


Universidade Estadual Paulista – Unesp 
Júlio de Mesquita Filho
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Agda Eunice de Souza

**ARGILOMINERAIS: INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS
(CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E ROCHA
SEDIMENTAR) NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO**

Bauru

2008

Agda Eunice de Souza

**ARGILOMINERAIS: INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS (CINZA DE BAGAÇO
DE CANA-DEAÇÚCAR E ROCHA SEDIMENTAR) NO PROCESSO DE
SINTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Elson Longo e co-orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Bauru

2008

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE AGDA EUNICE DE SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de junho do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Unesp de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA do(a) Instituto de Química / Unesp - Araraquara, Profa. Dra. CARLA DOS SANTOS RICCARDI do(a) Instituto de Química / Unesp - Araraquara, Prof. Dr. MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de AGDA EUNICE DE SOUZA, intitulada "ARGILOMINERAIS: INFLUENCIA DOS ADITIVOS (CINZA DE BAGAÇO DE CANA E ROCHA SEDIMENTAR) NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: A aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA


Profa. Dra. CARLA DOS SANTOS RICCARDI


Prof. Dr. MARCOS AUGUSTO DE LIMA NOBRE

À minha família, razão de minha existência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a vida e as oportunidades para torná-la especial.

Ao Edson, por ser uma dessas oportunidades, por ser companheiro, compreensível, incentivador, amigo, amante. Aos meus pais José e Ester, sobretudo, pelo apoio em meus estudos, por compreenderem minhas ausências em situações de necessidade e ainda pela paciência e dedicação em me acompanharem durante as incansáveis viagens. Às minhas irmãs Agnes e Agmara, por acreditarem fielmente na minha competência. Aos meus sobrinhos Emanuel, Elias e Eduardo por alegrarem finais de dias extenuantes de trabalho. Sem estas pessoas, todo o esforço teria sido em vão.

Ao professor Elson Longo, pelos seus préstimos, orientação, confiança e, principalmente, pela simpatia ao me acolher como orientanda no momento oportuno.

Ao professor Silvio Rainho, pelas palavras de co-orientação, sabedoria, conhecimento, cumplicidade e exaustivo tempo dedicado a este trabalho.

Ao professor Angel Fidel, pelo companheirismo e sábios conselhos concedidos nos momentos em que realmente precisava.

Aos meus amigos Gleyson, Wellington e Néryla, que ajudaram nas principais etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Ao José E. Fred e à Cerâmica Romana, ao Álvaro G. Miguel e à Usina Alto Alegre por nos receberem cordialmente e cederem os materiais de estudo deste trabalho.

Ao Francisco (Chico) Motta (IPT), à Vera Salvador (IPEN) e à Madalena (LIEC), pela colaboração com as infinidades de análises realizadas.

Aos professores Aldo Job e Celso Xavier (DFQB – FCT/Unesp) por cederem seus laboratórios e equipamentos para realização das análises térmicas.

Ao professor João Osvaldo e à Cristina Perusi, pelo acompanhamento e orientação das análises realizadas no Laboratório de Sedimentologia da FCT/Unesp.

Às secretárias Juvanir (DFQB – FCT/Unesp), Djanira e Andressa (POSMAT – FC/Unesp), por seus préstimos quanto à burocracia do curso.

À minha amiga Cristiane Zani, por acompanhar e incentivar a concretização de cada etapa deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram para realização deste trabalho.

SOUZA, A. E. de. **Argilominerais: Influência dos Aditivos (Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar e Rocha Sedimentar) no Processo de Sinterização**. 2008. 105f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

RESUMO

Foi estudada a influência de cinza de bagaço de cana e rocha sedimentar, adicionadas a um material argiloso, durante o processo de sinterização. O material argiloso e os aditivos foram caracterizados utilizando Difratomia de Raios X, Espectrometria de fluorescência de Raios X e Análise Térmica. As amostras de cinza e rocha foram moídas, peneiradas a 0,088 mm e 0,125 mm, respectivamente, e incorporadas nos teores de 0, 20, 40, 60 e 80% em massa ao material argiloso. Foram preparados corpos de prova, prensados uniaxialmente a 19 Mpa, para cada corpo de prova, em uma prensa manual. As peças foram sinterizadas nas temperaturas de 500, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, usando um forno tipo mufla e, posteriormente, submetidos a análise difratométrica e a ensaios físicos e mecânicos de absorção de água, retração linear de queima, massa específica aparente, perda de massa ao fogo, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão. A difratometria de raios X mostrou que a cinza é composta de material cristalino, predominantemente quartzo; a rocha sedimentar apresentou, além de quartzo, argilominerais micáceos e o material argiloso teve como fase principal a caulinita, contendo ainda hidróxido de alumínio e óxidos de ferro em menores concentrações. A análise química mostrou que, além do silício, a cinza e a rocha sedimentar apresentaram concentrações de óxidos de alumínio, potássio, cálcio, ferro e magnésio, enquanto que no material argiloso, os óxidos de silício, alumínio, ferro e titânio foram predominantes. As análises térmicas das diferentes misturas mostraram algumas reações que indicam transformação (inversão do quartzo), decomposição (perda de hidróxidos) e formação de fase (mulita) durante o aquecimento das amostras. Difração de raios X sustentou as

hipóteses levantadas nos termogramas das amostras analisadas. Os ensaios físicos e mecânicos mostraram que tanto a cinza, como a rocha sedimentar, agravaram as propriedades mecânicas do material argiloso, embora auxiliaram na melhora de outros atributos. A presença do quartzo na cinza e na rocha dificultou a formação da fase mulita formada durante o processo de sinterização. A formação de novas fases e as transformações ocorridas na estrutura do material durante o aquecimento e resfriamento das amostras ajudou a explicar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos.

Palavras-chave: Argila; Cinza; Cana-de-açúcar; Rocha Sedimentar; Aditivos; Sinterização; Mulita.

SOUZA, A. E. de. **Mineral Clays: Influence of Additives (Sugar Cane Bagasse Ash and Sedimentary Rock) in the Sintering Process**. 2008. 105f. Dissertation (Master's in Science and Technology of Materials) – Unesp, School of Sciences, Bauru, 2008.

ABSTRACT

The influence of sugar cane bagasse ash and sedimentary rock, added to clay material, in the sintering process was studied. The clay material and the additives were characterized by X-ray diffraction, X-ray spectroscopy and thermal analysis. The ash and rock samples were triturated, sieved to 0.088 mm and 0.125 mm, respectively, and incorporated at 0, 20, 40, 60 and 80% in the clay material. Prismatic probes were prepared, each pressed at 19 Mpa in a manual press. The pieces were sintered at 500, 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C, and then characterized by X-ray diffraction and tests for water absorption, linear shrinkage, apparent specific mass, loss on ignition, apparent porosity and flexural strength. X-ray diffraction showed that the ash was composed of crystalline material, predominantly quartz; the sedimentary rock contained, besides quartz, mica; and the main phase of the clay material was kaolinite, but also contained aluminum hydroxide and iron oxides in lower concentrations. Chemical analysis showed that, besides silicon, the ash and the sedimentary rock also contained concentrations of oxides of aluminum, potassium, calcium, iron and magnesium, while in the clay material, silicon oxide, aluminum, iron and titanium were predominant. Thermal analyses of the different mixtures showed some reactions that indicated transformation (inversion of the quartz), decomposition (loss of hydroxides) and phase formation (mullite) during the heating of the samples. X-ray diffraction supported the findings in the thermal analysis of the analyzed samples. The tests showed that both the ash and sedimentary rock worsened the mechanical properties of the clay material, although they contributed to the improvement of other attributes. The presence of quartz in the

ash and rock hindered the formation of the mullite phase formed during the sintering process. The new phases formed and the transformations that occurred in the structure of the material during the heating and cooling of the samples, helped to explain the physical and mechanical properties of ceramic materials.

Key words: Clay; Ash; Sugar cane; Sedimentary Rock; Additive; Sintering; Mullite.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Octaedro e tetraedro como consequência de dois planos de esferas íntimo-acumuladas e três modos de representação octaédrica e tetraédrica.....	5
	(a) Folha Tetraédrica.....	7
2.2	(b) Folha octaédrica trioctaédrica.....	7
	(c) Folha octaédrica dioctaédrica.....	8
2.3	Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: Caulinita.....	8
	(a) Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: Pirofilita.....	10
2.4	(b) Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: Mica.....	10
	(a) Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: Vermiculita.....	11
2.5	(b) Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: Esmectita.....	11
2.6	Diagrama Granulométrico de Winkler.....	13
2.7	Diagrama de Fases do Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	26
2.8	Diagrama de Fases do Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$	27
2.9	Diagrama de Fases do Sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	28
2.10	Diagrama de Fases do Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	29

2.11	Diagrama de Fases do Sistema $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$	30
3.1	(a) Prensa hidráulica manual SCHULZ.....	34
	(b) Matriz uniaxial para conformação de corpos de prova em triplicatas.....	34
3.2	(a) Máquina de ensaio EMIC de tensão de ruptura.....	38
	(b) Ponto de apoio dos corpos de prova e cutelo de ruptura.....	38
4.1	DRX do Material Argiloso natural em pó.....	43
4.2	(a) DRX da Argila orientada em lâmina: saturada com potássio.....	43
	(b) DRX da Argila orientada em lâmina: saturada com magnésio.....	43
4.3	DRX da Rocha Sedimentar natural em pó.....	44
4.4	(a) DRX da fração argila da Rocha Sedimentar orientada em lâmina: saturada com potássio.....	45
	(b) DRX da fração argila da Rocha Sedimentar orientada em lâmina: saturada com magnésio.....	45
4.5	DRX da Cinza de Bagaço de Cana.....	45
4.6	Termograma de TG e DTG do Material Argiloso.....	47
4.7	Termograma de DTA do Material Argiloso e Rocha Sedimentar.....	48
4.8	Termograma de TG e TG da Rocha Sedimentar.....	49
4.9	Termograma de DTA da Cinza de Bagaço de Cana.....	50
4.10	(a) Termograma de DTA do Material Argiloso com Cinza incorporada.....	51

4.10	(b)	Termograma de DTA do Material Argiloso com Cinza incorporada para o intervalo de 350°C e 700°C.....	51
	(c)	Termograma de DTA do Material Argiloso com Cinza incorporada para o intervalo de 850°C e 1200°C.....	51
4.11		Difratogramas de Raios X do Material Argiloso.....	53
4.12		Difratogramas de Raios X do Material Argiloso com 20% de Cinza.....	55
4.13		Difratogramas de Raios X do Material Argiloso com 60% de Cinza.....	56
4.14	(a)	Retração linear de queima em função da temperatura para amostras com Cinza.....	58
	(b)	Retração linear de queima em função do teor de Cinza incorporado.....	58
4.15	(a)	Corpos de prova sinterizados: do Material Argiloso.....	58
	(b)	Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 20% de Cinza.....	58
	(c)	Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 40% de Cinza.....	58
	(d)	Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 60% de Cinza.....	58
4.16	(a)	Absorção de água em função da temperatura para amostras com Cinza.....	60
	(b)	Absorção de água em função do teor de Cinza incorporado.....	60
4.17	(a)	Porosidade aparente em função da temperatura para amostras com Cinza.....	61
	(b)	Porosidade aparente em função do teor de Cinza incorporado.....	61
4.18	(a)	Massa específica aparente em função da temperatura para amostras com Cinza.....	62
	(b)	Massa específica aparente em função do teor de Cinza incorporado.....	62
4.19	(a)	Perda de massa ao fogo em função da temperatura para amostras com	

	Cinza.....	63
4.19	(b) Perda de massa ao fogo em função do teor de Cinza incorporado.....	63
4.20	(a) Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura para amostras com Cinza.....	65
	(b) Módulo de ruptura à flexão em função do teor de Cinza incorporado.....	65
4.21	(a) Termograma de DTA do Material Argiloso com Rocha Sedimentar incorporada.....	67
	(b) Termograma de DTA do Material Argiloso com Rocha Sedimentar incorporada para o intervalo de 350°C a 700°C.....	67
	(c) Termograma de DTA do Material Argiloso com Rocha Sedimentar incorporada para o intervalo de 800°C a 1300°C.....	67
4.22	Difratogramas de Raios X do Material Argiloso com 20% de Rocha Sedimentar.....	69
4.23	Difratogramas de Raios X do Material Argiloso com 60% de Rocha Sedimentar.....	70
4.24	(a) Retração linear de queima em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar.....	72
	(b) Retração linear de queima em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado.....	72
4.25	(a) Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso.....	72
	(b) Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 20% de rocha.....	72
	(c) Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 40% de rocha.....	72
	(d) Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 60% de rocha.....	72
	(e) Corpos de prova sinterizados: Material Argiloso com 80% de rocha.....	72

4.26	(a)	Absorção de água em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar.....	74
	(b)	Absorção de água em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado.....	74
4.27	(a)	Massa específica aparente em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar.....	75
	(b)	Massa específica aparente em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado.....	75
4.28	(a)	Porosidade aparente em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar.....	75
	(b)	Porosidade aparente em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado....	75
4.29	(a)	Perda de massa ao fogo em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar.....	76
	(b)	Perda de massa ao fogo em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado.....	76
4.30	(a)	Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar.....	78
	(b)	Perda de massa ao fogo em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado.....	78

LISTA DE TABELAS

2.1	Dados levantados pela ABC do setor de Cerâmica Vermelha referente a 2003.....	3
2.2	Composição granulométrica ideal de argilas para produtos da indústria cerâmica vermelha.....	13
4.1	Análise Textural (Método da Pipeta)	39
4.2	Composição Química das Amostras.....	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	Cerâmica Estrutural.....	3
2.2	Argila e Argilominerais.....	4
2.3	Argilas em Cerâmica Vermelha.....	11
2.4	Tratamento Térmico.....	14
2.4.1	Formação de Fases – Mulita.....	15
2.5	Fundentes e Resíduos.....	19
2.5.1	Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	21
2.5.2	Rocha Sedimentar.....	23
2.5.3	Diagrama de Fase do Sistema Si – Al.....	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1	Materiais.....	32
3.2	Métodos.....	33
3.2.1	Preparo dos Corpos de Prova (CP).....	33
3.2.2	Análise Textural.....	34
3.2.3	Análise Química.....	35
3.2.4	Difratometria de Raios X.....	35
3.2.5	Análise Térmica.....	36
3.2.6	Ensaio Físicos e Mecânicos.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	Caracterização das Amostras.....	39
4.1.1	Textura.....	39
4.1.2	Análise Química.....	40
4.1.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	42

4.1.4	Análise Térmica.....	46
4.2	Material Argiloso com Cinza.....	50
4.2.1	Análise Térmica.....	50
4.2.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	52
4.2.3	Ensaio Físicos e Mecânicos.....	57
4.2.3.1	Retração Linear de Queima (RLq).....	57
4.2.3.2	Absorção de Água (AA) e Porosidade Aparente (PA).....	59
4.2.3.3	Massa Específica Aparente (MEA).....	61
4.2.3.4	Perda de Massa ao Fogo (PF).....	62
4.2.3.5	Módulo de Ruptura à Flexão (MRF).....	63
4.3	Material Argiloso com Rocha.....	65
4.3.1	Análise Térmica.....	65
4.3.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	67
4.3.3	Ensaio Físicos e Mecânicos.....	71
4.3.3.1	Retração Linear de Queima (RLq).....	71
4.3.3.2	Absorção de Água (AA).....	73
4.3.3.3	Massa Específica Aparente (MEA) e Porosidade Aparente (PA)..	74
4.3.3.4	Perda de Massa ao Fogo (PF).....	76
4.3.3.5	Módulo de Ruptura à Flexão (MRF).....	77
4.4	Material Argiloso – Cinza – Rocha: Comparações.....	78
5	CONCLUSÕES.....	79
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

Os estudos dedicados aos materiais cerâmicos são muito heterogêneos. Isso induz a uma divisão do setor cerâmico em segmentos que considerem diversos fatores tais como matérias-primas, propriedades e área de utilização. O presente trabalho estuda as propriedades de matéria-prima do setor de cerâmica vermelha (ou cerâmica estrutural) que é, em geral, coletada em várzeas localizadas nas margens de rios.

A produção das peças cerâmicas é realizada em várias etapas, sendo o processo de sinterização a etapa na qual ocorrem transformações físicas e químicas, ou reações, que definem as propriedades finais do material. Estas reações, que dependem da composição química e mineralógica da matéria-prima utilizada, auxiliam o desenvolvimento de metafases e fases estáveis associadas com a temperatura durante o tratamento térmico.

Uma das fases formadas durante a sinterização da argila é a mulita. Esta fase melhora as propriedades (mecânica, térmica e química) do material cerâmico, e, portanto, é enfática no desenvolvimento deste trabalho. A temperatura que origina estas fases pode ser reduzida pela adição de mineralizadores ou fundentes. Além dos fundentes naturais como, por exemplo, feldspatos e micas, diversos tipos de resíduos, ou rejeitos industriais, têm sido utilizados como aditivos ou fundentes na produção de material cerâmico. A formação da fase líquida é importante, pois é ela que preenche as microestruturas, reduz a porosidade e aumenta a densidade do material.

A cinza de bagaço de cana é um resíduo com alta concentração de sílica, proveniente da queima de bagaço de cana-de-açúcar, que apresenta pequenas concentrações de óxidos fundentes, em geral, maiores do que as encontradas nas argilas de várzea. Além de atuar como agente desplastificante (*filler*), devido à alta concentração de sílica, os outros elementos químicos

presentes na cinza, podem atuar como agentes formadores e modificadores de rede de novas fases como, por exemplo, a mulita.

As rochas sedimentares apresentam, em sua composição, ilita, que tem potássio substituível entre as camadas estruturais (2:1). Em geral, estas rochas também apresentam óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de ferro, que atuam como fundentes durante o processo de sinterização de materiais cerâmicos.

O presente trabalho relata resultados de caracterização de um material argiloso com alta plasticidade, cinza de bagaço de cana e rocha sedimentar, da região de Presidente Prudente, e os efeitos causados pela incorporação da rocha e da cinza no processo de sinterização e na formação de mulita na argila plástica.

Para tal estudo é utilizado um conjunto de técnicas que permite caracterizar os três materiais e identificar as fases formadas durante o processo de sinterização: fluorescência e difratometria de raios X, análise textural (Método da Pipeta), análise térmica (Termodiferencial DTA, Termogravimétrica e Diferencial TG/DTG) e ensaios físicos e mecânicos de Retração Linear de Queima, Perda de Massa ao Fogo, Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente e Resistência Mecânica à Flexão.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cerâmica Estrutural

A Associação Brasileira de Cerâmica (ABC) realizou um levantamento referente às empresas dos diversos setores cerâmicos espalhadas por todo o território nacional, apresentando um destaque significativo do setor de cerâmica vermelha. Esse setor, formado principalmente por empresas de pequeno porte, gera quantidades expressivas de empregos, além de contribuir significativamente para a economia do país. A **Tabela 2.1** resume parte dos dados levantados pela ABC referente a 2003 e mostra a importância da cerâmica vermelha em diversos aspectos (**ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, 2005, 2006**).

Tabela 2.1: Dados levantados pela ABC do setor de Cerâmica Vermelha referente a 2003

Número de Unidades Produtoras (Empresas)	7.000
Número de Peças/Ano (bloco)	25.224.000
Número de Peças/Ano (telha)	4.644.000
Quantidade Produzida (em massa t/ano)	64.164.000
Matéria-Prima (argila)	82.260.000
Produção Média por Empresa (peças/mês)	365.000
Faturamento (R\$ bilhões)	4,2
Empregos Diretos	214.000

O setor cerâmico-oleiro da região de Presidente Prudente se estende desde Panorama até Rosana, no Pontal do Paranapanema. Os principais produtos cerâmicos da região são: tijolos furados, tijolos maciços, telhas e lajotas para lajes. Embora os grandes depósitos de argilas situados nas margens dos rios Paraná e Paranapanema tenham sido alagados pela represa da Usina Hidroelétrica Porto Primavera (UH Sérgio Mota) e Usina de Rosana, ainda existem grandes reservas de argila na região do Pontal do Paranapanema (**MOTTA et al, 1993**).

As argilas apresentam propriedades definidas pelos constituintes mineralógicos que a compõem. Dessa forma, a caracterização, a identificação e o conhecimento das propriedades das argilas utilizadas fornecerão informações sobre o comportamento de um dado material cerâmico durante sua preparação e as suas propriedades finais (SANTOS, 1989; ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002).

2.2 Argilas e Argilominerais

As argilas são minerais de grande importância industrial. Para um ceramista, argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire plasticidade quando umedecido. Para um sedimentologista, argila é um termo granulométrico que abrange todo sedimento em que dominam partículas com diâmetro esférico equivalente menor que dois micrômetros. Para um petrologista, argila é uma rocha, isto é, um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas que não são identificáveis macroscopicamente. Para um mineralogista, argila designa um mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados *minerais argilosos*. Para um pedologista, argila é a fração que compreende partículas de dimensão coloidal (< 0,1 micrômetro) (GOMES, 1988).

Apesar das diferentes definições, todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas e de um número restrito de minerais conhecidos como *argilominerais*, ou *minerais de argila*. Todas as propriedades úteis das argilas advêm destes argilominerais. Estes minerais são formados, destruídos e recriados ao longo do ciclo das rochas por intermédio de processos de intemperismo. Os argilominerais são os componentes característicos das argilas e estas, por sua vez, são rochas nas quais os minerais de argila ocorrem isolados, ou misturados em várias proporções com outros minerais não-argilosos, conhecidos

como *minerais acessórios*. Estes estão praticamente ausentes na fração granulométrica menor que 2 micrômetros. Desta forma, uma separação granulométrica nas duas frações: acima e abaixo de 2 micrômetros, é a melhor maneira de separar os minerais argilosos e os não-argilosos (GOMES, 1988; SANTOS, 1989).

Quimicamente, os argilominerais são formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e são classificados como filossilicatos, ou silicatos de camadas. Existe uma considerável variação nas propriedades químicas e físicas dentro desta família de minerais, mas a maioria tem em comum morfologia de placas (algumas são fibrosas) e clivagem perfeita no plano (001), como consequência de sua estrutura atômica de camadas (ou lamelar). Todos os argilominerais possuem duas unidades estruturais básicas: a sílica tetraédrica (SiO_4^{-4}) e o hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ em coordenação octaédrica (Figura 2.1).

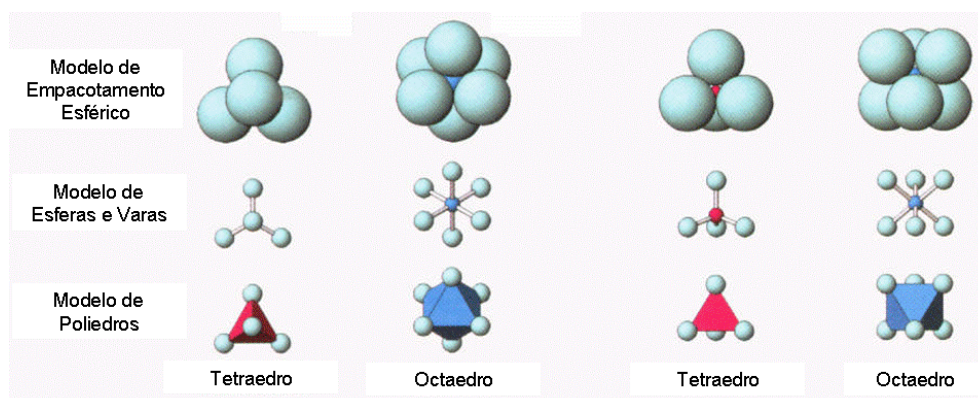


Figura 2.1: Octaedro e tetraedro como consequência de dois planos de esferas íntimo-acumuladas e três modos de representação octaédrica e tetraédrica (DIXON & SCHULZE, 2002).

Arranjos tetraédricos em placas são comuns às estruturas de todos filossilicatos. Arranjos octaédricos em placas estão presentes nas estruturas de filossilicatos e, também, em alguns minerais na forma de hidróxidos. As diferentes combinações destas placas de tetraedros e

octaedros, o tipo e local ocupado por cátions substitucionais e cátions (ou hidróxidos) trocáveis localizados entre as camadas originarão as diferentes estruturas dos minerais de argila (**DIXON & SCHULZE, 2002**).

A camada tetraédrica ou o tetraedro de silício compreende um átomo de silício (Si^{4+}) equidistante de quatro oxigênios (O^{2-}), dos quais três são compartilhados com os três vizinhos (tetraedros) mais próximos. Estes oxigênios formam um plano e por isso são denominados de *oxigênios basais* (**Figura 2.2(a)**). O quarto íon oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro e é livre para ligar com outros elementos. Este oxigênio não compartilhado é denominado de *oxigênio apical*. Como cada oxigênio basal contribui com uma carga (-1) para cada íon Si^{4+} , a adição de íons H^+ aos oxigênios dos ápices (apical), formando hidroxilas, resultará em uma camada tetraédrica eletricamente neutra. Estas camadas tetraédricas ocorrem somente em combinação com camadas octaédricas, descritas a seguir (**DIXON & SCHULZE, 2002**).

A forma mais eficiente de empacotar esferas (por exemplo, O^{2-}) em um plano, é a chamada hexagonal compacta (hcp). Quando dois destes planos são superpostos surgem dois tipos de sítios, octaédrico e tetraédrico, como consequência deste tipo de empacotamento, que podem acomodar esferas menores (cátions). Um cátion no sítio tetraédrico tem coordenação quatro (como para o Si) e um cátion num sítio octaédrico tem coordenação seis, ou seja, está ligado a seis íons oxigênio. Nos argilominerais as esferas no empacotamento hcp são hidroxilas. Existem duas formas de preencher os sítios octaedrais, as quais dependem da valência do cátion a ser colocado naquela posição. Quando um cátion divalente (como por exemplo, Mg^{2+}) é colocado, é gerado um arranjo chamado de *trioctaedral* porque, para resultar numa camada eletricamente neutra, três em cada três sítios octaedrais são ocupados por um cátion (**Figura 2.2(b)**). Esta combinação resultará uma fórmula $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucita) para toda a

placa. Neste caso cada Mg^{2+} é cercado por seis OH^{-} , que está igualmente compartilhado com mais dois cátions, contribuindo com somente um terço de sua carga negativa, para cada cátion. Outra possibilidade de preencher o sítio octaédrico é colocar um cátion trivalente (por exemplo, Al^{3+}). Neste caso, para preservar a neutralidade elétrica, somente dois cátions trivalentes são necessários, ou seja, dois em cada três sítios possíveis são ocupados (**Figura 2.2(c)**). Este arranjo é chamado de *dioctaedral* e a fórmula unitária, $Al_2(OH)_6$ ou $Al(OH)_3$ (Gibbsite), desta camada pode ser obtida da mesma forma como foi mostrada para a trioctaedral (**DIXON & SCHULZE, 2002**).

