

Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
CERÂMICOS COM ADIÇÃO DE CINZAS PESADAS DE CARVÃO  
MINERAL**

**Cláudia Terezinha Kniess**

Florianópolis, setembro de 2005.

**Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos com Adição de  
Cinzas Pesadas de Carvão Mineral.**

**CLÁUDIA TEREZINHA KNISS**

TESE SUBMETIDA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, COMO PARTE  
DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO MATERIAIS  
PARTICULADOS.

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kunhen  
Orientador - EQA/UFSC

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Co-orientador - EQA/UFSC

Prof. Dr. Alexandre Lago  
Coordenador do Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof<sup>a</sup>. Dr. Ingeborg Kuhn  
PGMAT /UFSC

Prof. Dr. João Cardoso de Lima  
FSC/UFSC

Prof. Dr. José Carlos Bressiani  
IPEN (SP)

Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores  
UFRGS (RS)

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel  
PGMAT /UFSC

Florianópolis, setembro de 2005.

Parte do trabalho experimental foi desenvolvido no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro (UA), Aveiro - Portugal, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Maria Bastos Costa Segadães, durante o período de 12 meses, através do programa de doutorado sanduíche da CAPES, projeto número: 1380/01-0.

*“É melhor tentar e falhar que me preocupar em ver a vida passar.  
É melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o fim.  
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver.....”*

*Martin Luther King*

*Com carinho e muita gratidão à minha família que amo:  
meus pais Francisco e Teresinha, minha irmã Anna Paula e Adriano.  
Ao meu marido Henrique, o grande amor de minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

### **Agradeço:**

Ao meu orientador, Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, por todo seu incentivo, orientação e dedicação; e por acreditar em mim e no nosso trabalho. E também por toda a liberdade de trabalho que me proporcionou.

Ao meu co-orientador, Prof. Humberto Gracher Riella, pelo incentivo, apoio e orientação durante toda esta caminhada. E também por sempre valorizar nossas conquistas.

À Prof<sup>ª</sup> Ana Maria Segadães, pela orientação e apoio durante minha permanência na Universidade de Aveiro através do programa de doutorado sanduíche.

Aos professores João Cardoso de Lima, José Carlos Bressiani, Juan Antonio Altamirano Flores, Márcio Celso Fredel e Ingeborg Kuhn pela participação como membros da banca examinadora deste trabalho.

Ao professor Juan Antonio Altamirano Flores, pela disposição em ser o relator deste trabalho, como também e pela colaboração na parte experimental dessa pesquisa e discussões referentes à caracterização microestrutural dos materiais.

Em especial ao professor João Cardoso de Lima, pela colaboração fundamental na implementação dos métodos de Rietveld e Ruland e discussões sobre difração de raios X. Agradeço por sua dedicação a esta pesquisa e por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionou através de seus ensinamentos.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especificamente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Departamento de Engenharia Química, pela concessão das vias concretas para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (Universidade Aveiro) pela disponibilidade da estrutura científica e tecnológica existente, que permitiu a realização de uma parte dos trabalhos relativos a esta Tese.

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de estudos no Brasil e em Portugal.

À minha amiga e companheira de trabalho Patrícia Bodanese Prates, um agradecimento muito especial por sua dedicação, apoio e auxílio durante todo o nosso trabalho. Muito obrigada pelo incentivo e amizade nas horas mais difíceis, e por me mostrar que cada resultado obtido significa uma pequena vitória.

Aos meus colegas de trabalho e amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão (EQA/UFSC) por todo o auxílio e agradável convívio durante este período de curso: Anderson dos Santos, Thiago de Aquino, Dionísio Pegoretti, Glêdes Viotti, Patrícia Silva, Fernanda Casagrande, Fernanda Vogel, Naude Fritzen, Helton José Alves, Raquel Borges, Bruno Rezende, Jaisson dos Reis, Raquel Teixeira, Sirlei da Rosa, Ivoberto Fabris e Carlos Ferreira.

Em especial aos amigos Thiago Fernandes de Aquino e Dionísio Pegoretti pelo auxílio durante a parte experimental deste trabalho desenvolvida no Laboratório de Materiais e Corrosão (EQA/UFSC).

Aos amigos que tanto adoro: Jerusa Roeder Jesus, Marco Jesus, Ricardo Sheunemann, Kleber Curto, Fabíola Viel, Alzete Martins, Patrícia Teixeira, Leila Maurmam, Viviane Spinelli Kênia Milanez, Fábio José, Cynthia Gomes, Geraldo Martins, Misleine de Castro, Cintia Marangoni, Vivian Krauss, Ricardo Alves, Cristiane Nunes Lopes, Fernanda Checchinato e Cristiana Gomes de Oliveira. Agradeço por todo o incentivo, carinho e força em todos os momentos. Por todas às horas em pude recorrer e compartilhar com vocês, muito obrigada!

Aos amigos que tive a oportunidade de conhecer através do período de doutorado sanduíche em Portugal, pelo apoio e amizade que foram fundamentais em minha estadia fora de casa: Rogério, Mariana, Meire, Antônia, Gerardo, Harvey, Javier, Rita, Liliane e Áurea.

Á Manuela Goldnen Moritz, por me agraciara com seu sorriso e esperança mesmo com todas as dificuldades.

Aos meus pais, Francisco e Teresinha, por me mostrarem desde cedo a importância dos estudos em nossa vida. E também por me ensinarem que uma caminhada é feita de um passo atrás de outro, lembrando que sempre estavam ao meu lado. Eu amo vocês.

Em especial a minha melhor amiga, minha irmã Anna Paula, por todo seu carinho, amizade, incentivo e amor sempre. E também por nunca limitar esforços em me ajudar e amparar, proporcionando-me um valioso aprendizado. Ao seu esposo Adriano, por sempre estar presente ao nosso lado.

Ao meu marido Henrique. Obrigada pelo apoio incondicional em todos os momentos, por ser meu principal incentivador e orgulhar-se tanto de mim. Obrigada por toda a força e por nunca me deixar desistir.

A todas as pessoas que de alguma forma tenham acompanhado e contribuído para a realização deste trabalho.

Á Deus, pela oportunidade de viver e ser feliz.



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>V</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XX</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XXIV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XXV</b>
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos da Tese .....	5
1.2.1 Objetivo Geral .....	5
1.2.2 Objetivos Específicos .....	5
1.3 Contribuição Original da Tese.....	6
1.4 Estrutura da Tese .....	6
<b>CAPÍTULO II – RESÍDUOS INDUSTRIAIS E RECICLAGEM .....</b>	<b>8</b>
2.1 Reciclagem de Resíduos.....	8
2.2 Identificação e Classificação de Resíduos.....	12
2.3 Reaproveitamento de Resíduos Industriais na Obtenção de Materiais Cerâmicos .....	13
2.4 Cinzas de Carvão Mineral .....	16

<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS CERÂMICOS.....</b>	<b>24</b>
3.1 Definição .....	24
3.2 Matérias-Primas Cerâmicas.....	26
3.2.1 Matérias-Primas Plásticas.....	26
3.2.2 Matérias-Primas Não Plásticas .....	30
3.3 Processamento Cerâmico.....	33
3.3.1 Formulação do Sistema .....	33
3.3.2 Processo de Moagem.....	34
3.3.3 Prensagem.....	35
3.3.4 Secagem.....	36
3.3.5 Sinterização .....	36
3.4 Caracterização dos Materiais Cerâmicos.....	37
3.4.1 Distribuição do Tamanho de Partículas.....	37
3.4.2 Absorção de Água .....	37
3.4.3 Expansão por Umidade.....	38
3.4.4 Retração Linear.....	38
3.4.5 Densidade e Porosidade.....	39
3.4.6 Superfície Específica .....	40
3.4.7 Plasticidade.....	40
3.4.8 Resistência à Flexão .....	41
<b>CAPÍTULO IV – EXPERIMENTOS COM MISTURAS .....</b>	<b>42</b>
4.1 Metodologia de Superfícies de Resposta.....	42
4.2 Delineamento Experimental de Misturas .....	43
4.3 Delineamento em Arranjo Simplex .....	45

4.4	Pseudocomponentes .....	47
4.5	Construção dos Modelos .....	49
4.5.1	Análise de Variância e Teste de Hipóteses.....	50
4.5.2	Avaliação dos Modelos .....	52

**CAPÍTULO V - QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....54**

5.1	Produção de Raios X .....	54
5.2	Difração de Raios X .....	55
5.2.1	Princípios da Difração de Raios X .....	56
5.2.2	Fatores que Causam Alterações no Padrão de Difração.....	60
5.3	Análise Quantitativa de Fases Cristalinas e Amorfa .....	61
5.3.1	Análise Racional.....	62
5.3.2	Método do Padrão Interno .....	62
5.3.3	Método <i>Matrix Flushing</i> de Chung .....	64
5.3.4	Método do Padrão Externo .....	64
5.3.5	Método da Adição .....	65
5.3.6	Método de Rietveld .....	66
5.3.7	Método de Ruland .....	74

**CAPÍTULO VI – MATERIAIS E MÉTODOS.....77**

6.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	77
6.1.1	Caracterização do Subproduto Industrial .....	77
6.1.2	Caracterização das Matérias-Primas Argilosas .....	78
6.1.3	Técnicas Utilizadas para a Caracterização das Matérias-Primas.....	78
6.2	Formulação das Misturas Cerâmicas.....	83

6.2.1	Mistura Cerâmica Padrão .....	83
6.3	Processamentos das Massas Cerâmicas.....	86
6.4	Caracterização dos Materiais Cerâmicos.....	86
6.4.1	Retração Linear.....	87
6.4.2	Absorção de Água .....	87
6.4.3	Densidade Aparente.....	87
6.4.4	Densidade Teórica e Porosidade Total .....	88
6.4.5	Resistência Mecânica a Flexão.....	89
6.4.6	Caracterização Microestrutural.....	89
6.5	Análise Estatística dos Resultados e Obtenção dos Modelos Estatísticos .....	92
6.6	Quantificação das Fases Cristalinas .....	92
6.6.1	Método Rietveld .....	92
6.6.2	Método Ruland .....	98

## **CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE I: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DOS MATERIAIS CERÂMICOS .....**

**99**

7.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	99
7.1.1	Cinza Pesada de Carvão mineral .....	99
7.1.2	Matérias-Primas Argilosas .....	110
7.2	Caracterização da Mistura Industrial (Padrão).....	116
7.2.1	Análise Química da Mistura Padrão.....	116
7.2.2	Distribuição do Tamanho de Partícula da Mistura Padrão e Área de Superfície Específica da Mistura Padrão .....	118
7.2.3	Caracterização Mineralógica da Mistura Padrão.....	119
7.2.4	Caracterização Térmica da Mistura Padrão.....	120

7.3	Caracterização dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos.....	122
7.3.1	Caracterização dos Materiais Cerâmicos a Seco .....	122
7.3.2	Caracterização dos Materiais Cerâmicos Sinterizados.....	136

**CAPÍTULO VIII - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE II: REFINAMENTO ESTRUTURAL E QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS E AMORFA..... 157**

8.1	Quantificação de Fases Cristalinas Através do Método de Rietveld.....	157
8.1.1	Identificação das Fases Cristalinas dos Materiais Cerâmicos Sinterizados .....	157
8.1.2	Refinamento das Estruturas Cristalinas Através do Método de Rietveld.....	170
8.1.3	Aspectos Gerais do Refinamento Estrutural Através do Método de Rietveld dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos .....	187
8.2	Determinação da Cristalinidade Através do Método de Ruland .....	189
8.3	Caracterização Microestrutural dos Materiais Cerâmicos.....	205
8.3.1	Caracterização Microestrutural Através de Microscopia Eletrônica de Varredura .....	205
8.3.2	Mapeamento da Distribuição dos Elementos Químicos nos Materiais Cerâmicos .....	209
8.3.3	Caracterização Microestrutural Através de Microscopia Óptica .....	214

**CAPÍTULO IX – CONCLUSÕES .....220**

**CAPÍTULO X – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....223**

**CAPÍTULO XI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....224**

**ANEXO I – DADOS CRISTALOGRÁFICOS DAS FASES CRISTALINAS .....237**

**ANEXO II – POSIÇÕES ATÔMICAS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS GERADAS PELO PROGRAMA *CARINE CRYSTALLOGRAPHY* .....249**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Descarte e depósito de cinzas pesadas em bacias de sedimentação.	19
Figura 3.1	Intervalo de temperatura em que os diferentes polimorfos de SiO <sub>2</sub> são estáveis, à pressão atmosférica (AMORÓS <i>et al.</i> , 1994).	31
Figura 4.1	Representação do espaço experimental para experimentos com três variáveis independentes, q=3 (BARROS NETO <i>et al.</i> , 1996; CORNELL, 2002).	44
Figura 4.2	Representação de um arranjo simplex para q=3 e m=2 (BARROS NETO <i>et al.</i> , 1996).	46
Figura 5.1	Produção de raios X a nível atômico.	54
Figura 5.2	Difração de raios X por planos de átomos (Lei de Bragg).	57
Figura 5.3	Perfil observado (círculo), calculado (linha) e diferença (linha abaixo) para ajuste perfeito entre o padrão experimental e o padrão calculado (a) e para falta de ajuste entre o padrão observado e o padrão calculado em relação à intensidade dos picos (b) e (c) (adaptado de MCCUSKER <i>et al.</i> , 1999).	71
Figuras 5.4	Perfil observado (círculo), calculado (linha) e diferença (linha abaixo), quando o pico calculado é mais largo (a) e mais estreito (b) em comparação com o pico observado (adaptado de MCCUSKER <i>et al.</i> , 1999).	72
Figuras 5.5	Perfil observado (círculo), calculado (linha) e diferença (linha abaixo), para diferenças características do deslocamento do ângulo 2θ (a) e (b) (adaptado de MCCUSKER <i>et al.</i> , 1999).	72
Figura 6.1	Diagrama triaxial de matérias-primas apresentando a região restrita de pseudocomponentes e os pontos obtidos com o simplex.	85
Figura 6.2	Fluxograma do processo de preparação das lâminas petrográficas.	90
Figura 6.3	Lâminas petrográficas dos materiais cerâmicos M1, M2, M3, M4 e M5.	91

Figura 6.4	Lâminas petrográficas dos materiais cerâmicos M6, M7, M8, M9, M10 e MI.	91
Figura 6.5	Fluxograma esquemático das etapas de refinamento do espectro de raios X de uma amostra de material cerâmico.	94
Figura 7.1	Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada de carvão mineral.	102
Figura 7.2	Difratograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral.	103
Figura 7.3	Difratogramas da cinza pesada de carvão mineral: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	106
Figura 7.4	Micrografias, obtidas em MEV, da cinza pesada de carvão mineral em estudo: (a) e (c); análise química semi-quantitativa obtida por EDS: (b) e (d).	110
Figura 7.5	Difratogramas de raios X das amostras da ARG1 orientada natural e calcinada.	113
Figura 7.6	Difratogramas de raios X das amostras da ARG2 orientada natural, glicolada e calcinada.	114
Figura 7.7	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da ARG1.	115
Figura 7.8	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da ARG2.	116
Figura 7.9	Diagrama ternário do sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (McHALE <i>et al.</i> , 1996).	118
Figura 7.10	Distribuição do tamanho de partículas da mistura padrão.	119
Figura 7.11	Difratograma de raios X da mistura padrão.	120
Figura 7.12	Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da mistura industrial.	121
Figura 7.13	Curva dilatométrica da peça seca da mistura padrão.	122
Figura 7.14	Distribuição do tamanho de partículas das misturas cerâmicas em frações acumuladas crescentes.	123

Figura 7.15	Análise de resíduos do modelo ajustado para da DAS: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.	128
Figura 7.16	Análise de resíduos do modelo ajustado para da RMFS: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.	129
Figura 7.17	Valores preditos em função dos valores observados para: (a) DAS e (b) RMFS.	130
Figura 7.18	Curvas de nível do modelo quadrático em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de DAS.	132
Figura 7.19	Superfície de resposta para DAS obtida através do modelo quadrático (tridimensional).	132
Figura 7.20	Curvas de nível do modelo quadrático em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de RMFS.	133
Figura 7.21	Superfície de resposta para RMFS obtida através do modelo (tridimensional).	134
Figura 7.22	Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade DAS.	135
Figura 7.23	Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade RMFS.	136
Figura 7.24	Análise de resíduos do modelo ajustado para a RLQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.	142
Figura 7.25	Análise de resíduos do modelo ajustado para a DAQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.	142
Figura 7.26	Análise de resíduos do modelo ajustado para a ABSQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.	143



Figura 7.27	Análise de resíduos do modelo ajustado para a RMFQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.	143
Figura 7.28	Valores preditos em função dos valores observados para: (a) RLQ; (b) DAQ; (c) ABSQ e (d) RMFQ.	144
Figura 7.29	Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de RLQ	146
Figura 7.30	Superfície de resposta para RLQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).	146
Figura 7.31	Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de DAQ.	147
Figura 7.32	Superfície de resposta para DAQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).	148
Figura 7.33	Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de ABSQ.	149
Figura 7.34	Superfície de resposta para ABSQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).	150
Figura 7.35	Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de RMFQ.	151
Figura 7.36	Superfície de resposta para RMFQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).	152
Figura 7.37	Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade RLQ.	153
Figura 7.38	Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade DAQ.	154
Figura 7.39	Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade ABSQ.	155
Figura 7.40	Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade RMFQ.	156
Figura 8.1	Difratogramas de raios X dos materiais cerâmicos sinterizados na temperatura de 1150 °C.	158

Figura 8.2	Projeção tridimensional dos difratogramas dos materiais cerâmicos sinterizados na temperatura de 1150 °C.	159
Figura 8.3	Fase cristalina quartzo presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.	165
Figura 8.4	Fase cristalina polimorfa do SiO <sub>2</sub> presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.	166
Figura 8.5	Fase cristalina tridimita presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.	167
Figura 8.6	Fase cristalina mulita presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.	168
Figura 8.7	Fase cristalina hematita presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.	169
Figura 8.8	Difratogramas do material MI: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	171
Figura 8.9	Difratogramas do material M1: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	172
Figura 8.10	Difratogramas do material M2: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	174
Figura 8.11	Difratogramas do material M3: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	175
Figura 8.12	Difratogramas do material M4: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	177
Figura 8.13	Difratogramas do material M5: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	178
Figura 8.14	Difratogramas do material M6: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	180

Figura 8.15	Difratogramas do material M7: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	181
Figura 8.16	Difratogramas do material M8: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	183
Figura 8.17	Difratogramas do material M9: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	184
Figura 8.18	Difratogramas do material M10: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	186
Figura 8.19	Comparação entre as funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo Voigt JONES (1986).	188
Figura 8.20	Função $\bar{f}^2_{geral}$ e espectro em escala atômica para as amostras (a) M1 e (b) M2.	194
Figura 8.21	Função $\bar{f}^2_{geral}$ e espectro em escala atômica para as amostras (a) M3 e (b) M4.	194
Figura 8.22	Função $\bar{f}^2_{geral}$ e espectro em escala atômica para as amostras (a) M5 e (b) M6.	195
Figura 8.23	Função $\bar{f}^2_{geral}$ e espectro em escala atômica para as amostras (a) M7 e (b) M8.	195
Figura 8.24	Função $\bar{f}^2_{geral}$ e espectro em escala atômica para as amostras (a) M9, (b) M10 e (c) M1.	196
Figura 8.25	Relação entre a resistência mecânica a flexão e o percentual de fase mulita dos materiais cerâmicos sinterizados.	203
Figura 8.26	Relação entre a resistência mecânica à flexão e o percentual de quartzo residual dos materiais cerâmicos sinterizados.	204
Figura 8.27	Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M1 sinterizado a 1150 °C.	206
Figura 8.28	Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M2 sinterizado a 1150 °C.	207

Figura 8.29	Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M7 sinterizado a 1150 °C.	207
Figura 8.30	Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M9 sinterizado a 1150 °C.	208
Figura 8.31	Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material MI sinterizado a 1150 °C.	209
Figura 8.32	Mapeamento de elementos do material M1 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.	210
Figura 8.33	Mapeamento de elementos do material M2 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.	211
Figura 8.34	Mapeamento de elementos do material M7 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.	212
Figura 8.35	Mapeamento de elementos do material M9 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.	213
Figura 8.36	Mapeamento de elementos do material MI sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.	214
Figura 8.37	Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M1 sinterizado 1150 °C.	215
Figura 8.38	Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M2 sinterizado a 1150 °C.	216
Figura 8.39	Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M7 sinterizado a 1150 °C.	217
Figura 8.40	Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M9 sinterizado a 1150 °C.	218
Figura 8.41	Fotomicrografias, em dois aumentos, do material MI sinterizado a 1150 °C.	219

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição aproximada das diversas etapas de coalificação (% base seca).	17
Tabela 2.2	Capacidade máxima de produção de resíduos da combustão de carvão prevista para o ano 2005 (CHIES <i>et al.</i> , 1995).	20
Tabela 2.3	Análise química típica dos elementos majoritários das cinzas leves de carvão mineral (CHIES <i>et al.</i> , 1995).	20
Tabela 2.4	Análise química típica dos elementos majoritários das cinzas pesadas de carvão mineral (CHIES <i>et al.</i> , 1995).	21
Tabela 3.1	Produtos produzidos por processamento de pós cerâmicos (FONSECA, 2000).	25
Tabela 3.2	Classificação e definição dos revestimentos cerâmicos em relação aos grupos de absorção de água.	38
Tabela 3.3	Módulo de ruptura à flexão (MRF) em relação a classes de absorção de água de materiais cerâmicos.	41
Tabela 4.1	Número de pontos em um simplex $\{q, m\}$ para valores de $q$ e $m$ de $3 \leq q \leq 10$ , $1 \leq m \leq 4$ (CORNELL, 2002).	47
Tabela 5.1	Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas.	68
Tabela 6.2	Coordenadas dos componentes no arranjo simplex $\{3,3\}$ e os percentuais dos pseudocomponentes.	84
Tabela 6.3	Formulações das massas cerâmicas obtidas através do delineamento L-simplex $\{3,3\}$ .	85
Tabela 7.1	Análise química, em óxidos, da cinza pesada de carvão mineral em estudo.	100
Tabela 7.2	Análise química da cinza pesada de carvão mineral em estudo (elementos traços).	100
Tabela 7.3	Dados cristalográficos teóricos para as fases cristalinas presentes na cinza de carvão mineral.	104

Tabela 7.4	Dados cristalográficos refinados para as fases cristalinas presentes na cinza de carvão mineral.	105
Tabela 7.5	Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado segundo NBR 10005, na amostra de cinza pesada de carvão.	107
Tabela 7.6	Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato solubilizado segundo NBR 10006, na amostra de cinza pesada de carvão mineral.	108
Tabela 7.7	Análise química, em óxidos, das matérias-primas argilosas brutas.	112
Tabela 7.8	Análise química, em óxidos, da mistura industrial padrão.	117
Tabela 7.9	Dados referentes à distribuição do tamanho de partículas das misturas cerâmicas em frações acumuladas crescentes (d10, d50 e d90, correspondendo a 10, 50 e 90% em peso da distribuição).	123
Tabela 7.10	Composição das misturas cerâmicas e as correspondentes medidas de DAS e RMFS.	125
Tabela 7.11	Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para DAS.	126
Tabela 7.12	Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para RMFS.	126
Tabela 7.13	Composição das misturas cerâmicas e as correspondentes medidas de RLQ, DAQ, ABSQ e RMFQ.	137
Tabela 7.14	Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para RLQ (intervalo de confiança 95%).	138
Tabela 7.15	Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para DAQ (intervalo de confiança 93%).	138
Tabela 7.16	Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para ABSQ (intervalo de confiança 94%).	139
Tabela 7.17	Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para RMFQ (intervalo de confiança 94%).	139
Tabela 8.1	Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina quartzo presente nos materiais cerâmicos sinterizados.	160

Tabela 8.2 -	Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina polimorfa de SiO <sub>2</sub> presente nos materiais cerâmicos sinterizados.	160
Tabela 8.3	Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina tridimita presente nos materiais cerâmicos sinterizados.	161
Tabela 8.4	Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina mulita presente nos materiais cerâmicos sinterizados.	162
Tabela 8.5	Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina hematita presente nos materiais cerâmicos sinterizados.	163
Tabela 8.6	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M1.	171
Tabela 8.7	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M1	173
Tabela 8.8	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M2.	174
Tabela 8.9	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M3.	176
Tabela 8.10	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M4.	177
Tabela 8.11	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M5.	179
Tabela 8.12	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M6.	180
Tabela 8.13	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M7.	182
Tabela 8.14	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M8	183
Tabela 8.15	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M9.	185
Tabela 8.16	Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M10.	186

Tabela 8.17	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalos de integração para a amostra M1.	197
Tabela 8.18	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalos de integração para a amostra M2	197
Tabela 8.19	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalo de integração para a amostra M3.	198
Tabela 8.20	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalos de integração para a amostra M4.	198
Tabela 8.21	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalos de integração para a amostra M5.	199
Tabela 8.22	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalos de integração para a amostra M6.	199
Tabela 8.22	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalos de integração para a amostra M7.	199
Tabela 8.24	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalo de integração para a amostra M8.	200
Tabela 8.25	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalo de integração para a amostra M9.	200
Tabela 8.26	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalo de integração para a amostra M10.	200
Tabela 8.27	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalo de integração para a amostra M10.	201
Tabela 8.28	Cristalinidade (fração em peso $x_{cr}$ ) como função de $k$ e intervalo de integração para a amostra MI.	201
Tabela 8.29	Percentuais das frações cristalinas e amorfas dos materiais cerâmicos obtidos com o Método de Ruland.	201
Tabela 8.30	Percentuais das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos considerando a cristalinidade determinada com o Método de Ruland.	202



## RESUMO

As cinzas pesadas de carvão mineral são subprodutos originados da combustão do carvão mineral em usinas termelétricas. As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas pesadas são compatíveis com várias matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas de revestimento, o que indica uma possibilidade de substituição parcial ou integral destas matérias-primas por este subproduto. A metodologia de superfícies de resposta aplicada à técnica de planejamento de experimentos tem sido muito utilizada em várias áreas da ciência e tecnologia. A consideração importante é que uma determinada propriedade depende das proporções dos componentes que constituem um material. Os materiais cerâmicos têm suas propriedades definidas pela composição química e microestrutura que apresentam. A quantificação das fases amorfas e cristalinas é uma etapa fundamental na determinação da estrutura, propriedades e aplicações de um material cerâmico. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral, visando à utilização industrial deste subproduto como matéria-prima de baixo custo e alto valor agregado, adaptável aos processos de fabricação de revestimentos cerâmicos. Busca-se a aplicação da metodologia de delineamento de misturas para a formulação das massas cerâmicas; e a determinação quantitativa das fases amorfas e cristalinas dos materiais desenvolvidos utilizando a técnica de difração de raios X, através dos métodos propostos por Rietveld (1969) e Ruland (1961). Para a formulação das massas cerâmicas utilizou-se o planejamento experimental  $\{3,3\}$ , originando dez formulações dos três componentes (dois diferentes tipos de argilas e cinza pesada de carvão mineral). Foram realizados ensaios tecnológicos nos corpos-de-prova a seco e após a sinterização. A análise estatística mostrou que todos os modelos de regressão obtidos relativos às propriedades físicas dos materiais cerâmicos são significantes, não apresentam falta de ajuste e que os erros são aleatórios, com média tendendo a zero e variância praticamente constante. A metodologia proposta de utilização do método de Rietveld para a quantificação relativa das fases cristalinas em conjunto com o método de Ruland utilizado para determinação da cristalinidade dos materiais, mostrou-se bastante adequada e eficiente. Os materiais cerâmicos sinterizados, desenvolvidos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral, apresentaram valores mais adequados de retração linear, densidade aparente, absorção de água e módulo de resistência à flexão, comparados com um material cerâmico industrial padrão desenvolvido com a utilização de matérias-primas convencionais.

## ABSTRACT

Coal bottom ash is a byproduct originating from the combustion of coal in thermoelectric power stations. The physical, chemical and mineralogical characteristics of bottom ash are compatible with many raw materials used in the ceramic tiles industry, which indicates the possibility for the partial or total substitution of these raw materials with this byproduct. The response surface methodology applied to the technique of mixture experiments has been utilized in many areas of science and technology. An important consideration is that a certain property depends on the proportions of the components which constitute a material. Ceramic materials have properties defined by their chemical and micro-structural composition. The quantification of the amorphous and crystalline phases is a fundamental stage in the determination of the structure, properties and applications of a ceramic material. Within this context, this study aims to develop ceramic materials with the addition of coal bottom ash, with a view to the industrial use of this byproduct as a raw material with low cost and high aggregated value, adaptable to the manufacturing processes for ceramic tiles. The application of the design of mixture experiments to the formulation of ceramic mixtures, and the quantitative determination of the amorphous and crystalline phases of the developed materials utilizing the X ray diffraction technique, through the methods proposed by Rietveld (1969) and Ruland (1961) are sought. For the formulation of the ceramic mixtures a {3,3} simplex-lattice design was used, giving ten formulations of three components (two different types of clays and coal bottom ash). Technological tests were carried out on dry ceramic bodies and after sintering. The statistical analysis showed that all of the regression models obtained relating to the physical properties of the ceramic materials are significant, do not show lack of adjustment and the errors are random, with an average tending toward zero and an almost constant variance. The proposed methodology for the use of the Rietveld method for the quantification relating to crystalline phases together with the Ruland method used for the determination of the crystallinity of the materials was shown to be adequate and efficient. The fired ceramic bodies developed with the addition of coal bottom ash gave better values of linear shrinkage, bulk density, water absorption and bending strength compared with a standard industrial ceramic material developed with the use of conventional raw materials.

# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

As atividades produtivas industriais, uma das bases de sustentação do progresso, consomem, além de energia, recursos naturais renováveis e não renováveis. As sociedades contemporâneas vivem em busca do desenvolvimento, demandando consumo de energia e de insumos naturais em quantidades crescentes que, utilizados em atividades produtivas, supostamente traduzir-se-iam em melhor qualidade de vida.

A forma com que a energia é produzida e utilizada está relacionada com o aumento populacional, o crescimento econômico e a mudança de padrões da indústria, transporte e agricultura. Pode-se tentar estabelecer relações de causa e efeito entre a energia e os problemas ambientais (GOLDEMBERG, 2001).

O consumo de energia tem crescido a taxas altas nos países em desenvolvimento e continuará crescendo nas próximas décadas, devido ao crescimento populacional, de aproximadamente 2% ao ano, e ao crescimento econômico. Um dos fatores que determina a evolução da intensidade energética é a desmaterialização. A desmaterialização da produção significa usar menos materiais e matérias-primas naturais para o mesmo objetivo final. Esse objetivo pode ser obtido pela redução e reciclagem dos resíduos, aperfeiçoamento dos projetos, substituição dos materiais tradicionais por outros mais eficientes e aumento da durabilidade dos produtos (BROWN *et al.*, 1998).

Em consonância com a nova preocupação com o meio ambiente, as indústrias dos diferentes setores estão buscando o desenvolvimento sustentável, por meio de:

- a) aumento de eficiência pelo uso racional de recursos naturais;
- b) reutilização ou reciclagem de subprodutos/resíduos;
- c) substituição de matérias-primas alternativas menos agressivas ao meio.

No Brasil, a consciência ecológica começa a ser despertada na medida em que, nos últimos dez anos, as leis de controle ambiental tornaram-se mais rígidas e os custos de deposição mais elevados.

O aumento da competitividade internacional impõe às indústrias do setor cerâmico, particularmente às de revestimentos, a necessidade de incrementar a qualidade de seus produtos. Por outro lado, a busca por matérias-primas de baixo custo e o tratamento adequado da questão ambiental relacionada aos processos de produção é um fator diferencial, porquanto pode ser decisivo na escolha de um determinado produto pelo mercado cada vez mais exigente.

Dentro do contexto, na tentativa de absorver os benefícios de um material cerâmico e na busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constitui um importante segmento de pesquisas. A reutilização de certos materiais considerados como resíduos permite que estes retornem ao ciclo de processamento para uso posterior, otimizando a relação energia/meio ambiente/materiais, o que acarreta um melhor aproveitamento dos recursos, sejam eles materiais ou energéticos. No entanto, é necessário um alto nível de tecnologia e de desenvolvimento de materiais, a fim de poderem competir com os materiais convencionais. O mérito se prende aos casos nos quais os materiais obtidos são comparáveis aos materiais convencionais em aparência, propriedades e qualidade de serviço, sem a penalidade de custo adicional (ESTRELA, 1996). Dar um destino para esses subprodutos constitui um grande desafio.

Santa Catarina apresenta-se como o Estado de maior produção de carvão mineral do País, participando com mais de 65% da produção nacional. As cinzas de carvão mineral são subprodutos originados da combustão de carvão mineral. O setor responsável pela maior produção de cinzas no mundo é o da geração de energia elétrica. O carvão moído é pulverizado no interior da caldeira, passando por várias zonas de aquecimento onde a matéria volátil e o carbono são queimados, enquanto que as impurezas minerais são fundidas e permanecem em

suspensão nos gases da combustão. Ao deixar a zona de combustão, as partículas de cinza fundidas são resfriadas rapidamente (de 1500 °C para 200 °C em poucos segundos), solidificando-se como partículas esféricas predominantemente vítreas (POZZOBON, 1999). Algumas destas partículas se aglomeram para formar as cinzas pesadas que são recolhidas por via úmida por meio de esteiras rolantes. As demais, chamadas cinzas volantes, são em grande parte capturadas por uma série de filtros ou separadores mecânicos e são carregadas pelo fluxo de gás da combustão.

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas pesadas de carvão são compatíveis com várias matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas de revestimento, o que indica uma possibilidade de substituição parcial ou integral destas matérias-primas por este resíduo. Países ricos em reservas de carvão, e que as utilizam, tem além das vantagens energéticas, a disponibilidade de cinzas como matéria-prima (TESSARI; CONSOLI, 1998).

Em vários setores industriais, técnicas de planejamento de experimentos e avaliação de qualidade de produtos têm sido utilizadas. Quando as propriedades de interesse são função basicamente da combinação ou mistura de componentes, pode-se fazer uso de uma metodologia específica de experimentos com delineamento de misturas, em substituição ao desenvolvimento da formulação de misturas por meio de tentativa e erro. Essa técnica representou, em todos os casos relatados, um aumento na abrangência e eficiência e na confiabilidade dos resultados obtidos, requerendo menos tempo e recursos humanos e materiais.

Os materiais cerâmicos têm suas propriedades definidas pela composição química e microestrutura que apresentam. A distribuição de fases ou microestrutura depende das técnicas de fabricação, matérias-primas utilizadas, reações de equilíbrio, cinética e mudanças de fases. A caracterização da microestrutura cristalina, no que se refere à densidade, distribuição atômica e dimensões da célula unitária, contribui para o controle do processo de fabricação. Além disso, constitui a base para identificação das fases, estrutura, porosidades e avaliação do desempenho de materiais.

Os avanços da pesquisa na área cerâmica procuram correlacionar aspectos microestruturais, incluindo fases cristalinas ou amorfas, porosidade, etc., com propriedades de interesse, como resistência mecânica, coeficiente de dilatação térmica, densidade, entre outras.

As características de microestrutura podem ser determinadas pela identificação e quantificação de cada fase presente no material. A técnica de difração de raios X ainda é considerada a mais indicada para análise quantitativa de fases. Porém, a quantificação da fase vítrea constitui uma dificuldade, pois nem sempre é evidente a separação da porção do *background* relativo ao espalhamento da porção da fase vítrea.

A quantificação das fases é uma etapa fundamental na determinação da estrutura, propriedades e aplicações de um material. Rietveld (1969) desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de microdeformação. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Ruland (1961) desenvolveu um método para a determinação da cristalinidade de materiais, que engloba dois fatores: a cristalinidade propriamente dita e a desordem da fase cristalina. Quanto mais cristalina a amostra, menor tendência à desordem.

Este trabalho tem seu foco centrado no desenvolvimento de um processo para a utilização industrial das cinzas pesadas de carvão mineral, geradas em usinas termelétricas, como matéria-prima de baixo custo e alto valor agregado, adaptável aos processos de fabricação de materiais cerâmicos. Dentro deste contexto, busca-se a aplicação da metodologia de delimitação de misturas para a formulação das massas cerâmicas e a determinação quantitativa das fases amorfas e cristalinas dos materiais desenvolvidos através dos métodos propostos por Rietveld (1969) e Ruland (1961).

## **1.2 Objetivos da Tese**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral, utilizando a técnica de delineamento de misturas para se obter regiões de composições que satisfaçam características de processo e qualidade de produtos cerâmicos. Dentro desse contexto, o trabalho visa à caracterização microestrutural dos materiais com a utilização da técnica de difração de raios X para a quantificação das fases amorfas e cristalinas presentes.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

Entre os objetivos específicos deste trabalho pretende-se:

- a) comprovar a viabilidade da utilização de cinzas de carvão mineral como matéria-prima alternativa no desenvolvimento de materiais cerâmicos para revestimento;
- b) utilizar a técnica de delineamento de misturas para obter formulações de massas cerâmicas com adição do subproduto industrial;
- c) realizar a caracterização física e microestrutural dos materiais cerâmicos processados a seco e após a sinterização;
- d) obter superfícies de resposta para as propriedades tecnológicas de interesse e testar sua validade por meio da análise de variância dos modelos de regressão propostos;
- e) aplicar a técnica de difração de raios X, método do pó, com refinamento pelo método de Rietveld para quantificação das fases cristalinas nos materiais desenvolvidos;
- f) desenvolver uma sistematização otimizada para o refinamento estrutural das fases cristalinas dos materiais cerâmicos;
- g) utilizar o método de Ruland para determinação da cristalinidade dos materiais cerâmicos;

- h) associar os métodos de Rietveld e Ruland para a determinação dos percentuais reais de fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos;
- i) analisar as relações entre os percentuais de fases cristalinas e microestruturas dos materiais sinterizados com as propriedades de interesse.

### **1.3 Contribuição Original da Tese**

Em relação às contribuições originais do trabalho de tese desenvolvido para a área de materiais particulados, pode-se citar:

- a) apresentar uma alternativa para a aplicação do resíduo industrial resultante da queima do carvão mineral na obtenção de materiais cerâmicos de revestimento do tipo grês e semi-grês, buscando agregar valor ao resíduo e contribuir para o desenvolvimento sustentável;
- b) desenvolver uma metodologia de formulações de massas cerâmicas com adição de um subproduto industrial;
- c) aplicar a técnica de delineamento de misturas para correlacionar às composições químicas e mineralógicas, as propriedades tecnológicas e características microestruturais dos materiais processados a seco e sinterizados;
- d) aplicar o método de refinamento estrutural de fases cristalinas para quantificação de fases de materiais cerâmicos desenvolvidos com adição de um subproduto industrial.

### **1.4 Estrutura da Tese**

Em relação à estrutura deste trabalho, os Capítulos II a V abordam uma revisão da literatura, envolvendo os aspectos relacionados com a reciclagem de resíduos industriais, a tecnologia cerâmica, o delineamento experimental de misturas e a quantificação de fases amorfas e cristalinas, respectivamente.



