica vermelha, como a argila, têm heterogeneidade nas populações de tamanhos (polimodais), como também na composição química e mineralógica das partículas constituintes, produto de processos de intemperismo e de transporte pela sua origem sedimentar. A argila pode conter partículas finas de argilominerais, como caulinita, e minerais como quartzo e hematita, que dá coloração avermelhada à argila. Por ser um material constituído por diferentes minerais, possui partículas de tamanhos e morfologias diferentes, dificultando assim, a análise do empacotamento de partículas.

Os estudos dos materiais particulados à base de argila têm-se encontrado principalmente no efeito da distribuição granulométrica na plasticidade e na trabalhabilidade durante o processamento das massas cerâmicas. Populações de tamanhos de partículas finas contêm argilominerais que favorecem a plasticidade das massas cerâmicas. Silte ou argila arenosa frequente em tamanhos médios de partícula reduzem a plasticidade. Já as partículas maiores reduzem ainda mais a plasticidade e são consideradas como matérias desplastificantes. Diagramas de classificação, como o diagrama Winkler permitem relacionar a distribuição granulométrica com a aplicabilidade de produtos cerâmicos em função da plasticidade (Pradicelli e Melchiades, 1997; Pérez *et al.* 2010). O efeito da adição de material desplastificante é muito importante para obtenção de massas cerâmicas com melhores propriedades. Matérias como quartzo, vidros vulcânicos, rochas sedimentárias, chamote, resíduos industriais, entre outros, são adicionadas com o intuito de reduzir a contração após queima e a absorção de água, assim como aumentar a densificação pela presença de fundentes (Viera, de Souza e Monteiro, 2004; De Araujo, 2008; Manhães, Moreira e Holanda, 2009; Vieira e Emiliano, 2013). No entanto, existe uma carência no entendimento do efeito do teor de aditivo desplastificante no empacotamento.

Neste contexto, na procura do aproveitamento de resíduos, e visto que ainda são escassos os estudos no Brasil e no exterior que relacionam o empacotamento de partículas com as propriedades finais dos produtos de cerâmica vermelha, este trabalho está focado na análise da DTP de MPs e do empacotamento de misturas de argila e rocha basáltica, coletadas na região do Vale do Caí. Nesta abordagem, foram avaliadas as distribuições de tamanhos de partículas, relacionando a presença de diferentes populações de tamanhos (grosseiras, médias e finas) com a morfologia das partículas e com a composição química e mineralógica das matérias-primas. Foi determinado o empacotamento teórico e experimental que juntamente com as características de DTP, morfológicas, químicas e mineralógicas dos pós cerâmicos, foi correlacionado com as propriedades físicas, mecânicas e tribológicas dos corpos cerâmicos.

Capítulo 2

OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a viabilidade de adição de rocha basáltica na produção de formulações cerâmicas com maior empacotamento de partículas, com os seguintes objetivos específicos:

- Estudar as características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas das MPs.
- Analisar as relações entre distribuição granulométrica, morfologia e empacotamento de partículas das MPs.
- Determinar o empacotamento das MPs e formulações usando os modelos teóricos de Alfred e Andreassen e a densidade de empacotamento experimental.
- Avaliar as relações do empacotamento de partículas das formulações com as propriedades microestruturais, físicas, mecânicas e tribológicas dos corpos cerâmicos consolidados.

Capítulo 3

INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA

3.1 Indústria cerâmica vermelha no Brasil

De acordo com Bustamante e Bressiani (2009), a indústria cerâmica é de muita importância na economia do Brasil, tendo uma participação no PIB (produto interno bruto) da ordem de 1%, sendo que 40 % desta participação é representada pelo segmento da cerâmica vermelha. Segundo a Associação Brasileira de cerâmica (ABC, 2004) o setor da cerâmica vermelha no Brasil conta com aproximadamente 7000 estabelecimentos fabris, concentrados principalmente nas regiões do sudeste e sul, faturando R\$ 4,2 bilhões anuais. O crescimento dessa indústria é devido à grande disponibilidade de matérias-primas para a fabricação dos produtos cerâmicos. No entanto, o aproveitamento desses recursos, ainda é limitado. Muitas das olarias produzem peças de um modo artesanal, sendo necessária a modernização e a geração de centros de tecnologias que permitam a adequada caracterização das matérias-primas, visando à obtenção de produtos de qualidade, e aumento da produtividade do setor cerâmico (Gesicki, Boggiani e Salvetti, 2002).

O polo cerâmico do Vale do Rio Caí localizado na Serra Gaúcha é o maior centro produtor de materiais cerâmicos para aplicações na indústria da construção civil do Estado do Rio Grande do Sul (Figura 1). A indústria local corresponde a indústrias cerâmicas de pequeno a médio porte. Portanto, a grande maioria das reservas de matéria-prima da região, ainda não foi caracterizada, sendo necessária uma correta exploração, estocagem e caracterização dos materiais nas jazidas para o desenvolvimento de melhores produtos (Zorzi *et al.*,2009).

As matérias-primas disponíveis na região do Vale do Caí consistem de minérios de areia, granito, arenito e basalto (CODERVAC, 2010). As argilas disponíveis para produção de cerâmica vermelha são produto do intemperismo das rochas da serra geral, sendo classificadas a partir do local da coleta em argilas primárias ou de morro ou em argilas secundárias de depósitos sedimentários no leito do rio Caí. Essas argilas apresentam elevada plasticidade, um teor de umidade natural de 20%, e menor presença de seixos e torrões duros permitindo uma fácil desagregação manual e homogeneização em laminadores. Centros tecnológicos como o instituto de Materiais Cerâmicos-IMC localizado no município de Bom Princípio procuram o beneficiamento desses recursos naturais e apoio à indústria da região.

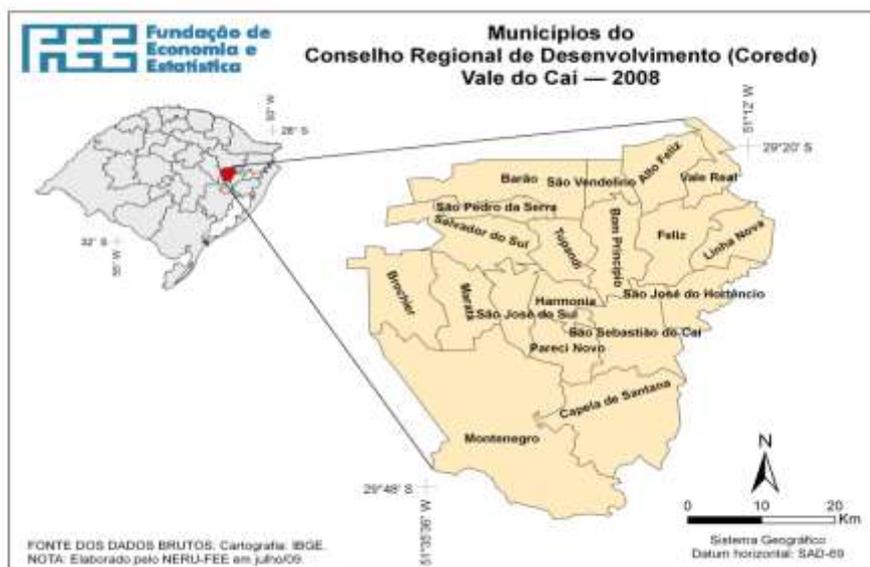


Figura 1- Região do polo cerâmico do Vale do Caí. (Tomado de CODERVAC, 2010).

3.2 Matérias-primas usadas na indústria da cerâmica vermelha

A indústria da cerâmica vermelha usa a argila como principal matéria-prima para a produção de diferentes produtos como telhas, tubos, tijolos maciços, blocos estruturais de vedação, etc. As massas cerâmicas são fabricadas usando uma mistura da argila, que confere a plasticidade e a resistência mecânica a verde, e de outros componentes, visando à obtenção de melhores propriedades como plasticidade, sinterabilidade, resistência mecânica, etc. Desta forma, procura-se uma massa cerâmica com a composição requerida para a obtenção de propriedades tecnológicas como:

- (i) Plasticidade: necessária para etapa de conformação.
- (ii) Fusibilidade: conferida pelas fases fundentes presentes na argila e aditivos, que favorecem a densificação ou diminuição da porosidade.
- (iii) Eficiência na secagem: por facilitar o dificultar a migração da água na superfície e evaporação evitando trincas e dando rapidez ao processo.
- (iv) Resistência mecânica a verde e após queima: obtenção de matérias com maior densidade e menor porosidade
- (v) Coloração das peças: controle dos corantes naturais (óxidos de ferro, óxido de cálcio) visando na obtenção das possíveis cores das peças cerâmicas.

3.3 Argilas

As argilas são matérias-primas muito importantes no setor industrial com aplicações em geologia, agricultura, engenharia, construção civil, estética, entre outras. De acordo com Grim (1962), a argila é um material natural, terroso, de grão fino, e que adquire plasticidade quando entra em contato com água. O termo argila pode ser usado como uma classificação de rocha, como também de fração de tamanho de partícula. Como rocha não apresenta um significado único, devido a que pode se encontrar em depósitos sedimentários, em produtos de intemperismo e em produtos alterados hidrotermicamente. Em relação à definição de tamanho, o termo argila é associado a partículas com tamanhos menores de 4 μm , segundo a escala estabelecida por Wentworth (1922), usada em áreas como engenharia e sedimentologia. Para geólogos e cientistas do solo, são partículas com tamanhos inferiores a 2 μm .

3.3.1 Componentes da argila

Segundo a classificação usada por Mukherjee (2013), as argilas podem ser classificadas nos seguintes grupos:

- (a) *Argilominerais*: contribuem para a plasticidade na argila e são endurecidos após secagem ou queima. Os mais comumente encontrados nas argilas são caulinita, illita e esmectita.
- (b) *Minerais associados*: não oferecem plasticidade à argila e não endurecem pelo efeito da secagem ou queima. Alguns exemplos são óxidos, carbonatos e silicatos como quartzo e feldspato.
- (c) *Fases associadas*: são componentes não minerais, como substâncias amorfas e substâncias orgânicas. Alguns exemplos são silicatos amorfos ou húmus como um constituinte orgânico do solo.

A seguir serão detalhados todos os componentes, em termos de sua composição química e arranjo atômico.

(a) Argilominerais

Os materiais de argila, por sua vez, estão compostos de um grupo de partículas cristalinas extremamente pequenas de um ou mais grupos de minerais que são conhecidos como

argilominerais. Segundo a JNCs (Joint Nomenclature Committee), os argilominerais são “(...) minerais filossilicatos e minerais que fornecem a plasticidade à argila e que endurecem após secagem ou queima” (Bergaya e Lagaly, 2006).

Os cristais de argilominerais consistem de silício, alumínio ou magnésio e de oxigênio ou hidroxila (OH), com presença de outros cátions dependendo do tipo de mineral. São organizados em estruturas bidimensionais ou folhas (filossilicatos) de dois tipos (Murray, 2006): folhas tetraédricas e octaédricas (Figura 1).

As folhas tetraédricas apresentam uma fórmula geral da forma T_2O_5 (T= cátion tetraédrico, principalmente Si, com variação do conteúdo de Al ou Fe^{+3}). O átomo de silício é equidistante a quatro oxigênios ou de possíveis hidroxilas formando um tetraedro com o silício no centro. Estes tetraedros formam uma rede hexagonal repetida indefinidamente em duas direções formando a folha de sílica tetragonal (Figura 2a).

As folhas octaédricas são compostas de oxigênios e hidroxilas localizadas nos vértices dos octaedros com cátions de tamanho médio como alumínio, ferro e magnésio no centro, seguindo a coordenação octaédrica. Quando a valência do cátion presente na folha octaédrica é de três como no caso do Al^{+3} ou Fe^{+3} , o mineral é chamado dioctaédrico. Quando está presente o Mg^{+2} ou Fe^{+2} com valência de dois, é denominado trioctaédrico (Figura 2b).

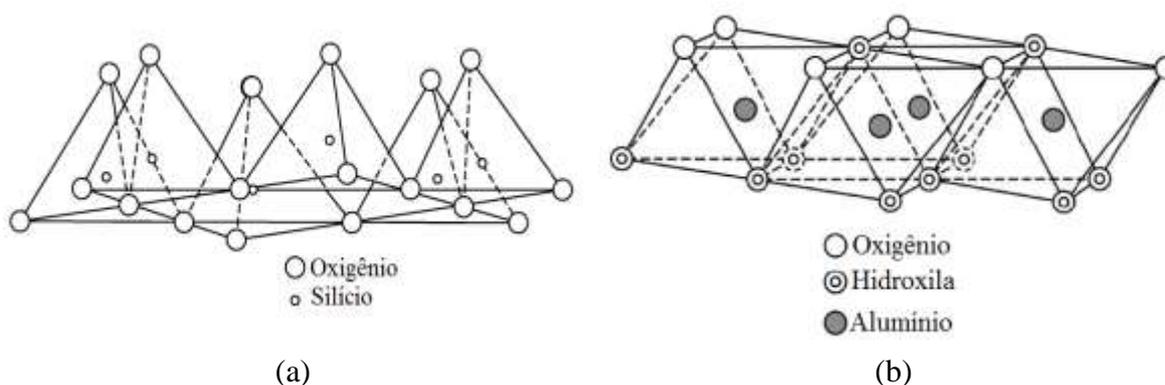


Figura 2– Representação de uma folha (a) tetraédrica e (b) octaédrica (Tomado de Murray, 2006).

As folhas tetraédricas e octaédricas são ligadas por oxigênios como também por hidroxilas formando camadas. Podem formar dois tipos de camadas: camadas 1:1 ou T.O., que consiste em um empilhamento de uma folha tetraédrica e uma octaédrica, ou em

camadas 2:1 ou T.O.T. consistem em um empilhamento de duas folhas tetraédricas externas e uma folha octaédrica entre elas.

O espaço entre sucessivas camadas do tipo 1:1 representa uma intercamada. Se as camadas são eletricamente neutras, as intercamadas não contém elementos químicos importantes, mas quando as camadas apresentam excesso de carga negativa há presença de cátions (alcalinos: K^{+1} , Na^{+1} , ou alcalino-terrosos: Mg^{+2} , Ca^{+2}), cátions hidratados ou hidróxidos octaédricos. A classificação dos diferentes filossilicatos em relação ao tipo de camadas é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1– Classificação dos filossilicatos (Moore e Reynolds, 1997).

Tipo de camada	Grupo (x= carga por fórmula unitária)	Subgrupo	Exemplos de espécies
1:1	caulinita-serpentina (x~0)	caulinita serpentina	caulinita, dickita, halloysita, lizardita, amesita, berthierina
2:1	pirofilita-talco (x~0)	pirofilita talco	pirofilita talco
	esmectita (x~0,2-0,6)	esmectita dioctaédrica esmectita trioctaédrica	montmorillonita, beidelita, saponita, hectorita, sauconita
	vermiculita (x~0,6-0,9)	vermiculita dioctaédrica vermiculita trioctaédrica	vermiculita dioctaédrica vermiculita trioctaédrica
	ilita (x~0,6-0,9)	ilita dioctaédrica ilita trioctaédrica	ilita, glauconita
	mica (x~1) 50% cátions monovalentes	mica dioctaédrica mica trioctaédrica	moscovita, paragonita, flogopita, biotita, lepidolita
	mica quebradiça (x~2) >50% cátions bivalentes	mica quebradiça dioctaédrica mica quebradiça trioctaédrica	margarita, clintonita, anandita
	clorita (x variável)	clorita dioctaédrica clorita trioctaédrica	donbasita, cookeita, sudoita, clinocloro, chamosita, nimita
	sepiolita-paligorskita (x variável)	sepiolita paligorskita	sepiolita, loughlinita, paligorskita

O mineral mais representativo dos argilominerais é a caulinita, que é componente principal de muitas argilas usadas na indústria da cerâmica vermelha. A estrutura da caulinita da forma 1:1 está composta, por uma folha de tetraedros de sílica e uma folha dioctaédrica de alumina (Figura 3a). Esta estrutura tem baixa substituição dos átomos constituintes por outros elementos, mas pode existir alguma substituição do átomo com coordenação dioctaédrica, de Fe por Al, e uma possível substituição de Al por Si, na estrutura tetraédrica (Bergaya e Lagaly, 2006). Devido a essa baixa substituição, a carga das camadas de caulinita é mínima, pois tem uma baixa capacidade de troca iônica (Grim,

1962). A caulinita é formada por partículas lamelares e apresenta baixa absorção de água e área superficial comparado com argilominerais como a esmectita.

A esmectita apresenta uma estrutura de três folhas tipo 2:1, composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma octaédrica entre essas duas (Figura 3b). Essa estrutura possui considerável substituição na folha octaédrica, comumente de Fe e Mg por Al, produzindo uma deficiência de carga. Também pode-se apresentar substituição de Al por Si na folha tetraédrica. Essa deficiência de carga positiva é balanceada por cátions absorvidos nas intercamadas e ao redor das bordas das camadas, devido à sua maior capacidade de troca iônica. Quando o cátion predominante é Na, o mineral é conhecido como Na-montmorillonita; se o cátion predominante é Ca, o mineral é conhecido como Ca-montmorillonita (Murray, 1999). Esses cátions presentes nas intercamadas são hidratados, tendo para Na-montmorillonita uma camada de água e para Ca-montmorillonita duas camadas. As esmectitas são formadas por partículas muito pequenas com elevada área superficial e com morfologias de flocos.

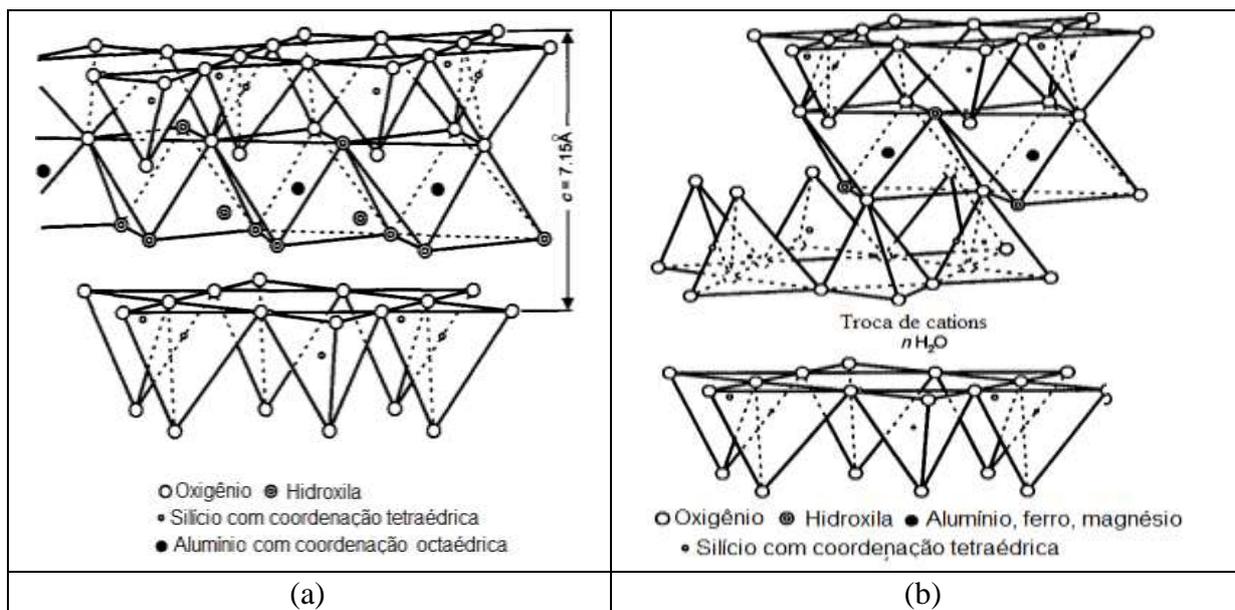


Figura 3– (a) estrutura tipo 1:1 da caulinita, (b) estrutura tipo 2:1 da esmectita. (Tomado de Murray, 1999).

(b) Minerais Associados

Materiais como óxidos e hidróxidos são resistentes a condições de intemperismo químico, mas podem ser pulverizados por processos geológicos em tamanhos de grão fino e estar presentes como minerais associados na argila. Esses minerais são não plásticos e reduzem

a plasticidade da argila. Alguns minerais como os óxidos e hidróxidos de ferro são os responsáveis pela cor vermelha ou marrom-avermelhada que se mantém após queima da argila. Em argilas usadas para cerâmica vermelha o teor de óxido pode ser superior a 4% em peso (Facincani, 1992). A alumina fornece a refratariedade na argila necessária na queima (Pérez *et al.*, 2010). Na argila também são encontrados outros minerais do grupo dos silicatos, além dos argilominerais, como minerais associados. Dentro desse grupo, minerais como talco e moscovita fazem parte do grupo dos filossilicatos (tetraedros de sílica com disposição em folhas), e podem contribuir na plasticidade na argila. Minerais como quartzo e feldspato pertencem ao grupo dos tectossilicatos (tetraedros de sílica com arranjo tridimensional) e diminuem a absorção de água e a retração da argila durante a secagem ou queima. Além disso, os feldspatos podem agir como fundentes, aumentando o volume de fase líquida que preenche os vazios e que contribui para a densificação de corpos cerâmicos à base de argila, embora precisem de temperaturas superiores a 1180°C para a formação dessa fase líquida (Perez, 2008).

Outro grupo de minerais não silicatos presentes na argila são os carbonatos, que podem estar presentes como calcita (CaCO_3), dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ou magnesita $\text{Mg}(\text{CO}_3)$. A calcita em pequenas quantidades age como fundente e ajuda na redução de defeitos após secagem. A presença dos óxidos de CaO e MgO nos carbonatos na argila contribui para uma maior perda ao fogo como também para uma coloração mais clara dos corpos após queima (Kreimeyer, 1987). Na Tabela 2 são apresentados os diferentes minerais associados na argila.

Tabela 2– Minerais associados na argila. (Tomado de Mukherjee, 2013).

Tipo de Mineral		Exemplos
Óxidos e hidróxidos		Hematita: Fe_2O_3 , Goethita: $\text{FeO}(\text{OH})$ Lepidocrocita: $\text{FeO}(\text{OH})$, Limonita: $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Coríndon: Al_2O_3 , Gibbsita: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Boemita: $\text{AlO}(\text{OH})$, Diásporo: $\text{AlO}(\text{OH})$
Silicatos	Classe dos filossilicatos (Armação de tetraedros em folhas)	Talco: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Pirofilita: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Minerais do grupo clorita Moscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
	Classe dos tectossilicatos (Armação de tetraedros tridimensional)	Quartzo: SiO_2 Minerais do grupo dos feldspatos
Carbonatos		Calcita: CaCO_3 , Dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Magnesita: $\text{Mg}(\text{CO}_3)$

(c) Fases associadas

De acordo com Guggenheim (1995), correspondem a minerais amorfos presentes na argila e podem ser classificados como inorgânicos e orgânicos. As inorgânicas são compostas por silicatos como alofano e imogolita cuja cristalinidade não pode ser detectada por difração de raios X. As orgânicas são constituídas por turfa, húmus ou outros constituintes orgânicos no solo. A presença de matéria orgânica na argila pode lhe conferir certa plasticidade, mas um teor significativamente elevado pode gerar o defeito de coração negro em corpos cerâmicos após queima (Muller *et al.*, 1990).

3.3.2 Geologia das argilas

Existem argilas de diferente natureza nas jazidas de diferentes partes do mundo. Não existem duas jazidas que tenham exatamente a mesma argila, como também diferentes amostras de argila tomadas na mesma jazida podem apresentar diferenças (Parmelee, 1946). As argilas são formadas por alteração durante processos de envelhecimento e intemperismo de rochas que contêm minerais como feldspato, mica e quartzo. Sendo os produtos desses processos de intemperismos transportados distâncias consideráveis por efeito da água de chuva, rios, vento etc. Fenômenos de separação, mistura e contaminação com outros minerais e matéria orgânica mudam as características originais da argila, diferenciando da rocha original. Essas argilas são conhecidas como sedimentares ou secundárias. Se os produtos desses processos não são transportados para longe da rocha-mãe, esses depósitos de argila são conhecidos como primários ou argilas residuais (Clews, 1969; Lee, 1961).

3.3.3 Argilas para cerâmica vermelha

As argilas utilizadas convencionalmente para fabricação de produtos cerâmicos correspondem a argilas comuns (“*common clays*”), que se caracterizam pela sua granulometria fina pela presença de argilominerais como caulinita e outros minerais que lhe conferem propriedades como, plasticidade, trabalhabilidade, resistência a verde e após queima, necessárias para a obtenção de produtos cerâmicos com aplicação estrutural (Santos, 1992). São queimadas a temperaturas entre 800-1250°C e apresentam coloração avermelhada pela presença de óxidos de ferro na forma de hematita. As massas cerâmicas normalmente usadas para fabricação de cerâmica vermelha consistem de misturas de dois ou mais tipos de argilas, classificadas em plásticas (“*argilas gordas*”) e pouco plásticas (“*argilas magras*”) (Motta, Zanardo e Junio, 2001). A combinação dessas argilas confere o

grau de plasticidade necessária para a conformação, visto que uma massa composta só de argila plástica apresenta problemas, devido a sua maior retenção intersticial de água e retração após secagem, aumentando a presença de defeitos como trincas e deformações (Vieira, Fentosa e Montero, 2003). Segundo Soares *et al* (2014) a mistura de duas ou mais argilas geralmente é necessária para adequada fabricação de produtos cerâmicos, devido a sua granulometria e propriedades físico-químicas.

3.4 Outros componentes ou aditivos

A massa cerâmica geralmente é uma mistura de argilas com materiais aditivos para a obtenção das propriedades requeridas para o processamento cerâmico. A argila fornece as propriedades plásticas e normalmente é a base do corpo cerâmico. A adição de aditivos tem-se difundido devido ao desenvolvimento de processos cerâmicos mais industrializados. Os aditivos podem ser incorporados nas diversas etapas do processamento, auxiliando desde os processos de preparação das massas até as etapas posteriores como a queima. A adição de aditivos é importante do ponto de vista ambiental porque permite o aproveitamento de diferentes materiais encontrados em resíduos industriais (Macedo *et al.*, 2008).

Os aditivos podem ser classificados de acordo com a sua funcionalidade em diferentes tipos:

- (a) Defloculantes: diminuem a viscosidade e aumentam as propriedades de fluxo das partículas. Dentre os defloculantes mais comuns, estão silicato de sódio, tripolifosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio (Reed, 1995).
- (b) Floculantes ou ligantes: são compostos poliméricos que aumentam a viscosidade molhando a partículas e formando pontes entre elas. Alguns ligantes usados são $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PVA ou argilominerais como montmorrillonita devido a sua elevada área superficial com tendência a aglomerar naturalmente.
- (c) Plastificantes: são usados para aumentar a plasticidade da massa cerâmica, necessária para obter a fluidez necessária para a conformação. Os aditivos mais comumente usados são argilas de elevada plasticidade ou argilas gordas, sendo pouco usados aditivos químicos. O teor de argilas gordas pode variar entre 5-30%, mas pode atingir 50% da massa (Macedo *et al.*, 2008).
- (d) Desplastificantes ou emagrecedores: são os aditivos mais comumente usados no processamento de massas cerâmicas. São usados para reduzir a plasticidade, a retração linear e a absorção de água das massas cerâmicas. Os mais comuns são

areias quartzosas, areias feldspáticas, e rochas carbonatadas moídas como basalto ou granito.

- (e) Fundentes: são adicionados para o melhoramento da sinterabilidade da massa cerâmica durante o processo de queima. Os fundentes introduzem álcalis às massas cerâmicas que contribuem com aumento do volume de fase líquida. Possuem a capacidade de dissolução de grãos de minerais refratários como o quartzo (Perez, 2008). Os fundentes mais comuns são os feldspatos que podem ser encontrados como constituintes primários de muitas rochas como basalto e granito, entre outras.

Visando o uso de novos materiais para a otimização das propriedades dos produtos cerâmicos têm sido estudados muitos materiais de origem geológica ou subprodutos residuais de atividades industriais, principalmente para melhorar a sinterabilidade e reduzir a plasticidade da massa cerâmica. Nandi *et al.* (1997) adicionaram resíduos de vidros de lâmpadas fluorescentes à massa e obtiveram produtos com menor retração linear e absorção de água com adequada resistência à flexão. Filho (1997) estudou o efeito da adição de chamote em argilas caulinito-iliticas para aplicações em cerâmica vermelha. Obteve corpos de melhor trabalhabilidade, menor retração e tempo de secagem com a maior adição de chamote, porém as peças apresentaram maior porosidade e redução na resistência à flexão. Candido *et al.* (2013) determinaram o efeito da adição da rocha sedimentar, argilito, em adoquim fabricado de argila caulinítica. Os resultados mostraram que o argilito contribuiu para o aumento do teor de óxidos fundentes, que tiveram efeito importante na melhoria das propriedades após queima. Os corpos de prova apresentaram maior densidade a verde e redução na retração linear e absorção de água com a adição de rocha. Souza *et al.* (2013) analisaram a influência da adição de rocha sedimentar na sinterabilidade da argila e concluíram que a temperaturas acima de 1000°C a adição da rocha contribui positivamente para a diminuição da retração linear, absorção de água e porosidade aparente, porém diminui a resistência à flexão. Os autores relacionam a diminuição da resistência à flexão com as tensões geradas durante o resfriamento causadas pela inversão da fase do quartzo, e pelas diferenças em retração térmica das fases cristalinas nas fases vítreas, causando a formação de trincas. Floss e Thome (2006) analisaram o comportamento de argila com adição de resíduo do corte e polimento de rocha basáltica e concluíram que teores máximos de 50%p, para blocos maciços, e de 25%, para blocos de vedação, levaram a uma redução na absorção de água e na retração linear, em temperatura de queima de 900°C.

3.5 Formulações das massas cerâmicas

O diagrama Winker é uma ferramenta importante para a seleção das matérias-primas usadas na massa cerâmica (Figura 4). Consiste num diagrama ternário que mostra a aplicabilidade da massa cerâmica em função da sua plasticidade, a partir de formulações com diferentes proporções de argila plástica, argila arenosa ou de média plasticidade e de material não plástico ou desplastificante. Cada matéria-prima é classificada em relação à granulometria, sendo a argila plástica constituída de partículas finas (diâmetro $< 2 \mu\text{m}$), a argila arenosa de partículas com tamanhos médios (diâmetro entre $2\text{-}20 \mu\text{m}$) e de um material desplastificante de partículas grosseiras como a areia ou outros minerais (diâmetro $> 20 \mu\text{m}$). Observa-se, na Figura 4, que misturas fabricadas com maior teor de argila plástica podem ser usadas para fabricação de produtos que precisam maior qualidade ou acabamento, como os pavimentos cerâmicos. Materiais como tijolos, que precisam de propriedades como rugosidade e permeabilidade, admitem maior teor de material desplastificante.

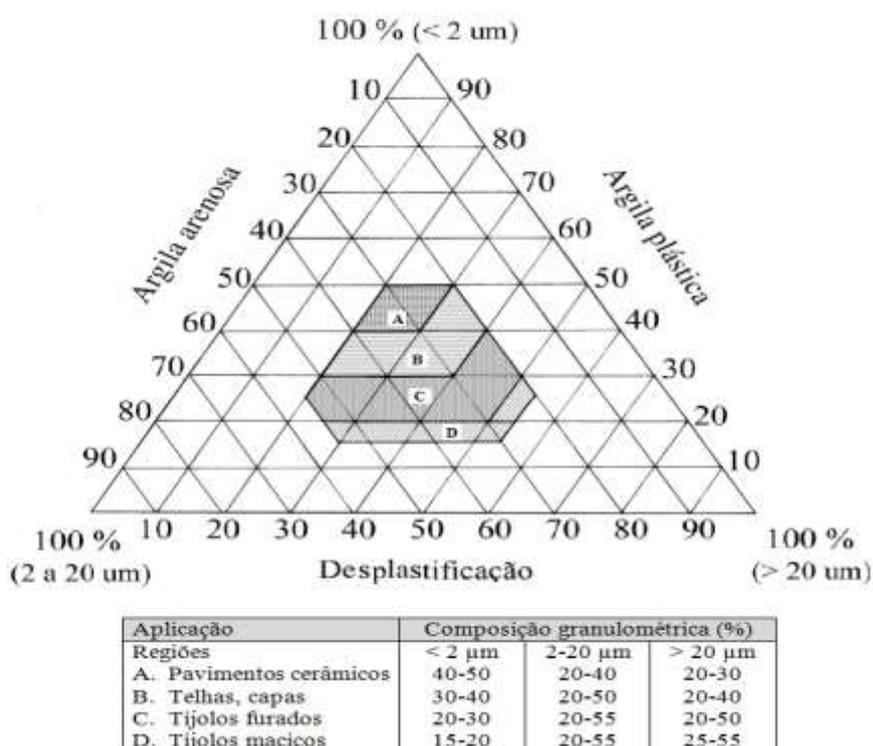


Figura 4– Seleção das massas de cerâmica vermelha de acordo com a composição granulométrica conforme diagrama de Winkler (Pradicelli e Melchiades, 1997).

Segundo Prado (2011), as argilas normalmente usadas na indústria de cerâmica vermelha possuem grandes teores de silte e areia e uma fração menor de argila plástica.

No entanto, a quantidade deve ser suficiente para obter-se a plasticidade necessária para a conformação dos corpos cerâmicos.

3.6 Processo de fabricação

No fluxograma da Figura 5 é apresentado o procedimento para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha. As etapas do processo abrangem coleta das matérias-primas (argilas, aditivos, etc.), preparação da massa (desintegração, homogeneização, laminação), conformação (extrusão, prensagem, etc.), secagem, queima e avaliação do produto final. Os produtos devem atender os requisitos da indústria cerâmica segundo a sua aplicação, de acordo com as especificações da norma ABNT NBR 15270-05 para blocos de vedação e estruturais, e da norma ABNT NBR 15310-05 para telhas cerâmicas.

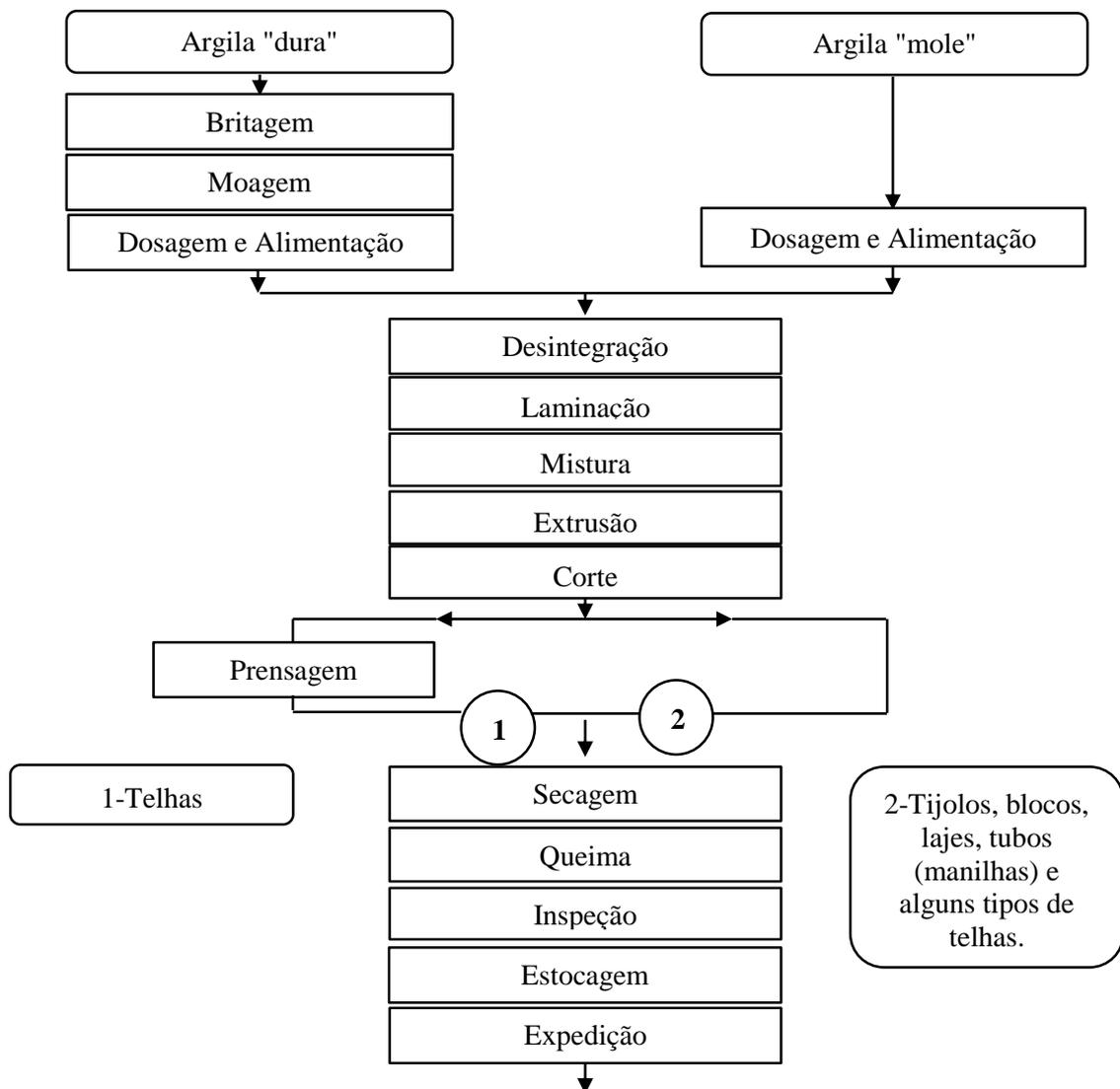


Figura 5 – Fluxograma do processo de fabricação da cerâmica vermelha (ABC, 2002).

3.6.1 Coleta das Matérias-primas

Geralmente, a extração das argilas é realizada a céu aberto por meio da remoção de camadas de solo superficiais (capa de solo vegetal), até atingir a camada de argila. Após a extração a argila pode ser armazenada em estoques, arrumados em camadas horizontais de espessura inferior a um metro com o intuito de que cada camada apresente maior homogeneidade, conservando as características da jazida da qual foi extraída, como composição, plasticidade e consistência. A construção de estoques em pilhas de homogeneização é importante uma vez que durante a estocagem a céu aberto a chuva ajuda a desagregar grandes torrões e a envelhecer a argila, aumentando a plasticidade e lixiviando sais solúveis presentes na argila (Figura 6). Porém, é recomendado que o terreno onde foram armazenadas as argilas apresente inclinação para evitar que a água fique retida no estoque.

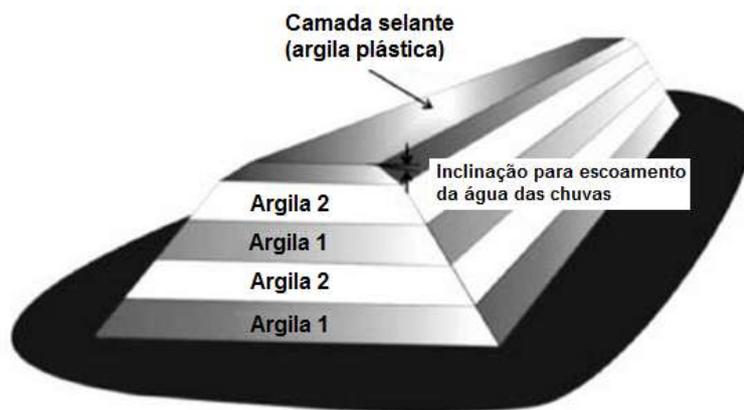


Figura 6–Estocagem da argila em pilha de homogeneização (Tomado de Silva *et al.*, 2014).

3.6.2 Preparação da massa

A etapa de preparação de massa é uma parte fundamental no processamento cerâmico que influencia as propriedades e qualidade final do produto (Motta, Zanardo e Junior, 2001). A matéria-prima tomada do estoque é espalhada em caixões de dosagem. Como recebida a argila apresenta um conteúdo grande de impurezas como areia e de material orgânico, além da presença de torrões formados pela aglomeração e endurecimento da argila. Por essa razão a matéria-prima deve ser desintegrada e peneirada para estabelecer um tamanho máximo de aglomerado. Quanto mais preparada for a massa maior será a sua trabalhabilidade e a produtividade durante a conformação, o que favorece a redução do consumo energético dos equipamentos. Uma preparação deficiente aumenta a

presença de defeitos como trincas, deformações, problemas durante a extrusão como baixa trabalhabilidade, variação no corte após conformação e defeitos nas peças após queima (Emiliano e Loyola, 2007). Os procedimentos envolvidos na preparação da massa via semiúmida incluem desintegração, laminação, homogeneização e mistura (Ver Figura 5 e Figura 7):

Na desintegração, as argilas vêm do estoque em torrões que precisam ser desintegrados, pois são aglomerados de argilas endurecidos com areia e outras impurezas, que dificultam o processamento. A desintegração pode ser realizada por moagem, no caso de matérias duras como as rochas. As argilas podem ser desintegradas manualmente ou num desintegrador de lâminas.

Com o intuito de definir um tamanho de partícula máximo e reduzir, mais ainda a presença de torrões na argila, o material é submetido a operações sucessivas em um laminador, que consiste de dois cilindros com uma abertura determinada, normalmente em torno a 1 mm. Para garantir a homogeneidade das matérias-primas, o material é quarteado e peneirado para definir o tamanho de partícula final das misturas.