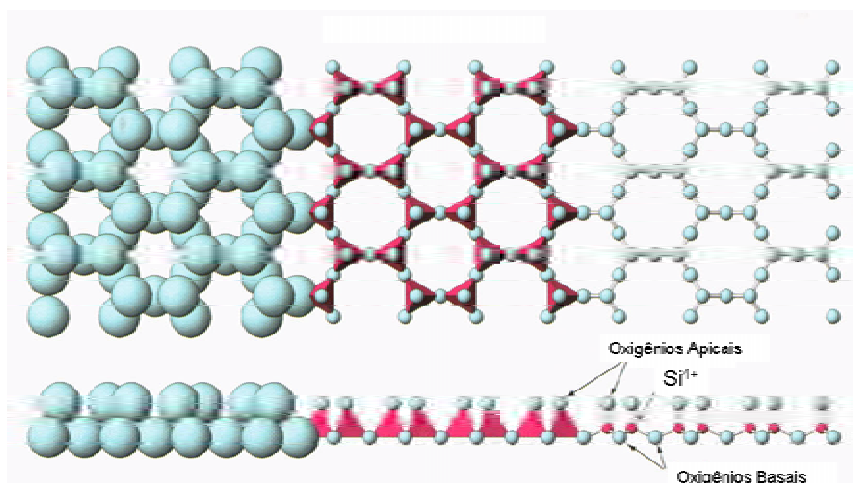


Figura 2.2(a): Folha Tetraédrica (**DIXON & SCHULZE, 2002**).

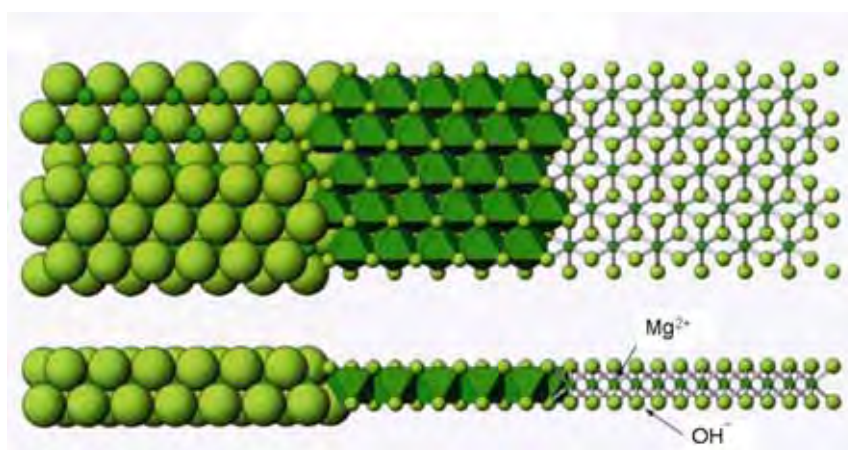


Figura 2.2(b): Folha octaédrica trioctaédrica (**DIXON & SCHULZE, 2002**).

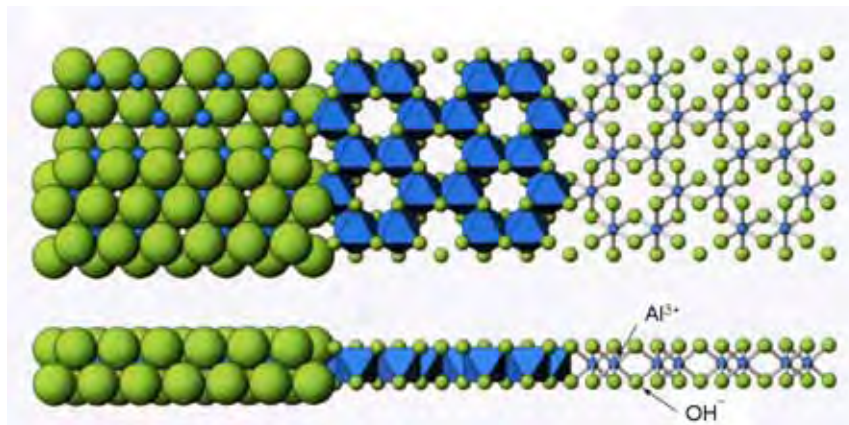


Figura 2.2(c): Folha octaédrica dioctaédrica (DIXON & SCHULZE, 2002).

Os filossilicatos são divididos em dois grupos, de acordo com o número de placas que formam sua estrutura de camadas: minerais do tipo um para um ou 1:1 (uma placa tetraédrica e uma octaédrica) e minerais do tipo dois para um ou 2:1 (duas placas tetraédricas com uma octaédrica entre elas).

Caulinita é o membro mais comum dos argilominerais do tipo 1:1 (**Figura 2.3**). É um mineral comum em solos e, em geral, o principal argilomineral encontrado nas argilas usadas pela indústria cerâmica vermelha. Ela é dioctaedral e tem pouca substituição isomórfica, em ambos os sítios estruturais, apresentando em geral composição próxima da fórmula ideal: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

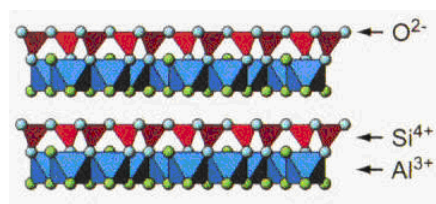


Figura 2.3: Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: Caulinita (DIXON & SCHULZE, 2002).

Ao contrário dos minerais 1:1, que são representados pelos minerais do grupo da caulinita, os minerais do grupo 2:1 são estruturalmente mais diversos e são representados por várias espécies minerais. As estruturas simples do talco (Mg^{2+} , é trioctaedral) e pirofilita (Al^{3+} , dioctaedral) são as estruturas básicas para o estudo do grupo 2:1 (**Figura 2.4(a)**). As micas (**Figura 2.4(b)**), comuns em rochas sedimentares e misturadas em argilas usadas pela indústria cerâmica, apresentam duas diferenças básicas para o talco e pirofilita: primeiro, um quarto dos sítios tetraedrais apresentam Al^{3+} no lugar do Si^{4+} , resultando em uma carga negativa, na camada 2:1, por fórmula unitária; segundo, este excesso de carga negativa é balanceado por cátions monovalentes, geralmente K^{1+} , que ocupam posições entre duas camadas 2:1. Isto dá uma fórmula ideal de $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ para o mineral mica com Al nos sítios octaedrais. A mica pode ser di ou trioctaedral, dependendo do cátion que substitui o Al^{3+} no sítio octaedral. Existem vários tipos de micas (moscovita, biotita e filogopita, são as mais comuns) que podem ter o Mg^{2+} e o Al^{3+} substituídos por Fe^{2+} e Fe^{3+} e o potássio, entre camadas, substituído por Na^+ e Ca^{2+} . A mica na fração argila é geralmente chamada de illita. As vermiculitas (**Figura 2.5(a)**) têm estrutura como as das micas, mas a carga por fórmula, na camada 2:1, pode variar de 0,6 a 0,9. Tanto o Si^{4+} tetraedral pode ser substituído por Al^{3+} como o Al^{3+} octaédrico pode ser substituído por: Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} . O excesso de carga gerado pelas substituições isomórficas é balanceado por cátions trocáveis hidratados, como o Mg^{2+} e o Ca^{2+} , que ocupam os espaços entre as camadas (no lugar do K^+ da mica). O grupo das esmectitas (**Figura 2.5(b)**) também tem vários nomes de acordo com o cátion tetraédrico predominante e a localização da substituição isomórfica. Como os outros grupos, as esmectitas podem ser di ou trioctaedrais. As dioctaedrais são mais comuns em solos e dentre elas, a montmorilonita pode ser encontrada em argilas sedimentares. Parte do Si^{4+} nos sítios tetraedrais pode ser substituído por Al^{3+} e parte do Al^{3+} nos sítios octaedrais podem ser substituídos por Mg^{2+} ou Fe^{3+} . A bentonita é um mineral (rocha)

muito usado como clarificante, que contém principalmente minerais do grupo das esmectitas. As esmectitas apresentam uma carga negativa, variando de 0,2 a 0,6, que é balanceada por cátions trocáveis hidratados (Mg^{2+} e Ca^{2+}), nas entre camadas, junto com água. Outros filossilicatos apresentam a mesma estrutura básica, com cátions substitucionais que resultam em propriedades diferentes associadas aos componentes nas entre camadas (DIXON & SCHULZE, 2002).

Em suma, num mineral argiloso, os elementos mais frequentes são: O, Si, Al, Fe, Mg, K, Ca e Na, no estado iônico. Os minerais argilosos podem ser organizados segundo sete modelos diferentes conhecidos como grupos sistemáticos dos minerais argilosos cristalinos. Cada grupo compreende várias espécies que se devem à substituição atômica isomórfica muito comum nos minerais argilosos. As principais condicionantes à substituição iônica são: a semelhança de raios iônicos, cargas elétricas e número de coordenação. Seis dos sete grupos de minerais argilosos, todos silicatos, têm modelos estruturais organizados em folhas e camadas e são designados *filossilicatos*. São eles: *pirofilita*, *mica*, *esmectita*, *vermiculita* e *clorita*, do tipo 2:1; e, a *caulinita*, do tipo 1:1. A estrutura do sétimo grupo tem a forma de tiras de camadas 2:1 ligadas nas bordas, conhecida como *sepiolita paligorsquita* (GOMES, 1988; SANTOS, 1989; DIXON & SCHULZE, 2002).

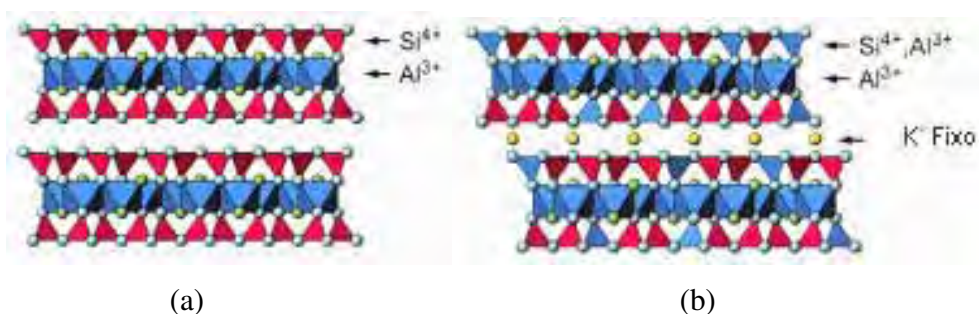


Figura 2.4: Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: (a) Pirofilita; (b) Mica (DIXON & SCHULZE, 2002).

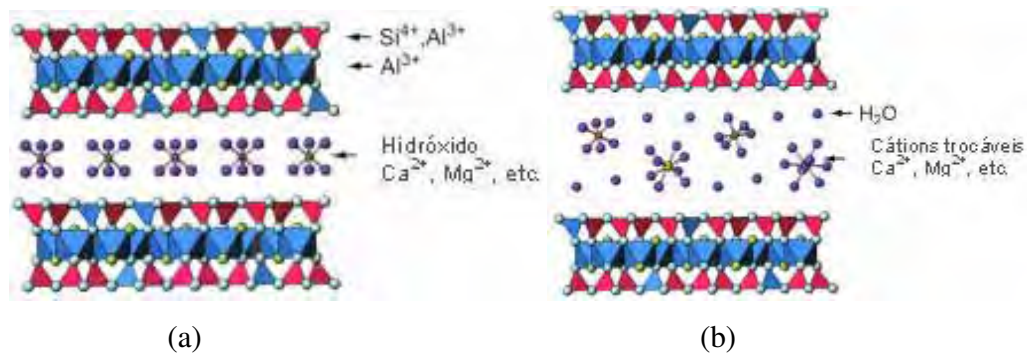


Figura 2.5: Esquema estrutural de minerais de argila baseado em folhas octaédricas e tetraédricas: (a) Vermiculita; (b) Esmectita (DIXON & SCHULZE, 2002).

Finalizando, o que diferencia os argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições iônicas que podem ocorrer. Essas características dos diferentes grupos é que ajudarão a definir a melhor aplicação tecnológica do material e a entender seu comportamento durante a sinterização. Duas argilas podem diferir amplamente, quer pela composição mineralógica qualitativa e quantitativa, quer pelas demais propriedades químicas, físicas, mecânicas e tecnológicas. Caracterizar uma argila, especialmente visando a seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, o que requer o emprego de diferentes técnicas de caracterização (SANTOS, 1989).

2.3 Argilas em Cerâmica Vermelha

Nos últimos anos, significativo progresso tem sido feito no entendimento das características fundamentais e dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a sinterização dos materiais cerâmicos que são responsáveis pelas propriedades únicas destes materiais. Estas pesquisas têm ajudado a melhorar as propriedades dos materiais conhecidos e a

produzir uma nova geração de materiais cerâmicos com uma ampla aplicação tecnológica e industrial.

A composição mineralógica qualitativa em argilominerais não é um fator decisivo quanto à utilização da argila em cerâmica vermelha, pois argilas de diferentes composições podem produzir materiais de construção que satisfazem às especificações de órgãos normalizadores, como a ABNT (**SANTOS, 1989**). As matérias-primas naturais, ou seja, as argilas, são compostas de materiais plásticos e não-plásticos. Os materiais não-plásticos atuam como agentes desplastificantes quando misturados com materiais argilosos. A necessidade de se fazer uma mistura entre materiais não-plásticos e argilas se deve ao fato de se obter uma distribuição granulométrica adequada ao processamento e características de qualidade do produto desejado. Uma massa cerâmica não pode ser constituída somente de argilas plásticas, pois apresentaria grandes dificuldades no processamento, desde a conformação das peças, incluindo a secagem e a queima. A solução, portanto, é fazer uma composição granulométrica adequada para cada tipo de produto, dosando-se o tamanho dos grãos da massa cerâmica. Para tanto, faz-se uso do diagrama de Winkler que apresenta regiões onde se situam os tipos de produtos da cerâmica vermelha (**Figura 2.6**). Em complementação, são apresentados na **Tabela 2.2**, as composições granulométricas dos principais produtos, de acordo com o diagrama de Winkler (**PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997**).

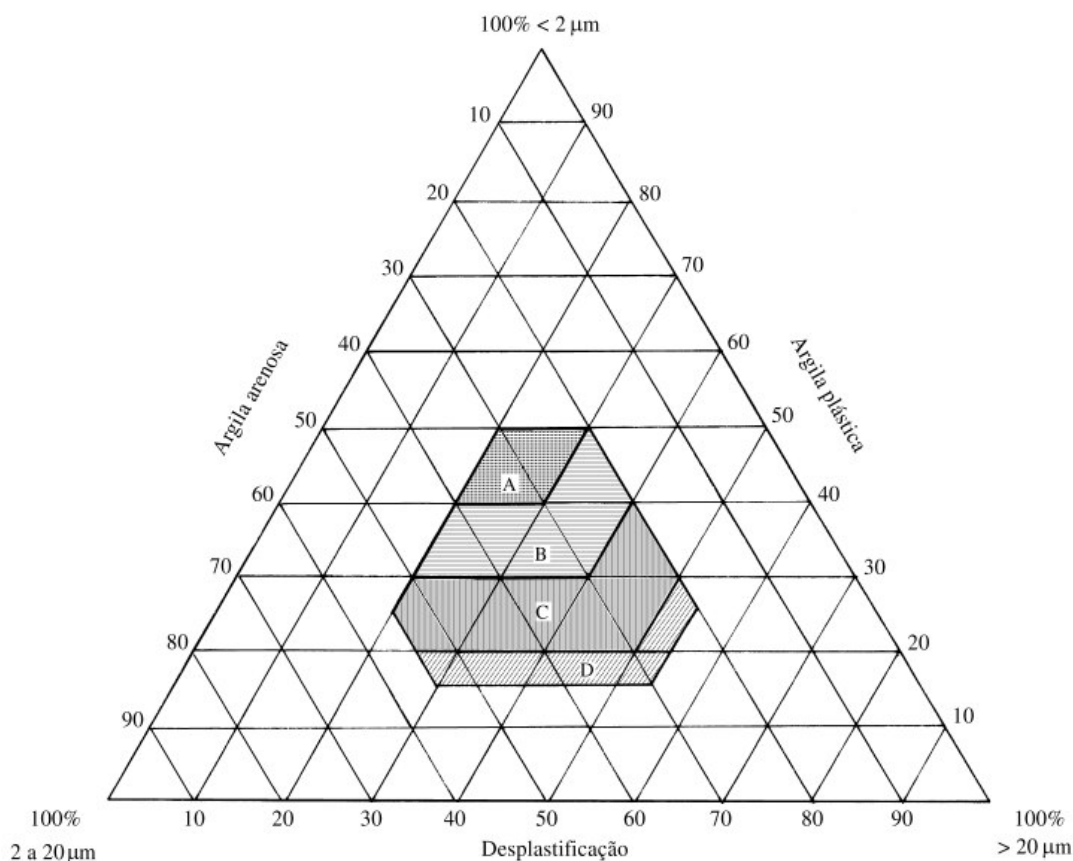


Figura 2.6: Diagrama Granulométrico de Winkler (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997)

Tabela 2.2: Composição granulométrica ideal de argilas para produtos da indústria cerâmica vermelha (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997).

Tipos de Produtos	Composição Granulométrica (%)		
	< 2 μm argila	De 2 a 20 μm	> 20 μm areia
(A) Material de qualidade com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
(B) Telhas e capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
(C) Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
(D) Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	25 a 55

A composição essencialmente caulínica e o baixo teor de álcalis nas argilas utilizadas pela indústria cerâmica do interior paulista são responsáveis por uma relativa refratariedade desses materiais argilosos. Isso tende a direcioná-los à fabricação de produtos de

cerâmica vermelha que são menos exigentes quanto aos parâmetros de resistência mecânica e absorção de água. Conseqüentemente, essas propriedades cerâmicas influenciam nos tipos de produtos dos pólos do oeste paulista, especializados na confecção de blocos, lajotas e telhas (JUNIOR, 2001).

2.4 Tratamento Térmico

As temperaturas elevadas constituem importante fator na fabricação dos materiais cerâmicos. Elas são usadas para secagem prévia do produto, para produzir aglomeração e reduzir poros, para modificar as tensões residuais e para produzir a cristalização de novas fases. Os tratamentos térmicos implicam em alterações de peso e volume, promovendo a movimentação dos átomos e acelerando as velocidades de difusão. Esse processo reduz, assim, a porosidade e a área específica e modifica as propriedades físicas e químicas do material (VAN VLACK, 1973; CALLISTER, 2000).

As reações que acontecem durante o tratamento térmico são de grande importância para o processamento dos materiais cerâmicos. A maioria dos materiais cerâmicos com mais de um tipo de material cristalino é preparada a partir da mistura de pós e sinterizadas em altas temperaturas. Frequentemente, uma pequena quantidade de fase líquida é formada, facilitando as reações e densificação da amostra. As reações que ocorrem durante o aquecimento e durante o resfriamento determinarão a microestrutura final e as propriedades das cerâmicas. Quando constituídos de grande número de componentes, poderá ocorrer a formação de um número muito grande de fases, sendo, então, denominadas cerâmicas polifásicas. O número, o tipo e a distribuição de fases são determinados pelo equilíbrio de fases e pela história térmica do material (SANTOS, 1989, GOMES, 1988).

A queima de corpos cerâmicos à base de argila é realizada, em geral, em um intervalo de temperatura que vai de 50°C até 1450°C. As reações que acontecem nesta faixa de temperatura dependem da natureza e proporções dos minerais argilosos, bem como da influência que diferentes argilominerais (e não argilominerais) podem exercer entre si.

2.4.1 Formação de Fases – Mulita

As reações térmicas em materiais que contém caulinita vêm sendo estudadas há muito tempo e apresentam controvérsias quanto à natureza da metafase ou metafases (cristalização da mulita e alumina alfa) que se desenvolvem, principalmente, no intervalo de temperatura de 950°C a 1250°C, região onde estudos de análise térmica diferencial evidenciam uma primeira reação exotérmica. Dessa forma, alguns autores evidenciam, em seus trabalhos, que o mecanismo de formação da fase mulita em argilas do grupo caulinita não foi explicado adequadamente na literatura. Muitos trabalhos sobre a formação dessas fases apresentam resultados inconsistentes com uma coleção de opiniões sobre diferentes resultados. Pode-se dizer que essa variedade de resultados se deva à multiplicidade de materiais estudados, que apresentam composição química diferentes em cada um dos trabalhos (**CHAKRAVORTY et al., 1991, CHAUDHURI et al., 1995, GEROTTO et al., 2000, CHEN et al., 2004, ALBUQUERQUE et al., 2004**).

Para argila caulínica, usada como base de estudo neste trabalho, a seqüência de formação de fases ocorre de acordo com o aumento da energia térmica fornecida ao material. Com a variação da temperatura, a estrutura da folha tetraédrica da caulinita é menos afetada pela desidroxilação que a estrutura da folha octaédrica. Com a perda das hidroxilas, a folha octaédrica perde a estrutura lamelar e adquire uma estrutura de fitas ou cadeias de grupos AlO_4 , dando origem a uma metafase denominada metacaulinita. Dois tipos de metacaulinita são considerados:

metacaulinita I, quando a metacaulinita preserva alguma ordem estrutural devido à retenção de grupos OH e *metacaulinita II*, que corresponde à metafase $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com desordem estrutural total. A sílica amorfa (SiO_2) começa a se desenvolver logo após o final da reação de desidroxilação da caulinita, atingindo teores máximos em torno de 950°C , na qual é observado um pico exotérmico em diagramas de análise térmica diferencial da caulinita. Esta primeira reação exotérmica, proporcionada pela metacaulinita, é atribuída a vários efeitos como cristalização de uma fase espinélio de alumina-gama ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), cristalização da sílica amorfa (SiO_2), formação de um espinel Al–Si estruturalmente defeituoso, com composição aproximada $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ e nucleação da mulita. Logo após, o teor de sílica amorfa começa a decrescer, atingindo valores mínimos entre 1000°C e 1200°C , a partir do qual se verifica a formação da fase cristobalita (GOMES, 1988).

A mulita, considerada uma fase estável, é originada em alta temperatura. São considerados dois tipos de mulita formada: *mulita I*, a qual se reconhece a partir de 950°C e desenvolve-se até cerca de 1100°C , manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares que são zonados devido à sua não homogeneidade química, com composição próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ou seja, mulita 3:2; e, *mulita II*, que se desenvolve a partir de 1200°C , apresentando-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente bem desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos e com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, ou mulita 2:1. Alguns autores afirmam que existe outra forma de mulita do tipo 3:2. Esta é oriunda da fase espinel intermediária, ou seja, da decomposição da metacaulinita, e é designada como “forma cúbica da mulita” (CHAKRAVORTY et al., 1991, SANTOS, H. S. et al., 2006).

A mulita apresenta duas formas de estrutura cristalina que dependem da relação Si/Al do material. Mulita com deficiência em alumínio apresenta estrutura cristalina tetragonal, enquanto aquelas com maiores quantidades de alumínio apresentam-se sob estrutura

ortorrômbica. A estrutura cristalina ortorrômbica caracteriza um desdobramento do pico (dubleto) no difratograma de raios X próximos a 26° (**OSAWA, 2004**).

A formação da fase cristobalita é reconhecida entre 1100°C e 1200°C. Esta fase resulta da organização da sílica exsudada durante o desenvolvimento da mulita. O desenvolvimento da cristobalita, assim como a mulita, é mais veloz em caulinitas desordenadas que em caulinitas ordenadas (**GOMES, 1988**).

O trabalho desenvolvido por **Chakravorty et al. (1991)** mostra que a mulitização da caulinita, não depende de qualquer forma de sílica livre amorfa associada. Seus estudos mostram que a formação da mulita em caulinita ocorre por duas reações simultâneas antes de qualquer fase intermediária de aluminossilicato. A quantidade de mulita mal cristalizada é variável em torno de 980°C e a mulitização ocorre repentinamente numa região entre 1150°C e 1250°C. Para os autores, a sílica amorfa liberada a 980°C não influencia na formação da mulita. A permanência de silício é distribuída em um espinel cúbico de Si–Al e uma fase aluminossilicato binária e a presença de Si–O–Al é primariamente responsável pela fácil mulitização.

Albuquerque et al. (2004) observaram uma reorganização dos óxidos na estrutura da metacaulinita entre 950°C e 1000°C. Isso leva à formação de uma fase similar para um espinel de alumina-alfa, denominada pseudomulita. A literatura indica que essa transição pode estar relacionada com a decomposição da metacaulinita e também com a transformação do quartzo. Depois de um tratamento térmico de 1200°C, uma fase vítrea é formada devido à fusão do feldspato e dissolução do quartzo. Para o autor, tal fase corresponde à formação da mulita.

Trabalhos envolvendo porcelanas (**CHAUDHURI et al., 1995**) mostram que a mulita e vidro são as principais fases neste tipo de material cerâmico. Os cristais de mulita em porcelanas são derivados da decomposição de um estado sólido do componente argila e são formadas por nucleação e cristalização a partir de feldspato vítreo. Isso é acompanhado pela

reação entre quartzo residual e vidro na presença de mineralizadores. **Gomes (1986)**, já havia mencionado que o emprego de mineralizadores ou aditivos aceleram a nucleação e crescimento dos cristais de mulita. **Yamuna et al. (2002)** mostraram que a formação da mulita varia de acordo com a natureza dos mineralizadores. Para **Chaudhuri et al. (1995)**, a fase vítrea é propensa à nucleação e cristalização por incorporação de óxidos metálicos e tratamento térmico. A incorporação de agentes nucleantes/mineralizadores pode aumentar a concentração de mulita de 6 a 7% em peso, além daquela obtida usando somente a argila. Com a presença de aditivos, a cristobalita precipita junto com a mulita durante o tratamento térmico.