No Capítulo VI são apresentadas as matérias-primas e as metodologias utilizadas para a formulação, processamento e caracterização dos materiais cerâmicos. Nesse capítulo são também descritas as etapas para refinamento estrutural por meio do método de Rietveld e a implementação do método de Ruland para a quantificação do percentual de fase amorfa presente nos materiais.

O Capítulo VII é referente a parte de resultados e discussões. Nesse capítulo são apresentados a caracterização das matérias-primas cerâmicas e da cinza pesada de carvão mineral, como também os resultados referentes à caracterização dos materiais cerâmicos desenvolvidos a seco e sinterizados. A utilização da metodologia de delineamento de mistura é aplicada neste capítulo, que trata da avaliação das propriedades físicas retração linear, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica a flexão, como uma função das proporções dos componentes constituídos da mistura de dois tipos de argila e a cinza pesada de carvão mineral. Para tal, foi realizada a análise de variância para a obtenção dos modelos de regressão estatisticamente significantes.

O Capítulo VIII é dedicado à caracterização microestrutural dos materiais cerâmicos e a relação dessas características com as propriedades de interesse. São abordados o método de refinamento de estruturas cristalinas proposto por Rietveld e o método para a determinação da cristalinidade proposto por Ruland. Nesta parte do trabalho, também são apresentados os resultados referentes às análises de microscopia ótica e microscopia eletrônica.

No Capítulo IX são apresentadas as conclusões gerais, referentes aos capítulos anteriores. Por fim, no Capítulo X são relacionadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO II – RESÍDUOS INDUSTRIAIS E RECICLAGEM

### 2.1 Reciclagem de Resíduos

Ao longo da história, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com baixo nível de preocupação: os recursos eram abundantes e a natureza aceitava sem reclamar os despejos realizados. Após a segunda guerra mundial, o modelo ou estratégia de desenvolvimento das nações consolidou suas bases técnicas e sociais. O objetivo principal era o crescimento econômico em curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Esse modelo gerou riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais e, conseqüentemente, problemas econômicos (CURWELL; COOPER, 1998).

O crescimento da atividade industrial, com a conseqüente geração de maior quantidade de resíduos e poluentes e o crescimento da demanda por produtos e serviços, tem forçado o desenvolvimento de novas tecnologias para os processos produtivos, simultaneamente à necessidade de novas técnicas administrativas voltadas ao gerenciamento dessas atividades e sintonizadas com a preocupação ambiental (CASAGRANDE, 2002). Ao mesmo tempo em que os governos passaram a dedicar-se à busca de soluções para problemas ambientais, através de organismos reguladores específicos e a tentativa de implantação de acordos resultantes de conferências internacionais, organismos normalizadores passaram a trabalhar em normas técnicas de orientação às empresas, visando ao desenvolvimento de uma melhoria contínua e conseqüentemente gerando uma política ambiental (DONAIRE, 1995).

Com a intensa industrialização, advento de novas tecnologias, crescimento populacional e aumento de pessoas em centros urbanos e diversificação do consumo de bens e serviços, os resíduos se transformaram em graves problemas urbanos com um gerenciamento oneroso e complexo considerando-se o volume e a massa acumulada, principalmente após 1980. Os

problemas se caracterizavam por escassez de área de deposição de resíduos causadas pela ocupação e valorização de áreas urbanas, altos custos sociais no gerenciamento de resíduos, problemas de saneamento público e contaminação ambiental (CURWELL; COOPER, 1998; JOHN, 2000).

Segundo a Resolução n. 001/86 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, a poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de produtos que se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada por fatores de contaminação ambiental, principalmente pelo significativo acúmulo de matérias-primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte ou disposição inadequada e pela ineficiência nos processos de conversão, o que implica a geração de resíduos. Dessa forma, sendo a emissão de poluentes (sólidos, líquidos e gasosos) uma conseqüência do processo produtivo, impactos danosos causados ao meio ambiente podem ser amenizados através da diminuição das quantidades descartadas. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem (KRÜGER, 1995).

Pode-se dizer que os resíduos sólidos são gerados de duas formas na indústria: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das estações de tratamento de efluentes (ETE's). Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação (TEXEIRA, 2002).

O retorno da matéria-prima ao ciclo de produção é denominado reciclagem, embora o termo já venha sendo utilizado popularmente para designar o conjunto de operações envolvidas. O vocábulo surgiu na década de 1970, quando as preocupações ambientais passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após o primeiro choque do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica. Na maior parte dos processos, o produto reciclado é completamente diferente do produto inicial. A reciclagem pode ser definida como a reintrodução de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente destinados à estocagem, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia (ESTRELLA, 1996).

No contexto da reciclagem, é importante a correta definição de termos como :

- **Resíduo:** utilizado para designar o que resta de um processo produtivo.
- **Rejeito:** utilizado para designar o resíduo que não apresenta aplicação.
- **Subproduto:** utilizado para designar um resíduo que pode ser aplicado como matéria-prima para uma série de outras indústrias.

Dois possibilidades de reciclagem de resíduos estão sendo empregadas: a reciclagem primária, onde o resíduo é incorporado dentro do mesmo processo que o originou, e a reciclagem secundária, definida como a reciclagem de um resíduo em outro processo produtivo que não aquele que o originou. A reciclagem primária é muito comum e possui grande importância na produção do aço e do vidro, mas é muitas vezes técnica ou economicamente inviável (CHEHEBE, 1994). Dificuldades com a pureza e a necessidade de controle estreito da uniformidade das matérias-primas são fatores que diminuem a competitividade da reciclagem primária (PINTO, 1999). Já a reciclagem secundária apresenta inúmeras possibilidades, particularmente no campo da construção civil.

Segundo JOHN (2000), a viabilidade do processo de reciclagem de determinado material, para além dos aspectos técnicos inerentes, depende de fatores como:

- a) sua disponibilidade contínua;
- b) a quantidade produzida, contínua ou intermitente;
- c) as condições de mercado;
- d) os custos e a disponibilidade de transporte;
- e) o consumo energético requerido para sua utilização;
- f) os prejuízos ambientais que provêm de sua reciclagem.

A reciclagem de resíduos é uma oportunidade de transformação de uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados. Uma grande siderúrgica, por exemplo, produz mais de 1 milhão de toneladas de escória de alto forno por ano que valem no mercado cerca de 10 milhões de reais, sem contar a eliminação das despesas com o gerenciamento do resíduo (JOHN, 2001). Contrariamente à disposição controlada dos resíduos, a reciclagem é atrativa às empresas.

Se na ponta geradora do resíduo, a reciclagem significa redução de custos e até mesmo novas oportunidades de negócio, na outra ponta do processo, a cadeia produtiva que recicla reduz o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados.

Durante a ECO-92 e a definição da Agenda 21, houve destaque à necessidade urgente de se implementar um adequado sistema de gestão ambiental para os resíduos sólidos (GÜNTHER, 2000). De uma forma geral, esses ciclos tentam aproximar os setores industriais do conceito de desenvolvimento sustentável, definido como: “uma forma de desenvolvimento econômico que emprega os recursos naturais e o meio ambiente não apenas em benefício do presente, mas também das gerações futuras” (SJÖSTROM, 1996). Segundo John (2001) esse conceito não implica somente multidisciplinariedade, envolve também mudanças culturais, educação ambiental e visão sistêmica.

## 2.2 Identificação e Classificação de Resíduos

Os resíduos são classificados quanto aos riscos potenciais à saúde pública e ao meio ambiente, definindo-se o seu manuseio adequado e a sua destinação final.

Consideram-se resíduos especiais os resíduos provenientes do meio urbano e rural e que, por seu volume ou suas propriedades, exigem sistemas especiais para acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final, de forma a evitar danos à saúde humana e ao meio ambiente. São eles: resíduos de agrotóxico, pilhas, baterias, lâmpadas fluorescentes de vapor de mercúrio, pneus, etc.

Os resíduos são classificados segundo a NBR 10004 (1987) como:

- **Resíduos Perigosos (RP), Resíduos Classe I:** resíduo que possua propriedades que o torne perigoso ou capaz de causar um efeito danoso à saúde humana e ao meio ambiente. Em termos genéricos, a classificação é realizada em função das características de periculosidade: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.
- **Resíduos Não Perigosos (RNP), Resíduos Classe II:** são os resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I ou resíduos Classe III. Os resíduos da Classe II, não inertes, podem apresentar propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- **Resíduos Inertes (RI), Resíduos Classe III:** quando submetidos ao ensaio de solubilização, não apresentam quaisquer de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

Na maioria dos casos, as informações disponíveis sobre o resíduo são apenas aquelas importantes no controle de processo ou as requeridas pelas agências de controle ambiental. A maior parte das empresas possui resultados necessários à classificação de resíduos segundo a NBR 10004 (Classe I, Classe II, Classe II). Embora essa informação seja importante, ela não é suficiente para a decisão no processo de reciclagem. A caracterização do resíduo deve compreender:

- a) análise química completa do produto;
- b) caracterização de sua microestrutura – mineralogia de suas fases, porosidade;
- c) características físicas, como densidade, granulometria e ponto de fusão;
- d) caracterização ambiental, de acordo com a legislação vigente.

Muitas vezes, o desenvolvimento da pesquisa vai tornar necessário o aprofundamento da etapa de caracterização, de forma que essa etapa deve ser interativa com as etapas subseqüentes.

### **2.3 Reaproveitamento de Resíduos Industriais na Obtenção de Materiais Cerâmicos**

A reciclagem de resíduos industriais como matéria-prima no desenvolvimento de produtos no setor cerâmico envolve:

- a) identificação e quantificação dos resíduos disponíveis;
- b) caracterização físico-química e de microestrutura do resíduo, incluindo o seu risco ambiental;
- c) busca de possíveis aplicações dentro do setor cerâmico, considerando as características do resíduo;
- d) análise de custos associados ao resíduo;
- e) desenvolvimento de diferentes aplicações, incluindo seu processo de produção;
- f) análise de desempenho frente às diferentes necessidades dos usuários para cada aplicação específica;
- g) análise do impacto ambiental do novo produto, em uma abordagem que necessariamente deve envolver avaliação de riscos à saúde dos trabalhadores e usuários.

Diversos trabalhos de pesquisas foram desenvolvidos demonstrando a viabilidade da utilização de resíduos sólidos industriais como matéria-prima no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Dentre os trabalhos realizados podem-se citar: Peracino e Hinat (1997), Rosa *et al.*

(2000), Bondioli *et al.* (2000), Anderola *et al.* (2001), Barbieri *et al.* (2002), Balaton *et al.* (2002), Montedo *et al.* (2003), Fernandes *et al.* (2003) e Appendino *et al.* (2004).

Peracino e Hinat (1997) estudaram o desenvolvimento de ladrilhos cerâmicos chamado pelos autores de “ladrilho ecológico”, desenvolvido através de fritas cerâmicas obtidas a partir do tratamento de cinzas de resíduos industriais. Essas cinzas podem ser de origem dos incineradores industriais, da destruição de automóveis, de resíduos tóxicos ou resultantes da combustão do carvão mineral. O produto final, com elevada percentagem de frita (em média 70% de frita e os restantes 30% de argilas plásticas ligantes), é um pavimento com baixíssimo teor de absorção de água e altos valores de resistência mecânica. A vantagem na obtenção das fritas através da fusão da formulação contendo o resíduo consiste na obtenção de um material que assimila os contaminantes dos resíduos perigosos, tornando inerte o produto final.

Rosa *et al.* (2000) publicaram um estudo envolvendo a caracterização de resíduos industriais na composição de massa cerâmicas. Os resíduos analisados foram resíduos de mineração (granito, basalto e argila) e resíduos resultantes do processo de esmaltação. Os resultados apresentados sugerem a viabilidade da obtenção de uma massa cerâmica a partir da mistura dos quatro componentes, em que a coloração da peça será definida pelo teor de ferro adicionado pelo uso de granito, basalto e argila. A retração linear e o volume de fase vítrea formada serão influenciadas pela presença de granito, basalto e resíduo de esmalte.

Bondioli *et al.* (2000) estudaram a síntese e caracterização do pigmento cerâmico (Fe, Zn) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de cinzas provenientes de filtros industriais. No trabalho foram utilizadas cinzas leves provenientes de indústrias de refinamento de aço carbono. Este resíduo é rico em óxidos de ferro e zinco. Os resultados mostraram a possibilidade da reciclagem e da valorização desse resíduo como pigmento inorgânico de baixo custo para materiais porcelânicos. Foi possível obter variações de tonalidades entre as cores cinza e preto, em função dos percentuais do pigmento adicionado a massa cerâmica. Adições de 2-10% em massa do pigmento (Fe, Zn) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtido através do resíduo na massa cerâmica, não acarretou mudanças significativas na microestrutura do produto final.



Anderola *et al.* (2001) demonstraram a possibilidade de reciclar resíduos sólidos provenientes da incineração de lixo municipal no corpo cerâmico de porcelanas. Através dos testes realizados, concluíram que a viabilidade da utilização desse resíduo está limitada pela percentagem utilizada, e que a introdução de até 20% em massa de cinzas na massa cerâmica não acarretou mudanças no comportamento mineralógico e térmico do produto.

Barbieri *et al.* (2002) investigaram a utilização de fritas cerâmicas obtidas a partir de cinzas pesadas provenientes da incineração de resíduos urbanos, como promotores de sinterização no processo de produção de porcelanas. Os resultados mostraram que a adição das fritas na massa cerâmica melhora a propriedade de absorção de água do material, mas não influencia significativamente na resistência mecânica à flexão.

O trabalho de Balaton *et al.* (2002) demonstra a viabilidade da incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massa de cerâmica vermelha. O resíduo, classificado como resíduo perigoso (NBR 10004 - 1997), é composto por metais utilizados no processo de galvanização, decantados por um aditivo à base de ferro. Os resultados mostraram que a incorporação desse resíduo em massas de cerâmica vermelha é uma boa alternativa para a inertização do resíduo e que as propriedades técnicas do produto não foram alteradas com adições de até 2% do resíduo sólido.

Montedo *et al.* (2003) utilizaram pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha. O pó de aciaria é um dos resíduos gerados pela indústria siderúrgica que, devido à presença de óxidos de metais pesados como o óxido de chumbo (PbO), pode ser considerado de difícil armazenamento e manuseio. Os resultados mostraram que é possível adicionar até 3% em peso de pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha, sem alterações das características do produto final.

Fernandes *et al.* (2003) estudaram a reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. O resíduo foi adicionado a uma massa cerâmica de semi-grês e as propriedades de absorção de água, retração linear e resistência mecânica foram avaliadas. A incorporação de até 2% de lodo à massa cerâmica padrão não alterou significativamente os valores das propriedades analisadas.

Appendino *et al.* (2004) investigaram a produção de materiais vitrocerâmicos para revestimento a partir de materiais vítreos obtidos através da fusão de cinzas pesadas provenientes da incineração de resíduos sólidos municipais. O vidro obtido, misturado com resíduos de mineração e da indústria metalúrgica, foi utilizado como matéria-prima para obtenção dos corpos vitrocerâmicos. Os materiais vitrocerâmicos foram produzidos com baixos custos no processo de sinterização e com temperaturas moderadas (800-1000 °C). As propriedades obtidas do material são compatíveis com as exigidas para revestimentos cerâmicos.

## **2.4 Cinzas de Carvão Mineral**

O carvão mineral é oriundo do acúmulo de matéria vegetal, sob condições específicas, das florestas que existiram no período Carbonífero, da Era Primária. Embora seja largamente utilizado no hemisfério norte, o carvão mineral representa apenas 5% do consumo de energia primária no Brasil, mesmo sendo o combustível fóssil mais abundante do País.

Devido ao maior ou menor tempo a que ficou exposta à decomposição, a matéria vegetal dá origem a carvões com diferentes propriedades como mostra a Tabela 2.1 ([http://www.demec.ufmg.br/port/d\\_online/diario/ema003/solidos/coque/carvao.html](http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/solidos/coque/carvao.html)).

**Tabela 2.1** - Composição aproximada das diversas etapas de coalificação (% base seca).

<b>Estágio</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Carbono (%)</b>	<b>Hidrogênio (%)</b>	<b>Oxigênio (%)</b>	<b>Matérias Voláteis (%)</b>
Madeira	20	50	6	42,5	75
Turfa	90	60	5,5	32,3	65
Linhito	40 a 20	65 a 75	5	16 a 25	40 a 50
Sub-betuminoso	20 a 10	75 a 80	4,5 a 5,5	12 a 21	40 a 45
Betuminoso	10	75 a 90	4,5 a 5,5	5 a 20	18 a 40
Semi-betuminoso	<5	90 a 92	4,0 a 4,5	4 a 5	5 a 20
Antracito	<5	92 a 94	3,0 a 4,0	3 a 4	15

O hemisfério sul, em geral, não apresenta grandes reservas de carvão mineral, e as reservas brasileiras, além de pequenas, são de baixa qualidade, pois apresentam baixo poder calorífico e alto teor de cinzas, dificultando seu aproveitamento como fonte de energia. As maiores reservas situam-se no Rio Grande do Sul (Vale do Rio Jacuí) e a maior produção encontra-se em Santa Catarina (vales dos rios Tubarão e Araranguá), por apresentar as únicas reservas aproveitáveis na siderurgia (carvão metalúrgico).

Em razão da existência de riquezas minerais tais como o carvão mineral, argila e caulim, a região Sul de Santa Catarina abriga a maior concentração de indústrias de extração mineral e de produtos minerais não metálicos do Estado, localizadas em sua maioria nos Municípios de Criciúma, Siderópolis, Lauro Müller, Içara, Urussanga, Tubarão e Cocal do Sul. Santa Catarina apresenta-se como o Estado de maior produção de carvão mineral do País, participando com mais de 65% da produção nacional.

As reservas de carvão mineral, concentradas na Região Sul, somam 2,5 bilhões de toneladas. Embora pequenas, comparando-se com os cinco trilhões de toneladas no mundo, as reservas nacionais são suficientes para mais dois séculos de exploração. Segundo dados do

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (GUSMÃO *et al.*, 1990), as usinas termelétricas são os principais consumidores de carvão mineral no Brasil, utilizando cerca de 60% do total produzido. Em seguida, vêm as indústrias de cimento (16%), químicas (5,5%), de papel e celulose (4,5%) e de alimentos (4%). As demais indústrias consomem o restante da produção.

De acordo com Silva *et al.* (1997), a demanda mundial de carvão até o ano de 2020 é crescente, sendo que nos próximos anos deverá duplicar. As razões apontadas para esse crescimento são a abundância e a facilidade de extração do carvão, bem como o domínio da tecnologia da queima do carvão e a falta de outras fontes de energia que possam substituir a gerada pelo carvão em economia. Acompanhando o crescimento do consumo do carvão para geração de energia, também haverá um crescimento da produção de cinzas oriundas da combustão do carvão.

A combustão do carvão pulverizado, geralmente para a produção de energia elétrica, se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C, num ambiente gasoso oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante em média de 2 segundos, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral (SILVA *et al.*, 1997). Nesse tipo de caldeira, cerca de 65% das cinzas são leves o suficiente para deixarem a caldeira arrastadas com os gases de combustão (cinzas leves). As cinzas remanescentes, 35%, caem no fundo da caldeira (cinzas pesadas) fundidas em partículas maiores.

As cinzas leves são coletadas por precipitadores eletrostáticos e transportadas pneumaticamente até os silos de armazenagem, para posterior transporte aos consumidores finais, a indústria de cimento. O mercado de cinzas volantes como adição mineral em concretos de cimento Portland possui ainda um grande potencial de expansão. Embora essa prática traga vários benefícios ao concreto, como o aumento da durabilidade, a redução da fissuração térmica, o aumento da resistência, entre outros, o seu emprego ainda é tímido em alguns países. Enquanto na Europa a adição ao concreto alcance os 40%, no Brasil e nos EUA esse percentual não ultrapassa os 20% (JOHN, 2000).

As cinzas pesadas são retiradas da fornalha pela sua base, caindo dentro de tanques com água de resfriamento. Depois de passar por um sistema de redução do tamanho das partículas,

ainda dentro da usina, são enviadas hidráulicamente para tanques de decantação, onde, depois de sedimentadas, estão prontas para serem removidas e aptas para o uso. No entanto, a destinação das cinzas pesadas continuam sendo os depósitos a céu aberto, em bacias de sedimentação, e até o momento carecem de aplicações industriais (ROCHA *et al.*, 1999). Esses depósitos são altamente agressivos ao ecossistema local, destacando-se os processos de lixiviação que levam a uma contínua contaminação dos lençóis freáticos e dos mananciais hídricos, comprometendo as fontes de abastecimento de água da região (Figura 2.1).

De acordo com Pozzobon (1999), de maneira geral, para cada 100 toneladas de carvão mineral consumidas no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (município de Capivari de Baixo, SC), são geradas 42 toneladas de cinzas, das quais 70% são extraídas secas e 30% úmidas. É importante ressaltar o elevado teor de umidade das cinzas pesadas, que atinge valores maiores que 30% em peso, em comparação às cinzas secas, em que o teor de umidade é 0%. Essa umidade presente nas cinzas pesadas é decorrente dos processos de extração e do manuseio, sendo, dessa forma, bastante variável, mas mantendo-se sempre elevada.



**Figura 2.1** - Descarte e depósito de cinzas pesadas em bacias de sedimentação.

As termelétricas brasileiras em atividade que utilizam carvão mineral como combustível, estão situadas geograficamente junto aos principais jazimentos carboníferos do país, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. A Tabela 2.2 mostra as produções estimadas de resíduos da combustão de carvão para o ano 2005.

**Tabela 2.2** - Capacidade máxima de produção de resíduos da combustão de carvão prevista para o ano 2005 (CHIES *et al.*, 1995).

Termelétrica	Resíduos (ton)	
	Cinza Volante	Cinza Pesada
Presidente Médici (RS)	1.500.000	375.000
Charqueadas (RS)	295.058	126.453
Jorge Lacerda I, II e II (SC)	408.000	472.000
Jorge Lacerda IV	400.000	200.00
Candiota III (RS)	700.000	150.000

A análise química típica das cinzas leves e pesadas, coletadas nos depósitos das usinas termelétricas Jorge Lacerda (SC), Candiota (RS) e Charqueadas (RS) estão apresentadas nas Tabelas 2.3 e 2.4. Esse resíduo é majoritariamente formado por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e mulita ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Tabela 2.3** – Análise química típica dos elementos majoritários das cinzas leves de carvão mineral (CHIES *et al.*, 1995).

Amostras	Óxidos (%)							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	PF
Jorge Lacerda	56,50	28,00	6,40	0,92	0,45	2,50	1,31	0,67
Candiota	65,70	20,30	4,60	0,37	0,46	1,12	0,69	3,61
Charqueadas	62,20	26,00	2,90	1,26	0,30	1,11	1,10	1,85

**Tabela 2.4** - Análise química típica dos elementos majoritários das cinzas pesadas de carvão mineral (CHIES *et al.*, 1995).

Amostras	Óxidos (%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PF
Jorge Lacerda	59,12	24,60	11,20	1,34	0,41	0,23	2,40	0,12
Candiota	66,72	19,20	9,00	0,60	0,30	0,13	1,20	0,09
Charqueadas	64,41	24,45	4,50	1,31	0,40	0,14	1,60	0,14

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas de carvão são compatíveis com várias matérias-primas utilizadas nas indústrias cerâmicas de revestimento, o que indica uma possibilidade de substituição parcial ou integral destas matérias-primas por aquele resíduo. No Brasil, um forte argumento para o uso de cinzas de carvão é a quantidade gerada pela combustão dos carvões nacionais (sub-betuminoso), que pode chegar a mais de 50% em massa (TESSARI; CONSOLI, 1998).

Esse resíduo têm valor de mercado pelo menos quatro vezes menor que muitos minerais comerciais normalmente utilizados como matérias-primas. O custo de produção pode ser reduzido tanto em função de a matéria-prima ser um resíduo de baixo custo, como também pela sua apresentação física, considerando que a distribuição de tamanho de partícula do resíduo varia em torno de 5-200µm (DONDI *et al.*, 1997). Como consequência, o uso de cinzas de carvão mineral geralmente não requer moagem.

Segundo Cheriaf *et al.* (1999), a utilização potencial das cinzas pesadas é determinada pelas suas características físicas, como a distribuição granulométrica. A textura normalmente áspera, fundida e vitrificada da cinza pesada faz dela um substituto ideal para os agregados naturais.

O potencial das cinzas de carvão mineral como matéria-prima para a indústria cerâmica está evidenciado em diversos trabalhos. Cumpston *et al.* (1992) investigaram a utilização de cinzas de carvão para a obtenção de materiais vitrocêramicos de fases cristalina anortita

( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). A quantidade máxima de fase cristalizada foi de 40%. O material apresentou boas propriedades, como dureza e resistência a altas temperaturas, indicando que pode ser utilizado industrialmente na fabricação de cadinhos resistentes a altas temperaturas ou em materiais refratários.

Negreiros (1994) estudou a fabricação de tijolos com adição de cinzas volantes de carvão mineral. A proporção de cinza adicionada na mistura variou de 0 a 50%. Os resultados mostraram que a adição de cinzas ocasiona aumento na porosidade e na absorção de água e diminuição da massa específica do produto, permitindo a produção de tijolos mais leves.

Chies *et al.* (1998), em seu trabalho, revelam o grande potencial de utilização de cinzas pesadas de carvão mineral em misturas com cal hidratada para a confecção de tijolos maciços. Nos experimentos, foi analisada uma mistura de 90% de cinzas pesadas e 10% de cal hidratada com umidade de prensagem em torno de 20%. Os resultados mostraram que os tijolos obtidos podem ser utilizados na construção civil, uma vez que possuem excelentes qualidades, relacionadas sobretudo à boa resistência mecânica e à uniformidade de dimensões.

Labrincha *et al.* (2000) apresentam estudos avaliando a adição de diferentes resíduos, dentre os quais cinzas e escórias, na composição de massas cerâmicas. A incorporação dos resíduos não apresentou mudanças significativas no produto cerâmico.

Kumar *et al.* (2001) investigaram o efeito da adição de cinzas leves provenientes da combustão de carvão mineral nas propriedades mecânicas de materiais cerâmicos. Percentuais de cinzas na faixa de 0-40% foram adicionados na massa cerâmica, em substituição às argilas caulínicas presentes na composição padrão. Os resultados indicaram que a resistência mecânica à flexão e a resistência à abrasão melhoraram com a adição entre 25-30% de cinzas leves, em comparação com produtos convencionais. Acima desses percentuais, os valores das propriedades físicas começaram a ser prejudicados. Esses resultados foram justificados pela maior formação de fase mulita, decorrente da quantidade de cinza leve de carvão mineral adicionada.

Leroy *et al.* (2001) investigaram a produção de vitrocerâmicos a partir de cinzas leves de carvão mineral. As cinzas leves foram fundidas com adição de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  para obtenção do material vítreo. Tratamentos térmicos de nucleação de crescimento cristalino foram aplicados no



material vítreo para a obtenção do material vitrocerâmico. As propriedades químicas, térmicas e mecânicas, assim como a aparência atrativa do produto, similar ao mármore escuro, mostraram o potencial das cinzas leves para essa aplicação.

O trabalho de Kniess *et al.* (2002a) apresenta a obtenção de materiais vitrocerâmicos no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  com adição de cinzas pesadas de carvão mineral. Os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino aplicados foram adequados para a formação das fases cristalinas aluminossilicato de lítio e virgilita. Os materiais apresentaram coeficientes de dilatação térmica negativos.

Kniess *et al.* (2002b) estudaram a influência da retirada magnética do óxido de ferro presente nas cinzas pesadas de carvão mineral (na forma de magnetita) sobre o processo de obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir desse resíduo. A etapa de desferrização foi a responsável pela retirada do  $\text{Fe}^{2+}$ , que é o principal responsável pela fotodegradação dos vidros e pela coloração dos mesmos. Os resultados mostraram que a cinza pesada de carvão mineral constitui uma atraente fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a obtenção de materiais vítreos. Mesmo com consideráveis teores de óxido de ferro, permite o seu processamento, pois é possível através do processo de desferrificação utilizado converter o percentual em teores admissíveis.

No trabalho de Cheriaf *et al.* (2000) é apresentada uma metodologia visando à valorização da cinza pesada de carvão mineral como material de construção civil, empregando o resíduo como elemento de solidificação das matrizes junto ao cimento Portland. Os percentuais de cinzas adicionados foram de 10, 20, 30 e 40%. Os resultados mostraram que à medida que, se incorpora uma maior quantidade de cinza pesada, com conseqüente redução do cimento, a redução da perda de resistência mecânica dos materiais torna-se um parâmetro a ser controlado.

## CAPÍTULO III – MATERIAIS CERÂMICOS

### 3.1 Definição

Os cerâmicos e os vidros distinguem-se dos outros materiais – metais e polímeros – essencialmente pelo tipo de ligações químicas que cada um possui (KINGERY *et al.*, 1976). Independentemente dos produtos finais, o processo cerâmico inicia com a seleção de matérias-primas minerais ou sintéticas. Podem-se classificar os materiais cerâmicos em dois grandes grupos: o das cerâmicas tradicionais, que utilizam essencialmente matérias-primas naturais com predomínio das de natureza argilosa, e os das cerâmicas avançadas, em que as matérias-primas são essencialmente sintéticas (FONSECA, 2000).

De acordo com a norma NBR 13816 (1997), placas cerâmicas de revestimento são materiais compostos de argilas e de outras matérias-primas inorgânicas, geralmente usadas para revestir pisos e paredes, sendo geralmente conformadas por extrusão ou prensagem. As placas são então secadas e sinterizadas, e podem ou não receber cobertura vítrea.

As modernas técnicas de construção, a crescente competitividade frente aos mercados internacionais e a renovação tecnológica, exigem produtos que satisfaçam aos requisitos fundamentais de alta qualidade e de baixo custo. O conhecimento das matérias-primas e o efeito nas etapas de processamento e propriedades do produto final são necessários para atingir essas exigências.

O processamento cerâmico começa, normalmente, com uma ou mais matérias-primas, um ou mais líquidos e um ou mais aditivos de processamento. Os materiais iniciais, ou sistema formulado, podem ser beneficiados física e/ou quimicamente por meio de operações como moagem, lavagem, dissolução química, sedimentação, separação magnética, dispersão, mistura,

classificação, desaerização, filtração ou filtroprensagem. A técnica de conformação usada depende da consistência do sistema (por exemplo, barbotina, pasta plástica ou material granulado) e produzirá uma forma particular, com determinada composição e microestrutura. A operação de secagem remove algum ou todos os líquidos residuais de processamento e as operações adicionais podem incluir maquinação em verde, desbaste superficial, polimento superficial e limpeza, bem como aplicação de recobrimentos superficiais com materiais com propriedades elétricas ou vidrados. O produto sofre, então, um tratamento térmico final, para produzir uma microestrutura sinterizada (FONSECA, 2000).

A Tabela 3.1 apresenta os produtos cerâmicos fabricados por processamento de pós cerâmicos, agrupados por tipo de aplicação.

**Tabela 3.1**– Produtos produzidos por processamento de pós cerâmicos (FONSECA, 2000).

CLASSES	EXEMPLOS
Cerâmicas Elétricas	Substratos, condensadores, indutores, transdutores, eletrodos e isoladores.
Materiais Estruturais Avançados	Ferramentas de corte, componentes de motores, próteses dentárias e ortopédicas.
Componentes do Processamento Químico	Suportes de catalisador, filtros de gases e líquido, componentes dos sistemas de controle de emissões.
Estruturas Refratárias	Revestimentos refratários dos fornos, isoladores térmicos, recuperadores, regeneradores, cadinhos e materiais de processamento de metais.
Materiais de Construção	Pavimentos e revestimentos, produtos estruturais e cimento.
Produtos de Utilização Doméstica	Louça de cozinha, louça de mesa, louça sanitária e louça decorativa.

## **3.2 Matérias-Primas Cerâmicas**

As matérias-primas cerâmicas são minerais ou acumulações de rochas com as quais se podem fabricar produtos cerâmicos, a partir de seu estado natural ou com tratamento prévio (SOUZA SANTOS, 1989). As matérias-primas utilizadas para a preparação das massas cerâmicas raramente são substâncias puras. Elas estão constituídas por minerais argilosos (argilas, caulins, etc.) e não argilosos (feldspato, quartzo, talco, etc.) cujas características plásticas ou não plásticas são determinadas pelas quantidades predominantes dos mesmos numa amostra. Quanto maior o teor de minerais argilosos, mais plástica será a matéria-prima.

### **3.2.1 Matérias-Primas Plásticas**

A argila é a mais antiga matéria-prima cerâmica devido à plasticidade que possui quando misturada com água (BOIX, 1994). Entende-se por argila rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo conter outros minerais, os minerais não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas. Caracteriza-se fisicamente por (GOMES, 1988):

- a) possuir conteúdo elevado de partículas com tamanho  $\leq 2\mu\text{m}$ ;
- b) quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, torna-se plástica;
- c) após secagem, torna-se consistente e rígida, e após queima a temperatura elevada, se superior a 1000 °C, adquire grande coesão.

Os argilominerais são os constituintes básicos das matérias-primas argilosas. A maior parte dos argilominerais provém da transformação de silicatos primários ou de vidros vulcânicos sob a influência da água e de gases atmosféricos (AMORÓS, 1998). Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerías conhecidos são tetraedros e octaedros de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions (SOUZA SANTOS, 1989).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas; essas folhas são

usualmente chamadas de folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. A junção das folhas tetraédricas e octaédricas permitem visualizar a estrutura dos argilominerais. A união de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica origina a estrutura de silicato em camada 1:1. Quando duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica são unidas, através da inversão de uma tetraédrica, forma-se a estrutura de silicato em camada 2:1 (MOORE, 1997).

Na folha tetraédrica o cátion dominante é  $\text{Si}^{4+}$ , mas  $\text{Al}^{3+}$  o substitui freqüentemente, e o  $\text{Fe}^{3+}$  ocasionalmente. Para a folha octaédrica, os cátions são geralmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , mas outros cátions de tamanhos médios, tais como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , também ocorrem em algumas espécies. A menor unidade estrutural contém três octaedros. Se todos os três octaedros são ocupados, isto é, todos têm cátions nos seus centros, a folha é classificada como trioctaédrica. Se apenas dois dos octaedros são ocupados e o terceiro tem um vazio, a folha é classificada como dioctaédrica (MOORE, 1997; KLEIN, 1993).

### **3.2.1.1 Principais Argilominerais**

Os filossilicatos se dividem em três grupos principais, de acordo com o número de camadas por folhas que apresentam: grupo da caulinita, grupo da mica e grupo da clorita.

#### **a) Grupo da Caulinita**

Os minerais do grupo da caulinita apresentam uma camada octaédrica de  $\text{Al}^{3+}$  e uma tetraédrica de Si-O. Esse grupo compreende os filossilicatos com estrutura do tipo Te-Oc (1/1) sem cátions interlaminares (GOMES, 1988).

Os minerais desse grupo possuem uma estrutura mais estável, quando comparados a outros minerais argilosos. Os argilominerais constituídos por camadas 1:1 geralmente apresentam nenhuma ou muito pouca carga nas camadas, uma vez que os cátions tetraédricos são geralmente ocupados por  $\text{Si}^{4+}$  e os octaédricos todos por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Se ocorrer uma substituição na folha, quase sempre haverá uma compensação numa outra folha e a neutralidade é mantida. Nesse grupo podem-se destacar a caulinita,  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ , e a halloysita,  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8.4\text{H}_2\text{O}$

(MOORE, 1997; KLEIN, 1993).

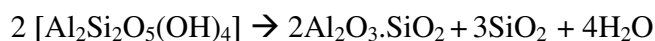
As argilas caulínicas contêm normalmente 80% ou mais de caulinita, minerais argilosos de três camadas, pequenas quantidades de quartzo e diversos óxidos, que são em sua maioria fundentes. As duas fases estáveis de alta temperatura desenvolvidas quando a caulinita é sinterizada são: mulita e cristobalita (GOMES, 1988).

- **Mulita I** - Começa a ser formada partir de 950° C e continua a desenvolver-se até cerca de 1100° C manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares (0,05-0,2µm) que são zonados devido à sua não homogeneidade química, com composição talvez próxima de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , isto é, mulita 3:2.
- **Mulita II** - Desenvolve-se a partir de cerca de 1200° C apresentando-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente bem desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos, talvez de composição próxima de  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , isto é, mulita 2:1.

Os produtos cerâmicos à base de argilas caulínicas apresentam propriedades desejáveis de dureza, translucência e resistência mecânica devido ao desenvolvimento dos cristais de mulita, importando o número deles e a respectiva dimensão e forma (GOMES, 1988). A mulita é uma fase muito resistente ao ataque químico e que, por apresentar estrutura romboédrica, proporciona grande resistência mecânica às peças sinterizadas (WORRALL, 1975).

- **Cristobalita** - A sua formação começa entre 1100 e 1200° C. A cristobalita resulta da organização cristalina da  $\text{SiO}_2$  exsudada durante o desenvolvimento da mulita (DEER *et al.*, 2000).

A equação química global que mostra a formação das fases estáveis resultantes do aquecimento da caulinita pode ser representada do seguinte modo:



**Mulita      Cristobalita**

## **b) Grupo da Mica**

Os minerais do grupo da mica são constituídos por três camadas: uma octaédrica de  $\text{Al}^{3+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  situadas entre duas camadas hexagonais de tetraedros Si-O, sendo do tipo Te-Oc-Te (2/1) (GOMES, 1988).

No grupo das micas hidratadas encontra-se a montmorilonita,  $(\text{AlMg})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Em sua estrutura, as folhas estão separadas por um número variável de camadas de água que podem provocar um inchamento na sua estrutura. As argilas montmoriloníticas (principalmente a bentonita) são utilizadas em baixas proporções para aumentar a plasticidade de uma massa cerâmica (RENAU, 1994).

As micas parcialmente hidratadas são conhecidas como ilitas, filossilicato de forma aproximada:  $(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{K}_x\text{O}_{10}$ ,  $0,5 < x < 0,75$ . A ilita pode estar presente na maioria das argilas utilizadas na fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos. A estrutura cristalina do argilomineral ilita é semelhante à da montmorilonita, com diferença de que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o potássio (SOUZA SANTOS, 1989).

Entre as micas não hidratadas estão os argilominerais talco  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , e pirofilita,  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Esses minerais não apresentam substituição tetraédrica ou octaédrica, nem carga ou material entre as camadas. Estruturalmente, a diferença entre ambos está no elemento que ocupa o centro da camada octaédrica: magnésio no talco e alumínio na pirofilita (KLEIN, 1993).

## **c) Grupo da Clorita**

A estrutura cristalina das cloritas é constituída por camadas alternadas estruturais do tipo mica (uma camada de gibbsite entre duas camadas de silicato) e brucita (hidróxido de magnésio). São argilominerais do grupo 2:1, com brucita interlamelar: o magnésio da camada brucita é substituído parcialmente por íons alumínio ou férrico para favorecer o excesso de carga positiva necessária para neutralizar as substituições de alumínio em lugar de silício na camada do silício (SOUZA SANTOS, 1989).