Uma vez homogeneizadas as matérias-primas e definidas as formulações, tendo em conta parâmetros como a granulometria e plasticidade de cada material, as matérias-primas são misturadas contendo diferentes frações em peso ou em volume. A massa é umidificada acima do limite de plasticidade (geralmente acima de 20%) e misturada manualmente ou usando um misturador.

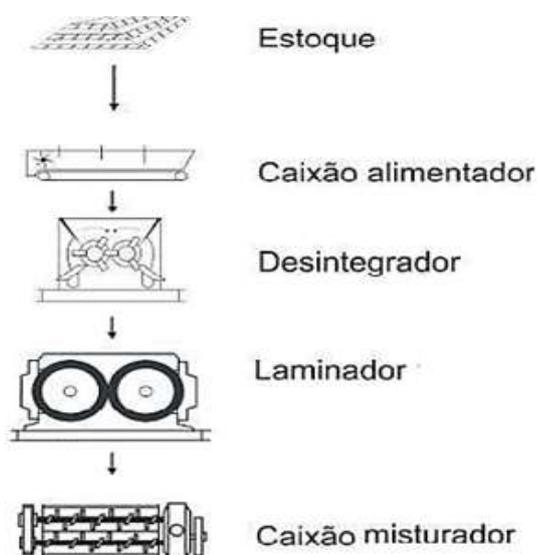


Figura 7 - Preparação da massa via semiúmida (Tomado de Emiliano e Loyola, 2007).

3.6.3 Conformação

Segundo a definição dada por Ribeiro, Ferreira e Labrincha (2014), a extrusão consiste num processo de conformação plástica, que se limita à fabricação de produtos de seção constante, de muita aplicação na indústria da cerâmica vermelha. O seu princípio consiste na compactação de um material plástico que passa através de um molde (boquilha), que determina a área e formato da seção transversal do produto. A qualidade dos produtos de extrusão é afetada pelas propriedades da massa cerâmica como composição, preparação e plasticidade e pelos parâmetros de extrusão, como tipo de extrusora, moldes, boquilhas, qualidade do vácuo, etc. Na extrusora ou maromba, o material sofre processos de desagregação, homogeneização e compactação, que permitem a obtenção da forma desejada. Os componentes principais da extrusora são: alimentador-misturador, calçadores, camisa acanalada, corta barras, eixo em hélice, grelha do sistema de vácuo, molde e boquilha (Figura 8).

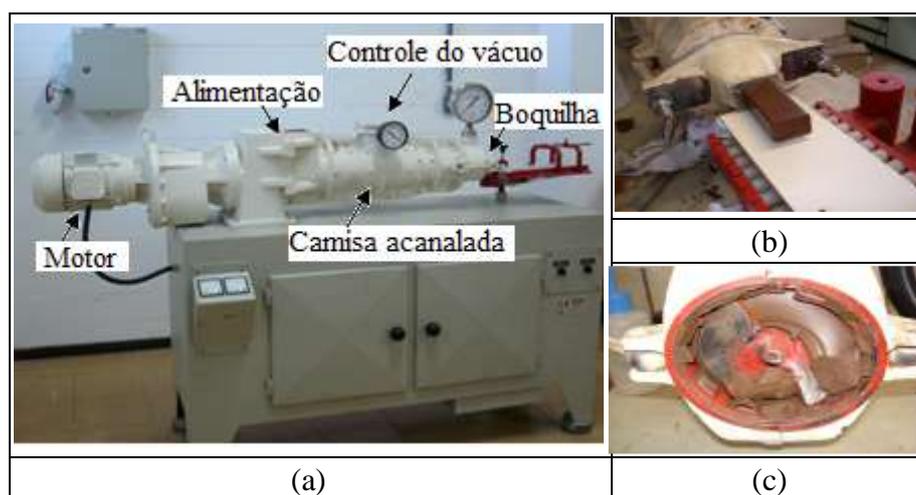


Figura 8- (a) Extrusora de Hélice (“Maromba”) usada para a produção de corpos cerâmicos, (b) saída do material da boquilha com o formato desejado, (c) Eixo em hélice no interior da camisa (Tomado de Slongo, Cruz e Zorzi, 2011).

A compactação pode ser feita usando diferentes configurações, por ação de um pistão, por cilindros ou por hélice, sendo este último o método de processamento mais utilizado, principalmente porque contribui para a homogeneização do material e permite o uso do vácuo que não é possível em um sistema contínuo por pistão.

Segundo Wieck e Dualibi (2014), as seguintes condições determinam a qualidade do material conformado:

- Rugosidade da hélice e camisa; menor rugosidade melhora o rendimento;
- Desgaste da hélice; quanto maior é o desgaste, maior retorno de material e, portanto, menor eficiência;
- Vácuo; quanto maior for o vácuo melhor a qualidade do produto;
- Desgaste dos corta barras; maior desgaste diminui a qualidade do produto.

3.6.4 Secagem

Na secagem é eliminada a água que foi adicionada à massa cerâmica durante a preparação e extrusão, com o intuito de conseguir a plasticidade necessária para o processo de conformação. A água presente na peça pode ser classificada em diferentes tipos. Água de constituição corresponde a moléculas de água que fazem parte da estrutura dos argilominerais (silicato de alumínio hidratado). Água de plasticidade ou água adsorvida está localizada entre as partículas argilosas, separando-as e facilitando a trabalhabilidade durante o processo de conformação. Esta é a água responsável pela retração das peças. Água de capilaridade é água que preenche os poros ou vazios (Vieira, Fentosa e Montero, 2003).

A eliminação da água ocorre por evaporação utilizando ar aquecido. As peças cerâmicas são consideradas secas se ainda resta de 1% a 2% de umidade residual. Na etapa inicial da secagem, a velocidade de saída da água é maior e a peça sofre grande contração (Norton, 1975). Já durante a secagem, os grãos do material vão se encostando, até chegar a um ponto em que o material não se contrai mais e decresce a velocidade da saída de água. Assim, a secagem deve ser lenta e à baixa temperatura entre 110-120°C, de modo que a água saia lentamente para evitar maior presença de deformações ou trincas. Materiais com granulometrias muito finas como a argila apresentam uma grande retração sendo necessária a adição de um material desplastificante de granulometria mais grosseira como areias, rochas ou resíduos como chamote (Filho, 1997).

3.6.5 Queima

A queima é um processo que envolve complexas transformações físico-químicas dos materiais constituintes da argila na medida em que se aumenta a temperatura. É importante o controle das variáveis do processo, como atmosfera do forno, temperatura máxima e taxa de aquecimento/resfriamento, para melhores propriedades dos produtos cerâmicos.

A seguir serão detalhadas as etapas durante o processo de queima:

- Até temperaturas de 150°C elimina-se a água remanente do processo de secagem ou a água absorvida depois da secagem. Argilas com argilominerais expansivos (tipo 2:1) possuem a capacidade de reabsorver água depois da secagem, sendo recomendado reduzir o tempo entre a secagem e a queima (Emiliano e Loyola,2007).
- Próximo a 200°C é eliminada água que fica ligada à partícula, conhecida como água coloidal.
- Entre 350°C e 650°C ocorre a decomposição de substâncias orgânicas e de compostos sulfurosos.
- Em 550°C ocorre a desidroxilação da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$) para formar metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).
- Próximo a 573°C ocorre a inversão do quartzo ($\alpha \rightarrow \beta$) acompanhada por uma expansão no aquecimento (no resfriamento há contração).
- Entre 870°C e 900°C, os carbonatos se descompõem liberando CO_2 .
- Entre 950°C e 1000°C a metacaulinita se transforma. As fases que se formam ainda não foram totalmente determinadas, mas segundo Chakravorty e Gosh (1991), são quatro fases: espinélio Si-Al, mulita ortorrômbica, fase silico-aluminosa (amorfa), e sílica amorfa. O estudo dessas reações é muito importante devido a que a presença dessas fases silico-aluminosas como a mulita favorece o endurecimento dos corpos cerâmicos (Magliano e Pandolfelli, 2010).
- A 1200°C começa a transformação de quartzo livre para cristobalita

Durante o resfriamento, o material fica com possibilidade de presença de tensões residuais devido à diferença nas propriedades termofísicas de contração entre as fases vítreas e as fases cristalinas formadas, como na transição β - α do quartzo. Por isso é importante o controle das taxas de aquecimento e resfriamento para evitar a formação de defeito nas peças.

Capítulo 4

EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

O empacotamento de partículas depende de várias características das partículas como tamanho, morfologia, DTP, etc. As partículas representam estruturas tridimensionais com diferentes morfologias, geralmente irregulares, polidispersas (diferentes modas ou populações de tamanhos) e com diferentes propriedades físicas e químicas. O tamanho de partículas influencia muitas propriedades dos materiais particulados e é um parâmetro importante a levar em conta no processamento de produtos de qualidade (Fayed e Olten, 1997; Barick, Jana e Thiyagarajan, 2013). O tamanho e forma dos pós têm influência direta nas propriedades dos sistemas de partículas como a compactação e a fluidez. Partículas mais esféricas possuem melhores características de fluidez e melhoram o empacotamento. Partículas menores podem gerar maior fluidez, porém, podem se dissolver e aumentar a viscosidade de uma suspensão. A seguir serão abordados tópicos sobre análise experimental e estatística da granulometria de partículas, assim como aspectos sobre empacotamento teórico e experimental, e morfologia das partículas.

4.1 Técnicas de análise granulométrica

Os métodos de medição de tamanhos de partículas fornecem um valor numérico para a representação de uma grandeza física (Santos *et al.*, 2004). A esfera é a única forma geométrica que pode ser representada completamente por um único número no espaço tridimensional, é a geometria mais utilizada para a representação e medição do tamanho de partícula. Essa representação pode-se realizar usando o diâmetro equivalente de uma esfera que pode ser equivalente a uma dimensão física da partícula como, comprimento máximo ou mínimo, área, volume, e depende da técnica de medição (Figura 9).

Existem muitas técnicas para a medição de tamanhos e a sua seleção apropriada depende da ordem de grandeza das partículas e das vantagens que cada técnica oferece. Cada técnica de medição é baseada em diferentes métodos físicos e matemáticos, por isso deve-se ter cuidado na comparação dos resultados de duas diferentes técnicas (Cabrera, Irigaray e Miguez, 2010). Na Tabela 3, são listadas algumas técnicas, as faixas de tamanho aproximadas e o tipo de diâmetro medido.

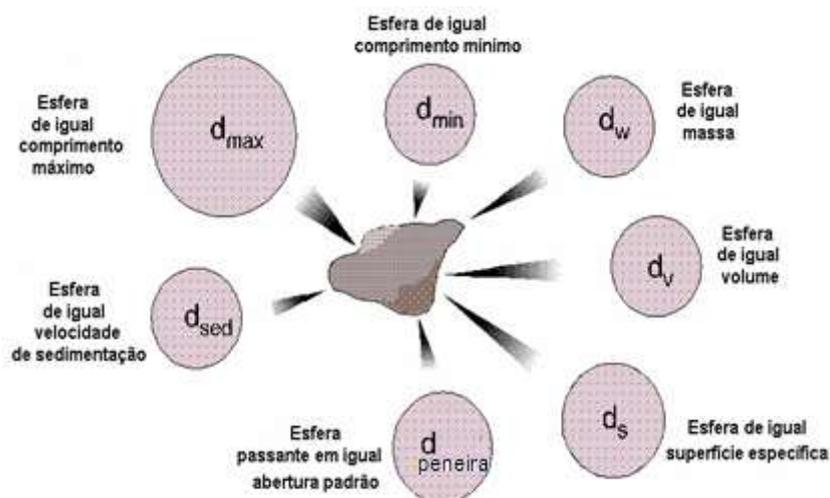


Figura 9– Diferentes medidas de tamanhos de partículas. (Tomado de Rawle, 2002).

Tabela 3– Técnicas de análise de tamanhos de partículas, faixas de tamanhos e tipo de diâmetros medidos. (Tomado de Funk e Dinger, 1994).

Técnica	Faixa de tamanhos	Diâmetro equivalente
Peneiramento	100 mm a 37 μ m	Comprimento do lado da abertura quadrada mínima na qual as partículas podem passar
Difração Laser	2000-~0,1 μ m	Diâmetro esférico equivalente (volume)
Microscopia	1000- ~0,1 μ m	Projeção do contorno 2D, diferentes morfologias. (área)
Sedimentação estática	74- ~0,2 μ m	Diâmetro Stokes, diâmetro esférico equivalente.
Sedimentação por centrifugação	74- ~0,05 μ m	Diâmetro Stokes, diâmetro esférico equivalente.
Método Coulter	74- ~0,2 μ m	Varição da resistência elétrica de um meio equivalente ao volume da partícula
Espectroscopia de correlação de fótons	3- ~0,003 μ m	Diâmetro esférico equivalente

4.1.1 Peneiramento

O peneiramento é a técnica mais comum de análise de partículas, usadas especialmente para materiais com partículas grosseiras. No entanto, a faixa de tamanhos de partículas possível pode variar entre 100 mm até 0,038 mm (e.g. sedimentos com tamanhos entre silte e bloco). As peneiras consistem de um tecido de arame com aberturas quadradas produzidas por eletroformação, e montado rigidamente num suporte metálico. Para materiais mais grosseiros consiste de uma placa furada com aberturas quadradas ou

arredondadas (Figura10a). O tamanho da peneira é especificado pelo número de aberturas por unidade de comprimento (mesh), mas também pode ser especificado pelo comprimento da abertura em μm (Figura10b). Existem diferentes jogos de peneiras dadas pelos padrões TYLER (W.S. Tyler, 2007), British Standard (BS 410–2), ASTM US Standard (ASTM E11-09) (Tabela 4) , no âmbito local, pela ABNT (NBR NM ISO-2395, 1997) que se baseia na norma ASTM. O menor tamanho de peneira normalmente é de 38 μm , mas existem peneiras para materiais específicos que podem chegar até tamanhos de 10 μm . As peneiras têm um diâmetro padrão de 200 mm e é recomendada uma massa de 50 g para materiais com densidade entre 1,2 e 3 g/cm^3 e de 100 g para materiais com densidades superiores a 3 g/cm^3 . Normalmente os jogos de peneiras dos diferentes padrões seguem uma progressão geométrica para ter uma melhor distribuição dos diferentes tamanhos, que pode ser 2:1, $\sqrt{2}$:1 ou $^4\sqrt{2}$:1, que consiste simplesmente na razão entre as aberturas de duas peneiras consecutivas ou razão de classe de tamanhos de abertura (CSR). Na Tabela 4, são apresentadas peneiras usadas segundo as diferentes progressões geométricas. Na pratica é normalmente usada uma razão de $\sqrt{2}$:1, mas pode-se usar $^4\sqrt{2}$:1 se são requeridos maior número de dados. Os padrões ASTM, Tyler e British standard seguem uma progressão da forma $^4\sqrt{2}$:1.

Tabela 4– Razão de classes de tamanhos CSR (as células sombreadas representam as peneiras em cada progressão, com os valores das aberturas em μm) (Tomado de Funk e Dinger, 1997).

	Mesh								
CSR	18	20	25	30	35	40	45	50	60
2:1	1000				500				250
$\sqrt{2}$:1	1000		707		500		354		250
$^4\sqrt{2}$:1	1000	841	707	595	500	420	354	297	250

O procedimento de peneiramento consiste na introdução da amostra no topo de um conjunto de peneiras que são empilhadas gradualmente seguindo uma progressão geométrica de maiores aberturas até aberturas mais finas. Na base, é colocado um recipiente ou prato de fundo, cuja finalidade é reter as partículas menores que a mais fina das peneiras. Posteriormente o conjunto é agitado manual ou mecanicamente por um período de tempo determinado, com o intuito de distribuir o material através de cada peneira (Figura10c). Por último, é pesado o material retido em cada peneira. Para materiais coesivos que têm tendência à formação de aglomerados é possível introduzir água ou outro

líquido para fazer passar o material através de cada peneira, principalmente as partículas mais finas, que em condições a seco, podem ficar aglomeradas e retidas em peneiras de maior abertura.

Tabela 5—Comparação entre abertura (μm) e o número de Mesh segundo os diferentes padrões (Tomado das normas BS 410–2(British standard); ASTM E11-09 e W.S Tyler standard(2007))

TYLER		ASTM US Standard		British Standard	
<i>Número</i>	μm	<i>Número</i>	μm	<i>Número</i>	μm
16	991			16	1003
		18	1000	18	853
20	833	20	850		
				22	699
24	701				
		25	710	25	599
28	589				
		30	600	30	500
32	495				
35	417	35	500		
				36	422
		40	425		
42	351				
		45	355		
				44	353
48	295				
				52	295
		50	300		
60	246	60	250	60	251
65	208				
		70	212		
				72	211
80	175	80	180		
				85	178
100	147	100	150	100	152
115	124				
		120	125	120	124
		140	106		
150	104			150	104
170	89	170	90	170	89
200	74	200	75	200	76
		230	63		
				240	66
250	61				
270	53	270	53		
				300	53
325	43	325	45		
400	38	400	38		

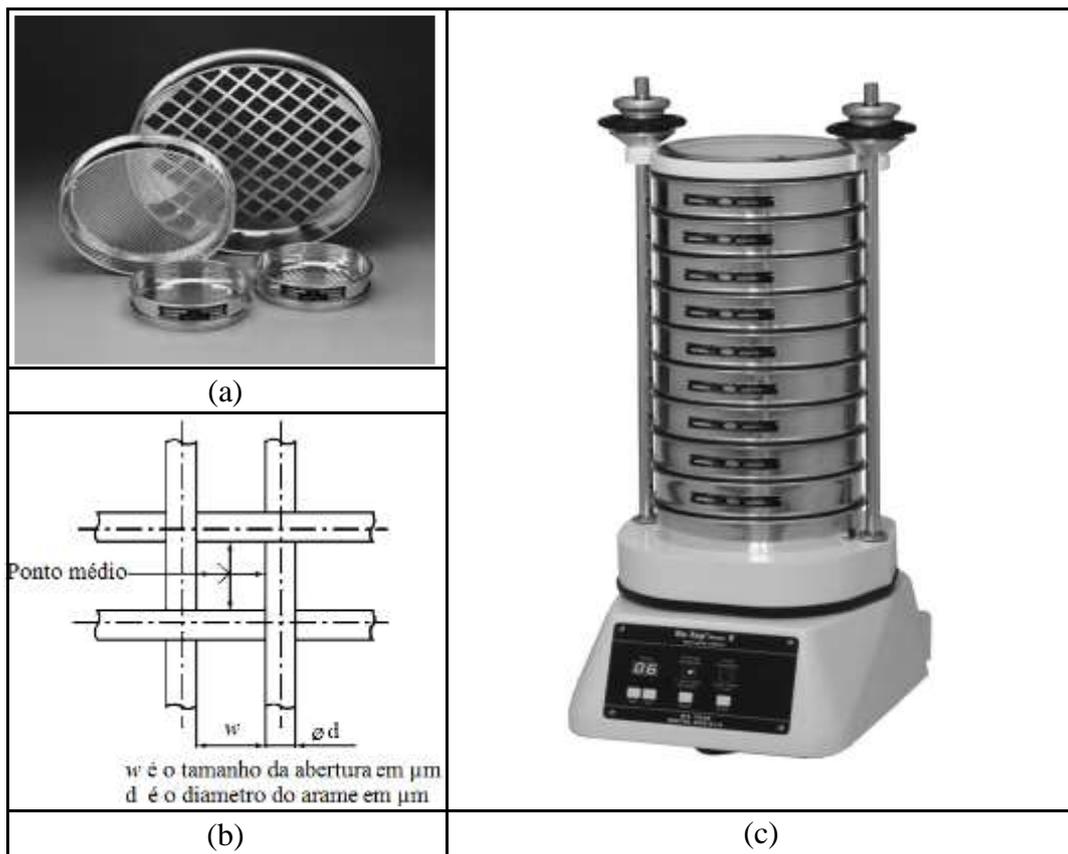


Figura10– (a) peneiras perfuradas em suporte metálico, (b) representação da abertura de uma peneira, (c) sistema de peneiramento mecânico por agitação. (Tomado de ASTM, 2014).

4.1.2 Granulometria por difração laser

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração laser está baseada no princípio de que uma amostra particulada em seco ou em uma suspensão num líquido não reativo é atravessada por um raio laser monocromático, difratando a luz em um ângulo determinado, que será tanto maior, quanto menor for o diâmetro da partícula. O sistema é constituído por fonte de luz de raios laser, célula onde é vertida a amostra, sistema de detectores, sistema de análises de dados (processador) e um computador com o software onde são apresentados os resultados graficamente (Figura 11a). Os sistemas de medição antigos usavam a teoria de Fraunhofer que fazia as seguintes considerações: as partículas são esféricas e opacas, a dispersão da luz é considerada tanto em baixos ângulos quanto em elevados ângulos, e as partículas interagem com a luz de um modo diferente que a interação da luz com o meio (Allen,2003). Essas considerações teóricas, no entanto, apresentam problemas com a detecção exata de partículas menores que $20 \mu\text{m}$. Visando à obtenção de uma menor resolução nessa escala, os equipamentos de última geração usam a teoria de dispersão de Mie. O físico Alemão Gustav Mie desenvolveu uma solução com

restrições às equações eletromagnéticas de Maxwell, para dispersão de esferas. Esta teoria aumenta a sensibilidade de detecção de partículas mais finas (maior ângulo de dispersão), uma ampla faixa de opacidade (e.g. absorção da luz) e considera apenas o índice de refração da partícula e do meio. A teoria de Mie considera que as partículas são esféricas e o índice de refração das partículas e do meio são conhecidos. Para se obter melhores medições na ampla faixa de tamanhos, os equipamentos mais recentes usam duas fontes de raios laser, uma para partículas maiores que 500 nm (laser vermelho de comprimento de onda de 650 nm) e outra, para partículas menores que 500 nm (laser azul de comprimento de onda de 405 nm) (Horiba, 2012). Os sistemas de detectores estão localizados a 360° pelos diferentes ângulos de dispersão para partículas com diferentes tamanhos. Um esquema do sistema óptico é mostrado na Figura 11b, em que se observam os lasers e detectores.

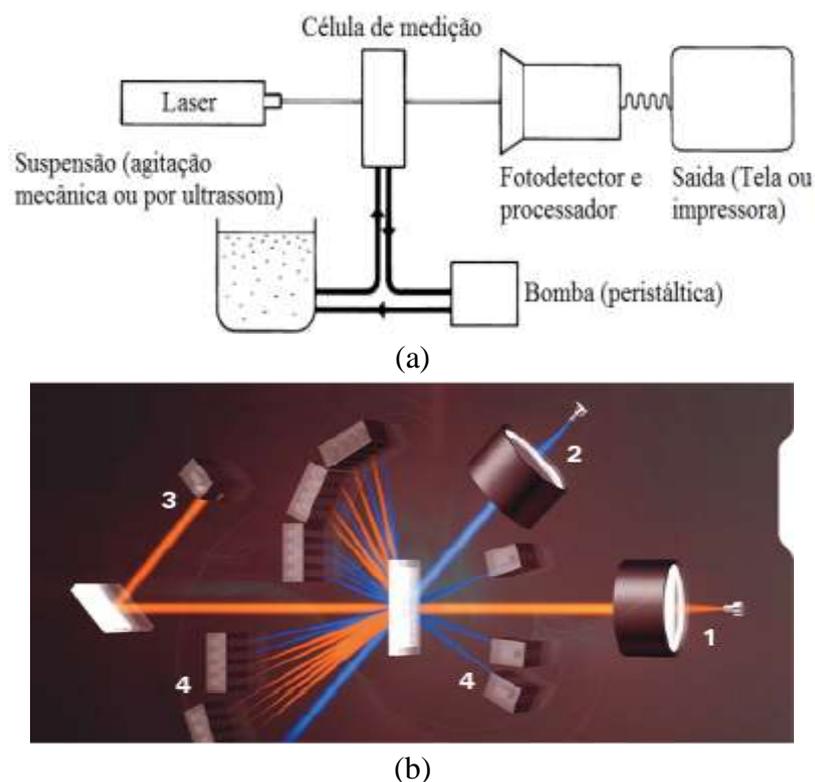


Figura 11– Esquema de um equipamento de difração laser (a) componentes do sistema de medição (Tomado de Woodcock e Mason, 1987), (b) sistema óptico simplificado: 1- laser vermelho, 2- laser azul, 3- detectores de baixo ângulo para partículas maiores e 4- detectores laterais e posteriores (Tomado de Horiba, 2012).

4.2 Distribuição de tamanho de partículas

Os dados de granulometria podem ser representados graficamente por meio de um histograma, por uma curva de frequência simples e por uma curva de frequência

acumulada (ou curva de frequência cumulativa), os quais mostram a variação do percentual em peso ou volume da amostra em função do tamanho de partícula.

O *histograma* é essencialmente um gráfico de barras no qual a altura corresponde às porcentagens de tamanho de partícula sendo representado como uma coluna. No entanto, seu uso é basicamente gráfico e não pode ser calculado nenhum parâmetro estatístico a partir de ele. Também a forma do histograma pode mudar dependendo da seleção do número de peneiras ou progressão usada para a separação do material (quantidade de dados).

A *curva de frequência simples* (Figura 12a) tem forma de sino ou de distribuição normal (ou gaussiana), como é o caso dos sedimentos e a maioria de materiais granulares encontrados na natureza (Brookes e Dick, 1969). A curva de frequências simples mostra, qualitativamente, as características da distribuição, como medidas de tendência central (média e mediana), classes modais (tamanhos de partículas mais frequentes), etc. De acordo com o número de modas, as distribuições granulométricas podem ser designadas como monomodais (uma moda) ou polimodais (mais de uma moda).

A *curva de frequência acumulada* (Figura 12b) é muito utilizada, pois permite observar as contribuições de diferentes populações numa distribuição. A curva de frequência acumulada com ordenada em escala aritmética tem formato de S e, quando plotada em escala de probabilidade, é uma reta (Folk, 1974). Destas curvas se pode obter a percentagem de grãos maiores (ou menores que) ou *CPFT* – “cumulative percent finer than” (eixo das ordenadas), a partir de diâmetro de partícula (abscissas) (Oliveira *et. al*, 2000).

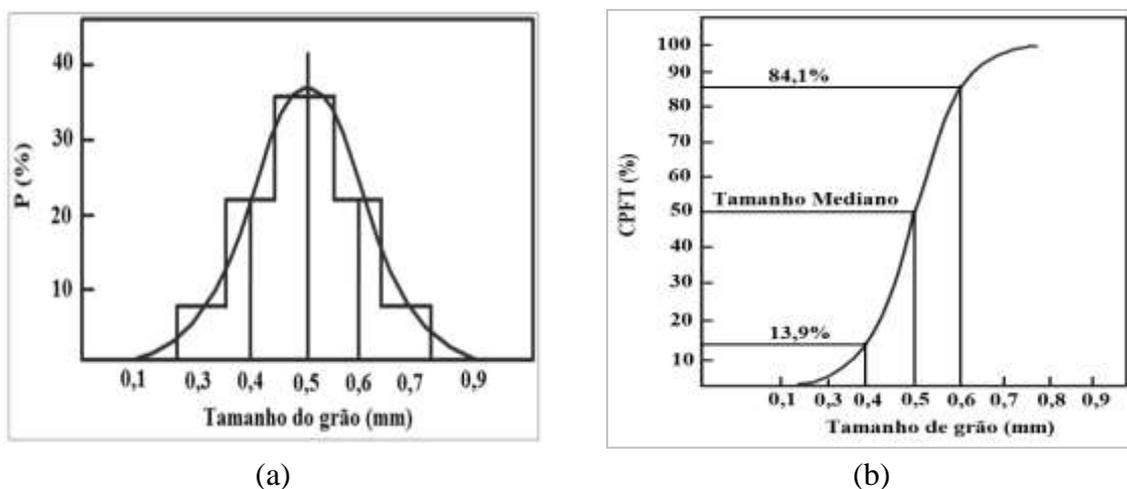


Figura 12– Distribuição granulométrica normal representada por uma (a) curva de frequências simples e (b) curva de frequência acumulada com ordenada aritmética. Tomado de Yang, 1996.

4.3 Escalas de classificação granulométrica

Materiais de origem sedimentar apresentam distribuições granulométricas com contribuição de diferentes tamanhos de partículas. É conveniente dividir essas distribuições em diferentes classes de tamanhos para classificar as partículas constituintes. Existem diversas escalas de classificação granulométrica dependendo da área de aplicação e, dentre elas, destaca-se a escala de Udden-Wenworth (Wenworth, 1922), amplamente usada na área de sedimentologia e geomorfologia. Nas engenharias são usadas as escalas do Instituto Britânico de Padronização (British Standard Institute), da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), entre outras. Em 1898 Udden definiu limites de classes calculados segundo uma série geométrica de potências de 2 (2^n), onde n é um número inteiro que pode ter valores positivos, negativos ou zero. Em 1922, Wenworth melhora a escala ao designar um tipo de sedimento para cada limite de classes de Udden, conforme mostrado na Tabela 6. A escala foi modificada por Krumbein (1936), que propôs uma nova unidade adimensional denominada phi (ϕ) baseada no logaritmo na base 2 do diâmetro do grão em milímetros (D_{mm}). Para evitar os números negativos na classificação das areias e partículas ainda mais finas, o logaritmo se multiplica por -1, assim a escala é definida como, $\phi = -\log_2 D_{mm}$. Os valores de ϕ mais positivos representam as partículas mais finas, e os mais negativos, as mais grossas.

Tabela 6 – Escala de classificação granulométrica de Udden-Wenworth. (Tomado de Friedman, 1978).

Nome do sedimento	Limite de classe (mm)	Limite de classe (ϕ)
Matacão	4096 a 256	-12 a -8
Bloco	256 a 64	-8 a -6
Seixo	64 a 4	-6 a -2
Granulo	4 a 2	-2 a -1
Areia	2 a 0,0625	-1 a 4
Silte	0,0625 a 0,0039	4 a 8
Argila	0,0039 a 0,00006	8 a 14

4.4 Medidas descritivas

Normalmente, em análises de partículas se utilizam quatro grupos de medidas descritivas (também chamados de estatísticos ou parâmetros granulométricos) para a

análise da curva de distribuição granulométrica: medidas de tendência central, de dispersão, de assimetria e de angulosidade (Corrales *et al.*, 1977). Estes parâmetros granulométricos são aproximações dos momentos estatísticos da curva gaussiana e são comumente usadas na análise de sedimentos (Figura 13). As medidas de tendência central incluem a média, a mediana e a moda e permitem definir se, em média, as partículas de uma distribuição são mais grossas ou mais finas que as de outra distribuição.

A mediana corresponde ao tamanho correspondente a 50% da distribuição acumulada, sendo a metade de partículas em peso mais grosseiras e a outra metade mais finas. É a medida mais fácil de determinar, mas também seu uso pode levar a uma interpretação errada de uma distribuição porque não inclui o efeito dos extremos da curva.

A moda é o diâmetro de partícula com maior frequência numa distribuição e corresponde ao ponto mais alto na curva de frequência simples. Existem muitas equações desenvolvidas para o cálculo da moda, mas nenhuma com uma precisão satisfatória, sendo a análise visual o melhor método.

Um material com uma única moda é conhecido como monomodal, e corresponde a um sistema de partículas que tem a contribuição de uma única população de tamanhos. Materiais com duas modas, ou duas populações, são bimodais e matérias com mais de duas modas ou populações são polimodais. A identificação das modas ou populações é importante devido a que materiais com um maior número de modas podem apresentar um melhor empacotamento, pois há presença de um número maior de partículas de diferentes tamanhos disponíveis para preencher os vazios. Algumas vezes as partículas de diferentes modas apresentam valores próximos e se dificulta a diferenciação entre uma moda e a outra, precisando-se de um ajuste para uma correta identificação.

Na Figura 13 apresentam-se diferentes formas que as curvas de frequência simples e acumuladas podem assumir em função das diferentes faixas de tamanho (abscissas em escala ϕ) que podem estar presentes em um material particulado e que se reflete nas medidas descritivas de calibração, assimetria e angulosidade. A calibração ou desvio padrão (“sorting”) é uma das medidas de dispersão de uma população de partículas e indica o afastamento de tamanho de partícula do tamanho médio. Na medida em que o coeficiente angular das curvas cumulativas diminui (Figura 13a), há uma diminuição no grau de calibração da distribuição (aumento do desvio padrão).

As medidas de assimetria (“skewness”) da curva de frequência simples indicam a posição da média com relação à mediana e, portanto, a concentração de finos e grossos (Figura 13b). Assim, as curvas podem ser simétricas (curva gaussiana; média e mediana coincidentes), com simetria positiva (curva com média deslocada para tamanhos finos; média maior que mediana e enriquecimento em partículas finas) e com simetria negativa (curva com média deslocada para tamanhos grosseiros).

As medidas de angulosidade da curva (“kurtosis”) indicam o achatamento da curva, em relação à gaussiana (Figura 13c), considerando a proximidade entre os valores centrais (geralmente 50% central) e valores extremos (geralmente nos 90%). As curvas são denominadas platicúrtica (curva achatada), mesocúrtica (curva gaussiana) e leptocúrtica (curva estreita).

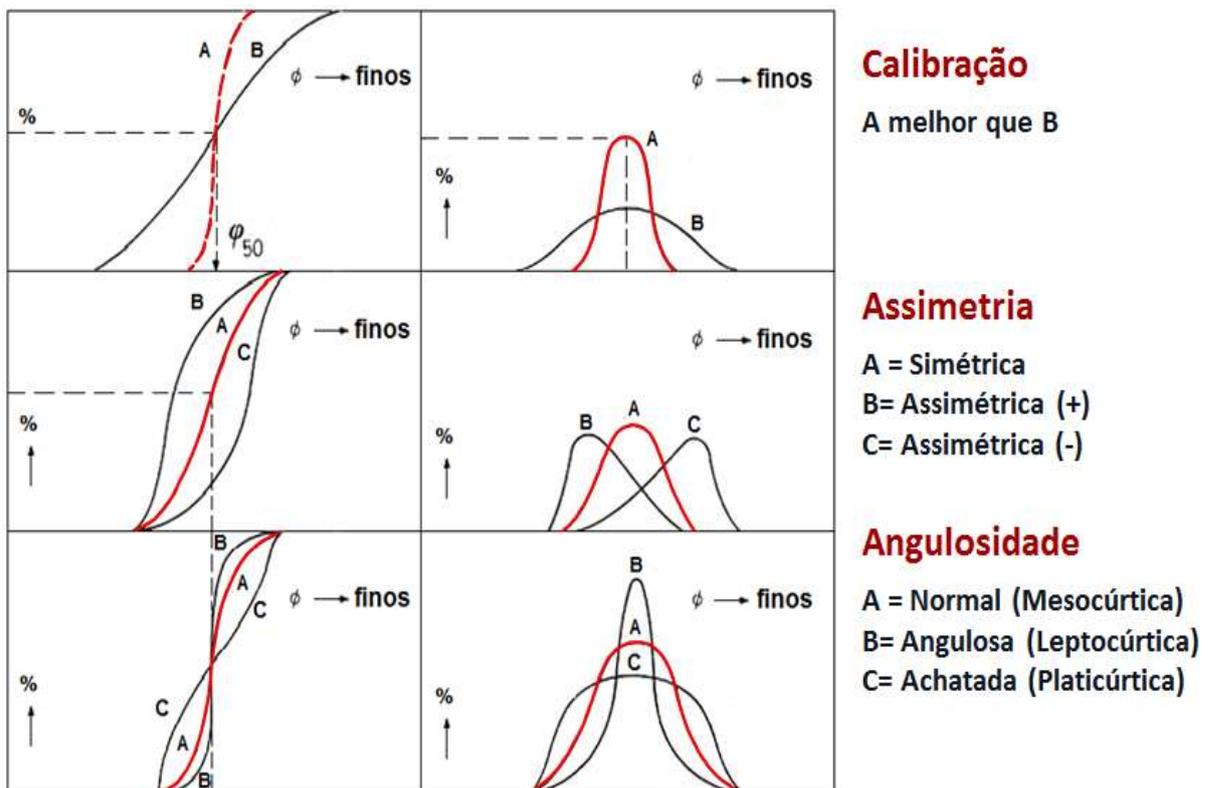


Figura 13 – Medidas descritivas (calibração, assimetria e angulosidade) de uma distribuição de tamanhos de partículas, determinadas a partir das curvas de frequência simples e acumuladas. Tomado de Corrales *et al.*, 1977.

As medidas descritivas de uma distribuição podem ser calculadas usando o método gráfico, que consiste na leitura nas curvas acumuladas dos diâmetros, denominados quartis (valor ϕ correspondente a 25% e 75% da distribuição granulométrica, designados por $Q1\phi$ e $Q3\phi$) ou percentis (valor ϕ correspondente a %x da distribuição, referenciado como ϕ_x) (Friedman, 1978). O método gráfico mais usado é o de Fold e Ward (1957), pois propõe

uma classificação da distribuição (terceira coluna da Tabela 7) a partir dos valores calculados das medidas descritivas (segunda coluna, Tabela 7), facilitando a análise da distribuição.

Tabela 7 – Medidas descritivas do método gráfico, segundo o critério de Folk e Ward (1957).

Medida descritiva	Equação	Designação
Média	$M_z = \frac{\phi_{84} + \phi_{50} + \phi_{16}}{3}$	-1 a 4 areia; 4 a 8 silte ; 8 a 14 argila (segundo a escala de Wenworth, 1922)
Calibração ("sorting")	$\sigma_z = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_5}{6,6}$	<0,35 muito bem calibrado; 0,35 a 0,5 bem calibrado; 0,5 a 0,71 moderadamente bem calibrado; 0,71 a 1 moderadamente calibrado; 1 a 2 mal calibrado; 2 a 4 muito mal calibrado; > 4 extremamente mal calibrado
Assimetria ("skewness")	$S_{KI} = \frac{\phi_{84} - \phi_{16} + 2\phi_{50}}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_{95} - \phi_5 - 2\phi_{50}}{2(\phi_{95} - \phi_5)}$	+1 a +0,3 muito assimétrica no sentido dos finos +0,3 a +0,1 assimétrica no sentido dos finos +0,1 a -0,1 aproximadamente assimétrica -0,1 a -0,3 assimétrica no sentido dos grosseiros -0,3 a -1 muito assimétrica no sentido dos grosseiros
Angulosidade ("kurtosis")	$K_G = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2,44(\phi_{75} - \phi_{25})}$	<0,67 muito platicúrtico 0,67 a 0,9 platicúrtico 0,9 a 1,11 mesocúrtico 1,11 a 1,50 leptocúrtico 1,5 a 3 muito leptocúrtico >3 extremamente leptocúrtico

4.5 Modelos de empacotamento de partículas

As distribuições de tamanho de partículas têm um papel importante no processamento de muitos produtos no mercado de materiais cerâmicos. A seleção da distribuição não só determina as propriedades finais como porosidade, densidade, e resistência mecânica, mas também influencia as características de trabalhabilidade como viscosidade, permeabilidade, taxa de secagem e plasticidade.

Diversos modelos matemáticos de distribuição de tamanhos de partículas (DTP) foram estabelecidos com o intuito de obter maiores densidades de empacotamento. Esses modelos de caráter semiempírico, estão baseados em estudos teóricos e experimentais que abordam as distribuições de partícula de forma discreta ou contínua. Dentre esses modelos, o de Furnas (abordagem discreta) e o de Andreassen (abordagem contínua) representam as bases no desenvolvimento de modelos de empacotamento de partículas.

O modelo discreto de Furnas (Equação 1) está baseado no critério de que o empacotamento de partículas pode ser considerado como um conjunto de monodispersões. O melhor empacotamento ocorre quando as partículas mais finas preenchem exatamente os vazios entre as partículas maiores. Desta forma, se na distribuição se tem três diferentes tamanhos de partículas ou monodispersões (finos, médios e grosseiros), as partículas médias vão preencher os vazios entre as grosseiras e as partículas finas preenchem os vazios entre as médias, como também das grosseiras. Essa análise pode ser estendida para um número N de monodispersões formando uma progressão geométrica, e considerando uma distribuição contínua como um sistema multicomponente de monodispersões. Na Figura 14 está representado o modelo de furnas para um sistema de quatro monodispersões.

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{r^{\log D} - r^{\log D_S}}{r^{\log D_L} - r^{\log D_S}} \quad (1)$$

onde, r é a razão de volume de partículas de um tamanho com relação do volume do seguinte; D_L representa o maior tamanho de partícula do sistema; D_S é o menor tamanho de partícula do sistema e D o tamanho de uma partícula.

O principal problema do modelo de Furnas na prática é que é difícil a obtenção de monodispersões reais, por técnicas como peneiramento, podendo se apresentar um empacotamento diferente ao considerado pelo modelo, pela presença de outras partículas de diferente tamanho.