A formação de mulita, baseada em materiais naturais contendo alumínio e sílica, em particular materiais argiláceos, depende da composição mineralógica, como já propuseram outros autores. **Sedmale et al. (2004)** estudaram a formação de mulita em composições de argila ílítica (hidromica) com hidróxido de alumínio. Eles mostraram que a formação de mulita é mais intensa na faixa de temperatura de 1150 a 1200°C nas composições que continham argila ílítica de 50% a 60%.

Martisius et al. (2003) estudaram a influência do óxido de cobre na formação de mulita a partir de caulinita. Eles observaram que a caulinita se transforma em mulita e cristobalita a 1200°C e que a adição de óxido de cobre diminui em cerca 200°C a temperatura de transformação. A razão para a formação de mulita em temperaturas menores é que os íons de cobre interagem com a camada tetraédrica de silício (SiO_2), desestabilizando, então, a matriz de metacaulinita.

2.5 Fundentes e Resíduos

Cerâmicas vítreas são materiais cerâmicos comercialmente importantes com propriedades mecânicas e resistência a choque térmico, sem igual. Eles são obtidos pelo controle da nucleação de um grande número de cristais no corpo vítreo. No estudo da formação de óxidos vítreos os cátions podem ser classificados em três tipos, de acordo com seu papel: formadores de rede, modificadores de rede e intermediários. No primeiro grupo podem ser colocados o Al^{3+} , Si^{4+} e P^{4+} , no segundo Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ e, por último, Ti^{4+} e Al^{3+} , considerando somente os principais componentes das argilas usadas pela indústria cerâmica. Vidro formado somente pelos óxidos formadores de rede, do primeiro grupo (Al^{3+} , Si^{4+} e P^{4+}), apresenta aplicação limitada devido a suas propriedades. A grande maioria dos vidros comerciais contem aditivos, elementos modificadores e intermediários, que servem para alterar o seu processamento e propriedades. Os modificadores de rede fornecem íons oxigênio extra, mas não participam na rede, desse modo aumenta a razão O/Si do vidro. O oxigênio extra, permite a ruptura da ligação do oxigênio entre dois tetraedros, e dois oxigênios não ligados completam cada tetraedro. Por exemplo, em silicatos de sódio, cada molécula de Na_2O resulta na formação de dois oxigênios não ligados no SiO_2 , com os íons Na^+ fornecendo a neutralidade de cargas local. Os efeitos dos modificadores são diretamente análogos à diminuição da interconectividade do SiO_4 observado em silicatos cristalinos com crescente razão O/Si. Em vidros, a perda de conectividade resulta em grande decréscimo da viscosidade e da temperatura de transição vítrea (T_g) para silicatos modificados, reduzindo a temperatura de processamento de silicatos vítreos para faixas mais práticas. Embora os óxidos alcalinos (Na_2O , Li_2O , K_2O) sejam modificadores muito efetivos, eles formam vidros quimicamente pouco duráveis. Nos vidros comuns, comercialmente importantes, de janelas e vasilhames (vidros soda-cal), a durabilidade química é grandemente melhorada com a adição do modificador CaO . Garrafas e vidros de janelas têm razão O/Si de 2,3 a 2,4; em coberturas vitrificadas (fritas) e em esmaltes ela varia de 2,25 a 2,75. Outros modificadores de uso comum

em vidros de silicatos incluem o PbO, MgO, ZnO e BaO. Os elementos intermediários não são claramente modificadores nem formadores de rede e podem contribuir em parte para a rede estrutural. Eles são, geralmente, cátions com valência maior do que a dos alcalinos e alcalinos terrosos, mas não satisfazem as condições para serem formadores de rede. Um dos mais interessantes intermediários é o Al^{3+} , que para seu papel estrutural depende da presença e concentração de íons alcalinos. Nos argilominerais, o Al^{3+} pode substituir o Si^{4+} quando a neutralidade de cargas é obtida por um íon alcalino adjacente. Em silicatos vítreos, o alumínio tem o mesmo comportamento. Quando a concentração de alumínio é menor do que aquela de álcalis, a substituição de Si^{4+} por unidades de $(Al^{3+} + Na^+)$ ocorre, com o excesso de álcalis atuando como usualmente atua, no papel de modificador. Para razões Al/Na acima do ponto de equivalência ($Al/Si = 1$), entretanto, o excesso de Al^{3+} atua como modificador (**CHIANG et al., 1997**).

Nas argilas, os fundentes são minerais com elevado teor de álcalis (K_2O e Na_2O) que, quando presentes em uma composição cerâmica, atuam como modificadores de rede e reduzem a temperatura de queima e a porosidade do produto. Essas duas condições são importantes para produtos como os de cerâmica vermelha, cerâmica branca e materiais de revestimento, uma vez que, além de baixar o custo de produção, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica. Em geral, nos produtos de cerâmica vermelha fabricados somente a partir de argilas, não são adicionados materiais fundentes, pois elas contêm quantidades de álcalis suficientes para obtenção das propriedades desejadas. Por outro lado, é comum seu uso no caso de cerâmica branca e de muitos produtos de revestimento, devido ao fato de serem produtos mais elaborados de características determinadas. No Brasil, o feldspato é um fundente tradicional, embora os ceramistas sempre busquem novos materiais que possam ser utilizados junto à matéria-prima e que apresentem o mesmo desempenho (**ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004**).

O reaproveitamento de resíduos industriais tem sido foco de estudos envolvendo cientistas do mundo inteiro, em diversas áreas científicas e tecnológicas, interessadas em aproveitar estes materiais, disponíveis em grandes volumes, e, também, visando a criar alternativas que preservem o meio ambiente. Recentemente (**RAWLINGS et al., 2006**) foi publicado um artigo de revisão mostrando que considerável conhecimento e experiência têm sido acumulados no processo de transformação de resíduos a base de silicatos em produtos vitro-cerâmicos de grande utilidade. Embora numerosos tipos de resíduos tenham sido abordados neste trabalho, a cinza de bagaço de cana não é mencionada, provavelmente por ser um resíduo mais comum em países em desenvolvimento, produtores de açúcar e álcool. Numerosos resíduos a base de silicatos tem sido estudados visando ao seu aproveitamento pela indústria cerâmica, em especial, pela indústria cerâmica vermelha (**PINATTI et al., 2006; MENEZES et al., 2002**) por usar material de natureza heterogênea, aceitando a incorporação de materiais residuais de diversos tipos e origens, mesmo quando adicionados em quantidades significantes.

2.5.1 Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço é o principal combustível usado nas caldeiras para geração de energia em produções de açúcar e álcool. O bagaço é calcinado em temperaturas por volta de 1000°C. O resultado da calcinação do bagaço nas caldeiras é uma cinza grossa (cinza de grelha) e uma cinza fina (cinza volante). A primeira é retirada das fornalhas que aquecem as caldeiras, espalhada ou enterrada na área de plantação de cana. A segunda cinza é jogada na atmosfera junto com os gases (fumaça escura) que saem pelas chaminés da usina ou é coletada nos lavadores de gases, antes das chaminés (fumaça branca). Depois de coletada ela também é descartada junto com a cinza de grelha. Além da alta concentração de quartzo estas cinzas têm grande volume de carvão

em pó fino. A incorporação em massas cerâmicas, além de solucionar o problema da cinza de bagaço de cana descartado no meio ambiente, poderá trazer benefícios aos materiais cerâmicos, tendo em vista sua composição química e mineralógica.

Da massa inicial da cana, tem-se um valor variando de 3 a 25% de bagaço úmido em função da região de plantio. A cinza de bagaço de cana foi quantificada como sendo da ordem de 0,5% em relação à massa inicial do bagaço (CALDAS et al., 2000). Considerando esta porcentagem, é estimado que na safra passada foi produzida 1,2 milhões de toneladas de cinza, no Brasil, sendo que, aproximadamente 70% deste total é constituído de material inorgânico e o restante carvão em pó.

Caldas et al. (2000) e Hernandez et al. (1998) mostraram que a cinza de bagaço de cana é constituída de sílica com teores da ordem de 70%, contendo também, carbono residual, óxidos de cálcio, potássio, sódio e magnésio, que podem limitar o emprego dessa cinza. Em geral, a sílica encontrada na cinza é amorfa, o que lhe confere uma atividade pozolânica. O seu difratograma de raios X apresenta um halo (em torno de 23°) devido à fase vítrea e alguns picos finos caracterizando fases cristalinas, provavelmente quartzo.

Entretanto, este resultado não é condizente com os de outros trabalhos. A concentração de sílica e seu caráter amorfo são controversos, como pode ser observado nas referências apresentadas adiante.

Borlini et al. (2006) estudaram a adição de cinzas de biomassas em cerâmica vermelha e verificaram que sua composição é, predominantemente, quartzo (77%), hematita, fosfato de cálcio e aluminossilicatos. Feldspatos potássicos e mulita, também foram identificados. Apesar da alta concentração de quartzo, ela apresenta mais de 5% em peso de K₂O e, também, de óxidos alcalinos terrosos, além de 3,8% de óxidos de ferro. Na temperatura de queima das peças

cerâmicas (970°C) foi observado que a adição de cinza diminuiu a retração linear e a resistência mecânica do material cerâmico.

Para **Vieira et al. (2003)**, o alto teor de sílica agrava algumas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos. No entanto, a presença dos álcalis favorece a formação da fase líquida a partir de 700°C, pois agem como fonte de fundentes alcalinos e preenchem pequenos poros microestruturais, aumentando, por conseguinte, a densidade do material. **Borlini et al. (2005, 2006)** concordam com o exposto e mostra que a cinza em diferente granulometria, ocasionalmente, não influencia as propriedades mecânicas e a formação de algumas fases do material.

No trabalho apresentado por **Souza et al. (2006)**, a cinza de bagaço utilizada também apresenta alta concentração de sílica, porém, diferentemente daquela estudada por **Caldas et al. (2000)** e **Hernandez et al. (1998)**, esta sílica se apresenta na forma cristalina. As propriedades dos materiais cerâmicos melhoram significativamente apenas em temperaturas de queima maiores que 1000°C, quando há indicação de formação da fase líquida.

Teixeira et al. (2007) relatam que a composição da cinza é variável e depende do local onde a cana foi produzida. A cinza pode ser usada para compor cerâmica triaxial (argila, cinza e agentes fundentes) em substituição ao quartzo ou para produção de materiais a base de vidro.

2.5.2 Rocha Sedimentar

Na região oeste do estado de São Paulo prevalece a formação Bauru, que pode ser constituído de arenitos e feldspatos, predominando, em sua composição, quartzo, mica, feldspato e outros minerais (**MONIZ et al., 1973**). As rochas sedimentares possuem argila com

predominância de minerais do grupo das micas (ilita). Dessa forma, esses materiais apresentam composição química com quantidades maiores de potássio, dando a eles um caráter fundente.

O trabalho desenvolvido por **Sánchez-Muñoz et al. (2002)**, dentre uma série de argilas observadas, indica que as argilas ílíticas atuam como fundentes. Entretanto, para o autor, a mineralogia de uma argila não define completamente a capacidade de fundir de uma amostra. É a superfície de contato entre as partículas que caracteriza o comportamento de queima, aumentando a reatividade. Assim, argilas de partículas mais finas apresentam um caráter fundente, pois a formação desta fase ligante está diretamente relacionada com a existência de contatos entre as partículas de argila, onde se iniciam os processos de fusão. Com isso, a porosidade aberta de um material cerâmico, que se deve à desidratação e posteriores transformações a altas temperaturas, pode ser fechada sempre que existam partículas suficientes de pequeno tamanho em contato.

Vieira et al. (2004) também utilizaram argila fundente ílítica em massa cerâmica como alternativa para a redução de porosidade de cerâmica vermelha de predominância caulínica. De acordo com este trabalho, o aumento da concentração da argila fundente possibilita um incremento na resistência mecânica e redução na absorção de água. Além de contribuir para tornar mais efetivo o processo de sinterização, por fase líquida, a incorporação da argila fundente reduz a perda de massa durante a queima.

Em trabalho anterior (**VIEIRA et al., 2003**), fez-se uso de serragem de granito, rocha que apresenta uma grande quantidade de quartzo, feldspato e mica. Nas etapas que antecedem a queima, esses minerais atuam como desplastificantes, diminuindo a quantidade de água necessária para a conformação e facilitando a secagem. Na queima, o quartzo atua como inerte, podendo ainda apresentar uma parte dissolvida na fase líquida formada. Já os feldspatos e mica favorecem a formação da fase líquida e contribuem para a diminuição da porosidade das peças. **Mello et al. (2004)** concordam com os resultados obtidos e expõe que rejeitos provenientes dos

acabamentos feitos em mármore e granito devem ser reaproveitados pelas indústrias cerâmicas, pois podem reduzir defeitos e melhorar algumas propriedades, em certos casos.

2.5.3 Diagramas de Fases do Sistema Si–Al

Os principais constituintes dos corpos cerâmicos tradicionais são a alumina e a sílica, que dão caráter refratário ao material cerâmico. Entre os constituintes minoritários, os óxidos de ferro e os óxidos alcalinos atuam como agentes fundentes durante a queima e são responsáveis pela formação de fase líquida em baixas temperaturas. Os óxidos de ferro formam, com a alumina e a sílica, sistemas ternários onde a fusão se inicia a partir de 1200°C. Com os alcalinos, o início da fusão ocorre em torno de 1000°C ou abaixo desta temperatura. Quando em conjunto, os óxidos de ferro reforçam a ação fundente dos alcalinos, fazendo com que a fusão inicie em temperaturas ainda mais baixas e com fase líquida mais abundante. Os alcalinos mais comuns, K₂O e Na₂O, originam líquidos viscosos com dificuldade em cristalizar e que tendem a permanecer no corpo queimado como fases vítreas.

Os cristais de mulita que são derivados da decomposição de estado sólido da fração argila, apresentam excelentes características mecânicas, térmicas e químicas. Portanto, a formação de mulita durante a sinterização do material cerâmico melhora suas propriedades.

O diagrama de fase do sistema SiO₂–Al₂O₃ (**Figura 2.7**) mostra que a mulita é formada em temperaturas elevadas (**CHIANG et al., 1997**).

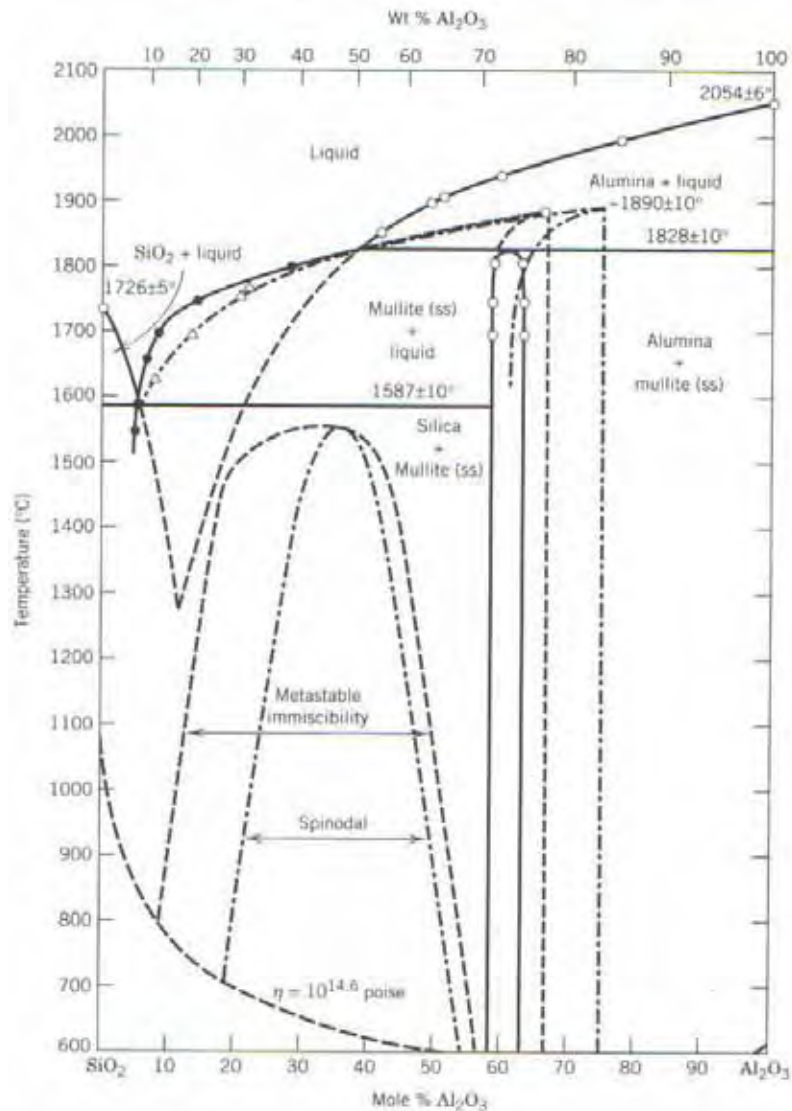


Figura 2.7: Diagrama de Fases do Sistema SiO₂-Al₂O₃ (CHIANG et al., 1997).

Os diagramas ternários são muito mais complexos que os binários, com muitas linhas e regiões indefinidas. O diagrama de fases do sistema SiO₂-Al₂O₃-“FeO” (**Figura 2.8**) mostra que a mulita é formada em temperaturas maiores do que 1500°C. Nele, a mulita é um dos compostos com significativa solubilidade sólida. Em geral, a solubilidade sólida é função do aumento da temperatura. A região hachurada do diagrama de fases deste sistema mostra o

máximo de solubilidade sólida dos compostos que, tipicamente, ocorrem em temperatura *solidus* correspondente à fusão do composto.

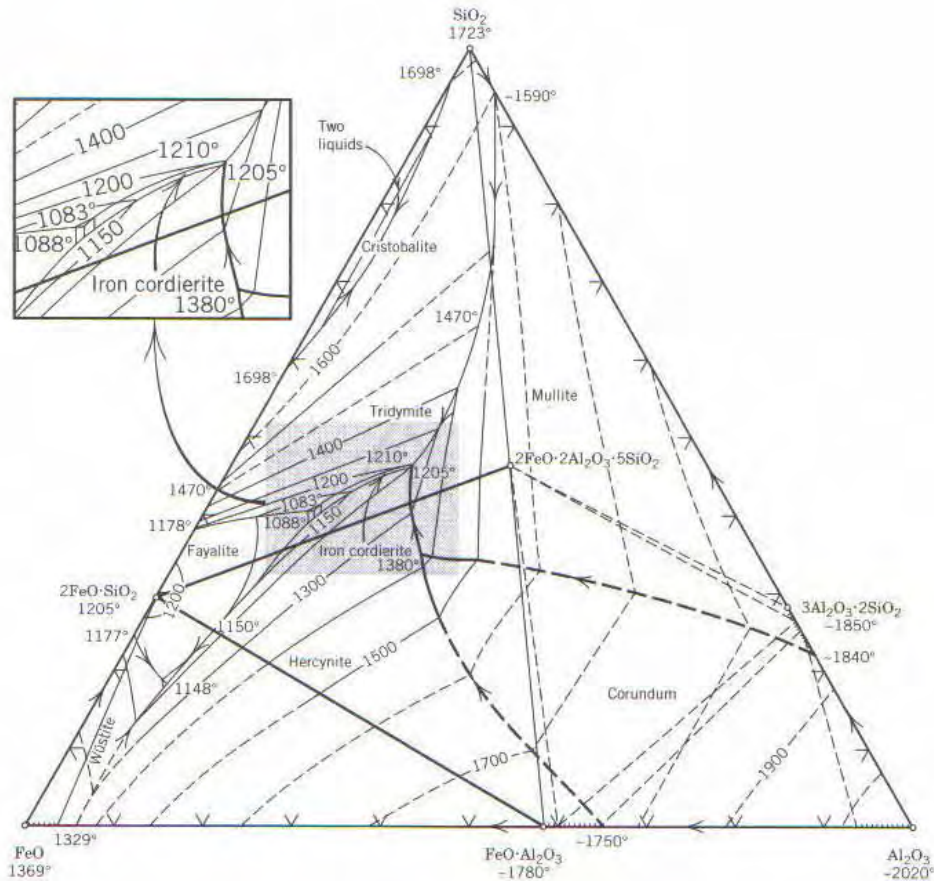


Figura 2.8: Diagrama de Fases do Sistema SiO₂-Al₂O₃-FeO (CHIANG et al., 1997).

O diagrama de fases do sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂ (**Figura 2.9**) forma um sistema ternário complexo. A mullita está restrita a uma estreita faixa sobre o eixo SiO₂-Al₂O₃ (de ~25% até 95% de sílica, < 80% de Al₂O₃ e menos de 18% de MgO), em temperaturas muito elevadas (> 1400°C).

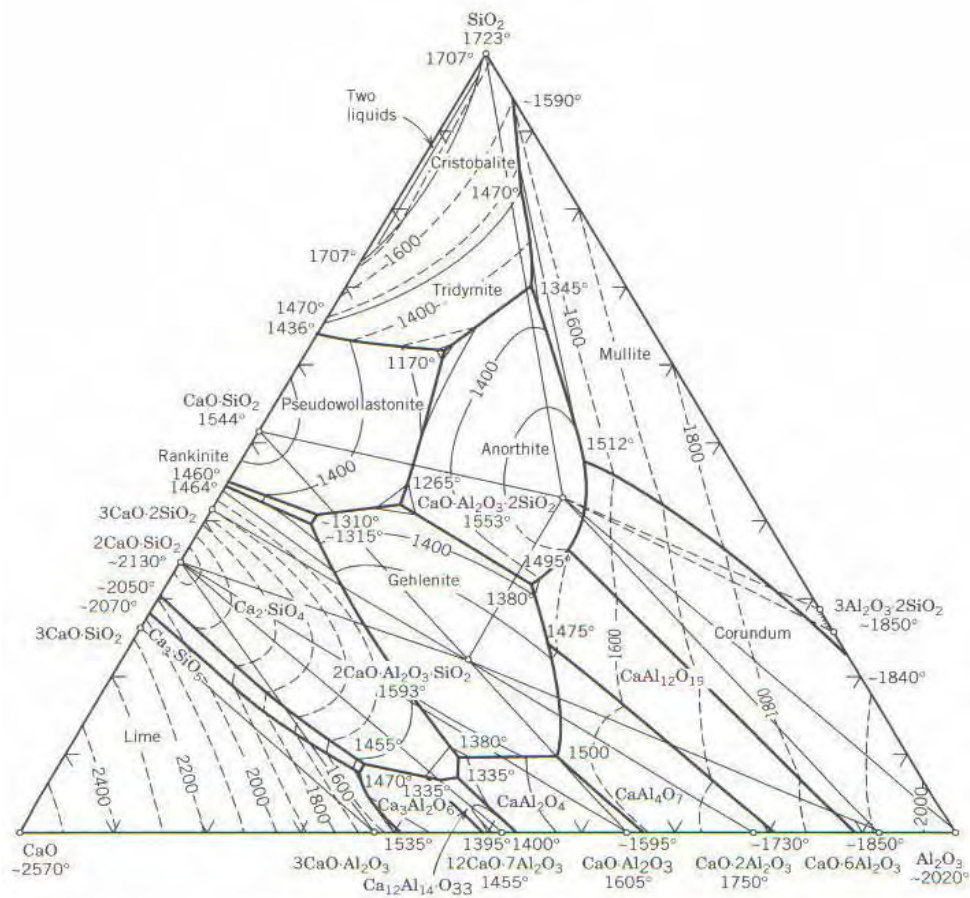


Figura 2.10: Diagrama de Fases do Sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃ (CHIANG et al., 1997).

Como observado por **Segadães et al. (2003)**, os diagramas de fases dos sistemas sílica-alumina-alcálicos são morfologicamente muito semelhantes, o sistema SiO₂–Al₂O₃–K₂O pode ser usado como modelo na interpretação das reações, pois o óxido de potássio é aquele que conduz as temperaturas de fusão iniciais mais baixas. A **Figura 2.11** mostra o diagrama deste sistema (**MENEZES et al., 2003**).

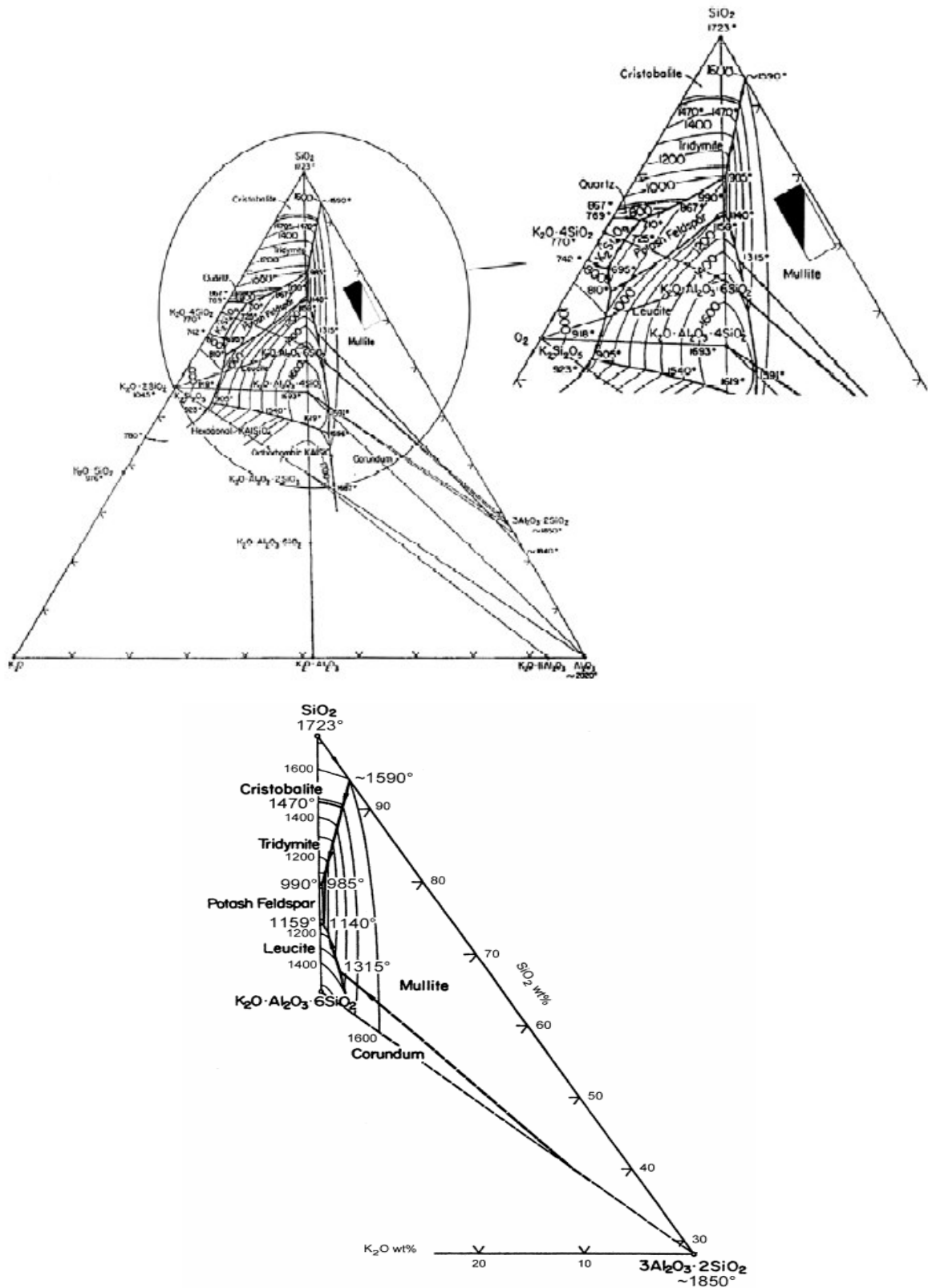


Figura 2.11: Diagrama de Fases do Sistema $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ (MENEZES et al., 2003)

Os materiais utilizados para análises neste trabalho possuem composição complexa. Após a sinterização, o material cerâmico apresenta regiões heterogêneas com múltiplas fases e elementos. Dessa forma, a utilização de diagramas de fases isolados torna-se inadequado para interpretação de resultados. Pode-se, porém, conjugá-los e utilizá-los juntamente com outras técnicas para auxiliar na identificação de algumas fases presentes no material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram analisados, no desenvolvimento do presente trabalho, um *material argiloso*, uma *rocha sedimentar* e uma de *cinza* de bagaço de cana-de-açúcar como resíduo industrial.