### 3.2.2 Matérias-Primas Não Plásticas

As matérias-primas não plásticas, comumente empregadas na preparação de massas para fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos, podem dividir-se nos seguintes grupos: feldspatos e feldspatóides, sílicas e carbonatos (BARBA *et al.*, 2002). A adição dessas matérias-primas diminui a plasticidade da massa cerâmica. Em função da forma e do tamanho de suas partículas, as quais são geralmente de tamanho maior que as argilas, proporcionam na peça crua propriedades como (CASAGRANDE, 2002):

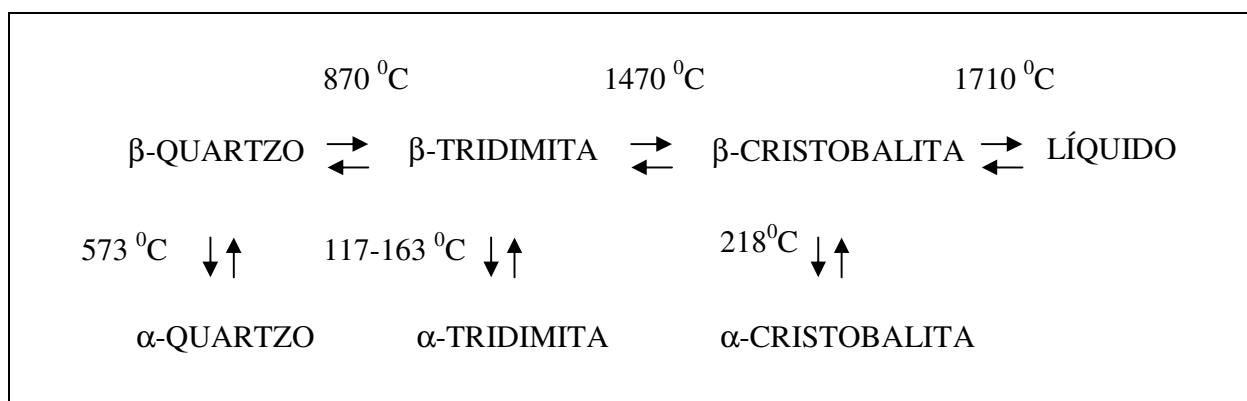
- a) melhora na compactação, devido ao melhor empacotamento;
- b) aumento do tamanho do poro, facilitando a secagem e a desgaseificação durante o pré-aquecimento;
- c) conferem à mistura uma série de óxidos que, durante a sinterização, podem reagir com o resto dos componentes das massas ou permanecer inerte, conferindo diferentes propriedades no produto sinterizado.

#### 3.2.2.1 Minerais de Sílica

As três principais formas cristalinas de  $\text{SiO}_2$  (quartzo, tridimita e cristobalita) possuem estruturas cristalinas muito diferentes, tendo cada uma um campo de estabilidade bem definido sob condições de equilíbrio (KLEIN, 1993). Cada uma das formas tem uma modificação (polimorfo) de baixa e de alta temperatura designadas por  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Enquanto a transformação das formas  $\alpha$  para  $\beta$  em cada um dos três minerais de  $\text{SiO}_2$  apenas envolve pequenos movimentos atômicos (transformações deslocativas), as mudanças entre o quartzo, a tridimita e a cristobalita são mais destrutivas (transformações reconstrutivas). Essas estruturas são relacionadas entre si por reconstrutivas transformações, em um processo que requer considerável energia (DEER *et al.*, 2000). A mudança de quartzo para uma outra forma de temperatura mais elevada deve envolver a ruptura das ligações Si-O e a migração de ambos os átomos de Si e O em várias direções. De modo semelhante, a transformação de tridimita em cristobalita envolve a ruptura das ligações e a modificação da deposição dos vizinhos mais próximos. Os intervalos de



temperatura em que as diferentes variedades cristalinas são estáveis, à pressão atmosférica, estão detalhados na Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Intervalo de temperatura em que os diferentes polimorfos de SiO<sub>2</sub> são estáveis, à pressão atmosférica (AMORÓS *et al.*, 1994).

A introdução de quartzo na massa cerâmica pode ter como objetivo a diminuição da plasticidade da composição e/ou o aumento do coeficiente de dilatação linear da peça queimada, uma vez que a matéria-prima apresenta valores de coeficiente de dilatação superiores dos materiais argilosos, evitando assim a deformação ou a contração demasiada, tanto a seco como durante a sinterização. Durante a sinterização, o quartzo participa quimicamente nas reações, dissolvendo-se em pequenas quantidades na fase líquida e reagindo com os demais componentes da massa (FONSECA, 2000). A presença de quartzo nas massas é interessante, já que, em função das interações entre as fases presentes, propicia a formação de fase líquida de maior viscosidade durante o aquecimento até a temperatura de sinterização, levando a uma variação mais gradual da porosidade aberta e da retração linear, e ainda possibilitando a sinterização dentro de uma faixa de temperatura mais ampla.

### 3.2.2.2 Minerais Feldspáticos

Em termos gerais, pode-se considerar como feldspatos um grupo de minerais do tipo aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. O mineral puro aparece raríssimas vezes na natureza. Geralmente encontram-se misturas variáveis de aluminossilicatos de sódio, potássio, cálcio e lítio.

A classificação dos feldspatos leva em conta os feldspatos potássicos: microclina, ortoclásio e sanidina, todos com fórmula  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; e os feldspatos plagioclásios: albita,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , e anortita,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (KLEIN, 1993).

A característica física mais importante dos feldspatos é a fusibilidade, considerando exclusivamente o ponto de vista industrial. Essa importante propriedade depende da composição química, mineralógica e da granulometria do feldspato (RENAU, 1994). Durante o processo de queima da peça cerâmica, os fundentes aceleram a formação de uma fase líquida mais ou menos reativa, cuja tensão superficial promove a aproximação entre as partículas que não fundiram. Durante o resfriamento, o líquido que rodeia essas partículas torna-se um vidro e promove a sua ligação e a conseqüente consolidação dos produtos normalmente devido à formação de eutéticos, resultando em um produto com qualidades intrínsecas melhores, como, por exemplo, menor absorção de água e melhor resistência mecânica (NORTON, 1973). Porém, é importante salientar, que as quantidades de fundentes adicionados à massa cerâmica devem ser controladas, pois, considerando que os poros são fechados, podem causar tensões internas no material, resultando no surgimento de trincas e, conseqüentemente, diminuindo a resistência mecânica do corpo cerâmico. Podem, também, resultar em alterações dimensionais, como retração causada pela aproximação das partículas.

### 3.2.2.3 Dolomita, Calário e Magnesita

O mineral magnesita é o carbonato de magnésio,  $\text{MgCO}_3$ . A combinação de uma camada da magnesita com uma camada de calcita,  $\text{CaCO}_3$ , pode ser considerada como sendo a dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (DEER *et al.*, 2000). A calcita e a dolomita são utilizadas em massa de produtos

porosos, quando não se dispõe de argilas calcárias. É o caso de uma massa branca para revestimento, uma vez que é muito difícil encontrar argilas que forneçam produtos sinterizados de cor branca (baixo teor em ferro) e, ao mesmo tempo, possuam um alto conteúdo de carbonatos (LIRA, 1997).

### **3.3 Processamento Cerâmico**

A obtenção de um produto depende de fatores materiais e não materiais, como por exemplo, os aspectos econômicos do mercado, a resposta dos consumidores, as tolerâncias dimensionais, a qualidade aparente e a produtividade. A fabricação dos produtos cerâmicos constitui uma complexa interação entre matérias-primas, processos tecnológicos, pessoas e investimentos (FONSECA, 2000).

Os parâmetros de processo afetam significativamente as propriedades tecnológicas das massas cerâmicas, a seco e no produto sinterizado. Além da composição químico-mineralógica, é de grande importância um controle das variáveis nas etapas de moagem, compactação, secagem e das condições de sinterização.

#### **3.3.1 Formulação do Sistema**

Uma massa cerâmica pode ser considerada adequada quando a relação entre as matérias-primas plásticas e as matérias-primas não plásticas é tal que confira à peça conformada uma suficiente resistência a verde e a seco. A massa cerâmica deve possuir uma adequada composição química e mineralógica, de maneira que as transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima forneçam ao produto acabado as propriedades desejadas.

Os diagramas de fases constituem um método claro e conciso de representar graficamente o estado de equilíbrio para uma dada composição, temperatura e pressão (KINGERY *et al.*, 1976). A utilização dos diagramas de equilíbrio de fases no estudo dos materiais cerâmicos torna-se cada vez mais importante. Nesses materiais, parte-se de matérias-primas granulares, quase sempre de diferentes composições e várias granulometrias, que são conformadas de alguma

maneira antes da sinterização. Após a etapa de sinterização, em algumas áreas limitadas da estrutura surgirão novas fases cristalinas, em outras a fusão terá sido completa e, em outras, a matéria-prima inicial pode encontrar-se inalterada. Informações importantes podem ser obtidas através de diagramas de fases, como (SEGADÃES, 1987):

- a) temperatura de fusão de cada componente puro;
- b) temperatura de fusão quando dois ou mais compostos são misturados;
- c) quantidades e composição de fases líquidas e sólidas a uma específica temperatura e fração mássica dos componentes;
- d) interação de dois compostos para formar um terceiro composto (ex.:  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para formação da mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

### 3.3.2 Processo de Moagem

O estado de aglomeração das matérias-primas plásticas e a granulometria grosseira dos materiais duros constituem impedimentos à obtenção de misturas uniformes, homogêneas e reativas. Na etapa de moagem, utilizam-se duas tecnologias distintas para a moagem das matérias-primas, moagem via úmido e moagem via seco (FONSECA, 2000).

No processo via úmida, quase sempre, a seleção de matérias-primas para a mistura busca obter uma cor de queima branca para a base produzida. As matérias-primas são moídas junto com uma quantidade de água suficiente para transformá-las em uma suspensão cerâmica bastante homogênea, a qual será submetida a um atomizador transformando a mistura em um pó atomizado com teores apropriados de umidade (COELHO, 1996; BARBA *et al.*, 2002).

Na moagem via seca, a massa básica é formada por dois ou três tipos diferentes de argilas, resultantes das alterações naturais associadas com a mineralogia da argila. As matérias-primas com alto teor de umidade são secas e levadas a um moinho, onde são reduzidas a tamanhos de partículas apropriados. Posteriormente, o pó é umidificado e granulado. Após a moagem, umidificação, prensagem e sinterização, resultam em produtos de queima vermelha para a base produzida (COELHO, 1996; BARBA *et al.*, 2002). Em relação à homogeneidade das suas

propriedades, o pó granulado apresenta desvantagens em relação ao pó atomizado. No entanto, a considerável economia de energia associada ao seu processamento e as vantagens no gerenciamento desse processo produtivo, constituem vantagens para a aplicação mais difundida da tecnologia de utilização de pós granulados (NASSET *et al.*, 1993).

### **3.3.3 Prensagem**

A conformação por prensagem é hoje o processo de conformação mais utilizado na indústria cerâmica, não só porque atende satisfatoriamente às exigências técnicas dos consumidores dos produtos, mas também porque permite uma maior racionalidade nos circuitos de fabricação, levando a índices de produtividade superiores aos demais processos de conformação.

Na prensagem seca (umidade da mistura entre 0 e 10%), utilizada nesta pesquisa, a maior parte do trabalho realizado pelas forças de prensagem é o trabalho de densificação (eliminação da porosidade intragranular), por rearranjo, deformação plástica e fratura dos aglomerados, dos agregados e das partículas. A massa final do objeto conformado é aproximadamente igual à massa de pó ou granulado inicial e as retrações associadas à secagem são reduzidas (FONSECA, 2000).

Relativamente aos outros processos de conformação, a prensagem apresenta as seguintes vantagens:

- a) confere ao produto conformado uma elevada resistência mecânica a verde e a seco, devido às elevadas pressões específicas de prensagem utilizadas;
- b) permite que sejam atingidas elevadas produtividades, uma vez que é possível automatizar todas as etapas do ciclo de prensagem;
- c) facilita a redução do tempo de secagem, devido ao fato de se utilizar pós e granulados com baixa umidade (prensagem seca);
- d) permite obter produtos acabados com dimensões e formas desejadas.

As características da mistura cerâmica que exercem maior influência sobre o comportamento do material na etapa de prensagem são a distribuição do tamanho de partículas e o tipo de composição (AMORÓS, 1983).

Em relação à influência do grau de compactação nas propriedades do produto sinterizado, pode-se constatar que uma maior compactação origina uma maior retração linear e menores valores de absorção de água no produto. Quanto maior a pressão e/ou umidade de compactação (até um limite), maior será a densidade aparente a seco, ou seja, melhor o empacotamento.

#### **3.3.4 Secagem**

A operação de secagem destina-se a eliminar a água de processamento presente nas peças conformadas, para aumentar a resistência mecânica dos produtos crus, de modo a suportarem as operações de acabamento, e prepará-los para a operação de sinterização.

#### **3.3.5 Sinterização**

Os produtos conformados e secos ainda não possuem as propriedades adequadas para suportarem as condições inerentes à utilização para que foram desenvolvidos. Na etapa de sinterização realizam-se as transformações necessárias para que as propriedades e a microestrutura finais sejam as mais ajustadas ao tipo de aplicação projetada para os produtos. Atingir esses objetivos depende de parâmetros como a temperatura, o tempo, a pressão, a velocidade de aquecimento ou resfriamento e a natureza da atmosfera em que ocorre o tratamento térmico (REED, 1995).

### **3.4 Caracterização dos Materiais Cerâmicos**

As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas características atômicas e microestruturais dos materiais que o compõem. Essas características são influenciadas pela seleção das matérias-primas e pelo processo de fabricação (REED, 1985).

#### **3.4.1 Distribuição do Tamanho de Partículas**

Uma amostra na forma de pó é formada por uma numerosa quantidade de partículas individuais e aglomerados que tendem a possuir uma distribuição contínua de tamanhos compreendidos entre um intervalo de dimensão. O controle da distribuição de tamanho de partículas de um material particulado, juntamente com outras características como a forma e o estado de agregação das partículas, são de fundamental importância na obtenção de um produto acabado de qualidade (NAVARRO *et al.*, 1985). As partículas sólidas constituintes das matérias-primas cerâmicas apresentam uma grande variedade de formas e de estados de agregação. O tamanho de partícula tem uma forte influência na densidade após compactação, plasticidade, resistência mecânica e porosidade (REED, 1985).

Com a determinação do número percentual de partículas que se apresentam com um determinado tamanho, dentro do intervalo, obtém-se uma curva de distribuição de tamanho denominada curva de frequência. A porcentagem pode ser medida levando-se em consideração o número, o volume, a superfície específica e a massa de partículas que possuem um determinado tamanho em relação ao total. A medida da distribuição do tamanho de partícula pode ser realizada pelas técnicas de peneiramento, contador de Coulter, difração a laser ou microscopia de análise de imagens (JUNIOR, 1997).

#### **3.4.2 Absorção de Água**

A absorção de água de um material cerâmico sinterizado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. Define-se como o ganho em massa,

expresso em porcentagem, que as peças apresentam quando introduzidas em água em ebulição durante um período determinado.

A Tabela 3.2 apresenta a classificação dos revestimentos cerâmicos segundo a norma NBR 13818 (1997) em relação aos grupos de absorção de água.

**Tabela 3.2** - Classificação e definição dos revestimentos cerâmicos em relação aos grupos de absorção de água.

<b>Grupos</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b>Definição do Produto</b>
BIa	$0 < AA \leq 0,5$	Porcelanato
BIb	$0,5 < AA \leq 3$	Grês
BIIa	$3 < AA \leq 6$	Semi-grês
BIIb	$6 < AA \leq 10$	Semi-poroso
BIII	$AA > 10$	Poroso

### 3.4.3 Expansão por Umidade

A expansão por umidade é o termo técnico para designar o aumento das dimensões das peças cerâmicas, quando estas, em contato com a umidade, adsorvem água na superfície de seus poros e capilares. A expansão por umidade está relacionada tanto com a composição quanto com a estrutura física do corpo cerâmico (LIRA, 1997). Em quantitativos, é expressa como  $\Delta l/l$ , onde  $\Delta l$  é a medida da variação do comprimento, resultante da expansão, e  $l$  é o comprimento inicial da peça anterior à expansão (NBR 13818, 1987).

### 3.4.4 Retração Linear

A retração linear ocorre devido a uma densificação do material, em decorrência do coalescimento das partículas e da formação de fase líquida durante a sinterização. A fase líquida, formada durante a sinterização, diminui sua viscosidade à medida que aumenta a temperatura,



preenchendo os vazios entre as partículas, permitindo uma diminuição da porosidade e uma maior densificação da peça.

### **3.4.5 Densidade e Porosidade**

A densidade pode ser considerada como uma das mais importantes propriedades do processamento cerâmico. A densidade de um material que contém porosidade microestrutural nula (considerando múltiplas fases e defeitos na estrutura) é chamada de densidade teórica. A densidade aparente é uma medida da densidade do corpo que inclui todas as porosidades, defeitos de retículo e de fases.

A densidade aparente do corpo compactado interfere diretamente nos resultados de módulo de ruptura à flexão (MRF) a seco e, após a sinterização, na retração linear e absorção de água (CORREIA, 1986). O ensaio de densidade dos corpos de prova a seco tem por finalidade avaliar o estado de compactação obtido. A metodologia mais utilizada para medir a densidade aparente é a imersão em líquidos (AMORÓS, 1998).

Relacionando diferentes pressões de compactação empregadas, a densidade aparente após a secagem aumenta linearmente com o aumento da pressão de compactação. Como a densidade do compactado é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo e a massa permanece constante durante a compactação, a forma de se aumentar a densidade é através do volume. Portanto, a densificação depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente, ou seja, da sua plasticidade (AMORÓS, 1983).

A picnometria de hélio é largamente utilizada para determinar a densidade teórica de pós. Essa técnica baseia-se no princípio de Arquimedes para deslocamento de fluidos e na Lei de Boyle para a determinação do volume. O fluido é um gás que pode penetrar nos poros mais finos, adquirindo com isso uma máxima precisão. Por essa razão o gás hélio é recomendado, uma vez que as pequenas dimensões atômicas asseguram uma penetração entre as cavidades e poros com dimensões de aproximadamente 1 Å (BORASCHI *et al.*, 1996). Duas das principais vantagens do

picnômetro de hélio sobre o tradicional picnômetro com líquido são a facilidade e a rapidez com que o gás penetra nos diminutos espaços entre as partículas, por mais fino que seja o pó.

Segundo CASAGRANDE (2002), a absorção de água e a retração linear de queima diminuem com o aumento da densidade da peça seca e o módulo de ruptura à flexão aumenta. A densidade aparente do pó cerâmico aumenta com uma conveniente distribuição do tamanho de partículas, principalmente com a maior quantidade de partículas finas. Entretanto, a presença de partículas mais finas não pode ser exagerada, sob consequência de provocar-se uma separação de partículas finas, resultando em maior porosidade.

A porosidade (aberta, fechada e total) é um importante parâmetro de densidade. Esta propriedade pode ter uma forte influência nas propriedades de um material cerâmico, como por exemplo, reduzir a resistência e permitir a permeabilidade de gases ou líquidos. As técnicas mais utilizadas para avaliar a porosidade do material cerâmico são a porosimetria de mercúrio e a análise microscópica (análise de imagens) (REED, 1995).

#### **3.4.6 Superfície Específica**

A área superficial específica é a área superficial das partículas por unidade de massa ou volume do material. A importância dessa característica consiste no fato de que qualquer reação entre as partículas ou entre elas e o meio circunvizinho se inicia nas suas superfícies, de modo que a operação de sinterização será afetada pela reação entre a área superficial e o volume da partícula. A reatividade no estado sólido e sólido-líquido é proporcional à área superficial (REED, 1985). A medida da área superficial específica é geralmente realizada por adsorção física de um gás ou por adsorção química de um corante.

#### **3.4.7 Plasticidade**

Entende-se por plasticidade a propriedade de um material úmido deformar-se (sem se romper) pela aplicação de uma tensão de cisalhamento, sendo que a deformação permanece

quando a tensão aplicada é retirada (REED, 1985). A avaliação da plasticidade é feita através da medida de outras propriedades da argila, correlacionadas com a plasticidade.

### 3.4.8 Resistência à Flexão

O módulo de ruptura é uma característica intrínseca da peça cerâmica. A resistência mecânica de um material determina as limitações do mesmo para aplicações onde o material é solicitado para sustentar uma carga (ACCHAR, 2000). No caso de materiais cerâmicos tradicionais, a medida da resistência mecânica é realizada geralmente por flexão. Segundo PADILHA (1997), a presença de porosidade e de fase vítrea na estrutura dos materiais cerâmicos tradicionais tem um efeito de redução da resistência mecânica. A Tabela 3.3 apresenta a relação entre o módulo de ruptura à flexão (MRF) e as classes de absorção de água de cerâmicas de revestimento (ISO 13006, 1998).

**Tabela 3.3** – Módulo de ruptura à flexão (MRF) em relação a classes de absorção de água de cerâmicas de revestimento.

Grupos de Absorção	MRF (MPa)	Uso recomendado	Tipo de Produto
Ia	35-51	Piso e Parede	Porcelanato
Ib	30-45	Piso e Parede	Grês
IIa	22-35	Piso e Parede	Semi-grês
IIb	15-22	Parede	Semi-poroso
III	Menor que 20	Parede	Poroso

## CAPÍTULO IV – EXPERIMENTOS COM MISTURAS

### 4.1 Metodologia de Superfícies de Resposta

A metodologia de superfícies de resposta (MSR) pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização. Essa metodologia compreende um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas para construção e exploração de modelos empíricos, usados para desenvolver, melhorar e otimizar processos (ZAUBERAS *et al.*, 2004). Tem importantes aplicações na formulação e desenvolvimento de novos produtos. A característica de qualidade ou medida do desempenho é chamada *resposta* (MYRES; MONTGOMERY, 2002). Através de um cuidadoso planejamento e análise de experimentos, a MSR busca relacionar uma resposta, ou variável de saída, aos níveis de um número de variáveis de entrada que a afetam; e também encontrar o “melhor” valor dessa resposta. Em geral, a variável resposta de interesse é  $y$ , que é função de variáveis dependentes  $x_1, x_2, \dots, x_k$ .

A relação entre  $y$  e as variáveis dependentes  $x_1, x_2, \dots, x_k$  pode ser escrita através do modelo empírico apropriado  $f$ , representado na Equação (4.1). O termo  $\varepsilon$  representa o erro no sistema. Geralmente, a função  $f$  é um polinômio de primeira ou segunda ordem. Esse modelo empírico é chamado modelo de superfície de resposta (MYRES; MONTGOMERY, 2002).

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad \text{Eq. (4.1)}$$

## 4.2 Delineamento Experimental de Misturas

Experimentos são realizados por investigadores das mais variadas áreas, usualmente para descobrir alguma coisa sobre um processo ou sistema particular. Um experimento planejado é um teste, ou uma série de testes, nos quais são feitas alterações planejadas nas variáveis de entrada do processo ou do sistema, no qual se observam os efeitos das mudanças na variável de saída (resposta) (BARBETTA, 1998). O delineamento experimental de misturas é um tipo especial de experimento de superfícies de resposta. Nesse caso, os fatores são componentes ou ingredientes de uma mistura, e a resposta é uma função das proporções dos componentes ou ingredientes presentes (CORNELL, 2002).

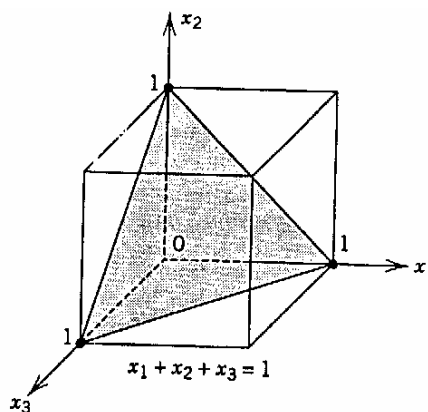
A utilização da técnica de delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse não só nas universidades, como também na indústria. Aplicações para a técnica de delineamento de mistura são encontradas em muitas áreas, como na formulação de materiais cerâmicos. Uma prática que é comumente adotada durante o desenvolvimento de materiais cerâmicos é a mistura de diferentes tipos de matérias-primas, realizada muitas vezes de maneira intuitiva e empírica, onde as características do produto são fortemente dependentes das proporções da mistura (ALEXANDRE *et al.*, 2001). O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais. Por exemplo, ao estudar-se a influência da temperatura e da concentração no rendimento de uma reação usando planejamento fatorial, se os valores dessas variáveis são dobrados, espera-se que o rendimento seja afetado, bem como as propriedades do produto final (SCHABBACH, 1999). Com delineamento de misturas a situação é diferente, pois as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes, e não pela sua quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que resultar sempre 100%.

Para uma mistura de  $q$  componentes ou ingredientes, então tem-se (BARROS NETO *et al.*, 1996):

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad \text{Eq. (4.2)}$$

onde:  $x_i$  representa a proporção do  $i$ -ésimo componente na mistura, numa escala em que 100% corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço para experimentação mais restrito.

Para um sistema com três fatores independentes, por exemplo, é possível investigar todos os pontos contidos no cubo representado na Figura 4.1. No caso de uma mistura de três componentes, a Equação (4.2) torna-se  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo. As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos localizados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma determinada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo (BARROS NETO *et al.*, 1996).



**Figura 4.1** - Representação do espaço experimental para experimentos com três variáveis independentes,  $q = 3$  (BARROS NETO *et al.*, 1996; CORNELL, 2002).

Com os dados resultantes do experimento, a identificação dos efeitos significativos pode ser realizada através de técnicas formais (teste t ou F da análise de variância), ou por métodos visuais. Para realizar os testes estatísticos da análise de variância, é necessário estimar a variância do erro. Ela pode ser estimada quando o experimento tem replicações, quando houver ensaios adicionados ao ponto central ou ainda agregando os efeitos de menor magnitude ao termo erro.

Os métodos menos formais para separar os efeitos mais relevantes, tais como o gráfico de Pareto e o gráfico normal de efeitos, também são usados por muitos autores. O gráfico normal de efeitos relaciona a magnitude de cada efeito (principal ou de interação) com a distribuição normal acumulada. Os efeitos não significativos tendem a ficar em torno de uma reta que passa pela origem, enquanto os significativos ficam nas extremidades e fora da linha reta. O gráfico normal dos efeitos pressupõe que a maioria dos fatores produz efeitos nulos. Além disso, pressupõe que a resposta tenha distribuição normal com a mesma variância, mas é bastante robusto acerca dessa última suposição.

### 4.3 Delineamento em Arranjo Simplex

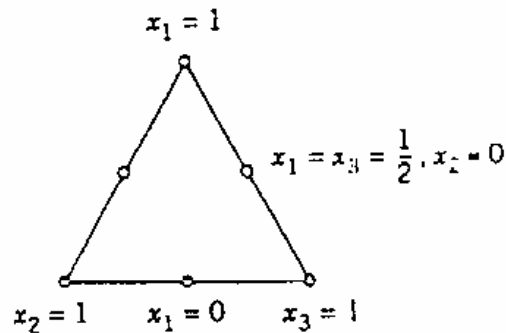
Simplex pode ser definido como uma figura geométrica regular cujas dimensões não variam ao longo do processo. Um arranjo simplex é uma seleção de pontos uniformemente espaçados no simplex (CORNELL, 2002).

Um planejamento simplex  $\{q, m\}$  para  $q$  componentes (onde  $m$  é o grau do modelo), consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas  $m+1$  valores igualmente espaçados de 0 a 1 (BARROS NETO *et al.*, 1996). Todas as combinações possíveis são formadas usando as proporções dos componentes da Equação (4.3).

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Eq. (4.3)}$$

Por exemplo, para uma mistura com três componentes ( $q = 3$ ), o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão  $x_i = 0, \frac{1}{2}, 1$  e  $i = 1, 2, 3$  (para  $m = 2$ ). O arranjo simplex  $\{3, 2\}$  consiste em seis pontos localizados nas arestas do triângulo (Figura 4.2).

$$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$



**Figura 4.2** - Representação de um arranjo simplex para  $q=3$  e  $m=2$  (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Os três pontos  $(1, 0, 0)$  ou  $x_1 = 1, x_2 = x_3 = 0$ ,  $(0, 1, 0)$  ou  $x_2 = 1, x_1 = x_3 = 0$ ,  $(0, 0, 1)$  ou  $x_3 = 1, x_1 = x_2 = 0$ , representam as misturas dos componentes puros e estão localizados nos vértices do triângulo. Os demais pontos representam as combinações binárias ou mistura de dois componentes ( $x_i = x_j = 1/2, x_k = 0, k \neq i, j$ ), e estão localizados no centro dos lados do triângulo.

A Tabela 4.1 representa o número de pontos em um simplex  $\{q, m\}$  para valores de  $q$  e  $m$  de  $3 \leq q \leq 10, 1 \leq m \leq 4$ . O número de níveis para cada componente é  $m + 1$ .



**Tabela 4.1** - Número de pontos em um simplex  $\{q, m\}$  para valores de  $q$  e  $m$  de  $3 \leq q \leq 10$ ,  $1 \leq m \leq 4$  (CORNELL, 2002).

<b>q =</b>		<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Grau	<b>1</b>	3	4	5	6	7	8	9	10
do	<b>2</b>	6	10	15	21	28	36	45	55
Modelo	<b>3</b>	10	20	35	56	84	120	165	220
m	<b>4</b>	15	35	70	126	210	330	495	715

#### 4.4 Pseudocomponentes

Em muitos experimentos com misturas, existem restrições nas proporções dos componentes, de forma que não é possível explorar toda a região do simplex. As restrições podem gerar limites inferiores ou superiores, criando uma sub-região no simplex. Um caso que ocorre com frequência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas as proporções dos componentes são limitadas, ou seja, necessita-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável. Em qualquer das situações, uma menor região de experimentos para análise diminui o custo e o tempo de experimentação, como também aumenta a precisão das estimativas do modelo.

Os pseudocomponentes são definidos como combinações das proporções dos componentes originais, em função da existência de restrições nas proporções desses componentes. No entanto, deve-se observar que pseudocomponentes são “pseudo” e, se se deseja avaliar o efeito dos componentes originais que compõem o sistema, deve-se também ajustar o modelo aos componentes originais (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Os L-pseudocomponentes são definidos em termos dos componentes originais e seus limites inferiores. Os U-pseudocomponentes são definidos em termos dos componentes originais e seus limites superiores. As restrições nos limites de  $x_i$  especificam valores inferiores e superiores para as composições. A forma geral do problema de restrição é:

$$L_i \leq x_i \leq U_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Eq. (4.4)}$$

onde:  $L_i$  é o limite inferior para o  $i$ -ésimo componente,  $L_i \geq 0$  e  $U_i$  é o limite superior do  $i$ -ésimo componente,  $U_i \leq 1$ .

Para o caso de restrição apenas no limite inferior, a condição de contorno para o problema de mistura é expressa na forma geral por:

$$0 \leq L_i \leq x_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Eq. (4.5)}$$

onde qualquer ou algum dos  $L_i$  pode ser igual a zero. Os L-presudocomponentes ( $x'_i$ ) são definidos pela subtração dos limites inferiores  $L_i$  de  $x_i$  e dividindo-se esse valor pela diferença  $1 -$  (soma dos  $L_i$ ), ou seja:

$$x'_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Eq. (4.6)}$$

$$\text{onde: } L = \sum_{i=1}^q L_i < 1 \quad \text{Eq. (4.7)}$$

Para converter os pseudocomponentes em componentes originais pode-se usar a Equação:

$$x_i = L_i + (1 - L)x'_i \quad \text{Eq. (4.8)}$$

Quando duas ou mais das proporções dos componentes são restritas pelos limites superiores,  $x_i \leq U_i$ , definem-se os U-pseudocomponentes ( $y'_i$ ):

$$y'_i = \frac{U_i - x_i}{U - 1} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Eq. (4.9)}$$

$$\text{onde: } U = \sum_{i=1}^q U_i < 1 \quad \text{Eq. (4.10)}$$

## 4.5 Construção dos Modelos

Com os dados do experimento, busca-se estimar uma superfície de resposta, que relaciona uma resposta do processo com os fatores de entrada. Isso é feito através da análise de regressão. As etapas de uma investigação das propriedades de uma mistura são idênticas àquelas que se emprega para sistemas com variáveis independentes. Inicia-se escolhendo um ou mais modelos para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura. O ajuste do modelo aos resultados é avaliado e comparado com os resultados de modelagens alternativas. A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para obtenção de estimativas de seus parâmetros. Os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados.

Considerando a restrição imposta pela Equação (4.2), os modelos de regressão podem ser expressos da seguinte forma (CORNELL, 2002):

### Modelo Linear:

$$y = \sum_{i=1}^q B_i x_i \quad \text{Eq. (4.11)}$$

### Modelo Quadrático:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i \leq j} \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{Eq. (4.12)}$$

### Modelo Cúbico Espacial:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i \leq j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad \text{Eq. (4.13)}$$

### Modelo Cúbico Completo:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad \text{Eq. (4.14)}$$

#### 4.5.1 Análise de Variância e Teste de Hipóteses

Nos problemas de regressão múltipla, é comum realizarem-se testes estatísticos sobre grupos de coeficientes ou sobre cada coeficiente individualmente. Os testes descritos a seguir pressupõem que os termos de erro seguem uma distribuição normal de probabilidade.

O teste mais geral é o teste F da análise da variância, que verifica a significância do modelo como um todo. A hipótese nula testa que todos os coeficientes são nulos e, portanto, a sua rejeição é fundamental para que se continue trabalhando em termos da família de modelos estabelecida e dos fatores de entrada selecionados. A hipótese pode ser escrita como (MONTGOMERY, 1997; BARBETTA, 2001):

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_q = 0 \quad \text{Eq. (4.15)}$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para pelo menos um } j \quad \text{Eq. (4.16)}$$

A rejeição de  $H_0$  implica que pelo menos uma das variáveis independentes contribui significativamente para o modelo. A estatística desse teste é dada por:

$$F_0 = \frac{SQR/(p-1)}{SQE/(n-p)} \quad \text{Eq. (4.17)}$$

onde:  $p$  = número de parâmetros do modelo;

$n$  = número de observações;

$SQR = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$  , isto é, a soma dos quadrados devido ao modelo ou regressão;

$SQE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$  , isto é, a soma dos quadrados devido ao erro;

$\bar{y} = \sum_{i=1}^N y_i / n$  , onde  $\hat{y}_i$  é o valor predito para o modelo e  $y_i$  é o valor observado.

Sob a hipótese nula,  $F_0$  tem distribuição F com  $(p-1)$  graus de liberdade no numerador e  $(n-p)$  graus de liberdade no denominador. Logo, o teste rejeita a hipótese nula se  $F_0$  exceder  $F_{\alpha, p-1, n-p}$ . ( $F_0 > F_{\alpha, p-1, n-p}$ ).  $\alpha$  é chamado nível de significância, isto é, a probabilidade máxima com que se deseja arriscar um erro de rejeitar a hipótese  $H_0$ , quando ela deveria ser aceita e  $F_{\alpha, p-1, n-p}$  é a correspondente abscissa da distribuição F.

A determinação do parâmetro que quantifica a confiabilidade dos resultados experimentais ou significância estatística pode ser representada pelo teste p (denominação inglesa *p-level*). Especificamente, o *p-level* representa a probabilidade do erro envolvido na aceitação dos resultados observados como válido, isto é, “representativos da população”. Por exemplo, um valor de p de 0,05 (isto é, 1/20) indica que existe uma probabilidade de 5% de que a relação entre as variáveis encontradas seja uma mera coincidência. Em muitas áreas de pesquisa, o *p-level* de 0,05 é usualmente considerado como o nível de erro limite para aceitação.

O valor de p é determinado mediante aplicações de uma técnica estatística apropriada a necessidade do desenvolvimento. Os ensaios que são realizados com replicações e baseiam-se na média entre as replicações dos próprios ensaios devem ter seus resultados tratados através da técnica de análise de variância (ANOVA), onde as médias são submetidas a testes estatísticos para determinação de diferenças significativas. A análise de variância utiliza relações que envolvem as dispersões de resultados entre as replicações dentro dos ensaios e entre todos os ensaios que mediante os graus de liberdade entre e dentro dos ensaios fornecem o nível de significância através do cálculo do teste F.

Alternativamente, utiliza-se o valor da estatística p no teste de hipóteses. O teste p resume o que os dados informam sobre a credibilidade da hipótese nula:  $H_0$  é rejeitada se p (credibilidade de  $H_0$ ) é menor que o nível de significância especificado no teste (MONTGOMERY, 1997). Há muito mais informação com a estatística p acerca da evidência contra  $H_0$ , de modo que a decisão é realizada para qualquer nível de significância  $\alpha$ .

Dado o ajuste de um modelo, é comum avaliar a sua capacidade preditiva. Em geral, isso é feito pelo coeficiente de determinação  $R^2$ , que fornece a proporção da variabilidade da resposta

que pode ser explicada pelos fatores incluídos no modelo, admitindo correta a sua forma (BARBETTA, 2001). Esse coeficiente pode ser definido da seguinte maneira:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad \text{Eq. (4.18)}$$

Considerando que o valor de  $R^2$  aumenta com a adição de termos no modelo, é mais conveniente usar um  $R^2$  ajustado,  $R^2_A$ , definido por (MYERS; MONTGOMERY, 2002):

$$R^2_A = 1 - \frac{SQE/(n-p)}{SQT/(n-1)} \quad \text{Eq. (4.19)}$$

Quando  $R^2$  e  $R^2_A$  diferem bastante, há uma boa chance de termos insignificantes terem sido incluídos no modelo (BOX *et al.*, 1978).

#### 4.5.2 Avaliação dos Modelos

Quando se modela a resposta do  $i$ -ésimo ensaio,  $y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), devem-se considerar os ruídos gerados pela infinidade de fatores não incluídos no modelo e que agem de forma não sistemática sobre a resposta. Os ruídos produzirão um termo adicional na equação da superfície de resposta, o qual é chamado erro e será denotado por  $e_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Admite-se que os erros  $e_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) satisfaçam as seguintes propriedades:

- a) sejam aditivos à função  $f(x_i, \beta)$ ;
- b) sejam independentes;
- c) tenham valor esperado nulo;
- e) tenham variância constante;
- f) preferencialmente, tenham uma distribuição normal de probabilidade.

O exame dos resíduos é fundamental para a avaliação da qualidade do ajuste do modelo. Quanto menores os resíduos deixados, melhor o modelo. Os resíduos de ajuste dos mínimos quadrados,  $e_i$ , são definidos por:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad \text{Eq. (4.20)}$$

onde:  $y$  = um vetor  $n \times 1$ , com as observações da variável resposta;

$X$  = uma matriz  $n \times p$ , com as variáveis de entrada (matriz de planejamento);

$\beta$  = vetor  $p \times 1$ , com os parâmetros do modelo;

$\varepsilon$  = vetor  $n \times 1$ , com os erros aleatórios.

Obtidas as estimativas dos parâmetros do modelo, torna-se conveniente avaliar se a forma funcional do modelo proposto é adequada. Isso pode ser feito por um gráfico que relaciona as estimativas dos erros com os correspondentes valores preditos, chamado *gráfico de resíduos*. O exame dos resíduos é fundamental para a avaliação da qualidade do ajuste do modelo. Quanto menores os resíduos deixados, melhor o modelo. Os resíduos de ajuste dos mínimos quadrados,  $e_i$ , são definidos por:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \text{Eq. (4.21)}$$

Se o modelo foi especificado corretamente, os elementos de  $\varepsilon$  devem apresentar-se aleatoriamente em torno de zero, independentemente da magnitude dos valores preditos, indicando que a variância das observações originais é constante para todos os valores de resposta (CORREIA *et al.*, 2004). Além disso, é desejável que os resíduos sigam a forma de uma distribuição normal.