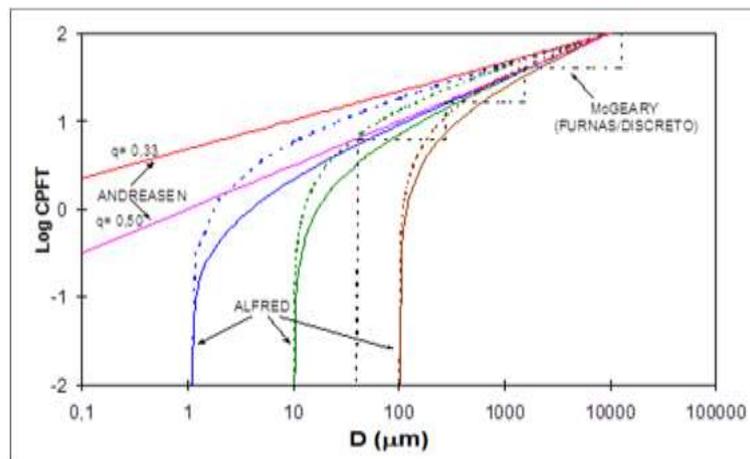


Figura 14 – Modelos teóricos contínuos de Andraesen e de Alfred para q igual a 0,33 e 0,50 e modelo discreto de Furnas para o empacotamento quaternário preparado experimentalmente (McGeary, 1961).

McGeary (1961) obteve experimentalmente que para uma abordagem discreta o aumento no número de classes modais favorece a densificação, sendo que uma densidade máxima de 95% foi obtida para empacotamentos tetramodais (quatro modas). Uma densidade mínima de 64% foi obtida para empacotamento de esferas de um só tamanho (monomodal).

O modelo de Andreassen considera que, em uma distribuição real, todos os tamanhos de partículas deveriam ser considerados, e uma teoria de empacotamento adequada deve estar baseada na consideração de distribuições contínuas. A base teórica do modelo é uma condição de similaridade, que consiste em que, se são tomadas imagens de partículas de diferentes tamanhos, o entorno dessas partículas é semelhante (imagem da granulação), isto é, a forma de acomodamento das partículas é a mesma em toda a distribuição. A equação de Andreassen é baseada nessa condição de similaridade, por meio de uma lei de potências, como se pode observar na Equação 2. Andreassen concluiu que para se obter um empacotamento ótimo, o expoente q conhecido como módulo de distribuição, deve estar compreendido entre um terço (0,33) e um meio (0,5).

O modelo de Alfred (Equação 3) baseado no trabalho de Andreassen, considera uma abordagem contínua, mas inclui o tamanho mínimo de partícula D_s que no modelo de Andreassen é considerado infinitesimal, sendo não prático em distribuições reais, podendo-se incluir um excesso de finos que não existem na distribuição. Segundo o modelo de Alfred, o valor de q que caracteriza a distribuição granulométrica ótima para o empacotamento máximo é de 0,37 obtido a partir de simulações 2D e 3D do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos (Dinger e Funk,1994).

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^q \quad (2)$$

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \quad (3)$$

onde D_L representa o tamanho de maior partícula do sistema; D_s é o tamanho de menor partícula do sistema; D é o tamanho de uma partícula e q é o módulo de distribuição.

A representação gráfica destes modelos contínuos (Figura 14) em escala bi-logarítmica ($\log CPFT$ versus $\log D$) produz uma reta com coeficiente q (módulo de distribuição) em todas as faixas de tamanhos para o modelo de Andreassen, enquanto que

para o modelo de Alfred, apresenta um desvio na fração de partículas finas, devido a que considera um tamanho de partícula mínimo D_s . A inclinação das curvas aumenta com o teor de partículas grossas (q aumenta), e diminui quando aumenta o teor de partículas finas, (q diminui). Desta forma, para se obter um módulo de distribuição ótimo para $q \approx 0,37$, segundo o modelo de Alfred, é necessária uma distribuição de tamanhos adequada com uma base de partículas maiores, sendo preenchidos seus vazios por partículas cada vez menores. Para aplicações onde é necessária fluidez dos pós, valores de $q \approx 0,2$ são recomendados devido à maior presença de partículas finas. Os modelos de empacotamento contínuos são amplamente usados na seleção da distribuição granulométrica ideal para um escoamento otimizado (Santos *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 2000).

Westman e Hugill (1930) propuseram um modelo para o cálculo do volume aparente e do empacotamento de distribuições discretas com diferentes números de classes de tamanho de partículas. As equações do modelo numa forma geral são apresentadas a seguir:

$$\begin{aligned}
 V_{a1} &= a_1 x_1 \\
 V_{a2} &= x_1 + a_2 x_2 \\
 V_{a3} &= x_1 + x_2 + a_3 x_3 \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 V_{ai} &= \sum_{j=1}^{i-1} x_j + a_i x_i \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 V_{an} &= \sum_{j=1}^{n-1} x_j + a_n x_n
 \end{aligned} \tag{4}$$

onde

a_i = volume aparente da i -ésima classe de tamanho de uma monodispersão

x_i = fração de volume da i -ésima classe de tamanho de uma monodispersão

V_{ai} = volume aparente calculado em referência com i -ésima classe de tamanho de partícula

n = número de classes de tamanhos de partículas na distribuição

$i=1$ corresponde à classe de tamanho mais grosseiro na distribuição

$i=n$ corresponde à classe de tamanho mais fino na distribuição

Cada volume aparente V_{ai} na Equação 4, é calculado para cada classe de tamanho na distribuição e contribui na porosidade total. Por exemplo, se for usada uma distribuição com 30 classes de tamanhos, serão calculados 30 diferentes volumes para cada classe de V_{a1} até V_{a30} , das partículas mais grosseiras até as mais finas respectivamente. Sendo o empacotamento da distribuição total definido pelo maior valor de volume aparente calculado. Geralmente as partículas mais grosseiras contribuem no volume real e as partículas mais finas as quem preenchem os vazios entre as maiores, só quando se tem um excesso de partículas finas, tem um efeito em uma maior porosidade.

Funk e Dinger (1994) propõem um aperfeiçoamento do modelo de Westman e Hugill para ser aplicado em distribuições contínuas mais próximas de uma distribuição real. Eles consideraram que os termos a_i que correspondem ao volume aparente de cada classe de tamanho, numa distribuição de partículas continua apresentam o mesmo valor e são calculados usando a equação 5:

$$a_i = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{CSR}\right)^q} \quad (5)$$

onde CSR = Razão de classes de tamanhos, por exemplo $\sqrt[4]{2}:1$ (ver tabela 4) e q = modulo de distribuição normalmente tomado $q=0,37$ para uma distribuição com máximo empacotamento de acordo ao modelo de Alfred (Equação 3).

A partir do cálculo do volume aparente para cada classe de tamanho é possível calcular também o fator de empacotamento P_{Fi} para cada classe de tamanho de acordo com a Equação 6.

$$P_{Fi} = \frac{1}{a_i} \quad (6)$$

O maior V_a calculado da equação 4 é usado para o cálculo da porosidade mínima esperada (PME) da distribuição de tamanho de partículas de acordo com a Equação 7.

$$PME = 40\% \times \left(1 - \frac{1}{V_a}\right) \quad (7)$$

O valor de 40% usado na equação 7 corresponde ao valor de porosidade mínima esperada numa monodispersão. Sendo que o empacotamento típico de uma monodispersão inclui 40% de porosidade e um empacotamento de 60%. Desta forma uma distribuição que apresenta uma contribuição maior de classes ou polidispersões apresenta tipicamente um maior empacotamento e menor porosidade que uma monodispersão. A partir deste

razoamento a porosidade mínima esperada PME para uma polidispersão abrange valores de 40% para um empacotamento pobre e de 0% para um empacotamento perfeito.

4.6 Empacotamento de pós

O conjunto de partículas sólidas mais os espaços vazios entre elas, que pode ser preenchido por ar ou fluido qualquer, são chamados de meio poroso. Tanto as propriedades das partículas individuais, como morfologia, topografia e massa específica, quanto as propriedades do meio poroso (propriedades *bulk*) afetam as operações de processamento. O escoamento ou fluidez de uma determinada massa cerâmica, por exemplo, só ocorrerá se as próprias partículas vencerem as forças de coesão e de atrito entre si. A intensidade dessas forças varia em função da morfologia, tamanho, DTPs, teor de umidade e rugosidade das partículas. Num sistema bem misturado, a dispersão das partículas é mais homogênea (Figura 15a). Para um sistema com uma dispersão ou misturado pobre, as partículas mais finas ficam juntas formando aglomerados de maior tamanho, diminuindo a quantidade de partículas finas necessárias para o preenchimento dos vazios entre as partículas maiores e, portanto, obtendo-se um pó de pobre empacotamento (Figura 15b).

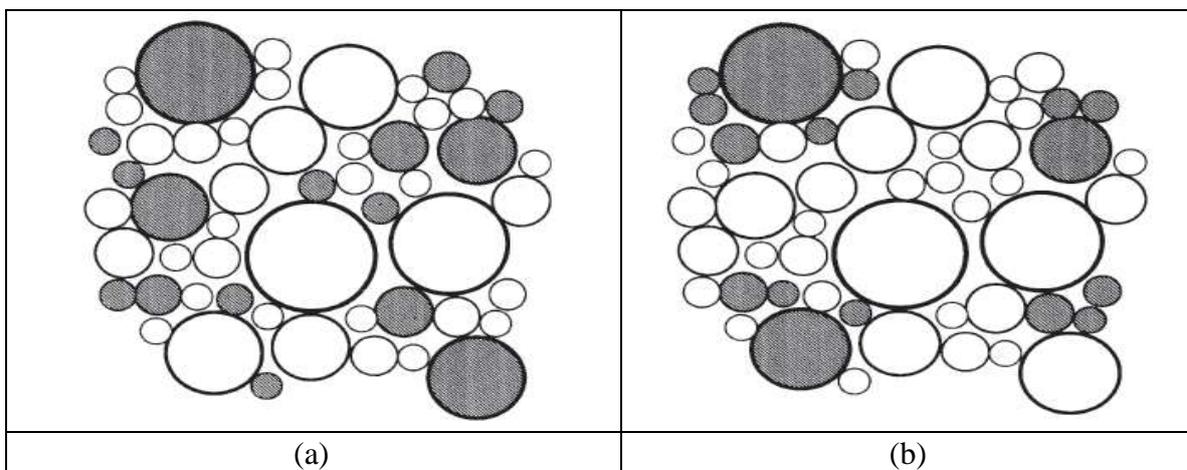


Figura 15 – Variações no empacotamento. Efeito da dispersão ou mistura: (a) Bem dispersado, (b) Pobrementemente dispersado. Tomado de Funk e Dinger, 1997.

Materiais compostos por partículas muito finas apresentam tendência à formação de aglomerados que diminuem o empacotamento, devido à maior porosidade entre as partículas. Os aglomerados são formados pelo efeito das forças coesivas entre as partículas, produto da maior área específica em relação ao volume. Materiais com tamanhos de partícula finos como os minerais de argila têm tendência à formação de aglomerados e apresentam particulados com maiores volumes aparentes (Fayed e Otten, 1997). Esses

materiais formados a partir de folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O) formam capas anisotrópicas em proporções 1:1(TO) e 2:1(TOT). As capas podem ser carregadas negativamente (como a maioria de minerais de argila) ou não carregadas (como no caso de talco e pirofilita). Essa carga superficial e a presença de cátions influenciam na densidade de carga e na tendência à formação de aglomerados. Desta forma as capas apresentam tendência ao empilhamento para formação de partículas, e as partículas para formação de agregados. Esses empilhamentos produzem porosidade em diferentes níveis, entre capas, entre partículas e entre agregados (Figura 16).

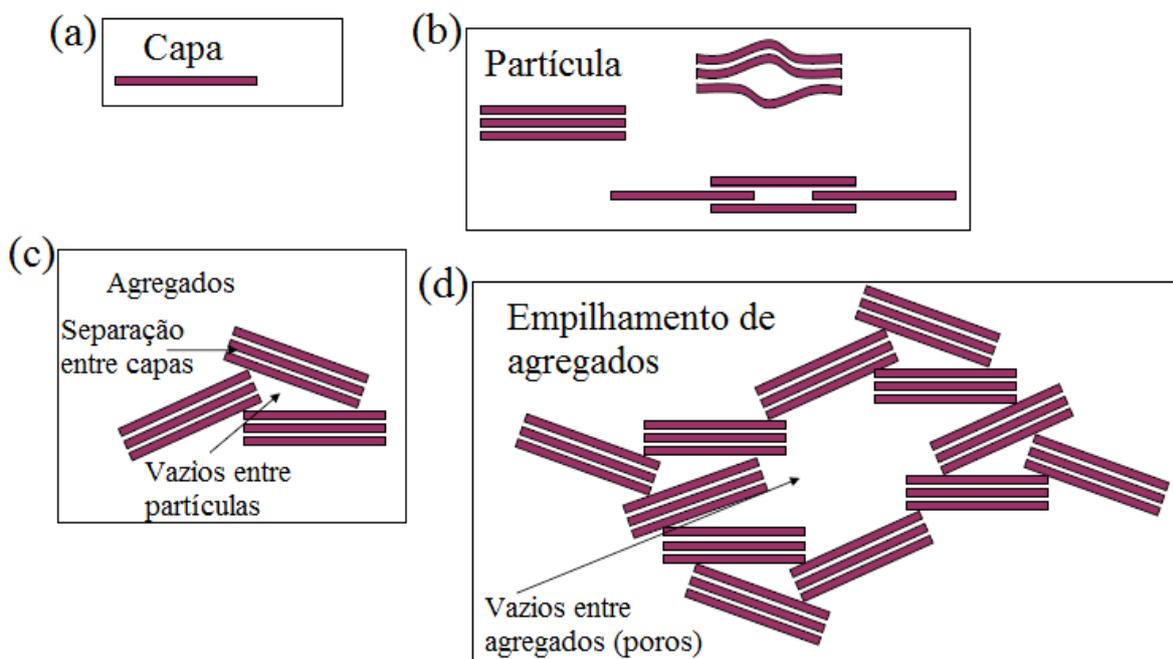


Figura 16– Diagrama de empilhamento de minerais de argila: (a) capa, (b) partícula, (c) agregado e (d) aglomerado. (Tomado de Bergaya e Lagaly, 2013).

Uma mistura mal distribuída e a presença de umidade são parâmetros que podem favorecer a formação de aglomerados, mudando a distribuição de tamanho de partículas. Nessa situação, há uma alteração no tamanho mínimo de partícula D_s , uma vez que as partículas mais finas são as principais envolvidas na formação dos aglomerados. No entanto, as partículas maiores também podem formar aglomerados, dependendo do ambiente e das características das partículas, sendo importante o uso de desaglomerantes.

4.6.1 Relação entre densidade e porosidade entre partículas

Na caracterização de sistema de partículas que vão formar um material consolidado não é suficiente o conhecimento de parâmetros como tamanho, distribuição e forma das

partículas individuais. É muito importante o entendimento da forma do empacotamento inicial, devido a que partículas com diferentes formatos, sejam esféricas ou irregulares, podem ter um diferente empacotamento e distribuição de vazios entre elas (Fayed e Otten,1997). A fração de porosidade, seja num conjunto de partículas ou num material consolidado, é função da distribuição dos tamanhos, do arranjo no empacotamento, devido à orientação das partículas e ao grau de compactação. Embora, a distribuição de vazios ou poros entre as partículas sejam características importantes dos pós, a quantidade total de poros tem uma influência direta nas propriedades finais do material, como resistência mecânica, compressibilidade e permeabilidade.

Uma propriedade importante que mede o efeito da porosidade é a densidade. A densidade é comumente definida como a razão entre a massa e o volume, e o seu cálculo é simplificado para materiais sólidos sem presença elevada de poros, mas quando entra em jogo o efeito da porosidade são calculados diferentes tipos de densidades.

A *densidade de partículas* determina a densidade do conjunto de partículas sem ter em conta a porosidade ou vazios entre elas. O princípio de medição é baseado na utilização de um fluido. Geralmente é usado um gás como o hélio pelo pequeno tamanho molecular e baixa adsorção na superfície do sólido. O gás preenche os poros entre o material e a porosidade aberta (não preenchendo a porosidade fechada) e posteriormente mede-se a mudança no volume devido à evacuação do gás dos poros ou vazios. Geralmente é usado um picnômetro para a determinação dessa densidade.

A *densidade aparente*, ρ_A (*em bulk*) de um pó equivale à razão entre a massa e o volume ocupado. Esse volume inclui o volume das partículas ($V_{sólidos}$) como também os vazios (V_{vazios}) entre elas (Equação 8). A densidade aparente depende do tamanho de partículas, forma e empacotamento de cada pó, pelo qual não existe um valor estabelecido para um material determinado.

$$\rho_A = \frac{m_{sólidos} + m_{vazios}}{V_{sólidos} + V_{vazios}} \quad (8)$$

Existem dois métodos básicos para a determinação da densidade aparente de um pó: densidade livre e densidade compactada.

A *densidade livre*, ρ_B ou aerada se obtém vertendo um pó num recipiente sem agitação ou vibração, este movimento apenas por efeito da gravidade. Pós contendo uma fração elevada de partículas finas apresentam uma menor densidade, por serem mais coesivos, de maior área superficial e com maior interação entre as partículas e, portanto, com tendência à formação de aglomerados. As forças adesivas superam a ação da gravidade e produzem um maior volume aparente. Em pós com partículas maiores, pouco coesivas e com morfologias arredondadas, apresentam menor interação química entre as partículas e menor área superficial, permitindo que ocupem menores volumes aparentes e, portanto maiores densidades.

A *densidade compactada*, ρ_C (“tapping density”) é obtida quando um pó vertido num recipiente de dimensões conhecidas é submetido a vibrações ou batidas contínuas. Inicialmente o pó está constituído pelas partículas mais os vazios entre elas. O grau em que o volume do recipiente é preenchido depende da orientação das partículas e o arranjo entre elas. Em função do número de batidas n , o volume do pó é reduzido, sendo esse efeito maior para materiais mais coesivos, nos quais a interação inicial ou arranjo entre as partículas muda pelo efeito das batidas, produzindo uma mudança significativa no volume. Para pós menos coesivos, o volume e o arranjo inicial das partículas mudam pouco com o número de batidas (Miyajima, Yamamoto e Sugimoto, 2001). O empacotamento por batidas pode ser influenciado por variáveis classificadas como: (i) *ambientais*: efeito da umidade e temperatura; (ii) *internas*: características das partículas como tamanho, distribuição, morfologia, densidade real, capacidade de absorção de água, etc.; (iii) *externas*: intensidade e frequência das batidas, dimensões e material do recipiente de medição (volume ou massa inicial) (Gasch,2005).

Pode existir uma confusão entre os termos de porosidade da partícula e espaçamento entre partículas. O espaçamento representa os vazios interparticulares, enquanto a porosidade de uma partícula são os vazios intraparticulares. Porém, a porosidade da partícula pode ter um efeito significativo no espaçamento total de um conjunto de partículas ou material consolidado (Woodcock e Mason 1987).

A porosidade de um sistema de partículas (ou do material consolidado) é equivalente à razão da soma de volume de poros abertos (intraparticular) mais o volume de vazios totais (interparticular), em relação ao volume ocupado pelo pó ou massa

consolidada. A porosidade pode ser expressa como fração de poros é calculada de acordo com a equação 9 ou em percentagem de acordo com a equação 10.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_R} \quad (9)$$

$$\text{Porosidade\%} = \varepsilon \times 100\% \quad (10)$$

onde, ε é a fração de poros, ρ_A é a densidade aparente do conjunto de partículas incluindo os vazios entre partículas e porosidade aberta e ρ_R é a densidade real do conjunto de partículas.

A razão ρ_A / ρ_R é conhecida como densidade de empacotamento relativo ou compacidade. Uma densidade de empacotamento maior se relaciona com um material melhor empacotado ou de menor porosidade (Mallol *et al.*, 2008).

A seleção dos componentes de tamanhos numa distribuição como também a dispersão desses componentes são de importância para a obtenção de um sistema particulado com menor presença de vazios. O processo de empacotamento ou compactação pode ser descrito por meio de dois mecanismos ou sequencias independentes, conforme representado esquematicamente na Figura 17. No início, ocorre a redução do volume de vazios ou de poros grandes (maiores que as partículas) a poros menores e, posteriormente, ocorre o rearranjo das partículas do pó para posições mais favoráveis nos vazios do conjunto de partículas, diminuindo, assim o volume total ocupado pelas partículas.

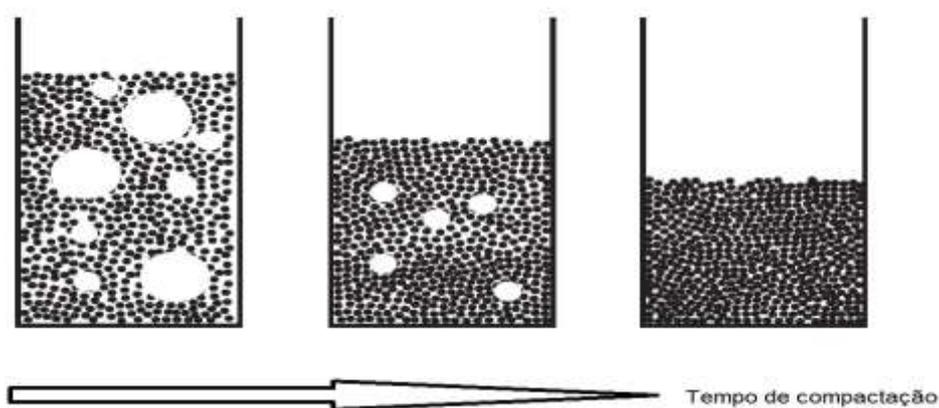


Figura 17– Representação esquemática da diminuição do volume dos poros entre as partículas em função do tempo de compactação. (Tomado de Mallol *et.al.* 2008).

Outro fator importante no empacotamento por compactação é o efeito parede, que ocorre devido a que, na região de contato entre a parede do recipiente (considerada como plana) e as partículas a porosidade é maior. Essa porosidade vai diminuindo conforme se afasta da proximidade da parede. O mesmo efeito pode acontecer numa mistura de partículas bimodais, na qual a região de contato das partículas mais finas com partículas muito maiores (que podem ser considerados como planas devido à razão de tamanhos) apresenta maior porosidade próxima à superfície de contato (Figura 18). O efeito é maior em partículas rugosas e de formato irregular que para partículas finas e arredondadas (Santomasso, Lazzaro e Canu, 2003; Conceição, 2011).

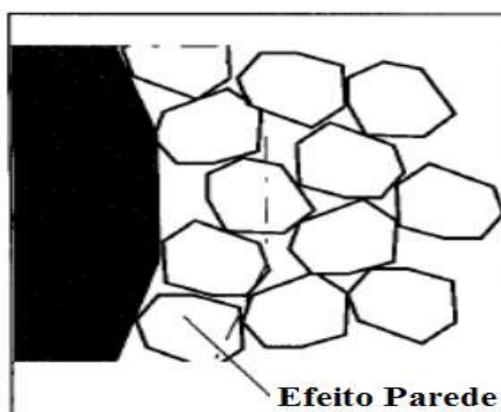


Figura 18– Efeito parede entre partículas finas na superfície de uma partícula grosseira (Tomado de De Larrard, 1999).

4.6.2 Morfologia de partículas

A forma da partícula é de muita importância devido a que influencia o arranjo das partículas, a porosidade, o empacotamento e a fluidez ou escoabilidade. Os parâmetros de forma descrevem o aspecto ou morfologia da partícula independentemente do tamanho, densidade ou composição mineralógica. As partículas de materiais com uma origem sedimentária como as argilas, que sofreram processos de alteração química ou mecânica durante sua formação, apresentam diferentes morfologias, o que dificulta sua classificação (Suguio, 1973; Nichols, 2009). Nas análises morfológicas de partículas, o uso de formas com geometrias regulares, como esféricas, cilíndricas ou cúbicas é pouco efetivo, devido que essas geometrias simples não descrevem com certeza a forma real das partículas. No entanto, o uso de parâmetros simples permite uma análise matemática.

As análises de forma das partículas podem ser medidas em diferentes dimensões, sendo as análises em 2D a representação das partículas no plano. No entanto, a análise

bidimensional considera que as partículas são homogêneas e que a medição no plano é representativa da partícula no volume. Porém, partículas com morfologias de ripas, fibras ou lamelas, apresentam um tamanho consideravelmente menor numa dimensão, sendo necessária uma análise tridimensional usando técnicas como MEV que consideram o efeito da profundidade. Softwares de análise de imagens tem sido uma ferramenta útil nessa área (Stroeven, Hu e Guo, 2009; Ribeiro e Bonetti, 2013; McGrath, O'Connor e Eksteen;2015). Para determinar a morfologia das partículas são muito usados parâmetros de forma, como arredondamento, esfericidade, circularidade, razão de aspecto, entre outros, como também parâmetros de textura superficial como a solidez (Merkus, 2009; Ribeiro e Bonetti, 2013;Rodriguez, Edeskär e Kuntson, 2013).

A *razão de aspecto* refere-se à razão entre a maior e menor dimensão de uma partícula. Minerais com maior razão de aspecto apresentam uma maior área superficial e maior tendência à formação de aglomerados. De acordo com Xhantos e Dagli (2005), as partículas minerais podem ser classificadas em seis classes, em relação à razão de aspecto (Tabela 8).

Tabela 8– Classificação das partículas em relação à razão de aspecto. (Tomado de Xhantos e Dagli, 2005).

Forma	Razão de aspecto	Material
Cubo	1	Feldspato, calcita
Esfera	1	Esferas de vidro
Bloco	1-4	Quartzo, calcita, barita
Placa	4-30	Caulinita, talco
Escama	50-200	Mica, grafite, esmectita
Fibra	20-200	Wollastonita, asbesto, fibra de vidro

Argilominerais como a mica podem apresentar diferentes morfologias dependendo do tipo de crescimento (Figura 19). Segundo Güven (2001), as partículas de illita com crescimento alongado como ripas apresentam razões de aspecto entre 3 a 50 ou mais, partículas com razões de aspecto maiores a 50 se formam em fibras. As ripas e as fibras podem ser rígidas ou flexíveis. As fibras flexíveis podem ser filamentos, whiskers ou cabelos. O tipo de crescimento depende do tipo de empilhamento e da presença de grupos de hidroxilas (OH) ligantes. Gantenbein *et al.*(2011) analisaram a razão de aspecto de minerais de talco. Os autores observaram que partículas de talco de morfologia lamelar apresentam diferente grau de exfoliação dependendo da origem geológica, sendo que as

partículas de talco com maior exfoliação apresentaram menor espessura e, portanto maior razão de aspecto. Já Mcnow e Malaika (1950) e Albertson (1953) estudaram o efeito do fator de forma nas propriedades de fluxo de partículas e em fenômenos como transporte e deposição de materiais sedimentários.

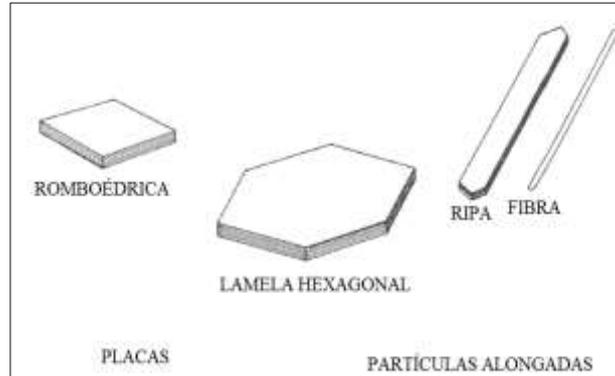


Figura 19– Diferentes morfologias de partículas de ilita. (Tomado de Güven, 2001).

O *arredondamento* está relacionado com o grau de curvatura das arestas e vértices das partículas em 2D. Depende da rugosidade superficial, que pode mudar por fenômenos de intemperismo, transporte ou desgaste. A angulosidade tem um significado inverso ao arredondamento e é definida como a tendência de uma partícula a apresentar um formato ou contorno mais angular (Olszewski *et al.*, 2004). Pentland (1927) classificou a angulosidade como um parâmetro morfológico independente do arredondamento. O grau de arredondamento varia entre 0 e 1 e, quanto maior é o valor mais arredondado é o contorno da partícula. De acordo com Cox (1927), o arredondamento é calculado segundo equação 11.

$$\text{Arredondamento} = \frac{4\pi A}{P_m^2} \quad (11)$$

onde, A é área e P_m é o perímetro da partícula.

Wadell (1933) calculou o arredondamento como a razão da soma do raio de N arestas que compõem o contorno da partícula em relação ao raio do círculo que a circunscreve, classificando as partículas numa escala numérica (Tabela 9). No entanto, esse método requer um longo tempo de cálculo, principalmente para partículas muito angulares, com grande número de arestas ou cantos, pelo que são mais utilizados métodos de classificação visuais.

Tabela 9- Grau de arredondamento, e classificação numérica em classes.

Nome da classe	Arredondamento (Wadell, 1933)
Muito angular	0,12-0,17
Angular	0,17-0,25
Subangular	0,25-0,35
Subarredondado	0,35-0,49
Arredondado	0,49-0,70
Muito arredondado	0,70-1,0

A *esfericidade* consiste na comparação da forma das partículas com uma esfera. A esfera é o corpo geométrico sólido com a menor superfície por unidade de volume e, portanto, a forma geométrica mais usada para a análise de partículas. Se a comparação é feita no plano (2D), as partículas são comparadas com um círculo e o parâmetro é conhecido como circularidade. A escala de esfericidade é igual a 1 para partículas completamente esféricas e menor que 1, para partículas com outros formatos. A esfericidade para partículas naturais ou de origem sedimentária varia entre 0,60 e 0,85. Wadell (1993) comparou as partículas de origem sedimentária com a esfera e definiu a esfericidade segundo a Equação 12.

$$Esferc = 3\sqrt{\frac{V_P}{V_S}} \quad (12)$$

onde, V_P é o volume da partícula e V_S é o volume da esfera que circunscreve a partícula

Existem muitos diagramas que classificam as partículas em relação à sua forma tridimensional (esfericidade) e ao seu contorno (arredondamento). A escala de classificação mais usada é a proposta por Powers (1953) (Figura 20), mas foi melhorada incluindo os valores numéricos de cada classe (Kumbrein e Sloss, 1963), conforme pode ser observado na Figura 21.

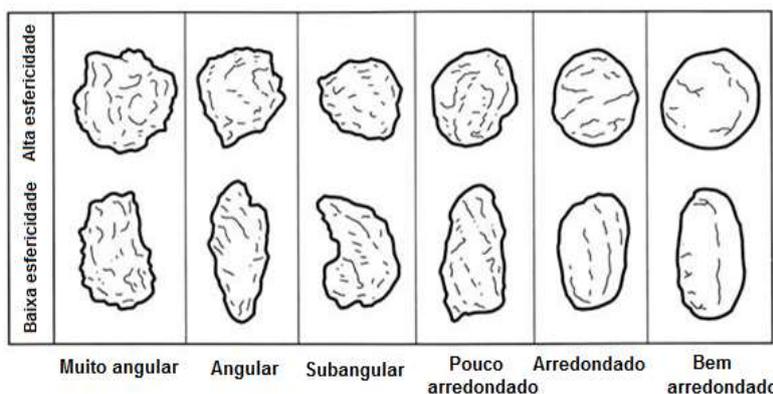


Figura 20– Escala Powers de arredondamento e esfericidade. (Tomado de Powers, 1953).

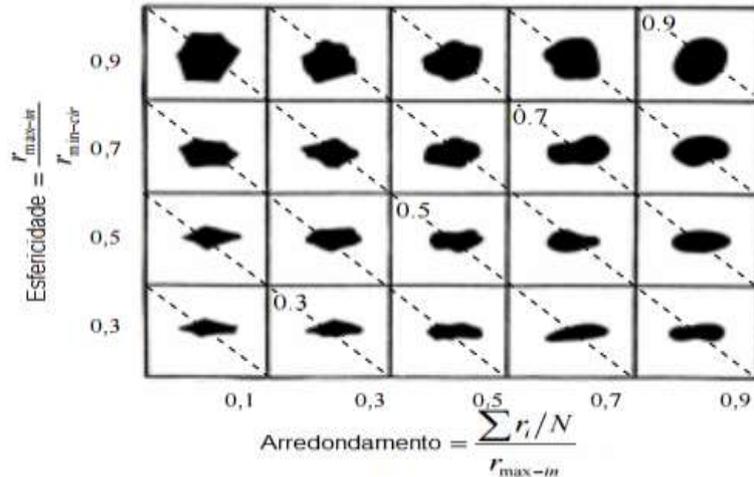


Figura 21– Diagrama de classificação de forma, baseado nos cálculos de Wadell. Onde r_{max} : raio do círculo que circunscreve a partícula, r_{min} : raio do círculo que inscreve a partícula e r_i : raio de N arestas no contorno da partícula (Tomado de Cho, dodds e Santamaria, 2006).

A *solidez* é um parâmetro de textura que determina a rugosidade do contorno da partícula. Kuo e Freeman (1998) e Kuo, Rollings e Lynch (1998) definiram a solidez como a razão entre o perímetro (P) e o diâmetro médio ($M_{\text{édio}}$). Mora e Kuan (2000) definiram a textura das partículas como a razão entre a área real da partícula e a área convexa (Figura 22a). Partículas com menor solidez apresentam um contorno com maior angulosidade, enquanto que as partículas mais sólidas apresentam formato esférico. Na Figura 22(b) pode-se observar o efeito de partículas com baixa solidez em um pobre empacotamento pela maior angulosidade que dificulta a acomodação das partículas.

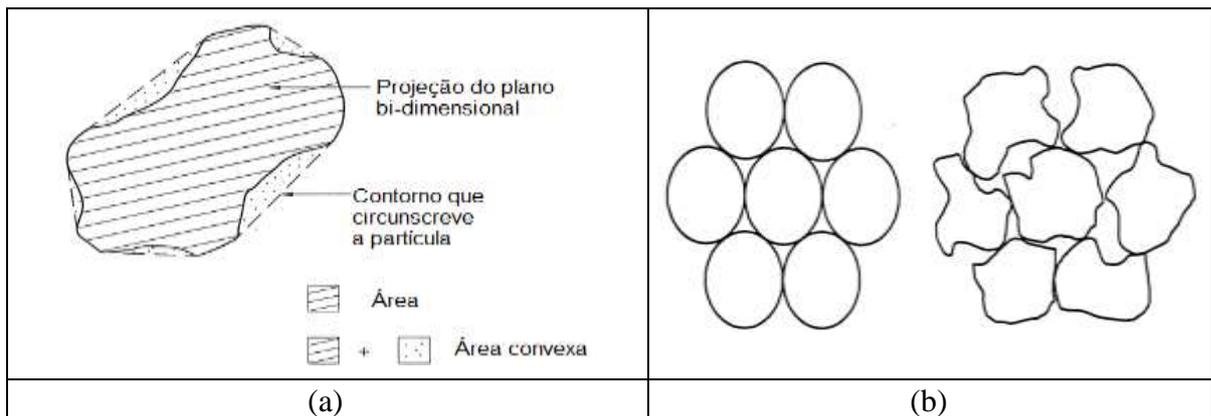


Figura 22– (a) Determinação da área convexa das partículas, (b) efeito da solidez na angulosidade. (Tomado de Mora e Kuan, 2000).

4.6.3 Efeito da morfologia no empacotamento

A morfologia de partículas tem um efeito importante no empacotamento. Partículas com formatos mais afastados de uma esfera apresentam menor densidade relativa (Figura 23a). Esse efeito é relacionado com o aumento da fricção entre partículas mais irregulares. As morfologias irregulares impedem a acomodação das partículas e aumentam a porosidade. Em misturas de partículas esféricas e angulares, o maior conteúdo de partículas arredondadas diminui a porosidade, portanto é importante o controle da percentagem de populações de diferentes morfologias para obter uma mistura com menor porosidade (Figura 23b). No entanto, uma adição pequena de partículas angulares numa distribuição de partículas completamente esféricas tem baixa influência na variação do empacotamento (Oliveira *et. al*, 2000).

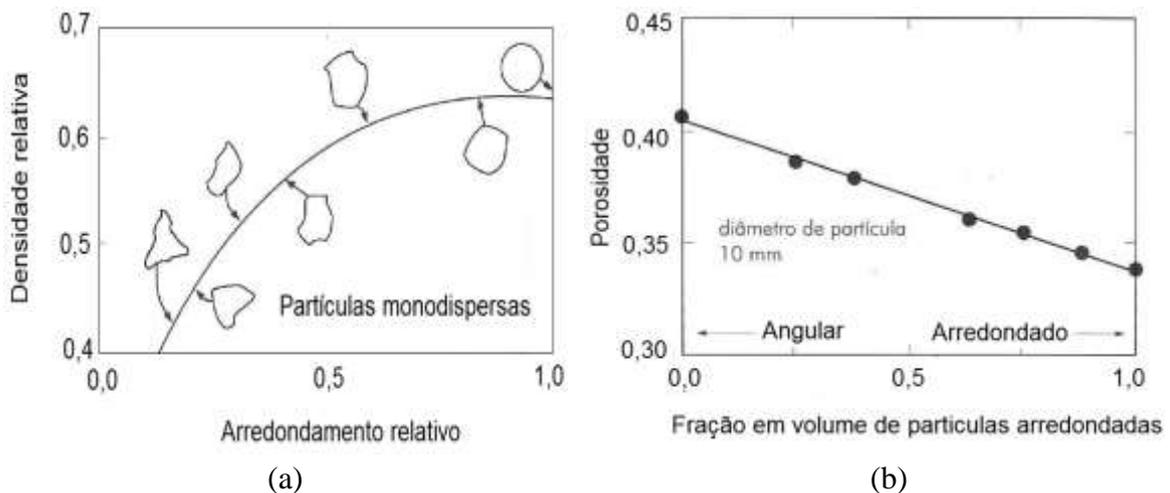


Figura 23– Efeito da morfologia de partícula (a) Efeito do arredondamento na densidade relativa de empacotamento e (b) Efeito da forma da partícula na porosidade. (Tomado de Oliveira *et. al*, 2000).

Miyajima, Yamamoto e Sugimoto (2001) determinaram o empacotamento de materiais com diferente morfologia por meio de ensaios de densidade compactada e explicaram a obtenção de um maior empacotamento com partículas que tinham morfologia mais esférica. Também concluíram que materiais com maior porosidade inicial precisam de uma maior acomodação para atingir a compactação. Mallol *et al.*(2008) analisaram o empacotamento de partículas de quartzo com diferentes tamanhos, encontrando que a densidade em bulk aumentou e a fluidez diminuiu para partículas com maior diâmetro médio. Cho, Dodds e Santamaria (2006), determinaram os parâmetros de rugosidade, razão de aspecto e esfericidade de partículas de areia natural e britada e concluíram que partículas mais irregulares aumentavam de forma significativa a porosidade,

compressibilidade e ângulo de atrito estático dos pós. Mshali e Visser (2012) estudaram o efeito da adição de partículas de mica de morfologia lamelar na acomodação das partículas e na resistência à compressão de concretos com cascalhos de granito. Os autores observaram que as partículas de mica preenchem os vazios entre as partículas grosseiras de cascalho com morfologia cúbica e impedem que as partículas menores do cascalho preencham os vazios, diminuindo, assim a densidade e a resistência à compressão.

Em matérias-primas de origem sedimentária, como a argila, que apresentam uma quantidade elevada de partículas com diferentes formas e tamanhos, é difícil desenvolver um modelo que permita prever o efeito da morfologia no empacotamento (Fiès e Bruand, 1998). Outra dificuldade na avaliação morfológica é a formação de aglomerados que mudam o tamanho e forma das partículas soltas, por efeito da interação entre partículas e pela presença de umidade (Bergaya e Lagaly, 2006). No entanto, a análise morfológica permite identificar os minerais constituintes, além de determinar o estado de alteração das matérias-primas por efeito de fenômenos de transporte e intemperismo (Chen e Fang, 2013).

4.6.4 Fluidiz de pós

A razão entre a densidade aparente (*em bulk*) compactada ρ_C e a densidade livre ρ_B , é conhecida como razão de Hausner (*RH*) (Equação 13), e estabelece uma medida do grau de coesividade de um pó (Grey e Beddow, 1968). Outro parâmetro intimamente relacionado com a fluidez é o índice de Carr (*IC*) (Equação 14), o qual é muito usado na dosagem de pós na indústria farmacêutica (Sha *et al.*, 2008).

$$RH = \frac{\rho_C}{\rho_B} \quad (13)$$

$$IC = \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_C} \right) \quad (14)$$

Tanto a razão de Hausner quanto o índice de Carr estão relacionados com a forma das partículas, uma vez que, quanto mais arredondadas forem as partículas, menores serão os interstícios, facilitando assim o seu rolamento e, conseqüentemente, o seu escoamento (Zou e Yu, 1996). Materiais mais coesivos apresentam uma variação maior do volume por

efeito de compactação em medições por densidade batida. As partículas inicialmente aglomeradas ou mecanicamente juntas apresentam uma acomodação inicial que é alterado subitamente pelo efeito das batidas, ocorrendo uma mudança significativa no volume. Por outro lado, pós com partículas de menor tendência a interagir apresentam menos vazios e portanto, o empacotamento muda pouco com o número de batidas. Desta forma, a fluidez dos pós depende da interação entre as partículas que, por sua vez, é afetada pelo cisalhamento, pela umidade e por cargas eletrostáticas (Yu e Hall, 1994). Na Tabela 10 é apresentada a classificação da escoabilidade em relação dos índices de Hausner e Car.