O **material argiloso** foi coletado no pátio de uma indústria cerâmica (Cerâmica Romana), no município de Presidente Epitácio, oeste do Estado de São Paulo, onde fica depositada juntamente com outras argilas. A escolha do material foi baseada nas informações fornecidas pelo ceramista. A textura, cor e forma de agregação, quando comparada com as outras amostras no pátio, caracterizavam um material bastante argiloso, denominado, pelo ceramista, de “argila forte”. Este material, bem como a maioria daqueles utilizados por outras indústrias desta mesma região, é proveniente de um depósito feito pela CESP às margens do rio Paraná. Este depósito foi construído antes do alagamento decorrente do fechamento das comportas da Usina Hidrelétrica de Porto Primavera, no extremo oeste do Estado de São Paulo, no fim da década de 90. Após o alagamento, as indústrias cerâmicas passaram a usar argila desses depósitos e também iniciaram uma busca de novas jazidas de argilas fora da área submersa, pois aquele construído pela CESP teria vida útil de, aproximadamente, 10 anos a partir do período de alagamento.

A **rocha sedimentar** foi retirada de afloramentos e de barrancos às margens da Rodovia Raposo Tavares, aproximadamente no km 617, próximo ao município de Presidente Venceslau, região de Presidente Prudente, oeste paulista. Em geral estas rochas são ricas em mica e podem ser utilizadas como material fundente quando misturadas com amostras de outros espécimes argilosos.

A **cinza** utilizada foi coletada sob a grelha, após a queima do bagaço da cana-de-açúcar em caldeiras de uma usina sucroalcooleira (Usina Alto Alegre), em Presidente Prudente. Geralmente, a cinza de bagaço de cana é constituída, principalmente, de sílica cristalina, na forma de quartzo (TEIXEIRA et al., 2007).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo de Corpos de Prova (CP)

Parte das amostras do material argiloso, rocha e cinza, foram processadas para conformação de corpos de prova.

Após secagem em estufa a 110°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) por 24 horas, o material argiloso e a rocha foram triturados em moinho de facas Marconi (MA-880) e passados em peneira de abertura de 0,125 mm (120 mesh). Análise de distribuição granulométrica do material argiloso mostrou que 100% dele é menor do que 0,080 mm. A cinza foi moída com água, em moinho de bolas contendo bolas de alumina, por 8 horas. Após secagem em estufa para eliminação da umidade, foi passada em peneira de 0,088 mm (170 mesh). Todas as amostras, após secagem em estufa, foram armazenadas em potes plásticos fechados para, posteriormente, serem processados.

A rocha sedimentar e a cinza foram adicionadas ao material argiloso nos teores de 0, 20, 40, 60 e 80% em massa para conformação de corpos de prova. As misturas foram colocadas em garrafas plásticas fechadas e postas a girar em moinho de bolas (sem bolas) por 8 horas para homogeneização. Posteriormente, as misturas foram secas em estufa e resfriadas em dessecador. Para cada mistura, foram adicionados 13% em peso de água destilada para obtenção da massa plástica adequada para compactação. As amostras úmidas foram colocadas em embalagem

plástica vedada e manuseadas periodicamente por 48 horas a fim de obter uma melhor homogeneização da umidade. Imediatamente antes da prensagem, a massa plástica foi passada numa peneira de 0,84 mm (20 mesh) para diminuir os aglomerados de grãos e obter uma melhor distribuição dos mesmos. A conformação de corpos de prova prismáticos de dimensões $60 \times 20 \times \sim 5 \text{ mm}^3$ foi feita, utilizando-se uma prensa hidráulica manual SCHULZ (**Figura 3.1(a)**), com matriz uniaxial para triplicatas (**Figura 3.1(b)**) e uma pressão de 19 MPa durante a compactação, por corpo de prova.

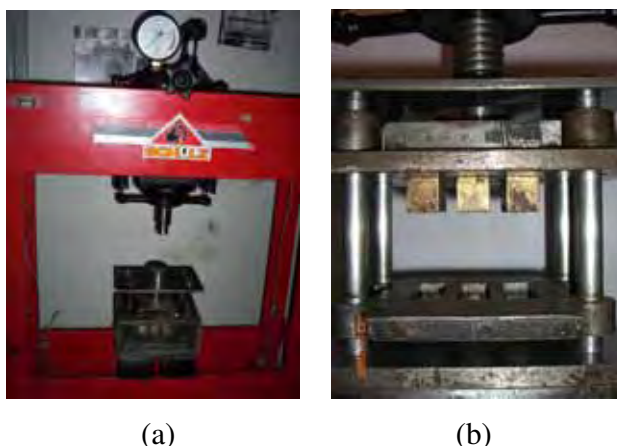


Figura 3.1: (a) Prensa hidráulica manual SCHULZ; (b) Matriz uniaxial para conformação de corpos de prova em triplicatas

Foram determinadas as dimensões e massas dos corpos de prova logo após a conformação e depois de permanecerem em estufa a 110°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) por 24 horas. Os dados obtidos depois do tempo transcorrido em estufa, permitiram determinar a exata porcentagem de água, a densidade à verde e a retração linear de secagem.

3.2.2 Análise Textural

Parte das amostras do material argiloso e da rocha passadas em peneira de 0,5 mm (35 mesh) foi caracterizada quanto à textura, utilizando o Método da Pipeta (EMBRAPA, 1979), no laboratório de sedimentologia de solos da UNESP/FCT, para determinação das frações areia, silte e argila, que compunham cada amostra.

3.2.3 Análise Química

Para identificação dos componentes químicos das amostras, foi realizada análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X. Para o material argiloso, tal análise foi realizada pelo Laboratório de Ensaios Químicos (LEQ) da Escola SENAI Mário Amato – Núcleo de Tecnologia Cerâmica, em São Bernardo do Campo, SP. Para a amostra de rocha sedimentar, a análise química foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, em São Paulo, SP.

A composição química da cinza também foi determinada por meio de análise química quantitativa por fluorescência de raios X, realizada no Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares – IPEN, em São Paulo, SP.

3.2.4 Difractometria de Raios X

Os minerais presentes no material argiloso e na rocha foram determinados mediante análise de difração de raios X (DRX) da amostra em pó e, também, das suas frações argila saturadas com potássio e magnésio e orientadas sobre lâminas de vidro. Além disso, a técnica de

DRX foi utilizada para acompanhar e identificar a seqüência de transformações de fases presentes nos corpos de prova, queimados nas diferentes temperaturas.

Estas análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), SP, utilizando um equipamento RIGAKU, DMAC2500PC, com radiação de cobre K- α e varredura de 5 a 55°. A análise difratométrica da cinza foi realizada no laboratório multi-usuário do Departamento de Física da Faculdade de Ciências, da UNESP de Bauru, SP em equipamento análogo.

3.2.5 Análise Térmica

Os materiais foram submetidos à análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG).

A análise térmica diferencial foi feita usando um equipamento modelo DTA – 1600, marca TA Instruments, na UNESP/FCT, em Presidente Prudente, SP. Foram analisadas cerca de 15 mg de amostra em pó, porta-amostra de alumina e, como referência, um cadinho vazio de alumina. A atmosfera de reação foi oxidante (ar, câmara aberta), a razão de aquecimento foi de 20°C/min, varrendo um intervalo de temperatura de 25 a 1300°C.

Para a análise termogravimétrica, também realizada na UNESP/FCT, utilizou-se um equipamento TG-209/FTIR, marca NETZSCH, no intervalo de 25 a 1000°C. Neste ensaio, utilizou-se massa na ordem de 4 mg num cadinho de alumina, atmosfera de oxigênio sintético, fluxo de 20ml/min e com razão de aquecimento a 10°C/min.

3.2.6 Ensaio Físicos e Mecânicos

Todas as amostras foram preparadas em sextuplicatas. Os corpos de prova foram submetidos ao processo de queima em temperaturas de 500, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C, utilizando um forno do tipo Mufla, modelo EDG 3000 ($T_{M\acute{a}x}$ de 1200°C), com uma razão de aquecimento de 10°C/min e patamar de queima de 2 horas em atmosfera oxidante. Após esfriarem no interior do forno, até 60°C, os corpos de prova foram colocados dentro de um dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Novamente foram medidos, pesados e submetidos a ensaios físicos e mecânicos de: absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), massa específica aparente (MEA), perda de massa ao fogo (PF), porosidade aparente (PA) e módulo de ruptura à flexão (MRF) de três pontos, segundo procedimento estabelecido por **Santos, 1989**. Nesta fase, a amostra queimada a 500°C foi submetida apenas ao teste de flexão. Os resultados obtidos representam uma média dos seis valores determinados para cada amostra.

Os corpos de prova preparados com a incorporação de 80% de cinza, apresentaram-se bastante frágeis e quebradiços (friáveis) durante o manuseio após a conformação. Desta forma, alguns dos corpos foram queimados, mas não foram submetidos aos ensaios tecnológicos. Somente os corpos de prova queimados a 1100 e 1200°C apresentaram resistência que permitiram manuseá-los, embora mostraram alta porosidade.

As medidas de MRF foram feitas utilizando uma máquina de ensaio marca EMIC, modelo DL 2000 (**Figura 3.2 (a) e (b)**). O corpo de prova é colocado sobre dois apoios, distantes 40 mm um do outro, e um cutelo articulado aplicou uma força (1 mm/min) no centro do CP, até sua ruptura. A área da secção reta do corpo de prova, no ponto de aplicação da força, é calculada pelo programa através das dimensões (medidas com paquímetro) fornecidas ao programa a cada ensaio.

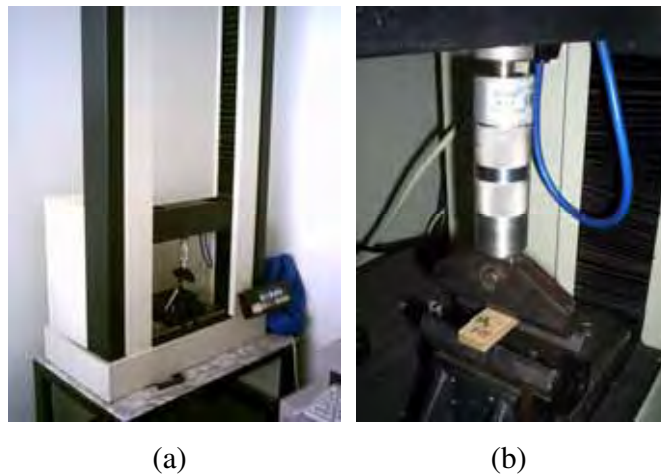


Figura 3.2: (a) Máquina de ensaio EMIC de tensão de ruptura; (b) Ponto de apoio dos corpos de prova e cutelo de ruptura

Os demais ensaios tecnológicos (AA, MEA, PF, RLq e PA) foram realizados nos laboratórios da FCT/UNESP de acordo com a metodologia usual descrita na literatura por **Santos (1989)**.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Amostras

4.1.1 Textura

As amostras de argila e rocha, submetidas ao ensaio de textura, apresentam resultados percentuais de acordo com a **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1: Análise Textural (Método da Pipeta)

Granulometria	Fração (%)	Material Argiloso	Rocha Sedimentar
< 2 μm	Argila	70,67	21,80
2 μm – 20 μm	Silte	27,56	22,82
> 20 μm	Areia	01,77	55,38

O material argiloso apresenta um percentual relativamente alto na fração argila, que o caracteriza como um material de alta plasticidade. Neste caso, exige-se uma quantidade considerável de água para formação de uma massa plástica de fácil moldagem. O resultado é que, pelo fato de que as argilas se apresentam numa granulometria extremamente fina (< 2 μm), ocorre um alto grau de empacotamento e a água é eliminada com muita dificuldade durante a secagem. Para **Pracidelli e Melchiades (1997)**, nestes casos, ocorre um aumento no gradiente de umidade no interior das peças, acarretando intensas retrações e deformações nos materiais. Para que isto seja evitado, estes autores sugerem uma combinação desse tipo de material com outros, considerados desplastificantes, como a areia, mica e óxidos de ferro. Nota-se, portanto, que a rocha sedimentar é um material com quantidade significativa de componente não-plástico (areia), muito superior àquela apresentada pela argila. Uma adição controlada ao material argiloso

diminui a quantidade de partículas de argila que interagem com a água, reduzindo a plasticidade do material. A maior concentração de areia também aumenta a quantidade de poros intergranulares, que, por sua vez, permitem a eliminação da água durante o processo de secagem. Dessa forma, ocorrem alterações nas características do material plástico e conseqüentemente do produto final.

Porém, a adição de desplastificante não é uma condição suficiente para obtenção de produtos de boa qualidade. Outros fatores, como por exemplo, combinações de teor de umidade, temperatura de queima, distribuição granulométrica e a pressão de compactação, influenciam nas características dos produtos desde a conformação até o processo de queima. **Paula et al. (1997)** discutem a qualidade de artefatos de revestimento cerâmico, baseando-se na densidade das peças secas. Para eles, a densidade do material é controlada pelos espaços vazios entre os grânulos (poro intergranular). Estes espaços são diminuídos de acordo com a facilidade com que os grânulos são deformados, como conseqüência da lubrificação provocada pela umidade, e da pressão de compactação.

4.1.2 Análise Química

Conforme a **Tabela 4.2**, o material argiloso apresenta composição típica de argila do grupo caulinita, com baixo percentual de óxidos fundentes e elevado teor de Al_2O_3 . O baixo percentual de SiO_2 e elevada perda ao fogo associam-se a um maior percentual de mineral argiloso ou fração argila, o que reforça os resultados obtidos na análise textural. Além dos componentes majoritários (Si e Al) comuns nas argilas, observa-se que os óxidos de ferro e titânio apresentam concentrações maiores dentre os elementos minoritários. Os óxidos de ferro reforçam a ação fundente dos alcalinos, fazendo com que a fusão se inicie em temperaturas mais

baixas e com fases líquidas mais abundantes. O titânio atua como óxido vítreo intermediário e pode, ou não, contribuir para formar ou modificar a rede vítrea dos materiais. Assim, o titânio é um agente nucleante que pode influenciar a cristalização de novas fases. Com a incorporação da cinza, ou rocha, a concentração de titânio irá diminuir na mistura.

Tabela 4.2: Composição Química das Amostras

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
Rocha Sedimentar	68,5	11,3	5,8	0,5	3,6	0,5	2,54	0,12	0,97	<0,1	6,41
Material Argiloso	48,82	27,64	5,64	0,01	1,96	0,16	0,58	0,02	3,38	0,07	11,5
Cinza	85,5	5,3	1,3	--	3,5	2,1	1,1	0,1	0,3	0,5	--

A rocha sedimentar e a cinza apresentam percentual de óxidos fundentes mais elevado do que a argila. Os óxidos K₂O e Na₂O são fundentes presentes na rocha devido à presença, principalmente, de feldspatos e micas. Em geral, o teor de K₂O em argilas é mais elevado que o teor de Na₂O, pois minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo. Os alcalinos K₂O e Na₂O originam líquidos com dificuldade em cristalizar, que tendem a permanecer no corpo sinterizado, como fases vítreas (MENEZES et al., 2003). Estes íons (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ dentre outros) são denominados modificadores, pois entram nos interstícios do reticulado do vidro, enfraquecem as ligações e provocam a diminuição da temperatura de fusão, facilitando a formação do vidro (FERRARI et al., 2000). O MgO pode indicar traços de minerais argilosos esmectíticos ou micáceos. O CaO juntamente com o MgO atuam como modificadores de rede e tendem a baixar a refratariedade de argilas. Geralmente, são provenientes de calcita, dolomita, gipsita e são raramente encontrados em argilas caulínicas do tipo refratário.

Na rocha, o percentual de Al_2O_3 e a perda ao fogo são menores e a concentração de SiO_2 é bem superior, comparada com a argila. Tal fato está relacionado com o maior teor das frações areia-silte em sua composição. Tanto na amostra de argila, como na de rocha, o Fe_2O_3 é o terceiro componente com maior concentração (> 5%). Da mesma forma que o TiO_2 , o Fe_2O_3 é um mineralizador, que promove ou antecipa a nucleação e a cristalização de mulita, bem como a formação da fase vítrea que promove a sinterização dos produtos cerâmicos (**Gomes, 1988**). Estes dois óxidos podem escurecer as fases vítreas e vitrocerâmicas. No presente trabalho este escurecimento é observado nos CPs sinterizados nas temperaturas mais altas ($\geq 1100^\circ\text{C}$).

A cinza de bagaço de cana tem predominância química de SiO_2 , com menores concentrações de óxidos de alumínio e de ferro. Ela também apresenta teores de óxidos fundentes superiores aos encontrados na argila e da ordem dos encontrados na rocha sedimentar.

4.1.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A **Figura 4.1** apresenta o difratograma de raios X do material argiloso em pó. Foram identificados neste difratograma os seguintes minerais: quartzo, argilominerais do grupo caulinita, mica/ilita, gibsitita, goetita e rutilo. Esta composição mineralógica é comum nos solos e argilas da região (**TEIXEIRA et al., 2001**).

Os difratogramas de raios X da fração argila saturada com potássio e magnésio (**Figura 4.2 (a) e (b)**), e orientadas sobre lâminas de vidro, apresentam picos de difração que indicam a presença de alguns argilominerais como, por exemplo, caulinita (K), mica ilita (I) e argila 2:1 (provavelmente montmorilonita), quartzo e gibsitita. Este predomínio de argilominerais

(caulinita e mica), também é observado na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,77) nos dados de análise química (Souza et al., 2005).

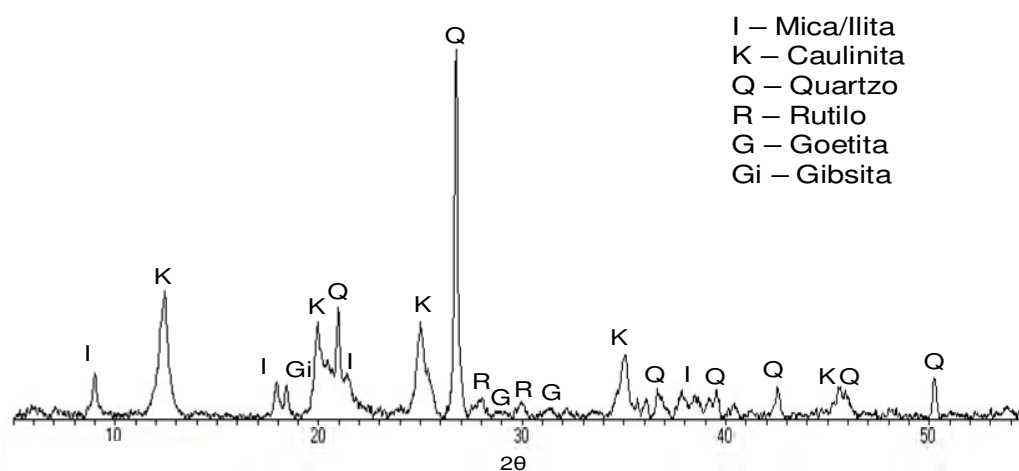


Figura 4.1: DRX do Material Argiloso natural em pó

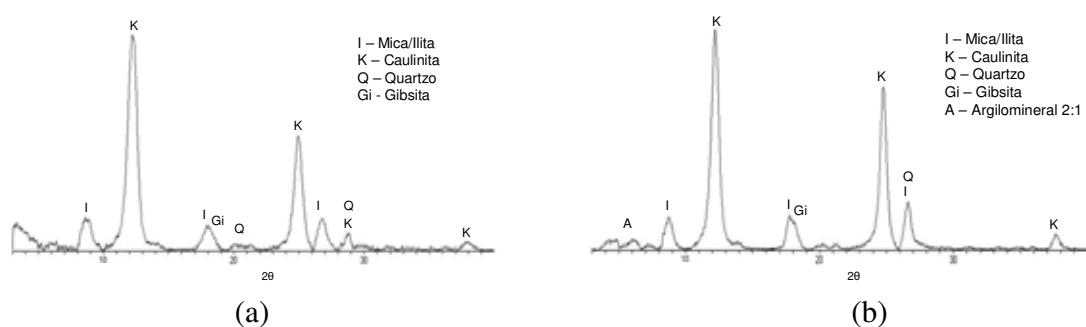


Figura 4.2: DRX da Argila orientada em lâmina: (a) saturada com potássio; (b) saturada com magnésio

O difratograma de raios X da amostra de rocha sedimentar em pó é mostrado na **Figura 4.3**. Os picos de difração das fases cristalinas mostram a presença predominante de quartzo (SiO_2) e mica/ilita. Há ainda picos indicando a presença de caulinita de baixa cristalinidade, goetita e rutilo. Este resultado está de acordo com os dados da análise química, onde se observa um alto valor na relação sílica/alumina, a presença de potássio e ferro.

A fração argila da rocha foi orientada, após saturação com potássio e magnésio, sobre lâminas de vidro e analisadas. Os difratogramas (**Figura 4.4 (a) e (b)**) mostram que há um predomínio da mica/ilita ($8,5^\circ$ (10\AA), $17,6^\circ$ (5\AA) e $26,6^\circ$ ($3,3\text{\AA}$)). O pico de terceira ordem da mica coincide com o pico do quartzo, que também está presente na rocha. O ombro, à esquerda do pico de primeira ordem ($8,5^\circ$ (10\AA)), indica a presença de argilomineral inter-estratificado ilita/esmectita, que é o argilomineral de camadas mistas mais abundante e comum em rochas sedimentares e em solos (**MOORE & REYNOLDS, 1997**).

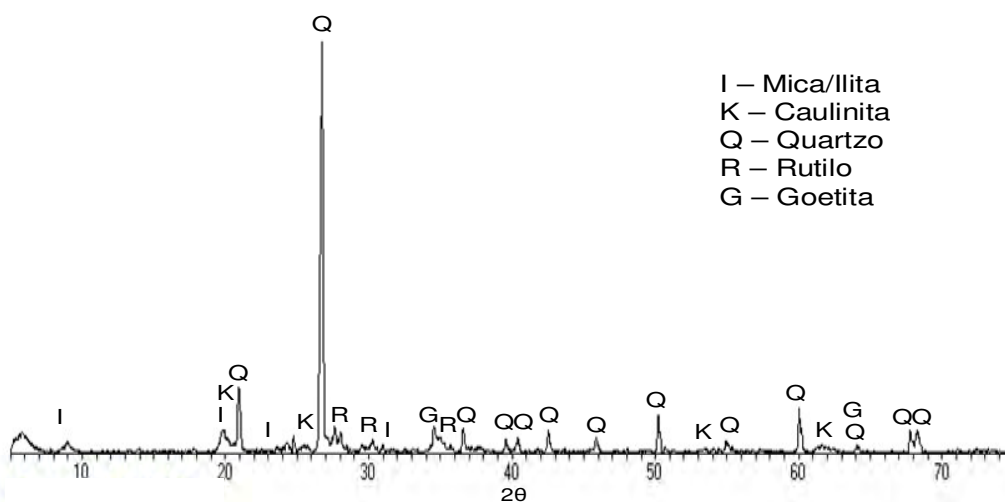


Figura 4.3: DRX da Rocha Sedimentar natural em pó

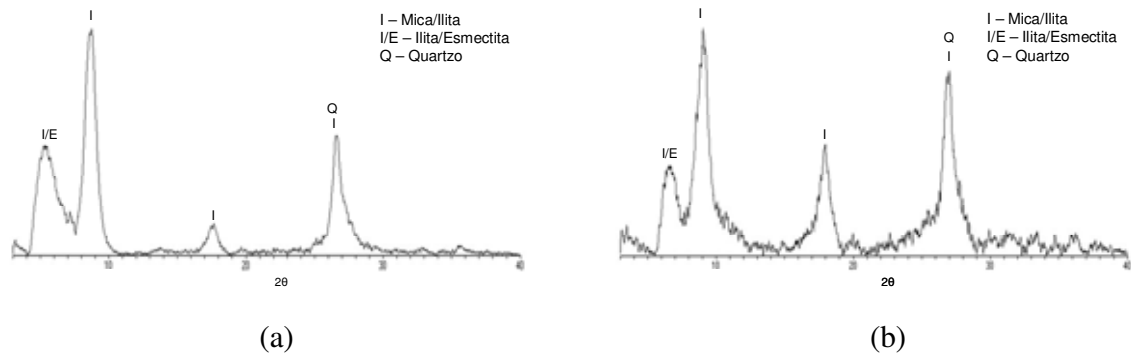


Figura 4.4: DRX da fração argila da Rocha Sedimentar orientada em lâmina: (a) saturada com potássio; (b) saturada com magnésio

A cinza de bagaço de cana apresenta quartzo, como material cristalino predominante (**Figura 4.5**), associado ao alto teor de SiO_2 apresentado na análise química. Esta composição dá à cinza uma característica de material não plástico, semelhante à areia fina usada pela indústria cerâmica.