Uma outra maneira de testar a qualidade dos modelos é fazer ensaios com misturas que não foram usadas na modelagem e comparar os resultados experimentais com os valores previstos para cada modelo. O modelo que apresentar um valor absoluto médio dos resíduos menor, certamente, será o mais indicado (BARROS NETO *et al.*, 1996).

## CAPÍTULO V - QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

### 5.1 Produção de Raios X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui elevadas energias e curtos comprimentos de ondas (SKOOG; LEARY, 1992). Os raios X são gerados tanto pela desaceleração dos elétrons num alvo metálico quanto pela excitação dos elétrons dos átomos alvo. O primeiro processo fornece um espectro contínuo e largo; o segundo fornece linhas acentuadas (CULLITY, 1978). O método mais utilizado para produzir raios X é fazer com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). A Figura 5.1 mostra o fenômeno analisado a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raio X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas.

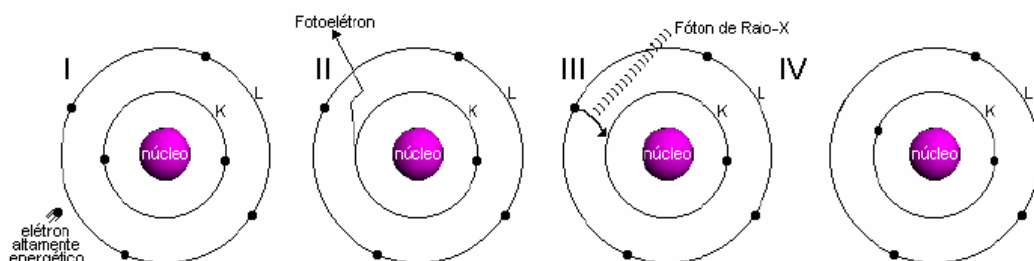


Figura 5.1 - Produção de raios X a nível atômico.



Os núcleos, por causa de sua massa mais elevada, efetivamente não espalham os raios X, sendo os elétrons os responsáveis pelo fenômeno (KITTEL, 1978). Os raios X gerados através do impacto dos elétrons são direcionados para uma janela de saída. Essa janela transparente aos raios X é constituída de uma fina lâmina de berílio. Menos de 1% da energia do feixe eletrônico incidente transforma-se em raios X, o restante é perdido na forma de calor que aquece principalmente o ânodo (FABBRI *et al.*, 1989). O feixe de raios X possui comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico, de acordo com o material do ânodo.

As radiações  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ , geradas no tubo de raios X têm comprimentos de onda definidos, sendo que a  $K_{\alpha}$  é de interesse na difração de raios X, enquanto a radiação  $K_{\beta}$ , de menor comprimento de onda, deve ser eliminada através do uso de monocromador de cristal ou de filtros. O dubleto  $K_{\alpha}$ , que é formado por  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , tem comprimentos de onda muito próximos e difíceis de separar (CULLITY, 1978). O uso de monocromador fornece uma radiação rigorosamente monocromática, pois o feixe de raios X produzido passa por um cristal com distância interplanar definida, sendo selecionado apenas um comprimento de onda, onde é possível até eliminar a radiação  $K_{\alpha 2}$  (BORBA, 2000).

## 5.2 Difração de Raios X

São muitas as técnicas de caracterização de materiais policristalinos (difração de raios X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, espectroscopia infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia ultravioleta, etc.), sendo que cada uma é mais indicada para determinado fim e muitas podem ser usadas para complementar as conclusões obtidas pela outra técnica. Os métodos de caracterização que fazem uso da difração de raios X ou de nêutrons são particularmente interessantes para: (i) indexação de fases cristalinas, (ii) refinamentos de célula unitária, (iii) determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede, (iv) análise quantitativa de fases, (v) determinação de estruturas cristalinas, (vi) refinamento de estruturas cristalinas, (vii) determinação de orientação preferencial (textura), etc. (PAIVA-SANTOS, 1990).

### 5.2.1 Princípios da Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.

O espalhamento e a conseqüente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida (CULLITY, 1978). Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo).

Quando um feixe de raios X, com uma determinada freqüência, incide sobre um átomo, este se comporta como um centro de espalhamento, e vibra na mesma freqüência do feixe incidente, espalhando-se para todas as direções. Quando os átomos estão organizados num reticulado, esse feixe incidente sofrerá interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras. A interferência construtiva da radiação espalhada ocorre quando a diferença de percurso do feixe espalhado por planos sucessivos for igual a um número inteiro de comprimento de onda (KLUG; ALEXANDER, 1954).

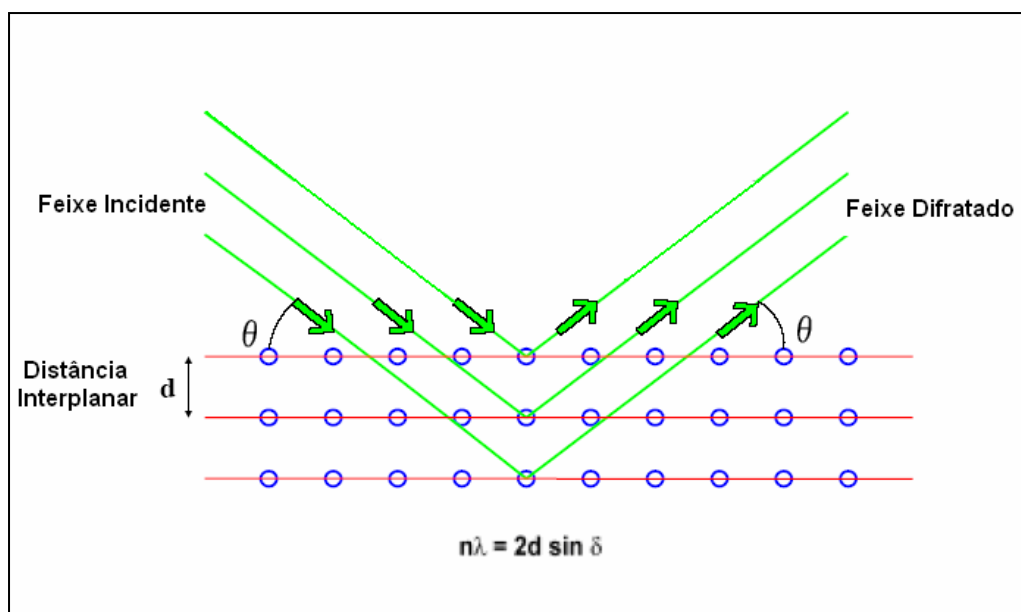
A lei de Bragg é uma interpretação geométrica do fenômeno de difração num reticulado organizado de átomos. Em um material onde os átomos estejam arranados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, Equação (6.1). Essa lei é uma conseqüência da periodicidade da rede e não está associada a cada átomo em particular, ou a diferentes números atômicos (CULLITY, 1978). A Figura 5.2 representa a Lei de Bragg.

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , tem-se (KLUG; ALEXANDER, 1954):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Eq. (5.1)

onde:  $n$  = número inteiro de comprimento de onda;  $d$  = distância interplanar dos sucessivos planos do cristal; e  $\theta$  = ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.



**Figura 5.2** - Difração de raios X por planos de átomos (Lei de Bragg).

Os instrumentos tradicionais de medida são o difratômetro e as câmaras de monocristais, estas últimas atualmente com seu uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos. No estudo de policristais e materiais na forma de pó, a radiação é monocromática e o ângulo de incidência  $\theta$  é variável. No difratômetro tradicional, a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano (CULLITY, 1978). O feixe de raios X incide sobre a amostra, posicionada em  $\theta$ , é difratado segundo a periodicidade da rede, e o sinal é coletado num detector posicionado em  $2\theta$ .

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade por segundo (c.p.s) *versus* o ângulo  $2\theta$  (ou  $d$ ), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.

As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ). A intensidade relativa dos picos está relacionada com o tipo de átomo do retículo e seu número de ocupação do átomo na célula unitária.

O espalhamento causado pelos elétrons na célula unitária resulta em uma função de interferência complexa. A amplitude total do feixe espalhado é a soma das contribuições de todos os elétrons, ou seja, é proporcional a  $Z$  (número atômico). Esses valores de espalhamento são a amplitude normalizada do número de elétrons envolvidos para o ângulo  $\theta = 0$  e são os fatores de espalhamento atômico. No caso dos feixes espalhados na direção da incidência,  $\theta = 0$ , os raios estão em fase e a amplitude é somada. No entanto, quando o ângulo  $\theta$  é diferente de zero, as trajetórias dos raios espalhados são diferentes e a diferença de fase resulta em interferência. A medida dessa diferença de fase é contida em um fator exponencial que define a mudança de amplitude em função das posições dos átomos (WILES *et al.*, 1981). A combinação desse fator de fase e do fator de espalhamento atômico resulta o fator de estrutura (WARREN, 1959) representado pela Equação (5.2):

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad \text{Eq. (5.2)}$$

onde:  $f_n$  = fator de espalhamento para o átomo  $n$ ;

$x_n, y_n, z_n$  = coordenadas de posição do  $n$ -ésimo átomo;

$h, k, l$  = índices de Miller;

$f_n = f_o \exp ( -B \text{sen}^2 \theta / \lambda )$ , sendo que  $f_o$  é o fator de espalhamento à temperatura do zero absoluto e  $B$  é a amplitude média de vibração normal à direção de difração.

A posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares da fase, ou seja, com os parâmetros da célula unitária. Como os raios X penetram apenas na eletrosfera do átomo, o estado de oxidação desse átomo influencia na intensidade do feixe difratado. Dentre os fatores que afetam a intensidade, os principais são: polarização, temperatura, espalhamento atômico, estrutura e atenuação de massa (KLUG; ALEXANDER, 1954).

A elevação do *background* no intervalo de  $2\theta$  de 20 e 50°, relativa à fase amorfa, que pode ser chamada de “halo”, não é constante ao longo de toda a faixa angular, mas predominante em certos domínios. As características químicas da fase amorfa e de sua forma de ordenamento, mesmo a curto alcance, determinam a forma do “halo”. A análise da área, da forma e da posição do “halo” fornece informações sobre o grau de ordenamento da fase amorfa, sendo mais aberto quanto mais desorganizada estiver a fase (FLEURENCE, 1968).

Segundo Borba (2000), através do estudo detalhado da forma e da posição do pico, podem-se obter algumas informações sobre as fases cristalinas, referentes à estrutura, tamanho de cristalito, microdeformação e heterogeneidade. A largura do pico de difração está relacionada com o tamanho de cristalito e/ou com microdeformações existentes na rede cristalina. O alargamento dos picos de uma fase do difratograma é indicativo de um tamanho de cristalito pequeno. Esse alargamento pode ser percebido de uma forma diferenciada em diferentes reflexões, indicando que o cristalito cresceu preferencialmente numa direção. A assimetria em ângulos maiores pode ser um indicativo da presença de tensão residual, podendo esta tensão variar com a orientação cristalográfica. O deslocamento das posições dos picos pode ser associado à macrodeformação, por defeitos e por mudanças de parâmetros de rede produzidos por discordâncias e segregações de átomos dissolvidos.

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e das intensidades relativas dos picos difratados. A identificação das fases cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*), antigo JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), sendo possível também calcular os parâmetros de célula unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios X pode ser relacionada com as intensidades dos picos do difratograma, pois além de representarem as características das fases cristalinas presentes no material, caracterizam a proporção dessas fases.

## 5.2.2 Fatores que Causam Alterações no Padrão de Difração

Informações sobre a estrutura de um material podem ser obtidas através da análise de algumas características no padrão de difração, que podem ser resumidas em:

- a) a posição angular das linhas de difração, que depende da geometria da rede cristalina, indicando o tamanho e a forma da célula unitária;
- b) intensidade das linhas de difração, que depende do tipo de átomos, do arranjo destes na rede cristalina e das orientação cristalográfica;
- c) forma das linhas de difração, dependentes do alargamento instrumental, dimensão das partículas e, da deformação.

Alguns fatores, instrumentais ou oriundos da característica da amostras, podem exercer influência no padrão de difração de uma amostra. De acordo com Klug e Alexander (1954), os fatores instrumentais de um difratômetro de raios X típico, que influenciam o perfil os picos de difração, são:

- a) geometria da fonte de raios X;
- b) deslocamento da amostra;
- c) divergência axial do feixe de raios X;
- d) transparência da amostra;
- e) efeitos da fenda de recepção;
- f) desalinhamento do difratômetro.

Os fatores não estruturais mais importantes que afetam as larguras, formas e posições nos picos de difração nas geometrias de Bragg-Brentano são (KLUG; ALEXANDER, 1974):

- a) alinhamento e colimação do feixe, influenciando a largura e a simetria;
- b) curvatura do cone de difração, levando à assimetria dos picos em ângulos altos e baixos;
- c) forma plana da superfície da amostra, produzindo assimetria dos picos em ângulos baixos;
- d) absorção/transparência da amostra, causando deslocamento dos picos de difração;

- e) tamanho das partículas que constituem a amostra e microdeformação, causando variação na largura e na forma dos picos;
- f) intensidade do feixe incidente (largura e forma dos picos).

### 5.3 Análise Quantitativa de Fases Cristalinas e Amorfa

O estudo da quantidade de fases cristalinas presentes num material cerâmico representa um importante parâmetro para o controle da microestrutura e para a correlação das propriedades associadas à fase desenvolvida no processo (BORBA, 2000). Outro enfoque da análise quantitativa de fases é a medida de cristalinidade, ou seja, a fração de fases cristalinas presentes na amostra. No caso dos materiais cerâmicos em estudo, onde o processo térmico gera quantidades diferenciadas de fases cristalinas, a análise do teor de fase amorfa residual é um parâmetro importante, não somente como caracterização física do produto, mas para correlacioná-la com as propriedades mecânicas e com estudos de cinética de cristalização.

A maioria dos autores refere-se ao método de Klug e Alexander (1954) como precursor da análise quantitativa, uma vez que vários outros métodos foram desenvolvidos com base nele. De acordo com Klug e Alexander, a equação geral da análise quantitativa é:

$$I_A = \frac{K_A x_A}{\rho_A (x_A (\mu_A - \mu_M) + \mu_M)} \quad \text{Eq. (5.3)}$$

onde:  $I_A$  = intensidade da linha  $i$  da fase A desconhecida;  $K_A$  = constante em função da natureza da fase A e da geometria do equipamento;  $\rho_A$  = densidade da fase A;  $x_A$  = fração em peso da fase A;  $\mu_M$  = coeficiente de atenuação de massa da matriz;  $\mu_A$  = coeficiente de atenuação de massa da fase A.

São também conhecidos os métodos da adição e do padrão externo, com sobreposição de picos (KLUG; ALEXANDER, 1974). Com o avanço da informática, o método de RIETVELD (1967, 1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida.

### **5.3.1 Análise Racional**

A composição mineralógica é definida pelo tipo e pela quantidade dos minerais que constituem o material pesquisado. Segundo o conceito da análise mineralógica racional, descrito em Coelho (2002), através da combinação da composição química quantitativa (por exemplo, por fluorescência de raios X) e da determinação da análise mineralógica qualitativa (obtida por DRX), obtem-se teoricamente informações suficientes para resolver o problema de dedução quantitativa da fase mineralógica, após a relação com a composição química da fase. Há dois procedimentos muito difundidos para a realização dos cálculos necessários à solução do problema: o procedimento convencional (HALD, 1952) e o procedimento utilizando o método IRTEC (FABBRI *et al.*, 1989). Este último método apresenta possíveis fontes de erro como a simplificação da fórmula teórica de fases complexas e erros devido à presença de duas ou mais fases com a mesma fórmula teórica, além da grande dispersão (desvio padrão) nas soluções obtidas, quando o número de fases for inferior ao número de óxidos.

### **5.3.2 Método do Padrão Interno**

O método do padrão interno é o mais adequado para ser usado no caso de um grande número de amostras, onde um componente A deve ser determinado e a composição das amostras varia bastante. A vantagem desse método é o fato de qualquer fase cristalina poder ser analisada, sem analisar todas as fases, além de não ser necessário considerar a fase amorfa (CULLITY 1978). Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da



amostra são relacionadas com picos do padrão interno, sendo generalizado em um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. A análise é realizada através da adição de um padrão interno P à mistura a ser analisada em quantidades conhecidas, necessitando a presença de um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos, sendo comum o uso de material cristalizado no sistema cúbico por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados (BRINDLEY; BROWN, 1980).

Na análise de um componente de um sistema onde não ocorra sobreposição de linhas, e, considerando os coeficientes de atenuação de massa do padrão ( $\mu_p$ ) e da matriz ( $\mu_M$ ) sejam diferentes ( $\mu_p \neq \mu_M$ ) (caso geral), as intensidades da linha i do componente A e da linha k do padrão P seguem as Equações (5.4) e (5.5) (CULLITY, 1978):

$$I_{iA} = \left( \frac{K_1 c_A}{\mu_M} \right) \quad \text{Eq. (5.4)}$$

$$I_{kP} = \left( \frac{K_2 c_P}{\mu_P} \right) \quad \text{Eq. (5.5)}$$

onde:  $c_A$  e  $c_P$  = fração volumétrica da fase A na mistura e do padrão P; e  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  = constantes.

A razão entre as duas intensidades  $I_{iA}/I_{kP}$  conduz à calibração de  $I_{iA}/I_{kP}$  versus  $x_A$ , onde  $x_A$  é a fração do componente a ser analisado, de acordo com a Equação (5.6):

$$\frac{I_{iA}}{I_{kP}} = K_3 x_A \quad \text{Eq. (5.6)}$$

### 5.3.3 Método *Matrix Flushing* de Chung

Doneda (2000) em seu trabalho, faz referência ao método quantitativo desenvolvido por CHUNG (1974), a partir das equações de Klug e Alexander (1954), denominado *matrix flushing*, no qual é preparada uma mistura na proporção de 1:1 da fase a ser dosada e a fase padrão coríndon. Chung (1974) elegeu o coríndon como padrão (*flushing agent*), sendo também possível utilizar qualquer outra fase não presente na amostra. A concentração de uma fase  $x_A$  é obtida através da Equação:

$$x_A = \left( \frac{x_C}{k_C} \right) \left( \frac{I_A}{I_C} \right) \quad \text{Eq. (5.7)}$$

onde:  $x_c$  é a fração mássica do coríndon na amostra;  $I_A$  e  $I_C$  são as intensidades de um plano hkl da fase A e do coríndon; respectivamente e  $k_C$  é a constante obtida a partir do JCPDS.

A Equação (5.7) mostra que as relações são independentes dos efeitos da matriz, pois, ao traçar-se um gráfico  $I_A/I_C$  por  $x_A$ , a inclinação da reta seria  $x_C/k_C$ . A fase amorfa é determinada pela diferença entre as fases cristalinas quantificadas e o total de fases existentes na amostra.

### 5.3.4 Método do Padrão Externo

O método do padrão externo consiste em preparar uma série de misturas contendo a fase a ser dosada em proporções crescentes. As medidas de intensidade de um pico característico das várias misturas permitem determinar a concentração da fase a ser dosada (FLEURENCE, 1968).

Uma condição para o emprego do método é a escolha de uma substância padrão P, que tenha a mesma característica de difração pura ou na mistura.  $I_{p0}$  e  $I_p$  são as intensidades de P pura e na mistura, respectivamente, medidas sob as mesmas condições, e  $\mu_p$  e  $\mu_M$  são os coeficientes de atenuação de massa da substância P pura e o coeficiente de atenuação de

massa da matriz onde P está inserido, respectivamente. A Equação (5.8) relaciona as intensidades dos picos com a quantidade de P:

$$\frac{I_p}{I_{Po}} = x_p \frac{\mu_p}{\mu_M} \text{ ou } \frac{I_p}{I_{Po}} = \alpha \cdot x_p \quad \text{Eq. (5.8)}$$

onde:  $x_p$  é a proporção de P na mistura e  $\alpha = \mu_p / \mu_M$  (literatura).

### 5.3.5 Método da Adição

O método da adição desenvolvido por Bragg e Copeland e aplicado por Fleurence (1968) e Alegre (1965), consiste em adicionar quantidades conhecidas de uma fase pura A na mistura. Esta fase A, a ser dosada, pertence ao sistema. A metodologia consiste na medição das intensidades dos picos das fases A e B, onde B é uma outra fase do sistema, que servirá como referência para as diferentes amostras com quantidades crescentes de A. A curva  $I_A/I_B$  em função de  $\alpha$  é gerada a partir da Equação (5.9):

$$\frac{I_A}{I_B} = \left( \frac{\kappa_A \rho_B}{\kappa_B \rho_A x_B} \right) \alpha + \left( \frac{\kappa_A \rho_B x_A}{\kappa_B \rho_A x_B} \right) \quad \text{Eq. (5.9)}$$

onde:  $I_A$  = intensidade do pico da fase A a ser dosada;  $I_B$  = quantidade do pico da fase B; pertencente à amostra e atuante como referência;  $\alpha$  = quantidade adicionada da fase A;  $\rho_A$  e  $\rho_B$  = densidades de A e B, respectivamente; e  $x_A$  e  $x_B$  = concentrações, em peso, de A e B, respectivamente.

Segundo Borba (2000), à medida que a quantidade  $\alpha$  aumenta, a razão  $I_A/I_B$  varia linearmente, sendo  $k$ ,  $\rho$  e  $x$  constantes. O gráfico obtido pela relação  $I_A/I_B$  por  $\alpha$  pode ser

representado por uma reta de coeficiente linear proporcional a  $x_A$ . Essa reta encontra o eixo das abscissas em um ponto distante da origem, de tal forma que, quando prolongado, obtém-se  $x_A$ , ou seja, a concentração é obtida por extrapolação gráfica. Esse método se assemelha ao método do padrão interno, porém a fase A adicionada é uma das fases constituintes da mistura.

### 5.3.6 Método de Rietveld

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969), é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou de nêutrons, por pó. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $\Delta 2\theta$  constante (PAIVA-SANTOS, 2001). As diferenças entre os dois difratogramas são calculadas segundo o método dos mínimos quadrados, sendo essa a diferença minimizada à medida que o modelo teórico aproxima-se das características da estrutura (YOUNG, 1993).

Para a utilização do método, é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir informações como: tipo de estrutura cristalina, coordenadas atômicas, número de ocupação, estado de oxidação dos átomos, pontos de simetria, valores de fatores de temperatura isotrópica e anisotrópica. Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos  $2\theta$ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e um modelo que descreva a forma, a largura e os erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg (PAIVA-SANTOS, 1990).

O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material, assim como dos parâmetros do perfil de difração. Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são (YOUNG, 1995):

- a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral;
- b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria,  $2\theta$  zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld permite, simultaneamente, realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial (RIELLO *et al.*, 1995).

Vários programas têm sido desenvolvidos na linguagem FORTRAN, para implementar o método de Rietveld. No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por RIETVELD (1967, 1969) foi extensamente modificada. O programa DBW (WILES; YOUNG, 1981) provavelmente foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld até 1995. Na versão DBWS 9411 (YOUNG *et al.*, 1995), a entrada dos dados do modelo teórico pode se dar através de várias bases de dados cristalográficos, tais como: *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), *Power Diffraction File* (PDF), *Structure Reports*, *Cambridge Structure Data Base* (CSD) e *Metals Crystallographic Data File* (CRYSTMET). Young (1995) lista os programas disponíveis mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, conforme a Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas.

<b>Programa Computacional</b>	<b>Referência</b>
Rietveld	Rietveld (1969)
Rietveld	Hewat (1973)
PFLS	Toraya e Marumo (1980)
DBW	Wiles e Young (1981)
X-ray Rietveld System	Baerlocher (1952)
LHPM1	Hill e Howard (1986)
GSAS	Larson e Von Dreele (1988)

### **5.3.6.1 Metodologia de Refinamento**

A obtenção de dados adequados ao refinamento pelo método de Rietveld exige atenção na escolha do material, que deve ter tamanho de partículas pequeno e um mínimo de orientação preferencial. A amostra deve ser preparada de modo que a superfície seja lisa e homogênea, para evitar o efeito de rugosidade superficial.

Com o objetivo de obter os melhores resultados no refinamento, as condições de coleta de dados devem ser determinadas previamente. Os principais fatores a determinar são o comprimento de onda, a colimação do feixe, o intervalo angular e a distância angular entre os passos e o tempo de contagem. A escolha de valores adequados para o tempo de contagem  $T$  (que define a intensidade) e para o intervalo angular do passo (que em um dado intervalo determina o número de passos  $N$ ) depende das condições experimentais e das características do material estudado. Os parâmetros envolvendo o passo  $0,02^\circ$  e o tempo de contagem de 2 segundos resulta em um número adequado de contagens para os materiais analisados neste trabalho.

Com a escolha de um modelo teórico da estrutura, através de uma base de dados, e posterior entrada dos dados teóricos no programa, segue-se a etapa de refinamento dos parâmetros experimentais. As variáveis contidas no arquivo de entrada são os dados necessários para a construção do padrão de difração calculado, ou seja, dados referentes à

estrutura cristalográfica do material. Os principais dados são: limites  $2\theta$ , comprimentos de onda da radiação utilizada, especificação da radiação de fundo, símbolo do grupo espacial, símbolo e valência de cada átomo (utilizados para entrada das tabelas de fatores de espalhamento) e número de fases.

Os principais parâmetros que podem ser ajustados simultaneamente no refinamento são (CARVALHO, 1996):

- a) fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado. O refinamento do fator de escala está relacionado diretamente com a quantidade da fase;
- b) linha de base (*background*): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas. O ajuste da equação do *background* utiliza um polinômio de até quinto grau e aberrações instrumentais podem ser consideradas durante o refinamento;
- c) perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir esses efeitos, como é o caso da equação Gaussiana, da Lorentziana e da equação que corrige a assimetria. A largura e a posição dos picos estão relacionadas com as características de tamanho de cristalito e de célula, respectivamente;
- d) parâmetros de célula: os parâmetros de célula podem ser corrigidos pela Lei de Bragg, onde a distância interplanar dos sucessivos planos do cristal ( $d$ ) está relacionada aos índices de Miller  $h, k, l$ , portanto, aos parâmetros de célula ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação às técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “ $d$ ”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades;
- e) fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são as posições atômicas, os fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação;
- f) deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro;

- g) fatores de temperatura: podem absorver deficiências do modelo para a radiação de fundo, absorção e rugosidade de superfície, e mostrar discrepâncias em relação a valores determinados por experimentos de difração em monocristais. Conseqüentemente, os fatores de temperatura podem ser fixados em valores obtidos da literatura e um fator de temperatura global é refinado;
- h) orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra.

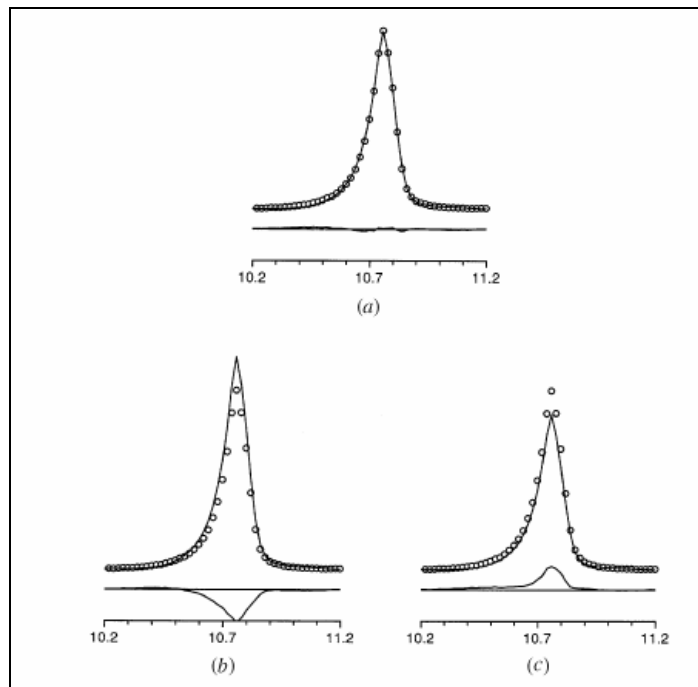
No trabalho de Post e Bish (1989), os autores sugerem as etapas de refinamento para uma amostra cristalina qualquer. Se a amostra analisada possuir várias fases cristalinas, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase. O trabalho mostra que os primeiros ciclos de mínimos quadrados devem ser realizados com os coeficientes de linha de base e o fator de escala ajustados, e, posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que se observem as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e dos observados, para que sejam detectados problemas de ajustes de *background* e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. Post e Bish (1989) e Young (1995) consideram o controle gráfico de refinamento importante para verificação da qualidade do refinamento.

O trabalho de Mccusker *et al.* (1999) apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e os observados. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma experimental e a linha de diferença entre os dois difratogramas deve ser semelhante a uma reta.

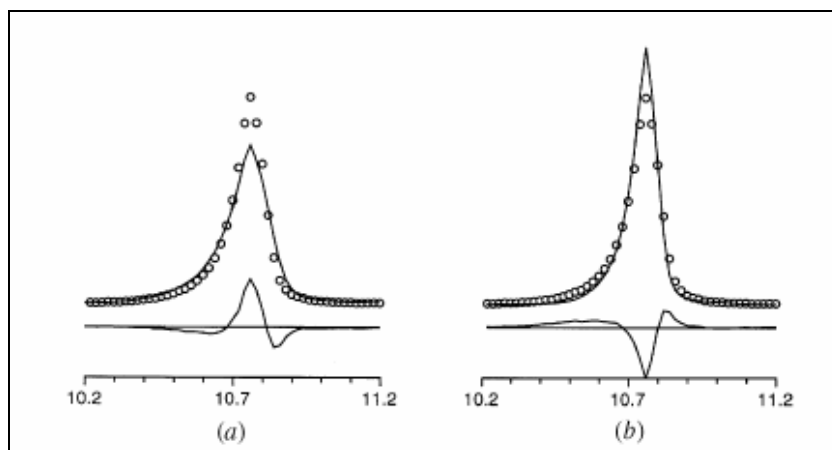
As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo Mccusker *et al.* (1999). A Figura 5.3 (a) apresenta um ajuste perfeito entre o padrão experimental e o padrão calculado. A Figura 5.3 (b) representa uma falta de ajuste entre o padrão observado e o padrão calculado, quando a intensidade do pico calculado é mais alta. Já a Figura 5.3 (c) apresenta a diferença quando a intensidade do pico é mais baixa. Observa-se que o perfil da diferença para a intensidade pode ser negativo ou positivo e concentrado no



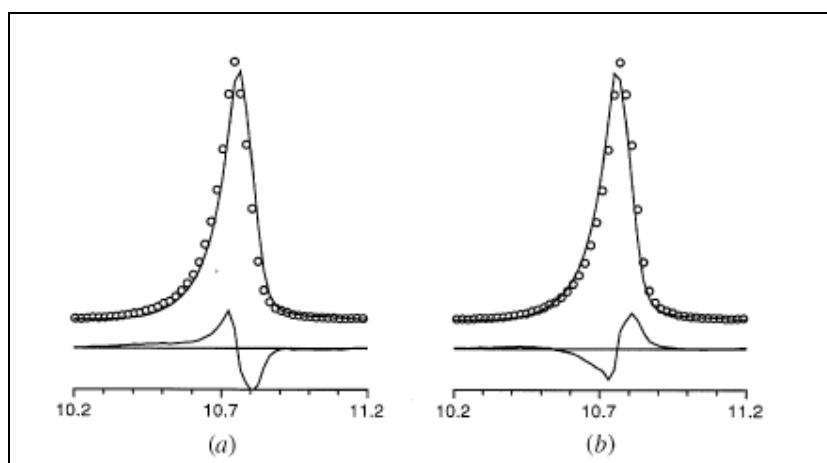
centro do pico. As Figuras 5.4 mostram diferenças entre o padrão observado e o calculado quando o pico calculado é mais largo (a) e quando o pico calculado é mais estreito em comparação com o observado (b). Neste caso, o perfil da diferença apresenta a característica  $-/+/-$  ou  $+/-/+$ . As Figuras 5.5 mostram diferenças características do deslocamento do ângulo  $2\theta$ , quando  $2\theta$  calculado é maior (a) e quando é menor (b). Para deslocamentos de  $2\theta$ , o perfil da diferença apresenta a característica  $+/-$  ou  $-/+$ .



**Figura 5.3** – Perfil observado (círculo), calculado (linha) e diferença (linha abaixo) para ajuste perfeito entre o padrão experimental e o padrão calculado (a) e para falta de ajuste entre o padrão observado e o padrão calculado em relação a intensidade dos picos (b) e (c) (adaptado de MCCUSKER *et al.*, 1999).



**Figuras 5.4** - Perfil observado (círculo), calculado (linha) e diferença (linha abaixo), quando o pico calculado é mais largo (a) e mais estreito (b) em comparação com o pico observado (adaptado de MCCUSKER *et al.*, 1999).



**Figuras 5.5** - Perfil observado (círculo), calculado (linha) e diferença (linha abaixo), para diferenças características do deslocamento do ângulo  $2\theta$  (a) e (b) (adaptado de MCCUSKER *et al.*, 1999).

### 5.3.6.2 Arquivo de Saída e Avaliação do Refinamento

Através da Equação (5.10) pode ser calculada a concentração  $X_B$  de uma determinada fase B, após o refinamento de todas as fases  $i$ .

$$x_B = \frac{F_B (ZMV)_B}{\sum_i [S_i (ZMV)_i]} \quad \text{Eq. (5.10)}$$

onde:  $F$  é o fator de escala refinado pelo programa;  $Z$  é o número de unidades de fórmula por unidade de célula unitária;  $M$  é a massa da unidade de fórmula;  $V$  é o volume da célula unitária.

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos, a comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais e a observação da plotagem dos padrões calculado e observado, assim como dos resíduos obtidos.

A qualidade do refinamento é verificada através de dois indicadores estatísticos numéricos  $R_P$  e  $R_{WP}$ , parâmetros comparativos entre os difratogramas teórico e experimental, que podem ser utilizados para o acompanhamento da convergência do modelo.  $R_P$  e  $R_{WP}$  devem atingir o valor de  $R_{EXP}$  para se considerar a modelagem aceitável. O resíduo  $R_P$  é estimado a partir da Equação (5.11). O resíduo  $R_{WP}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade em função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação  $w$  ( $2\theta$ ) (Equação 5.12). O valor de  $R_{WP}$  para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste, compara-se o valor final de  $R_{WP}$  com o valor do erro esperado ( $R_{EXP}$ ). O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas.  $R_{EXP}$  (Equação 5.13) está relacionado com a qualidade do difratograma experimental, sendo este valor quanto menor, melhor (BORBA, 2000). Na prática, diferenças de até 20% entre  $R_{EXP}$  e  $R_P$  são aceitáveis.  $R_{WP}$  é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação, já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento de mínimos quadrados. Os fatores que modificam  $R_{WP}$  são as diferenças na forma dos picos (como a largura) e a radiação de fundo.

$$R_p = 100 \left\{ \frac{[\sum I_{iO} - I_{iC}]}{\sum I_{iO}} \right\} \quad \text{Eq. (5.11)}$$

$$R_{WP} = 100 \left\{ \frac{[\sum x(I_{iO} - I_{iC})^2]}{\sum x_i(I_{iO})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. (5.12)}$$

$$R_{EXP} = 100 \left\{ \frac{(N - P)}{[\sum x_i(I_{iO})^2]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. (5.13)}$$

onde:  $I_{iO}$  é a intensidade observada na posição angular  $i$ ;  $I_{iC}$  é a intensidade calculada na posição angular  $i$ ;  $N$  é o número de pontos experimentais;  $P$  é o número de parâmetros refinados;  $R_B$  é o fator de convergência baseado nas intensidades do espectro experimental;  $R_{XB}$  é o fator de convergência baseado nas intensidades do espectro experimental e nas concentrações encontradas; e  $R_{exp}$  é o fator relacionado com a qualidade experimental do espectro.

### 5.3.7 Método de Ruland

Ruland (1961) desenvolveu um método para determinação da cristalinidade em materiais orgânicos poliméricos. Segundo Ruland, alguns métodos utilizam a relação entre os picos cristalinos e o *background* amorfo para determinar a quantidade relativa de fases cristalinas e amorfa do material. Esses métodos implicam que a relação entre os picos cristalinos e o *background* amorfo pode ser correlacionada com a fração em peso do material cristalino e do amorfo. No entanto, uma substância cristalina apresenta uma desordem e uma perda de intensidade dos picos de difração decorrente tanto de vibrações térmicas dos átomos como de imperfeições na rede. Um método correto para a determinação da cristalinidade deve considerar estes efeitos. O método de Ruland foi automatizado por Vonk (1973), que considerou que ele possuía a melhor fundamentação teórica para a determinação da cristalinidade. O método não necessita de amostras 100% amorfas ou cristalinas, além de considerar a diferença de composição química entre a fase amorfa residual e as fases

cristalizadas. O método de Ruland engloba dois fatores: a cristalinidade propriamente dita e a desordem da fase cristalina. Quanto mais cristalina a amostra, menor tendência à desordem. A Equação (5.14) representa o método de Ruland (RULAND, 1961):

$$x_{cr} = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_{cr} ds}{\int_0^{\infty} s^2 I ds} \cdot \frac{\int_0^{\infty} s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_0^{\infty} s^2 \bar{f}^2 D ds} \quad \text{Eq. (5.14)}$$

onde:  $S = (2 \sin \theta) / \lambda$  é variável no espaço recíproco;

$\lambda$  = comprimento de onda do feixe de raios X;

$I_{cr}$  = intensidades dos picos da fração cristalina;

$I$  = intensidades dos picos da amostra real;

$\bar{f}^2$  é dado por  $\sum_i n_i f_i^2(s) / \sum_i n_i$ , com  $f_i(s)$  igual ao fator de espalhamento atômico para cada elemento  $i$  presente na fórmula, com  $n_i$  átomos;

$D$  = função de desordem, normalmente assumida como sendo de primeira ordem;

$D(s) = \exp(-ks^2)$ . A função desordem considera a perda de intensidade concentrada nos pontos do arranjo recíproco, por causa do desvio dos átomos da posição ideal, devido a vibrações térmicas ou imperfeições na rede cristalina.

Para a utilização do método de Ruland algumas exigências devem ser satisfeitas:

- a) o intervalo de medida deve ser grande o suficiente para justificar a substituição de um intervalo infinito de integração por um finito;
- b) é necessária a possibilidade de separar a linha do traçado amorfo da linha base da fase cristalina;
- c) a função de desordem analítica deve ser aproximada para uma função de primeira ordem;
- d) o número de ocupação de átomos na célula cristalina deve ser conhecido.