Tabela 10-Classificação índices RH e IC relação com a escoabilidade (Tomado Monsur, 2014).

Razão de Hausner (<i>RH</i>)	Índice de Car (<i>IC</i>) (%)	Escoabilidade
1,0-1,11	<10	Excelente
1,12-1,18	11-15	Boa
1,19-1,25	16-20	Razoável
1,26-1,34	21-25	Aceitável
1,35-1,45	26-31	Deficiente
1,45-1,59	32-37	Muito deficiente
>1,60	>38	Extremamente deficiente

Outra propriedade física também correlacionada com a fluidez é o ângulo de repouso, que permite avaliar a capacidade de um pó de fluir livremente através de uma superfície livre. O ângulo de repouso Φ é definido como o ângulo formado entre a superfície livre e a superfície horizontal D , de um material amontoado após ser despejado a partir de uma altura determinada H (Equação 15 e Figura 24).

$$\Phi = \arctg\left(\frac{H}{D_C/2}\right) \quad (15)$$

onde: H e D_C são, respectivamente, a altura e o diâmetro do cone formado pelas partículas após terem sido despejadas.

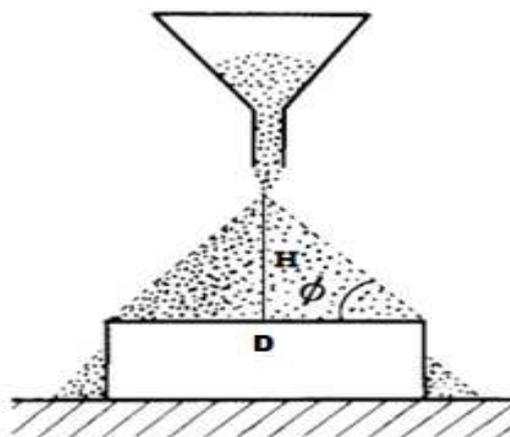


Figura 24– Representação esquemática da medição do ângulo de repouso (Tomado de Woodcock e Mason,1987)

O ângulo de repouso depende do tamanho, forma e distribuição das partículas, assim como do teor de umidade, entre outros fatores. Partículas mais irregulares podem apresentar maior dificuldade para fluir, pelo maior atrito entre elas, produzindo assim um ângulo de repouso maior. Pós com morfologias mais finas ou arredondadas apresentam menores valores de ângulo de repouso, indicando maior liberdade para fluir (Fossen, 2010). A umidade pode mudar o ângulo de repouso pelo aumento na coesividade e na interação entre as partículas sendo superior ao efeito da gravidade, para as partículas fluir livremente. Na Tabela 11 são apresentados os níveis de escoabilidade em relação aos ângulos de repouso de pós. Materiais com ângulos de repouso superiores a 45° são pouco usados, por serem muito coesivos e de pouca escoabilidade, dificultando processos de dosagem e mistura dos pós.

Tabela 11– Classificação da escoabilidade segundo o ângulo de repouso. (Tomado de Woodcock e Mason 1987)

Ângulo de repouso (Φ)	Escoamento
25-30	Muito livre
30-38	Livre
38-45	Médio
45-55	Coesivo
Maior que 55	Muito difícil

Capítulo 5

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental deste trabalho foi realizado seguindo as etapas mostradas no fluxograma da Figura 25. As etapas abrangeram a caracterização inicial das matérias-primas, formulação das misturas, caracterização dos pós cerâmicos, preparação da massa, conformação, queima e caracterização dos produtos. Cada etapa é detalhada nas seções seguintes deste capítulo.

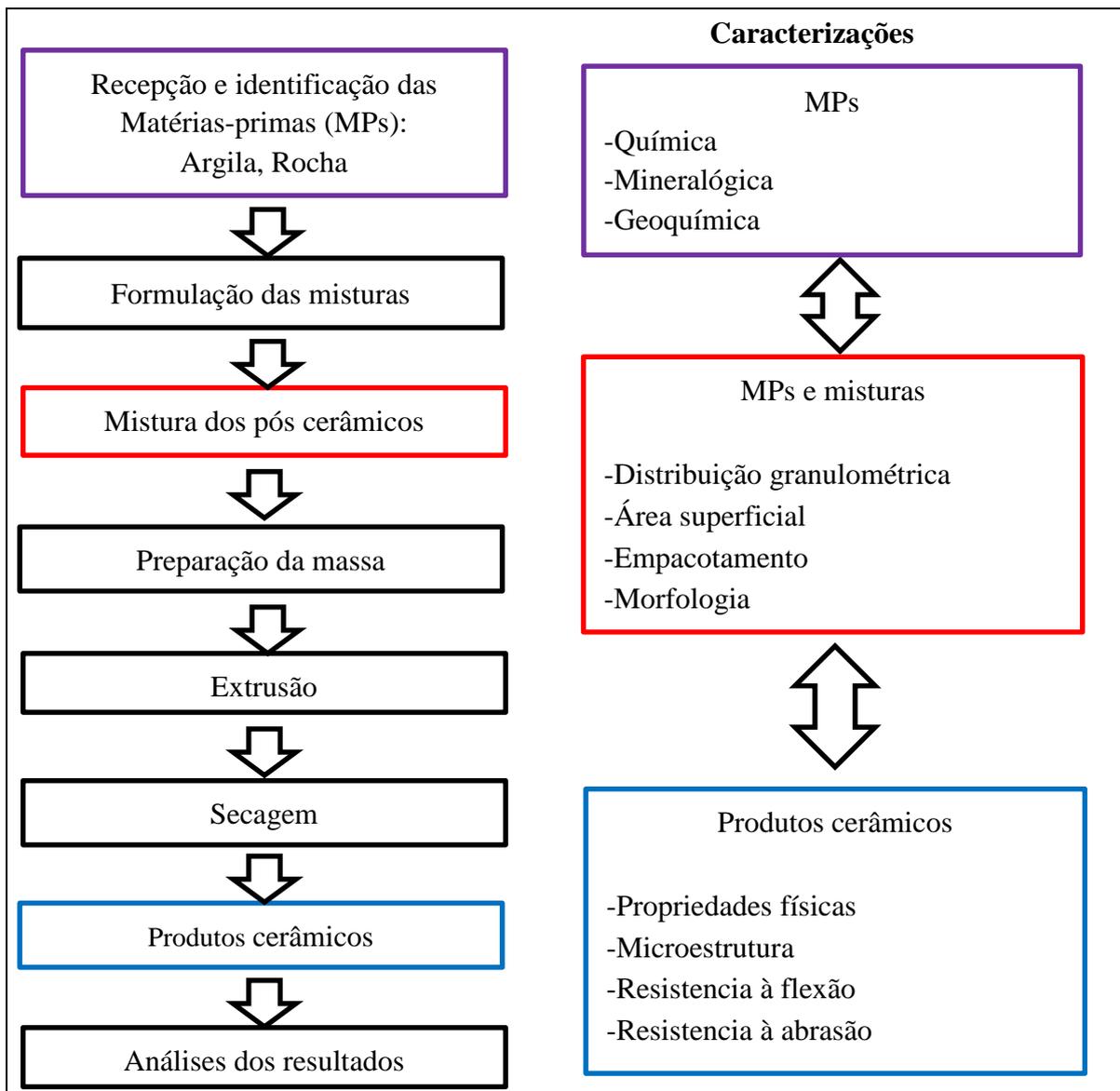


Figura 25 – Fluxograma do procedimento experimental seguido neste trabalho.

5.1 Identificação e caracterização das matérias-primas

A rocha foi recebida como resíduo da moagem de rochas basálticas de uma pedreira da indústria local da região do Vale do Caí. A argila fornecida por indústria da região foi coletada de depósitos sedimentares formados ao longo do leito do Rio Caí, formados por produtos de decomposição do basalto.

5.1.1 Composição química

As análises químicas quantitativas das matérias-primas foram realizadas por fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se um equipamento da marca Panalytical, modelo Axios Max, com tubo de ródio, do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

5.1.2 Análise geoquímica

A partir dos resultados de composição química por FRX foram determinados os índices de alteração química CIA (Equação 16) e intempérica CIW (Equação 17) das matérias-primas. A partir desses índices, as MPs foram classificadas como rochas frescas (com leve grau de intemperismo) e solos residuais (elevado grau de intemperismo) (Nesbitt e Young, 1982; Harnois, 1988). A rocha foi classificada segundo o diagrama TAS (Sílice-Álcalis Total), comumente usado para classificação das rochas ígneas. Além foram calculados os minerais normativos segundo o procedimento da norma CIPW (Cross, Iddings, Pirsson e Washington, 1902), que permite a determinação idealizada dos minerais componentes para rochas ígneas. A classificação foi também confirmada usando o diagrama QAFP onde Q=quartzo, A= feldspato alcalino, F=feldspatoide e P= plagioclásio. Estes diagramas foram validados pela União Internacional de Ciências Geológicas (UICG), Subcomissão de sistematização de rochas ígneas (Le maître *et al.*, 2002, Wernick, 2003).

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100 \quad (16)$$

$$CIW = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)] \times 100 \quad (17)$$

onde, CaO* é o óxido que faz parte da composição de silicatos e não em forma livre ou em carbonatos.

5.1.3 Análise mineralógica

Os ensaios de difração de raios X (DRX) foram realizados num difratômetro Panalytical, modelo Axios Max. do LAMIR-UFPR, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), faixa de ângulo entre 0 e 70°. As fases mineralógicas presentes nas matérias-primas foram identificadas usando as fichas cristalográficas da base de dados PDF da ICDD (*International Center of Diffraction Data*).

A análise de DRX para identificação de argilominerais presentes na argila e rocha foi realizada varrendo a faixa de ângulos de 0 a 30°, visto que a presença de outras fases como o quartzo resulta em picos de difração muito intensos que podem dificultar uma adequada identificação e caracterização dos argilominerais. Sendo assim, foram analisadas amostras de argila em três condições distintas: como recebida (*in natura*), após tratamento térmico a 550 °C e tratamento com etilenoglicol (glicolagem) para identificação de minerais expansivos, seguindo o procedimento de preparação de amostras orientadas no plano basal, proposto por U.S. Geological Survey Open-File Report 01-0141 (Albers *et al*, 2002; Scapin, 2003).

5.2 Caracterização dos materiais particulados: matérias-primas e misturas

5.2.1 Densidade das partículas

A massa específica ou densidade real (ρ_R) dos particulados das MPs e misturas foi determinada mediante picnometria com gás de hélio utilizando o picnômetro Ultrapyc 5200e da Quantachrome do Instituto de Materiais Cerâmicos-IMC segundo a norma ASTM D550-06. As amostras foram preparadas na forma de pó, passando por secagem prévia em estufa a 110 °C, durante 12 h. O volume foi obtido colocando o pó numa célula de volume conhecido, e pesando a massa contida na célula para se obter a densidade segundo as equações 18 e 19. Os valores de densidade correspondem à média de nove repetições.

$$V_p = V_c + \frac{V_a}{1 - \frac{P_2}{P_3}} \quad (18)$$

$$D = \frac{m}{V_p} \quad (19)$$

onde, V_c é o volume da célula (cm^3), V_a o volume total do material adicionado (cm^3), P_2 leitura pressão da célula do V_a saída, P_3 leitura pressão da célula do V_a entrada, m é a massa da amostra e V_p é o volume das partículas (cm^3)

5.2.2 Área superficial

Com o intuito de avaliar a influencia da granulometria de cada matéria prima e especificamente do efeito da seleção do tamanho máximo de partícula na superfície específica, medidas de área superficial específica foram realizados pelo método de absorção (*Brunauer-Emmett-Teller*, BET) em um equipamento Quantachrome Nova4200e pertencente ao Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) da universidade de Caxias do Sul (UCS). Antes das análises as amostras foram degaseificadas por 5h no vácuo a 60°C , as isotermas foram construídas com 19 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção, o BET foi avaliado no intervalo de 0.05 a 0.35 P/Po.

5.2.3 Análise granulométrica e empacotamento teórico

A distribuição de tamanho de partículas (DTP) das matérias-primas foi determinada por meio de um analisador de partículas por difração laser utilizando um equipamento HORIBA LA-950, para amostras das matérias-primas peneiradas para um tamanho máximo de 25 Mesh ($710\mu\text{m}$) US Standard. Foram preparadas suspensões com 25% de partículas e 2% de silicato de sódio para evitar a formação de aglomerados. As suspensões foram agitadas durante 30 min em um agitador mecânico de hélice a 300 rpm. Para as análises por difração laser foram analisadas amostras representativas das suspensões, mantendo-se as suspensões sob agitação, e tomando-se uma quantidade representativa da suspensão. A suspensão foi vertida no recipiente para medição do equipamento e aplicado ultrassom por um tempo de 20 s para uma melhor desaglomeração. Os resultados das granulometrias foram representados num gráfico duplo de percentagem de partículas P(%), e percentagem acumulada de partículas menores que CPFT(%), em função do tamanho de partícula D (μm) com sua respectiva equivalência na escala ϕ ($-\log 2D_{mm}$) e analisados mediante medidas descritivas usando o método gráfico de Folk e Ward (Folk, 1974), e relacionando os tamanhos de partícula com o tipo de sedimento segundo a escala de Udden-Wenwoth (Corrales, 1977).

As curvas acumuladas CPFT das formulações e dos modelos teóricos de Andreassen e Alfred foram comparadas numa gráfica em escala de probabilidade normal.

Foram usados os módulos de distribuição (q) que maximizam o empacotamento para cada modelo (Alfred com $q= 0,37$ e Andreassen q entre $0,33$ e $0,50$), e comparados com as curvas experimentais para determinar o empacotamento das matérias-primas e formulações. Também, foram comparadas as curvas de frequências simples dos modelos teóricos e das formulações, para determinar a falta ou excesso de diferentes tamanhos partículas, e assim analisar a influência da adição das populações de tamanhos de partículas provenientes da rocha no empacotamento das formulações.

Para cada curva de distribuição DTP das matérias-primas e formulações foram calculados o empacotamento e porosidade teóricas usado o modelo de Westman e Hugill para distribuições contínuas (Equação 4, Equação 5 e Equação 7), usando uma razão de classe CSR de $\sqrt[4]{2}$ (Ver Anexo A).

5.2.4 Morfologia de partículas

A morfologia das fases constituintes das matérias primas foi identificada a partir da separação dos pós em diferentes faixas de tamanho usando peneiramento úmido, e analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com espectroscopia de dispersão em energia (EDS), num equipamento marca Shimadzu SSX-550 Superscan, do Laboratório de Caracterização de materiais da (LCMAT) da UCS. As análises dos parâmetros de forma (arredondamento) e textura (solidez) da rocha foram determinadas usando o software livre Image J a partir de uma imagem MEV representativa em 50X que abrange as faixas de tamanhos (grosseiros, médios e finos). Para determinar a razão de aspecto tridimensional das partículas foram tomadas micrografias MEV de 50 partículas em cada faixa de tamanho, as medições foram auxiliadas com microscopia ótica num microscópio modelo A1, marca Zeiss Axio Scope.

5.2.5 Empacotamento e fluidez

As características associadas ao empacotamento de partículas das matérias-primas e formulações foram determinadas experimentalmente, conforme a norma ASTM B 527-06, utilizando-se um voluméto de compactação (*tapping density*), como também seguindo o procedimento da norma ASTM C29M-09 para o cálculo dos vazios e densidade em bulk dos particulados. As amostras de cada pó de argila, rocha e formulações argila-rocha foram pesadas (medida em balança de precisão de $0,001$ g) e transferidas para uma proveta com volume inicial equivalente para todas as amostras de 25 mL, foi usado um funil para não ter um efeito significativo no método de preenchimento dos pós na proveta (ISO 39-23-1).

A proveta foi submetida a n batidas sucessivas, nesta sequência: 10, 100, 250, 500, 1250, 2500 e 5000. Para cada número de batidas foi determinado o volume (medida indicada na proveta graduada) e a densidade aparente (*bulk*). A densidade inicial foi reportada como densidade livre ρ_B tomada depois de vertido o pó, e a densidade compactada ρ_C estabelecida quando não se observou mais alteração no volume do pó contido na proveta. A densidade aparente em relação ao número de batidas é a densidade livre quando $n = 0$ ($\rho_B = \rho_0$) e a densidade compactada após um número de batidas $n = 2500$ ($\rho_C = \rho_{2500}$) na qual permanece constante o volume.

A fração de porosidade ε dos pós foi determinada em relação ao grau de compactação para cada material usando a equação 9 da Seção 4.6.1:



Figura 26– Equipamento (volumétrico de compactação) utilizado na determinação das características de empacotamento das matérias-primas e das formulações argila-rocha. Faculdade de Farmácia-UFRGS.

Para determinar a relação entre a granulometria dos pós e sua fluidez foram determinados a razão de Hausner RH (equação 13 na Seção 4.6.4) e o índice de Carr IC (equação 14 na Seção 4.6.4). Os índices foram calculados a partir dos dados de densidade livre ρ_B e densidade compactada ρ_C , obtidos do ensaio de densidade aparente livre e compactada (*tapping density*). A escoabilidade dos pós foi relacionada com o cálculo do ângulo de repouso Φ (equação 15 na Seção 4.6.4), as medições foram feitas num dispositivo que consiste de um cilindro de vidro de 3 cm de diâmetro e 5 cm de altura apoiado sobre um suporte plano circular do mesmo diâmetro. Os pós foram vertidos por meio de um funil preenchendo 80% do volume do cilindro, posteriormente foi retirado o cilindro de modo que o pó possa fluir livremente sobre o suporte circular por efeito da

gravidade. Todas as medições de empacotamento, dos índices de fluidez e ângulo de repouso foram realizadas na Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), os pós foram previamente secados em estufa durante 24 horas a 110°C e os ensaios determinados em condições de umidade relativa controlada (HR≈60%) devido ao caráter higroscópico das matérias primas, para controlar o efeito da coesividade pela presença importante de água entre as partículas e relacionar os resultados principalmente com o efeito da granulometria, e morfologia das partículas.

5.3 Preparação dos corpos de prova

5.3.1 Preparação da massa

A preparação da massa é uma etapa fundamental na qualidade dos produtos cerâmicos devido a que uma preparação deficiente pode influenciar nas etapas seguintes de mistura e processamento. A argila M0021 foi inicialmente recebida pelo fornecedor em torrões de tamanhos entre 20 e de 30 cm aproximadamente, depois espalhada em caixões de alimentação e deixada secando ao ar e posteriormente em estufa a 40°C durante 12 horas. Os torrões foram desintegrados manualmente com martelo de madeira complementado com um desintegrador com o intuito de separar corpos estranhos contidos no meio da argila, além de facilitar na quebra de torrões duros e argila seca, facilitando ainda mais o trabalho das demais máquinas usadas na fase de preparação para extrusão. Na etapa seguinte foi usado um laminador Servitech com abertura de 1 mm transformando a argila em pequenas laminas milimétricas, e assim favorecer uma melhor distribuição e eficiente misturado. Posteriormente a argila foi quarteada três vezes para se obter uma massa mais homogênea. A rocha 0032 foi desintegrada manualmente e quarteada. As matérias-primas após desta preparação são ilustradas na Figura 27.



Figura 27 – Matérias primas após desintegração e homogeneização.

5.3.2 Formulação e preparação das misturas

A rocha e argila foram peneiradas a seco em 25 mesh (710 μm) para se obter um tamanho máximo de partícula equivalente para as duas matérias-primas. As matérias-primas foram misturadas manualmente, obtendo-se cinco misturas cerâmicas argila-rocha com diferentes teores de rocha (10%, 20%, 30%, 40% e 60%) e peso total de 15 kg para obter os corpos de prova necessários para resultados com alto grau de confiabilidade nas provas experimentais. Posteriormente, cada mistura sólida argila-rocha foi misturada manualmente com 3L de água e homogeneizada, posteriormente, utilizando um misturador semelhante a um moedor de carne industrial em três repetições. Após a homogeneização, a massa foi coberta, para preservar a sua umidade e armazenada por 24 h, tempo estabelecido para a obtenção de uma massa com a plasticidade necessária para a extrusão. É fundamental para uma boa preparação de massa que a mistura tenha tempo suficiente para homogeneizar e descansar de modo a diminuir as tensões sofridas após passar pelos equipamentos e possibilitar ao grão argiloso absorver a água adicionada no processo.

5.3.3 Conformação

As formulações foram conformadas por extrusão com aplicação de vácuo de 500 mm de Hg. A massa extrudada foi cortada para obter corpos de prova prismáticos com dimensões de (20 x 15 x 100) mm. Após de serem cortados os corpos de prova foram identificados com o número da formulação e o número do corpo de prova.

5.3.4 Secagem

Os corpos de prova extrudados foram submetidos a três etapas de secagem em estufa a 50°C durante 6 h, 70°C por 6 h e 110°C por 24 h. Esta sequência de secagem lenta evita o surgimento de trincas nos corpos de prova.

5.3.5 Queima

O processo de queima dos corpos de prova foi executado nesta sequência: de 25°C a 350°C a uma taxa de 10°C/min, de 350°C a 450°C a uma taxa de 5°C/min e de 450°C até à temperatura de queima de 900°C a uma taxa de 10°C/min. Os corpos de prova foram mantidos na temperatura de queima durante 1h e, posteriormente, resfriados no forno até a temperatura ambiente a uma taxa de 1,5°C/min. Com o intuito de estudar o efeito da adição de rocha no empacotamento e a sua influência na microestrutura, propriedades físicas e mecânicas, bem como na resistência ao desgaste microabrasivo, foram analisadas

formulações com diferentes teores de rocha numa temperatura de queima (900°C) (Tabela 12).

Tabela 12 – Formulações utilizadas neste trabalho

Teor Rocha (%)	0	10	20	30	40	60
Código	M0021 (100% Argila)	M001	M002	M003	M004	M005

5.4 Determinação das propriedades físicas dos corpos de prova

5.4.1 Densidade a seco

A densidade a seco de corpos de prova com diferentes teores de rocha (20, 40 e 60%) foi feita com o ensaio de imersão em mercúrio (Figura 28) e calculada segundo a equação 20 e a equação 21:

$$V_{AS} = \frac{m_1 + m_2}{\rho_{Hg}} \quad (20); \quad \rho_{AS} = \frac{m_1}{\frac{m_1 + m_2}{\rho_{Hg}}} \quad (21)$$

onde, V_{AS} = volume aparente, ρ_{AS} = densidade aparente, m_1 = massa do corpo de prova em cima do mercúrio, m_2 = massa de mercúrio deslocado pelo corpo de prova, ρ_{Hg} = densidade do mercúrio na temperatura de ensaio.

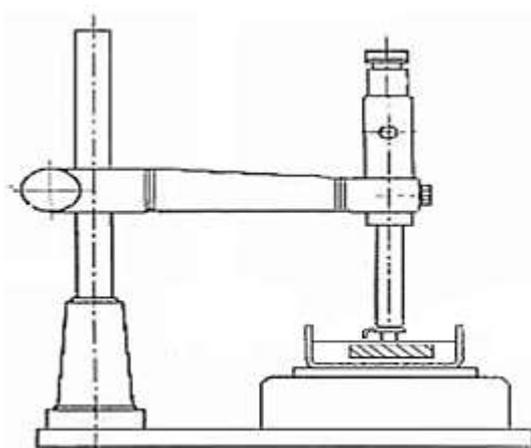


Figura 28- suporte de pedestal roscado usado para imergir o material no mercúrio (Tomado de Dal Bó *et al.*, 2002).

5.4.2 Propriedades físicas após queima

A porosidade aparente (P_A , %), absorção de água (A_a , %) e a densidade (ρ_A , g/cm³) após queima de 20 corpos de prova de cada mistura foram determinadas com base no

princípio de Arquimedes, a partir das Equações 22, 23 e 24, seguindo o procedimento da norma ASTM C20-92.

$$P_A = \left(\frac{W - D_S}{V_E} \right) \times 100 \quad (22)$$

$$A_a = \left(\frac{W - D_S}{D_S} \right) \times 100 \quad (23)$$

$$\rho_A = \frac{D}{V} \quad (24)$$

onde D_S é o peso após secagem em estufa; W é o peso saturado medido após as amostras serem fervidas por 2 h e submergidas em água por 12 h; V_E é volume externo em cm^3 ($V = W - S$) e S é o peso suspenso medido pelo princípio de Arquimedes.

Para medir a retração linear R_L (contração pela perda de água), foram feitas duas marcas nos corpos de prova separadas a uma distância de 75 mm e medido o comprimento dos mesmos, antes e após queima.

5.5 Microestrutura dos corpos de prova após queima

Para a análise da microestrutura das misturas, as amostras foram submetidas a etapas sequenciais de corte, embutimento, lixamento e polimento. No corte foi utilizada uma cortadeira metalográfica BUELHER ISOMET 1000 com disco de diamante para obter amostras com dimensões de (20 x 20 x 5) mm. O embutimento foi realizado com resina poliéster cristal. No lixamento manual, utilizaram-se lixas de granulometria 600, 800, 1000, 1200 e 2000 mesh. No polimento foi usada uma politriz BUELHER MiniMet 1000, panos e pastas abrasivas de diamante com granulometrias de 20 μm , 12 μm , 6 μm , 2 μm e 0,25 μm . As superfícies polidas foram analisadas por microscopia ótica (MO) num microscópio modelo A1, marca Zeiss Axio Scope e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento de marca Shimadzu SSX-550 no LCMAT da UCS.

5.6 Resistência à flexão

A resistência à flexão das misturas queimadas foi determinada usando uma máquina universal de ensaios Emic DL 2000, por flexão em três pontos do IMC. Foram

ensaiados 30 corpos de prova para cada mistura. O cálculo do módulo de flexão (MRF , kgf/cm^2) foi feito usando a Equação 25 de acordo com a norma ASTM C1161-13.

$$MRF = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (25)$$

onde L é a separação entre os apoios em cm; F a carga de ruptura em kgf; b a largura do corpo de prova e h a altura do corpo de prova, em cm .

5.7 Rugosidade

A rugosidade média aritmética (Ra) e a rugosidade pico a vale (Rz) (Gadelmawla, 2002) foram determinadas usando um rugosímetro Mitutoyo modelo SurfTest SJ-301 do laboratório de novas tecnologias de produção-LNTP da UCS, fazendo 7 medidas em diferentes regiões da superfície da amostra, cada medida com dez intervalos de medição de 0,8 mm.

5.8 Resistência ao desgaste

Foi determinada a resistência ao desgaste abrasivo das misturas queimadas por meio de ensaios de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre (equipamento modelo Calotest da CSM Instruments) (Figura 29). Foi usada uma esfera de aço DIN 100Cr6 com um diâmetro de (25,4 mm), carga normal de 1 N e velocidade de rotação de 200 rpm. Foi utilizada uma suspensão abrasiva de base aquosa com 20% de alumina TAC (“Treibacher Alumina Ceramic”), com tamanho máximo de partícula de 10 μm e pH de 11, para evitar a aglomeração de partículas e corrosão da esfera do aço. Em cada amostra foram obtidas cinco crateras de desgaste (ou calotas) em diferentes tempos (180, 240, 300, 360 e 420 s). O coeficiente de desgaste (k) para a argila e para cada formulação foi calculado usando o modelo de Archard de desgaste por deslizamento, que foi posteriormente adaptado ao desgaste microabrasivo (Rutherford e Hutchings, 1996; Gee et al., 2003; Gant e Gee, 2011). Para tanto, os diâmetros das crateras foram medidos com auxílio do microscópio ótico Aigo, modelo GE5 e do software de análise de imagens Huaqi Digital Lab GE5, disponíveis também no IMC-UCS. O coeficiente de desgaste k ($\text{m}^3/\text{N.m}$) foi calculado pela Equação 26.

$$\frac{V}{F} = kS \approx k \left(\frac{\pi b^4}{64R} \right) \quad (26)$$

onde: V é o volume de desgaste ; F , a força normal sobre a amostra; k , o coeficiente de desgaste; S , a distância percorrida pela esfera sobre a amostra; b , o diâmetro da cratera e R , o raio da esfera.

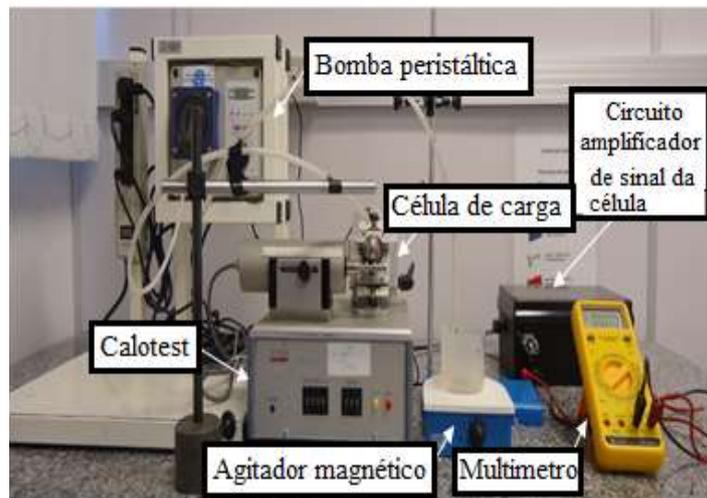


Figura 29 – Equipamento de ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa livre, Calotest, CSM.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Identificação das matérias-primas

6.1.1 Caracterização química e geoquímica

A Tabela 13 mostra a composição química das matérias-primas, mostrando um teor superior de álcalis na rocha, que pode favorecer o processo de queima de produtos contendo essa matéria-prima, pois os álcalis caracterizam-se por serem bons fundentes, que diminuem a temperatura necessária para a formação de fase líquida durante a queima, garantindo uma melhor sinterabilidade e adequada resistência mecânica do corpo cerâmico. Ainda, a presença de álcalis na argila, K_2O e Na_2O , pode se relacionar com sua origem secundária, diferenciando-se das argilas primárias que possuem menor teor de álcalis devido a processos de lixiviação destas espécies móveis. O elevado teor de Al_2O_3 na argila é importante porque confere refratariedade e um indicador da quantidade de minerais argilosos presentes na argila (Pérez *et al.*, 2010). O maior teor de Fe_2O_3 comparado com a rocha pode estar relacionado com o fato das argilas formadas na região do Vale do Caí serem de origem basáltica (Zorzi *et al.*, 2012) e, portanto, durante os processos geológicos de formação da argila a partir da rocha mãe, as transformações químicas das fases constituintes da rocha resultaram na formação de minerais ricos em ferro, como a hematita Fe_2O_3 , que confere a coloração avermelhada da argila, característica dos produtos de cerâmica vermelha.

Tabela 13 – Composição química das matérias primas (% em peso).

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	Soma
Argila M0021	47,03	21,98	14,39	0,15	1,05	1,48	0,73	1,83	0,30	0,08	10,51	99,53
Rocha 0032	50,91	14,60	10,33	5,70	5,88	1,31	3,06	1,17	0,14	0,16	6,26	99,53

P.F. = Perda ao fogo.

Dos resultados da análise compilados na Tabela 13, foram comparados os valores de (Na_2O+K_2O) e de CaO em relação à rocha, apresentando a argila menores teores em peso indicando que sofreu maior grau de intemperismo. Isso foi confirmado pelo cálculo dos índices químicos de alteração, CIA (Equação 16, Seção 5.12), e de intemperismo, CIW

(Equação 17, Seção 5.1.2), mostrados na Tabela 14, em que se observa que a argila teve maiores valores de *CIA* e *CIW* comparado com a rocha, corresponde a um material com elevado intemperismo. Como os valores de *CIA* e *CIW* da rocha foram menores que 50 (de acordo com a escala proposta por (Fedó, Nesbitt e Young, 1995)), considera-se que esta matéria-prima, quando coletada da região do Vale do Caí, tinha características próximas de uma rocha fresca, isto é, com composição química próxima da condição não alterada rocha mãe (Ver Anexo B1).

Tabela 14 – Estado de alteração das matérias-primas por fenômenos de intemperismo usando os índices *CIA* (Nesbitt e Young, 1982) e *CIW* (Harnois, 1988).

Matéria-prima →	Argila M0021	Rocha 0032
CIA (índice químico de alteração)	87,75	47,65
CIW (índice químico de intemperismo)	93,74	49,97
Classificação	Elevado intemperismo ou residual	Rocha com pouco intemperismo ou fresca

Com o intuito de classificar a rocha foi usado o diagrama TAS (Sílice-Álcalis Total), que indica os tipos de rochas vulcânicas segundo a sua composição de silicatos (% em peso de SiO_2) e minerais alcalinos (% em peso de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), (Le Maitre, et al., 2002). Obteve-se que a rocha 0032 utilizada como matéria-prima neste projeto é basáltica subalcalina, conforme indicado na Figura 30.

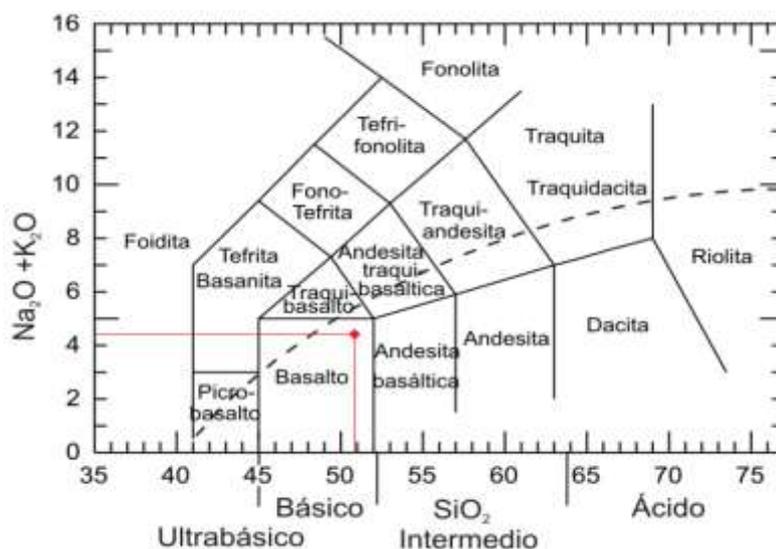


Figura 30 – Classificação da rocha 0032. Diagrama TAS (total Alcalis vs. Sílice) para rochas ígneas. (A linha descontinua separa as rochas alcalinas e subalcalinas).

No entanto, uma análise mais detalhada da composição química da rocha, por meio da análise normativa (Irvine e Baragar, 1971) das fases constituintes e da classificação das rochas vulcânicas (diagrama QAFP; *Q* = *quartzo*, *A* = *feldspato alcalino*, *P* = *plagioclásio* e *F* = *feldspatoide*) (Le Maitre, et al., 2002) indicou que a rocha 0032 cai na campo de andesito-basalto, conforme indicado na Figura 31(b). Dentro do campo andesito-basalto, a rocha cai no limite dos subcampos andesito-cálcio-alcalino e basalto-toléitico e apresenta um plagioclásio normativo (AN) de 46.

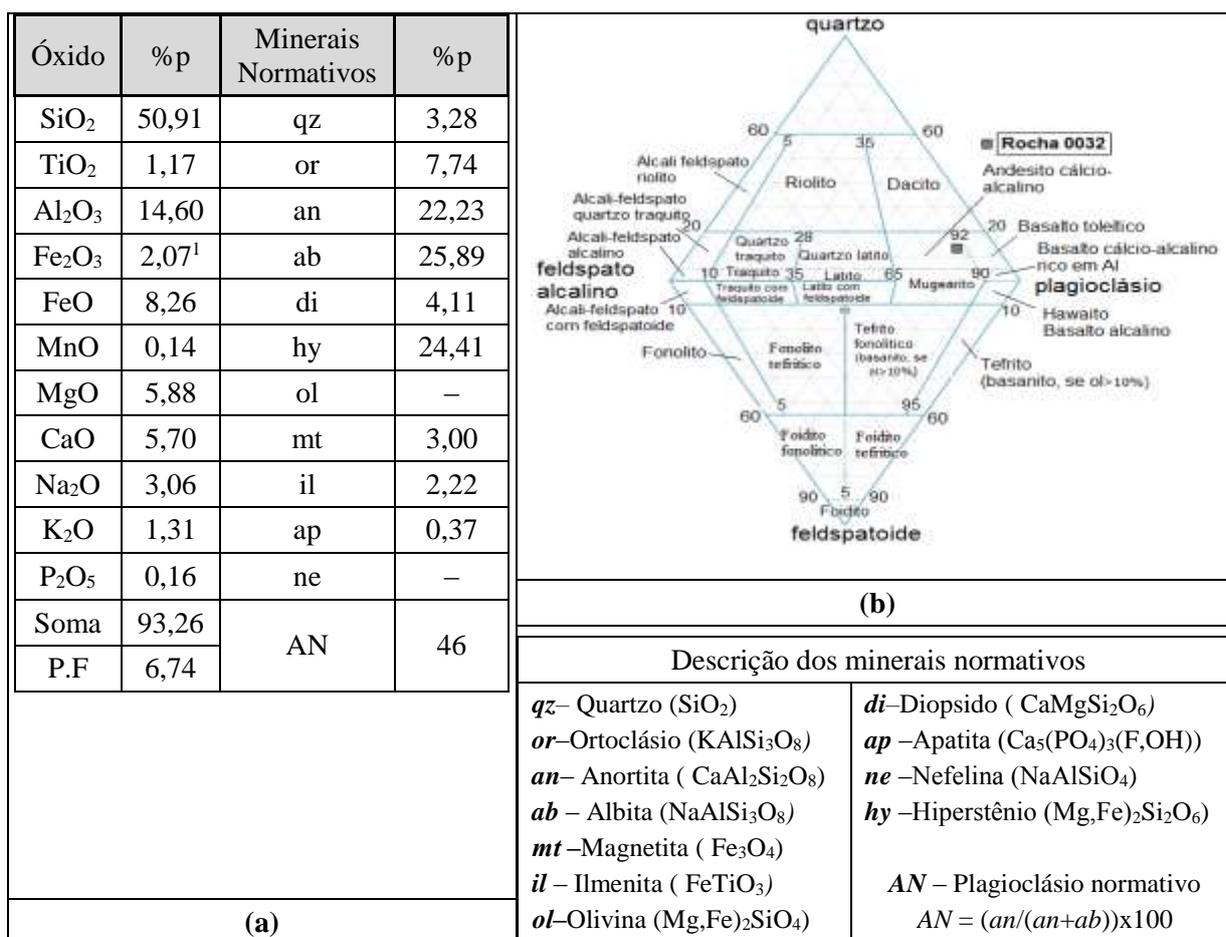


Figura 31 – Classificação da rocha 0032 com a norma (a) segundo o procedimento da CIPW para rochas ígneas (Philpots,1989), (b) diagrama de classificação QAFP onde Q=quartzo, A= feldspato alcalino, F=feldspatoide e P= plagioclásio. Tomado de (Wernick, 2003).

Embora alguns autores classifiquem uma rocha como basalto quando AN>50 (Wilkinson, 1986), o critério de classificação mais usado, e adotado neste projeto, é do diagrama TAS (Irvine e Baragar, 1971; Le Maitre, et al., 2002), segundo o qual a rocha é basáltica se o seu teor de sílica (SiO₂) for entre 45% e 52% em peso. Além disso, a ausência do mineral nefelina (Figura 31a) corrobora a classificação da rocha com

¹ Foi tomado a relação Fe₂O₃/FeO = 0,2 usado para rochas vulcânicas como basalto (Wilkinson, 1985)

subalcalina. A ausência da olivina também confirma a proximidade da rocha da série andesito cálcio-alcálico. É importante destacar que, quando as rochas apresentam um grau de intemperismo considerável, o diagrama TAS pode ser pouco representativo e, portanto, a classificação proposta por (Winchester e Floyd, 1997) tem maior valor. Esta última classificação tem em conta elementos traços menos móveis. Este tipo de análise geoquímica também deve ser realizada com o auxílio de análise petrográfica e requer um número representativo de amostras a serem analisadas.

6.1.2 Caracterização mineralógica

Os valores de distância interplanar, correspondentes aos picos principais e secundários, para argilominerais encontrados normalmente nas jazidas do Brasil, em condições normais, são mostrados na Tabela 15. Na Tabela 16, mostram-se as distâncias interplanares dos argilominerais, após tratamentos de glicolagem e aquecimento.

Tabela 15 – Distâncias interplanares características de argilominerais.

Distancia interplanar (Å) Pico principal	Distancia interplanar (Å) Picos secundários	Argilomineral
7	3,58	Caulinita
10	5,0 ou 3,33	Ilita
14	7,0 ; 4,7 e 3,5	Clorita
14	7,0 ; 4,7 e 3,5	Clorita expansível
12 ou 14	5,1 e 3,5	Esmectite-12 ou 14
14	–	Vermiculita

Tabela 16 – Posições dos picos principais (<001>) dos argilominerais para amostras em condições normais (N), aquecidas (MU) e após glicolagem (EG), usando a técnica de amostra orientada em baixos ângulos. (Neves, 1968),

d (Å) Normal (N)	d (Å) Após glicolagem (EG)	d (Å) Aquecidos (MU)	Argilomineral
7	7	–	Caulinita
10	10	10	Ilita
14	14	14	Clorita
14	17	14	Clorita expansível
12	17	10	Esmectita (12Å)
14	17	10	Esmectita (14Å)
14	14	10	Vermiculita
4,25	4,25	4,25	Quartzo-α (PDF 00-001-0649)
3,35	3,35	3,35	

Os difratogramas das amostras de argila natural, glicolada e aquecida a 550°C são mostrados na Figura 32. Da comparação desses difratogramas com os valores de distância interplanar da Tabela 16, foi possível verificar a presença das fases cristalinas moscovita, caulinita e quartzo e de um argilomineral expansivo. A presença de mica e do argilomineral illita-esmectita, valida sua classificação como argila secundária. Verifica-se que a caulinita perdeu a sua cristalinidade quando aquecida a 500 °C, visto que os picos em 12,18° e 24,92° correspondentes à distâncias interplanares 7,268 Å e 3,571 Å, respectivamente, desapareceram com esse tratamento. Os picos de difração das fases illita/muscovita e quartzo não mudaram de posição nem quando glicolados ou aquecidos, confirmando os dados mostrados na Tabela 16.