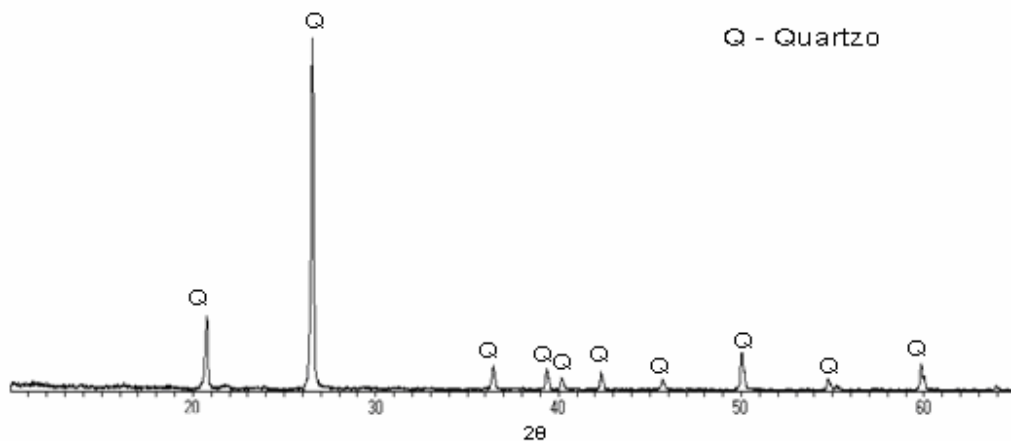


Figura 4.5: DRX da Cinza de Bagaço de Cana

4.1.4 Análise Térmica

A análise térmica fornece informações complementares para a identificação dos argilominerais. Devido à presença de vários argilominerais na argila, a sobreposição de picos de reação de várias fases dificulta a identificação dos minerais. Por outro lado, esta técnica permite observar as transformações térmicas que ocorrem durante o processo de queima de uma argila, auxiliando a optar pelo melhor ciclo de queima.

A **Figura 4.6** mostra um termograma de análise termogravimétrica (TG e DTG) para o material argiloso. Nota-se que, na faixa de temperatura de 60°C a 100°C, ocorre uma pequena perda de massa correspondente à eliminação da água livre entre as partículas. Quando essa água é removida, as partículas se aproximam (por forças capilares), provocando uma contração no produto. Neste momento, diz-se que a retração do material é proporcional à quantidade de água livre que foi removida. Outra perda de massa significativa ocorre por volta de 256°C. Nesta temperatura acontece a combustão de matéria orgânica, perda de água de hidróxidos (por exemplo, goetita e gibsita) e perda de água coordenada aos cátions dos argilominerais 2:1. Em torno de 475°C, ocorre a maior perda de massa devido à dissociação da água de constituição (ou água estrutural), ou seja, as hidroxilas que compõem o argilomineral do grupo caulinita.

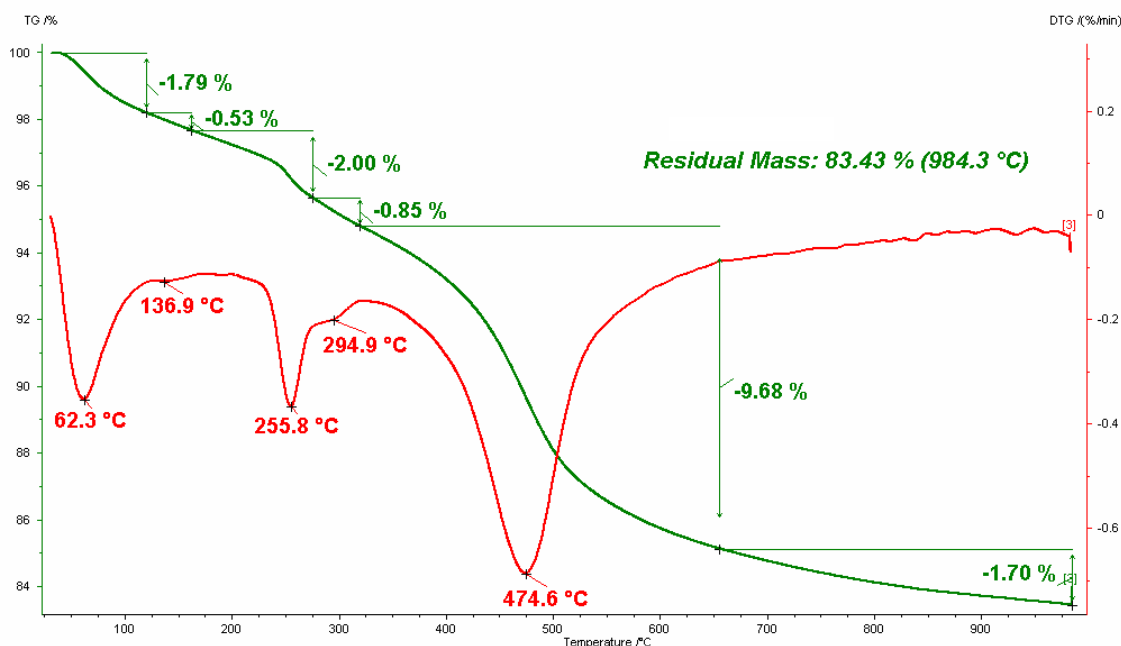


Figura 4.6: Termograma de TG e DTG do Material Argiloso

A análise térmica diferencial (DTA), mostrada no termograma da **Figura 4.7**, confirma a presença de hidróxidos (pico endotérmico em torno de 280°C) para o material argiloso, como observados nos resultados de TG e DRX. A perda das hidroxilas pela caulinita também é observada em 513°C.

O termograma da rocha mostra um pico endotérmico com máximo em 499°C correspondente à perda da água estrutural (hidroxilas) da esmectita. Como, em geral, a rocha apresenta caulinita em baixa concentração, o pico endotérmico da perda de sua hidroxila deve estar sobreposto com o da esmectita. Nota-se uma acentuação maior deste pico, para a amostra de argila, que possui uma quantidade maior de caulinita (observado na análise química e DRX), comparada com a rocha. O pico endotérmico em temperatura abaixo de 300°C está associado à perda de água adsorvida dos cátions trocáveis (entre-camadas) da argila 2:1 e as hidroxilas dos hidróxidos de ferro e alumínio. A perda das hidroxilas da caulinita resulta na formação de uma

fase instável, denominada metacaulinita. Em 964°C, aparece um pico exotérmico no DTA do material argiloso, que, de acordo com a literatura, corresponde à cristalização da metafase existente, originando a nucleação da mulita. O mesmo ocorre, para a rocha sedimentar, em 947°C, devido à presença de caulinita e da mica (SEDMALE et al., 2004).

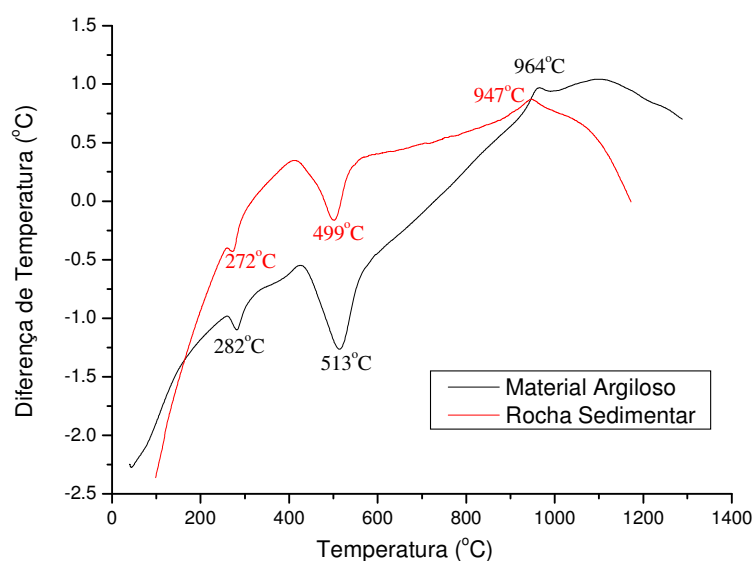


Figura 4.7: Termograma de DTA do Material Argiloso e Rocha Sedimentar

No termograma de TG e DTG da amostra de rocha sedimentar (**Figura 4.8**), observa-se uma perda significativa de massa em uma faixa de temperatura até 100°C, que corresponde à perda de umidade entre as partículas, como ocorrido com a amostra de argila. Devido à sua composição mineralógica, predominando a mica com caulinita e argila 2:1, é observada uma pequena perda de massa, próximo de 500°C, associada aos dois últimos argilominerais, e, uma perda contínua de massa até 980°C decorrente da perda de hidroxilas pela mica. Ao contrário da caulinita, a illita, não perde todas as suas hidroxilas em baixas temperaturas. Isso ocorre lentamente em uma ampla faixa de temperatura.

A descrição das metafases e fases de alta temperatura para montmorilonitas e ilitas é mais difícil do que para o caso das caulinitas, pois a composição química daqueles minerais é muito mais variável (GOMES, 1988). Estes dois minerais do tipo 2:1 são os principais componentes da rocha sedimentar.

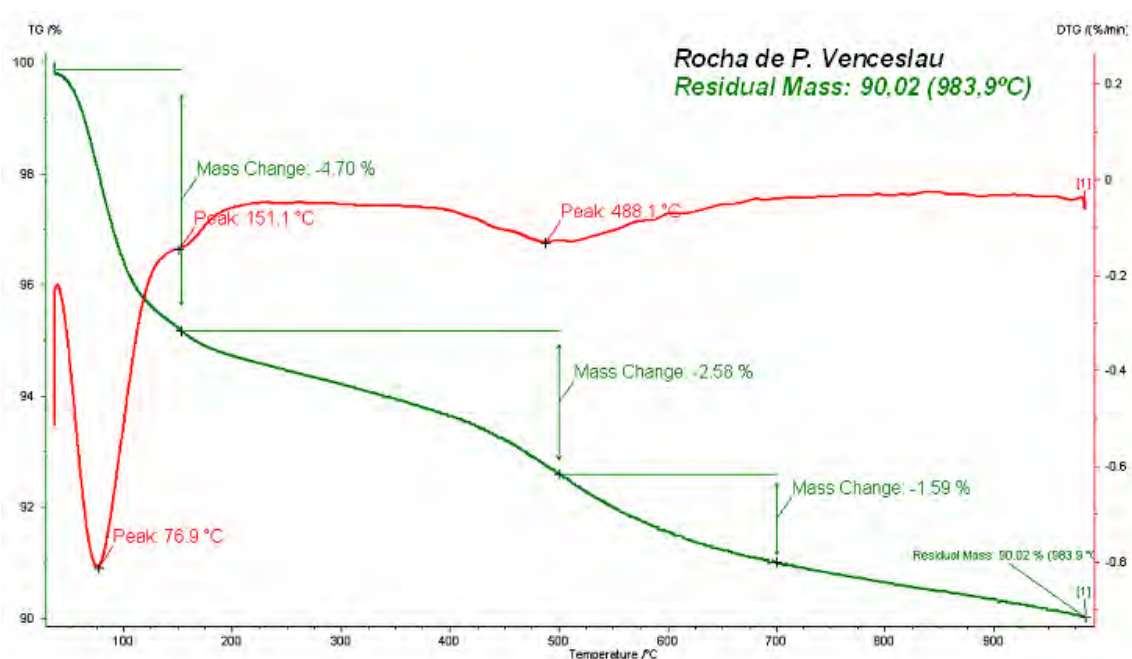


Figura 4.8: Termograma de TG e TG da Rocha Sedimentar

O termograma de DTA (Figura 4.9) da amostra de cinza apresenta um único pico endotérmico bem definido, correspondente à transição reversível do quartzo- α para o quartzo- β que ocorre em 573°C. Este resultado confirma a alta concentração de quartzo na cinza. Essa transição de fase reversível consiste em uma leve rotação dos tetraedros, porém não há quebra das ligações Si-O.

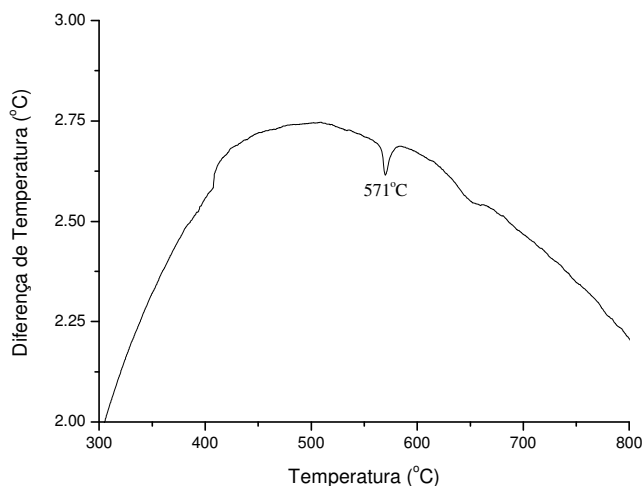


Figura 4.9: Termograma de DTA da Cinza de Bagaço de Cana

4.2 Material Argiloso com Cinza

4.2.1 Análise Térmica

A adição de cinza vai alterar a composição química do material argiloso provocando mudanças nas reações que irão ocorrer durante o tratamento térmico. Os dados da análise termodiferencial, **Figura 4.10 (a)**, mostram o comportamento do material argiloso, com e sem cinza, durante o aquecimento, até 1300°C. Nota-se que os picos endotérmicos em torno de 280°C e 500°C, diminuem consideravelmente nas amostras com cinza adicionadas à argila. Da mesma forma, o pico exotérmico de cristalização da mulita, em 960°C, sofre atenuação, tornando-se imperceptível já com 40% de cinza. Como era esperado, com o aumento na concentração de quartzo (SiO_2) no material argiloso, devido à incorporação da cinza, o pico de transição de fase do quartzo em 573°C, começa a ficar evidente (**Figura 4.10(b)**). A **Figura 4.10(c)** mostra o intervalo de temperatura 850°C – 1200°C da curva de DTA, destacando o pico exotérmico de

crystalização da mulita. Nesta faixa de temperatura, o SiO_2 reage com o Al_2O_3 para formação da mulita.

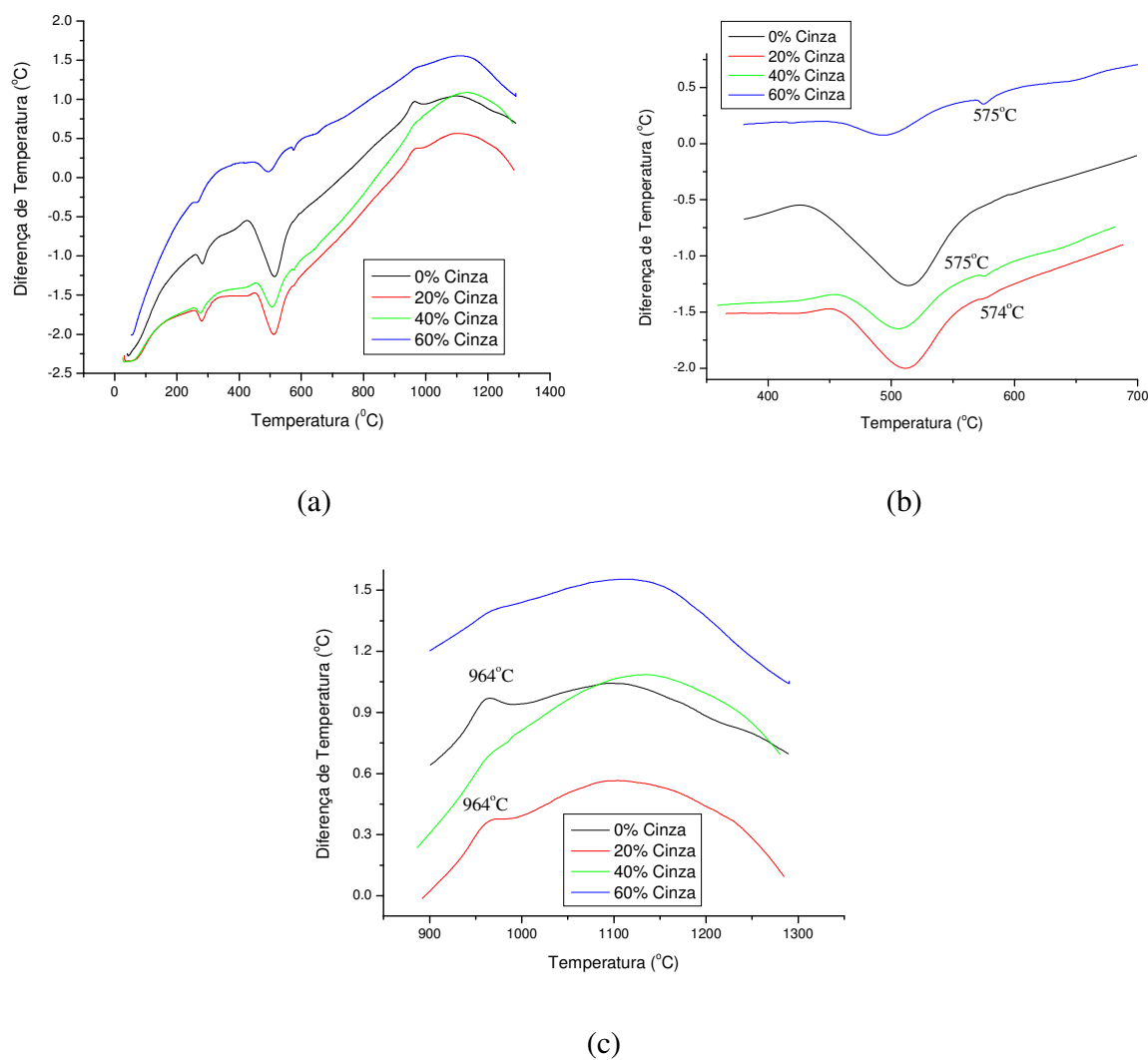


Figura 4.10: (a) Termograma de DTA do Material Argiloso com Cinza incorporada; (b) Termograma de DTA do Material Argiloso com Cinza incorporada para o intervalo de 350°C e 700°C; (c) Termograma de DTA do Material Argiloso com Cinza incorporada para o intervalo de 850°C e 1200°C

Com a adição da cinza, aumenta a concentração de SiO_2 cristalina e diminui a concentração da sílica amorfa (que vem da caulinita), diminuindo a reação com a Al_2O_3 .

Portanto, a formação da mulita é inibida pelo excesso de SiO_2 cristalina, que por sua vez promove a formação de cristobalita. A sílica amorfa começa a desenvolver-se logo após o final da reação de desidroxilação da caulinita, atingindo teores máximos cerca de 950°C . A partir desta temperatura, o teor de sílica amorfa começa a decrescer, atingindo valores mínimos entre 1000°C e 1200°C , após o que se verifica a formação de cristobalita (GOMES, 1988).

4.2.2 Difractometria de Raios X

A **Figura 4.11** mostra uma seqüência de difratogramas do material argiloso, sem resíduo, sinterizada em várias temperaturas (500°C a 1200°C). Nota-se claramente, uma série de transformações na composição mineralógica durante o processo de sinterização. O material argiloso sem tratamento térmico tem como fase majoritária a caulinita, cujos picos de difração desaparecem na amostra queimada a 500°C . A perda das hidroxilas que ligam os tetraedros de silício aos octaedros de alumínio, fazendo estes últimos perder a forma laminar e formando cadeias de AlO_4 , transformam a caulinita em metacaulinita. A metacaulinita pode ser uma metafase com desordem estrutural total (2:1) ou parcialmente ordenada, ou seja, não perde totalmente as hidroxilas que permanecem até pouco antes da primeira reação exotérmica. Abaixo de 500°C , também desaparecem alguns hidróxidos (gibsite e goetita), em geral, presentes neste tipo de material. Até aproximadamente 900°C os grupos OH da illita e montmorilonita são removidos gradualmente, fazendo estas fases desaparecerem nos difratogramas. Acima de 900°C , além do desaparecimento dos picos da mica illita, são observados os picos de difração da mulita e da cristobalita, com conseqüente redução nas intensidades dos picos do quartzo. Segundo **Ozawa and Beltran (2005)**, o dubleto de picos próximo de 26° , indica a formação da mulita com estrutura ortorrômbica. Nesta faixa de temperatura, também, são identificados os picos

correspondentes à hematita, que pode ter sido formada a partir de hidróxidos de ferro, como a goetita, e a partir de ferro liberados durante a quebra das estruturas de alguns argilominerais, como por exemplo, a illita que possui substituição isomórfica de Al por Fe, em sua camada octaedral, conforme mencionado por **Dixon (1996)**.

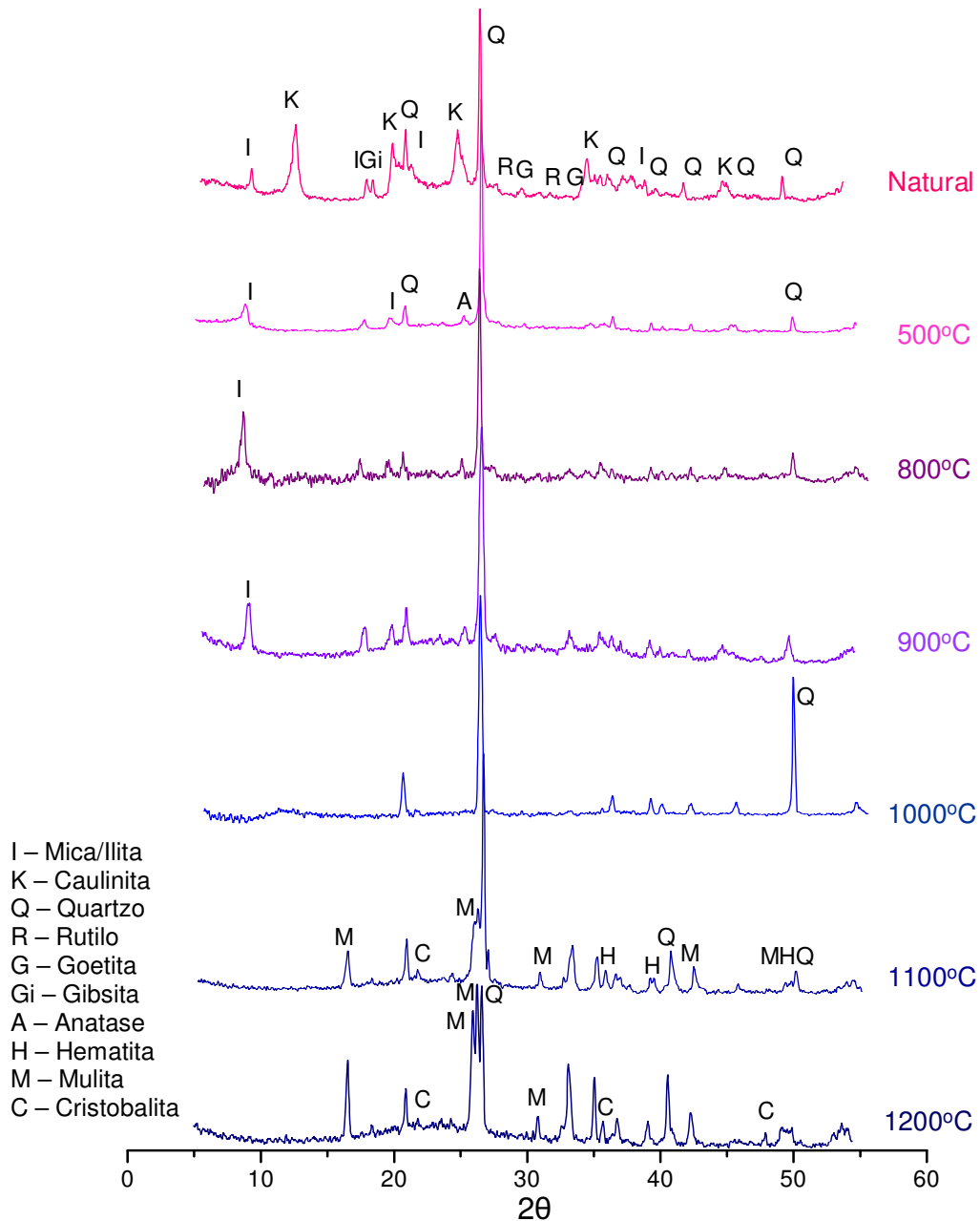


Figura 4.11: Difratoogramas de Raios X do Material Argiloso

As **Figuras 4.12 e 4.13**, mostram uma seqüência de difratograma do material argiloso com 20% e 60% de cinza adicionada, respectivamente. Da mesma forma como observado para o material argiloso puro, a caulinita desaparece no difratograma a 500°C e a illita, acima de 900°C. Os picos de quartzo tornam-se mais evidentes com a incorporação da cinza devido a sua maior concentração no resíduo. Observa-se, também, que a mulita formada nas amostras com 0% e 20% de cinza, apresenta-se com estrutura ortorrômbica, pois há um dubleto em torno de 26°, próximo ao pico mais intenso do quartzo (**OSAWA and BERTRAN, 2005**). Esta mulita é do tipo I ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ou seja, mulita 3:2), que, segundo **Gomes (1988)**, começa a ser identificada a partir de aproximadamente 950°C, continuando a desenvolver-se até 1100°C. Com 60% de cinza, o dubleto, próximo de 26°, não aparece, embora o pico do quartzo diminua de intensidade. Esse resultado mostra que o aumento da concentração de quartzo inibe a formação de mulita, como foi observado nos dados de DTA. Em geral, a adição da cinza prejudica a formação da mulita, observada através da diminuição na intensidade dos seus picos de difração e aumento nos picos do quartzo. Esta diminuição na formação da mulita também foi observada nos termogramas para as mesmas concentrações deste material. Também, com o aumento da concentração de cinza, é observada, em 1100°C e 1200°C, a formação de cristobalita (pico próximo de 22°). De acordo com **Drees et al. (1989)**, em condições naturais, como na argila usada neste trabalho, cristobalita e tridimita, podem existir em uma forma metaestável em temperaturas consideravelmente abaixo ou acima da temperatura de inversão (alta e baixa).