## CAPÍTULO VI – MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados, na Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química, no Laboratório de Materiais (LABMAT) e Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica, no Laboratório de Sistemas de Caracterização de Materiais do Departamento de Física e no Laboratório de Microscopia Óptica do Departamento de Geociências. Na Universidade de Aveiro (Portugal), os procedimentos foram executados no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (DECV). As análises mineralógicas das matérias-primas argilosas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os ensaios de lixiviação e solubilidade do subproduto industrial foram realizados no Instituto de Pesquisa Ambientais e Tecnológicas (IPAT) em Criciúma (SC). Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas e os métodos utilizados para o desenvolvimento e caracterização dos materiais cerâmicos.

### **6.1 Caracterização das Matérias-Primas**

#### **6.1.1 Caracterização do Subproduto Industrial**

A cinza pesada de carvão mineral utilizada nesse trabalho, produto resultante da combustão do carvão mineral sub-betuminoso, é proveniente da bacia de decantação do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, situado no município de Capivari de Baixo, Estado de Santa Catarina.

O lote de cinza pesada bruta utilizado foi submetido à secagem em estufa a 110°C durante 24 horas. O percentual de umidade determinado nesse lote foi de 20%. Removeu-se a

fração de teores de material carbonoso detectáveis macroscopicamente, pois a presença de carbono gera gases que podem permanecer presos, dificultando a homogeneidade da amostra.

O subproduto foi caracterizado através das técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, distribuição do tamanho de partículas, determinação da área específica, microscopia eletrônica de varredura, e ensaios de solubilização e lixiviação, conforme procedimentos descritos em 6.1.3.

## **6.1.2 Caracterização das Matérias-Primas Argilosas**

As matérias-primas argilosas utilizadas neste trabalho, denominadas argila 1 (ARG1) e argila 2 (ARG2), são as mesmas utilizadas em uma indústria cerâmica portuguesa de revestimentos e pavimentos, que utiliza moagem a seco e processo de monoqueima. Estas matérias-primas foram secas em estufa a 100°C ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) até atingirem massas constantes, e desagregadas manualmente, com o auxílio de um almofariz. Este procedimento aumenta a homogeneidade da matéria-prima amostrada, pois evita a ocorrência de excessivas sobras residuais de material mais duro na etapa de moagem. O controle da granulometria resultante foi realizado através do resíduo não passante em peneira de 125  $\mu\text{m}$ . As Argilas 1 e 2 apresentaram resíduos de 8,35% e 4,45% respectivamente.

As matérias-primas argilosas foram caracterizadas por meio das técnicas de: fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e análise termogravimétrica, conforme procedimentos descritos em 6.1.3.

## **6.1.3 Técnicas Utilizadas para a Caracterização das Matérias-Primas**

### **6.1.3.1 Fluorescência de Raios X**

A técnica de fluorescência de raios X é bastante utilizada na análise química de argilas e minerais argilosos. A técnica baseia-se na excitação de todos os elementos químicos presentes numa amostra, através de um feixe policromático de raios X. A absorção de raios X produz íons excitados eletronicamente que retornam ao seu estado base, pela transição de elétrons de camadas mais energéticas. Então, um íon excitado com uma vacância na camada



K é produzido, quando passa a absorver radiação com comprimento de onda menor que 0,14 Å. Após um breve período, o íon retorna ao seu estado base através de uma série de transições eletrônicas, caracterizadas pela emissão de raios X (fluorescência) de comprimento de onda idêntico àquele resultante da excitação produzida pelo bombardeamento de elétrons. A absorção requer uma completa remoção de elétrons e a emissão envolve a transição de um elétron de uma camada de nível energético maior para uma inferior do átomo, mas o comprimento das linhas fluorescentes é um pouco maior que o comprimento de onda proveniente da absorção (SKOOG; LEARY, 1992).

Segundo Navarro (1993), as radiações fluorescentes são características dos elementos que a emitem, permitindo assim identificá-los. A concentração de um elemento é determinada por comparação entre a intensidade da linha característica respectiva e a intensidade da mesma linha numa amostra que contém o elemento em quantidade conhecida. A técnica se aplica as amostras sólidas ou líquidas, e pode ser utilizada para análise química de elementos majoritários e minoritários.

A determinação da composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho foi efetuada no Departamento de Geologia da Universidade de Aveiro, num espectrômetro de FRX Philips PW 1400 com ampola de Rh. Para a obtenção da amostra vítrea utilizou-se uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio como fundente. Esta metodologia é utilizada para eliminar o problema de heterogeneidade da amostra.

### **6.1.3.2 Técnicas Termoanalíticas**

As técnicas termoanalíticas são aquelas que envolvem a medição de uma propriedade física de uma substância ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura. Em princípio têm um procedimento comum de operação que consiste em submeter à amostra a um aquecimento ou resfriamento segundo um programa pré-determinado, enquanto se registra alguma propriedade da amostra como uma função da temperatura. O registro obtido é a curva termoanalítica. A caracterização térmica de uma substância aquecida a temperaturas elevadas, por meio dessas técnicas, pode fornecer informações a respeito da cinética e variações de entalpia de reações de decomposição, composição química de produtos intermediários e resíduos, estabilidade térmica, temperaturas de transição de fases e calores de

reação. O comportamento térmico das matérias-primas foi caracterizado através das técnicas termoanalíticas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG). Tanto o cadinho porta amostra utilizado quanto o de referência foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram realizadas num equipamento Netzsch, modelo Linseis STA, disponível no Departamento de Cerâmica e Vidro (DECV) da Universidade de Aveiro.

### 6.1.3.3 Difração de Raios X

A técnica de difratometria de raios X foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases mineralógicas presentes nas matérias-primas utilizadas, como também caracterizar os materiais cerâmicos desenvolvidos em termos quantitativos de fases cristalinas presentes.

A análise mineralógica da cinza pesada de carvão mineral foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1°. O subproduto foi moído em almofariz, peneirado e separadas as frações com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ . As condições de análise foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 2s e intervalo de medida, em  $2\theta$ , de 10 a 90°. Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS. As fases cristalinas identificadas foram quantificadas através do método de Rietveld, conforme procedimento descrito em 6.6.1.

As análises mineralógicas das matérias-primas argilosas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a identificação dos argilominerais presentes nestes materiais. O equipamento utilizado foi um difratômetro SIEMENS – D5000 com radiação  $K_{\alpha}$  em tubo de cobre nas condições de 40kV e 30mA.

A preparação das amostras de matérias-primas argilosas seguiu os procedimentos descritos a seguir:

- *Amostra orientada natural*: A amostra foi seca na temperatura inferior a 60° C para que os argilominerais não percam água de sua estrutura, sendo posteriormente desagregada e quarteada. Cerca de aproximadamente 5g foram separadas e colocadas em um copo de 250 mL, com água destilada. Usando um bastão de vidro, com ponta de borracha, homogeneizou-se a amostra deixando-a sedimentar. Caso ocorresse de flocculação, utilizou-se 10 mL por litro de defloculantes tipo hexametáfosfato de sódio 34,5 g/L ou carbonato de sódio 7,94 g/L. Logo após a amostra foi agitada e colocada em uma cuba de ultra-som por 5 minutos. Em seguida o copo com a suspensão foi retirado e agitado novamente com bastão de vidro, deixando-o em repouso por 150 min. Após este intervalo de tempo retirou-se os 3 cm superiores utilizando-se um sifão com ponta virada em forma de anzol, coletando-se a fração < 2µm. A seguir esta suspensão foi centrifugada a 5000 rpm durante 30 minutos e a pasta resultante foi diluída em 5 a 10 mL de água destilada sendo posteriormente pipetada e depositada em lâmina de vidro seca de 24 a 48 horas. Após este processo, tem-se a fração < 2µm orientada, denominada amostra *orientada natural*. Desta forma privilegiam-se as faces 001 para a identificação de argilominerais. Para estas amostras as condições utilizadas para a análise de difração de raios X foram: 2 segundos para 0,02° de degrau do goniômetro de 2° a 32° 2θ.

- *Amostra Glicolada*: A amostra *orientada natural* foi saturada com etileno glicol para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos. Para isto a amostra *orientada natural* foi borrifada com etileno glicol e o excesso retirado com papel absorvente, passando a denominar-se amostra *glicolada*. As condições utilizadas para a análise de difração de raios X foram: 3 segundos para 0,02° de degrau do goniômetro de 2° a 32° 2θ.

- *Amostra Calcinação*: Amostra calcinada é aquela obtida através da calcinação da amostra orientada natural a 550 °C durante duas horas, com o objetivo de avaliar os argilominerais que colapsam as suas estruturas nestas condições (ex: argilominerais do grupo das caulinitas). As condições utilizadas para a análise de Difração de Raios X foram de 2 segundos para 0,02° de degrau do goniômetro de 2° a 32° 2θ.

#### 6.1.3.4 Determinação de Área Específica

A área superficial específica da cinza pesada de carvão mineral e da mistura cerâmica padrão foi determinada pelo método BET. O método BET (BRUNAUER – EMMETT-

TELLER) permite determinar a superfície específica de uma amostra usando a técnica de adsorção isotérmica de um gás, quando um fluxo de uma mistura de gás adsorvível e gás não adsorvível (de arraste) passa sobre uma amostra. Os processos de adsorção e de desorção são determinados pelas medidas de variação da condutividade térmica da mistura do gás.

A adsorção começa por imersão da célula contendo a amostra num banho refrigerante apropriado. Normalmente usa-se nitrogênio líquido como refrigerante quando o nitrogênio é usado como gás adsorvido e hélio como gás de arraste. Quando a mistura gasosa é butano-hélio, utiliza-se gelo como refrigerante.

A adsorção origina uma variação de condutividade térmica da mistura de gás, como resultado de uma diminuição na concentração de gás adsorvível, devido à adsorção deste na superfície da amostra. Quando não existe diferença de condutividade térmica entre o gás de entrada e o de saída da célula porta-amostra, considera-se que o processo está finalizado.

Os ensaios foram realizados nas amostras de pó num equipamento Micromeritics-Gemini pertencente ao DECV. Este aparelho utiliza o método *multipoint* (medidas de 5 pontos), com desgaseificação da amostra a 200 °C durante 2 horas e resfriamento até atingir a temperatura ambiente. O método utilizado foi o das isotermas de adsorção, usando nitrogênio como gás adsorvido e hélio como gás de arraste.

#### **6.1.3.5 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula**

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada utilizando a curva de valores de frequência acumulativos *versus* diâmetro equivalente das partículas. Esta curva foi obtida por meio da técnica de difração a laser.

#### **6.1.3.6 Ensaios de Solubilização e Lixiviação**

Para avaliar a periculosidade da cinza pesada de carvão mineral foram realizados testes de lixiviação e solubilização no subproduto industrial.

A lixiviação das cinzas pesadas foi realizada segundo a NBR 10005 (1987), com extração da fase sólida com água deionizada na proporção de 1:16. Os ensaios foram realizados em amostras com granulometria inferior a 9,5 mm. As determinações dos elementos nos lixiviados foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Cd), vapor frio (Hg) e chama para os demais elementos.

A solubilização do subproduto foi realizada segundo a NBR 10006 (1987), com adição de 1000 mL de água deionizada a 250 g de cinza. Os ensaios foram realizados em amostras com granulometria inferior a 9,5 mm. Os limites máximos permitidos, para cada elemento, são estabelecidos pela norma NBR – 10004 (1987).

## **6.2 Formulação das Misturas Cerâmicas**

### **6.2.1 Mistura Cerâmica Padrão**

Para efeito de comparação das propriedades das massas cerâmicas desenvolvidas, escolhe-se como padrão uma massa cerâmica industrial de referência (CI) constituída da mistura entre três tipos diferentes de argilas e areia (quartzo). Esta massa cerâmica é a mesma utilizada em uma indústria portuguesa de cerâmica estrutural para revestimento. As massas cerâmicas foram formuladas com a substituição da matéria-prima não plástica presente no sistema (quartzo) pela cinza pesada de carvão mineral. A partir de testes preliminares, optou-se em utilizar apenas dois tipos diferentes de argilas nas formulações dos materiais.

#### **6.2.1.1 Planejamento Experimental por Delineamento de Misturas**

Realizou-se um planejamento experimental para os estudos das formulações, através do delineamento de misturas (planejamento em rede Simplex). Utilizou-se o planejamento experimental em termos de limites inferiores, ou seja, em termos de L-pseudocomponentes. Estudos preliminares foram realizados para estabelecer os limites inferiores e superiores dos componentes da mistura, considerando as diferentes funções que cada matéria-prima exerce no processamento cerâmico. Os limites inferiores e superiores estabelecidos para os percentuais das matérias-primas foram:

$$23\% \leq \text{Argila 1} \leq 47\%$$

$$41\% \leq \text{Argila 2} \leq 65\%$$

$$12\% \leq \text{Cinza Pesada} \leq 36\%$$

A determinação desses limites originou o digrama triaxial de misturas em L-pseudocomponentes, onde  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  representam as argilas 1, argila 2 e cinza pesada respectivamente. O arranjo simplex {3,3} foi o escolhido para representar o sistema. As coordenadas dos 10 pontos experimentais foram obtidas utilizando a Equação (4.6), sendo  $L_1=0,23$ ;  $L_2=0,41$  e  $L_3=0,12$ . A Tabela 6.2 apresenta as coordenadas dos componentes no arranjo simplex {3,3} e os percentuais dos pseudocomponentes. As 10 formulações originadas a partir do delineamento L-simplex {3,3} são apresentadas na Tabela 6.3.

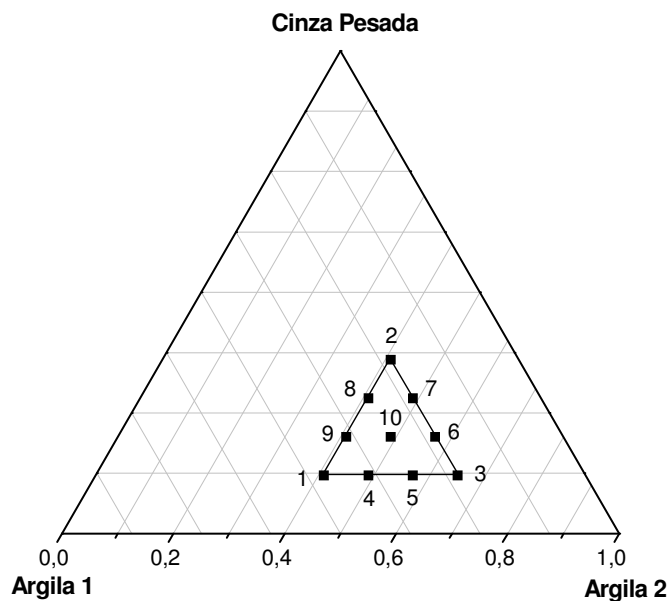
**Tabela 6.2** - Coordenadas dos componentes no arranjo simplex {3,3} e os percentuais dos pseudocomponentes.

Coordenadas dos Componentes			Percentuais dos Pseudocomponentes		
$x'_1$	$x'_2$	$x'_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	0	0	0,47	0,41	0,12
0	0	1	0,23	0,41	0,36
$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,23	0,65	0,12
0	1	0	0,39	0,49	0,12
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0,31	0,57	0,12
0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,23	0,57	0,20
0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,23	0,49	0,28
$\frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3}$	0,31	0,41	0,28
$\frac{2}{3}$	0	$\frac{1}{3}$	0,39	0,41	0,20
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,31	0,49	0,20

**Tabela 6.3** - Formulações das massas cerâmicas obtidas através do delineamento L-simplex {3,3}.

Formulações	Matérias-Primas		
	ARG 1 (%)	ARG 2 (%)	C P (%)
M1	47,00	41,00	12,00
M2	23,00	41,00	36,00
M3	23,00	65,00	12,00
M4	39,00	49,00	12,00
M5	31,00	57,00	12,00
M6	23,00	57,00	20,00
M7	23,00	49,00	28,00
M8	31,00	41,00	28,00
M9	39,00	41,00	20,00
M10	31,00	49,00	20,00

A região do diagrama triaxial Argila 1- Argila 2 - Cinza Pesada, mostrando as restrições dos L-pseudocomponentes, está representado na Figura 6.1.



**Figura 6.1** – Diagrama triaxial de matérias-primas apresentando a região restrita de pseudocomponentes e os pontos obtidos com o simplex.

### **6.3 Processamentos das Massas Cerâmicas**

As misturas cerâmicas foram processadas via moagem a seco, com resíduo em malha de 325 mesh (45  $\mu\text{m}$ ) entre 5,0-6,0%. A cinza pesada deve ser adicionada à mistura na etapa de moagem, em função das diferenças granulométricas entre as matérias-primas argilosas e o subproduto industrial. Após a moagem, as massas foram umidificadas com 6,5% ( $\pm 0,5$ ) de água em peso e granuladas para facilitar a prensagem. A distribuição de tamanho de partículas das misturas em pó foi obtida através da técnica de por difração a laser, conforme especificado em 6.1.3.5.

Com cada mistura foram preparados corpos de prova com dimensões de 100x60x5  $\text{mm}^3$ . Os corpos de prova foram obtidos por compactação uniaxial em prensa hidráulica laboratorial da marca Servitech modelo CT 320 (30 toneladas), utilizando uma pressão de compactação de 30 MPa (300  $\text{kgf/cm}^2$ ).

Após a compactação, as peças foram secas em estufa com circulação de ar a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  até massa constante. Os corpos de prova foram sinterizados na temperatura de  $1150^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $500^\circ\text{C/hora}$  e tempo de permanência no patamar de sinterização de 2 horas. A mistura industrial padrão foi processada utilizando os mesmos parâmetros das misturas desenvolvidas, com o objetivo de comparação das propriedades. Para a sinterização dos materiais foi utilizado um forno Linn Elektro Therm com temperatura máxima de  $1300^\circ\text{C}$ .

### **6.4 Caracterização dos Materiais Cerâmicos**

Os corpos de prova a verde foram submetidos a ensaios de densidade aparente (DAS) e resistência mecânica a flexão (RMS). Nos corpos de prova sinterizados foram realizados ensaios de retração linear (RLQ), absorção de água (ABSQ), densidade aparente (DAQ) e resistência mecânica a flexão (RMFQ). Utilizou-se uma série de 7 (sete) medidas para cada propriedade física e condição determinada.



#### 6.4.1 Retração Linear

A retração linear (RL) foi determinada com base na variação do comprimento dos corpos de prova secos e depois de submetidos ao ciclo de sinterização. As medidas foram realizadas utilizando um paquímetro, cuja resolução é de 0,01 mm. Para o cálculo da RLQ utilizou-se a Equação (6.1).

$$RL (\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad \text{Eq. (6.1)}$$

Onde:  $L_i$  = Comprimento do corpo de prova inicial (cm);

$L_f$  = Comprimento do corpo de prova final (cm).

#### 6.4.2 Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água nos corpos de prova sinterizados (ABSQ) foram realizados de acordo com a norma NBR 13818 (Anexo B, 1997), com imersão em água fervente durante 2 horas, utilizando uma balança KERN 410.

#### 6.4.3 Densidade Aparente

Para a determinação da densidade aparente das amostras secas (DAS) e das amostras sinterizadas (DAQ), utilizou-se a técnica de imersão em mercúrio (Hg) baseada no princípio de Arquimedes, segundo a norma ISO 10545-3 (1995). Foi utilizado um sistema disponível no Laboratório de Materiais e Corrosão da UFSC. O ensaio deve ser realizado em local ventilado e é necessário que os requisitos de proteção do operador quanto à utilização de mercúrio sejam cumpridos.

O volume aparente ( $V_{ap}$ ) e a densidade aparente ( $D_{ap}$ ) das amostras são calculados pelas Equações (6.2) e (6.3) respectivamente:

$$V_{ap} = \frac{m_{Hg}}{\rho_{Hg}} \quad \text{Eq. (6.2)}$$

$$D_{ap} = \frac{m}{V_{ap}} \quad \text{Eq. (6.3)}$$

onde:  $m_{Hg}$  = massa de mercúrio deslocada (impulso que o mercúrio exerce sobre a amostra, em gramas);

$\rho_{Hg}$  = densidade do mercúrio ( $\text{g/cm}^3$ );

$m$  = massa da amostra (em gramas).

#### 6.4.4 Densidade Teórica e Porosidade Total

A densidade teórica de alguns materiais cerâmicos sinterizados foi determinada através da técnica de picnometria de hélio. Nesta técnica, uma câmara de volume conhecido é preenchida, a uma determinada temperatura, com certa massa de gás hélio e resulta em uma determinada pressão. A seguir, coloca-se na mesma câmara uma massa conhecida da amostra e a mesma massa de hélio. Como as partículas do pó reduziram o volume disponível para o gás, haverá um aumento da pressão proporcional ao volume das partículas do pó. Dessa forma o equipamento calcula o volume real das partículas presentes na câmara. Dividindo-se o peso da amostra por este volume tem-se a densidade teórica do pó (BORASCHI *et al.*, 1996). É recomendado o gás hélio devido ao seu comportamento como gás ideal, e pelo fato de ter um raio atômico pequeno, que assegura a penetração em poros com dimensões de aproximadamente  $10^{-10}\text{m}$ .

A porosidade total (volume de poros/volume total) foi determinada comparando a densidade aparente ( $D_{ap}$ ) da amostra (peso total/volume total incluindo os poros) com a densidade teórica ( $D_t$ ) da amostra (peso total/volume de sólido), através da Equação (6.4).

$$PorosidadeTotal = \frac{D_t - D_{ap}}{D_t} \quad \text{Eq. (6.4)}$$

#### **6.4.5 Resistência Mecânica a Flexão**

A resistência mecânica das peças após a secagem (RMFS) e após a sinterização (RMFQ), foi determinada através do módulo de ruptura à flexão em três pontos. O ensaio foi realizado conforme a norma NBR 13818 (Anexo C, 1997), utilizando um Flexímetro Digital EMIC.

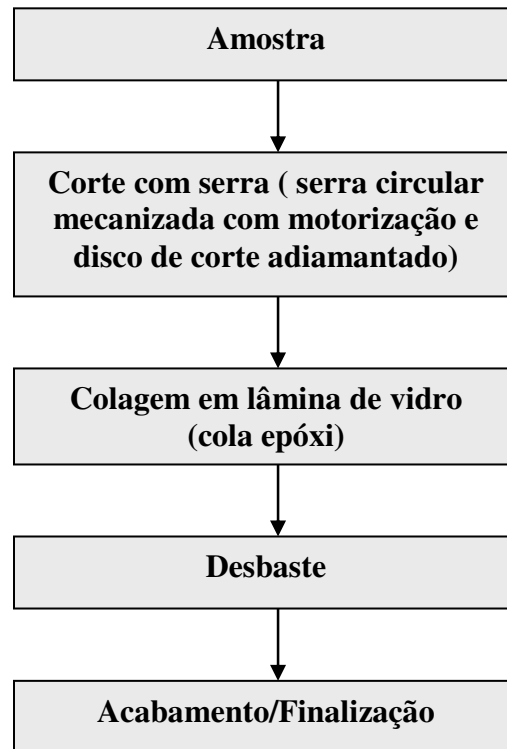
#### **6.4.6 Caracterização Microestrutural**

##### **6.4.6.1 Microscopia Óptica**

A microscopia com luz visível, a mais tradicional de todas, continua sendo uma técnica poderosa para o estudo da microestrutura dos materiais. Oferece uma resolução da ordem de micron, a qual vulgarmente se associa um aumento de 1000 vezes, com profundidade de campo semelhante. Em comparação com outros microscópios disponíveis, o microscópio fotônico tem facilidade de operação e custo modesto.

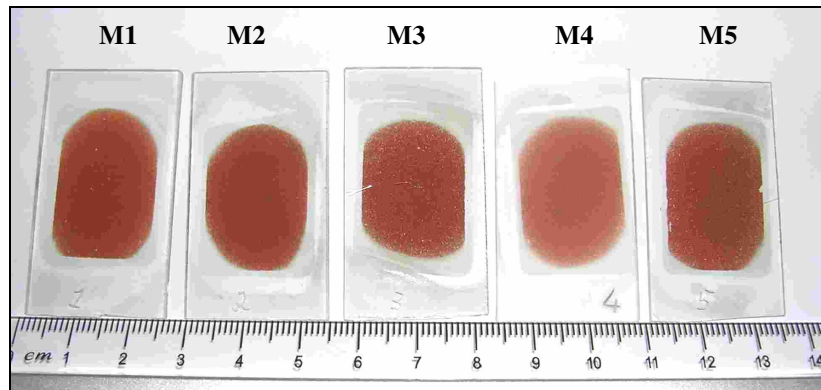
As amostras podem ser examinadas por uma grande variedade de técnicas e de acordo com sua natureza, tanto em luz transmitida para objetos transparentes, como em luz refletida (epi-iluminação) para objetos opacos e maciços. Um microscópio para materialografia deverá estar equipado para ambos os casos assim como possibilitar diversas técnicas de iluminação que ampliam muito a gama de informações disponíveis (MANNHEIMER, 2002).

A preparação das amostras é de complexidade média, mas em alguns casos requer cuidados especiais para garantir boa resolução e contraste adequado. Para observação dos materiais cerâmicos foram preparadas lâminas petrográficas com espessura de 32  $\mu\text{m}$ , conforme o procedimento apresentado na Figura 6.2.

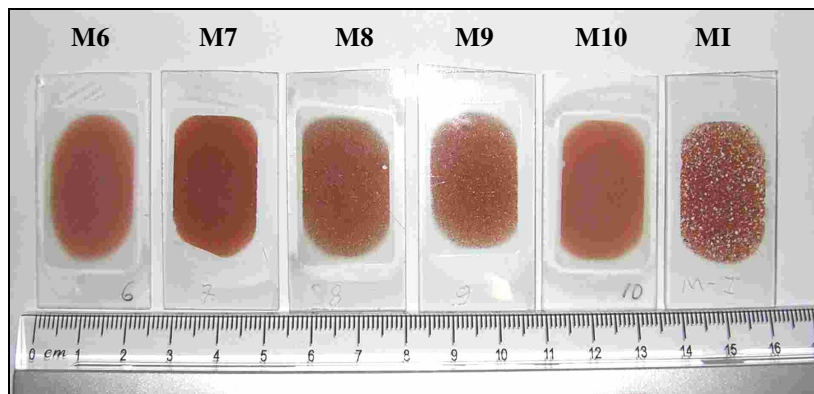


**Figura 6.2** - Fluxograma do processo de preparação das lâminas petrográficas.

Os materiais MI, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 sinterizados foram analisados em um microscópio petrográfico binocular marca Carl Zeiss com sistema de videocaptura de micro imagens, composto por microcâmera digital computadorizada, pertencente ao Departamento de Geociências da Universidade Federal de Santa Catarina. As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam as fotos das lâminas petrográficas dos materiais cerâmicos sinterizados, preparadas conforme procedimento descrito na Figura 6.2.



**Figura 6.3** – Lâminas petrográficas dos materiais cerâmicos M1, M2, M3, M4 e M5.



**Figura 6.4** – Lâminas petrográficas dos materiais cerâmicos M6, M7, M8, M9, M10 e M11.

#### **6.4.6.2 Microscopia Eletrônica**

A microestrutura dos materiais cerâmicos obtidos foi também caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. Os materiais de todas as composições sinterizadas foram preparados conforme mostra o procedimento descrito no fluxograma da Figura 6.2. O recobrimento das amostras foi realizado com carbono. As análises foram realizadas num equipamento Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda EDX.

### **6.4.6.3 Difração de Raios-X**

As análises de difração de raios X dos materiais desenvolvidos foram obtidas num difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA, e fenda de divergência de  $1^{\circ}$ . Em todas as leituras usou-se um rotacionador de amostras, com rotação de 1 rpm, com o objetivo de minimizar efeitos de orientação preferencial. Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a  $45 \mu\text{m}$ , foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação. As condições de análise foram: passo de  $0,02^{\circ}$ , tempo de passo de 2s e intervalo de medida, em  $2\theta$ , de  $10$  a  $90^{\circ}$ . Para identificação das fases presentes utilizou-se os bancos de dados ICSD e JCPDS.

## **6.5 Análise Estatística dos Resultados e Obtenção dos Modelos Estatísticos**

A obtenção de superfícies de respostas e modelos estatísticos que correlacionam às propriedades medidas e composição dos materiais cerâmicos foi realizada computacionalmente com auxílio do software *STATISTICA 6.0* (StatSoft Inc., 2001) Adotou-se um determinado nível de significância como condição para que os modelos e termos nas equações fossem significativos.

## **6.6 Quantificação das Fases Cristalinas**

### **6.6.1 Método Rietveld**

Para a aplicação do refinamento pelo método de Rietveld e obtenção de resultados de quantificação das fases cristalinas dos materiais cerâmicos, foi necessária a prévia obtenção de dados relacionados às estruturas das fases presentes e também da seleção de um programa computacional adequado.

A escolha dos dados de estruturas cristalinas das fases é de grande importância para a exatidão dos resultados quantitativos. Por meio de pesquisas ao ICSD e a tabelas

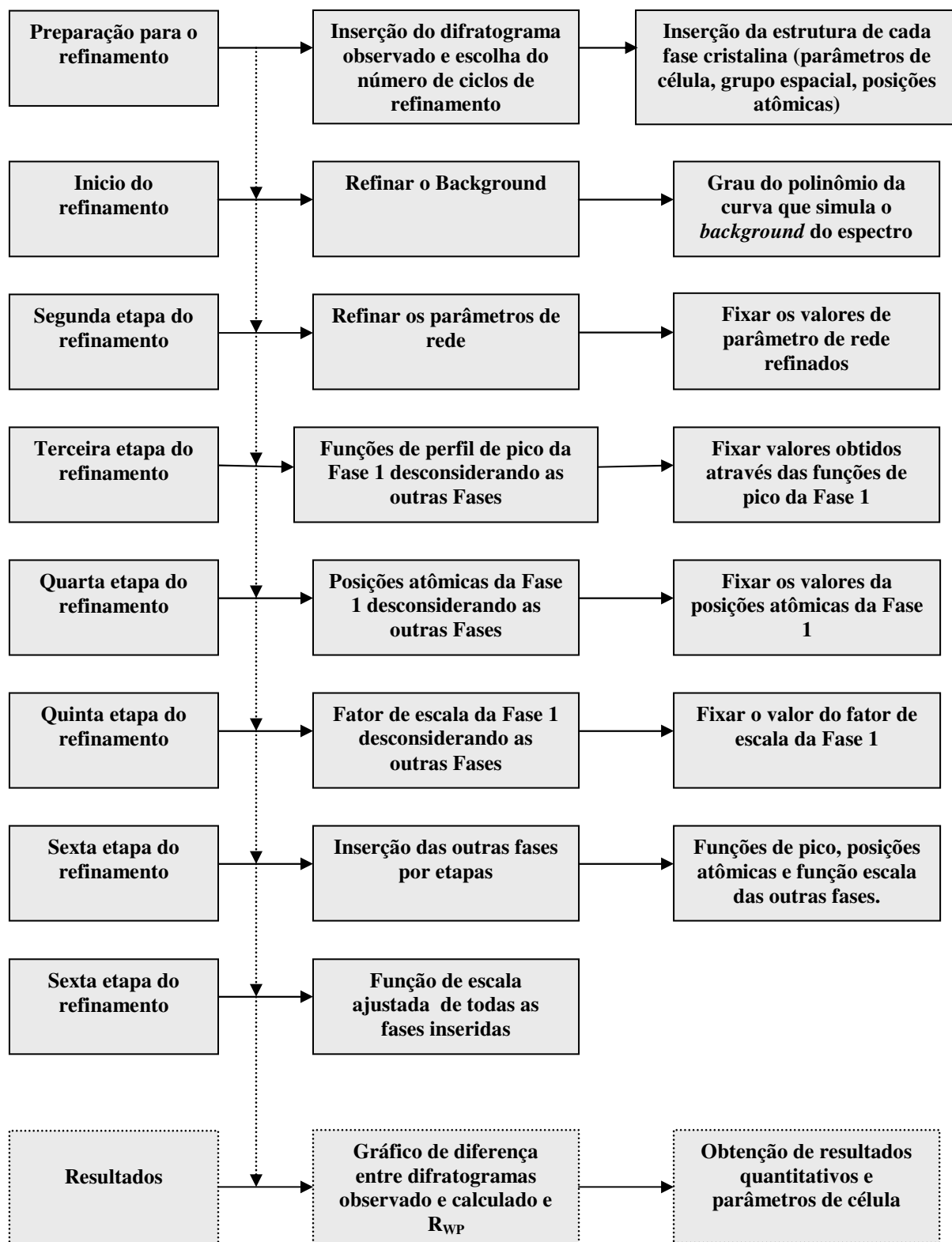
internacionais para cristalografia foram selecionados dados estruturais das fases cristalinas identificadas nos materiais. Com os dados cristalográficos de cada fase individual (parâmetros de célula, posições atômicas, grupo espacial), foi montado um arquivo de entrada necessário ao refinamento dos parâmetros.

O programa computacional utilizado foi o *DB8K98* (YOUNG *et al.*, 1998), que permite que os parâmetros de refinamento citados na revisão bibliográfica sejam utilizados, tornando possível a verificação da qualidade do refinamento através do índice de refinamento ( $R_{WP}$ ). A visualização gráfica das plotagens dos difratogramas (simulado e experimental) é obtida através do programa *DMPLOT* (YOUNG *et al.*, 1998).

Para o refinamento são necessários dois arquivos de entrada, um arquivo com os dados experimentais, e outro com os dados cristalográficos teóricos das fases cristalinas e demais informações referentes à execução do *DBWS-9807*. Após os ciclos de refinamento são gerados dois arquivos de saída, um arquivo com os dados do espectro simulado, e outro com as informações sobre todos os ciclos de cálculo e resultados obtidos.

O refinamento dos espectros experimentais foi realizado por etapas para melhor acompanhamento dos resultados. O valor de  $R_{WP}$  e os gráficos obtidos a cada cinco ciclos foram analisados para a verificação da qualidade do refinamento.

A Figura 6.5 apresenta um fluxograma esquemático das etapas de refinamento adotadas para os difratogramas de raios X dos materiais cerâmicos sinterizados. Este procedimento se mostrou o mais ágil e com melhores resultados de refinamento ( $R_{WP}$  e avaliação gráfica) nos diversos testados neste estudo. O fluxograma deve ser visualizado como o procedimento utilizado para a maioria das amostras estudadas o qual teve pequenas variações para se adaptar às características de cada amostra.



**Figura 6.5** - Fluxograma esquemático das etapas de refinamento do espectro de raios X de uma amostra de material cerâmico.



O esquema a seguir representa um exemplo do arquivo de entrada para a utilização do método de Rietveld, construído com os dados cristalográficos de cada fase identificada de uma amostra de cinza pesada de carvão mineral. Após o esquema, são mostradas algumas observações sobre os conteúdos de algumas linhas.

```

(1) CINZA PESADA BRUTA
(2) 0 5 4 0 2 0 0 1 1 3 0 0 LINE 2.1
(3) 00110 00010 10000 000 LINE 3
(4) 1.54050 1.54430 .50000 10.0000 12.0000 .0000 1.0000 30.0000 .0000
(5) 5 .05 .95 .95 .95 .95 CYCLS EPS RELAX P_CALC
(6) .00 14.00 EXCLUDED REGION
(7) 90.00 180.00 EXCLUDED REGION
(8) 19 PARAMS REFINED
(9) .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 ZER DISP TRANS p q r t
(10) .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
(11) 276.81 -87.49 15.90 -.97 .00 .00 BACKGROUND
(12) .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS

(13) SiO2 (P 32 2 1 S #154) PHASE NUMBER 1
(14) 2 1 1.0000 .00 .00 .00 .00 #ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
(15) P 32 2 1 SPACE GROUP

(16) Si1 3 Si .46970 .00000 .00000 .00000 1.00000 LBL M NTYP x y z B So
(17) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(18) .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
(19) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(20) O1 6 O .46250 .26620 .11880 .00000 1.00000 LBL M NTYP x y z B So
(21) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(22) .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
(23) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(24) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(25) .109E-02 1.4152 SCALE Bo(OVERALL)
(26) 11.00 .00
(27) .00000 .00000 .11408 .00000 .00000 .00000 .00000 U V W CT Z X Y
(28) .00 .00 40.10 .00 .00 .00 .00
(29) 4.9289 4.9289 5.4192 90.0000 90.0000 120.0000 CELL PARAMETERS
(30) 21.00 21.00 31.00 .00 .00 .00
(31) .00000 .00000 .00000 PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
(32) .00 .00 .00
(33) .0000 .0000 .0000 NA NB NC (MIX_PARAMS)
(34) .00 .00 .00
(35) .0000 .0000 .0000 NA NB NC (HIGH SIDE)
(36) .00 .00 .00
(37) .0000 PEARSON ASYM.FACTOR
(38) .00

(39) Al2.35Si.64O4.82 (P B A M #55) PHASE NUMBER 2
(40) 8 1 1.0000 .00 .00 .00 .00 #ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
(41) P B A M SPACE GROUP
(42) AL1 2 AL .00000 .00000 .00000 .00000 1.00000 LBL M NTYP x y z B So
(43) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(44) .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
(45) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(46) AL2 4 AL .23800 .29450 .50000 .00000 .34000 LBL M NTYP x y z B So
(47) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(48) .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
(49) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(50) AL3 4 AL .35120 .15900 .50000 .00000 .34000 LBL M NTYP x y z B So
(51) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
(52) .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
(53) .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS

```

(54)	SI1	4	SI	.35120	.15900	.50000	.00000	.33000	LBL M NTYP x y z B So
(55)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(56)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(57)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(58)	O1	4	O	.37290	.28080	.00000	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So
(59)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(60)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(61)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(62)	O2	4	O	.14200	.07770	.50000	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So
(63)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(64)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(65)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(66)	O3	2	O	.00000	.50000	.50000	.00000	.41000	LBL M NTYP x y z B So
(67)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(68)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(69)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(70)	O4	4	O	.05090	.44820	.50000	.00000	.21000	LBL M NTYP x y z B So
(71)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(72)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(73)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(74)	.439E-03		.0351						SCALE Bo(OVERALL)
(75)	51.00		60.10						
(76)	.00000		.00000	.04474	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
(77)	.00		.00	70.50	.00	.00	.00	.00	
(78)	7.5586		7.6995	2.8886	90.0000	90.0000	90.0000		CELL PARAMETERS
(79)	81.00		91.00	101.00	.00	.00	.00		
(80)	.00000		.00000	.00000					PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
(81)	.00		.00	.00					
(82)	.0000		.0000	.0000					NA NB NC (MIX_PARAMS)
(83)	.00		.00	.00					
(84)	.0000		.0000	.0000					NA NB NC (HIGH SIDE)
(85)	.00		.00	.00					
(86)	.0000								PEARSON ASYM.FACTOR
(87)	.00								
(88)	Fe3O4			(F D 3 M #227)					PHASE NUMBER 3
(89)	3	1	1.0000	.00	.00	.00	.00		#ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
(91)	F D 3 M								SPACE GROUP
(92)	FE1	8	FE	.00000	.00000	.00000	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So
(93)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(94)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(95)	.00		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(96)	FE2	16	FE	.62500	.62500	.62500	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So
(97)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(98)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(99)	.00		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(100)	O1	32	O	.37500	.37500	.37500	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So
(101)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(102)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(103)	.00		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(104)	.293E-03		0.0182						SCALE Bo(OVERALL)
(105)	111.00		120.10						
(106)	.00000		.00000	.00226	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
(107)	.00		.00	130.50	.00	.00	.00	.00	
(108)	8.3127		8.3127	8.3127	90.0000	90.0000	90.0000		CELL PARAMETERS
(109)	141.00		141.00	141.00	.00	.00	.00		
(110)	.00000		.00000	.00000					PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
(111)	.00		.00	.00					
(112)	.0000		.0000	.0000					NA NB NC (MIX_PARAMS)
(113)	.00		.00	.00					
(114)	.0000		.0000	.0000					NA NB NC (HIGH SIDE)
(115)	.0000								PEARSON ASYM.FACTOR
(116)	.00								
(117)	Fe2O3			(R -3 C #167)					PHASE NUMBER 4
(118)	2	1	1.0000	.00	.00	.00	.00		#ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
(118)	R -3 C								SPACE GROUP
(119)	FE1	4	FE	.10500	.10500	.10500	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So
(120)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(121)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(122)	.00		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(123)	O1	12	O	.29200	-.29200	.00000	.00000	.50000	LBL M NTYP x y z B So
(124)				.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(125)				.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
(126)	.00		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
(127)	.893E-05		.0252						SCALE Bo(OVERALL)
(128)	151.00		160.10						
(129)	.00000		.00000	.00130	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
(130)	.00		.00	170.50	.00	.00	.00	.00	

(131)	5.4224	5.4224	5.4219	90.0000	90.0000	120.0176	CELL PARAMETERS
(132)	181.00	181.00	191.00	.00	.00	.00	
(133)	.00000	.00000	.00000				PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
(134)	.00	.00	.00				
(135)	.0000	.0000	.0000				NA NB NC (MIX_PARAMS)
(136)	.00	.00	.00				
(137)	.0000	.0000	.0000				NA NB NC (HIGH SIDE)
(138)	.00	.00	.00				
(139)	.0000						PEARSON ASYM.FACTOR
(140)	.00						

- Linhas (2) a (12): Descrição dos dados do espectro.
- Linha (2): definida para as condições experimentais (raios X ou nêutrons), função de perfil (sete opções), número de fases, modelo para a radiação de fundo, tipo de equipamento (difratômetro de raios X, nêutrons ou síncrotron), função de orientação preferencial e modelo para correção da rugosidade de superfície.
- Linha (3): define os parâmetros do arquivo de saída.
- Linha (4): contém os comprimentos de onda e a relação  $\alpha_2 / \alpha_1$ , origem do polinômio para a radiação de fundo, intervalo para  $H_k$ , coeficiente do monocromador, ângulo máximo da correção para assimetria.
- Linha (5): número de ciclos, desvio - padrão mínimo e fatores de relaxação para aproximação.
- Linha (6) - (7): define o intervalo das regiões excluídas.
- Linha (8): define o número de parâmetros a serem refinados.
- Linha (9) contém as correções para o deslocamento do zero mecânico do equipamento ( $2\theta$  zero), deslocamento e transparência da amostra, e as variáveis da equação para rugosidade superficial.
- Linha (11): possui os coeficientes para o polinômio da radiação de fundo, que podem ser estimados a partir do padrão observado.
- Linhas (13) a (38) – dados da fase cristalina 1.
- Linha (25): contém o fator de escala e parâmetro térmico isotrópico geral.