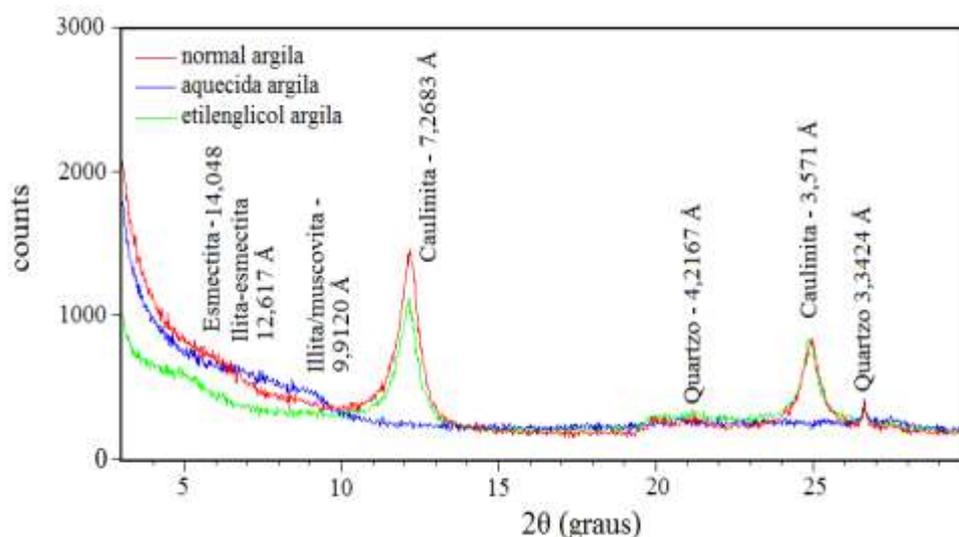


Figura 32 – Difratograma da argila M0021, normal (N), aquecida a 550°C (MU) e glicolada (EG). Identificação dos argilominerais.

O difratograma completo da amostra de argila em condições normais é mostrado na Figura 33, em que se mostram todas as fases minerais e argilominerais presentes nessa matéria-prima. As fórmulas químicas dessas fases e as fichas cristalográficas usadas na indexação podem ser vistas na Tabela 17. Além da moscovita, caulinita e quartzo, a argila continha outras fases, como feldspato, anatásio, rutilo, hematita e goethita. A presença da fase hematita se verifica pela cor avermelhada da argila (Gaspar *et al.*, 2012).

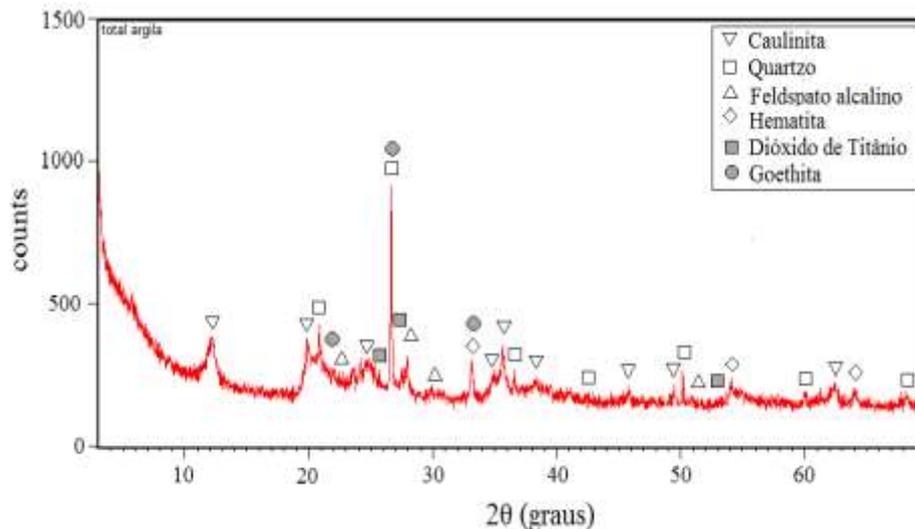


Figura 33 – Difratoograma de amostra da argila M0021 (amostra total) utilizada como matéria-prima e coletada da região do Vale do rio Caí.

Tabela 17 – Identificação de fases presentes na composição da argila M0021.

Mineral	Número Ficha Cristalográfica	Formula teórica
Caulinita (C)	PDF-(00-001-0527)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Quartzo (Q)	PDF-(00-001-0649)	SiO_2
Mica (ver Figura 32)	PDF-(00-001-1098) PDF-(00-002-0056)	Muscovita: $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ Ilita: $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2[(Al Si)_4O_{10}(OH)_2](H_2O)$
Esmectite	PDF-00-013-0259 PDF -00-035-0652	Montmorillonite: $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})$ Ilita-Esmectita
Feldspato alcalino (A)	PDF-(01-084-0710)	$KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$
Hematita (Hm)	PDF-(00-001-1053)	Fe_2O_3
Goethita (G)	PDF-(00-002-0282)	$FeO(OH)$
Dióxido de Titânio: Rutilo (Rt), Anatásio (Ant)	(PDF-00-001-1292), (PDF-00-001-0562)	TiO_2

Os difratogramas das amostras de rocha natural, glicolada e aquecida a 550°C são mostrados na Figura 34. Da comparação desses difratogramas com os valores de distância interplanar da Tabela 16, foi possível verificar a presença da fase cristalina esmectita. Verifica-se que essa fase apresentou deslocamento de seus picos de difração quando glicolada e quando aquecida.

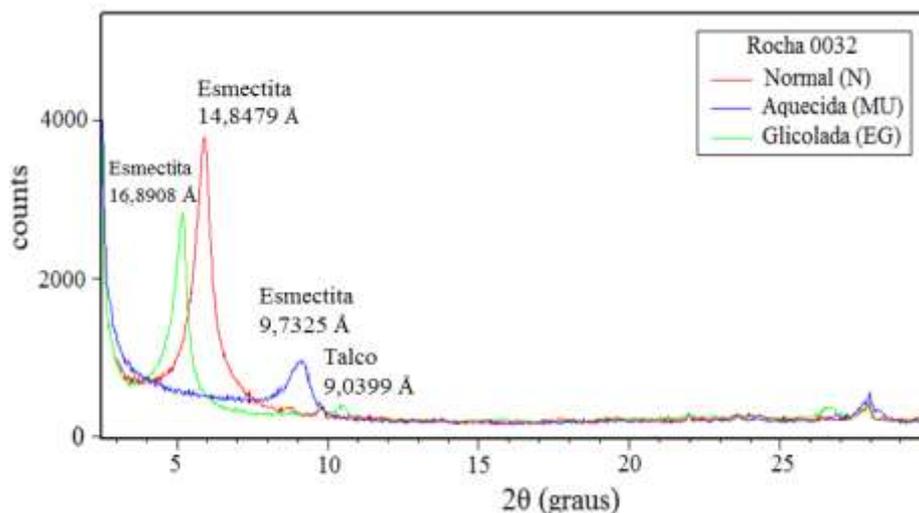


Figura 34 – Difratoograma de amostra de rocha 0032 normal (N), aquecida a 550°C (MU) e glicolada(EG).

O difratograma completo da amostra de rocha em condições normais é mostrado na Figura 35, em que se mostram todas as fases presentes nessa matéria-prima. As fórmulas químicas dessas fases podem ser vistas na Tabela 18.

Tabela 18 – Identificação de fases presentes na composição da rocha 0032.

Mineral	Número Ficha Cristalográfica	Fórmula teórica
Plagioclásio	PDF – (01-079-1148) PDF –(01-078-0434)	Andesina, (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈ Labradorita, (Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈
Feldspato alcalino	PDF – (00-002-0534)	Ortoclásio, KAlSi ₃ O ₈
Esmectita	PDF – (00-012-0168)	Saponita, (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O
Talco (VerFigura 34)	PDF – (00-002-0066)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₁ H ₂ O
Piroxênio	PDF – (00-013-0421) AMSCD – (0018104)	Pigeonita (clinopiroxênio), (Mg,Fe,Ca)SiO ₃ Hiperstenio (ortopiroxênio), (Mg,Fe) ₂ Si ₂ O ₆
Zeólita	PDF– (00-002-0047)	Ca(AlSi ₂ O ₆) ₂ .4H ₂ O
Ilmenita	PDF – (00-002-0880)	FeTiO ₃
pp. Hematita	PDF – (00001-1053)	Fe ₂ O ₃

pp. provável presença

A rocha era constituída de minerais primários, como plagioclásio, feldspato alcalino, piroxênio e ilmenita, além de minerais secundários, como esmectita, mica, zeólita e hematita, resultantes do intemperismo das fases no vidro vulcânico. Esses resultados já foram verificados em outros estudos de basaltos no Brasil (Tiecher *et al.*, 2012).

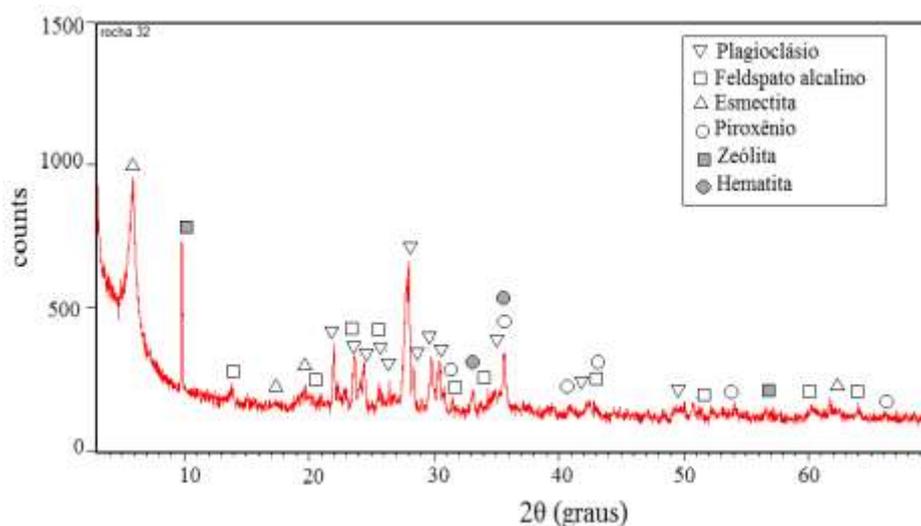


Figura 35 – Difratograma de amostra de rocha 0032 (amostra total) utilizada como matéria-prima e coletada da região do Vale do rio Caí.

6.2 Caracterização dos particulados

6.2.1 Densidade real dos pós cerâmicos

A densidade real ρ_R , dos pós não teve variação significativa em função do tipo de matéria-prima (argila e rocha) ou do teor de rocha nas formulações, ficando em torno de $2,72 \text{ g/cm}^3$. Isso se explica pela similaridade da composição química das matérias-primas, uma vez que a argila tem origem basáltica, como a rocha, já classificada com basáltica-andesítica segundo o diagrama QAFP.

Tabela 19 – Densidade das partículas por picnometria a gás

Material	Densidade ρ_R (g/cm ³)
M0021(Argila)	$2,717 \pm 0,004$
R0032(Rocha)	$2,720 \pm 0,002$
M001	$2,719 \pm 0,004$
M002	$2,719 \pm 0,003$
M003	$2,724 \pm 0,001$
M004	$2,720 \pm 0,002$
M005	$2,727 \pm 0,001$

6.2.2 Área superficial

A superfície específica de um material poroso é definida como área superficial dos interstícios por unidade de massa. Oferece indícios de aplicações do meio poroso e pode ser associada com a sua capacidade de adsorção, condutividade de fluidos ou permeabilidade dos meios porosos.

Os valores de área superficial das matérias-primas são mostrados na Tabela 20, em que se observa que as partículas de argila mais finas ($D_L = 150 \mu\text{m}$) e mais grosseiras ($D_L = 710 \mu\text{m}$) tiveram área superficial significativamente maior em relação as partículas de rocha, finas e grossas. Isso indica que, tendo maior área superficial, a argila tem partículas com menor tamanho, conforme será discutido na análise granulométrica e nas medidas descritivas.

Se as partículas de argila tem menor tamanho apresentarão maior capacidade de adsorver água, fato a ser verificado mais adiante.

Tabela 20 – Área superficial das matérias-primas com diferente tamanho máximo de partícula D_L

Materiais	Argila M0021 DL = 710 μm	Argila M0021 DL = 150 μm	Rocha 0032 DL = 710 μm	Rocha 0032 DL = 150 μm
Área Superficial (m^2/g)	22,673	34,223	2,098	3,415

6.2.3 Distribuição granulométrica

Na Figura 36 e Figura 37 apresentam-se as curvas experimentais de frequência (P , %) e de frequência acumulada (CPFT, %) para os tamanhos de partículas da argila, rocha e das formulações com vários teores de rocha. As curvas de frequência acumulada foram plotadas com a sua ordenada em escala aritmética (CPFT), em função do tamanho de partícula em micrometros ($D_{\mu\text{m}}$), com a sua respectiva equivalência na escala ϕ , sendo $\phi = -\log_2 D_{mm}$. Os valores de ϕ mais positivos representam as partículas mais finas, e os mais negativos, as mais grosseiras. Nas figuras, foi inserida a escala de classificação granulométrica de Udden-Wenworth (Wentworth, 1922), (Friedman e Sanders, 1978), amplamente usada na área de sedimentologia e geomorfologia. Com o auxílio dessa escala foi possível determinar o tipo de sedimento presente nos materiais particulados analisados, de acordo com a classe de tamanho de partícula.

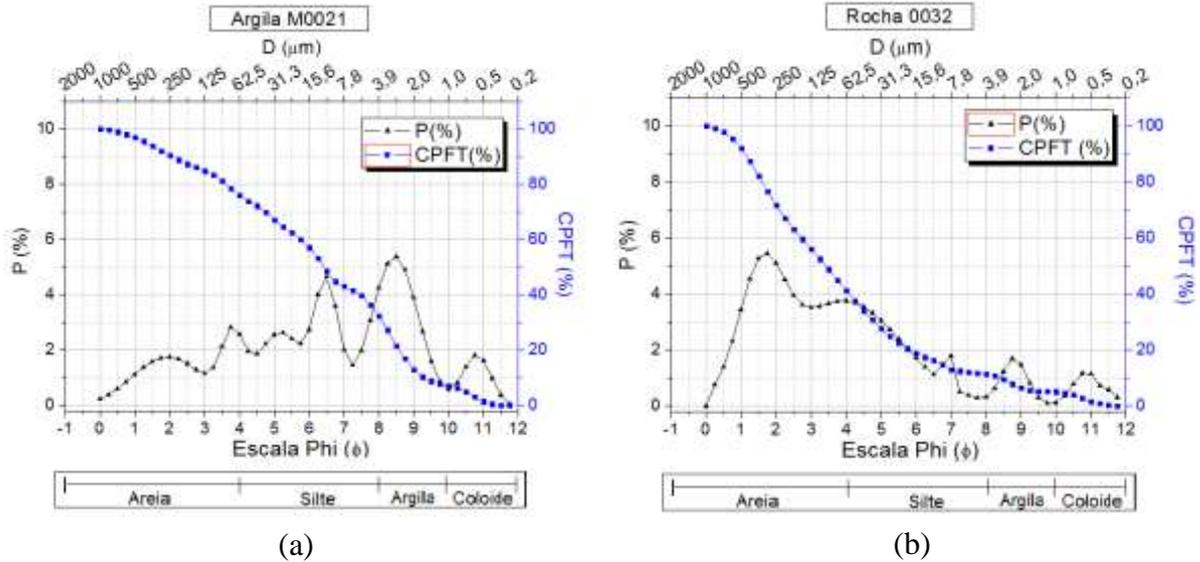


Figura 36 – Curvas de frequência - P (%) e curvas de frequência acumuladas - CPFT (%) versus tamanho de partícula D (μm) e sua equivalência na escala phi ($\phi = -\log_2 D(\text{mm})$) para as MPs: (a) Argila, (b) Rocha.

Observa-se na Figura 36(a), que a argila teve mais de 30% de partículas finas, pois da curva de frequência acumulada obteve-se 25% de partículas com tamanhos entre 10ϕ e 8ϕ (D entre $1\ \mu\text{m}$ e $3,9\ \mu\text{m}$) contendo minerais argilosos. Além disso, 43% de partículas tinham tamanhos entre 8ϕ e 4ϕ (D entre $3,9\ \mu\text{m}$ e $62,5\ \mu\text{m}$) contendo material silteoso e 25% de partículas eram constituídas de material arenoso com tamanhos menores que 4ϕ ($D > 62,5\ \mu\text{m}$). A rocha teve contribuição menor de partículas finas com 6% de partículas argilosas com tamanhos 10ϕ e 8ϕ (D entre $1\ \mu\text{m}$ e $3,9\ \mu\text{m}$) e uma maior contribuição de partículas grossas arenosas, 59% (Figura 36b).

Da análise das curvas de frequência acumulada das formulações, juntamente com a escala de Udden-Wenworth, mostradas na Figura 36 que a argila era composta de material argiloso com granulometria fina (25%) e materiais não-plásticos, como areia (25%) que, de acordo com a literatura, reduzem a plasticidade (agentes desplastificantes) e favorecem ou dificultam o processamento do produto cerâmico, dependendo se há excesso ou não de argila plástica com granulometria muito fina (Pracidelli e Melchiades, 1997). Já a rocha, apresentou granulometria mais grosseira em comparação com a argila e o seu baixo teor de material argiloso (6%) e maior teor de material arenoso (59%) confere a esta matéria-prima baixa plasticidade.

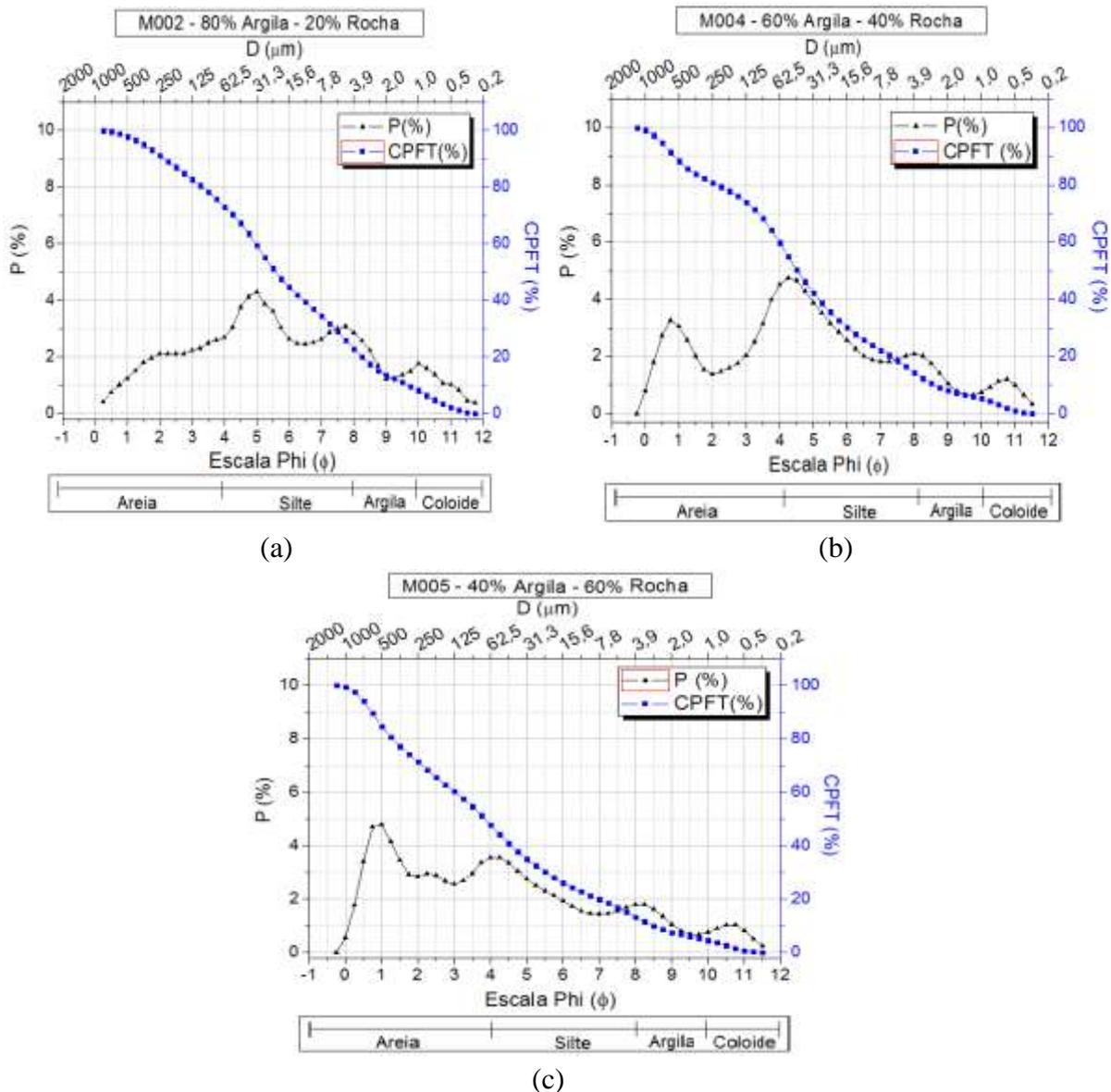


Figura 37 – Curvas de frequência - P (%) e curvas de frequência acumuladas - $CPFT$ (%) versus tamanho de partícula D (μm) e sua equivalência na escala phi ($\phi = -\log_2 D(\text{mm})$) para as misturas: (a) M002, (b) M004 e (c) M006.

Verifica-se da Figura 37(a), (b) e (c), que o aumento do teor de rocha de 20%p a 60%p aumentou a contribuição de partículas grossas arenosas, de 28% a 52%. Além disso, as misturas tiveram uma contribuição significativa de partículas com tamanho médio (de 36% a 50%), apesar de ter ocorrido uma diminuição dessa contribuição com o aumento do percentual de rocha.

Da análise das curvas de frequência P (%), observa-se que a distribuições granulométrica das MPs (Figura 36) e das formulações (Figura 37) são polimodais, isto é, apresentam mais de uma moda (mais de uma população de tamanhos de partícula),

representados pela moda principal (diâmetro mais frequente) e pelas modas secundárias (outras classes de diâmetros muito frequentes). A característica polimodal das curvas granulométricas das matérias-primas analisadas indica que elas foram submetidas a processos geológicos variados com o passar do tempo. No caso da rocha, os minerais secundários associados às frações de tamanhos de partículas finas estão presentes em menor quantidade, comparado com a argila. As frações de tamanhos de partículas mais grosseiras estão associadas com minerais primários, indicando que a rocha sofreu menor grau de intemperismo. Como a argila sofreu maior intemperismo, esta apresenta uma maior quantidade de argilominerais com tamanhos de partículas mais finos, provenientes dos minerais secundários da rocha. Isso explica que a moda principal da argila corresponde à fração de finos, enquanto que a da rocha corresponde à fração de grossos.

6.2.4 Medidas descritivas

Os valores dos parâmetros granulométricos (mediana, moda, média, calibração, assimetria e angulosidade) das distribuições de tamanho de partícula para a argila, rocha e formulações são mostrados na Tabela 21. O valor da moda apresentado corresponde ao maior valor de frequência relativa $P(\%)$, isto é, a moda principal. Esse outro método de análise estatístico das distribuições granulométricas confirmou e complementou alguns resultados da análise das curvas de frequência simples e acumulada.

Analisando-se a média, verificou-se que argila, com menor tamanho médio de partícula (14,226 μm) aportou um percentual significativo de material siltoso. A rocha teve o maior tamanho médio (71,678 μm) e, portanto, é classificada como material arenoso. O aumento do teor de rocha, de 20% para 60% em peso, nas misturas aumentou o tamanho médio das partículas, de 19,787 μm para 46,477 μm , ficando numa faixa de tamanhos médios, sendo classificadas como material siltoso.

Quanto à calibração (medida de dispersão), observa-se na Tabela 21 que tanto as MPs quanto as formulações foram classificadas como muito mal calibradas, indicando que tem uma contribuição de diferentes populações de tamanhos de partículas. O valor da calibração das formulações foi maior que o das MPs, pois, por serem misturas argila-rocha, apresentam uma contribuição dos grossos da rocha e dos finos da argila. Da análise visual das curvas acumuladas (Figura 36 e Figura 37), verificou-se, também, a má calibração das distribuições, visto que o coeficiente angular das curvas acumuladas foi menor que o da curva gaussiana.

Em relação à assimetria, obteve-se que a curva de frequência da argila teve simetria negativa (-0,163), que confirma que a argila teve uma contribuição elevada de partículas finas. A curva de frequência da rocha teve assimetria positiva (0,213), confirmando o seu enriquecimento em partículas grosseiras. Para as formulações, o aumento do teor de rocha diminuiu o grau de assimetria das curvas de frequência, de simétricas (para 20% e 40% em peso de rocha) para assimétricas (assimetria positiva). Isso indica que maiores teores de rocha nas formulações contribuem com o enriquecimento da população granulométrica de partículas mais grosseiras. A simetria das curvas de frequência das formulações com 20% e 40% p de rocha indica que a população granulométrica de ambas apresentaram uma contribuição balanceada tanto de partículas finas, provenientes da argila, quanto de partículas grossas, provenientes da rocha.

Da análise de angulosidade obteve-se que as curvas de frequência da argila e da formulação com 60% em peso de rocha foram classificadas como platicúrticas (forma achatada), indicando que suas populações granulométricas consistem de uma mistura de populações com diferentes tamanhos de partículas, finos, médios e grossos. A curva da rocha foi classificada como leptocúrtica (angulosa), que indica que os tamanhos de partículas se concentram bastante em torno de um valor médio. Já as formulações com 20% e 40% em peso de rocha, tiveram curvas classificadas como mesocúrticas, próxima a uma distribuição gaussiana.

Tabela 21 – Parâmetros granulométricos e classificação das distribuições granulométricas segundo a escala Wenworth e o método de Folk e Ward.

Amostra		Mediana	Moda ²	Média	Calibração	Assimetria	Angulosidade
Argila M0021	<i>D</i> (µm)	23,051	2,720	14,226	-	-	-
	φ	6,439	8,523	6,135	2,802	-0,163	0,887
	Classificação		Polimodal	Siltosa	Muito mal calibrada	Assimétrica no sentido dos grosseiros	Platicúrtica
Rocha 0032	<i>D</i> (µm)	93,428	302,080	71,678	-	-	-
	φ	3,420	1,727	3,802	2,691	0,213	1,116
	Classificação		Polimodal	Arenosa	Muito mal calibrada	Assimétrica no sentido dos finos	Leptocúrtica
Mistura M002 80%p A - 20%p R	<i>D</i> (µm)	24,433	31,230	19,787	-	-	-
	φ	5,353	5,001	5,659	3,005	0,051	0,921
	Classificação	-	Polimodal	Siltosa	Muito mal calibrada	Aproximadamente simétrica	Mesocúrtica
Mistura M004 60%p A - 40%p R	<i>D</i> (µm)	36,247	53,250	34,602	-	-	-
	φ	4,786	4,231	4,853	3,146	0,075	1,05
	Classificação		Polimodal	Siltosa	Muito mal calibrada	Aproximadamente simétrica	Mesocúrtica
Mistura M006 40%p A - 60%p R	<i>D</i> (µm)	58,17	502,780	46,477	-	-	-
	φ	4,095	0,992	4,427	3,077	0,130	0,884
	Classificação		Polimodal	Siltosa	Muito mal calibrada	Assimétrica no sentido dos finos	Platicúrtica

² Das curvas de frequência relativa das MPs (Figura 36) e das misturas (Figura 37) pode se conferir a existência de mais de uma população de tamanhos de partículas (modas) contribuindo para a distribuição total, na Tabela 21 se reporta a moda como o maior valor de frequência relativa P(%).

Destas análises das medidas descritivas, considera-se que as formulações apresentam distribuições com uma maior contribuição de diferentes populações de partículas (mais polimodais) devido à mistura das matérias-primas, que pode ser importante para obtenção de um empacotamento ótimo, devido à presença de partículas cada vez menores necessárias para preencher os vazios entre as maiores. Para as formulações com 20 %p e 40%p de rocha, as curvas tornam-se simétricas, mesocúrticas e com maior calibração que para as matérias-primas. As curvas tornam-se simétricas, devido que as contribuições de partículas grosseiras e finas são mais proporcionais. Já a DTP da formulação com 60%p de rocha, o maior teor de grosseiros da rocha torna a distribuição assimétrica e platicúrtica, próxima à DTP da rocha, porém, mantendo-se a mesma calibração das outras formulações.

6.2.5 Modelos teóricos de empacotamento

Na Figura 38 apresentam-se as curvas experimentais da probabilidade acumulada (*CPFT*, %) das matérias primas argila e rocha e das formulações, juntamente com os modelos teóricos de Andreassen (para $q = 0,33$ e $q = 0,50$) e de Alfred (para $q = 0,30$ e $q = 0,37$) para empacotamento ótimo. Observa-se na Figura 38a que quando a DTP da rocha foi ajustada ao modelo de Andreassen, o valor do módulo de distribuição q foi de 0,43 (próximo ao $q = 0,37$ de empacotamento ótimo para o modelo de Alfred) e para o caso da argila q foi próximo de 0,22. Para a argila, o valor de $q \approx 0,22$ está fora da faixa ótima de Andreassen. Confirmando a análise das curvas de frequência simples e acumuladas, o maior valor ajustado de q da rocha indica que esta matéria-prima teve um maior percentual de partículas grossas, enquanto que a argila teve um percentual elevado de partículas finas, por ter menor valor ajustado de q .

Para as formulações, o valor do módulo de distribuição q foi ainda menor, se afastando consideravelmente do empacotamento ótimo de 0,37 (Figura 38b). Formulações com maior teor de rocha tiveram valor de q se aproximando ao valor de q da rocha.

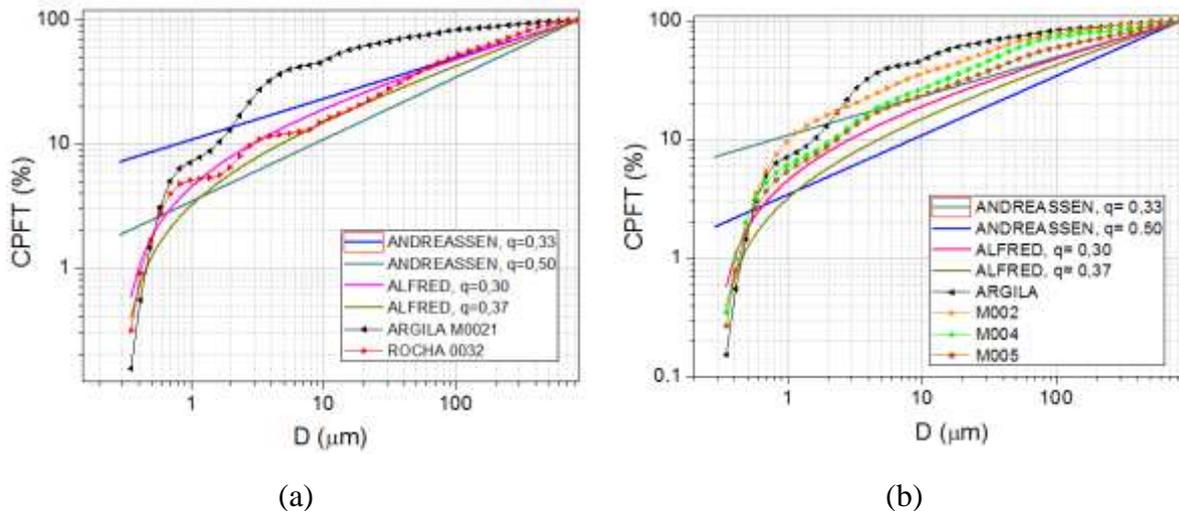


Figura 38 – Curvas CPFT experimentais e teóricas (modelos de Andreassen e Alfred) versus Diâmetro (a) MPs argila e rocha e (b) misturas com 20%, 40% e 60% de rocha.

Nas Figura 39 e Figura 40 foram superpostas as curvas de frequência simples experimentais com as curvas (plotadas na forma de histograma de frequência) do modelo teórico de empacotamento de Alfred para $q = 0,37$, correspondentes às MPs e formulações. Verifica-se pelo histograma de frequência do modelo de Alfred, que a distribuição deve ser construída a partir de uma base de partículas grossas, cujos interstícios devem ser preenchidos com partículas cada vez mais finas.

A comparação dessas curvas para as MPs (Figura 39) indicou que a rocha apresentou a melhor distribuição por ter maior teor de grossos, visto que as duas curvas são aproximadamente coincidentes ao longo do eixo de tamanho de partícula. Já a argila teve um excesso de partículas finas (modas principais e secundárias nas faixas dos finos) e carência grossos, afastando-se da distribuição de partículas recomendada pelo modelo de Alfred. Isso é mais uma constatação de que a rocha tem melhor empacotamento de partículas.

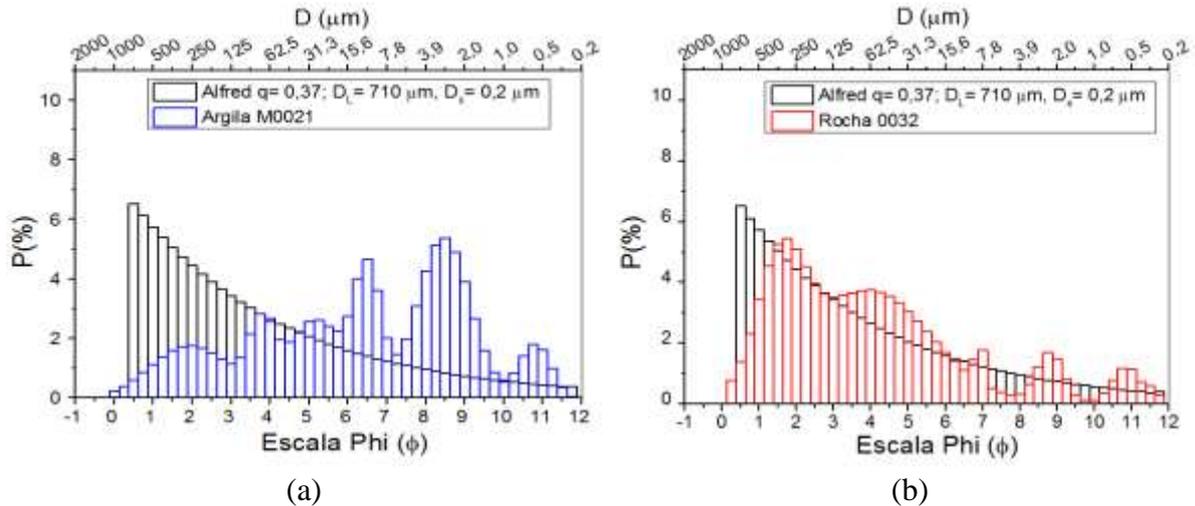


Figura 39 – Comparação entre a curva de frequência $P(\%)$ experimental com a curva de frequência $P(\%)$ teórica do modelo de Alfred para $q=0,37$ (máximo empacotamento) e com relação ao tamanho de partícula ($D(\mu\text{m})$ e ϕ), para as MPs (a) Argila M0021, (b) Rocha 0032.

Para as formulações, observa-se na Figura 40(a) e (b), que o aumento do teor de rocha de 20%p para 40%p deslocou a moda principal para os tamanhos médios de partículas, além da formação de uma moda secundária em faixas de tamanhos grosseiros. Para a formulação com 60%p de rocha Figura 40(c), a moda principal de deslocou para a faixa de tamanhos grosseiros e as secundárias corresponderam às faixas de tamanhos médios e finos. Embora a rocha e a formulação com maior teor de rocha apresentem melhor empacotamento, do ponto de vista de processamento, diminuem a plasticidade da massa cerâmica e dificultam, portanto, seu processamento. Segundo o diagrama de Winkler, para se ter uma plasticidade adequada, as massas cerâmicas para pisos, telhas, tijolos, etc., devem ter teores de agentes desplastificantes entre 20 a 40% (Pracidelli e Melchiades, 1997; Vieira *et al.* 2001). Sendo assim, do ponto de vista de empacotamento e de aplicabilidade em função da plasticidade, a formulação mais adequada seria até um teor de 40%p de rocha (Ver anexo C).

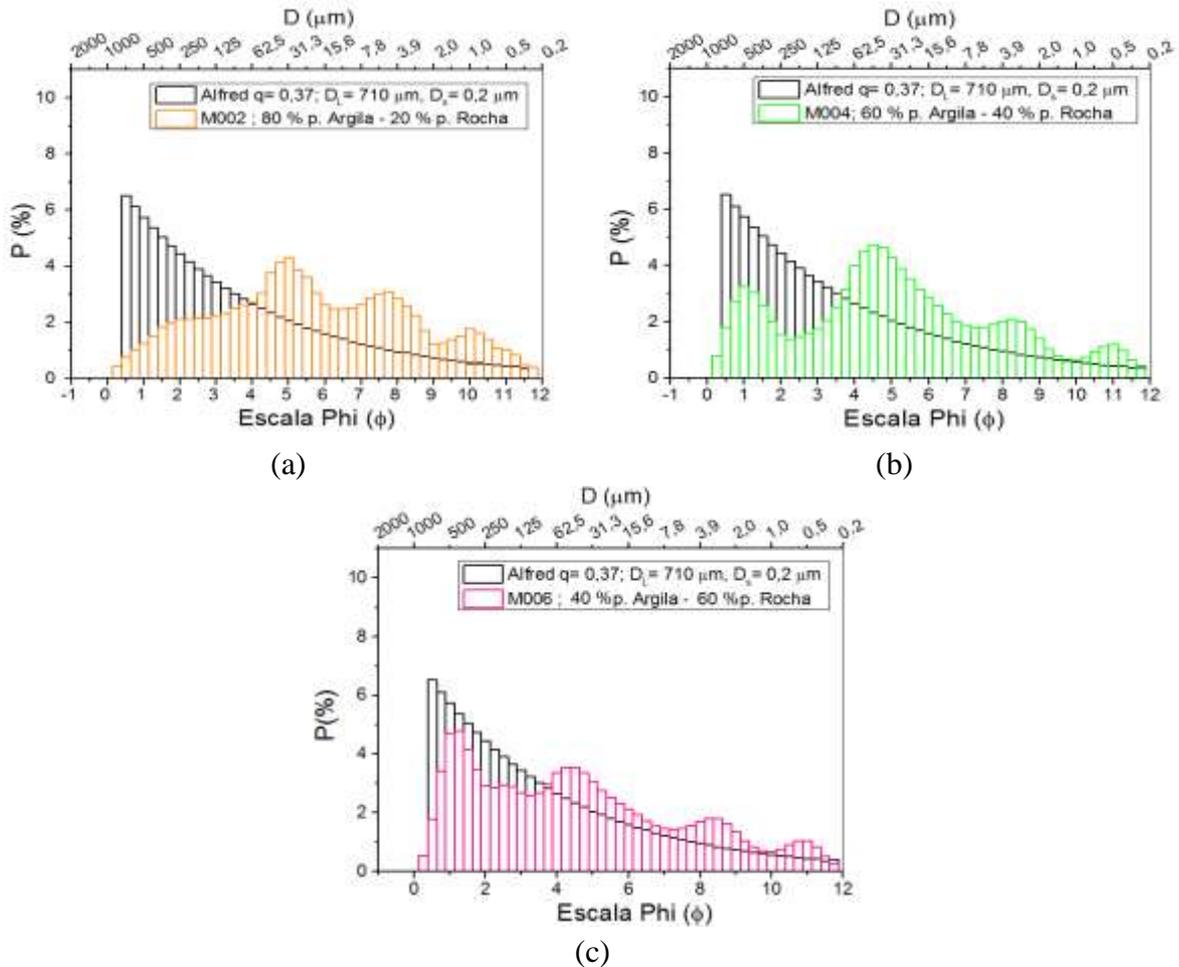


Figura 40 – Comparação entre a curva de frequência $P(\%)$ experimental com a curva de frequência $P(\%)$ teórica do modelo de Alfred para $q=0,37$ (máximo empacotamento) e com relação ao tamanho de partícula ($D(\mu\text{m})$ e ϕ), para as misturas: (a) M002, (b) M004 e (c) M005.