Em 1200°C, nas amostras com cinza, foram identificados as seguintes fases: mulita, quartzo- α e cristobalita. Existem picos indicando a presença de silicatos de cálcio para a amostra com 60% de cinza e silicatos de ferro e mistos de potássio com magnésio na amostra com 20%. Em 1000°C, nas amostras do material argiloso puro e com 20% de cinza, ocorre um desvio na posição, além de um aumento substancial, nas intensidades dos picos de quartzo. Essas alterações

indicam uma transformação com alto grau de ordenação na estrutura do quartzo, cujos picos foram identificados como sendo de quartzo- β (high quartz). Essas transformações estruturais também acontecem em 500°C e 800°C para 60% de cinza.

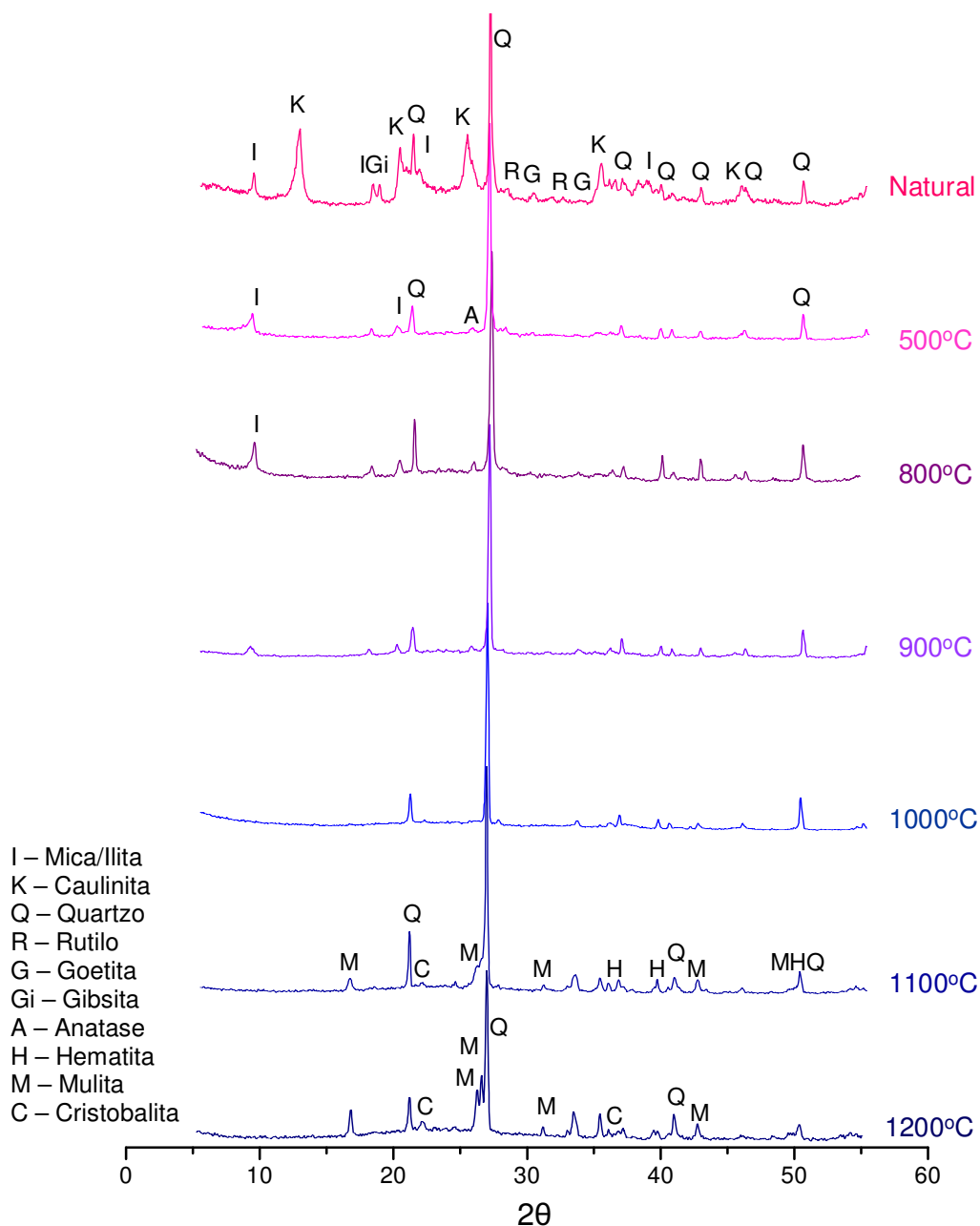


Figura 4.12: Difractogramas de Raios X do Material Argiloso com 20% de Cinza

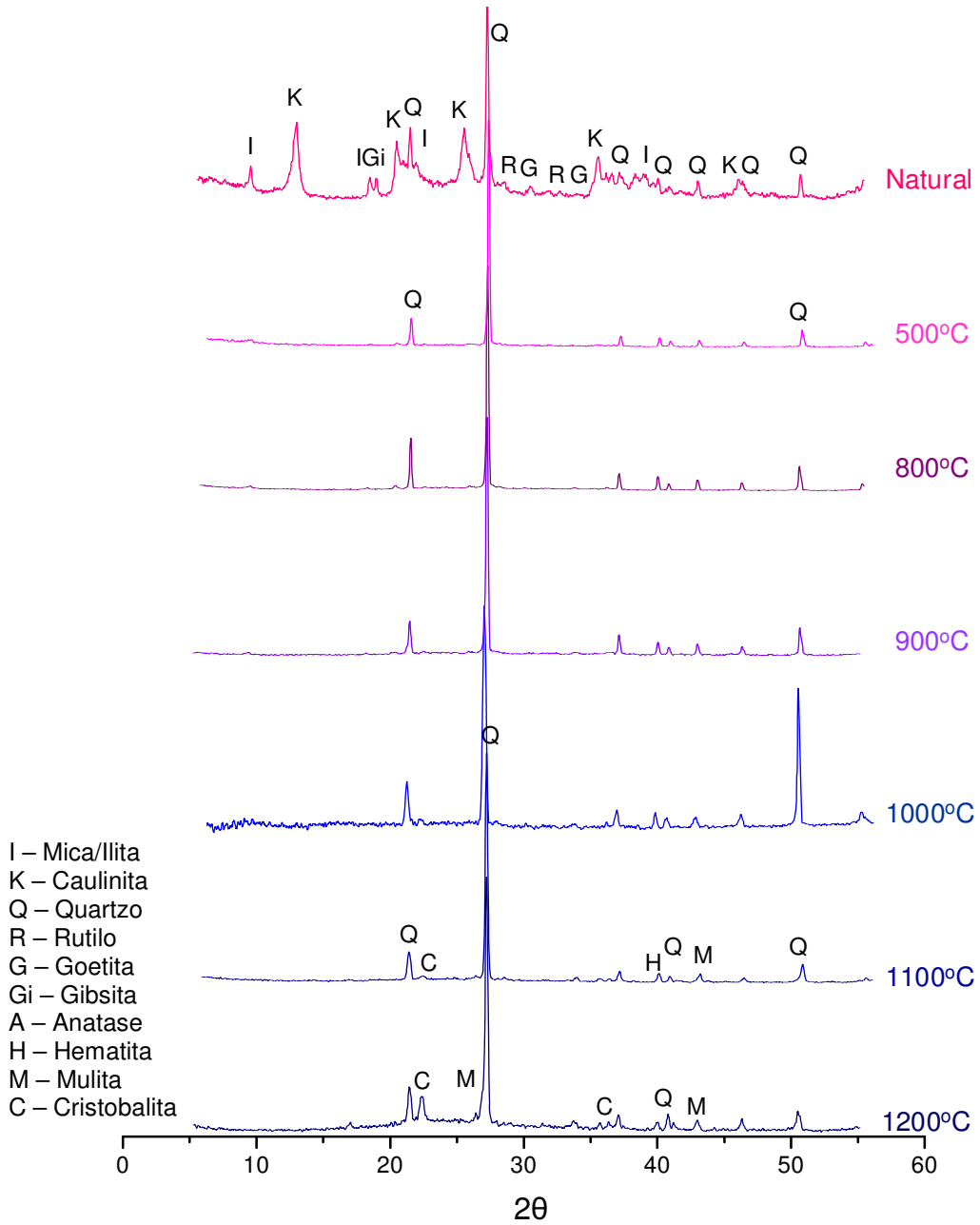


Figura 4.13: Difractogramas de Raios X do Material Argiloso com 60% de Cinza

4.2.3 Ensaios Físicos e Mecânicos

4.2.3.1 Retração Linear de Queima (RLq)

A **Figura 4.14 (a) e (b)** apresenta a retração linear após a queima dos corpos de prova em função da temperatura e do teor de cinza incorporada. Observa-se que a retração linear é sempre menor para as amostras com cinza (material não-plástico) e aumenta sempre com a temperatura, em consequência do processo de sinterização. Em 800°C as amostras com 40% e 60% de cinza sofrem uma pequena expansão. As duas figuras mostram que, na temperatura de 1000°C, ocorre uma mudança no processo de sinterização, ou seja, a RLq aumenta mais significativamente com o aumento da temperatura a partir de 1000°C. Este comportamento da RLq para todas as amostras, acompanha o da argila pura, ou seja, a presença dos argilominerais determina o comportamento durante a sinterização. Em 1100°C e 1200°C, a RLq diminui de forma brusca com 20% de cinza e para 40% e 60% praticamente não varia (**Figura 4.14 (b)**). Entretanto, na **Figura 4.14 (a)**, aparentemente ocorre uma inversão das retas em 1100°C, indicando um pequeno aumento da RLq, com o aumento da concentração de cinza. Nesses casos, os modificadores de rede presentes na cinza podem ter contribuído para o processo de sinterização, ou seja, na formação de fase líquida e diminuição da porosidade.

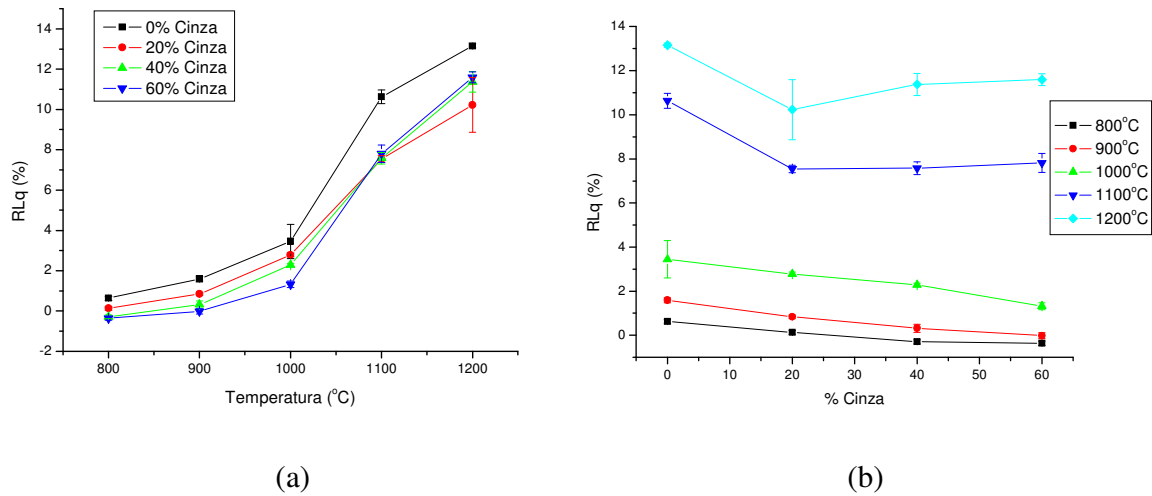


Figura 4.14: (a) Retração linear de queima em função da temperatura para amostras com Cinza; (b) Retração linear de queima em função do teor de Cinza incorporado

A **Figura 4.15** mostra os corpos cerâmicos sinterizados. Nela, é possível acompanhar, além da variação da retração linear, as alterações na coloração, provocada pelo teor de cinza e pela temperatura. O escurecimento das peças em 1100°C e 1200°C pode ser atribuído ao ferro que participou da formação da fase líquida. A cor e a variação maior nas dimensões das peças confirmam a formação da fase líquida.



Figura 4.15: Corpos de prova sinterizados: (a) Material Argiloso; (b) Material Argiloso com 20% de Cinza; (c) Material Argiloso com 40% de Cinza; (d) Material Argiloso com 60% de Cinza

4.2.3.2 Absorção de Água (AA) e Porosidade Aparente (PA)

A absorção de água em função da temperatura e do teor de cinza é mostrada na **Figura 4.16 (a) e (b)**, respectivamente. A absorção de água é uma propriedade importante pois está relacionada com a efetivação do processo de sinterização por fase líquida. Observa-se que a absorção diminui com o aumento da temperatura para quase todas as concentrações, tornando-se mais acentuada nas temperaturas de 1100°C e 1200°C. Isto indica que a formação de fase líquida, com diminuição da porosidade aberta, é maior nessas temperaturas. Esses dados também mostram que, em 1000°C, ocorre uma alteração no processo de sinterização. Nessa temperatura, a absorção de água atinge valores menores que 25%, para todas as concentrações de cinza, considerando-se o erro estatístico. Acima de 1000°C os valores de absorção de água estão abaixo de 15%. Em 1100°C e 1200°C, a concentração de 20% de cinza provoca um aumento na absorção de água que, posteriormente, diminui, quando a concentração de cinza aumenta para 40% e 60%, chegando a valores menores do que aqueles obtidos para a amostra sem cinza (em 1200°C). A absorção de água diminui com a incorporação de cinza para as temperaturas de 800°C e 900°C. Para 1000°C, a AA aumenta somente para 60% de cinza. Nas duas temperaturas maiores, a AA aumenta com 20% e depois diminui com as concentrações maiores de cinza.

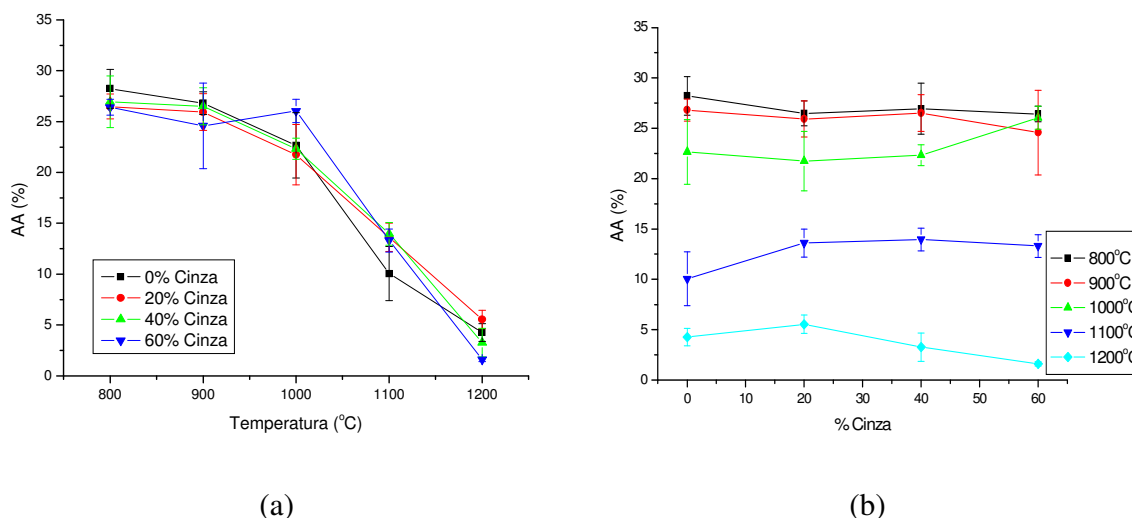


Figura 4.16: (a) Absorção de água em função da temperatura para amostras com Cinza; (b) Absorção de água em função do teor de Cinza incorporado

Os resultados para AA são coerentes com os observados para a porosidade aparente (**Figura 4.17 (a) e (b)**), pois o decréscimo da absorção de água está diretamente relacionado com a diminuição da porosidade aberta. Abaixo de 1000°C, a PA apresenta uma leve queda com a adição de 20% de cinza e depois permanece constante, para 40% e 60% de cinza. Isso acontece porque, nesta faixa de temperatura, ocorre o primeiro estágio de sinterização, ou seja, há formação e crescimento de pescoços, principalmente devido aos constituintes da argila, que contribuirá para fechamento dos poros abertos. A redução da porosidade é atribuída à formação de fase líquida que facilita o processo de difusão durante a sinterização. A partir de 1000°C, a adição de 20% de cinza sempre aumenta pouco a PA, apresentando uma leve queda com o aumento da concentração de cinza. Nessa temperatura, já se iniciou o processo de cristalização de novas fases (por exemplo, a mulita), que pode introduzir defeitos no material cerâmico, aumentando a porosidade e a absorção de água. Durante o processo de resfriamento, são geradas microtrincas que se devem às diferenças na retração destas novas fases e do material cerâmico e

também à inversão da estrutura do quartzo ($\alpha \leftrightarrow \beta$), que ocorre em 573°C. Acima de 1000°C, a porosidade diminui, causada pelo processo de sinterização e formação de maior volume de fases líquidas que preenche poros e microestruturas. Com o aumento da quantidade de cinza adicionada, aumenta a concentração de óxidos fundentes (presentes na cinza) na argila, que proporciona a formação da fase líquida, principalmente em 1200°C.

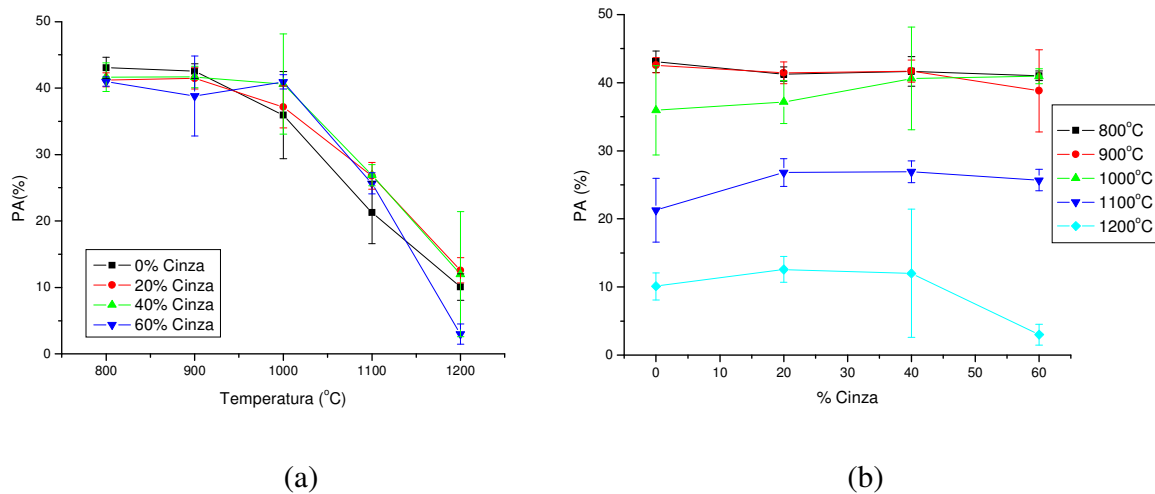


Figura 4.17: (a) Porosidade aparente em função da temperatura para amostras com Cinza; (b) Porosidade aparente em função do teor de Cinza incorporado

Embora a PA e AA diminuam, a presença do alto teor de SiO_2 na cinza prejudica estas e outras propriedades em temperaturas menores. Associada à formação de mulita, a baixa porosidade aberta é um fator favorável no aumento da massa específica aparente e da resistência mecânica do material cerâmico.

4.2.3.3 Massa Específica Aparente (MEA)

A **Figura 4.18 (a) e (b)** mostra o comportamento da massa específica aparente em função da temperatura e da concentração de cinza, respectivamente, dos corpos de prova após a queima. Para temperaturas de sinterização menores de 1000°C, a adição de cinza praticamente não altera a MEA das amostras. Acima desta temperatura, a MEA diminui com o aumento da concentração de cinza. Para as concentrações de 40% e 60% de cinza, a MEA praticamente não varia para todas as temperaturas. Na **Figura 4.18 (a)**, pode-se observar que a partir de 1000°C, ocorre um maior grau de densificação dos corpos de prova.

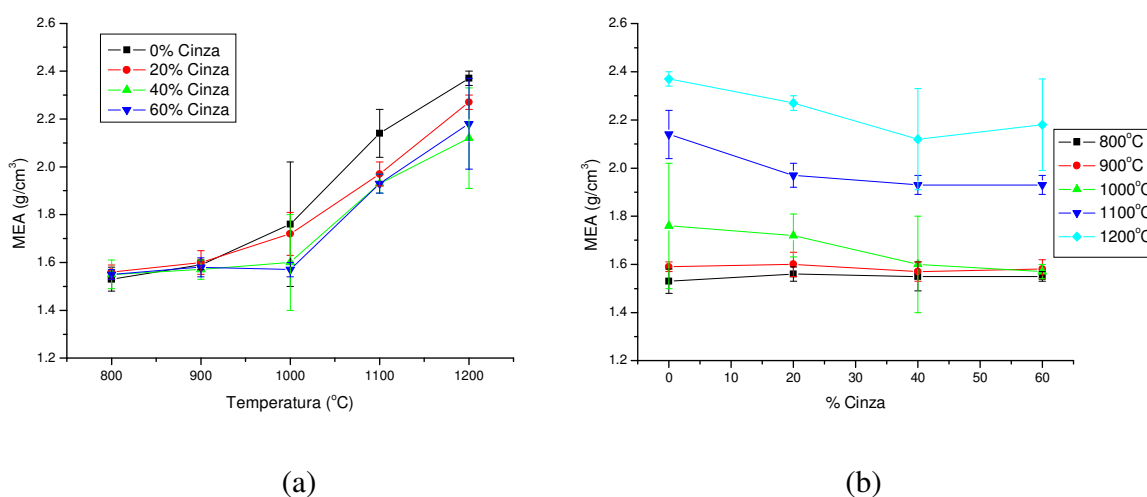


Figura 4.18: (a) Massa específica aparente em função da temperatura para amostras com Cinza;
(b) Massa específica aparente em função do teor de Cinza incorporado

Os resultados de massa específica são coerentes com aqueles de retração linear, absorção de água e porosidade. De maneira geral, observa-se que, em altas temperaturas, ocorre diminuição da porosidade dos corpos cerâmicos, resultando em maiores retração e massa específica, com conseqüente diminuição da absorção de água. Para temperaturas de queima menores do que 1000°C, essas variações ocorrem em menor proporção.

4.2.3.4 Perda de Massa ao Fogo (PF)

Durante todo o processo de queima, os corpos apresentam pequena perda de massa (**Figura 4.19 (a) e (b)**), que aumenta com o incremento da temperatura, embora diminua linearmente com o teor de cinza. Nota-se que a maior perda ocorre para a amostra sem cinza, pois apresenta maior concentração de partículas finas (argilominerais), matéria orgânica e hidróxidos (por exemplo, Fe e Al). Por se tratar de um material calcinado, a cinza não apresenta (ou apresenta poucos) elementos que possam ser eliminados nas temperaturas de sinterização dos corpos cerâmicos. Dessa forma, com a substituição da argila pela cinza, a perda de massa tende a diminuir com o aumento da concentração deste material.

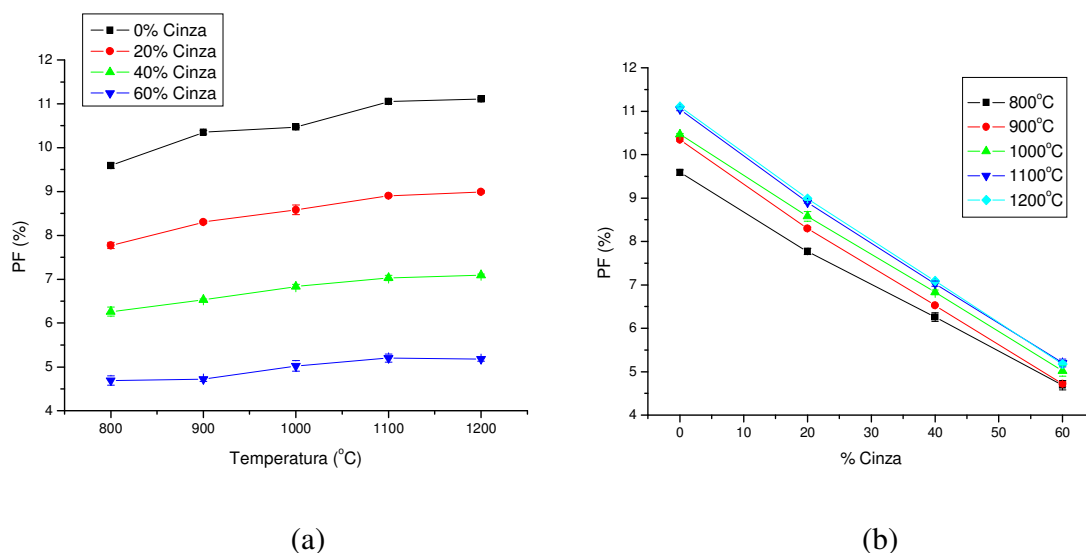


Figura 4.19: (a) Perda de massa ao fogo em função da temperatura para amostras com Cinza; (b) Perda de massa ao fogo em função do teor de Cinza incorporado

4.2.3.5 Módulo de Ruptura à Flexão (MRF)

A resistência mecânica dos corpos de prova em função da temperatura e concentração de cinza é mostrada na **Figura 4.20 (a) e (b)**, respectivamente. A adição de cinza sempre diminui o MRF que, por sua vez, aumenta com a temperatura de sinterização. Observa-se que este

aumento é mais ameno até 1000°C e mais acentuado para temperaturas maiores. Para a adição de 20% de cinza, os corpos queimados à 800°C, apresentam valores de MRF entre 2,0 MPa e 5,5 Mpa. Em 1000°C, para todas as concentrações de cinza, os valores de módulo de ruptura estão dentro deste intervalo. Em 1100°C, os valores obtidos para todas as concentrações são maiores do que 13 Mpa e, em 1200°C, os valores são superiores a 20 Mpa, servindo para produção de placas cerâmicas.