- Linha (27) contém os valores para o cálculo da largura à meia-altura. Os valores iniciais para o fator de escala e parâmetros da largura à meia altura possam também ser estimados do padrão observado
- Linha (31): define a orientação preferencial e assimetria.
- Linha (33): Os valores  $\eta_A$  e  $\eta_B$ , na são os coeficientes da função de perfil.
- Linhas (39) a (87) – Dados da fase cristalina 2.
- Linhas (88) a (116) – Dados da fase cristalina 3.
- Linhas (117) a (140) – Dados da fase cristalina 4.

### 6.6.2 Método Ruland

O método de Ruland foi utilizado neste trabalho com o objetivo de determinar o teor de cristalinidade dos materiais desenvolvidos. A combinação dos métodos de Rietveld e de Ruland foi necessária porque no caso dos materiais em estudo, onde não se tem o espectro de uma amostra 100% amorfa, os percentuais quantitativos das fases cristalinas determinados pelo método de Rietveld são percentuais relativos, desconsiderando a fase amorfa. Através do método de Ruland é possível determinar os percentuais de fase amorfa e cristalina do material. Estes resultados aliados com os resultados encontrados pelo método de Rietveld fornecem o percentual real de cada fase cristalina presente nos materiais em estudo.

Para a aplicação do método de Ruland todos os espectros de Raios X dos materiais foram transformados em escala absoluta, ou seja, o eixo das intensidades por átomo. Cada função da Equação (5.14) foi determinada, conforme descrito em detalhes no capítulo seguinte.

# **CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARTE I: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DOS MATERIAIS CERÂMICOS**

## **7.1 Caracterização das Matérias-Primas**

### **7.1.1 Cinza Pesada de Carvão mineral**

#### **7.1.1.1 Análise Química da Cinza Pesada de Carvão Mineral**

As cinzas pesadas de carvão mineral são materiais cuja composição depende da composição, do grau de beneficiamento e moagem do carvão, do projeto e operação da caldeira e do sistema empregado para extração e manuseio das cinzas (CHERIAF *et al.*, 1999). Estes fatores revelam a necessidade de uma caracterização completa das cinzas, a fim de viabilizar a definição das condições tecnológicas para sua aplicação na indústria cerâmica.

A cinza pesada utilizada nas formulações dos materiais cerâmicos é o resíduo da queima do carvão mineral sub-betuminoso na Usina Termoelétrica de Jorge Lacerda. Quando o objetivo é utilizar um resíduo industrial como subproduto visando uma determinada aplicação, é importante analisar a composição química do material. De posse da percentagem de seus constituintes, pode-se então agregar um valor ou uma finalidade que justifique sua utilização. A análise química desse subproduto está apresentada na Tabela 7.1. Alguns elementos traços, como Ba, Pb, Cu, Cr e Ni, foram determinados no subproduto por espectrometria de absorção atômica, Tabela 7.2

**Tabela 7.1** - Análise química, em óxidos, da cinza pesada de carvão mineral em estudo.

<b>Constituintes</b>	<b>Cinza Pesada (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	54,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,61
CaO	2,26
MnO	0,03
MgO	1,41
TiO <sub>2</sub>	0,91
Na <sub>2</sub> O	0,86
K <sub>2</sub> O	0,95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22
Perda ao Fogo	8,52

**Tabela 7.2** - Análise química da cinza pesada de carvão mineral em estudo (elementos traços).

<b>Constituintes</b>	<b>Cinza Pesada (ppm)</b>
Ba	299
Nb	27
Zr	286
Sr	168
Rb	71
Pb	27
Zn	32
Cu	34
Ni	48
Cr	224

Os constituintes majoritários da cinza pesada de carvão mineral são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo que os dois primeiros representam cerca de 80% do total da composição. Os percentuais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outras impurezas presentes na cinza pesada são baixos. Observa-se a presença de alguns constituintes minoritários como o  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$ . A cinza apresenta baixas concentrações de metais alcalinos, e o cálcio (Ca) é o elemento alcalino-terroso predominante. O conteúdo de carbono nas cinzas é evidenciado pelo valor de perda ao fogo. Cabe ressaltar, que as cinzas pesadas apresentam, contudo, perda ao fogo consideravelmente superior à das cinzas leves, devido à presença, em alguns casos, de carvão não queimado (CHIES *et al.*, 1998).

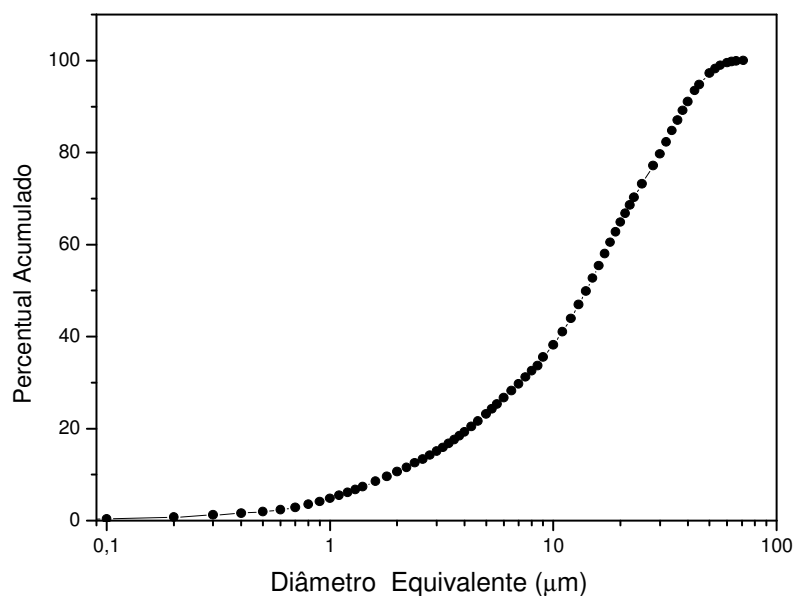
Este subproduto pode ser considerado como uma matéria-prima fonte de aluminossilicatos de baixo custo, com características propícias para a sua utilização no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Vários trabalhos como de Zhang *et al.* (1995) e Niemla (1995) demonstram o potencial deste subproduto como matéria-prima para a indústria cerâmica de revestimento.

#### **7.1.1.2 Distribuição do Tamanho de Partícula e Área de Superfície Específica da Cinza Pesada de Carvão Mineral**

A Figura 7.1 apresenta o gráfico da distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada utilizada neste trabalho. Observa-se que 10% das partículas do subproduto encontram-se abaixo do diâmetro de  $1,88\mu\text{m}$ , 50% abaixo do diâmetro de  $10,05\mu\text{m}$  e 90% abaixo do diâmetro de  $38,89\mu\text{m}$ . O diâmetro médio de partícula determinado é de  $17,47\mu\text{m}$ .

A área de superfície específica da cinza pesada, determinada por meio do método BET, é de  $17,2\text{ m}^2/\text{g}$ .

Segundo a literatura (CHIES *et al.*, 1995), em relação aos limites de liquidez e plasticidade, as cinzas pesadas de carvão mineral podem ser consideradas como não plásticas e não coesivas.

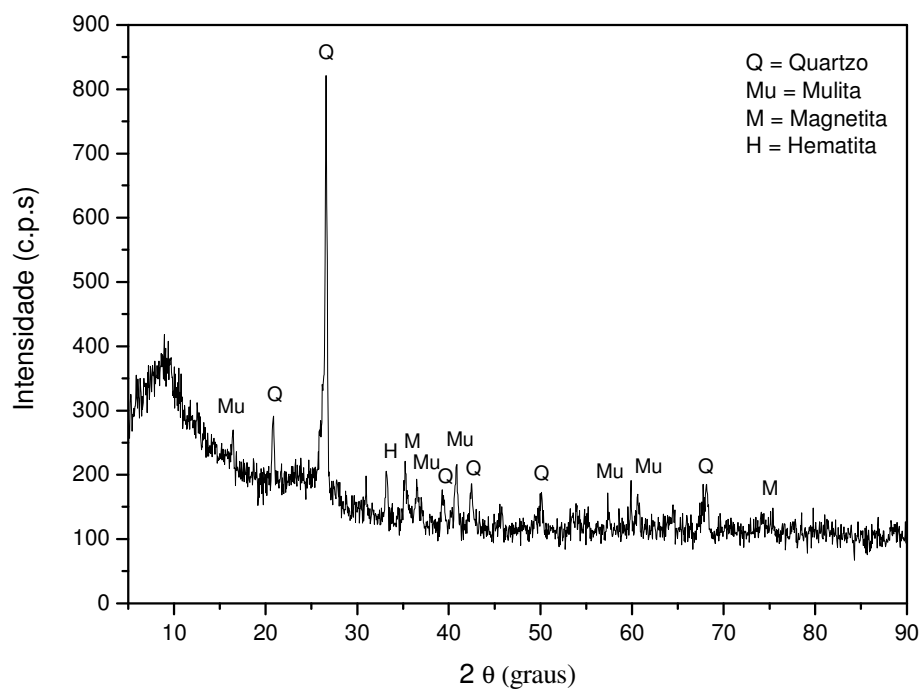


**Figura 7.1** - Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada de carvão mineral.

### 7.1.1.3 Caracterização Mineralógica da Cinza Pesada de Carvão Mineral

A Figura 7.2 apresenta o difratograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral. As fases cristalinas presentes foram indentificadas utilizando os bancos de dados JCPDS (JCPDS 1981) e ICDS (ICSD, 1995). A análise do difratograma mostra que a cinza pesada é formada pelas fases cristalinas quartzo ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 5-490), mulita ( $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  - JCPDS 15-776), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19-629) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 13-534).





**Figura 7.2** – Difratoograma de raios X da cinza pesada de carvão mineral.

Com o objetivo de estimar a quantidade relativa de cada fase cristalina, o espectro de DRX experimental foi simulado usando o método Rietveld para o refinamento de estrutura. Para isto, foram utilizados dados cristalográficos (coordenadas atômicas, grupo espacial, parâmetros de célula e fator de temperatura) disponíveis nos arquivos ICSD de números 174, 23726, 20596 e 15840 para todas as fases identificadas, apresentados na Tabela 7.3. Estas foram as informações de entrada para o refinamento, que consiste na comparação entre a estrutura dos modelos teóricos e do espectro observado.

**Tabela 7.3** - Dados cristalográficos teóricos para as fases cristalinas presentes na cinza de carvão mineral.

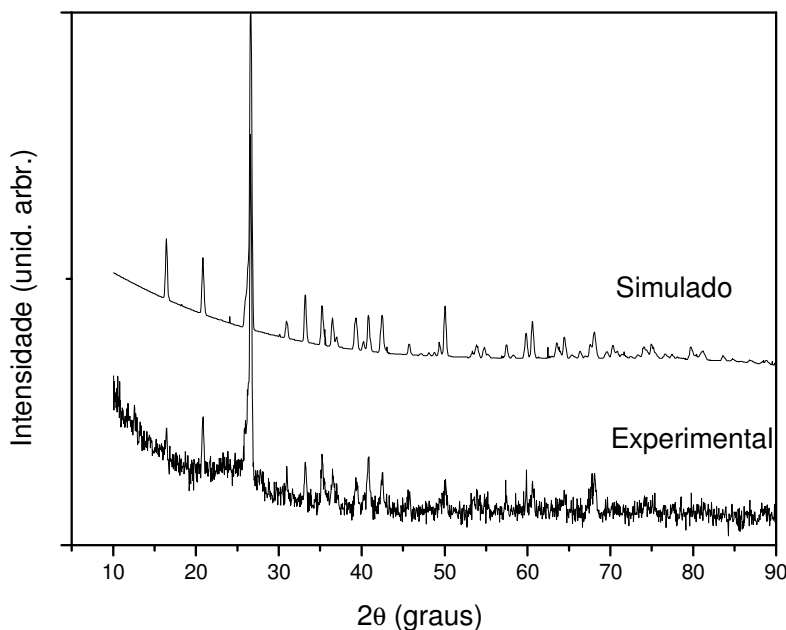
Fase	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å)	Fator de Temperatura ( $B_o$ )	Posições Atômicas
Quartzo (SiO <sub>2</sub> )	P 32 2 1 S (n.154)	a = b = 4,913 c = 5,405	$B_o = 0$	Si (3a), x = 0,4698, y = 0,0, z = 0,0
ICSD # 174 PDF n. 05-490			$B_o = 0$	O (6c), x = 0,4141, y = 0,2681, z = 0,1188
Mulita (Al <sub>2,35</sub> O <sub>4,82</sub> Si <sub>0,64</sub> )	P B A M (n.55)	a = 7,566 b = 7,682 c = 2,884	$B_o = 0,43$	Al (2a), x = y = z = 0,0
ICSD # 23726 PDF n. 15-776			$B_o = 0,51$	Al (4h), x = 0,2380, y = 0,2945, z = 1/2
			$B_o = 0,49$	Al (4h), x = 0,3512, y = 0,1590, z = 1/2
			$B_o = 0,49$	Si (4h), x = 0,3512, y = 0,1590, z = 1/2
			$B_o = 0,97$	O (4g), x = 0,3929, y = 0,2808, z = 0,0
			$B_o = 0,92$	O (4h), x = 0,1420, y = 0,0777, z = 1/2
			$B_o = 1,4$	O (2d), x = 0,0, y = 1/2, z = 1/2
			$B_o = 0,84$	O (4h), x = 0,0509, y = 0,4482, z = 1/2
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	F D 3 M (n.227)	a=b=c=8,400	$B_o = 0$	Fe (8a), x = y = z = 1/8
ICSD #20596 PDF n. 19-629			$B_o = 0$	Fe (16d), x = y = z = 1/2
			$B_o = 0$	O (32e), x = y = z = 0,258
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	R -3 C H (n.167)	a = b = 5,038 c = 13,772	$B_o = 0$	Fe (12c), x = y = 0,0, z = 0,3553
ICSD # 15840 PDF n. 13-534			$B_o = 0$	O (18e), x = 0,3059, y = 0,0, z = 1/4

A Tabela 7.4 apresenta os dados cristalográficos refinados das fases cristalinas presentes na cinza de carvão mineral. Observa-se que os valores dos parâmetros de rede foram refinados e as posições atômicas e os fatores de temperatura isotrópica dos átomos permaneceram constantes após o refinamento.

**Tabela 7.4** - Dados cristalográficos refinados para as fases cristalinas presentes na cinza de carvão mineral.

Fase	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å)	Fator de Temperatura ( $B_o$ )	Posições Atômicas
Quartzo (SiO <sub>2</sub> )	P 32 2 1 S (n.154)	a= b = 4,919 c = 5,414	B <sub>o</sub> = 0	Si (3a), x = 0,4698 y = 0,0, z = 0,0
			B <sub>o</sub> = 0	O (6c), x = 0,4141 y = 0,2681, z = 0,1188
Mulita (Al <sub>2,35</sub> O <sub>4,82</sub> Si <sub>0,64</sub> )	P B A M (n.55)	a = 7,563 b = 7,706 c = 2,890	B <sub>o</sub> = 0,43	Al (2a), x = y = z = 0,0
			B <sub>o</sub> = 0,51	Al (4h), x = 0,2380, y = 0,2945, z = 1/2
			B <sub>o</sub> = 0,49	Al (4h), x = 0,35120, y = 0,1590, z = 1/2
			B <sub>o</sub> = 0,49	Si (4h), x = 0,35120, y = 0,1590, z = 1/2
			B <sub>o</sub> = 0,97	O (4g), x = 0,3929, y = 0,2808, z = 0,0
			B <sub>o</sub> = 0,92	O (4h), x = 0,1420, y = 0,0777, z = 1/2
			B <sub>o</sub> = 1,4	O (2d), x = 0,0, y = 1/2, z = 1/2
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	F D 3 M (n.227)	a=b=c=8,401	B <sub>o</sub> = 0	Fe (8a), x = y = z = 1/8
			B <sub>o</sub> = 0	Fe (16d), x = y = z = 1/2
			B <sub>o</sub> = 0	O (32e), x = y = z = 0,258
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	R -3 C H (n.167)	a = b = 5,048 c = 13,793	B <sub>o</sub> = 0	Fe (12c), x = y = 0,0 z = 0,3553
			B <sub>o</sub> = 0	O (18e), x = 0,3059, y = 0,0, z = 1/4

O intenso *background* no difratograma da cinza pesada (Figura 7.2), o qual foi ajustado no processo de simulação, não foi considerado como uma fase amorfa, uma vez que é difícil medi-lo separadamente. As curvas do padrão experimental e o simulado (Figura 7.3) mostraram uma boa concordância, resultando nos seguintes percentuais relativos das fases: quartzo (34,94 %), mulita (64,22 %), magnetita (0,38%) e hematita (0,46 %).



**Figura 7.3** - Difratogramas da cinza pesada de carvão mineral: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

Uma estimativa da cristalinidade da cinza pesada pode ser realizada a partir da análise das áreas das intensidades integradas contidas no padrão de difração. Subtraindo-se o valor da “área amorfa” do valor da “área total” é possível estimar o valor da “área cristalina”. No entanto, como será discutido no decorrer do trabalho, esta metodologia é passível de erros, pois não considera o fator desordem da fase cristalina.

De acordo com esta metodologia, a cinza pesada em estudo possui uma cristalinidade de 43,10%, ou seja, 58,90% de fase amorfa. Estes resultados são coerentes com resultados encontrados na literatura, como em KUMAR *et al.*, (2001).

#### 7.1.1.4 Ensaios de Lixiviação e de Solubilização

Os resultados obtidos no teste de lixiviação para as cinzas pesadas de carvão mineral em estudo constam na Tabela 7.5.

**Tabela 7.5** – Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado segundo NBR 10005, na amostra de cinza pesada de carvão.

Parâmetros (mg/L)	Concentração (mg/L)	Limite Máximo	
		Permitido no Extrato (mg/L)	Mínimo Detectável (mg/L)
Bário	ND*	100	0,1
Cádmio	ND*	0,5	0,01
Chumbo	0,10	5,0	0,05
Cromo Total	ND*	5,0	0,02
Mercúrio	ND*	0,1	0,002
pH inicial		9,6	
pH final		5,1	

\* ND = não detectável

A comparação entre os valores obtidos no extrato lixiviado e o limite máximo permitido (LMP), segundo a norma Brasileira NBR 10004 (1987), Anexo G, listagem n.7, mostrou que as concentrações são inferiores ao LMP, ou seja, as cinzas pesadas não apresentam toxidez. Segundo estes parâmetros a cinza pesada é classificada como resíduo não perigoso.

Os resultados dos ensaios de solubilização da cinza pesada de carvão mineral em estudo estão apresentados na Tabela 7.6.

**Tabela 7.6** – Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato solubilizado segundo NBR 10006, na amostra de cinza pesada de carvão mineral.

<b>Parâmetros (mg/L)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Limite Máximo Permitido no Extrato (mg/L)</b>	<b>Mínimo Detectável (mg/L)</b>
Alumínio	0,3	0,2	0,1
Cádmio	ND*	0,005	0,01
Chumbo	0,13	0,05	0,05
Cromo Total	0,03	0,05	0,02
Manganês	0,06	0,1	0,01
Mercúrio	ND*	0,001	0,002
Zinco	ND*	5,0	0,01
pH inicial		8,6	
pH final:		7,6	

\* ND = não detectável

Em relação a comparação entre os valores obtidos no extrato solubilizado e o limite máximo permitido, segundo a norma brasileira NBR 10004 (1987), Anexo H, listagem n.8, observa-se que as concentrações, com exceção do alumínio e chumbo, são inferiores ao LMP. Segundo estes parâmetros a cinza pesada é classificada como resíduo Classe II - não inerte.

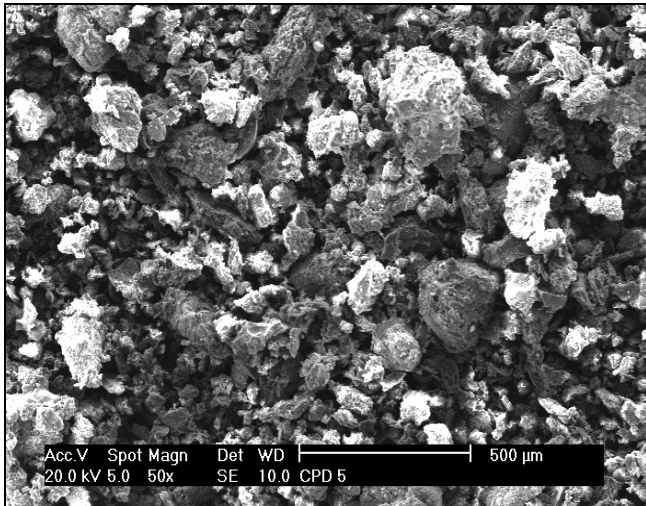
#### **7.1.1.5 Características Morfológicas da Cinza Pesada de Carvão Mineral**

A caracterização morfológica da cinza pesada foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 7.4 apresenta as micrografias de duas regiões distintas da amostra de cinza pesada (a) e (b); e a análise química qualitativa das regiões selecionadas obtida através de microanálise por energia dispersiva (EDS).

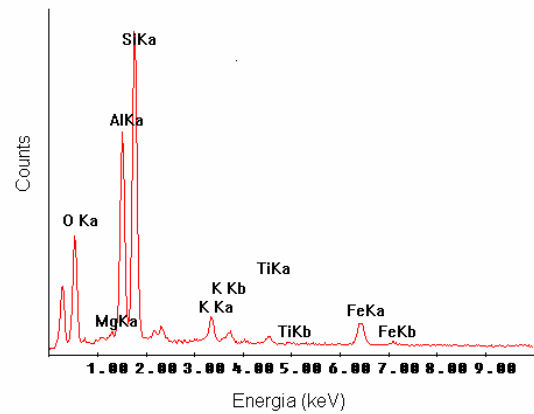
Observaram-se nas micrografias esferas de superfícies lisas, normalmente de composição silicoaluminosas e esferas com textura “lunar”, que se trata de partículas também de composição silicoaluminosa mostrando-se localmente com um caráter esponjoso. De acordo com a literatura (MEHTA *et al.*, 1994), a maior parte das partículas presentes nas cinzas pesadas ocorre como esferas sólidas de vidro, mas às vezes pode ocorrer entre elas um

pequeno número de partículas ocas, chamadas cenosferas (completamente vazias) e plerosferas (preenchidas com muitas esferas pequenas). *CHERIAF et al.*, (1999) identificaram a presença significativa de cenosferas e plerosferas nas cinzas pesadas provenientes da Usina Termelétrica Jorge Lacerda, atribuindo a essa morfologia a baixa massa específica encontrada ( $2,0 \text{ g/cm}^3$ ). Os autores constataram que na cinza pesada existe a presença tanto de partículas esféricas ou arredondadas como a de partículas totalmente irregulares.

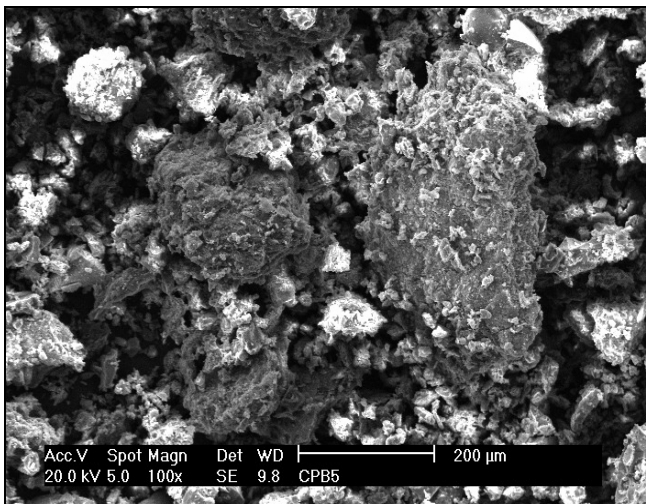
Uma característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter um mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione à microscopia ótica ou eletrônica com informações sobre a composição detalhada. Através da composição química de uma região da amostra de cinza pesada representada na Figura 7.4 (a), constata-se que os elementos predominantes são o silício (33,60%), o oxigênio (32,28%), o alumínio (19,13%) e o ferro (9,17%), considerando-se a porcentagem mássica. Na região representada na Figura 7.4 (c), observa-se que a relação crescente em porcentagem mássica dos constituintes majoritários permanece, contendo 34,66% de silício, 32,29% de oxigênio, 19,52% de alumínio e 8,57% de ferro.



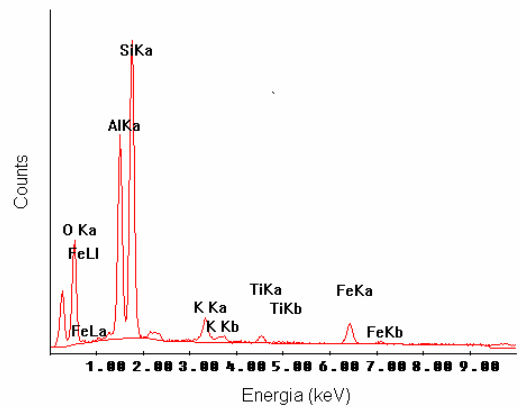
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 7.4** – Micrografias, obtidas em MEV, da cinza pesada de carvão mineral em estudo: (a) e (c); análise química semi-quantitativa obtida por EDS: (b) e (d).

## 7.1.2 Matérias-Primas Argilosas

### 7.1.2.1 Análise Química das Matérias-Primas Argilosas

As análises químicas obtidas por meio da fluorescência de raios X das matérias-primas argilosas brutas, ARG 1 e ARG 2, estão apresentadas na Tabela 7.7. O óxido de sílcio é o óxido majoritário em ambas as argilas. A relação molar  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  é 4,38 na ARG1 e 4,50



na ARG2. Estes valores são maiores que a relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  teórica calculada para a caulinita, no qual sugere a presença de quartzo e/ou outros silicatos. O conteúdo de  $\text{SiO}_2$  presente nas argilas é devido a silicatos e a sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre é proveniente do quartzo (variedade cristalina) e opala (variedade amorfa). A sílica livre numa argila causa redução, não somente da plasticidade, como também leva a uma baixa retração linear (SOUZA SANTOS, 1989).

Em relação aos demais óxidos, o óxido de ferro está presente em maior percentual na ARG2, sendo que os outros óxidos apresentam baixos percentuais na composição dos dois tipos de argilas. Os minerais de ferro na argilas exercem efeitos principalmente na alteração da cor da argila queimada e na redução da refratariedade. Os álcalis encontrados nas argilas, como o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o  $\text{K}_2\text{O}$  são quase que totalmente devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes, portanto indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para a vitrificação de produtos de cerâmica. Geralmente o teor de  $\text{K}_2\text{O}$  nas argilas é bem mais elevado que o de  $\text{Na}_2\text{O}$ , como nos casos das argilas em estudo, porque minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo.

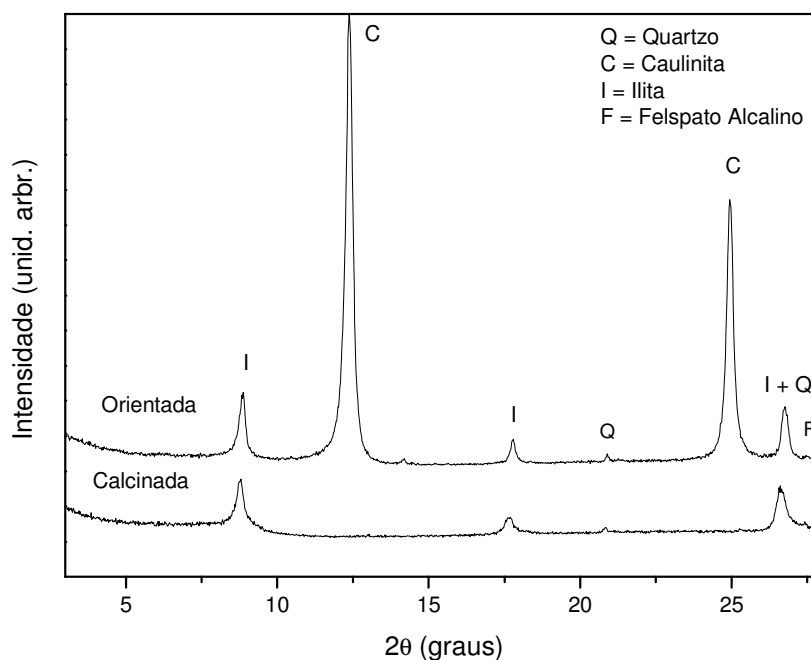
Os valores de perda ao fogo são devidos as águas intercaladas de coordenação, à água de hidroxilas dos argilominerais e também hidróxidos existentes, bem como a componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos quando presentes.

**Tabela 7.7** - Análise química, em óxidos, das matérias-primas argilosas brutas.

Constituintes	Argila 1 (%)	Argila 2 (%)
SiO <sub>2</sub>	62,79	56,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,37	21,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90	8,84
MnO	0,01	0,06
MgO	0,17	1,17
TiO <sub>2</sub>	0,62	0,80
CaO	0,07	0,32
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,25
K <sub>2</sub> O	1,57	3,43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,16
Perda ao Fogo	8,18	6,86

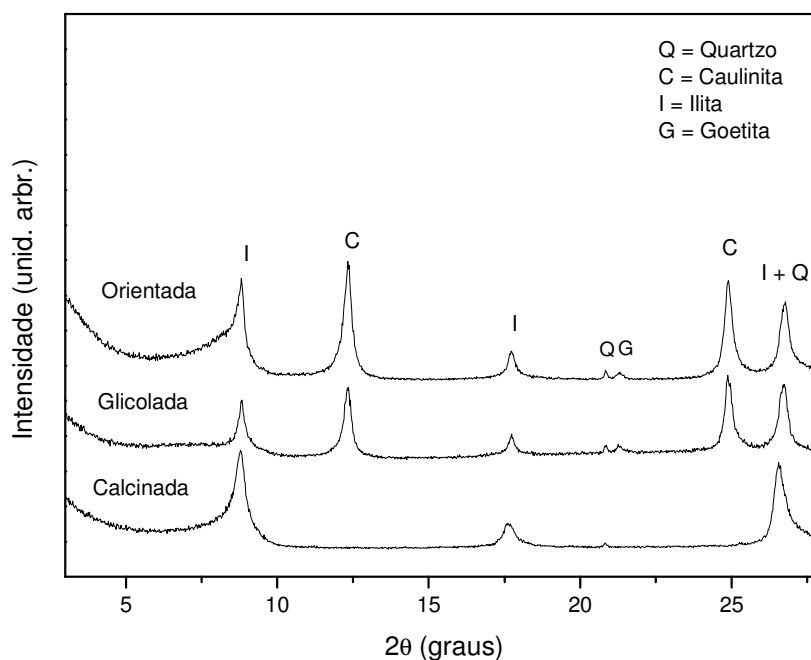
#### 7.1.2.2 Caracterização Mineralógica das Matérias-Primas Argilosas

As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam a caracterização mineralógica das argilas ARG1 e ARG2 respectivamente. No difratograma de raios X da ARG1 orientada natural, observa-se a presença das fases mineralógicas caulinita [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], com pico em 7,144 Å (JCPDS 06-0221); ilita [(K,Na)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], com picos em 9,978, 4,985 e 3,330 Å (JCPDS 07-0042); quartzo [SiO<sub>2</sub>], com pico em 4,246 e 3,340 Å (JCPDS 05-0490); e feldspato alcalino (ortoclase) [KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], com pico em 3,245 Å (JCPDS 10-0479). A ocorrência da fase ilita na ARG1 é consistente com o percentual de K<sub>2</sub>O encontrado na análise química desta matéria-prima. A presença de caulinita é confirmada por tratamento térmico da argila a 550°C, no qual os picos referentes a esta fase desapareceram, em função da transformação da caulinita em metacaulinita (amorfa) (BARBA *et al.*, 2002).



**Figura 7.5** – Difratomogramas de raios X das amostras da ARG1 orientada natural e calcinada.

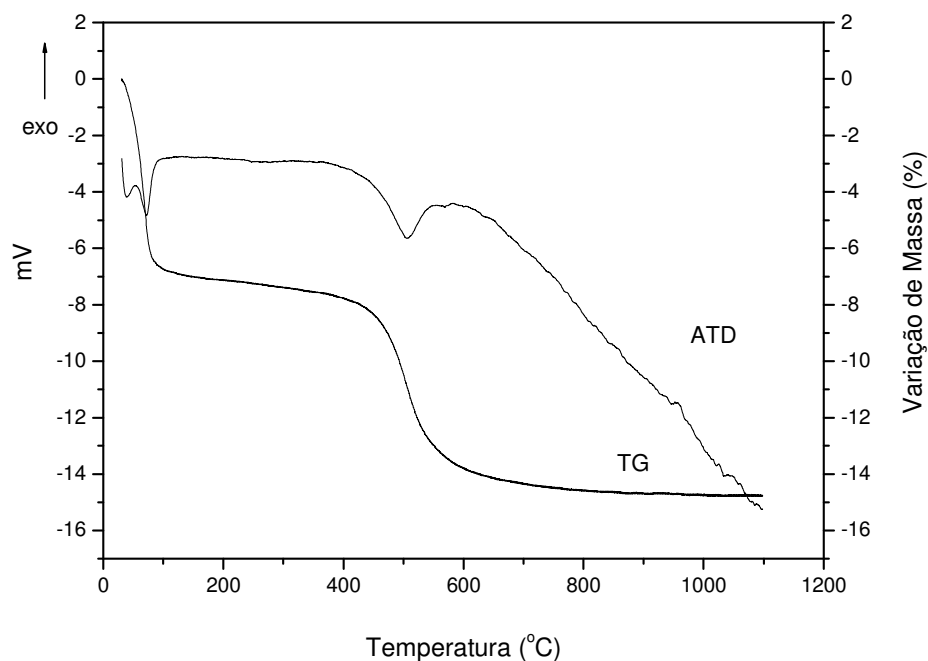
Na Figura 7.6 observa-se para a ARG2 orientada natural a presença das fases mineralógicas caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , com picos em 7,170 e 3,575 Å (JCPDS 06-0221); ilita  $[K,Na)(Al,Mg,Fe)_2O_{10}(OH)_2]$ , com picos em 10,035, 5,000 e 3,330 Å (JCPDS 07-0042); quartzo  $[SiO_2]$ , com picos em 4,259 e 3,340 Å (JCPDS 05-0490); e goetita  $[FeO(OH)]$  com pico em 4.168 Å (JCPDS 81-0464). O percentual de óxido de ferro na composição química da ARG 2 é maior comparado ao percentual presentes na ARG1, justificando a presença da fase goetita nesta matéria-prima. Os picos referentes à fase ilita não sofreram modificações com o tratamento da argila com etileno glicol, justificando a presença desta fase. No espectro da amostra glicolada observa-se uma pequena concentração de esmectita em 13,180 Å. Na amostra orientada calcinada, os picos referentes a esta fase caulinita também desapareceram, em função da transformação da caulinita em metacaulinita.