Na Tabela 22 são apresentadas as porosidades mínimas esperadas e o empacotamento teórico calculado a partir das distribuições DTPs das matérias-primas e formulações usando o modelo modificado de Westman e Hugill (Funk e Dinger, 1994). Os resultados mostraram que a porosidade mínima esperada diminui com o módulo de distribuição q . O maior teor de finos na argila (menor valor de q) produz uma maior porosidade (22% vol) e por tanto o menor empacotamento. Já a rocha apresentou a menor porosidade (4,7% vol) e maior empacotamento em relação ao maior teor de partículas grosseiras (maior valor de q), e as formulações apresentaram porosidades intermediárias entre a argila e a rocha que diminuem com o aumento do teor de rocha.

Os resultados de porosidade e empacotamento calculados a partir deste modelo representam valores idealizados que consideram as partículas como esferas (como nos modelos de Andreasen e Alfred), e por tanto não incluem o efeito da morfologia das

partículas e presença de aglomerados. Os valores de porosidade obtidos pelo modelo se correspondem com as distribuições de partícula polimodais e de razão de tamanhos elevada (D_L/D_S) das matérias-primas e formulações. No entanto, materiais de origem geológica como argila apresentam partículas de diferentes morfologias e presença de aglomerados que aumentam os valores de porosidade numa distribuição real, sendo necessária a medição do empacotamento experimental. O efeito da morfologia e os resultados de empacotamento experimental serão revisados nas seções seguintes.

Tabela 22- Porosidade mínima esperada (PME) e empacotamento teórico das materiais primas e misturas.

Materiais	Argila	Rocha	M002	M004	M005
$q_{\text{Andreassen}}$	0,22	0,43	0,28	0,37	0,40
PME (%)	22,1	4,74	10,75	6,66	4,90
Empacotamento teórico (%)	77,9	95,26	89,25	93,34	95,1

6.2.6 Morfologia de partículas

Na Figura 41 são apresentadas imagens das matérias primas separadas em diferentes faixas de tamanhos por peneiramento úmido. Podem-se observar qualitativamente as diferenças na cor e na textura entre as faixas grosseiras médias e finas.



Figura 41– Imagens das matérias-primas em diferentes faixas de tamanhos separadas por peneiramento úmido (estereoscópio Olympus SZ61).

Dos resultados das análises mineralógica da rocha (Seção 6.1.2, e Figura 35), pode-se dizer que a coloração mais clara da rocha na faixa de finos (53-38 μm) está relacionada com a presença de minerais secundários como talco e esmectita. Para os tamanhos grosseiros (600-425 μm), a cor das partículas é mais escura pela menor presença de partículas de finas, sendo as partículas constituídas pelos minerais primários da rocha, que são os minerais ricos em MgO e FeO, como os piroxênios que outorgam a cor escura nas rochas basálticas (Wernick, 2004). Para a argila pode se observar que para tamanhos grosseiros (600-425 μm) as partículas têm características de areia, enquanto, para as frações finas (53-38 μm) têm uma textura argilosa pela presença de caulinita, com a coloração avermelhada pela presença do óxido de ferro, hematita.

A seguir são apresentadas as análises morfológicas das partículas das matérias-primas, realizadas usando MEV. Neste trabalho foi utilizado o software livre ImageJ (Rasband, 2004) na determinação dos valores médios dos atributos morfológicos representativos de cada fração de tamanho da distribuição das partículas da rocha, visto que esta matéria-prima estava constituída por diferentes minerais primários e secundários.

Outro objetivo dessa análise é complementar as análises granulométricas e das medidas descritivas da distribuição de partículas, uma vez que estas duas técnicas apenas oferecem informação relacionadas com tamanho e se baseiam no diâmetro equivalente de uma partícula esférica.

Na Figura 42, apresentam-se as imagens de MEV das partículas de argila, as quais foram separadas em faixas de tamanhos por peneiramento úmido, em grosseiros, médios e finos. Observam-se também as diferentes morfologias de partículas da argila na faixa de tamanhos grosseiros Figura 42(b), com presença de partículas irregulares correspondentes aos aglomerados de argila, partículas arredondadas e esféricas (quartzo) podem se apresentar devido aos fenômenos de transporte numa argila secundária, e partículas subangulares que podem corresponder a partículas de feldspato da rocha de origem (basalto).

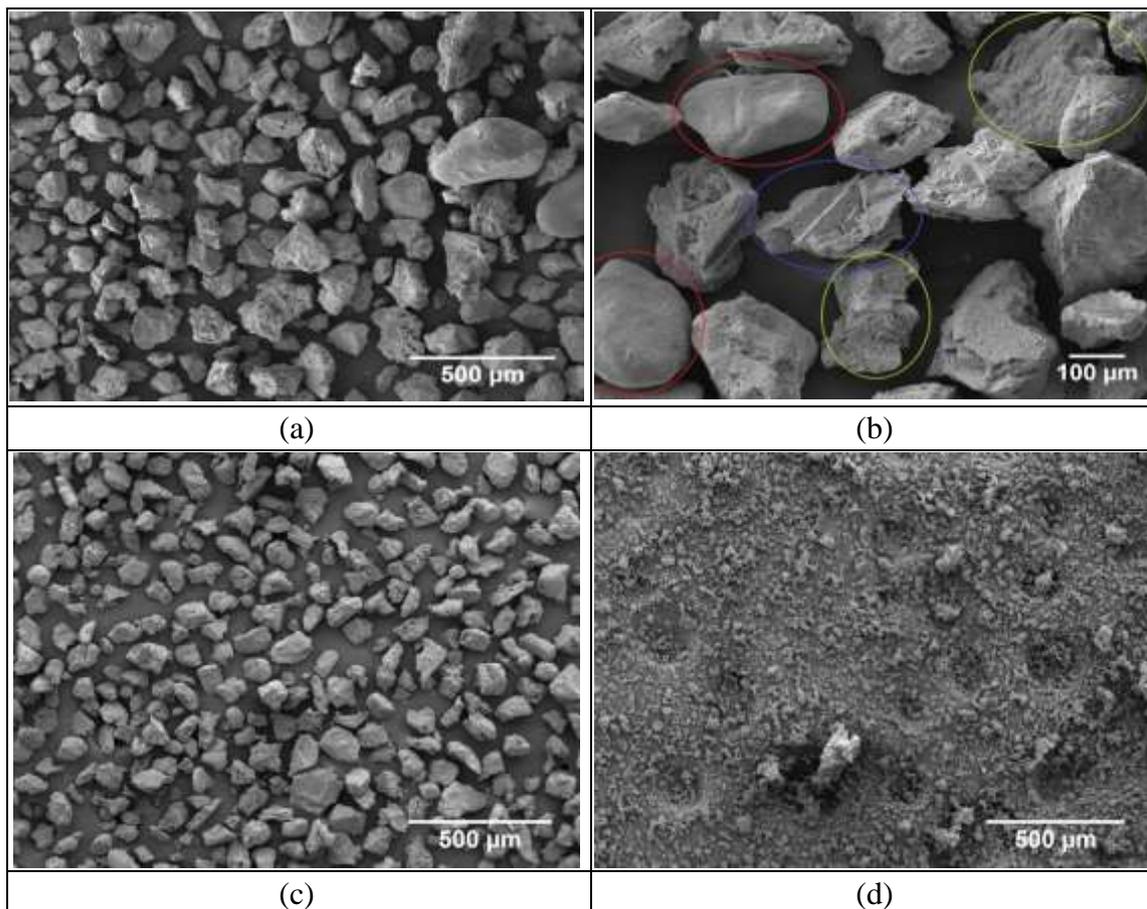
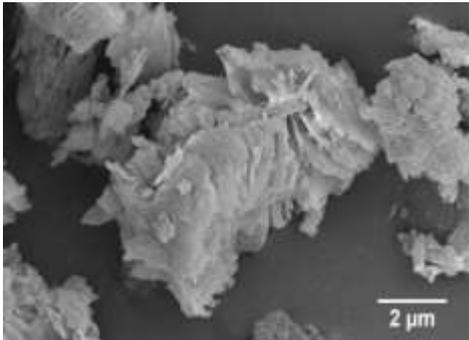
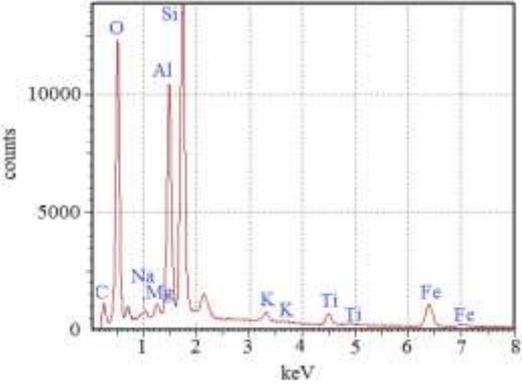
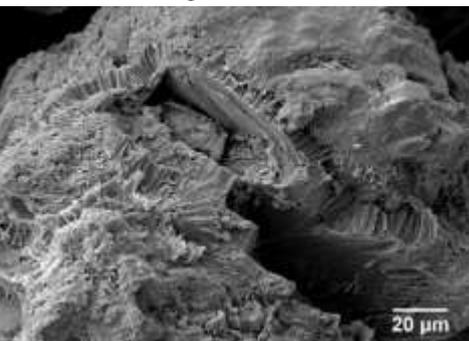
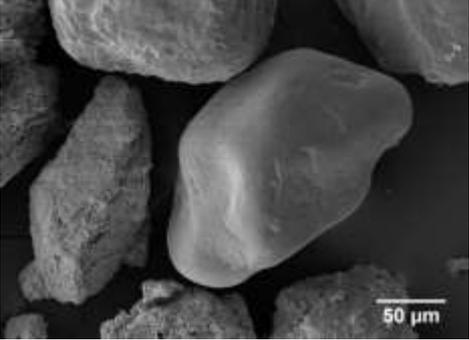
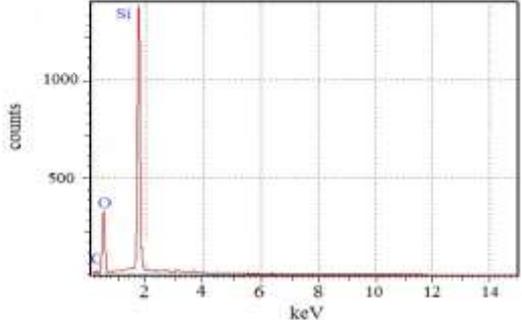
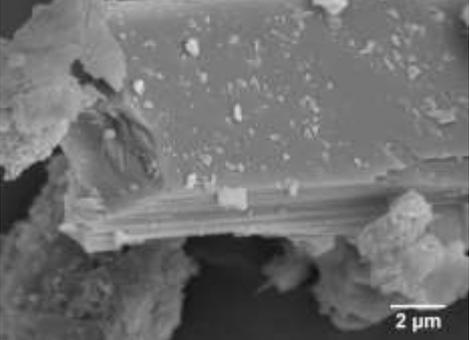
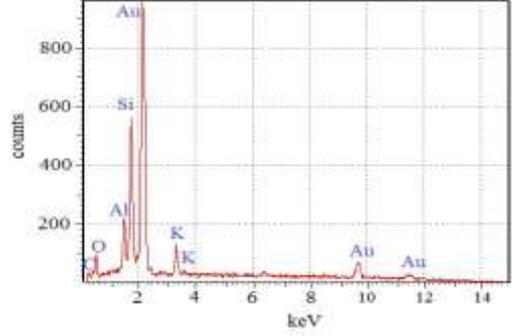


Figura 42 – Partículas de argila em diferentes faixas de tamanho obtidas por peneiramento úmido. Imagens MEV: (a) tamanhos grosseiros em 50X, (b) tamanho grosseiros em 100X: identificando em (vermelho) partículas arredondadas de quartzo, em (verde) aglomerados de argila e em (azul) resíduo de rocha com argila na superfície. (c) tamanhos médios em 50 X e (d) tamanhos finos em 50 X.

Um material com alto grau de intemperismo, como uma argila transportada ou secundária, apresenta maior teor de argilominerais e, conseqüentemente, uma maior fração de finos e com forma lamelar (Figura 42d). Na Figura 43(a), verifica-se a presença de partículas lamelares e de razão de aspecto elevada próprio da caulinita, de acordo com as análises de EDS. Essas partículas tinham tamanhos menores que 4 µm, aproximadamente, que corresponde à fração argilosa da escala Wentworth, conforme obtido na análise granulométrica (Figura 36a).

Mineral	MEV	EDS
Caulinita (a)	<p style="text-align: center;">Partículas soltas</p>  <p style="text-align: right;">2 μm</p>	 <p style="text-align: center;">counts</p> <p style="text-align: center;">keV</p>
	<p style="text-align: center;">Aglomerado</p>  <p style="text-align: right;">20 μm</p>	
Quartzo (b)	 <p style="text-align: right;">50 μm</p>	 <p style="text-align: center;">counts</p> <p style="text-align: center;">keV</p>
Mica (c)	 <p style="text-align: right;">2 μm</p>	 <p style="text-align: center;">counts</p> <p style="text-align: center;">keV</p>

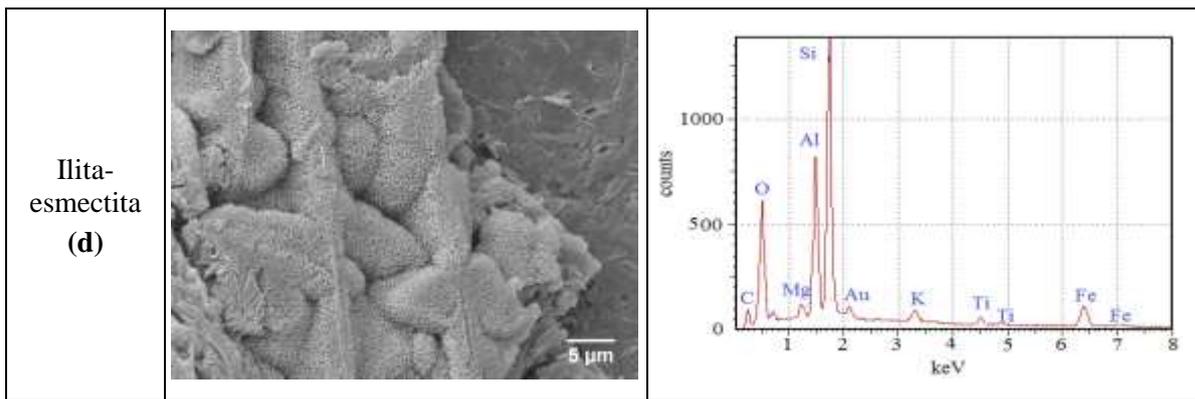


Figura 43 – MEV-EDS das partículas de argila, morfologia e identificação de alguns minerais presentes (Severin, 2004). (a) aglomerado argila com presença de caulinita (7000X e 500X), (b) quartzo (200X), (c) Mica (5000X), (d) Ilita-esmectita (2000X).

Além disso, uma maior fração de argilo-minerais favorece a formação de material aglomerado, como pode ser observado na Figura 42(b) e Figura 43(a). Por serem aglomerados, os seus tamanhos são maiores que os das partículas individuais ou correspondentes a partículas maiores, incluídas na fração siltosa e/ou arenosa da escala Wentworth. Esses aglomerados se formam devido à capacidade de absorção de água da argila e, quando presentes em um sistema de partículas, aumentam a porosidade e diminuem o empacotamento.

Na fração de tamanhos médios e grosseiros, também foram observadas partículas de quartzo (Figura 43b) com morfologia esférica com superfícies arredondadas, de acordo com a classificação da Escala de Powers (1953). Esta presença de partículas arredondadas de quartzo pode estar relacionada com fenômenos de transporte da argila (argilas secundárias) até o leito do rio onde são depositadas. Partículas de mica lamelares também foram identificadas (Figura 43c). Na fração de finos também são observadas partículas de ilita-esmectita na forma de colméia ('honeycomb') (De la Fuente *et al.*, 2000). Os EDS das partículas foram comprovados com aqueles reportados na literatura (Severin, 2004).

Comparada com a argila, a rocha (Figura 44) teve menor grau de intemperismo e, por consequência, a morfologia de suas partículas foi menos alterada, apresentado uma maior fração de partículas grossas, menor razão de aspecto e uma pequena fração de minerais secundários, resultantes da alteração de minerais suscetíveis à alteração química como plagioclásio, piroxênio e de vidro vulcânico, formados a partir do magma basáltico (Fawcett, 1965; Wernick, 2004).

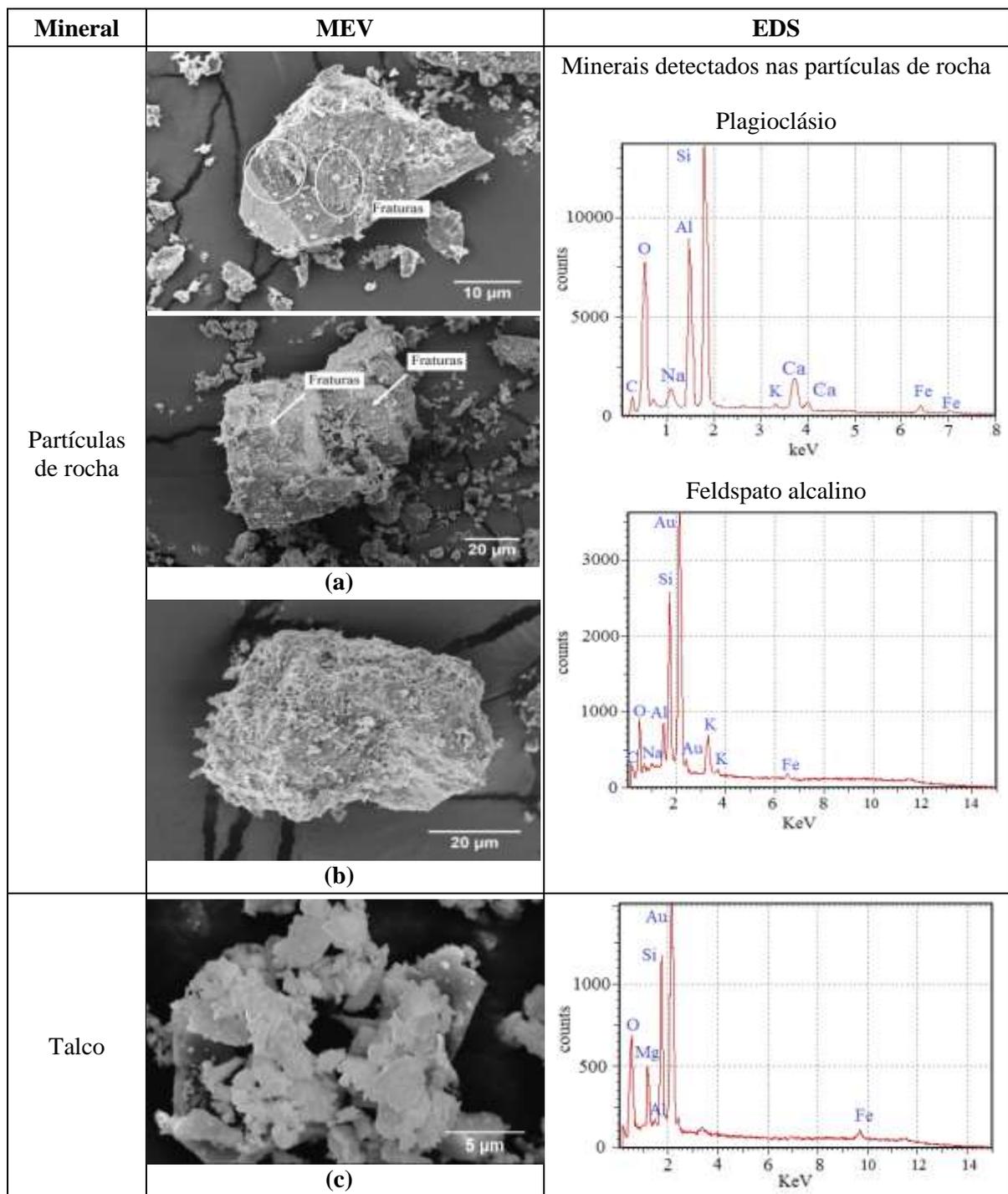


Figura 44 – MEV-EDS das partículas de rocha, morfologia e identificação de alguns minerais presentes (Severin, 2004). (a) partículas angulares com presença de fraturas frágeis próprias de tensões na formação das rochas ígneas (Lohmar *et al.*, 2007) (600X e 1000X), (b) partícula de rocha sub arredondada com partículas finas na superfície e (c) partículas de talco em flocos (fração fina) (4000X).

Devido aos processos de esfriamento do magma, as partículas da rocha apresentam superfícies de fratura plana em patamares (Lohmar *et al.*, 2007), o que pode explicar as morfologias mostradas na Figura 44a. As partículas de rocha grosseiras, também estavam

recobertas por partículas muito finas (Figura 44b) e apresentaram sinais de alteração intempérica. Também foram observadas partículas de talco com aspecto de flocos (Figura 44c).

Na Figura 45a pode-se observar as morfologias de partícula de uma amostragem de rocha que abrange as diferentes faixas de tamanhos grosseiros, médios e finos. A partir da imagem obtida por MEV uma projeção do contorno foi realizada por meio do software ImageJ (Figura 45b), e com os resultados foi realizada uma análise morfológica quantitativa das partículas e avaliados os atributos de forma como, arredondamento e razão de aspecto tridimensional (Ribeiro e Bonetti, 2013). Em relação à textura das partículas foi avaliada a rugosidade ou solidez (Rodriguez, Edeskär, Knutsson, 2013). Os resultados da análise na Figura 45c, mostraram que o arredondamento é menor e a solidez maior para partículas mais finas, o que pode estar relacionado com a presença de talco de morfologia em escamas (ou de flocos). Segundo a classificação obtida para cada faixa de tamanho, para o arredondamento, mostrou que as partículas grosseiras da rocha são mais arredondadas (subangulares/subarredondadas), e para os médios e finos mais subangulares. Quanto ao fator de solidez na faixa de grosseiros as partículas apresentaram valores de 0,89, devido às superfícies mais lisas (menos rugosa), para partículas mais finas a solidez foi menor até valores de 0,79 e pode se relacionar com superfícies mais rugosas (a solidez varia entre 0-1). Devido a que a rocha tem partículas que apresentam morfologias em flocos (Figura 44c), o cálculo de circularidade e razão de aspecto bidimensional (2D) pode produzir resultados errados, por isso foi calculada a razão de aspecto tridimensional a partir de imagens MEV de partículas individuais de cada faixa de tamanho, encontrando-se morfologias com diferente classificação (Xhantos e Dagli, 1991): próximas a blocos (40%), próximas a cubos (28%), próximas a placas (24%), e próximas a escamas ou flocos (8%).

A partir das análises por MEV-EDS, as partículas com morfologias em blocos correspondem a partículas de rocha de minerais primários (plagioclásio, feldspatos) e são encontradas nas faixas de tamanho grosseiras e médias (Figura 44a), as partículas com morfologias em escamas ou flocos correspondem a partículas de minerais secundários como o talco e são encontradas nos finos (Figura 44c).

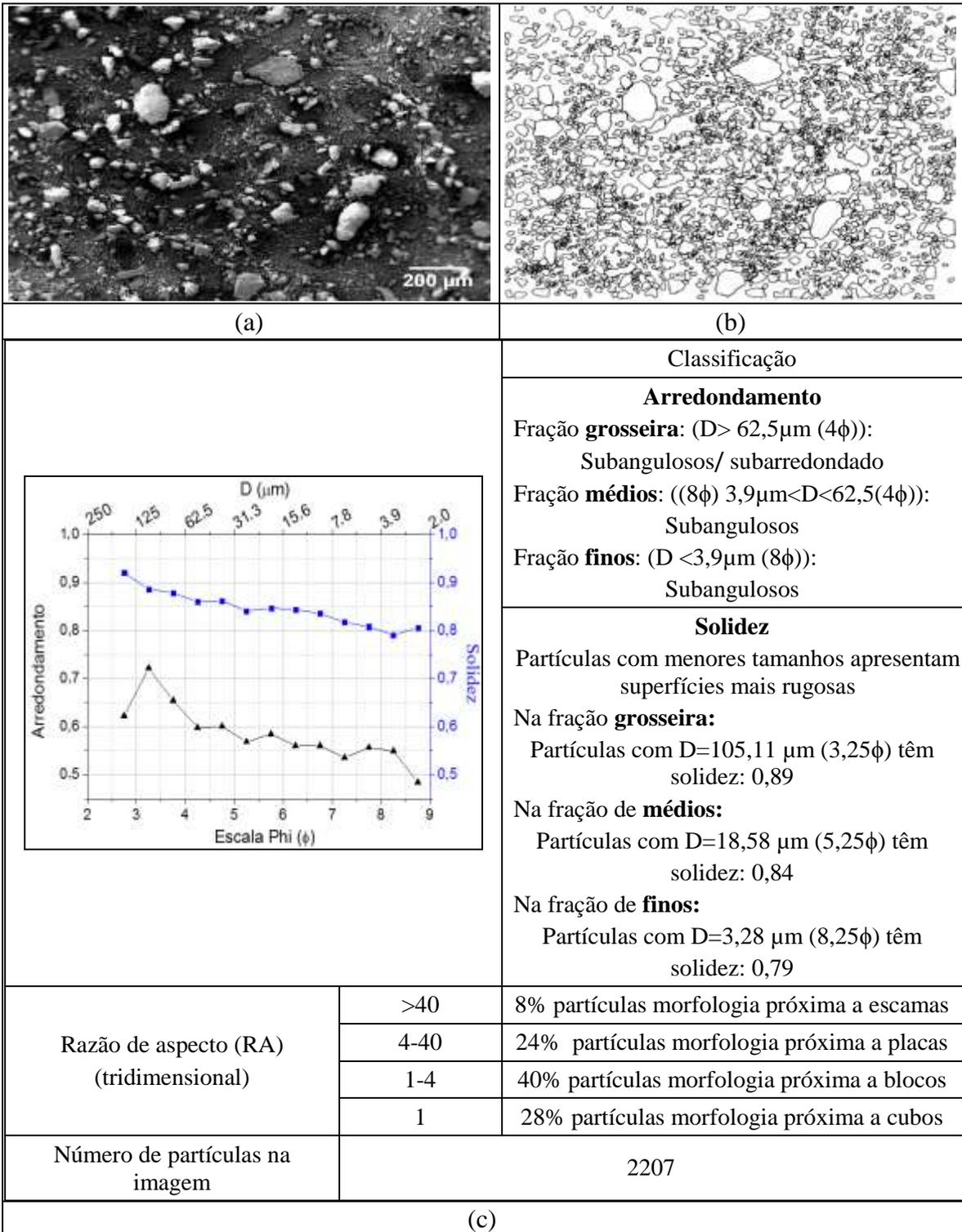


Figura 45- Análise de partículas de uma amostra de rocha 0032(a) MEV rocha 0032 ($< 250\ \mu\text{m}$ incluem as faixas de tamanho fina, media e parte dos grosseiros) (b) contorno das partículas usando Image J, (c) parâmetros morfológicos.

6.2.7 Empacotamento experimental

Na Tabela 23 são apresentados os valores medidos de volume aparente (V_A) das partículas para os diferentes valores de número de batidas do volume de compactação. Foram medidos os volumes aparentes ocupados por vários conjuntos de pós: pós de argila e de rocha, ambos com tamanho de partícula inferior a 710 μm , assim como misturas de pós de argila e rocha (formulações) com vários teores de rocha. Observa-se que o volume aparente foi diminuindo com o aumento do número de batidas até atingir um volume estável ou de equilíbrio. Este volume de equilíbrio correspondeu, aproximadamente, a $n > 500$ (para pó de argila), $n > 1250$ (para o pó de rocha), a $n > 500$ (para formulação com 10%p de rocha), a $n > 2500$ (para formulação com 20%p de rocha) e $n > 1250$ (para formulações com 30, 40 e 60%p de rocha), indicando que o volume aparente dependeu da distribuição de tamanho das partículas.

Tabela 23 – Volume aparente em função do número de batidas n usando um volumetro de compactação para as diferentes matérias-primas e misturas.

Número de batidas, $n \rightarrow$	Volume aparente do conjunto de partículas, V_A							
	0	10	100	250	500	1250	2500	5000
Argila 0021 (< 710 μm)	25,0	23,0	22,4	22,0	21,5	21,5	21,0	21,0
Rocha 0032 (< 710 μm)	25,0	23,0	20,9	19,9	19,0	18,4	18,3	18,3
M001 – (90% A – 10%R)	25,0	22,3	21,8	21,4	20,9	20,9	20,7	20,7
M002 – (80% A – 20%R)	24,8	23,0	22,0	21,5	21,3	21,0	20,7	20,7
M003 – (70% A – 30%R)	25,0	23,5	22,5	21,5	21,0	20,5	20,5	20,5
M004 – (60% A – 40%R)	25,0	22,7	21,3	21,0	21,0	20,6	20,5	20,5
M005 – (40% A – 60%R)	25,0	23,0	20,5	20,0	19,9	19,7	19,6	19,6

Na Tabela 24 e na Tabela 25 são apresentados os respectivos valores medidos de densidade aparente (ρ_A) das partículas e fração de poros (ε) entre as partículas para os diferentes valores de número de batidas. Para uma melhor visualização da evolução dessas duas propriedades físicas em função do número de batidas, os valores tabulados foram plotados, conforme mostrado na Figura 46. Verifica-se pela análise dessa figura, que tanto a densidade aparente inicial (para $n = 0$, $\rho_A = \rho_{A0}$) quanto a fração de vazios inicial (para $n = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_0$) dependeram do tipo de partícula, especificamente, da distribuição de tamanho de partícula, uma vez que esses valores iniciais foram diferentes para a rocha, argila e as formulações. O mesmo resultado foi obtido para os valores de densidade e porosidade de equilíbrio. Observa-se também na Figura 46(a) e Figura 46(b) que a

densidade aparente e a porosidade diminuíram exponencialmente com o aumento do número de batidas.

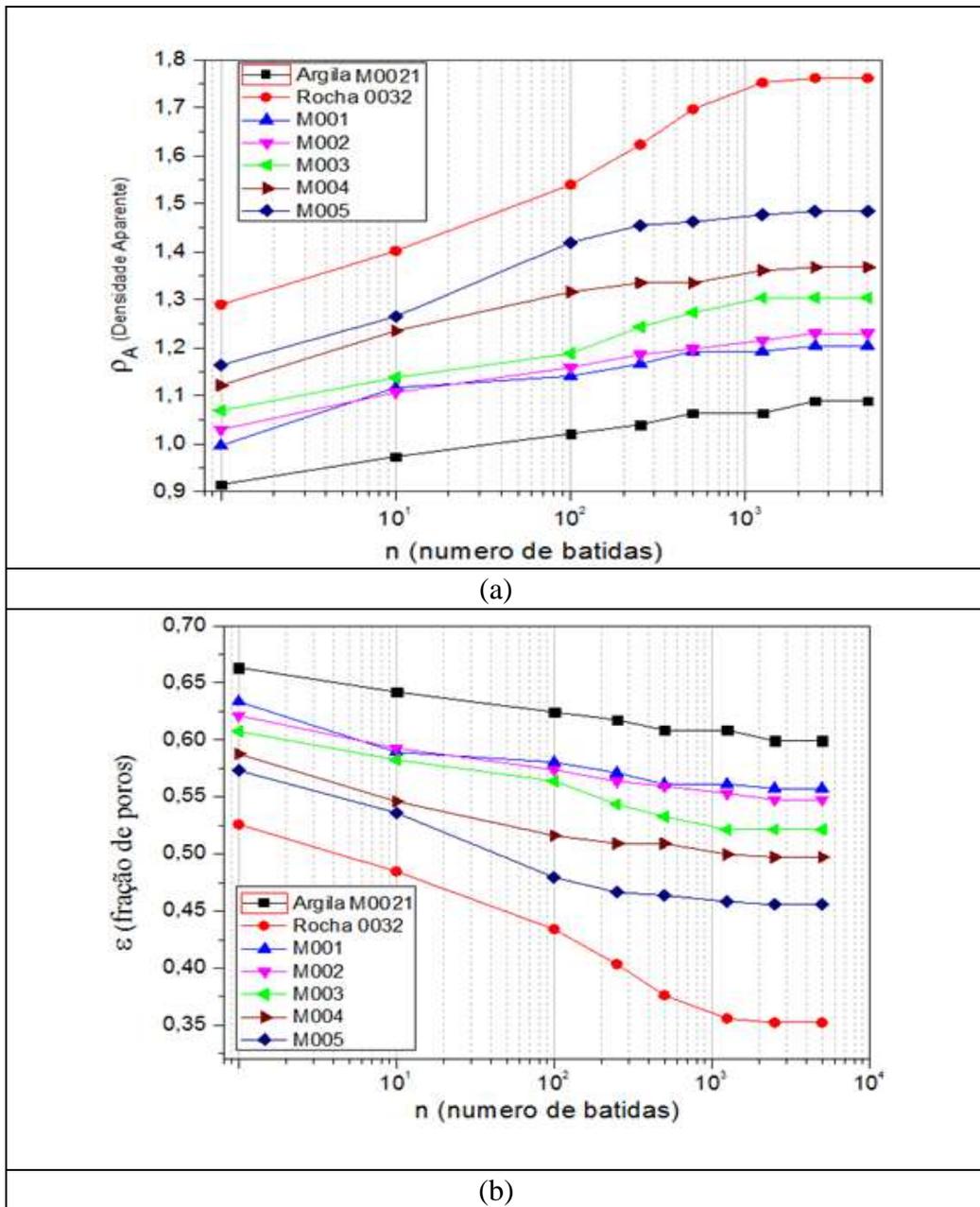


Figura 46 – Empacotamento de partículas em função do número de batidas n com relação à (a) Densidade aparente e (b) Fração de vazios entre partículas.

Tabela 24 – Densidade aparente com relação ao número de batidas (*tapping density*) (Norma ASTM B 527 – 06).

Número de batidas, n →	Densidade aparente, ρ_A							
	0	10	100	250	500	1250	2500	5000
Argila 0021 (<710 μ m)	0,9148	0,9730	1,021	1,0395	1,0637	1,0637	1,089	1,089
Rocha 0032 (<710 μ m)	1,2896	1,4017	1,5395	1,6227	1,6968	1,7522	1,7617	1,7617
M001– (90% A – 10%R)	0,9964	1,1166	1,1409	1,1662	1,1927	1,1927	1,2037	1,2037
M002– (80% A – 20%R)	1,0296	1,1071	1,1586	1,1861	1,1975	1,2151	1,2301	1,2301
M003– (70% A – 30%R)	1,0693	1,1376	1,1881	1,2434	1,273	1,304	1,304	1,304
M004– (60% A – 40%R)	1,1214	1,2350	1,3162	1,335	1,335	1,3609	1,3676	1,3676
M005– (40% A – 60%R)	1,1638	1,2650	1,4193	1,4547	1,4621	1,4769	1,4844	1,4844

Tabela 25 – Fração de vazios entre partículas com relação ao número de batidas (*tapping density*) (Norma ASTM B 527 – 06).

Número de batidas, n →	Fração de poros do conjunto de partículas, ϵ^3							
	0	10	100	250	500	1250	2500	5000
Argila 0021 (<710 μ m)	0,6634	0,6341	0,6243	0,6175	0,6086	0,6086	0,5992	0,5992
Rocha 0032 (<710 μ m)	0,5260	0,4848	0,4341	0,4035	0,3763	0,3559	0,3524	0,3524
M001– (90% A – 10%R)	0,6335	0,5893	0,5804	0,5711	0,5613	0,5613	0,5573	0,5573
M002– (80% A – 20%R)	0,6213	0,5928	0,5738	0,5637	0,5595	0,5531	0,5475	0,5475
M003– (70% A – 30%R)	0,6075	0,5825	0,5639	0,5436	0,5328	0,5214	0,5214	0,5214
M004– (60% A – 40%R)	0,5877	0,5460	0,5161	0,5092	0,5092	0,4997	0,4972	0,4972
M005– (40% A – 60%R)	0,5732	0,5361	0,4795	0,4665	0,4638	0,4584	0,4556	0,4556

³ A fração de poros ou espaçamento entre as partículas ϵ é baseada na equação 9:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_R}$$

Onde, ρ_A é a densidade aparente e considera as partículas e o espaçamento entre elas, e ρ_R é a densidade das partículas sem considerar o espaçamento entre elas.

6.2.8 Fluides dos pós

Os valores das medidas de fluides (razão de Hausner e índice de Carr) são mostrados na Tabela 26, juntamente com os valores de densidade livre e compactada, a partir dos quais foram calculados o índice de Carr (*IC*) e razão de Hausner (*RH*). Observa-se que, tanto a densidade livre ρ_B quanto a densidade compactada ρ_C da argila, foram menores que os da rocha. A menor densidade da argila se explica pelo fato da argila ter uma contribuição maior de partículas finas que a rocha, conforme obtido na análise dos modelos teóricos de empacotamento de Andreassen (Seção 6.2.5), em que se obteve que a argila tinha um módulo de distribuição do modelo de Andreassen de 0,22, menor que o da rocha ($q = 0,36$). Além da confirmação teórica, experimentalmente mostrou-se também que a argila tinha maior percentual de partículas finas por meio das curvas de frequência simples e acumulada (Seção 6.2.3). Outro resultado que corrobora a menor tamanho de partícula da argila é maior área superficial das partículas de argila (Seção 6.2.2). Cabe destacar que o tamanho das partículas (distribuição granulométrica) não é o único fator que afeta a densidade *bulk* aparente e o empacotamento; é importante ter em conta também a forma, textura superficial, porosidade interna e composição química das partículas.

Tabela 26 – Densidade livre e compactada e fluides dos diferentes materiais.

Material	Densidade aparente ⁴ (g/cm ³)		Razão de Hausner	Índice de Carr (%)
	Livre (ρ_B)	Compactada (ρ_C)	$RH = \frac{\rho_C}{\rho_B}$	$IC = \left(1 - \left(\frac{\rho_B}{\rho_C}\right)\right) \times 100$
Argila M0021 (<710 μ m)	0,91	1,09	1,11	15,99
Rocha 0032 (<710 μ m)	1,29	1,76	1,37	26,79
M001– (90% A - 10%R)	0,99	1,20	1,21	17,22
M002– (80% A - 20%R)	1,03	1,23	1,19	16,29
M003– (70% A - 30%R)	1,07	1,30	1,22	18,00
M004– (60% A - 40%R)	1,12	1,37	1,22	18,00
M005– (40% A - 60%R)	1,16	1,48	1,27	21,60

De acordo com a classificação baseada na razão de Hausner e no índice de Carr, os pós da argila podem ser classificados como de fluides boa, visto que os valores de *RH*

⁴ A densidade livre foi tomada com $n = 0$ ($\rho_B = \rho_0$) sendo tomada por alguns autores como $n = 10$ ($\rho_B = \rho_{10}$), e a densidade compactada foi tomada para $n = 2500$ batidas ($\rho_C = \rho_{2500}$) após o que o volume se mantém constante

(e de *IC*) foram próximos de 1,12 (15%). Os pós de rocha, foram classificados como pós coesivos e de escoamento deficiente, já que os valores de *RH* (e de *IC*) 1,35-1.45 (26-31%). Para as formulações contendo argila e rocha, os pós podem ser classificados como de escoamento razoável, pois os valores de *RH* (e de *IC*) ficaram principalmente na faixa de 1,19-1,25 (16-20%).

Da análise dos valores de ângulo de repouso mostrados na Tabela 27, verifica-se que a argila teve a maior fluidez, visto que o seu valor de Φ foi menor que o da rocha e das formulações argila-rocha. Além disso, o aumento do teor de rocha aumentou o valor do ângulo de repouso pelo maior teor de tamanhos de partículas grosseiras de morfologia com tendência angular que aumenta a fricção entre as partículas dificultando o deslizamento por fricção e aumentando, portanto, o ângulo de repouso (Fossen, 2010). De acordo com os valores de ângulo de repouso se pode classificar o pó de argila como de escoamento médio, o de rocha como pó coesivo, as formulações com valores intermediários (Woodcock e Mason, 1987). Estas classificações estão em concordância com as associadas à razão de Hausner e índice de Carr.

Tabela 27 – Ângulo de repouso dos diferentes materiais em pó (*ASTM C1444-00*).

Material	Argila 0021	Rocha 0032	M001	M002	M003	M004	M005
Ângulo de repouso $\Phi(^{\circ})$	40,73	50,06	41,63	40,98	42,46	41,18	43,24

6.3 Caracterização dos corpos de prova

6.3.1 Propriedades físicas

Na Tabela 28, apresentam-se os valores de densidade após secagem, em que se observa que a argila teve menor densidade após compactação em relação às misturas com diferentes teores de rocha. A densidade a verde da formulação com 60%p de rocha foi aproximadamente 18% maior que a da argila. Os valores de densidade a verde seguiram a mesma tendência obtida para os modelos teóricos de empacotamento e experimental, indicando que a adição de rocha favoreceu a densificação (a verde) dos corpos cerâmicos após conformação.

Tabela 28 – Densidade a verde de misturas com diferentes adições de rocha.