A diminuição do módulo de ruptura à flexão, com o incremento do teor de cinza, pode ser atribuída à presença das partículas de quartzo, que é o principal constituinte mineralógico da cinza. O quartzo não participa da formação de novas fases nas temperaturas de sinterização menores do que 1000°C, entretanto, em 1100°C e 1200°C, é observado nos difratogramas de raios X, os picos correspondentes à formação de cristobalita. As sílicas (quartzo, tridimita e cristobalita) sofrem transições de ordem-desordem estrutural, reversíveis, em várias temperaturas, entre 110°C e 1470°C. Essas transições estão associadas às variações dimensionais que provocam mudanças na densidade e volume ocupados por estas fases. As novas fases podem provocar a formação de poros interparticulares ou introduzir tensões, ao sofrerem essas transições durante o resfriamento das peças. Os poros e tensões podem, por sua vez, produzir microtrincas, que contribuem com a diminuição da tensão de ruptura. A argila pura apresenta maior resistência mecânica, pois apresenta maior concentração de mulita e menor de cristobalita, formadas em temperaturas acima de 1000°C.

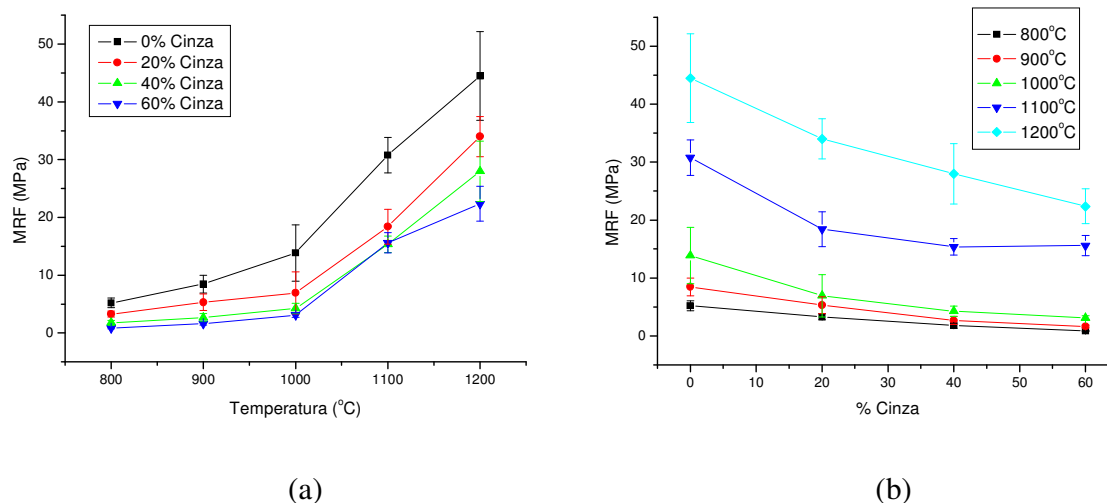


Figura 4.20: (a) Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura para amostras com Cinza; (b) Módulo de ruptura à flexão em função do teor de Cinza incorporado

4.3 Material Argiloso com Rocha

4.3.1 Análise Térmica

As informações fornecidas pelos termogramas da **Figura 4.21 (a)**, permitem compreender as alterações do corpo cerâmico durante o aquecimento e a influência da incorporação da rocha sedimentar. A perda de hidroxila dos argilominerais caulinita e esmectita é pouco diminuída com a incorporação da rocha, como se pode observar na pequena variação do pico endotérmico em torno de 500°C. Além disso, o pico característico da transformação da estrutura do quartzo é menos evidente, com a incorporação de 40% e 60% de rocha **Figura 4.21(b)**, quando comparado com os mesmos percentuais de cinza. Isto se deve ao fato de que a rocha sedimentar apresenta teor de quartzo menor do que aquele encontrado na cinza. A adição da rocha também aumenta a concentração de mica/ilita, seu argilomineral predominante e

argilomineral 2:1. Com isso, pode-se observar na **Figura 4.21(c)**, um pequeno pico endotérmico próximo a 881°C, correspondente à perda de hidroxila da mica, sendo ele percebido com o teor de 40% e tornando-se mais acentuado com o teor de 60% de rocha. Nota-se também, que o pico exotérmico que caracteriza a nucleação da mulita torna-se menos definido com a incorporação da rocha. Este fato é igualmente explicado pelo aumento da concentração de SiO₂ cristalina e diminuição da concentração de caulinita, como ocorre com a cinza incorporada. Entretanto, observa-se que mesmo com 60% de rocha, o pico de cristalização da mulita ainda é visível, ao passo que com a cinza, o pico torna-se imperceptível já com 40% do resíduo. A 1065°C, observa-se um pequeno pico endotérmico para o teor de 20% de rocha (**Figura 4.21(c)**), que caracteriza a formação de fase líquida (fusão da amostra), auxiliada pelos óxidos da rocha sedimentar, não observado, porém, para os teores de 40% e 60%. Segundo **Segadães et al. (2003)**, a formação da primeira fase líquida ocorre de acordo com concentrações de Al/Si e K/Al. Para baixas concentrações de potássio (~1 a 4% em massa) e baixa relação Al/Si, a primeira fase líquida ocorre em temperaturas menores. Com o aumento do teor de potássio, há uma variação na temperatura de formação da fase líquida, que poderá se deslocar para valores maiores.

Considerando, portanto, o teor de potássio da rocha e as informações sugeridas por **Segadães et al. (2003)**, pode-se esclarecer o desaparecimento do pico endotérmico para as outras concentrações de rocha.

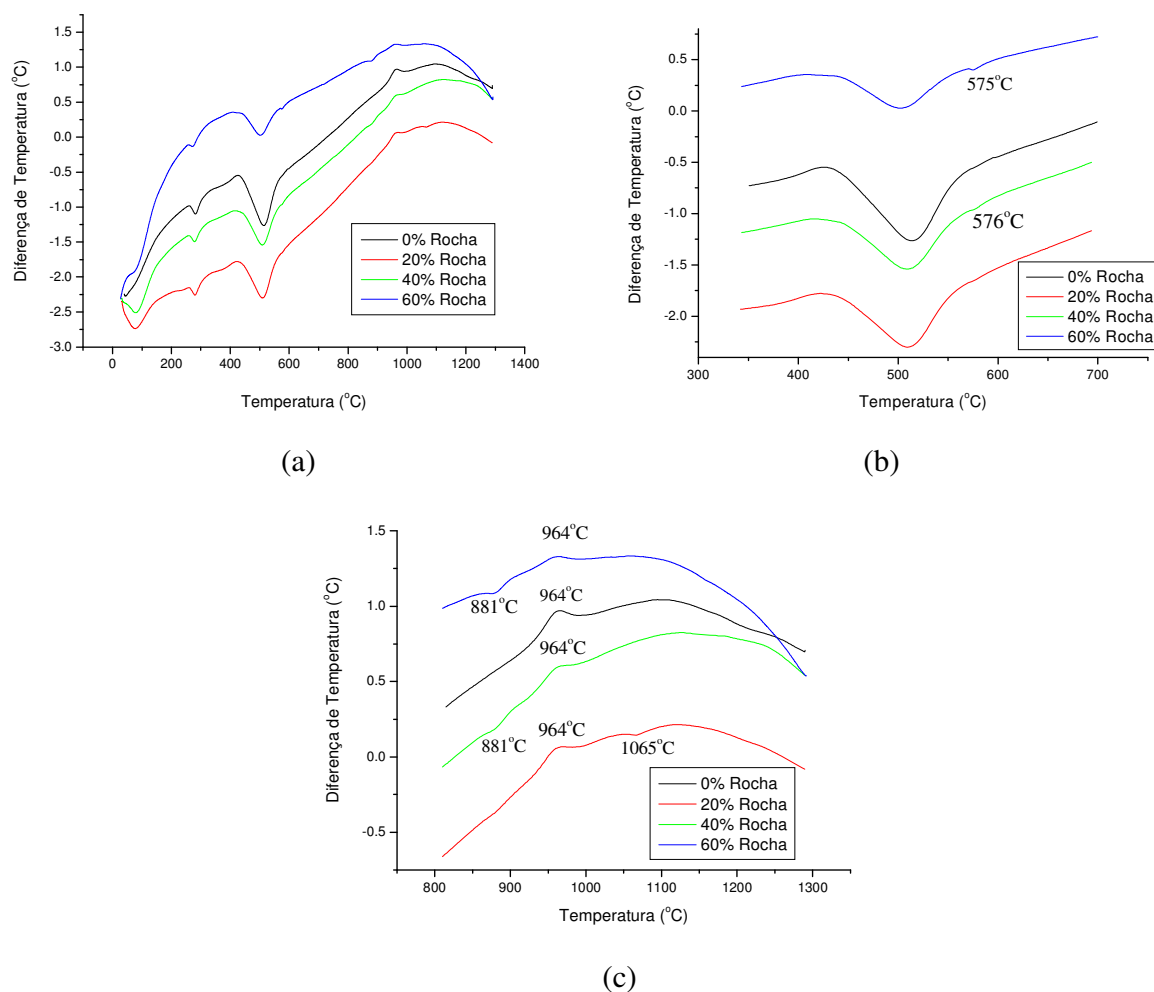


Figura 4.21: (a) Termograma de DTA da amostra de Argila com Rocha Sedimentar incorporada; (b) Termograma de DTA da amostra de Argila com Rocha Sedimentar incorporada para o intervalo de 350°C a 700°C; (c) Termograma de DTA da amostra de Argila com Rocha Sedimentar incorporada para o intervalo de 800°C a 1300°C

4.3.2 Difractometria de Raios X

As **Figuras 4.22 e 4.23** mostram os difratogramas do material argiloso com teores de 20% e 60% de rocha, respectivamente. Os resultados mostram que a transformação da estrutura cristalina da caulinita e da mica ocorre em temperaturas baixas, como na amostra natural

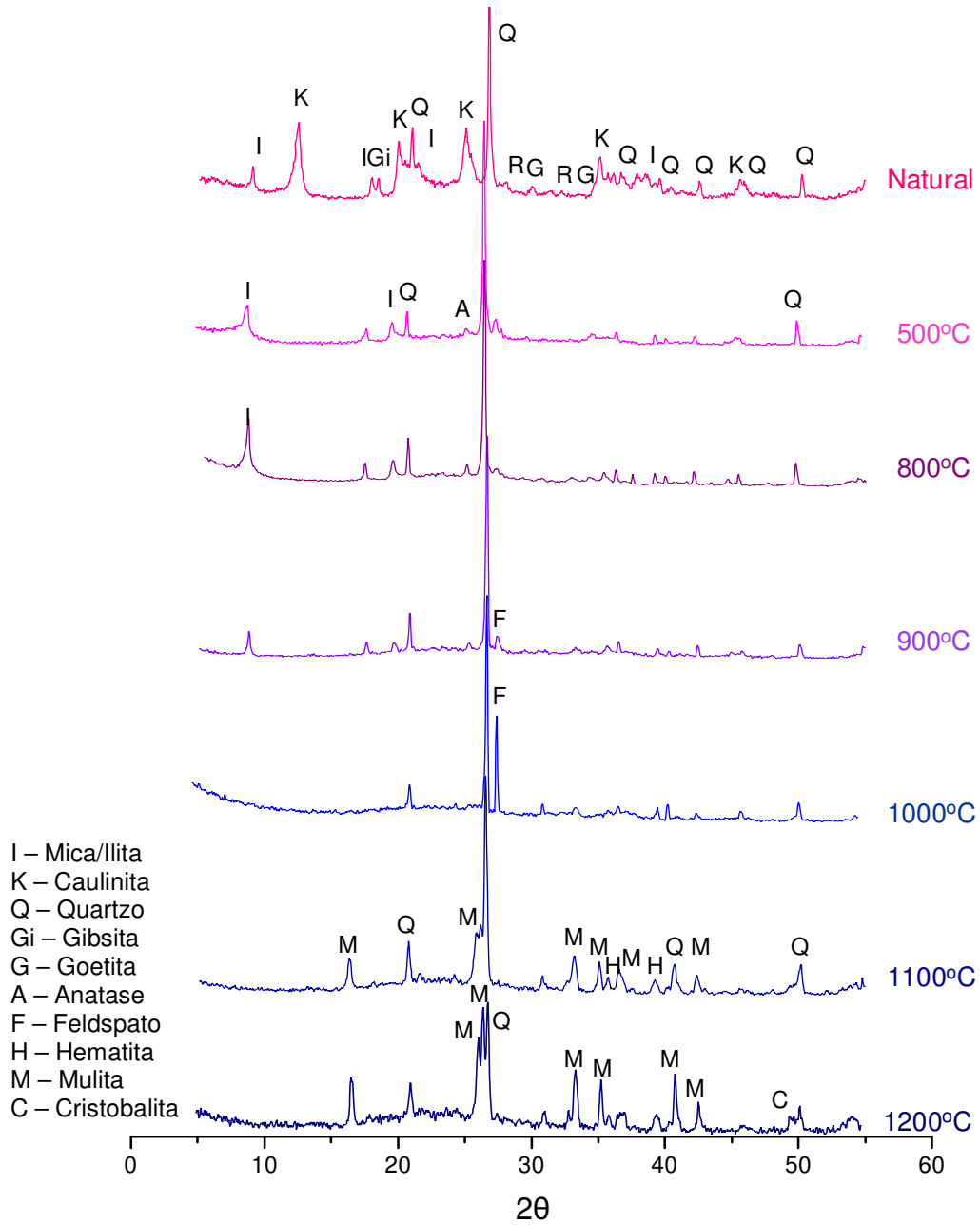
submetida às mesmas temperaturas. Materiais cerâmicos sinterizados, contendo hidromica (ilita), em regra, produz uma combinação de novas fases como espinel $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, quartzo ou cristobalita SiO_2 (SEDMALE et al., 2004).

A incorporação de 20% de rocha sedimentar auxilia num aumento da cristalinidade de feldspato potássico (Ortoclase – KAlSi_3O_8) presente na amostra sinterizada a 1000°C. Isto pode ser explicado pela decomposição da mica e conseqüente liberação de potássio que reage com a alumina amorfa decorrente da decomposição da caulinita para formação deste feldspato. O pico característico desta fase desaparece em temperaturas superiores, pois, além de comportar-se como fundente, o feldspato contribui para formação da mulita. Com o teor de 60% de rocha sedimentar, o pico cristalino do feldspato é menos evidente, pois a sílica e alumina amorfa liberada pela caulinita não é suficiente para reagir com o potássio oriundo na decomposição da mica e formar o feldspato, uma vez que a quantidade de material argiloso caulinítico é bem inferior.

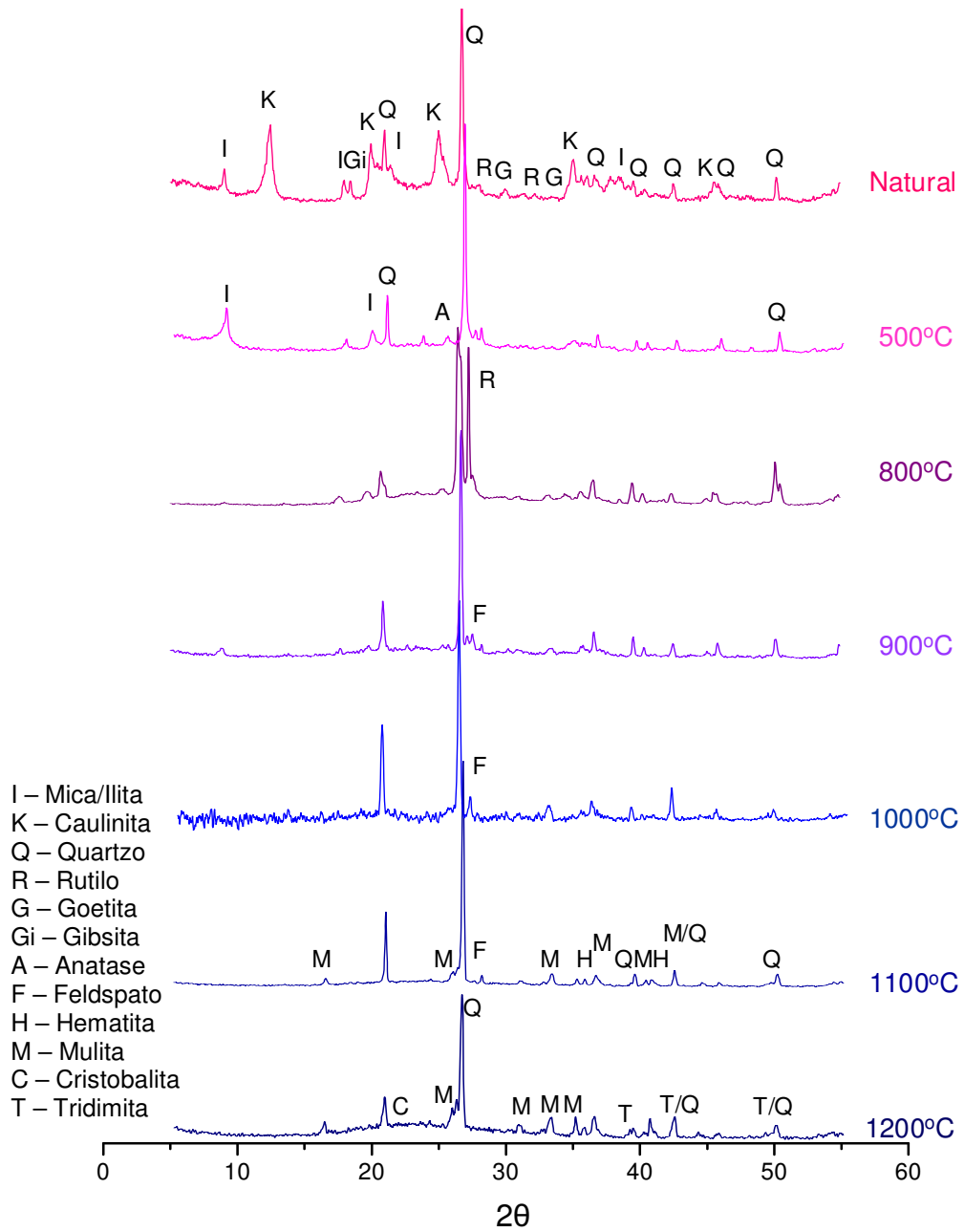
A nucleação da mulita é observada a partir de 1100°C, quando os picos que caracterizam o quartzo começam a diminuir e aparecem os da mulita. Nota-se que o teor de 60% de rocha prejudica a formação da mulita, pois se intensifica o teor de quartzo e diminui o conteúdo de caulinita, que é o principal responsável pela formação da fase estável mulita.

Entretanto, a rocha auxilia na formação de outras fases, como a tridimita, que pode existir a partir de 1200°C, como mostra o diagrama de fases ternário de óxidos de Fe-Si-Al. Com a adição de rocha, ocorre um aumento no teor de quartzo. Quando o quartzo é mantido acima de 870°C por um longo tempo, transforma-se lentamente em tridimita, a qual, por sua vez, muda para cristobalita acima de 1470°C. Essas mudanças requerem um maior rearranjo da estrutura, com algumas ligações sendo quebradas e outras se formando. Neste caso, o processo é relativamente lento e irreversível. Impurezas de átomos, que tendem a distorcer o reticulado

crystalino da sílica, aceleram grandemente a transformação, como o óxido de ferro, cuja concentração é maior na rocha do que na cinza (NORTON, 1973).



Figuras 4.22: Difrátogramas de Raios X do Material Argiloso com 20% de Rocha Sedimentar



Figuras 4.23: Difratoigramas de Raios X do Material Argiloso com 60% de Rocha Sedimentar

4.3.3 Ensaios Físicos e Mecânicos

4.3.3.1 Retração Linear de Queima (RLq)

A **Figura 4.24 (a) e (b)** mostra a retração linear das peças sinterizadas em função da temperatura ou do teor de rocha incorporado. Os resultados mostram que, em geral, os corpos cerâmicos apresentam uma tendência de aumento no parâmetro de retração, com o incremento da temperatura. Observa-se que, em 800°C e 900°C, houve pequena alteração na retração linear das peças, indicando que nesta faixa de temperatura o processo de fechamento dos poros é incipiente. Entretanto, acima de 1000°C, ocorrem modificações significativas nos valores de retração linear. Esta mudança se deve, principalmente, à formação de fase líquida que preenche parcialmente os poros entre as partículas, promovendo, por conseguinte, a retração e densificação dos corpos.

A adição da rocha provoca diminuição na retração linear das peças, devido ao aumento na concentração de quartzo. Para 60% e 80% de rocha adicionada, as peças cerâmicas expandem, em 800°C. A partir de 1000°C, ocorre uma variação consideravelmente maior e uma queda mais acentuada, com a concentração de rocha, na RLq para todas as peças (**Figura 4.24 (b)**).

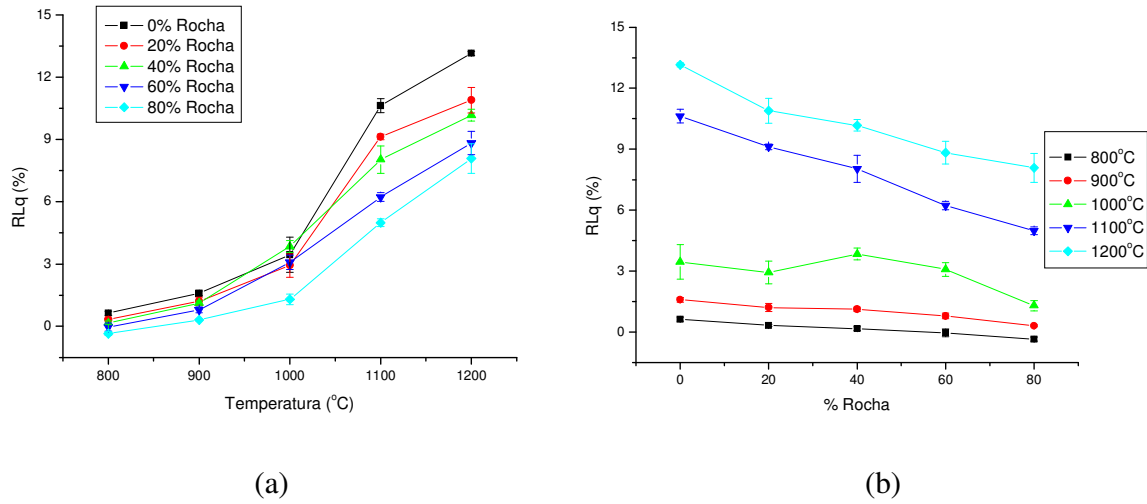


Figura 4.24: (a) Retração linear de queima em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar; (b) Retração linear de queima em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado

A **Figura 4.25** mostra a variação na retração dos corpos cerâmicos sinterizados e a diferença na coloração das peças, com o incremento de rocha e variação da temperatura de sinterização. Nota-se que as amostras apresentam-se mais escuras para as temperaturas de 1100°C e 1200°C, devido a formação de fase líquida com a participação do ferro nestas temperaturas.



Figura 4.25: Corpos de prova sinterizados: (a) Material Argiloso; (b) Material Argiloso com 20% de rocha; (c) Material Argiloso com 40% de rocha; (d) Material Argiloso com 60% de rocha; (e) Material Argiloso com 80% de rocha

4.3.3.2 Absorção de Água (AA)

A **Figura 4.26 (a) e (b)**, mostra a absorção de água em função da temperatura de sinterização e do teor de rocha incorporada, respectivamente. Como esperado, a absorção de água diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso (**Figura 4.26 (b)**) a AA também diminui com a concentração de rocha adicionada, na faixa de temperatura de 800 a 1000°C. Embora, a AA apresente uma tendência de crescimento com a concentração de rocha, entre 1100 e 1200°C, considerando o desvio padrão nas medidas, ela permanece praticamente constante. Na **Figura 4.26 (a)** observa-se que nas duas temperaturas maiores a AA é praticamente igual para todas as amostras, inclusive para a argila pura. A presença dos óxidos fundentes na rocha auxilia na formação da fase líquida, enquanto o quartzo adicionado diminui a retração das peças (**Figura 4.25**) e a AA. Entretanto, durante o resfriamento da amostra, os silicatos (quartzo, tridimita e cristobalita) sofrem transição de fase em temperaturas abaixo de 600°C, podendo produzir trincas e poros fechados na fase vítrea depositada ao redor dos grãos maiores de quartzo. Este efeito é maior, quanto maior for a concentração de rocha (que apresenta grãos de quartzo maiores do que na cinza), principalmente nas temperaturas de 1000 e 1100°C. Em 1200°C este efeito é minimizado pela menor concentração de quartzo (DRX), pela fase líquida mais abundante e menos viscosa, que atua num maior volume da amostra. Como resultado, ocorrem alterações nas outras propriedades do material cerâmico (AA, PA e MEA).