**Figura 7.6** - Difratogramas de raios X das amostras da ARG2 orientada natural, glicolada e calcinada.

### 7.1.2.3 Caracterização Térmica das Matérias-Primas Argilosas

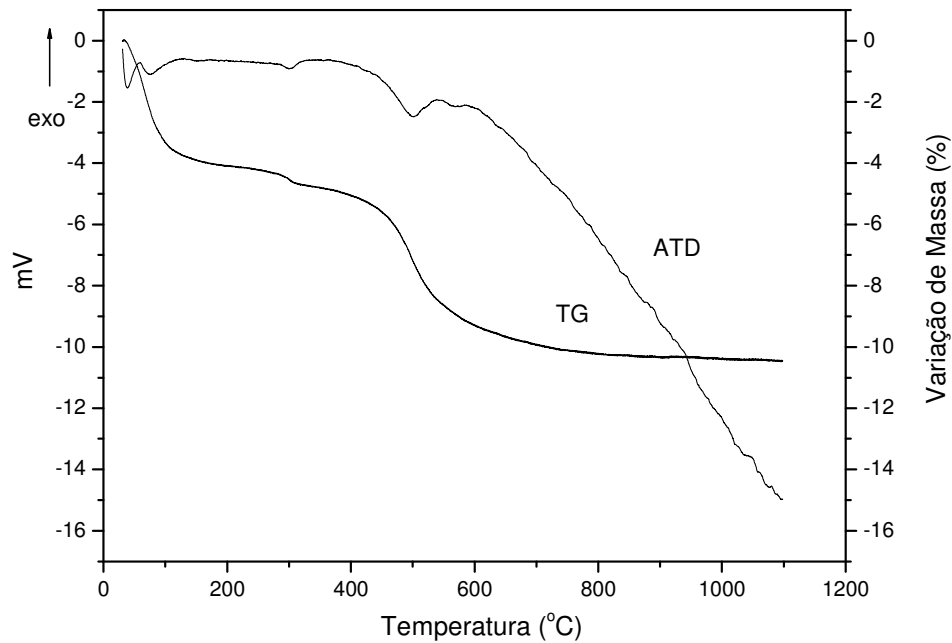
As matérias-primas argilosas foram caracterizadas através de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). A ATD da ARG1 (Figura 7.7) mostra um pico endotérmico a cerca de 100 °C, acompanhado de perda de massa, que corresponde a saída de água adsorvida. O segundo pico endotérmico em torno de 500-550 °C corresponde à reação de desidroxilação da caulinita, formando-se nessas condições a metacaulinita amorfa, com uma perda de massa de aproximadamente 5,70%. Neste intervalo de temperatura também ocorre à perda de hidroxilas da ilita. Em torno de 573 °C a presença de quartzo pode ser detectada através da transformação de quartzo  $\alpha \rightarrow$  quartzo  $\beta$ . O pequeno pico exotérmico a cerca de 980 °C corresponde à nucleação da fase mulita, que acontece sem perda de massa.



**Figura 7.7** - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da ARG1.

Em relação às curvas termoanalíticas da ARG2 (Figura 7.8), observa-se um pico endotérmico a cerca de 100 °C, correspondente a perda de água de umidade e de água adsorvida, acompanhado de perda de massa. Como também observado na ARG1, esta matéria-prima apresenta um pico endotérmico em torno de 500-600 °C corresponde à reação de desidroxilação da caulinita, formando-se nessas condições a metacaulinita amorfa, nesse caso com uma perda de massa de aproximadamente 2,0%. Neste intervalo de temperatura também ocorre a perda de hidroxilas da ilita e a transformação de quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ .

Verificou-se para as argilas estudadas, que a perda de massa total do ensaio possui um valor mais elevado que a perda de massa determinada por perda ao fogo (Tabela 7.7). Esta diferença é devido ao fato das amostras usadas para determinar a perda ao fogo terem sido previamente secas em estufa a 110 °C.



**Figura 7.8** - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da ARG2.

## 7.2 Caracterização da Mistura Industrial (Padrão)

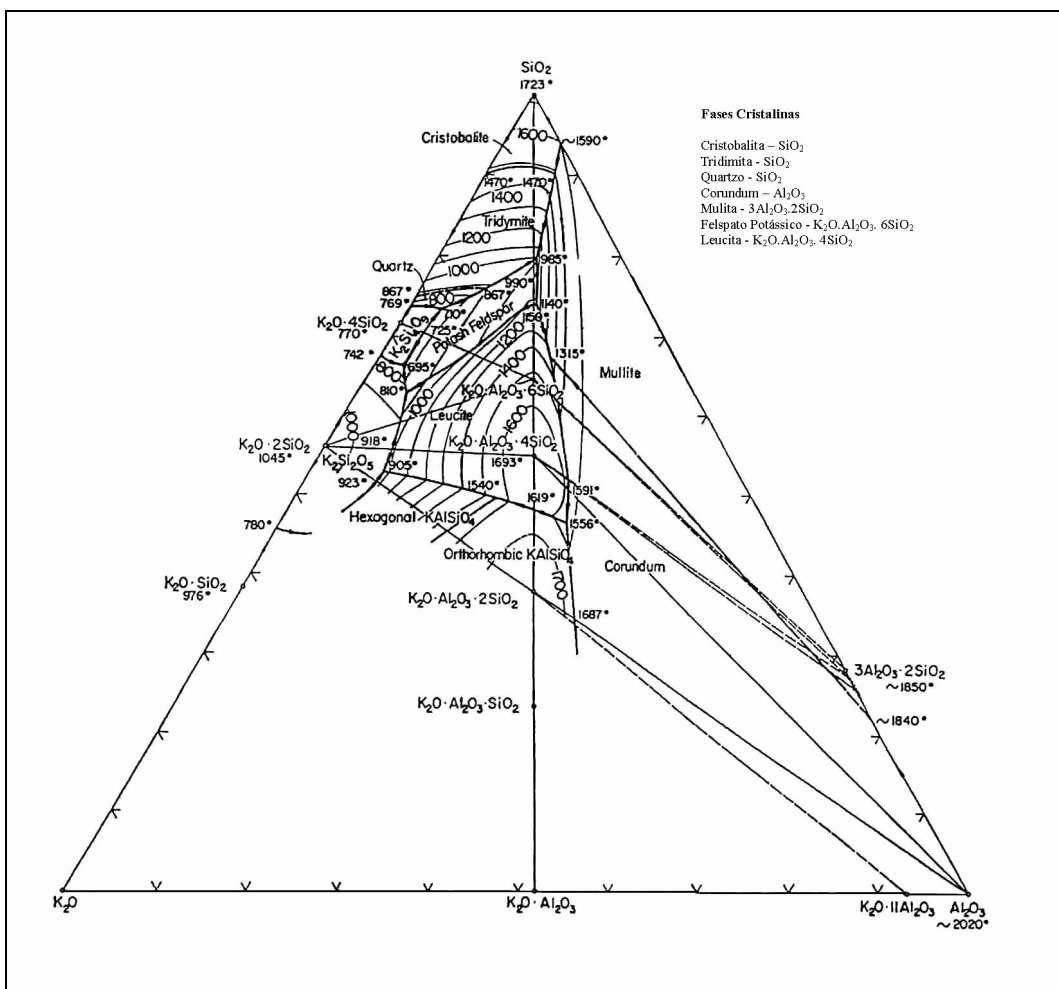
### 7.2.1 Análise Química da Mistura Padrão

A Tabela 7.8 apresenta a análise química (em óxidos) da mistura industrial padrão, utilizada neste trabalho como referência na comparação das propriedades. Observa-se que a mistura possui 6,11% do total de sua composição química de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , característica que confere á mistura em pó um tom vermelho a cru e após a sinterização. O teor de óxidos alcalinos fundentes é da ordem de 1,95% que, juntamente com a quantidade de óxido de ferro presentes, apresenta um valor total de 8,06% de óxidos fundentes.

**Tabela 7.8** - Análise química, em óxidos, da mistura industrial padrão.

<b>Constituintes</b>	<b>Mistura Industrial Padrão (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	63,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,11
CaO	0,23
MnO	0,05
MgO	1,44
TiO <sub>2</sub>	0,73
Na <sub>2</sub> O	0,26
K <sub>2</sub> O	1,69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17
Perda ao Fogo	6,38

Em relação ao diagrama de fases K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Figura 7.9) verifica-se que a mistura padrão pertence ao sub-sistema mulita-quartzo-feldspato (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub>). Durante a sinterização, a primeira fase líquida se forma a 980°C, ficando este líquido em equilíbrio com a fase tridimita. O diagrama de fases deste sistema é o que conduz a temperaturas de fusão iniciais mais baixas. No entanto, a presença de outros óxidos fundentes na composição, no caso o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, influenciará na diminuição da temperatura de aparecimento da primeira fase líquida e no aumento da quantidade desta fase.

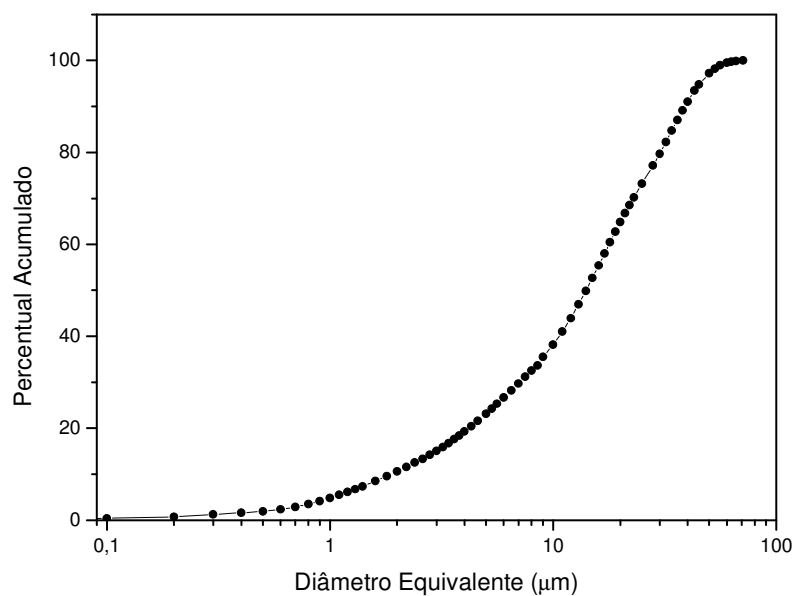


**Figura 7.9** - Diagrama ternário do sistema  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (McHALE *et al.*, 1996).

### 7.2.2 Distribuição do Tamanho de Partícula da Mistura Padrão e Área de Superfície Específica da Mistura Padrão

A Figura 7.10 apresenta a distribuição do tamanho de partículas da mistura padrão. Observa-se que 10% das partículas a mistura cerâmica encontram-se abaixo do diâmetro de  $1,00 \mu\text{m}$ , 50% abaixo do diâmetro de  $5,8 \mu\text{m}$  e 90% abaixo do diâmetro de  $17,10 \mu\text{m}$ . O diâmetro médio de partícula determinado é de  $7,67 \mu\text{m}$ . A área de superfície específica da mistura padrão, determinada através do método BET, é de  $16,3 \text{ m}^2/\text{g}$

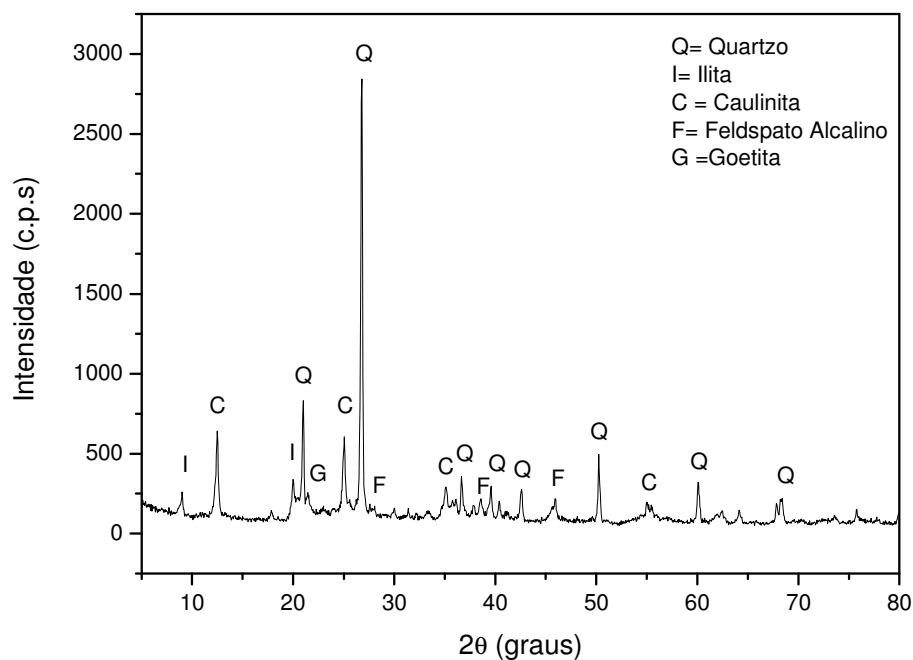




**Figura 7.10** - Distribuição do tamanho de partículas da mistura padrão.

### 7.2.3 Caracterização Mineralógica da Mistura Padrão

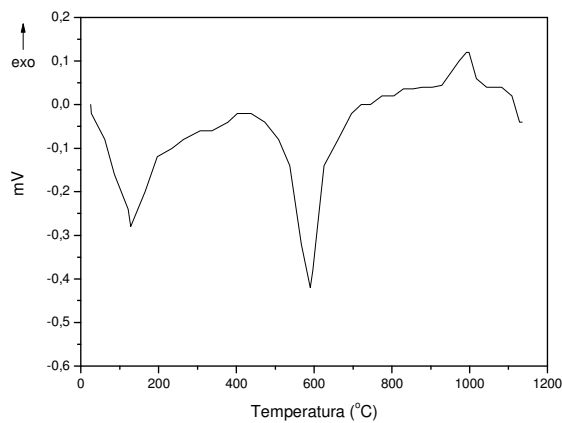
A Figura 7.11 apresenta o difratograma de raios X da mistura cerâmica padrão. As fases cristalinas presentes são: caulinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  - JCPDS 06-0221]; ilita [ $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  - JCPDS 07-0042]; quartzo [ $\text{SiO}_2$  - JCPDS 05-0490]; goetita [ $\text{FeO}(\text{OH})$  - JCPDS 81-0464]; e feldspato alcalino (ortocalse) [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  - JCPDS 10-0479].



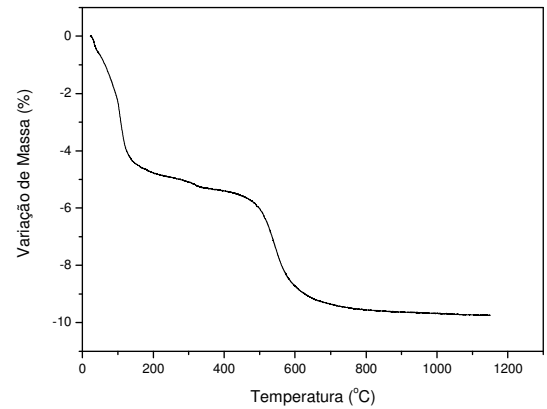
**Figura 7.11** – Difratoograma de raios X da mistura padrão.

#### 7.2.4 Caracterização Térmica da Mistura Padrão

As análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) realizada a mistura padrão em pó, Figuras 7.12 (a) e (b) respectivamente, mostraram um primeiro endotérmico pico a cerca de 130 °C, acompanhado de perda de massa, correspondente à eliminação de água adsorvida. Um segundo pico endotérmico foi observado a cerca de 590 °C, também acompanhado de perda de massa, devido à desidroxilação da fase caulinita. O pico exotérmico correspondente ao início da formação da mulita está presente em torno da temperatura de 1000 °C. A perda total de massa da amostra padrão durante o ensaio é de cerca 9,7%.



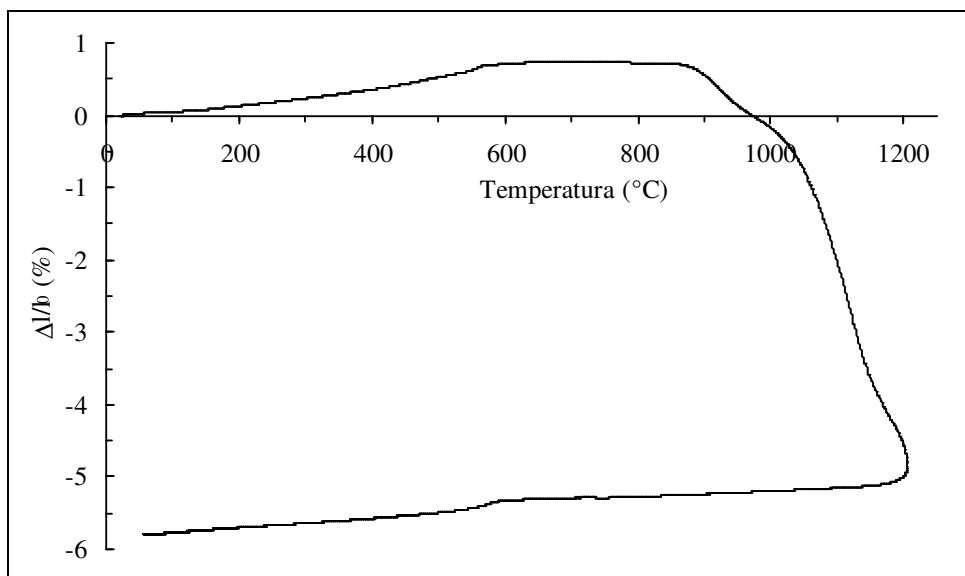
(a)



(b)

**Figura 7.12** - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da mistura industrial.

A Figura 7.13 apresenta a análise dilatométrica de uma peça seca da mistura padrão, submetida até a temperatura de 1200 °C. Observa-se uma dilatação uniforme inicial com acentuação do declive, em torno de 573 °C, devido à presença de sílica livre na forma de quartzo (inversão polimórfica do quartzo). A contração tem início a cerca de 850 °C, em função do início da formação da metacaulinita e simultaneamente ao aparecimento da primeira fase líquida. Uma inflexão na curva de retração é observada em torno de 1200 °C, correspondente à formação da fase mulita e ao desenvolvimento da fase líquida que controla os processos de sinterização e densificação.



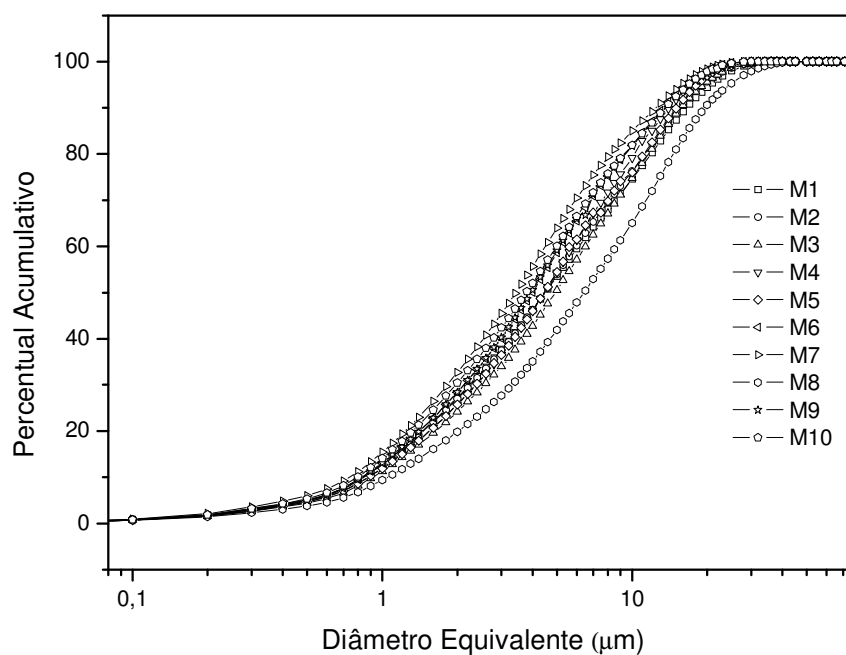
**Figura 7.13** - Curva dilatométrica da peça seca da mistura cerâmica padrão.

## 7.3 Caracterização dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos

### 7.3.1 Caracterização dos Materiais Cerâmicos a Seco

#### 7.3.1.1 Distribuição do Tamanho de Partícula das Misturas Cerâmicas Desenvolvidas

Com o objetivo de avaliar o controle granulométrico durante a etapa de moagem das misturas cerâmicas, realizou-se a distribuição do tamanho de partículas (DTP) das 10 composições estudadas, Figura 7.14. O comportamento das curvas exerce uma forte influência nas propriedades físicas do material. A Tabela 7.9 apresenta os dados referentes à DTP das amostras analisadas.



**Figura 7.14** - Distribuição do tamanho de partículas das misturas cerâmicas em frações acumuladas crescentes.

**Tabela 7.9** - Dados referentes à distribuição do tamanho de partículas das misturas cerâmicas em frações acumuladas crescentes ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , correspondendo a 10, 50 e 90% em peso da distribuição).

Amostra	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) a 10% ( $d_{10}$ )	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) a 50% ( $d_{50}$ )	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) a 90% ( $d_{90}$ )	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
M1	0,84	4,49	16,51	6,84
M2	0,84	4,47	15,53	6,54
M3	0,92	4,93	15,69	6,95
M4	0,88	4,45	14,09	6,10
M5	0,88	4,45	14,06	6,08
M6	0,83	4,00	13,32	5,63
M7	0,74	3,42	12,45	5,09
M8	1,05	6,41	19,58	8,75
M9	0,83	3,95	13,62	5,74
M10	0,79	3,77	13,59	5,57

As distribuições granulométricas das dez misturas apresentaram uma configuração bimodal, refletindo a granulometria das matérias-primas. Observa-se que as curvas da distribuição de tamanho de partícula das misturas cerâmicas, Figura 7.14, apresentam comportamentos semelhantes, mostrando a viabilidade do processo de moagem a seco quando é necessário o controle da DTP. Comprovou-se a possibilidade da redução a dimensão desejada das partículas e controle preciso das mesmas. Uma das características principais da preparação da massa cerâmica por via seca é a possibilidade, uma vez definido o corte de separação máxima necessária, de obtê-la e garanti-la, através dos moinhos de moagem e peneiramento (MANFREDINI, 2002). Outra vantagem da moagem via seca é o tratamento e moagem de todos os tipos de matéria-prima hoje utilizados para a produção de manufatura de argila, sejam eles extrudados ou prensados, sem algum limite em relação às características químicas, mineralógicas e estado *in natura*.

A curva cumulativa indica que todas as partículas são menores que 20  $\mu\text{m}$ . A Tabela 7.9 mostra a distribuição do tamanho de partículas das misturas cerâmicas em frações acumuladas crescentes ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , correspondendo a 10, 50 e 90% em peso da distribuição). Observa-se que a DTP e o tamanho médio de partícula das amostras M1, M2, M3, M4 e M5 alcançaram valores muito próximos, apesar da amostra M2 possuir um percentual de cinzas pesadas maior que as demais amostras (36,0 %). Isto significa que o ideal é que o subproduto industrial, que possui significativas diferenças nas faixas de DTP em comparação com as matérias-primas argilosas, seja adicionado na etapa de moagem do processamento cerâmico, para que haja uma otimização da DTP das misturas para posterior comparação das propriedades físicas. A similaridade entre a DTP das misturas desenvolvidas com a adição das cinzas pesadas e da DTP da mistura padrão evidencia que o subproduto foi bem incorporado na composição das massas, demonstrando que o processo de cominuição foi suficiente para tornar adequada a distribuição granulométrica do subproduto. O efeito da DTP nas propriedades dos materiais em estudo é pequeno, tendo em vista a semelhante distribuição para todas as formulações.

### 7.3.1.2 Determinação dos Parâmetros Estatísticos e Análise dos Modelos de Regressão para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos a Seco

A Tabela 7.10 apresenta a composição das dez misturas cerâmicas em termos de componentes independentes obtidas através do planejamento experimental por delineamento de misturas. Nesta tabela também são apresentados os valores das propriedades de densidade aparente a seco (DAS) e resistência mecânica à flexão a seco (RMFS) determinados experimentalmente.

**Tabela 7.10** - Composição das misturas cerâmicas e as correspondentes medidas de DAS e RMFS.

Mistura	Frações em Peso			DAS (g/cm <sup>3</sup> )	RMFS (MPa)
	ARG 1	ARG 2	CP		
M1	0,47	0,41	0,12	2,01 ± 0,10	1,88 ± 0,18
M2	0,23	0,41	0,36	2,03 ± 0,05	1,89 ± 0,11
M3	0,23	0,65	0,12	2,15 ± 0,03	1,88 ± 0,30
M4	0,39	0,49	0,12	2,09 ± 0,13	1,73 ± 0,39
M5	0,31	0,57	0,12	2,20 ± 0,05	1,89 ± 0,23
M6	0,23	0,57	0,20	2,17 ± 0,01	1,65 ± 0,18
M7	0,23	0,49	0,28	2,11 ± 0,05	1,85 ± 0,29
M8	0,31	0,41	0,28	2,10 ± 0,04	1,45 ± 0,24
M9	0,39	0,41	0,20	2,11 ± 0,04	1,53 ± 0,29
M10	0,31	0,49	0,20	2,15 ± 0,23	1,57 ± 0,24
	MI			2,32 ± 0,02	1,37 ± 0,29

Com as medidas das propriedades tecnológicas para cada coordenada específica, a equação de regressão pode ser determinada para cada propriedade. Uma forma de apresentar os resultados estatísticos referentes a um modelo de regressão é através da tabela de Análise de Variância (ANOVA). As Tabelas 7.11 e 7.12 mostram os parâmetros estatísticos das equações de regressão para as propriedades de DAS e RMFS. Foi utilizada a nomenclatura

estatística usual (soma dos quadrados devido à regressão, graus de liberdade, média quadrática da regressão, soma quadrática dos resíduos, média quadrática dos resíduos, teste-F, valor p, coeficiente de múltipla determinação e coeficiente de determinação ajustado). O nível de significância adotado para todas as propriedades foi de 5,0 %, conferindo um intervalo de confiança de 95,0%.

**Tabela 7.11** - Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para DAS.

<b>Modelo</b>	<b>SQR</b>	<b>gl</b>	<b>MQR</b>	<b>SQr</b>	<b>gl</b>	<b>MQr</b>	<b>Teste</b>	<b>Valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>A</sub><sup>2</sup></b>
							<b>F</b>	<b>P</b>		
Linear	0,0177	2	0,0089	0,0140	7	0,0020	4,440	0,0568	0,5591	0,4332
Quadrático	0,1180	3	0,0039	0,0022	4	0,005	7,0859	0,0444	0,9301	0,8429
Cúbico Especial	0,00001	1	0,0001	0,0021	3	0,0007	0,1745	0,7042	0,9340	0,8020
Ajuste Total	0,0317	9	0,0035							

\* SSR: soma dos quadrados devido à regressão; gl: graus de liberdade; MQR: média quadrática da regressão; SQr: soma quadrática dos resíduos; MQr: média quadrática dos resíduos; R<sup>2</sup>: coeficiente de múltipla determinação; R<sub>A</sub><sup>2</sup>: coeficiente de determinação ajustado.

**Tabela 7.12** - Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para RMFS.

<b>Modelo</b>	<b>SQR</b>	<b>gl</b>	<b>MQR</b>	<b>SQr</b>	<b>gl</b>	<b>MQr</b>	<b>Teste</b>	<b>Valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>A</sub><sup>2</sup></b>
							<b>F</b>	<b>P</b>		
Linear	0,0303	2	0,0151	0,2306	2	0,0329	0,4603	0,6488	0,1163	0,0000
Quadrático	0,1953	3	0,0651	0,0352	4	0,0088	7,3888	0,0415	0,8649	0,6960
Cúbico Especial	0,0001	1	0,0001	0,0351	3	0,011	0,0104	0,9251	0,8653	0,5961
Ajuste Total	0,2609	9	0,0289							



A Tabela 7.11 mostra que para a propriedade de DAS o modelo quadrático é o modelo estatisticamente significativo ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância). Em relação à RMFS (Tabela 7.12), utilizando a abordagem do teste F (maior valor possível), pode-se observar que o modelo quadrático apresentou o melhor valor desta estatística (7,3888), quando comparado aos demais modelos. O valor da estatística P também confirma o ajuste adequado do modelo quadrático aos dados experimentais.

As Equações (7.1) e (7.2) representam os modelos de regressão propostos para cada propriedade em estudo. Os termos  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  representam a fração mássica da argila 1, argila 2 e cinza pesada respectivamente, em termos de componentes independentes.

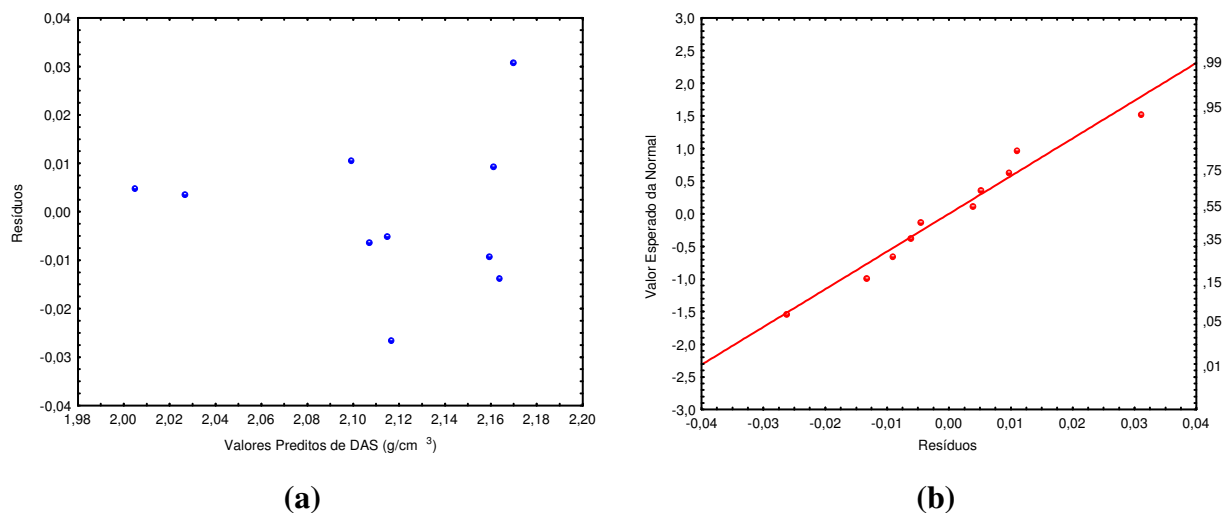
$$\text{DAS} = 2,00x_1 + 2,16x_2 + 2,02x_3 + 0,26x_1x_2 + 0,39x_1x_3 + 0,19x_2x_3 \quad \text{Eq (7.1)}$$

$$\text{RMFS} = 1,87x_1 + 1,88x_2 + 1,90x_3 - 0,29x_1x_2 - 1,80x_1x_3 - 0,65x_2x_3 \quad \text{Eq. (7.2)}$$

A análise dos coeficientes associados aos teores de cada matéria-prima nos modelos propostos, a Equação 7.1 mostra que todos os componentes individuais têm um efeito favorável no aumento da DAS (coeficientes positivos na equação), e as combinações binárias também exercem um efeito sinérgico no valor da propriedade. Em relação à propriedade RMFS, as frações de argila 1, argila 2 e cinza pesada exercem um efeito sinérgico no valor da RMFS, no entanto, as misturas binárias apresentam um efeito antagônico (coeficiente negativo na equação).

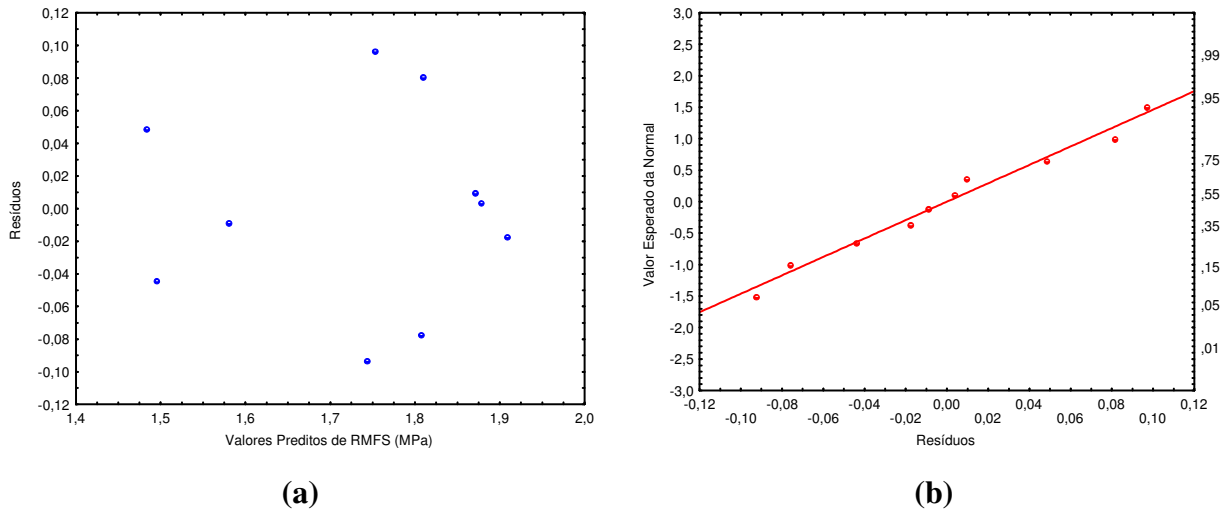
O exame de resíduos é fundamental para a avaliação da qualidade do ajuste do modelo. Quanto menores os resíduos deixados, melhor o modelo. O coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$ ), também é chamado de porcentagem de variação explicada, pois diz quanto da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão. O que falta para 100% é devido aos resíduos. O maior valor possível de  $R^2$  é 1, somente sendo possível de ocorrer se não houver nenhum resíduo. Neste caso, toda a variação em torno da média é explicada pela regressão, e melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais.

O fato que os modelos de regressão sejam estatisticamente significantes ao nível estipulado, não mostra que são válidos. A Figura 7.15 (a) representa o gráfico de resíduos (ou seja, a diferença entre o valor determinado experimentalmente e o valor calculado estimado) como função dos valores preditos de DAS. Os gráficos foram construídos com o auxílio software *STATISTICA* 6.0. Este gráfico mostra que os erros podem ser considerados distribuídos aleatoriamente com média tendendo a zero, o que sugere uma variância constante para todas as estimativas das propriedades de DAS. A Figura 7.15 (b) relaciona os resíduos com os valores normais previstos, mostrando que a distribuição é normal e que há uma boa aderência da curva normal. Através destes resultados, conclui-se que uma boa estimativa da propriedade de DAS pode ser obtida usando a Equação (7.1) e as frações de componentes independentes.



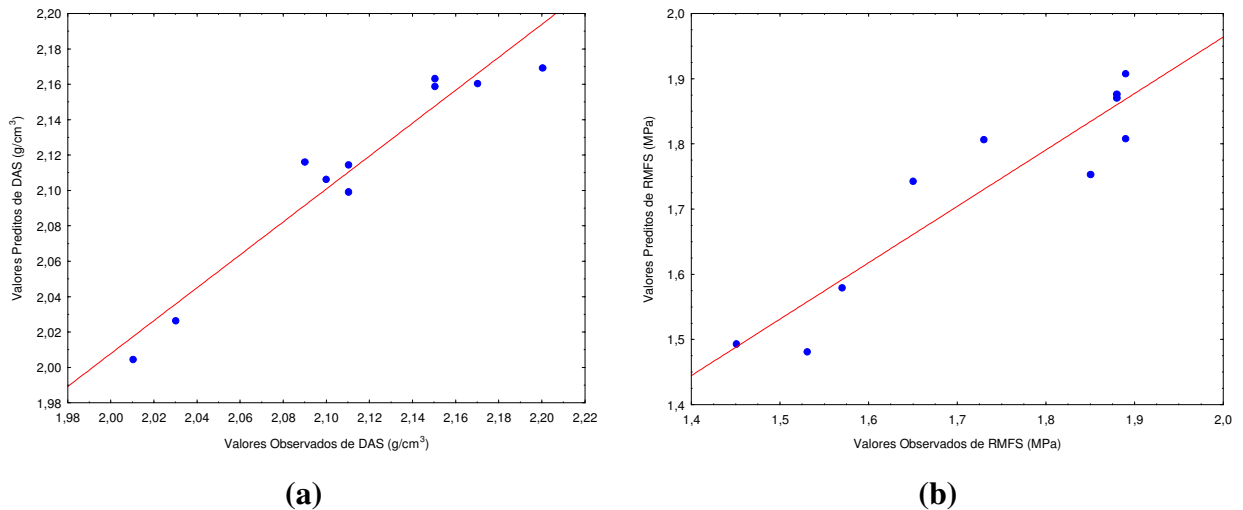
**Figura 7.15** - Análise de resíduos do modelo ajustado para da DAS: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.

Um raciocínio similar pode ser empregado para as Figuras 7.16 (a) e (b). Novamente o resíduo foi normal e independentemente distribuído, com média zero e variabilidade constante. Uma boa estimativa dos valores de RMFS pode ser obtida utilizando a Equação (7.2).



**Figura 7.16** – Análise de resíduos do modelo ajustado para da RMFS: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.

As Figuras 7.17 (a) e (b) representam as gráficos dos valores preditos em função dos valores observados para as propriedades DAS e RMFS, respectivamente. Observa-se uma boa relação entre estes valores para todas as propriedades, pois os pontos estão próximos à reta. Em relação a este resultado, a propriedade de densidade aparente a seco apresenta a melhor relação entre os valores da propriedade previstos e os valores observados experimentalmente. Esta observação pode ser relacionada com a análise de variância, pois o modelo proposto para DAS é o modelo com maior valor de  $R^2$  (0,9301) em comparação com o modelo proposto RMFS ( $R^2 = 0,8649$ ).



**Figura 7.17** – Valores preditos em função dos valores observados para: (a) DAS e (b) RMFS.

### 7.3.1.3 Análise das Superfícies de Respostas para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos a Seco

Os gráficos de superfície de resposta apresentam uma relação entre o valor de uma determinada propriedade e a composição da mistura expressa em fração em peso de pseudocomponentes, de acordo com o modelo adequado. A Figura 7.18 mostra o gráfico de contorno da superfície de resposta de valores de DAS constantes, calculada através do modelo quadrático (em termos de pseudocomponentes). A Figura 7.19 apresenta a projeção da superfície de resposta tridimensional obtida através do modelo proposto.

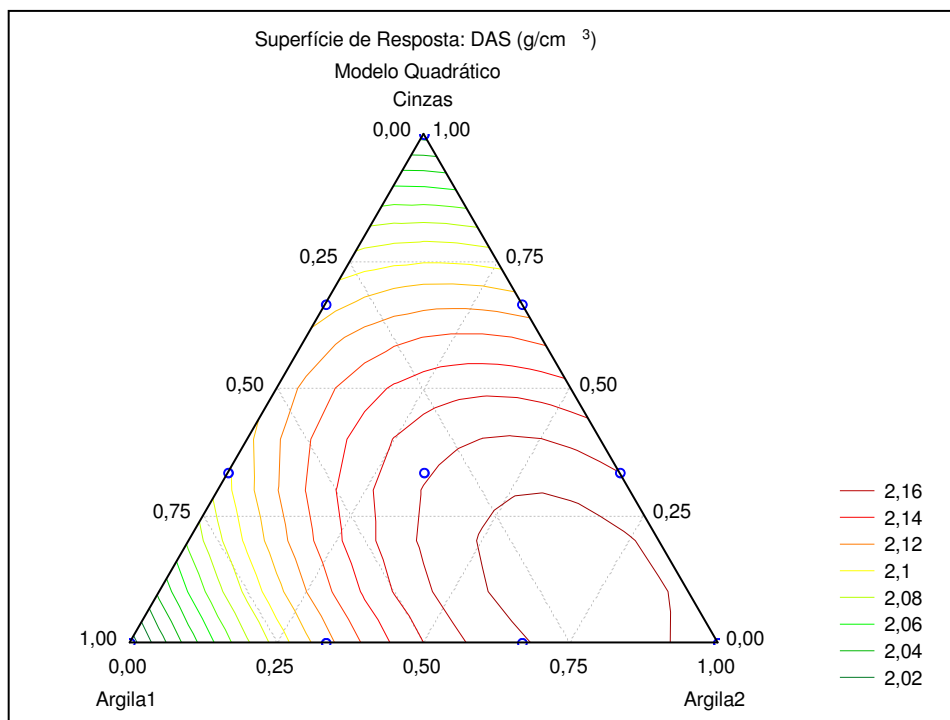
A densidade aparente a seco, importante parâmetro do processo de compactação, depende principalmente da composição do pó (quantidade relativa de água e material plástico). Portanto, a densificação depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente, ou seja, da sua plasticidade. De acordo com o apresentado no Capítulo VI, todas as formulações foram compactadas com o mesmo teor de umidade ( $6,5 \pm 0,5\%$ ) e a mesma a pressão de compactação (30 MPa). Neste caso, o valor da DAS será em função da DTP das misturas e do teor de materiais plásticos presentes. A densidade aparente do pó cerâmico aumenta com uma conveniente distribuição do tamanho de partículas, principalmente com a maior quantidade de partículas finas. Entretanto, a presença de partículas mais finas não pode ser exagerada, sob conseqüência de provocar-se uma separação

de partículas finas, resultando em maior porosidade. O aconselhável é fazer uma composição granulométrica adequada, dosando-se grãos finos, médios e grosseiros.