Mistura	Teor de rocha (% p)	Densidade (ρ_A)(g/cm ³)
M0021(Argila)	0	1,90 ± 0,01
M002	20	2,19 ± 0,01
M004	40	2,31 ± 0,01
M005	60	2,30 ± 0,01

Os resultados das propriedades físicas após queima a 900 °C são mostrados na Tabela 29 em que se observa que a argila e a formulação com o menor teor de rocha (10% p) tiveram maiores valores de porosidade aparente e de absorção de água e, conseqüentemente, menor densidade aparente. Para as formulações com teores de rocha acima de 10%p e menores que 60%p observou-se uma diminuição da porosidade aparente e da absorção de água e aumento da densidade aparente. Já para o máximo teor de rocha (60% p), novamente observou-se um aumento da porosidade, associado a uma diminuição da densidade. Porém a absorção de água continuou diminuindo, pois essa formulação continha maior teor de grossos e de material desplastificante.

A retração linear diminuiu na medida em que maiores teores de rocha foram adicionados à argila, passando de 2%, para a argila, até 0,2%, para 60% de rocha. Essa diferença na retração linear pode estar relacionada com os índices diferentes de contração que a argila e a rocha apresentam (Bruno e Kachanov, 2013). Além disso, a menor retração linear das formulações contendo rocha é um reflexo de sua maior densificação a verde. Isto significa dizer que como a argila apresenta maior porosidade aparente e menor densidade a verde, o corpo de argila retraiu muito mais que as formulações.

Tabela 29 – Propriedades físicas de misturas com diferentes teores de rocha após queima a 900°C

Mistura	Teor de rocha (% p)	Absorção de água Aa (%)	Densidade aparente ρ_A (g/cm ³)	Porosidade aparente P _A (%)	Retração linear Rl.(%)
M0021 (Argila)	0	18,27 ±0,10	1,84 ±0,01	33,87 ±0,19	2,0 ±0,1
M001	10	18,52 ±0,59	1,82 ±0,03	34,12±0,73	1,6 ±0,1
M002	20	17,95 ±0,12	1,85 ±0,05	32,89 ±0,16	1,2 ±0,1
M003	30	17,22 ±0,17	1,89±0,04	32,13 ±0,24	1,0 ±0,1
M004	40	17,08 ±0,40	1,87 ±0,04	32,36 ±0,46	0,8 ±0,1
M005	60	16,77 ±0,11	1,84 ±0,06	33,62 ±0,15	0,2 ±0,1

6.3.2 Microestrutura

A Figura 47 apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies das formulações contendo 30% p e 60% p de rochas queimadas a 900°C. Em termos gerais, as duas formulações apresentaram microestruturas semelhantes com presença de uma fase contínua de argila e dispersão partículas provenientes da rocha que, de acordo com a análise granulométrica (Seção 6.2.3, Figura 37), os seus tamanhos de grão eram equivalentes aos das partículas grosseiras da areia. O aspecto das regiões com presença de argila é mais rugoso que aquele da rocha (Figura 47a). Observa-se também, na Figura 47b, a presença de trincas de esfriamento na interface argila-rocha e de porosidade devido à baixa temperatura de queima e pelas diferenças de contração da argila e da rocha. A formulação com maior quantidade de rocha apresentou um aspecto mais rugoso tanto nas regiões com argila quanto nas que continham rocha. A maior incidência de trincas e a maior rugosidade estão associadas à menor consolidação estrutural das cerâmicas vermelhas queimadas a temperaturas inferiores a 950°C. Nessa temperatura, os mecanismos de sinterização ainda não foram suficientes para eliminar a porosidade e a rugosidade da superfície (Vieira, de Souza e Monteiro, 2004), (Vieira e Pinheiro, 2013).

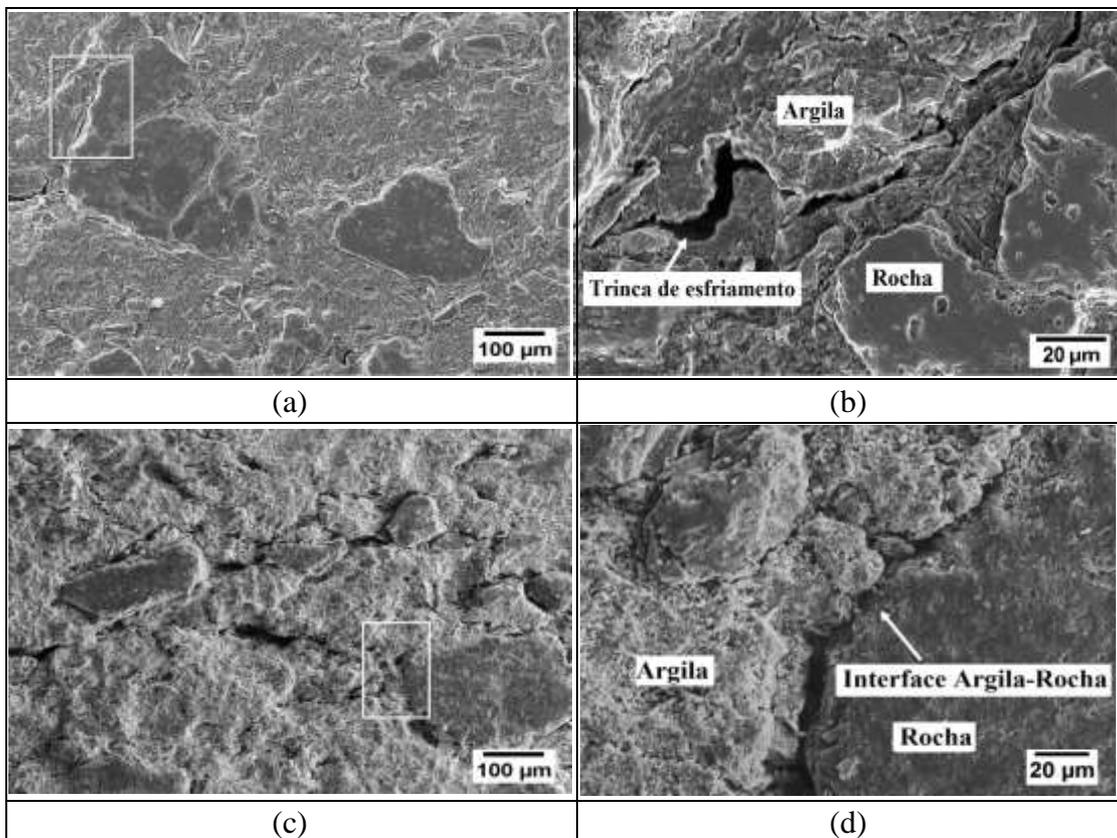


Figura 47 – Efeito do teor de rocha na microestrutura. Imagens MEV para: (a) M003-900°C em 100X, (b) M003-900°C em 600X, (c) M005-900°C em 100X e (d) M005-900°C em 600X.

Na Figura 48 são apresentados os valores de MRF das misturas em relação ao teor de rocha. Com a adição de rocha aumenta o MRF comparado com a argila devido a que contribui com aumento da densidade a verde (Tabela 28) e por efeito do reforçamento mecânico da matriz de argila, no entanto, com maior adição de rocha tende a diminuir o MRF (Figura 48a) e não tem relevância o efeito do empacotamento, isto é devido a que as partículas mais grosseiras da rocha atuam como sítios de iniciação de fratura pelo aumento das interfaces argila-rocha e das diferenças de retração entre a matriz e a fase dispersa (Manhães, Moreira e Holanda, 2009; Pradicelli e Melchiadis, 1997).

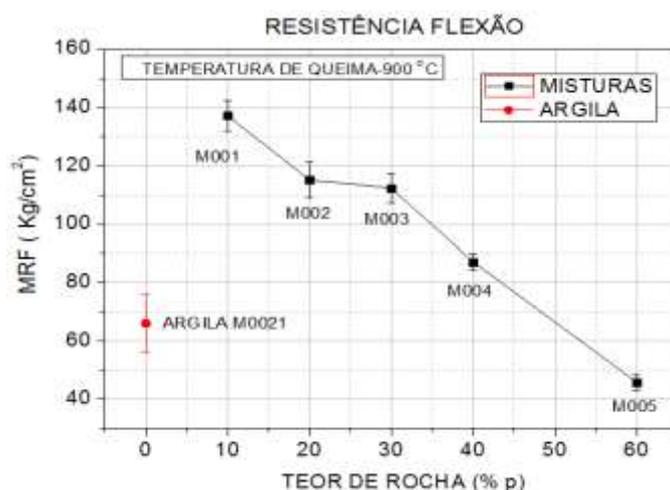


Figura 48 – Módulo de resistência à flexão-MRF para misturas com diferente teor de rocha.

Já para um teor de 60 % de rocha o MRF foi menor que para a argila, sendo recomendado adições de rocha entre 20 e 30 %p para se obter peças com melhores prestações mecânicas.

Na Figura 49 são apresentadas as micrografias da superfície de fratura obtidas após o ensaio de flexão por MEV das amostras de argila e das formulações com 20% p e 40% p de rocha queimadas a 900 °C. A argila (Figura 49a e Figura 49b) apresentou uma superfície de fratura dúctil e lisa produto de uma microestrutura homogênea, mas com presença de poros isolados e defeitos pela baixa temperatura de queima ajudado pela pouca presença de fundentes e alto teor de alumina refratária característico de argilas refratárias (Vieira, Soares e Monteiro, 2008), constituída pela matriz de argila sem efeito do reforçamento da rocha, apresentando só uma menor presença de partículas na superfície de fratura de morfologia arredondada e esférica, identificadas como quartzo (Figura 43b e Figura 49a). Com a adição de rocha 20%p (Figura 49c) e 40 % p (Figura 49e) a textura da superfície de fratura é mais rugosa pela adição de um material não plástico (rocha), além de uma maior presença de trincas na interface argila-rocha (Figura 49d e Figura 49f). A

formação de trincas intergranulares pode estar associada às diferenças de retração linear entre a rocha e a matriz de argila durante o esfriamento no processo de queima.

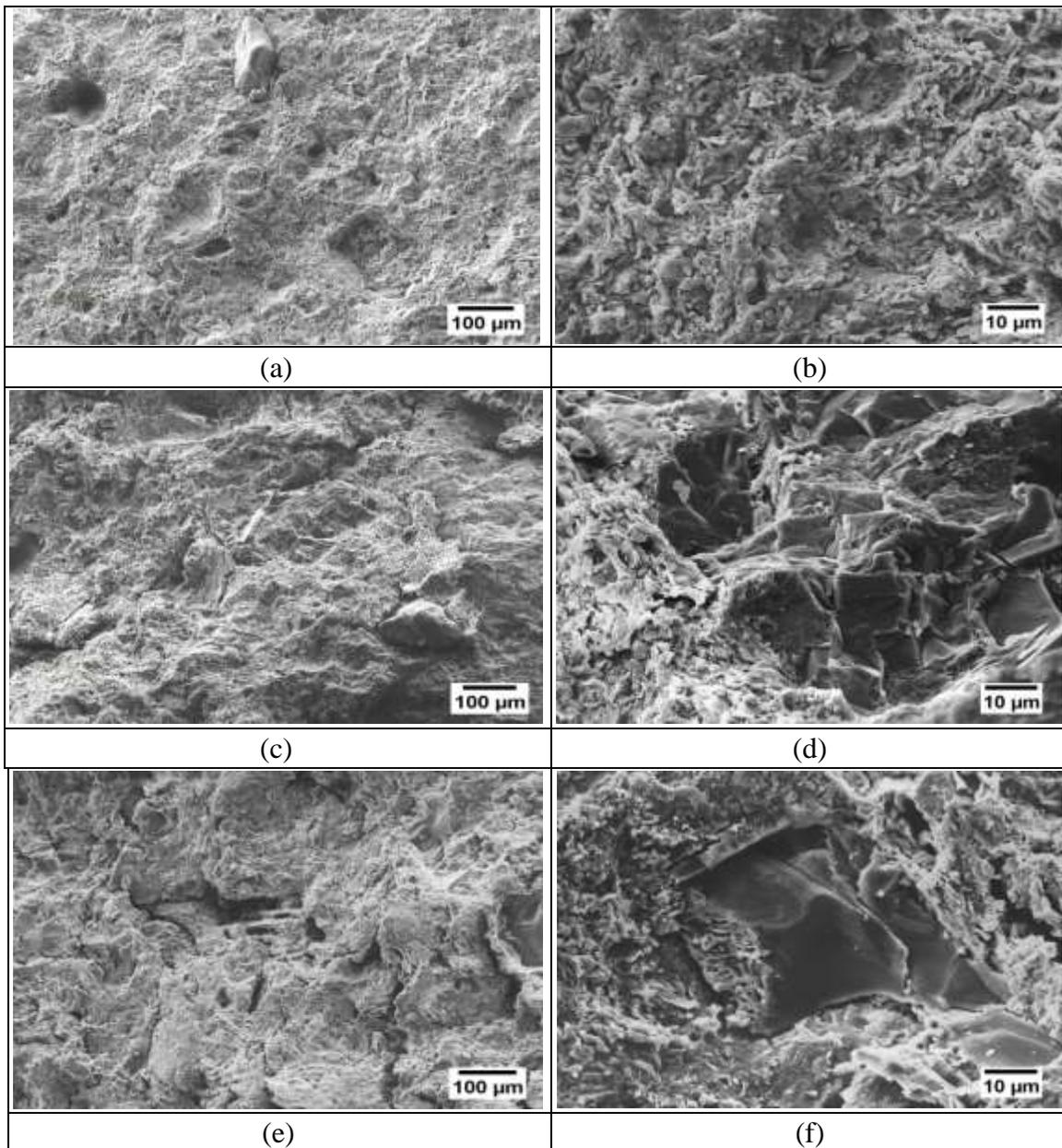


Figura 49 – Efeito do teor de rocha na superfície de fratura das amostras ensaiadas por flexão a três pontos. MEV em magnificações de 100X e 1000X para: (a) e (b) Argila M0021-900°C; (c) e (d) M002-900°C; (e) e (f) M004-900°C.

6.3.3 Desgaste Abrasivo

Os resultados de efeito do teor de rocha na rugosidade são apresentados na Figura 50. O aumento do teor de rocha teve um efeito significativo no aumento da profundidade dos vales e dos valores médios de Ra e Rz (Figura 50a). Em relação ao perfil de rugosidade, observou-se que, este era caracterizado pela presença de uma maior quantidade de vales

mais profundos que picos altos, sendo as superfícies caracterizadas predominantemente por platôs. Esses vales profundos ou platôs podem ser associados às trincas observadas nas superfícies externas das amostras cerâmicas (Figura 50b). A maior rugosidade para maiores teores de rocha pode ser correlacionada com a maior proporção de partículas grossieras (arenosas) presentes na rocha e com as diferenças de retração linear entre a argila e a rocha, que levam ao aumento da rugosidade e das trincas.

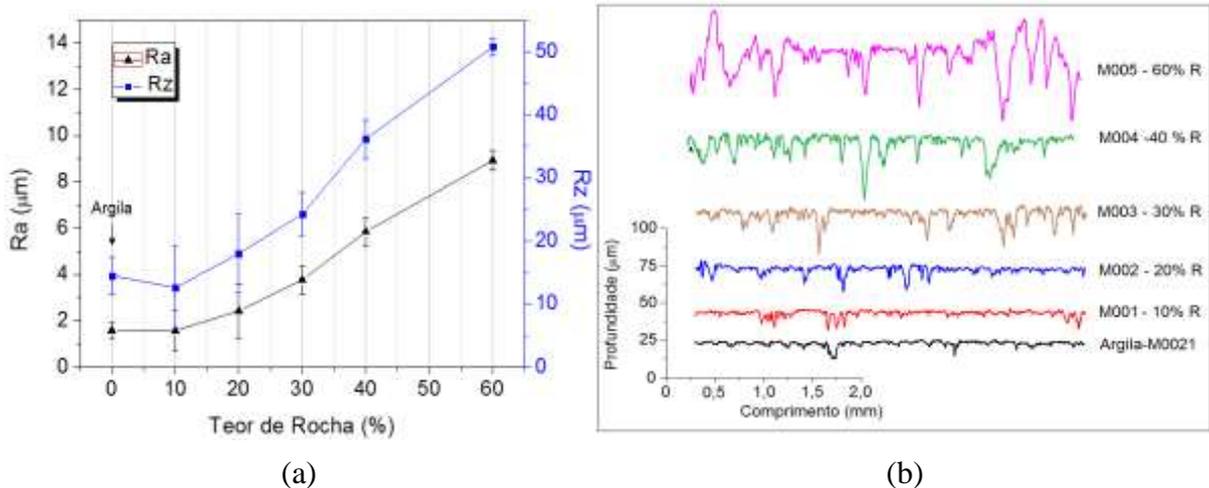


Figura 50 – Rugosidade das formulações em relação ao teor de rocha. (a) Rugosidade aritmética (Ra) e rugosidade pico a vale (Rz), e (b) Perfil de rugosidade.

Na Figura 51, mostra-se a variação do coeficiente de desgaste microabrasivo k para as formulações com diferentes teores de rocha, cujos corpos foram queimados a 900°C. Nessa figura, mostra-se, também o coeficiente de desgaste da argila. A argila apresentou o maior coeficiente de desgaste microabrasivo, indicando que a sua resistência frente a este tipo de desgaste foi a menor. Nota-se, também, que a adição de 10% de rocha foi insuficiente para se produzir um efeito positivo no desgaste, pois essa formulação teve uma resistência ao desgaste pouco mais baixa quanto à da argila, embora a sua resistência à flexão tenha sido significativamente maior que a da argila. Isto indica que, além da resistência mecânica, outros fatores (microestrutura, interfaces, trincas) afetam a resistência ao desgaste. A formulação com 20% de rocha teve o menor coeficiente de desgaste microabrasivo, ou seja, a maior resistência ao desgaste, e seu valor foi próximo daquele correspondente às formulações com 30% e 40% de rocha. Além disso, esses resultados indicam que há um percentual “ótimo” de rocha de 20% que pode ser adicionado à argila, que produziu o coeficiente de desgaste mínimo (resistência ao desgaste máxima). Para valores acima desse percentual “ótimo” (30%, 40% e 60% de rocha), a

resistência ao desgaste diminui, porém, o coeficiente de desgaste atingiu níveis inferiores à argila e da formulação com 10%, que apresentaram o pior comportamento.

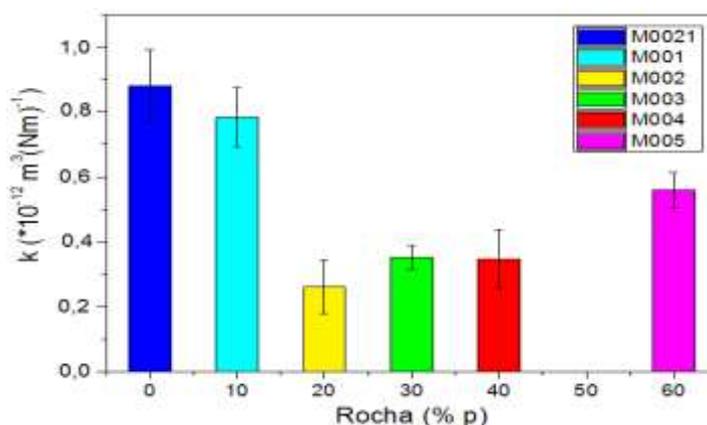


Figura 51 – Coeficiente de desgaste (k) das misturas com relação ao teor de rocha (%p).

As imagens de MEV das calotas de desgaste de formulações com 10% e 40% p de rocha queimada a 900°C são apresentadas na Figura 52. Da análise das Figura 52(a) e (b), verificou-se o menor coeficiente de desgaste da amostra com 40%p de rocha, visto que para a formulação com maior teor de rocha o diâmetro da cratera foi menor. Em termos de mecanismos de remoção de material por desgaste microabrasivo, a Figura 52(c), mostra a presença de riscos nas crateras de desgaste, indicativos de desgaste por riscamento, termo associado também a desgaste por abrasão a dois-corpos. Este tipo de desgaste pode ser explicado pelo movimento das partículas abrasivas na interface de contato da esfera rotativa livre e as amostras cerâmicas. Os riscos de abrasão indicam que as partículas abrasivas de Al₂O₃ ficaram aderidas ou eventualmente incrustadas na superfície da esfera, deslizando em relação à superfície cerâmica e produzindo, como consequência, os riscos paralelos. Este tipo de característica já foi confirmando em outros estudos (Trezona *et al.*, 1999), (Adachi e Hutchings, 2003), que indica que a predominância de um mecanismo de desgaste microabrasivo por riscamento ou por rolamento ou de ambos depende das condições de ensaio, entre elas, as propriedades mecânicas da amostra e da esfera (dureza, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson), tipo do abrasivo, dureza do abrasivo, concentração da pasta abrasiva e força normal aplicada. De acordo com (Cozza, 2011), a força normal e concentração da pasta abrasiva têm influência elevada no tipo de mecanismo de desgaste predominante, enquanto que as propriedades elásticas (módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson) da esfera e da amostra têm baixa influência. Além do desgaste por riscamento, observou-se a presença de trincas nos grãos de rocha (Figura

52d), devido, provavelmente, ao deslizamento contínuo do abrasivo contra a superfície da amostra durante o desgaste e à elevada pressão de contato entre as pequenas partículas de abrasivo e a superfície cerâmica. Essa fratura frágil deve estar associada à fragilidade da rocha, por estar constituída por minerais de elevada dureza e baixa ductilidade. Minerais como feldspato e plagioclásio devem ser os responsáveis pela elevada dureza da rocha, porém isso deve ser verificado experimentalmente.

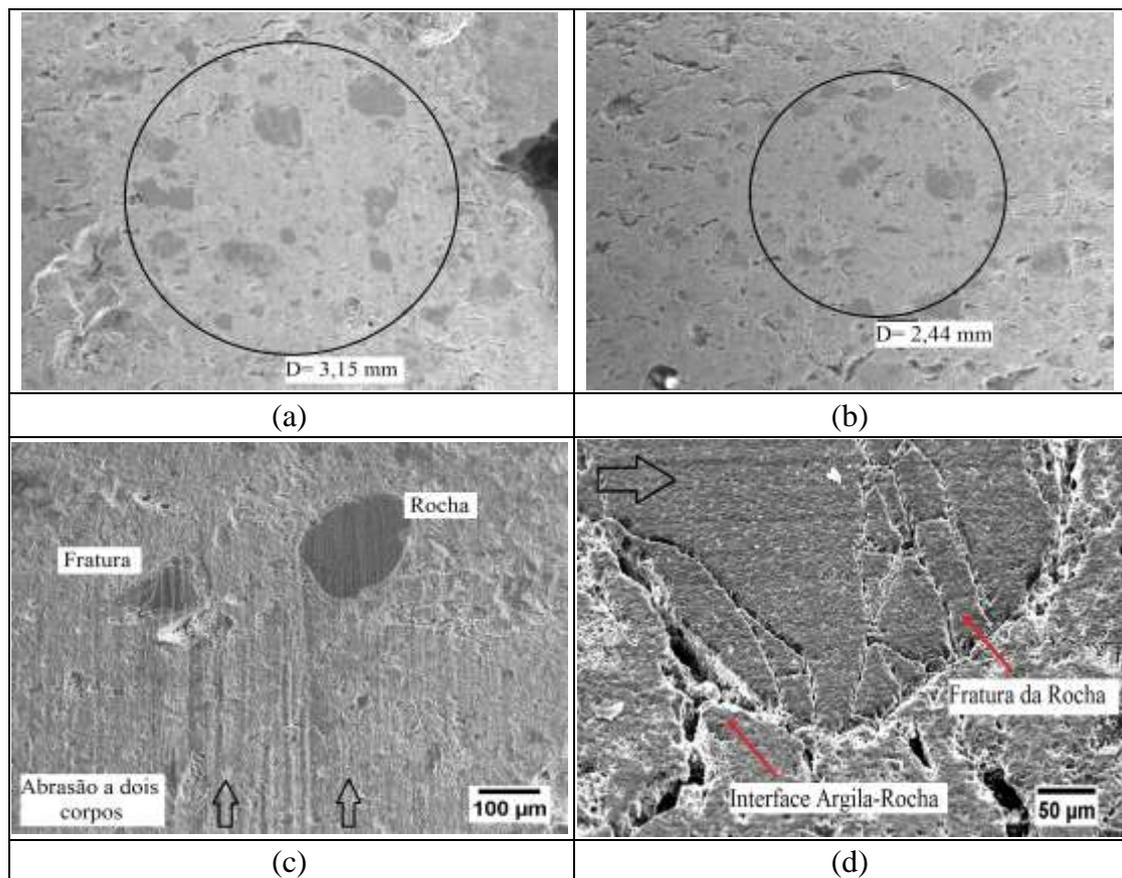


Figura 52 – Desgaste abrasivo. (a) Calota de desgaste M001 em 20X (após 800 voltas equivalente a 33,63 m); (b) Calota de desgaste M004 em 20X (após 800 voltas equivalente a 33,63 m); (c) Dentro da calota M004 – 100X (abrasão a dois corpos) e (d) Dentro da calota M004 – 200X (Fratura de partícula de rocha).

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Sobre as análises químicas, mineralógicas e geoquímicas das matérias-primas:

- A argila apresentou menor teor de álcalis ($\text{NaO}_2 + \text{K}_2\text{O}$) e maior teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que indicam ser um material com elevado intemperismo (maiores índices CIA e CIW). É constituída de caulinita, como principal argilomineral e de minerais como feldspato, quartzo, hematita, mica, óxido de titânio e pequenas proporções de um argilomineral expansivo illita-esmectita. De acordo com as características químicas, mineralógicas e geoquímicas, é classificada como uma argila secundária de origem basáltica, de caráter predominantemente caulinitico
- A rocha apresenta maiores teores de álcalis e de CaO que podem contribuir como fundentes ou formadores de fases vítreas durante o processo de queima depende da temperatura. O seu menor grau de intemperismo corresponde a uma rocha fresca (menores índices CIA e CIW) com presença de fases como feldspato, plagioclásio cálcico, piroxênio, ilmenita e de minerais secundários como esmectita (saponita), talco e possível formação de hematita, resultantes de um baixo grau de intemperismo. De acordo com os diagramas TAS e QAFP é classificada como uma rocha basáltica andesítica.

Sobre as análises granulométricas e empacotamento teórico das matérias-primas e misturas:

- A distribuição granulométrica ($P\%$ e $CPFT$) da argila apresenta um teor elevado de finos de aproximadamente 30% de partículas argilosas (escala Udden-Wentworth) com tamanhos menores que $4\ \mu\text{m}$ ($>8\phi$) e 20% de partículas com tamanhos maiores que $62,5\ \mu\text{m}$ ($<4\phi$) arenosas. A partir das medidas descritivas, a distribuição de tamanhos de partículas da argila é classificada estatisticamente como muito mal calibrada (grande população de diferentes tamanhos de partículas), assimétrica no sentido dos grosseiros, com tamanho médio de partículas na faixa de siltosas, com moda principal na faixa de argilosas e com formato platicurtico.

- A distribuição granulométrica ($P\%$ e $CPFT$) da rocha apresenta um teor elevado de grosseiros de aproximadamente 60% de partículas arenosas (escala Udden-Wentworth) com tamanhos maiores que $62,5 \mu\text{m}$ ($<4\phi$) e apenas 10% de partículas com tamanhos inferiores a $4 \mu\text{m}$ ($>8\phi$) argilosas. A sua distribuição granulométrica é classificada como muito mal calibrada, assimétrica no sentido dos finos, com tamanho médio de partículas na faixa de siltosas, com moda principal na faixa de partículas arenosas e com um formato leptocúrtico.
- O aumento do teor de rocha nas formulações aumenta o teor de grosseiros na mistura e reforça a ação da rocha como aditivo não plastificante (baixo teor de finos e argilominerais). O aumento do teor de rocha torna as distribuições granulométricas das formulações simétricas devido à contribuição de diferentes faixas de tamanhos aportadas pelas matérias-primas (finos, médios e grosseiros). A adição de 60% de rocha torna assimétrica a distribuição granulométrica da formulação no sentido dos finos, aproximando-se à distribuição granulométrica da rocha.
- Do cálculo da porosidade mínima esperada para as matérias primas e misturas, mostra-se que a presença de elevado teor de finos na argila aumenta a porosidade sendo benéfica a adição de rocha no empacotamento, apresentando as formulações menor porosidade com maior adição de rocha, sendo a melhor formulação desde o ponto de vista do empacotamento a mistura com 60%p de rocha. No entanto, os cálculos teóricos permitam uma comparação entre as formulações em relação ao efeito da adição de rocha no empacotamento, não representam os valores de porosidade reais por não incluir o efeito real da morfologia das partículas sendo necessários ensaios de empacotamento experimentais.

Sobre a morfologia de partículas:

- As partículas de argila tem uma morfologia heterogênea devido a ser um material com alto grau de intemperismo. Os grosseiros da argila estão constituídos por partículas arredondadas de quartzo, aglomerados porosos de caulinita, hematita e resíduos irregulares de resíduos de rocha. Nas faixas de tamanhos mais finos

predominam partículas lamelares de caulinita (principal argilomineral), placas empilhadas de mica e partículas de ilita-esmectita com uma morfologia de colmeia.

- As partículas de rocha são mais homogêneas, o que está relacionado com o seu menor intemperismo. As partículas correspondentes às fases primárias plagioclásio, feldspato alcalino e piroxênio apresentam uma forma sub-angular, de acordo com a escala de Powers. Na faixa dos finos, as partículas de argilominerais secundários como talco e saponita apresentam forma de flocos.
- Em relação aos atributos morfológicos como forma e textura das partículas, a rocha, tem partículas grosseiras com maior arredondamento e solidez e, na faixa dos finos, as partículas tem morfologia em flocos com maior rugosidade superficial (menor solidez).

Em relação ao empacotamento:

- A curva de distribuição granulométrica da argila quando comparada com os modelos teóricos de empacotamento ótimo de Andreassen ($0,33 < q < 0,50$) e de Alfred ($q = 0,37$) apresenta um módulo de distribuição $q \approx 0,22$, menor que o teórico ótimo dos dois modelos, devido ao teor elevado de finos presentes na rocha. Já a rocha tem um módulo de distribuição de $q \approx 0,37$, próximo ao do empacotamento teórico ótimo de Alfred e próximo ao limite superior do modelo de Andreassen $q \approx 0,48$ o que pode ser correlacionado com o maior teor de partículas grosseiras que constituem a estrutura base cujos vazios são preenchidos por partículas cada vez menores. O aumento do teor de rocha nas formulações aumenta o módulo de distribuição para valores intermediários entre os da argila e da rocha.
- O empacotamento experimental relacionado com a densidade relativa de empacotamento (ρ_A/ρ_R) ou porosidade entre as partículas (ϵ), calculados a partir de ensaios de tapping density seguiu a mesma tendência que os modelos teóricos de empacotamento, confirmando o efeito positivo da adição de rocha no empacotamento em relação à seleção apropriada de tamanhos de partículas. No entanto, os resultados de empacotamento experimentais mostram que a presença de aglomerados porosos na argila incrementa significativamente os valores de

porosidade e diminuem o empacotamento. No caso das partículas de rocha que apresentam partículas mais grosseiras de morfologia mais esférica e maior solidez o empacotamento é maior.

- Embora a distribuição granulométrica da argila tenha uma contribuição maior de finos que piora o empacotamento, os finos aumentam os índices de fluidez da argila (HR , IC e Φ elevados). Em contraste, a rocha tem uma distribuição granulométrica com alto teor de grosseiros que, por um lado, aumentam o módulo de distribuição (melhor empacotamento) e, por outro, diminuem a fluidez (HR , IC e Φ baixos). As formulações contendo diferentes teores de rocha apresentam índices de fluidez intermediários entre a argila e a rocha.

Sobre as propriedades físicas, microestruturais, mecânicas e tribológicas dos corpos de prova:

- Para os corpos cerâmicos obtidos em menores temperaturas de queima, o aumento do teor de rocha nas formulações diminui a resistência à flexão, aumenta a rugosidade, aumenta o volume da interface rocha-argila e produz um mínimo na resistência ao desgaste microabrasivo, suprimindo o efeito positivo da rocha no empacotamento de partículas e densidade a verde.
- A adição de rocha até 40% em peso aumenta a resistência à flexão e ao desgaste microabrasivo. No entanto, teores de 20% ou 30% em peso seriam os mais indicados para o processamento de formulações cerâmicas argila-rocha, pois reúnem uma combinação apropriada de propriedades como empacotamento, fluidez, densidade, resistência à flexão, rugosidade e resistência ao desgaste microabrasivo.

Capítulo 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Formulação de misturas usando o procedimento de caracterização de pós usado neste trabalho, e a partir dos resultados de empacotamento experimentais escolher faixas de tamanho (grosseira, média e fina) de cada matéria prima, para desenho de misturas otimizadas usando o método estatístico de planejamento de misturas.
- Avaliar o efeito da adição das diferentes faixas de tamanho de rocha, na composição química e fases cristalinas das formulações usando ensaios de fluorescência de raios X (XRF) e de difração de raios X (DRX) respectivamente, para relacionar com a microestrutura, propriedades físicas, mecânicas e tribológicas.
- Determinar o efeito da adição de rocha em diferentes temperaturas de queima (950, 1000, 1100 e 1200 °C), para avaliar seu efeito fundente nas formulações pela formação de fases líquidas durante a queima. Por meio de ensaios de DRX e de XRF relacionar as fases cristalinas e composição química da rocha com a microestrutura e propriedades físicas e mecânicas obtidas.
- A partir do reconhecimento das fases por ensaios de DRX e espectroscopia Raman determinar a dureza das fases constituintes da rocha por ensaios de microdureza vickers, para relacionar o efeito da adição de rocha das formulações com as propriedades mecânicas por meio de ensaios de flexão a três pontos e de retração linear por ensaios de dilatométrica-DIL.
- Ensaios de desgaste abrasivo mudando o tipo (SiC, diamante e Al_2O_3) e concentração do abrasivo, e avaliando os mecanismos e produtos de desgaste na superfície das amostras desgastadas por meio de MEV-EDS e barrido superficial por espectroscopia Raman.

Capítulo 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albers, A. P. F., F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo, A. O. Boschi. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica* 48 (305), pp.34-37.
- Albertson, M. (1953). Effects of shape on the fall velocity of gravel particles, Proc. 5th Iowa *Hydraul. Conf.*, pp. 243-261.
- Allen, T (2003). *Field scanning methods of particle size measurements*. Chap 10, pp 524-608. In: T. Allen, Powder sampling and particle size determination. Amsterdam: Elsevier.
- Adachi, K. e I. Hutchings (2003). Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. *Wear* 255, pp. 23-29.
- Amado, J.D.S, P.Y.M. Villafrades, E.M.C. Tuta (2011). Caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de barichara, santander. *Dyna* 78 (167), pp. 50-58.
- Archard, J.F. (1953). Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* 24, pp. 981.
- ABC - Associação Brasileira de Cerâmica (2004). Anuário Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, 133 p.
- ABC. *Informações técnicas-processo de fabricação 2011*. Disponível em: < www.abceram.org.br/site/index.php?area=45 >. Acesso em: 14 out. 2013.
- ASTM. (2014). Test Sieving Methods: Guidelines for Establishing Sieve Analysis Procedures; 5th Edition. American Society for Testing and Materials, 71 pp.
- Barick, P., D.C. Jana e N. Thiyagarajan (2013). Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics. *Ceramics International* 39, pp. 763–770.
- Bergaya, F. e G.Lagaly. (2006). *General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*. Chap. 1, pp.1-19. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng e G.Lagaly. Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier.
- Brookes, B.C. e W.F.L. Dick, 1969, Introduction to Statistical Method. London: Heinemam Educational Books, 332pp.
- Bruno, G. e M. Kachanov (2013). On modeling of microstresses and microcracking generated by cooling of polycrystalline porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 33, pp. 1995–2005.
- Cabrera, S., R. Irigaray e D. Miguez (2010). Estudio comparativo de la determinación del tamaño de partícula por dos métodos: tamizado en seco y difracción laser. *Revista del laboratorio tecnológico del Uruguay* 5, pp. 23-28.
- Candido, V.S, R.M. Pinheiro, S.N. Pinheiro e C.M.F.Vieira (2013). Desenvolvimento de adoquim cerâmico com argilas caulínicas, chamote e argilito. *Cerâmica* 59, pp.310-316.
- Chakravorty, A.K. e D.K. Gosh (1991). Kaolinite-mullite reaction series. The development and significance of a binary aluminosilicate phase. *J.Am.Ceram. Soc.*74(10), pp. 2367-2373.
- Chen, Z.H. e H. W. Fang (2013). Analysis of the complex morphology of sediment particle surface based on electron microscope images. *Sci China Tech Sci* 56(2), pp. 280-285.
- Cho G., Dodds, J. and Santamarina, J. C., (2006) Particle shape effects on packing density, stiffness and strength: Natural and crushed sands. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. pp. 591-602.

- Clews, F.H. (1969). *Clay: Its formation and characteristics*. Chap. 1, pp. 1-16. In: Heavy Clay Technology, Clews, F.H. London: Academic Press.
- CODERVAC (2010), Planejamento estratégico regional do Vale do Caí, Conselho Regional de desenvolvimento do Vale do Caí. 184pp.
- Conceição, E.-S. (2011). *Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos*. São Paulo: Tese de Mestrado.
- Corrales, I., L. Rosell, J. Sánchez de la Torre, J.A. Vera e L. Vilas (1977). *Estratigrafía*. Madrid: Editorial Rueda, 718 pp.
- Cox, E. A.(1927). A method for assigning numerical and percentage values to the degree of roundness of sand grains. *Journal of paleontology*, pp. 179-183.
- Cozza, R. (2011). *Estudo do desgaste e atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa em condições de força normal constante e pressão constante*. São Paulo: Tese de Doutorado (EPUSP).
- Cross, W., Iddings, J.P., Pirson, L.V., Washington, H.S. (1902) A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks. *Journal of Geology* 10 (6), pp. 555-690.
- Czichos H. (1980). *Systems approach to wear problems*. Chap. 3, pp. 17-34. In: M. B. Peterson, W.O Winner. *Wear control handbook*. New York: ASME.
- Dal Bó, M., W. F. das Neves e S. do Amaral (2002). Substituição do Mercúrio por Água na Determinação da Densidade Aparente do Suporte Cerâmico Cru. *Cerâmica Industrial* 7 (2), pp. 42-46.
- De Araujo, J.F.(2008). *A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas: Modelo estatístico*. Natal: Tese Mestrado (UFRN).
- De Castro, A.L., J.B.L. Liborio e V.C. Pandonfelli (2011). A influência do tipo de cimento no desempenho de concretos avançados formulados a partir do método de dosagem computacional. *Cerâmica* 57, pp. 10-21.
- De la Fuente, S., J. Cuadros, S. Fiore e J. Linares (2000). Electron Microscopy Study Of Volcanic Tuff Alteration To Illite-Smectite Under Hydrothermal Conditions. *Clays and Clay Minerals* 48(3), pp. 339-350.
- De Larrard, F. (1999). *Concrete Mixtures Proportioning: A scientific Approach*. UK: Taylor Francis, 421 pp.
- Emiliano, J.V. e L.C Loyola(2007). *A preparação de argilas para a produção de telhas e blocos cerâmicos*. Mineropar. Curitiba, 34 pp.
- Fawcett, J.J.(1965). Alteration products of olivine and pyroxene in basalt lavas from the Isle of Mull. *Mineralogical Magazine* 35(269), pp. 55-68.
- Facincani, E (1992). *Tecnologia ceramica: I laterizi*. Faenza: Faenza Ed. .255 pp.
- Fayed, M. E. e L. Otten (1997). *Handbook of powder science and technology*. New York: Chapman and Hall, 883 pp.
- Fedo, C., Nesbitt, H., & Young, G. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, pp. 921-924.
- Fiès, J.C. e A. Bruand (1998). Particle packing and organization of the textural porosity in clay-silt-sand mixtures. *European Journal of Soil Science* 49, pp. 557-567.
- Filho, F.R.(1997). A Utilização do Rejeito Industrial Cerâmico - Chamote - como Fator de Qualidade na Fabricação de Elementos Cerâmicos: um Estudo Experimental. *Cerâmica* 43 (281-282), pp. 132-138.