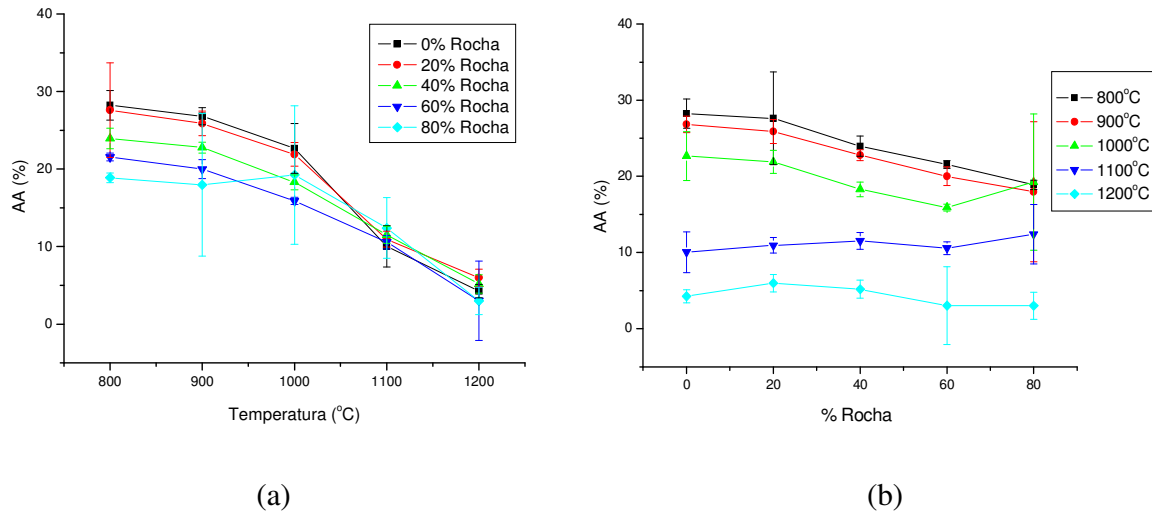


Figura 4.26: (a) Absorção de água em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar; (b) Absorção de água em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado

4.3.3.3 Massa Específica Aparente (MEA) e Porosidade Aparente (PA)

Os valores de massa específica aparente e porosidade aparente (**Figuras 4.27 (a) e (b) e 4.28 (a) e (b)**) seguem o mesmo comportamento observado para absorção de água. A massa específica aparente e a porosidade sofrem pequenas alterações até 1000°C e se tornam mais intensas a partir desta temperatura. Em 800°C e 900°C, a MEA dos corpos de prova aumenta com a adição de rocha e a PA, conseqüentemente, diminui. Este comportamento é diferente nas temperaturas maiores (1100°C e 1200°C), na qual a densidade das peças é diminuída e a porosidade assume valores próximos para todas as concentrações, considerando o erro estatístico. A densificação é determinada pelas mudanças na microestrutura apresentada pelos corpos durante a queima, que envolve, principalmente, a formação de fases líquidas e outras fases cristalinas. Nas temperaturas maiores, ocorre completa sinterização das peças, além de majorar as novas fases cristalinas. Como mencionado anteriormente, as microtrincas, durante o resfriamento,

devido à transição das fases da sílica, influenciam o comportamento da amostra para temperaturas maiores que 1000°C.

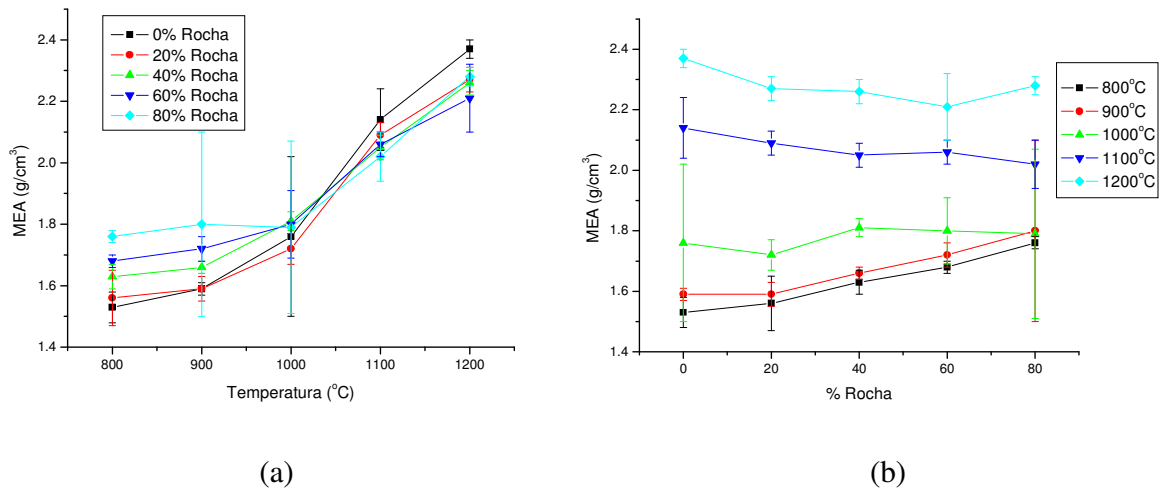


Figura 4.27: (a) Massa específica aparente em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar; (b) Massa específica aparente em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado

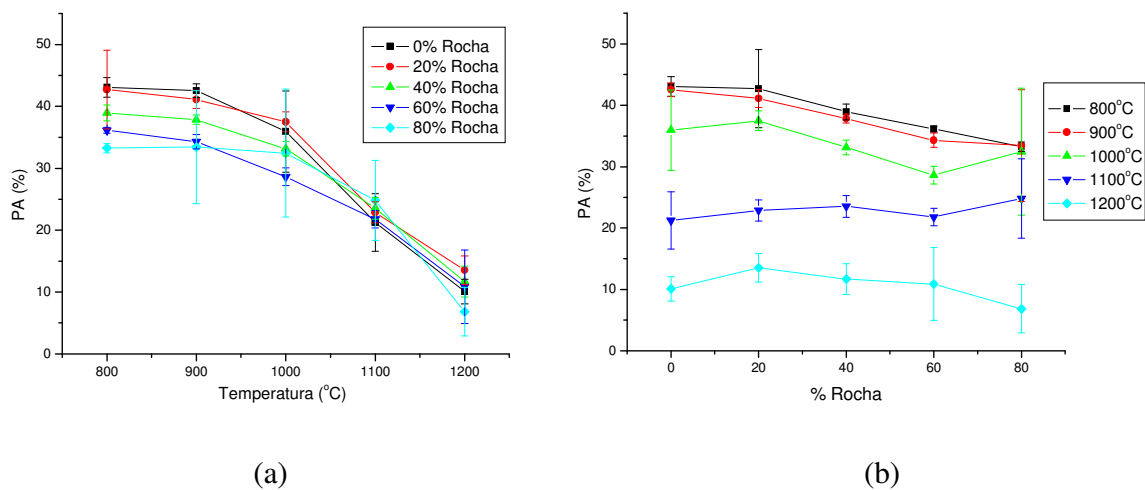


Figura 4.28: (a) Porosidade aparente em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar; (b) Porosidade aparente em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado

4.3.3.4 Perda de Massa ao Fogo (PF)

A **Figura 4.29 (a) e (b)** mostra a perda de massa em função da temperatura e do percentual de rocha incorporado, respectivamente. Nota-se que as perdas de massa sofrem suave aumento com a temperatura, mas diminuem linearmente com o acréscimo de rocha. Como a rocha tem maior concentração de areia do que o material argiloso, a quantidade de quartzo é aumentada de forma significativa, resultando numa menor perda de massa das amostras. Portanto, quanto maior o volume de rocha incorporado, menor será a perda de massa da amostra. Até aproximadamente 1000°C, ocorre a maior perda de massa da amostra e, a partir desta temperatura, ela torna-se menos significativa com fechamento dos poros.

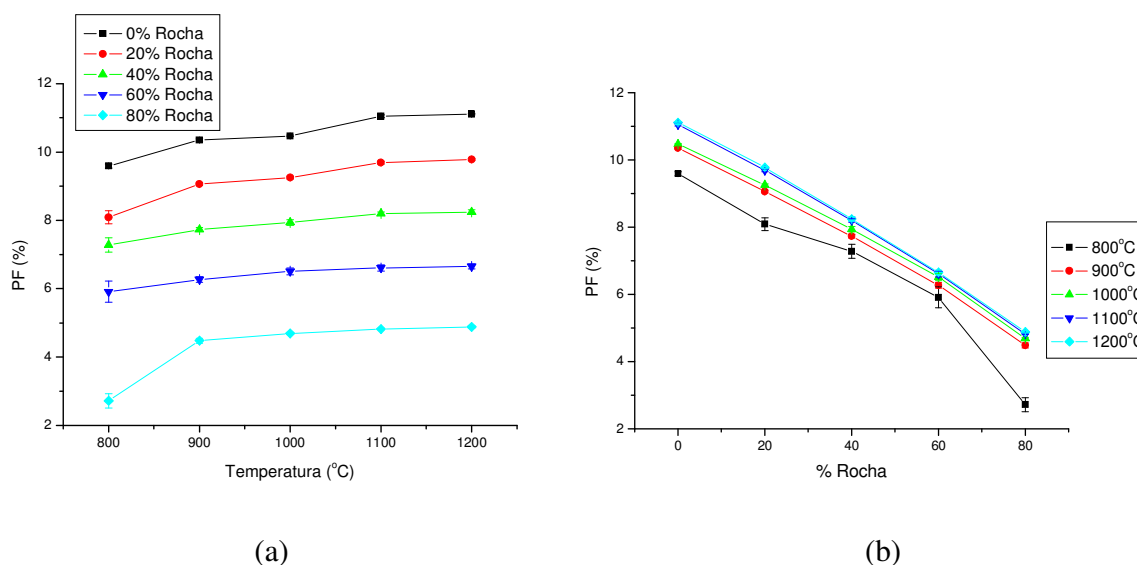


Figura 4.29: (a) Perda de massa ao fogo em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar; (b) Perda de massa ao fogo em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado

4.3.3.5 Módulo de Ruptura à Flexão (MRF)

A tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos, em função da temperatura de queima e da concentração de rocha adicionada, é mostrada na **Figura 4.30 (a) e (b)**. Verifica-se que a variação do MRF apresenta um maior aumento com a temperatura acima de 1000°C. Isso se deve à estrutura mais densa adquirida nestas temperaturas, com a diminuição da porosidade. Assim, os dados de resistência mecânica concordam com os demais dados apresentados, ou seja, mostram que a temperatura de 1000°C define um ponto de mudança no processo de sinterização. Observa-se também que a adição da rocha sedimentar provoca uma tendência à queda nos valores de tensão à ruptura. A razão para isto está relacionada às partículas de quartzo da rocha, que foram adicionadas à amostra. O quartzo atua como sítios de iniciação de fratura, pois não participam do processo de sinterização dos corpos nas temperaturas menores. Entretanto, acima de 1000°C é observada a diminuição na intensidade dos picos difratados do quartzo com o aparecimento dos picos correspondentes à tridimita e mulita. Os resultados mostram que, para qualquer percentual de rocha, o MRF é maior que 2,0 Mpa mesmo para 800°C. Com o aumento da temperatura, o MRF cresce até valores da ordem de 30 Mpa (20% de rocha à 1200°C). Para a incorporação de 80% de rocha, quando sinterizada a 1200°C, este valor é da ordem de 18 Mpa.

A grande queda no módulo de ruptura à flexão (**Figura 4.30 (b)**) mostra que as microtrincas são equivalentes à porosidade fechada, ou seja, diminui bastante o MRF, mas não aumenta da mesma forma a AA.

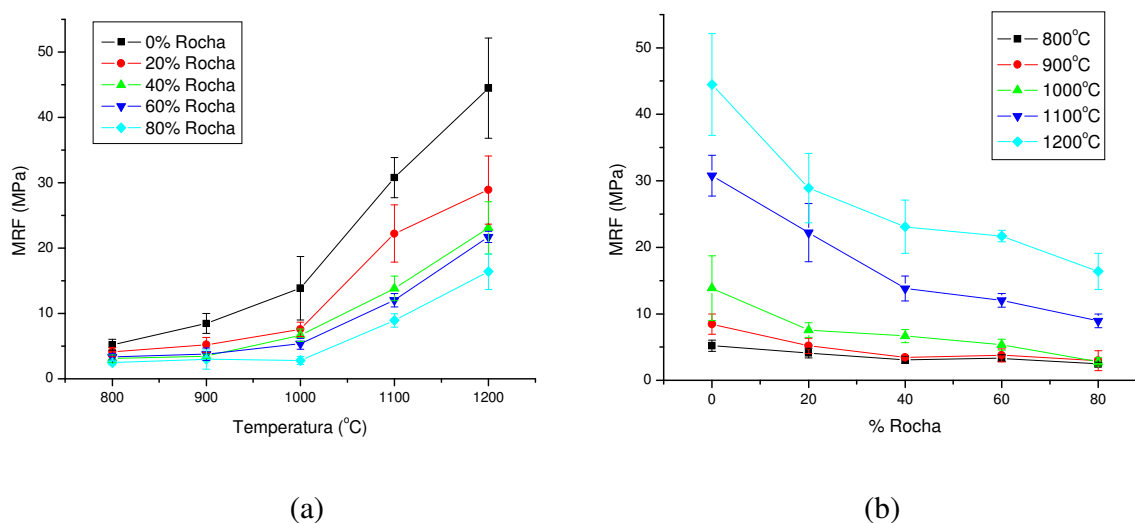


Figura 4.30: (a) Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura para amostras com Rocha Sedimentar; (b) Perda de massa ao fogo em função do teor de Rocha Sedimentar incorporado

4.4 Material Argiloso – Cinza – Rocha: Comparações

De maneira geral, os ensaios físicos e mecânicos mostraram que até 900°C, o comportamento de cada propriedade é pouco afetado, pois ocorrem os processos de desidroxilação e formação da metacaulinita, com a liberação das fases que irão participar da formação de novas fases, como por exemplo, da mulita. De 900°C a 1000°C ocorre total desestruturação da mica, iniciam a formação da fase líquida e o rearranjo dos cristais para nucleação da mulita. De 1000°C a 1200°C, todas as propriedades apresentam variações bem acentuadas, pois o processo de sinterização é mais intenso, diminuindo a porosidade e aumentando a cristalinidade das fases formadas nestas temperaturas.

A adição da rocha sedimentar interfere menos na formação da mulita do que a cinza. Isto ocorre porque a rocha sedimentar apresenta uma concentração maior de alumina e menor de areia, comparada com a cinza. Além disso, a mica presente na rocha libera mais sílica, alumina e

potássio que atua como fundente. Por outro lado, a rocha apresenta grãos de quartzo maiores que os da cinza, influenciando os resultados de resistência mecânica, pois grãos maiores formam poros interparticulares maiores, após a inversão do quartzo. Os grãos finos de quartzo da cinza produzem menor porosidade, apresentando valores de tensão de ruptura ligeiramente maiores, comparados com os da rocha.

As reações no sistema aluminossilicato, como as que ocorrem no presente trabalho, são muito lentas e algumas fases (por exemplo, quartzo) podem não dissolver até o limite de saturação da fase líquida inicial. Durante o processo de resfriamento, as possíveis transições de fases e a diferente dilatação térmica das fases cristalinas dentro da fase vítrea podem produzir tensões e microtrincas, diminuindo a resistência mecânica do material. Pode ocorrer também, durante o resfriamento lento do material cerâmico, a cristalização de algumas fases amorfas e/ou vítreas. Estas reações podem resultar numa resistência mecânica menor e maior absorção de água, conforme observado nos dados, quando se incorpora a cinza e a rocha.

A adição de rocha diminui a AA e PA das peças cerâmicas até 1000°C. Acima desta temperatura, os valores são iguais para todas as peças (com e sem rocha). Entretanto, a incorporação de cinza praticamente não altera a AA e a PA, para todas as temperaturas e concentrações.

Com a adição da rocha, a MEA apresenta comportamento compatível aos da PA. Por outro lado, a adição de cinza apresenta comportamento incompatível a partir de 1000°C, onde ocorre uma diminuição da MEA das peças cerâmicas. Como nesta faixa de temperatura as amostras (com e sem cinza) são praticamente iguais, essa variação da MEA pode estar associada à densidade e ao volume de novas fases formadas, que modificam o volume total das peças cerâmicas.

Embora o MRF seja sempre menor (com a adição de cinza ou rocha), a partir de 1000°C, as peças com cinza apresentam valores maiores do que os observados para as peças com rocha.

Embora a concentração de agentes modificadores de rede sejam maiores na cinza e na rocha, em relação ao material argiloso, os resultados obtidos ficaram aquém do esperado.

5. CONCLUSÕES

As incorporações dos dois aditivos inibem a formação da mulita durante a sinterização do material argiloso. A interferência da cinza é maior do que a da rocha.

Embora as composições químicas dos aditivos sejam diferentes, as fases formadas durante a sinterização, são praticamente as mesmas, porém, com concentrações distintas. Esse resultado mostra que o material argiloso é quem determina as fases que são formadas.

A cinza de bagaço de cana e a rocha sedimentar comportam-se como material não plástico diminuindo a retração linear das peças cerâmicas, durante a secagem e queima. Portanto esses aditivos podem ser usados em substituição à areia fina.

A temperatura de 1000°C é um alvo de alterações no processo de sinterização. Abaixo desta temperatura, as propriedades do material cerâmico são pouco afetadas para as diferentes concentrações de cinza e rocha. Para temperaturas acima de 1000°C, esses aditivos participam da formação da fase líquida e de novas fases.

Os resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos mostram que os aditivos não alteram ou melhoram a PA, a AA e a MEA das peças cerâmicas para algumas faixas de temperatura. Entretanto, o MRF sempre diminui com os aditivos devido às transformações microestruturais.

A incorporação de resíduos sólidos como aditivos (cinza de bagaço de cana) em materiais cerâmicos, pode ser feita, desde que estes materiais estejam adequados às normas brasileiras. Dessa forma, há uma contribuição para o beneficiamento do impacto ambiental, implicando em menor acumulação de resíduos, menor remoção de recursos naturais (argila) e conseqüente redução de custo industrial.

Um estudo mais detalhado sobre as fases formadas e a microestrutura do material ajudaria a compreender os mecanismos de reações e a identificação das fases, que podem ser metaestáveis, formadas durante o processo de sinterização do material estudado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P. F. et al. **Um Método Simples de caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X.** Cerâmica 48, p. 34-37, 2002.

ALBUQUERQUE, F. R. et al. **Thermal Transformations of Tile Clay Before and After Kaolin Addition.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75, p. 677-685, 2004

ALMEIDA, J. J. et al. **Caracterização dos Materiais Utilizados na Produção de Tijolos e Telhas da região de Panorama – SP.** IN: VI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, Campus de Guaratinguetá, SP, 28/11 – 03/12, 1994.

Anuário Brasileiro de Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, São Paulo – SP, maio, 2002.

Anuário Brasileiro de Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, São Paulo – SP, junho, 2004.

Anuário Brasileiro de Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, São Paulo – SP, junho, 2005.

Anuário Brasileiro de Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, São Paulo – SP, maio, 2006.

BORLINI, M. C. et al. **Influência da Granulometria da Cinza de Bagaço de Cana nas Propriedades de uma Argila Caulínica.** In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2005, São Pedro. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, 2005.

BORLINI, M. C. et al. **Influência da Temperatura de Sinterização nas Propriedades Física, Mecânicas, e Microestruturais de Cerâmica Vermelha Incorporada com Cinza de Bagaço de Cana de Açúcar.** Revista Matéria, Vol. 11, Nº 4, p 435-443, 2006.

CALDAS e Silva, A. et al. **Tecnologias Alternativas para Habitação.** In: II Congresso Internacional de Tecnologia e Gestão da Qualidade na Construção Civil, 2000, Recife. II Congresso Internacional de Tecnologia e Gestão da Qualidade na Construção Civil, Recife, PE, 2000.

CALLISTER, W.D.J., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5ª edição, Rio de Janeiro, 2000.

CHAKRAVORTY, A. K., Dilip K. G. **Kaolinite-Mulite Reaction Series: The Development and Significance of a Binary Aluminosilicate Phase.** Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74 [6], p. 1401-1406, 1991.

CHAUDHURI, S. P., P. Sarkar. **Constitution of Porcelain Before and After Heat-Treatment. I: Mineralogical Composition.** Journal of the European Society, Vol. 15, p. 1031-1035, 1995.

CHEN, Yung-Feng; Moo-Chin Wang; Min-Hsiung Hon. **Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, p. 2389-2397, 2004.

CHIANG, Y., D. P. Birnie III, W. D. Kingery, **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering.** MIT series in materials science and engineering, John Wiley & Sons, USA, 1997.

DIXON, J. B. and WHITE, G. N. **Soil Mineralogy Laboratory Manual.** Soil & Sciences Department, Texas A & M University, College Station – Texas, USA 1996.

DIXON, J. B. and SCHULZE, D. G., editors. AL-AMOODI, L.K., managing editor. **Soil Mineralogy with Environmental Applications.** Soil Science Society of America Books Series, number 7, SSSA, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2002.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo: Manual de Métodos de Análise de Solos,** Rio de Janeiro, RJ, 1979.

FERRARI, C. R. et al. **Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico.** Cerâmica Industrial, 5 (2), p. 53-58, Março/Abril, 2000.

GEROTTO, M. V. et al. **Utilização de Caulim e Meta-Caulim em Substituição à Microssílica em Concretos Refratários Aluminosos Auto-Escoantes.** Cerâmica 46 (300), p. 200-209, 2000.

GOMES, Celso Figueiredo. **Argilas: O que são e para que servem.** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

HERNÁNDEZ, J. F. Martirena et al. **Use of Wastes of the Sugar Industry as Pozzolana in Lime-Pozzolana Binders: Study of the Reaction.** Cement and Concrete Research, Vol. 20, N° 11, p. 1525-1536, 1998.

JUNIOR, M. Cabral et al. **Recursos Minerais do Fanerozóico do Estado de São Paulo.** Geociência, Vol. 20, 2001.

MARTISIUS, Tomas, R. Giraitis. **Influence of Cooper Oxide on Mullite Formation from Kaolinite.** Journal Materials Chemistry, Vol. 13, p. 121-124, 2003.

MELLO, R. Monteiro, T. S. Santos, D. C. Silva, E. P. Rodrigues. **Utilização do Resíduo Proveniente do Acabamento de Mármore e Granitos como Matéria-Prima em Massa Cerâmica.** In: 48° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, Curitiba. Anais do 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2004.

MENEZES, R. R. et al. **Análise da Expansão por Umidade e Absorção de Água de Pisos Cerâmicos Comerciais em Relação à Composição Química e à Quantidade Estimada de Fase Vítrea.** Cerâmica, 49, p. 72-81, 2003.

MONIZ, Antônio C., CARVALHO, Adilson. **Seqüência de Evolução de Solos Derivados do Arenito Bauru e de Rochas Básicas da Região Noroeste do Estado de São Paulo,** Bragantia – Revista Científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo, Vol. 32, Nº 17, p. 309-335, Campinas, novembro, 1973.

MOORE, D. M.; R. C. Reynolds Jr., **X-Ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals.** 2nd. Edition, Oxford University Press, New York, 378p., 1997.

MOTTA, J. F. M.; Tanno, M. C. Jr.; Revista Brasileira de Geociências, 23 (2), p. 158-173, 1993.

NORTON, Frederick Harwood, **Introdução à Tecnologia Cerâmica,** Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.

OSAWA, C. C. **Efeito do pH e da uréia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e alumina.** 2004. 116f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, SP, 2004.

OSAWA, C. C. and C. A. Beltran. **Mullite Formation from Mixtures of Alumina and Silica Sols: Mechanism and pH Effect.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, Nº 2, p. 251-258, 2005.

PAULA, G. R.; E. Quinteiro; A. O. Boschi. **Efeito do Teor de Umidade e da Pressão de Prensagem sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos.** Cerâmica Industrial, 2, p.28-31, Maio/Agosto, 1997.

PINATTI, D. G., R. A. Conte, M. C. Borlini, B. C. Santos, I. Oliveira, C. M. F. Vieira, S. N. Monteiro. **Incorporation of the Ash from Cellulignin into Vitrified Ceramic Tiles.** Journal of the European Ceramic Society, 26, p. 305-310, 2006.

PRACIDELLI, S.; F. G. Melchiades. **Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha.** Cerâmica Industrial, Vol. 2, p.31-35, Janeiro/Abril,1997.

RAWLINGS, R. D.; J. P. Wu; A. R. Boccaccini. **Glass-ceramics: Their Production from wastes – A Review.** J Mater SCI, Vol. 41, p. 733-761, 2006.

ROMERO, M, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón. **Kinetic of Mullite Formation from a Porcelain Stoneware Body for Tiles Production.** Journal of European Ceramic Society, Vol. 26, p. 1647-1652, 2006.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. **Seleção de Matérias-primas no Desenvolvimento de Formulações de Massas Cerâmicas.** Cerâmica, 48 (306), 2002.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. **Influência da Composição das Matérias-primas no Processo de Gresificação de Revestimentos Cerâmicos.** Cerâmica, 48 (307), p. 137-145, 2002

SANTOS, H. S., P. Kiyohara, A. C. V. Coelho, P. S. Santos. **Estudo por Microscopia Eletrônica das Transformações Durante a Queima de Argilas Altamente Aluminosas Brasileiras**. *Cerâmica*, 52, p. 125-137, 2006.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Editora Edgard Blücher Ltda., 2ª Edição, Vol. 1, São Paulo, 1989.

SEDMALE, G. P., I. É. Shperberga, U. Ya. Sedmalis. **Formation of Mullite Base don Hydromica Clay – Aluminum Oxide Composition**. *Glass and Ceramics*, Vol. 61, Nº 1 – 2, p. 48-51, 2004.

SEGADÃES, A. M.; M. A. Carvalho; H. C. Ferreira. **Using Phase Diagrams to Deal With Moisture Expansion**. *Ceramics International*, Vol. 29, p. 947-954, 2003.

SOUZA G. P. et al. **Mineralogical Analysis of Brazilian Ceramic Sedimentary Clays Used in Red Ceramic**. *Cerâmica*, 51, p. 381-386, 2005

SOUZA A. E. et al. **Avaliação do Aproveitamento de Cinza de Bagaço de Cana como Componente de Massa Cerâmica para Produção de Telhas**. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2006, Blumenau. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.

TEIXEIRA, S. R.; S. A. de Souza; C. A. I. Moura. **Mineralogical Characterization of Clays Used in the Structural Ceramic Industry in West of S. Paulo State, Brazil**. *Cerâmica*, 47 (304), p. 204-207, 2001.

TEIXEIRA, S. R. et al. **Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic**. *Journal of the American Ceramic Society*, submetido para publicação em 2007.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Editora Edgard Blücher Ltda., 1973.

VIEIRA, C. M. F.; L. A. Peçanha; S. N. Monteiro. **Efeito da Incorporação de Resíduo de Serragem de Granito em Massa Cerâmica Vermelha**. *Vértices*, Ano 5, Nº 3, Setembro/Dezembro, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; S. N. Monteiro. **Influência da Temperatura de Queima na Microestrutura de Argilas de Campos dos Goytacazes – RJ**. *Cerâmica*, 49, p. 6-10, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; H. F. Sales; S. N. Monteiro. **Efeito da Adição de Argila Fundente Ilítica em Cerâmica Vermelha de Argilas Cauliníticas**. *Cerâmica*, 50, p. 239-246, 2004.

YAMUNA, Ammini, Sankaranarayana Devanarayanan, Malathi Lalithambika. **Phase-Pure Mullite from Kaolinite**. *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 85, Nº 6, p.1409-1413, 2002.