- Floss, M. F. e A. Thome (2006). Adição de resíduo proveniente do corte e polimento de rochas basálticas em materiais de cerâmica vermelha. *RECIE* 15(1/2), pp. 1-7.
- Folk, R.L. (1974). *Petrology of Sedimentary Rock*. pp. 15-61 Austin, Texas: Hemphill publishing.
- Folk, R.L. e W.C Ward (1957). Brazos River Bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27, pp. 3-26.
- Fossen, H (2010). *Fratura e deformação rúptil*. Sec:7.1. In: Geologia estrutural. Cambridge: Cambridge press.
- Funk, J.E. e D.R. Dinger (1994). *Predictive process control of crowded particulate suspensions*. New York: Springer 765 pp.
- Funk, J. e D. Dinger (1997). Particle-packing phenomena and their applications in materials processing. *Mrs Bulletin* 22 (12) pp. 19-23.
- Friedman, G.M. e J.E. Sanders (1978). *Propierties of sedimentary particles*. Chap 3, pp. 58-70. In: Principles of Sedimentology. New Jersey: John Wiley & Sons, 792pp.
- Gadelmawla, E.S., M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa e H.H. Soliman (2002). Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology* 123, pp.133-145.
- Gant, A.J. e M.G. Gee (2011). A review of micro-scale abrasion testing. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, pp. 1–15.
- Gantenbein, D., J. Schoelkopf, G.P. Matthews, P. A.C.Gane (2011). Determining the size distribution-defined aspect ratio of platy particles. *Applied Clay Science* 53, pp. 544–552.
- Gaspar, J.L. A., A. F. D. C. Varajão , M. H. O. Souza , M. M. T. Moreno (2012). Estudo comparativo das argilas das olarias dos municípios de Alfenas e Areado, MG. *Cerâmica* 58, pp. 404-411.
- Gasch, M.J.G. (2005). *Densificación y flujo de partículas de cuarzo*. Tese Doutorado: Universitat Jaume I de Castelló. Castellón.
- Gee, M.G., A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon e J. von Stebut (2003). Progress towards standardization of ball cratering. *Wear* 255, pp. 1–13.
- Gesicki, A.L.D., P.C. Boggiani e A.R. Salvetti(2002). Panorama produtivo da indústria de cerâmica vermelha em Mato Grosso do Sul. *Cerâmica Industrial* 7, pp. 44-50.
- Grey, R.O. e J.K. Beddow (1968).On the Hausner ratio and its relationship to some properties of metal powders. *Powder Technol.* 2(6), pp. 323-326.
- Grigoletti , G.C. (2001). Caracterização de impactos ambientais de indústrias de cerâmica vermelha do estado de Rio Grande do sul. Tese Mestrado: Universidade Federal de Rio Grande do Sul-UFRGS. Porto Alegre.
- Grim, R.E. (1962). *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 422 pp.
- Güven, N (2001). Mica structure and fibrous growth of illite. *Clays and Clay Minerals* 49(3), pp. 189-196.
- Guggenheim, S., J.M. Adams, D.C Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits,M.L.L. Formoso, E.Galan, T. Kogure e H. Stanjek, (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) NomenclatureCommittee for 2006. *Clays and Clay Minerals* 54, pp. 761-772.
- Harnois, L. (1988). The CIW index: a new chemical index of weathering. *Sedimentary geology*, 55, pp. 319-322.
- Hanssen, T.(2010). *Lisa Size Distribution Analyser EMMA version 3.5.1*. Elkem ITS & Elkem Materials Refractories.<www.material.elkem.com>.

- Horiba (2012). *A guide book to particle size analyze*. USA: Horiba Instruments, Inc. <www.horiba.com/us/particle>.
- Hutchings, I.M. (1992). *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. London: Edward Arnold, 280 pp.
- Inman, D.L. (1952). Measures for describing the size distribution of sediments. *Journal of Sedimentary Petrology* 22, pp. 125–145.
- Irviean, T. e Baragar, W. (1971). A Guide to the Chemical Classification of the Common Volcanic Rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences* 8, pp. 523-548.
- Junior, M. C., J.F.M Motta, A.S. Almeida e L.C.Tanno(2009). Argilas para cerâmica vermelha. In: Luz, A. B.; F. A. F. Lins. (Orgs.). Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. pp. 747-770.
- Karpinski, L.A., A. Pandolfo, R. Reinehr, J. Guimarães e L. Pandolfo (2008). Gestão de resíduos da construção civil: uma abordagem prática no município de Passo Fundo-RS. *Estudos tecnológicos* 4(2), pp.69-87.
- Kuo, C-Y. R. Freeman (1998). Image Analysis Evaluation of Aggregates for Asphalt Concrete Mixtures. *Transportation research record* 1615, pp. 65-71.
- Kuo, C-Y., R. S. Rollings, L.L. Lynch (1998). Morphological Study of Coarse Aggregates Using Image Analysis. *Journal of Materials in Civil Engineering* 10(3), pp. 135-142.
- Kreimeyer, R. (1987). Some notes of the firing colour of clay bricks. *Applied clay science* 2, pp. 175-183.
- Krumbein W.C., F.J. Pettijohn (1938). *Manual of Sedimentary Petrography I. Sampling, preparation for analysis, mechanical analysis and statistical analysis*. NewYork: Appleton-Century-Crofts Inc.,549 pp.
- Lee, P.W. (1961). *Principal Raw Materials Used in Classic Ceramics*. Chap. 2, pp. 7-19. In: Ceramics, Lee, P.W. New York: Reinhold publishing.
- Le maître, R.W., A. Streckeisen, B. Zanettin, M.J. Le bas, B. Bonin, P. Bateman, G. Bellieni, A. Dudek, S. Efremova, J. Keller, J. Lameyre, P.A. Sabine,R. Schmid, H. Sørensen, A.R. Woolley (2005). *Igneous rocks: A Classification and Glossary of Terms*. New York: Cambridge, 254 pp.
- Lohmar, S., C. Robin, A. Gourgard, J. Clavero, M. A. Parada, H. Moreno, O. Ersoy, L.L. Escobar e J. A. Naranjo (2007). Evidence of magma-water interaction during the 13,800 years BP explosive cycle of the Licán Ignimbrite, Villarrica volcano (southern Chile). *Revista Geológica de Chile* 34, pp. 233-247.
- Macedo, R.S., R.R. Menezes, G.A. Neves e H.C. Ferreira (2008). Influência de aditivos na produção de blocos cerâmicos. *Cerâmica* 54, pp. 373-381.
- Magliano, M.V.M. e V.C. Pandolfelli (2010), Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. *Ceramicos* 56(340), pp. 368-375.
- Mallol, G., J.L. Amorós, M. J. Orts e D. Llorens (2008). Densification of monomodal quartz particle beds by tapping. *Chemical Engineering Science* 63, pp. 5447-5456.
- Manhães, J. P. V. T., J. M. S. Moreira e J. N. F. Holanda (2009). Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental. *Cerâmica* 55, pp. 371-378
- McCammon, R.B. (1962) Efficiencies of percentile measures for describing the mean size and sorting of sedimentary particles. *Journal of Geology* 70 (4), pp. 453–465.
- Mcgeary, R.K. (1961). Mechanical packing of spherical particles. *Journal of the American Ceramic Society* 44, pp. 513-522.

- McGrath, T.D.H., L. O'Connor, J.J. Eksteen (2015). Comparison of 2D and 3D shape characterisations of free gold particles in gravity and flash flotation concentrates. *Minerals Engineering*, pp. 1-9.
- McNow, J. S. e J. Malaika(1950). Effects of particle shape on settling velocity at low Reynolds numbers. *Trans. Am. Geophys* 31, pp. 74-82.
- Meille, S., M. Lombardi, J. Chevalier e L. Montanaro (2012). Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *Journal of the European Ceramic Society* 32, pp. 3959–3967.
- Merkus, H. (2009). Particle size, size distributions and shape. In H. Merkus, *Particle size measurements* (pp. 13-42). Netherlands : Springer.
- Mitutoyo, *SJ-301 - Surface Roughness Tester- User's Manual*. Mitutoyo Worldwide < <https://www.mitutoyo.co.jp/eng/contact/>>.
- Miyajima, T., K. Yamamoto e M. Sugimoto (2001). Effect of particle shape on packing properties during tapping. *Advanced Powder Technol.* (12), pp. 117–134.
- Monsur F. H. (2014). *Porous silica gel as a carrier for liquid technologies*. Patente 2014120922 A1
- Moore, D. M.e J. R. C Reynolds (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York: Oxford University Press, 378 pp.
- Motta, J. F. M., A. Zanardo e M. C. Junior (2001). As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. *Cerâmica Industrial* 6(2), pp. 28-39.
- Mora C.F. e A.K.H. Kuan (2000). Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing. *Cement and Concrete Research* 30, pp. 351-
- Mshali M.R e A.T. Visser (2012). Influence of mica on unconfined compressive strength of a cement-treated weathered granite gravel. *Journal of the south african institution of civil engineering* 54(2), pp. 71–77.
- Muller, L.E., J.M.D. Soares, C.A.M Pinto (1990).Curso básico de cerâmica vermelha estrutural. Apostilha UFSM, Santa Maria. 135 pp.
- Murray, H.H.(1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals* 34, pp. 39-49.
- Murray, H.H. (2006). *Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties*. Chap. 2, pp. 7-33. In: Applied Clay Mineralogy, Murray, H.H. Bloomington, USA: Elsevier.
- Nandi, V.S, A. Zaccaron, P. Fernandes, J. P. dagostin e A.M. Bernardin (2014). Adição de Vidro Reciclado de Lâmpadas na Fabricação de Cerâmica Vermelha. *Cerâmica Industrial* 19 (5), pp. 29-32.
- Nesbitt, H.W., G.M. Young (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from mayor element chemistry of lutites. *Nature* 299, pp. 715-717.
- Neves, L. E. (1968) *Estudo prático de argilas por difratometria de raios X – Boletim Técnico da Petrobrás* 11(1), pp. 123-135.
- Nichols, G. (2009). *Sedimentology and stratigraphy*. Chichester: Wiley-Blackwell, 419 pp.
- Norma ASTM B527-06, American Society for Testing and Materials, “*Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds*”. 2006. < <http://www.astm.org/database.cart/historical/B527-06.htm> >.
- Norma ASTM C20-00, American Society for Testing and Materials, “*Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*”. 2010. <<http://www.astm.org/Standards/C20.htm>>.

- Norma ASTM C29-09. American Society for Testing and Materials, “*Standard Test Method for Bulk Density (“Unit Weight”) and Voids in Aggregate*”. 2009. <<http://www.astm.org/Standards/C29.htm>>.
- Norma ASTM C1161-13, American Society for Testing and Materials, “*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*”, 2013. <<http://www.astm.org/Standards/C1161.htm>>.
- Norma ASTM D4318 –10. American Society for Testing and Materials. “*Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils*”, 2010. <<http://www.astm.org/Standards/D4318.htm>>.
- Norma ASTM D5550-06. American Society for Testing and Materials, “*Specific Gravity of Soil Solids by Gas Pycnometer*”, 2006. <<http://www.astm.org/database.cart/historical/D5550-06.htm>>.
- Norma ASTM E11-09. American Society for Testing and Materials, “*Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves*”, 2009. <<http://www.astm.org/database.cart/historical/E11-09.htm>>.
- Norma BS 410-2. British standard institution “*Specification for test sieves*”, 2000.
- Norma ISO 39-23-1. “*Metallic Powders: Determination of apparent density-Part1: Funnel method*”, 1993.
- Norma NBR NM ISO-2395, ABNT–Associação Brasileira de Normas Técnica. “*Peneiras de ensaio e ensaio de peneiramento - Vocabulário*”, 1997.
- Norma NBR- 15270-05. ABNT–Associação Brasileira de Normas Técnica. “*Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos*”, 2005.
- Norma NBR- 15270-05. ABNT–Associação Brasileira de Normas Técnica. “*Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos*”, 2005.
- Norma NBR- 15310-09. ABNT–Associação Brasileira de Normas Técnica. “*Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio*”, 2009.
- Norton, F.H.(1975). *Cerâmica fina: tecnologias y aplicaciones*. Barcelona: Omega, 505pp.
- Oliveira, I.R., A.R. Studart, R.G. Pileggi e V.C. Pandolfelli (2000). *Dispersão e Empacotamento de Partículas- Princípios e aplicações em Processamento Cerâmicos*. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 224 pp.
- Olszewski, N, L.M. Costa, E.I.F. Filho, H.A.Ruiz, R.S. Alvarenga e J.C. Cruz (2004). *Morfologia De Agregados Do Solo Avaliada Por Meio De Análise De Imagens. R. Bras. Ci. Solo* 28, pp. 901-909.
- Ortega, F. –S., R. G. Pileggi, P. S., V.C. Pandolfelli (1997). *Influência dos Modelos de Alfred e de Andreassen Sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. Cerâmica* 43 (283-284), pp. 183-189.
- Otto, G.H. (1939). *A modified logarithmic probability graph for the interpretation of mechanical analyses of sediments. Journal of sedimentary petrology* 9, pp. 62-75.
- Parmelee, C.W (1946). *Clays and Some Other Ceramic Materials*. Michigan: Edwards Brothers.
- Perez, F. (2008). *Fundentes: Como escolher e como usar. Cerâmica Industrial* 13(4), pp. 31-35.
- Pérez C. A. S., C. Paduani, J. D. Ardisson, D. Gobbi e A. Thomé (2010). *Caracterização de Massas Cerâmicas Utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha em São Domingos do Sul – RS. Cerâmica Industrial* 15, pp. 38-43.
- Power (1953). *A new roundness scale for sedimentary particles. Journal of Sedimentary Petrology*. 23(2), pp. 117-119.
- Pradicelli, S. e F.G. Melchiades (1997). *A importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha. Cerâmica Industrial* 2 (1-2), pp. 31-35.

- Prado, C.M.-O (2011). *Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe*. Tese de Mestrado: Universidade Federal de Sergipe
- Rasband, W. (2004). *ImageJ*. Fonte: National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>.
- Reed, J.S. Principles of ceramics processing. USA: John Wiley, 1995.
- Rawle, A.(2002) The importance of particle size to the coating industry Part I: Particle size measurement. *Advances in colour science and technology* 5, pp. 1-12.
- Ribeiro, S., e C. Bonetti (2013). Variabilidade morfométrica de sedimentos arenosos: revisão de métodos e uso do software ImageJ na diferenciação de ambientes deposicionais na ilha de Santa Catarina e região continental, SC, Brasil. *Gravel* 11, pp. 37-47.
- Ribeiro, M.J., A.A.L. Ferreira e J.A. Labrincha (2013). Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. *Cerâmica Industrial* 8, pp. 37-42.
- Rodriguez, J.M., T. Edeskär, S. Knutsson (2013). Particle Shape Quantities and Measurement Techniques—A Review. *EDJE* 18, pp. 179-198.
- Santomasso, A., P. Lazzaro, P. Canu (2003). Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing. *Chem. Eng. Sci.* 58, pp. 2857-2874.
- Santos, H.G., G.S. –Prado, C.M.-S. Vidal, R.B.Moruzzi e J.R. Campos (2004). Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário. *Eng. sanit. ambient.* 9, pp. 291-300.
- Santos, P. S. (1992). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Vol. 1 São Paulo : Edgard Blücher, 408 pp.
- Scapin, M.A. (2003). *Aplicação da difração e fluorescência de raios x (WDXRF): ensaios em argilominerais*. São Paulo: Tese de Mestrado, USP-IPEN.
- Severin, K.P. (2004). *Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals*. London: Kluwer Academic Publishers, 227 pp.
- Sha, R.B., M.A. Tawakkul, e M.A.Khan(2008). Comparative Evaluation of Flow for Pharmaceutical Powders and Granules. *PharmSciTech* 9, pp.250-258
- Silva, A.P., A.M. Segadães e T. C. Devezas (2004). Aplicação dos métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós em alumina. *Cerâmica* 50 (316), pp. 345-354.
- Silva, A.P., A.M. Segadães, D. G. Pinto, L.A. Oliveira e T.C. Devezas (2012). Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables. *Powder Technology* 226, pp. 107-113.
- Silva, A.C., A.J.C. Pithon, J.L. Fernandes, L.M. dos Santos(2014). Análise de viabilidade econômica financeira para a implantação de uma central de massa em uma indústria cerâmica de Itaboraí, RJ. *Cerâmica* 60 (356), pp. 490-500.
- Slongo M.D., R.C.D. Cruz e J.E. Zorzi (2012). Formulação e Caracterização de Massas para a Extrusão Compostas por Argilominerais e Rochas. Encontro de jovens pesquisadores.UCS:Poster.
- Soares, J.M.D., R.R. Tomazetti, L.S. Tavares e R.B. Pinheiro (2004). Panorama sócio econômico das indústrias de cerâmica vermelha da região central do estado de Rio Grande do Sul. *Cerâmica Industrial* 9(3), pp. 39-46.
- Souza, A.E., S.R. Teixeira, G.T.A. Santos e E. Longo (2013). Adição de rocha sedimentar às argilas caulínicas: influência no processo de sinterização. *Cerâmica* 59, pp.147-155
- Suiguio, K. (1973). *Introdução à sedimentologia*. SãoPaulo: Edgar Bluncher.377pp

- Stroeven, P., J. Hu, Z. Guo (2009). Shape assessment of particles in concrete technology: 2D image analysis and 3D stereological extrapolation. *Cement and Concretes Composites* 31, pp. 84-91.
- Tiecher, F., D.C.C. Dal Molin, M. E. B. Gomes, N.P. Hasparyk e P.J.M. Monteiro (2012). Influence of mesostasis in volcanic rocks on the alkali-aggregate reaction. *Cement and concrete composites* 34, pp. 1130-1140.
- Trezona, R.I., D.N. Allsopp, I.M. Hutchings (1999). Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. *Wear* 225–229, pp. 205–214.
- Vieira, C., E. de Souza e S. Monteiro(2004). Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. *Cerâmica* 50, pp. 254-260.
- Vieira, C. M. F. e J. V. Emiliano (2013). Incorporação de pó de rocha sedimentar em massas para telhas cerâmicas - parte 1: efeitos nas propriedades físicas e mecânicas. *Cerâmica* 59(351), pp. 389-394.
- Vieira, C.M.F., H.S. Feitosa e S.N. Monteiro (2013). Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha Através da Curva de Bigot. *Cerâmica Industrial* 8 (1), pp. 42-46.
- Vieira, C., R. Pinheiro (2013). Incorporação de rocha sedimentar em pó em massas para telhas cerâmicas - Parte 2: avaliação microestrutural. *Cerâmica* 59, pp. 495-500.
- Vieira, C. M. F., J. B. Soares e S. N. Monteiro (2008). Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienito. *Cerâmica* 54, pp. 184-192
- Wadell, H. (1933) Sphericity and roundness of rock Particles. *Journal of Geology* 41(3), pp. 310–331.
- Wernick E.. *Rochas magmáticas. Conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica*. São Paulo: Editora UNESP (2004), 655pp.
- Wentworth, C.K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30, pp. 377–392.
- Wieck, R. e J.F. Dulabi (2014). Extrusão em Cerâmica Vermelha: Princípios Básicos, Problemas e Soluções. *Cerâmica Industrial*18 (3) , pp. 16-23
- Wilkinson, J. (1986). Classification and average chemical composition of common basalts and andesites. *Journal of petrology* 27, pp. 31-62.
- Winchester, J. e Floyd, P. (1997). Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical geology* 20, pp. 325-343.
- Woodcock, C.R. e J.S. Mason (1987). *The nature of bulk solids*. Chap:1, pp. 1-46. In: Woodcock, C.R. e J.S. Mason Bulk solids handling: An introduction to the practice and Technology. New York:Springer.
- W.S. Tyler (2007). Tyler Wire Cloth Handbook. Revision. 44 pp.
- Xanthos, M., S.S. Dagli (1991). Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polymer Engineering and Science* 31(13), pp. 929-935.
- Yang, C. (1996). *Sediment Transport-Theory and Practice*. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Yu, A.B. e J.S. Hall (1994). Packing of fine powders subjected to tapping. *Powder Technology* 88, pp. 71-79.
- Zorzi, J. E., S. G. Echeverregaray, J. V. Emiliano, C. A. Perotoni e R. C. D. Cruz (2012). Caracterização de matérias-primas cerâmicas do Vale do Rio Caí. *Cerâmica* 58 (348), pp. 509-515.
- Zou, R.P. e A.B Yu (1996). Evaluation of the packing characteristics of monosized non-spherical particles. *Powder Technology*.88, pp.71-79.
- Zum-Gahr K.H.; *Microstructure and wear of materials*, Elsevier Science Publisher, (1987) 560 pp.

ANEXO A

Cálculo da porosidade mínima esperada a partir da DTP da argila

Tabela 30-Dados da DTP da argila e volume aparente para cada classe de tamanho				
n	D(μm)	CPFT(%)	P(%)	V _{ai}
	1000	100	0	
1	840,9	99,66	0,34	0,091
2	707,11	98,95	0,71	0,192
3	594,6	98,02	0,93	0,259
4	500	96,87	1,15	0,328
5	420,45	95,54	1,33	0,388
6	353,55	93,87	1,67	0,491
7	297,3	92,12	1,75	0,529
8	250	90,61	1,50	0,481
9	210,22	88,78	1,83	0,584
10	176,78	87,28	1,50	0,512
11	148,65	86,12	1,17	0,440
12	125	84,78	1,33	0,495
13	105,11	83,44	1,34	0,511
14	88,39	81,36	2,08	0,723
15	74,33	78,44	2,92	0,967
16	62,5	75,99	2,45	0,870
17	52,56	73,82	2,16	0,819
18	44,19	72,22	1,60	0,690
19	37,16	69,92	2,31	0,894
20	31,25	67,17	2,74	1,033
21	26,28	64,58	2,59	1,020
22	22,1	62,42	2,16	0,933
23	18,58	60,11	2,31	0,992
24	15,63	57,08	3,03	1,208
25	13,14	53,32	3,76	1,436
26	11,05	48,71	4,613	1,700
27	9,29	44,82	3,89	1,553
28	7,81	43,07	1,742	1,017
29	6,57	41,63	1,443	0,955
30	5,52	39,76	1,867	1,083
31	4,65	36,44	3,326	1,491
32	3,91	32,25	4,189	1,755
33	3,28	27,23	5,015	2,018
34	2,76	21,61	5,62	2,230
35	2,32	16,91	4,705	2,042
36	1,95	12,92	3,987	1,897
37	1,64	10,39	2,53	1,547
38	1,38	8,76	1,634	1,333
39	1,16	7,76	0,994	1,178
40	0,98	7,05	0,718	1,114
41	0,82	6,33	0,711	1,120
42	0,69	4,99	1,349	1,297
43	0,58	3,08	1,909	1,460
44	0,49	1,45	1,623	1,403
45	0,41	0,55	0,903	1,227
46	0,35	0,15	0,397	1,101
47	0,29	0	0,154	1,040

Para a distribuição obtida pelo método de difração laser os dados são reportados seguindo uma razão de classes de tamanhos CSR:

$$CSR = \frac{1000}{840,9} = 1,1892$$

$$CSR = \sqrt[4]{2}$$

Foi calculado o volume Vai para cada classe de tamanho da seguinte forma:

$$V_{ai} = \sum_{j=1}^{n-1} x_j + a_i x_i$$

Exemplo: Cálculo de V_{a1}, V_{a20} e V_{a47}

Para um CSR de $\sqrt[4]{2}$ e q=0,22 obtém-se um a_i = 26,73 (equação 5), os valores x_j são reportados como frações em volume de cada classe de tamanho

$$V_{a1} = 0,0034 \times 26,73 = 0,091$$

$$V_{a20} = 0,30 + 0,0274 \times 26,73 = 1,033$$

$$V_{a47} = 0,998 + 0,00154 \times 26,73 = 1,040$$

Do total de Vai (calculados) apresentados na Tabela 30 o maior valor corresponde a V_{a34} = 2,230

Com o maior volume aparente é calculada a porosidade mínima esperada PME →

$$PME = 40\% \times \left(1 - \frac{1}{2,230}\right) = 0,22$$

A porosidade mínima para argila em relação com a DTP corresponde com 22% em volume, sendo que o modelo considera como a pior porosidade possível 40% que é obtida numa monodispersão.

ANEXO B1

Diagrama A-CN-K das MPs usando o índice CIA

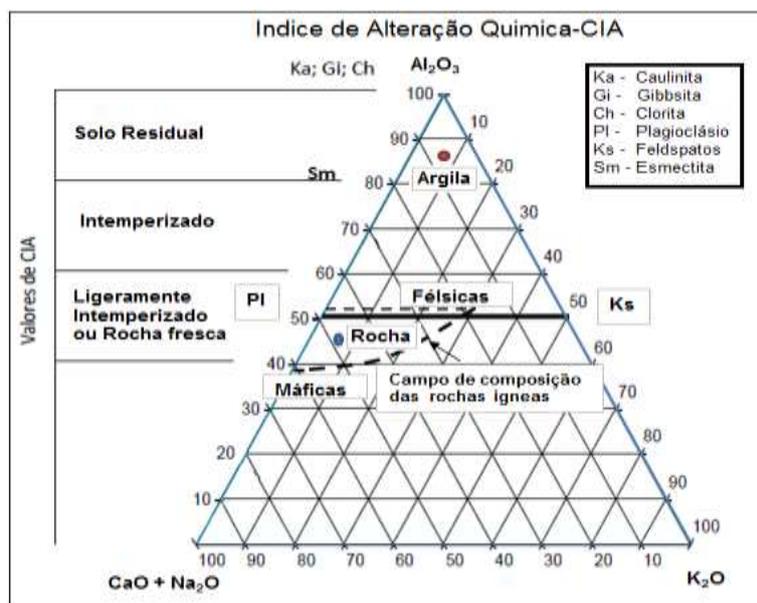


Figura 53 – Diagrama A-CN-K (A: Al_2O_3 , CN: $\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}$ e K: K_2O) usando o índice químico de alteração – CIA das matérias-primas. Onde o CaO^* é só a fração em peso constituinte de silicatos. (Fedo, Nesbitt e Young, 1995).

ANEXO B2

Comparação entre as técnicas de medição granulométrica

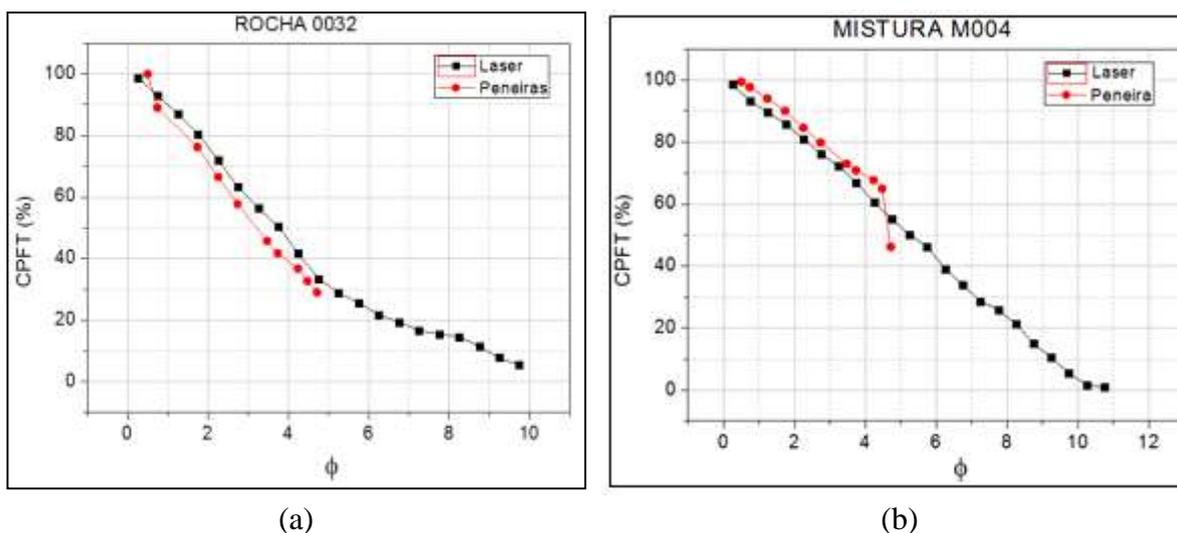


Figura 54– Comparação entre os métodos de determinação da distribuição granulométrica por difração laser e peneiramento úmido (usando uma progressão de peneiras de $\sqrt{2}:1$) para (a) rocha 0032 e (b) Mistura 004 (Cabrera, Irigaray e Miguez, 2010)

ANEXO C

Relação entre a granulometria e a plasticidade

Relação entre a granulometria e a plasticidade da argila M0021 e das misturas M002, M004 e M005, plasticidade medida com o método de Casagrande segundo a norma ASTM D4318 – 10;

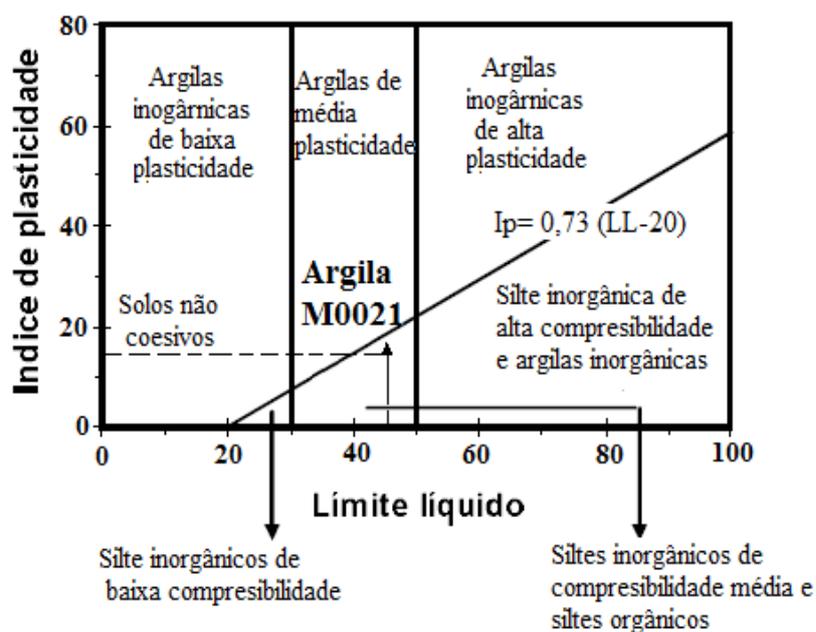


Figura 55 –Diagrama de Casagrande para a argila M0021(Amado, Villafrades e Tuta, 2011)

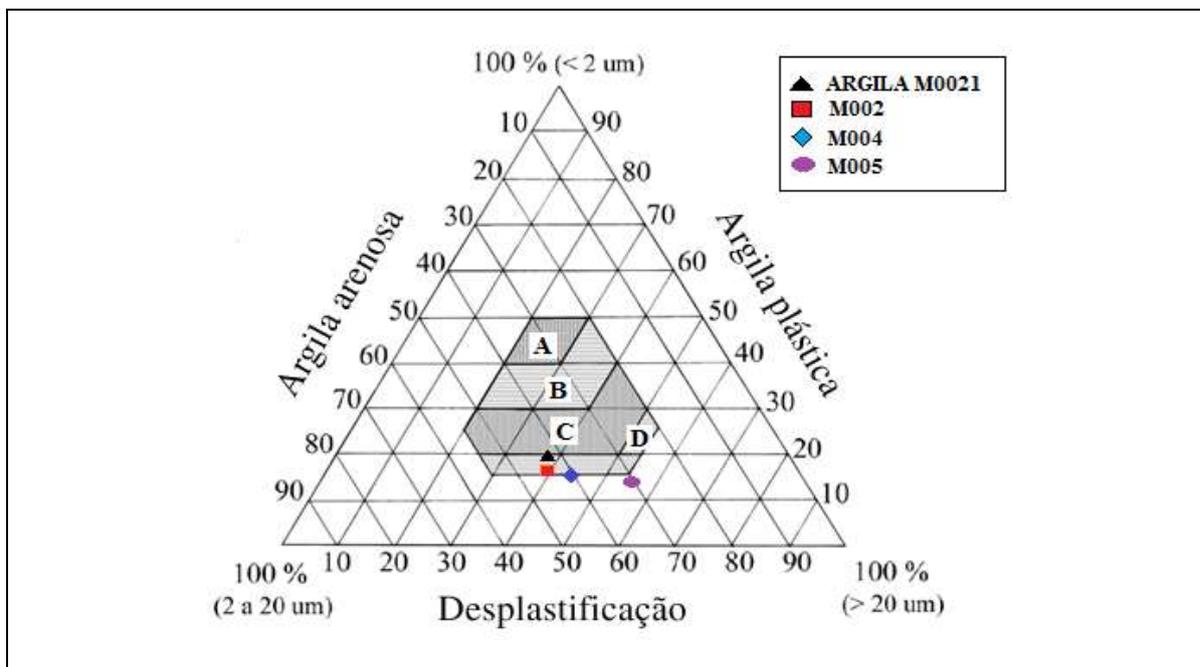


Figura 56 –Diagrama Winkler: argila M002 e das misturas: M002, M004 e M005 (Pradicelli e Melchiades, 1997;Vieira e Emiliano, 2013).

ANEXO D

Micrografias MEV-EDS

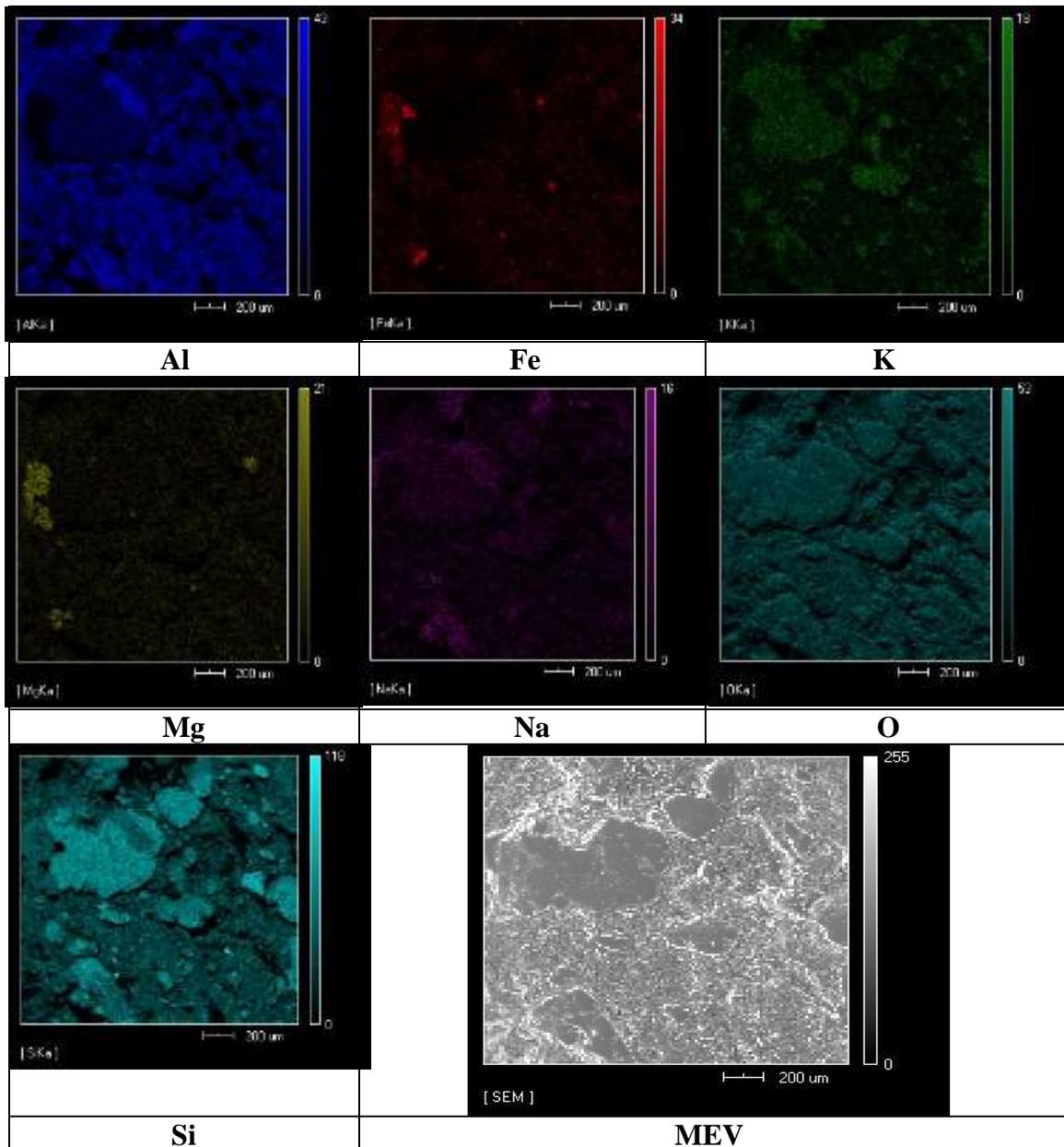


Figura 57– MEV-EDS da mistura M004-900°C

Pode-se observar dos mapeamentos por EDS, a maior presença de Al na matriz de Argila devido ao maior teor do refratário Al_2O_3 , como também o maior teor de Fe pela presença de hematita na argila. Para a fase da rocha maior presença de K e Na devido ao maior teor de álcalis (K_2O e Na_2O), devido à origem vulcânica da rocha. Verifiquem-se os resultados de composição química das matérias-primas na Tabela 13.

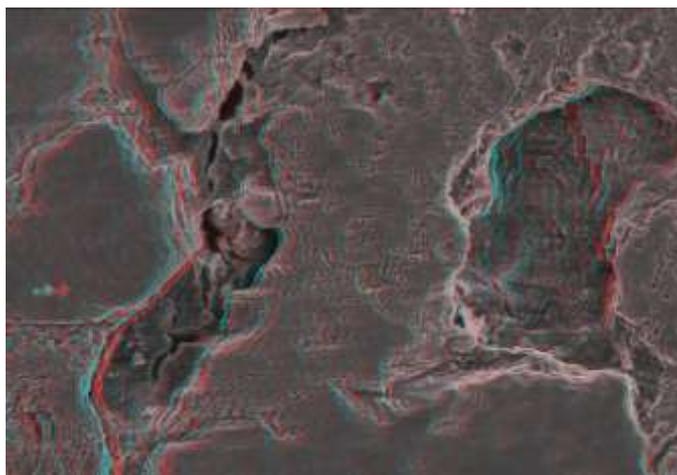


Figura 58 – Microestrutura da mistura M004 – 900°C. Imagem MEV 3D aumentada 500X.

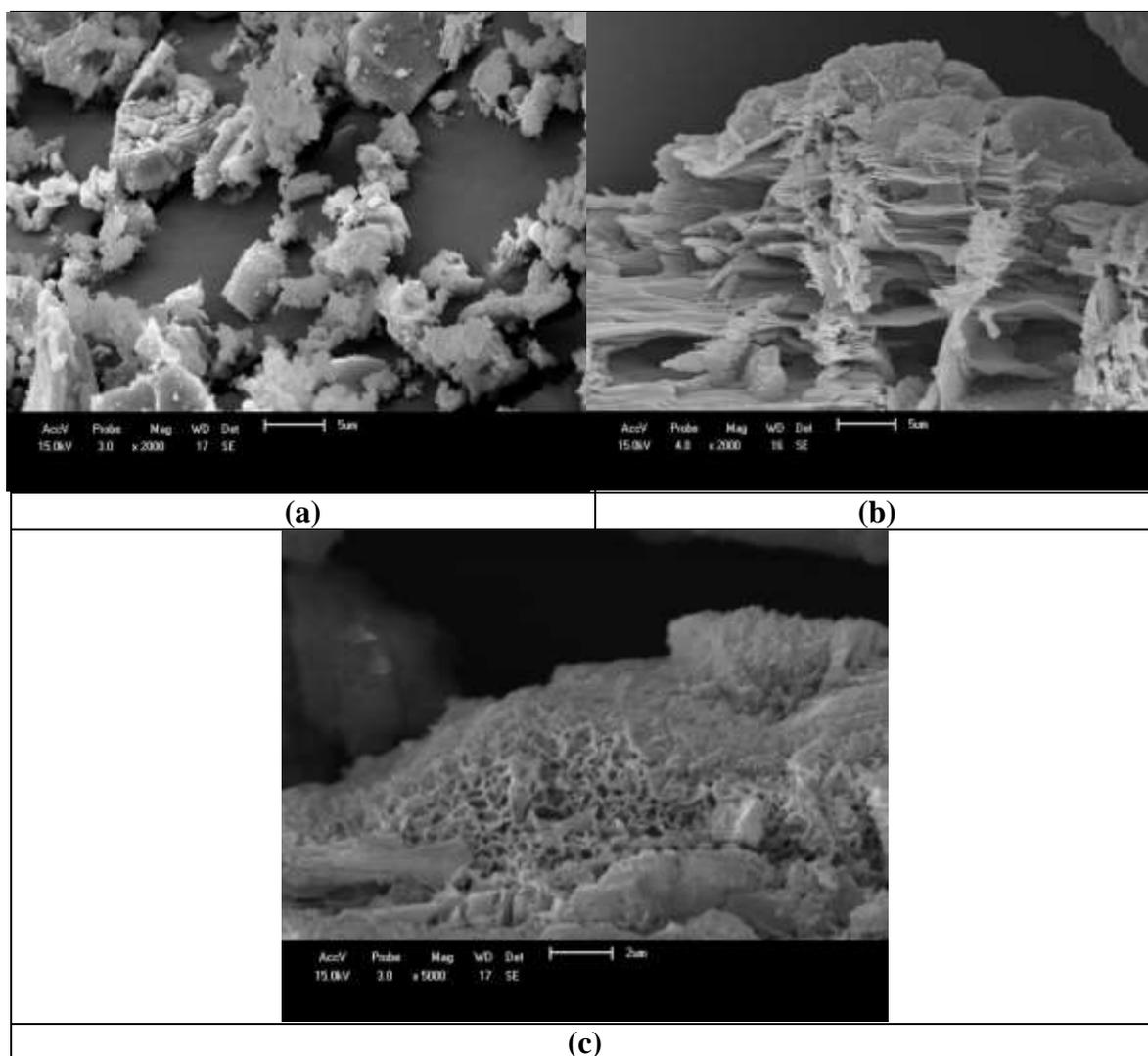


Figura 59– Morfologia de partículas presentes na fração fina das matérias-primas. (a) rocha 0032: presença de partículas de feldspato e plagioclásio como também de talco esmectita (2000X), (b) Argila M0021: empilhamento de partículas de caulinita numa estrutura porosa (2000X), (c) Argila M0021: estrutura em colmeia de illita-esmectita (5000X).