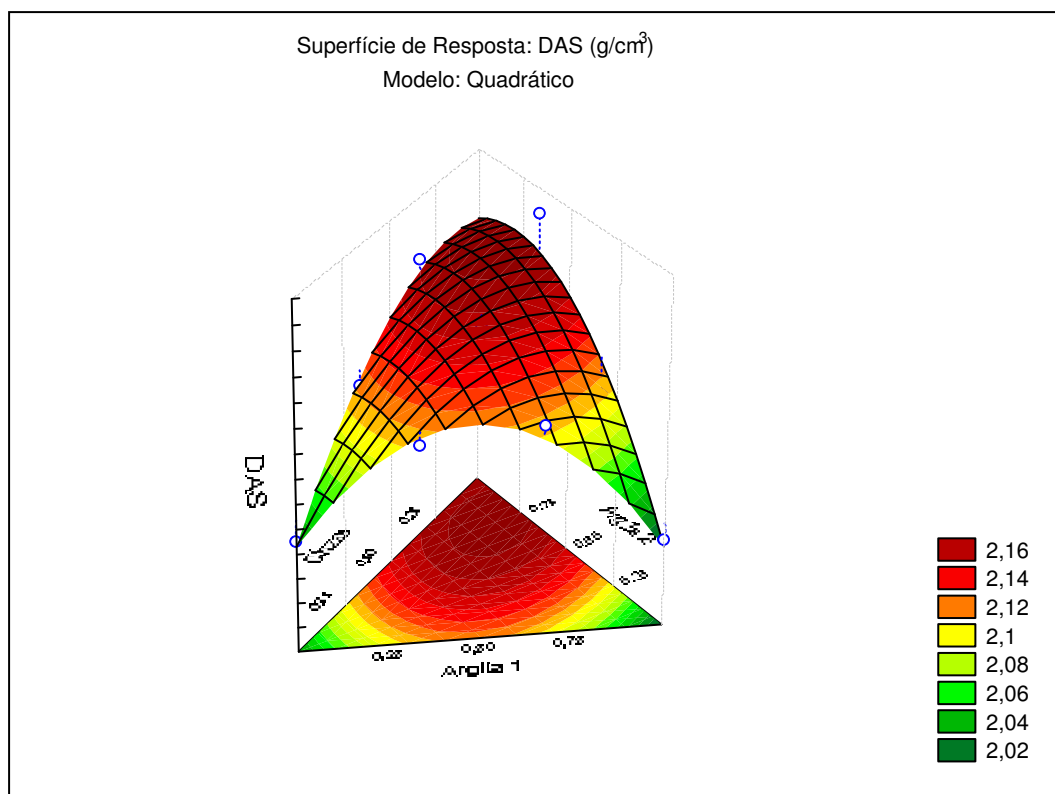
Os materiais cerâmicos analisados apresentam comportamentos muito semelhantes quanto ao estado de densificação obtido a seco, sendo que esta propriedade está relacionada com os valores que serão obtidos de retração linear, densidade aparente e absorção de água após a sinterização. Como os valores de DTP das misturas foram muito próximos, esperava-se que os valores de densidade aparente a seco dos materiais também fossem próximos, comportamento confirmado nos materiais em estudo. A densidade aparente a seco é fortemente influenciada pela DTP da mistura após a etapa de moagem. Este comportamento segue características determinadas pela natureza das partículas e seu estado de distribuição de tamanhos pelo tempo de exposição aos agentes macinantes. Além da natureza e o grau de moagem, o estado de aglomeração das partículas exerce influência sobre o empacotamento e conseqüente densificação do material.

De acordo com a Figura 7.18, o maior valor de DAS ( $DAS \geq 2,20\text{g/cm}^3$ ) está na região de percentuais (em termos de pseudocomponentes) de ARG1 entre 23,0 e 28,0%, ARG2 entre 53,0 e 63,0% e CP entre 14,0 e 19,0%, ou seja, na região de conteúdo de argilas maior que 80%. Nota-se que altos valores de DAS correspondem aos maiores percentuais de matérias-primas plásticas na composição. Isto pode ser explicado provavelmente pelo efeito de empacotamento das partículas durante a prensagem.

Observa-se que os menores valores DAS foram encontrados para as composições localizadas próximo ao vértice da cinza pesada. A cinza pesada, por apresentar características de matéria-prima não plástica, reduz o grau de compactação da massa cerâmica, com diminuição da plasticidade das argilas. Sua introdução nas composições argilosas reduz as contrações sofridas pela massa, tanto no processo de secagem como de sinterização. A adição de materiais não plásticos as argilas reduz a sua interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas, tanto no sentido horizontal, como vertical. Os pontos de descontinuidade produzem os poros, que permitem a passagem da água do interior até a superfície da peça (PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997).

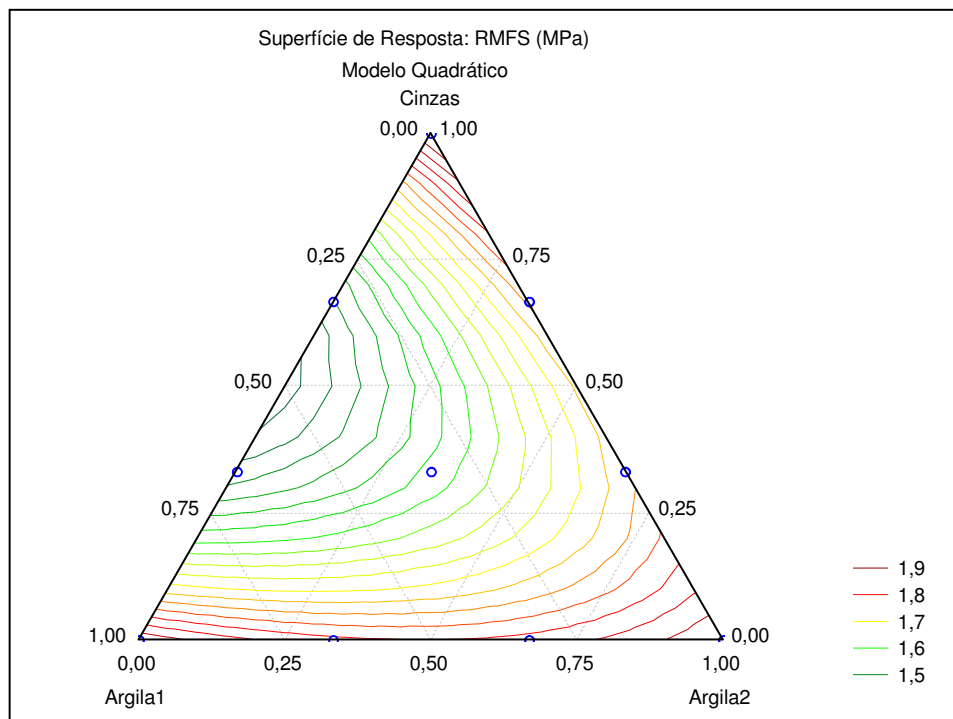


**Figura 7.18** – Curvas de nível do modelo quadrático em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de DAS.

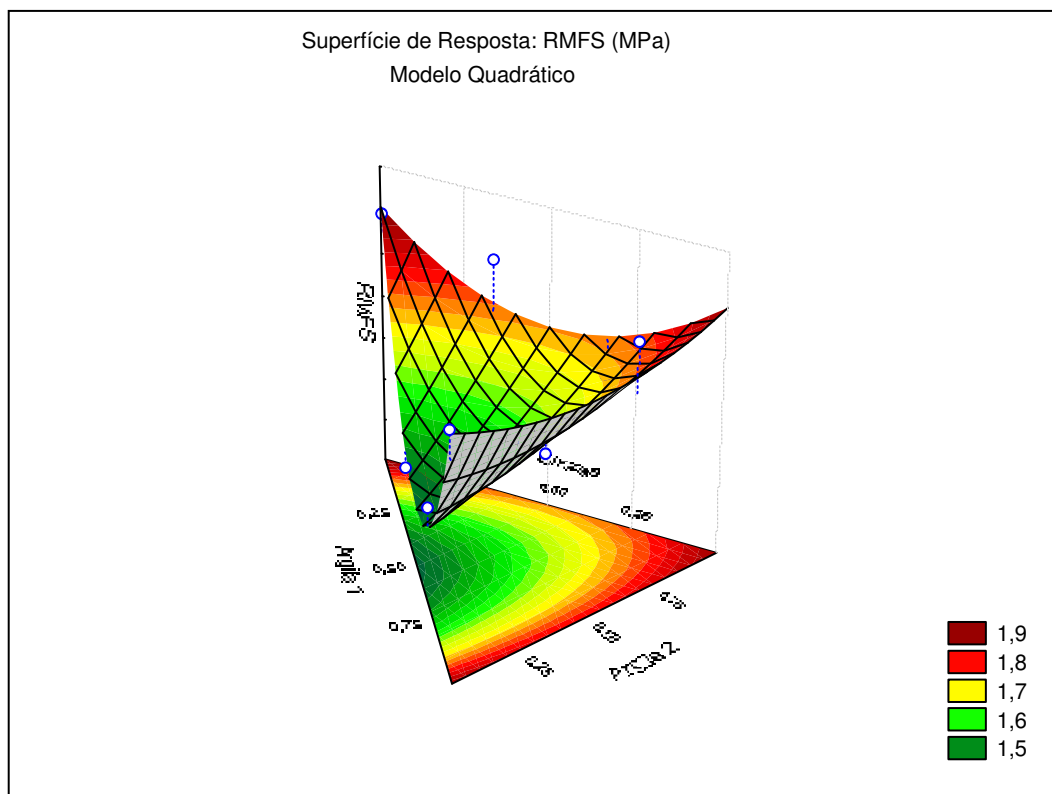


**Figura 7.19** – Superfície de resposta para DAS obtida através do modelo quadrático (tridimensional).

A Figura 7.20 apresenta as curvas de nível, referentes a projeção da superfície de resposta de RMFS, calculadas para os valores das matérias-primas em pseudocomponentes. A Figura 7.21 mostra a projeção da superfície de resposta tridimensional para RMFS obtida através do modelo quadrático. Observa-se que o aumento na fração mássica de argilas na composição conduz a maiores valores de RMFS. No entanto, existe uma região na parte superior do diagrama, próximo ao extremo representando a cinza pesada, em que apesar dos percentuais de cinza pesada serem elevados, verificam-se altos valores de RMFS. Nesta região o aumento do percentual de CP é equilibrado com a diminuição do percentual de ARG1 e o aumento do percentual de ARG2. Este resultado mostra a importância da análise do efeito da cinza pesada em conjunto com as demais matérias-primas presentes no sistema, pois individualmente a cinza pesada pode apresentar, em muitos casos, um comportamento diferenciado.



**Figura 7.20** - Curvas de nível do modelo quadrático em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de RMFS.



**Figura 7.21** – Superfície de resposta para RMFS obtida através do modelo (tridimensional).

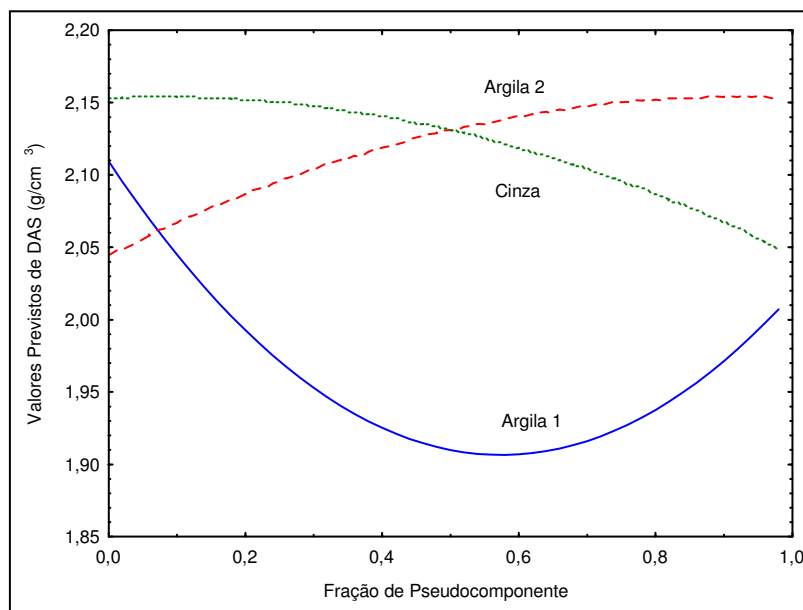
#### 7.3.1.4 Gráficos de Resposta de Componentes Individuais para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos a Seco

O efeito de cada matéria-prima pode ser melhor visualizado quando gráficos de resposta de componentes originais são construídos. Estes gráficos representam a estimativa da variação da propriedade estudada, em função da composição (em pseudocomponentes), quando se toma uma linha reta que parte dos vértices de cada componente puro passando por um ponto de referência. Nesses casos, enquanto há a variação de um componente, a proporção entre os outros dois permanece constante.

No caso da DAS, a composição de referência escolhida foi o ponto central do simplex (M10) que corresponde, em termos de pseudocomponentes, a 31,0% de ARG1, 41,0% de ARG2 e 28,0% de CP. A Figura 7.22 mostra o gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade de DAS. A densidade aparente a seco é significativamente afetada pelo aumento da fração mássica de ARG2, tendendo ao seu valor máximo. Observa-se que a ARG1 exerce influência na diminuição da DAS até a fração de 60,0 %, e após este intervalo interfere no aumento do valor da propriedade. O acréscimo de cinza pesada



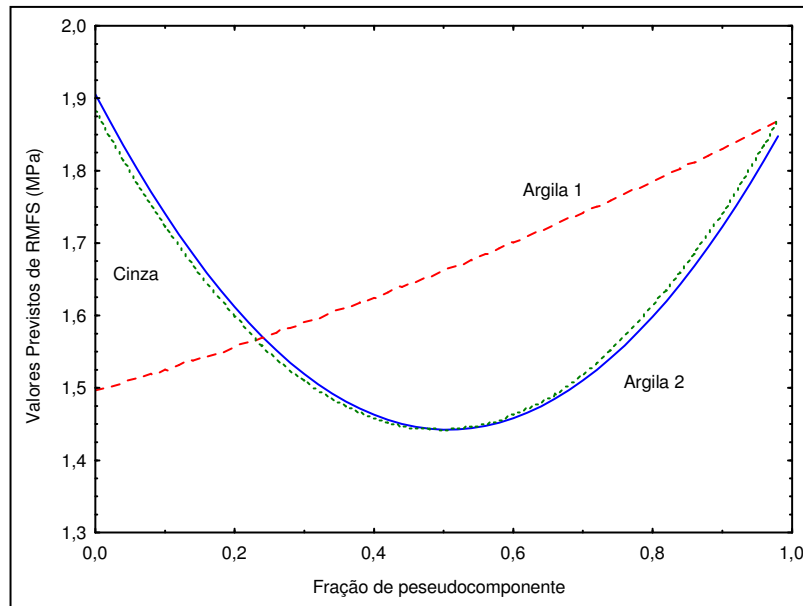
contribuiu para a diminuição da DAS, mas adições de percentuais de até 40,0% não exercem influência significativa sobre a propriedade em estudo.



**Figura 7.22** – Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade DAS.

Para avaliação do comportamento dos componentes individuais nos valores de RMFS, Figura 7.23, foi adotada como referência a mistura M10 (31,0% de argila 1, 41,0% de argila 2 e 28,0% de cinza pesada). O gráfico mostra que ARG1 exerce uma influência positiva no aumento da RMFS, em qualquer fração adicionada. A cinza pesada apresenta um comportamento desfavorável ao aumento da RMFS até a fração de 40,0%, mas a adição de percentuais superiores a 50,0% do subproduto (em termos de pseudocomponentes), contribui favoravelmente para o aumento da propriedade.

O material padrão de referência (MI) apresentou valores de DAS e RMFS de  $2,30\text{g/cm}^3$  e  $1,30\text{ MPa}$  respectivamente. Todas as formulações desenvolvidas apresentaram maiores valores de RMFS comparados com a mistura industrial, comprovando a viabilidade técnica e econômica da adição de cinzas pesada de carvão mineral no desenvolvimento de materiais cerâmicos para revestimento.



**Figura 7.23** - Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade RMFS.

### 7.3.2 Caracterização dos Materiais Cerâmicos Sinterizados

#### 7.3.2.1 Determinação dos Parâmetros Estatísticos e Análise dos Modelos de Regressão para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos Sinterizados

A Tabela 7.13 mostra a composição das dez misturas cerâmicas em termos de componentes independentes obtidas através do planejamento experimental de delineamento de misturas. Também são apresentados os valores das propriedades físicas dos materiais cerâmicos após a sinterização: retração linear (RLQ), densidade aparente (DAQ), absorção de água (ABSQ) e resistência mecânica à flexão (RMFQ).

**Tabela 7.13** - Composição das misturas cerâmicas e as correspondentes medidas de RLQ, DAQ, ABSQ e RMFQ.

Mistura	Frações em Peso			RLQ (%)	DAQ (g/cm <sup>3</sup> )	ABSQ (%)	RMFQ (MPa)
	ARG 1	ARG 2	CP				
M1	0,47	0,41	0,12	8,75±0,19	2,74±0,02	3,85±0,16	42,37±3,93
M2	0,23	0,41	0,36	9,50±0,28	2,73±0,02	3,96±0,22	43,53±5,4
M3	0,23	0,65	0,12	8,53±0,22	2,76±0,03	4,17±0,21	38,54±6,9
M4	0,39	0,49	0,12	7,31±0,89	2,67±0,03	5,07±0,08	34,50±4,48
M5	0,31	0,57	0,12	8,30±0,07	2,73±0,01	4,05±0,18	37,33±3,48
M6	0,23	0,57	0,20	8,08±0,09	2,69±0,02	4,45±0,30	38,98±5,47
M7	0,23	0,49	0,28	9,72±0,27	2,80±0,01	3,10±0,25	47,21±6,26
M8	0,31	0,41	0,28	7,15±0,07	2,53±0,01	7,05±0,10	29,30±4,50
M9	0,39	0,41	0,20	6,65±0,13	2,53±0,02	6,86±0,14	27,77±2,12
M10	0,31	0,49	0,20	9,93±0,38	2,79±0,04	3,20±0,40	44,09±4,47
	MI			3,73±0,13	2,47±0,07	8,34±0,04	15,34±1,22

As Tabelas 7.14, 7.15 e 7.16 e 7.17 apresentam a Análise de Variância (ANOVA) para as propriedades de RLQ, DAQ, ABSQ e RMFQ, respectivamente. Os níveis de significância escolhidos foram variáveis para cada propriedade, no sentido de ajustar os dados experimentais aos modelos de regressão. Para a propriedade RLQ adotou-se o nível de significância de 5,0%. Para a propriedade DAS adotou-se 7,0% e para ABSQ e RMFQ trabalhou-se com 6,0%.

**Tabela 7.14** - Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para RLQ (intervalo de confiança 95%).

<b>Modelo</b>	<b>SQR</b>	<b>gl</b>	<b>MQR</b>	<b>SQr</b>	<b>gl</b>	<b>MQr</b>	<b>Teste</b>	<b>Valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>A</sub><sup>2</sup></b>
							<b>F</b>	<b>P</b>		
Linear	1,9939	2	0,9969	9,3636	7	1,3376	0,7453	0,5088	0,1755	0,0000
Quadrático	3,3984	3	1,1328	5,9657	4	1,4913	0,7596	0,5724	0,4747	0,0000
Cúbico Especial	4,6028	1	4,6028	1,3623	3	0,4541	10,135	0,0499	0,8800	0,6401
Ajuste Total	11,3575	9	1,2619							

**Tabela 7.15** - Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para DAQ (intervalo de confiança 93%).

<b>Modelo</b>	<b>SQR</b>	<b>gl</b>	<b>MQR</b>	<b>SQr</b>	<b>gl</b>	<b>MQr</b>	<b>Teste</b>	<b>Valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>A</sub><sup>2</sup></b>
							<b>F</b>	<b>P</b>		
Linear	0,0180	2	0,0090	0,0658	7	0,0094	0,9582	0,4287	0,2149	0,0000
Quadrático	0,0369	3	0,0123	0,0289	4	0,0072	1,7039	0,3031	0,6554	0,2246
Cúbico Especial	0,0208	1	0,0208	0,0081	3	0,0027	7,7197	0,0691	0,9035	0,7106
Ajuste Total	0,0838	9	0,0093							

**Tabela 7.16** – Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para ABSQ (intervalo de confiança 94%).

Modelo	SQR	gl	MQR	SQr	gl	MQr	Teste	Valor	R <sup>2</sup>	R <sub>A</sub> <sup>2</sup>
							F	P		
Linear	2,6854	2	1,3427	14,331	7	20,047	0,6558	0,5482	0,1578	0,0000
Quadrático	8,8091	3	2,9363	5,5227	4	1,3806	2,1267	0,2396	0,6754	0,2698
Cúbico Especial	4,1104	1	4,1110	10,412	3	0,4707	8,7313	0,0598	0,9170	0,7510
Ajuste Total	17,017	9	1,1908							

**Tabela 7.17** – Principais resultados estatísticos para a análise de variância dos modelos de regressão para RMFQ (intervalo de confiança 94%).

Modelo	SQR	gl	MQR	SQr	gl	MQr	Teste	Valor	R <sup>2</sup>	R <sub>A</sub> <sup>2</sup>
							F	P		
Linear	45,1619	2	22,580	319,41	7	45,630	0,4948	0,6295	0,1238	0,0000
Quadrático	207,139	3	69,046	112,27	4	28,068	2,4599	0,2024	0,6920	0,3071
Cúbico Especial	83,8411	1	83,841	28,430	3	9,4769	8,8468	0,0588	0,9220	0,7660
Ajuste Total	364,573	9	40,508							

Com os resultados expostos na Tabela 7.14 pode-se concluir que o modelo cúbico especial é o mais adequado, ao nível estipulado, para ajustar os dados experimentais de RLQ (valor  $p \leq$  nível de significância). A Equação (7.3) apresenta o modelo de regressão, para o modelo cúbico especial, correlacionando os valores de RLQ com as frações dos pseudocomponentes. Os termos  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  representam as frações de ARG1, ARG2 e CP respectivamente, em termos de componentes independentes. Através da análise dos coeficientes associados aos teores de cada matéria-prima no modelo proposto, pode-se dizer

que os componentes individuais exercem um efeito sinérgico no valor da propriedade. Já as misturas binárias exercem um efeito antagônico na RLQ. A mistura ternária entre argila 1, a argila 2, e a cinza pesada favorecem o aumento da RLQ.

$$\mathbf{RLQ} = 8,56x_1 + 8,49x_2 + 9,72x_3 - 3,25 x_1x_2 - 10,09 x_1x_3 - 0,94x_2x_3 + 69,95 x_1x_2 x_3 \quad \text{Eq. (7.3)}$$

Os valores da Tabela 7.15 mostram que para a propriedade de DAQ o modelo cúbico especial é o modelo estatisticamente mais significativo ao nível estipulado utilizando a abordagem do teste P. Este resultado está de acordo com a abordagem do teste F, pois o modelo cúbico especial apresentou o melhor desta estatística (7,7197), quando comparado aos demais modelos. A Equação (7.4) apresenta o modelo de regressão ajustado para esta propriedade. A análise dos coeficientes associados aos teores de cada matéria-prima no modelo proposto, mostra que os componentes individuais contribuem favoravelmente para o aumento da DAQ dos materiais cerâmicos sinterizados e as misturas binárias exercem um efeito antagônico na propriedade. A mistura ternária das três matérias-primas contribui para o aumento da DAQ.

$$\mathbf{DAQ} = 2,73x_1 + 2,75 x_2 + 2,74x_3 - 0,18x_1x_2 - 0,95x_1x_3 - 0,018x_2x_3 + 4,70 x_1x_2x_3 \quad \text{Eq. (7.4)}$$

Para a ABSQ (Tabela 7.16), o modelo cúbico especial mostrou-se o mais significativo ao nível de significância estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância). Em relação à abordagem do teste F, o modelo cúbico especial apresentou o melhor desta estatística (8,7313), quando comparado aos modelos linear e quadrático. Através da análise dos coeficientes da Equação (7.5), observa-se que as frações de argila 1, argila 2 e cinza pesada contribuem favoravelmente para o aumento da absorção de água nos materiais cerâmicos desenvolvidos. As misturas binárias, com exceção da mistura entre as duas argilas, também possuem efeito sinérgico no valor de ABSQ. A mistura ternária entre todos os componentes contribui para a obtenção de materiais cerâmicos com menores teores de absorção de água.

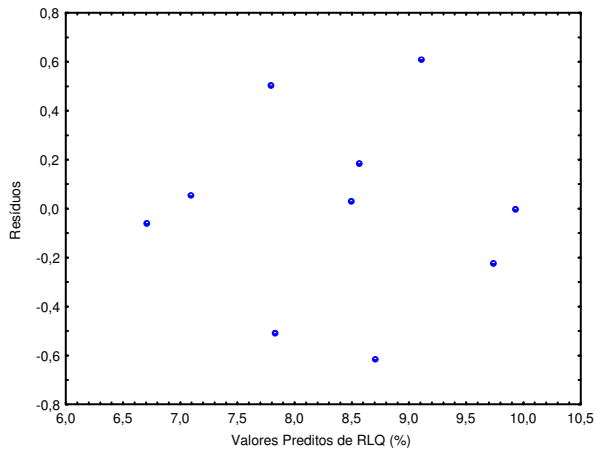
$$\text{ABSQ} = 3,99x_1 + 4,19x_2 + 3,80x_3 + 2,11x_1x_2 + 13,77x_1x_3 - 0,99x_2x_3 - 66,10x_1x_2x_3 \quad \text{Eq. (7.5)}$$

A análise de variância para a propriedade de RMFQ, apresentada na Tabela 7.17, também mostrou que modelo cúbico especial é o mais significativo para representar os valores determinados experimentalmente desta propriedade (valor  $p \leq$  nível de significância). Este resultado está de acordo com a abordagem do teste F, pois o modelo cúbico especial apresentou o melhor desta estatística (8,8468), quando comparado aos demais modelos. O modelo é altamente significativo, com  $R^2 = 0,922$ . Com relação ao efeito das matérias-primas no sistema, as frações de argila 1, de argila 2 e de cinza pesada contribuem favoravelmente para o aumento da resistência mecânica dos materiais cerâmicos (Eq. 7.16). As misturas binárias, com exceção da mistura entre argila 1 e argila 2, favorecem o a diminuição da RMFQ. A mistura ternária entre todos os componentes contribui para a obtenção de materiais cerâmicos com maior resistência mecânica.

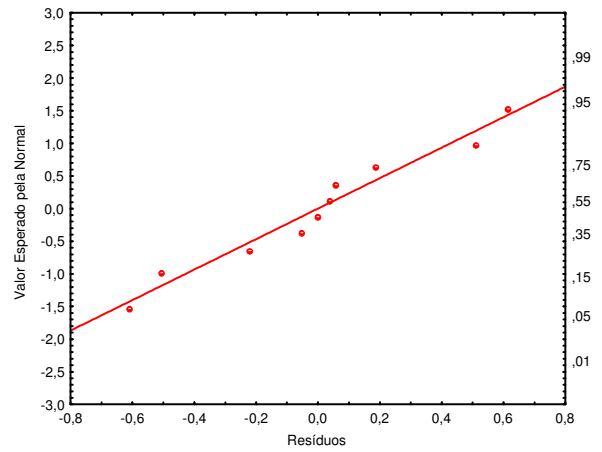
$$\text{RMFQ} = 41,62x_1 + 38,19x_2 + 44,63x_3 - 17,95x_1x_2 - 65,66x_1x_3 + 7,58x_2x_3 + 298,55x_1x_2x_3$$

Eq. (7.6)

As Figuras 7.24, 7.25, 7.26 e 7.27 apresentam as análise de resíduos para verificar a adequação dos modelos de regressão propostos para as propriedades RLQ, DAQ, ABSQ e RMFQ respectivamente. A análise de resíduos, para as quatro equações de regressão, não verificou qualquer inadequação dos modelos ajustados. Os erros associados aos modelos encontram-se aleatoriamente distribuídos em torno de um valor médio igual a zero, estando não-relacionados com variância constante. Os gráficos que relacionam o valor esperado pela normal e os resíduos, mostraram que a distribuição é normal para todas as propriedades estudadas.

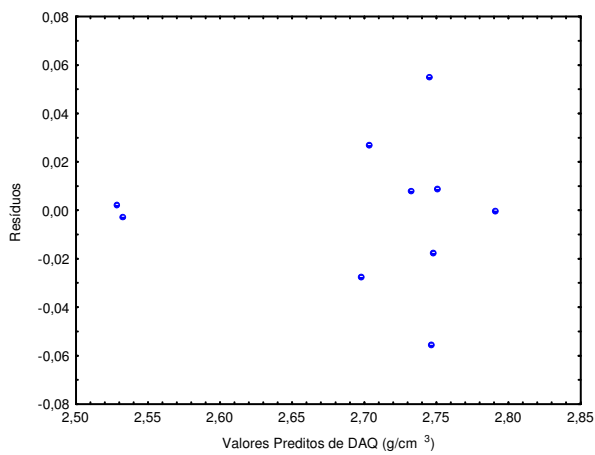


(a)

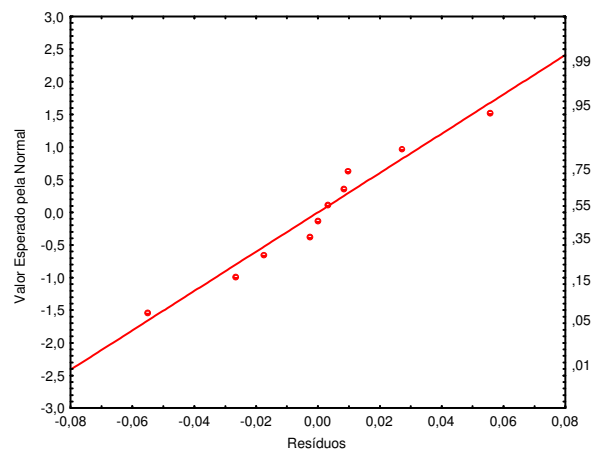


(b)

**Figura 7.24** – Análise de resíduos do modelo ajustado para a RLQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.



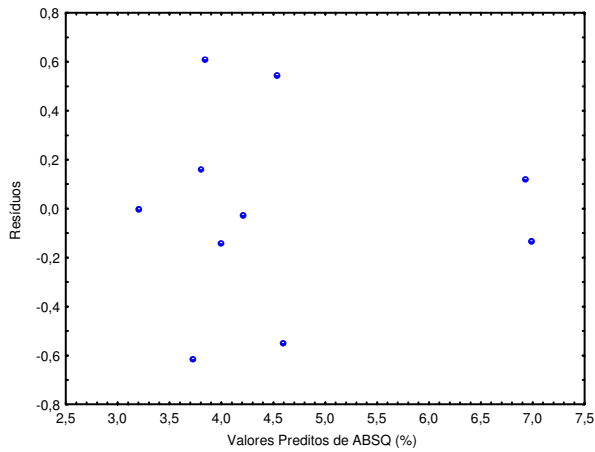
(a)



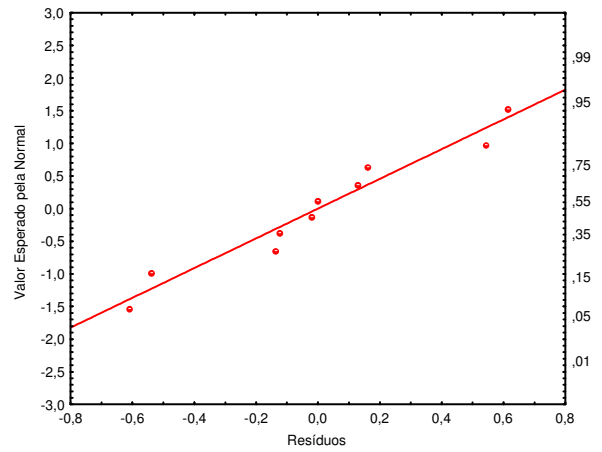
(b)

**Figura 7.25** – Análise de resíduos do modelo ajustado para a DAQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.



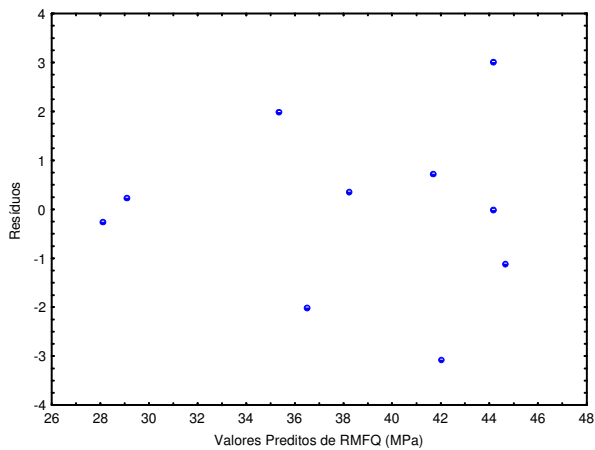


(a)

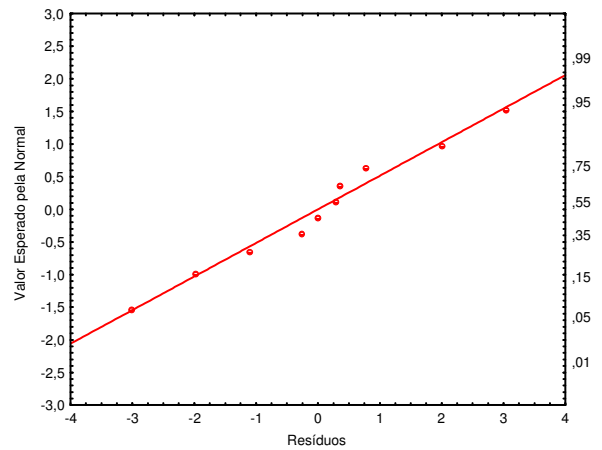


(b)

**Figura 7.26** – Análise de resíduos do modelo ajustado para a ABSQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.



(a)

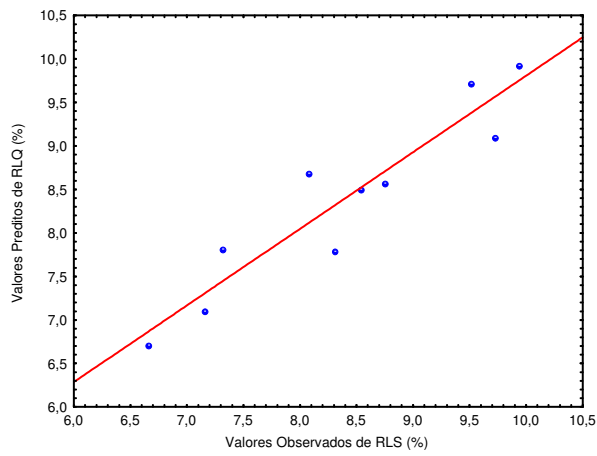


(b)

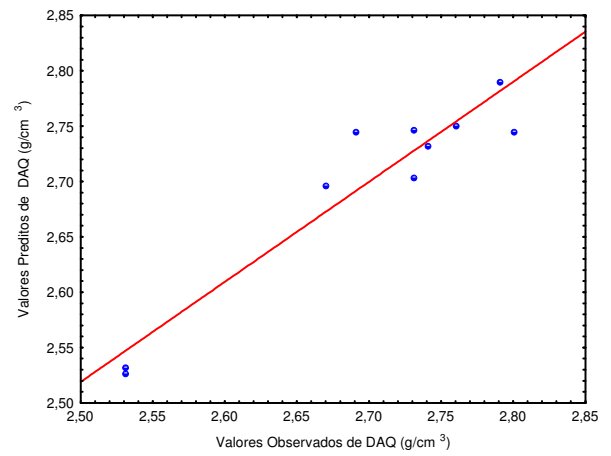
**Figura 7.27** – Análise de resíduos do modelo ajustado para a RMFQ: (a) valores preditos em função dos resíduos e; (b) gráfico da probabilidade normal dos resíduos.

As Figuras 7.28 (a), (b), (c) e (d) representam os gráficos dos valores preditos em função dos valores observados para as propriedades RLQ, DAQ, ABSQ e RMFQ

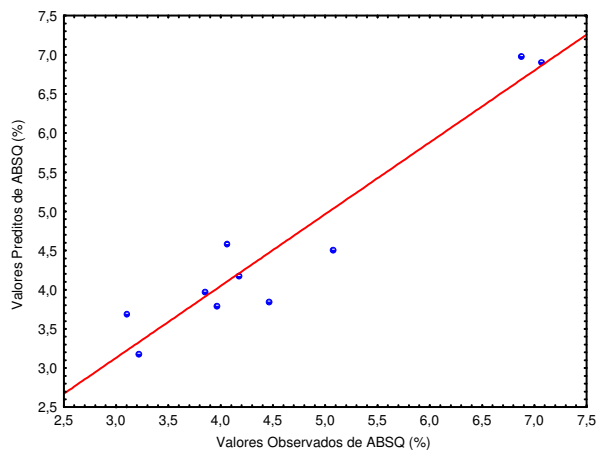
respectivamente. Os gráficos apresentam uma boa relação entre estes valores para todas as propriedades, mostrando que os pontos estão próximos à reta de referência.



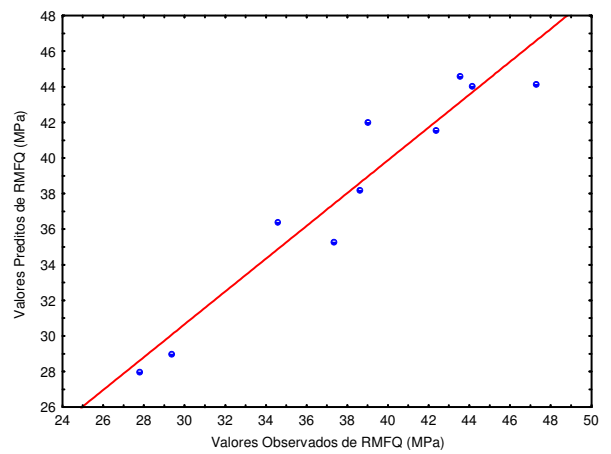
(a)



(b)



(c)

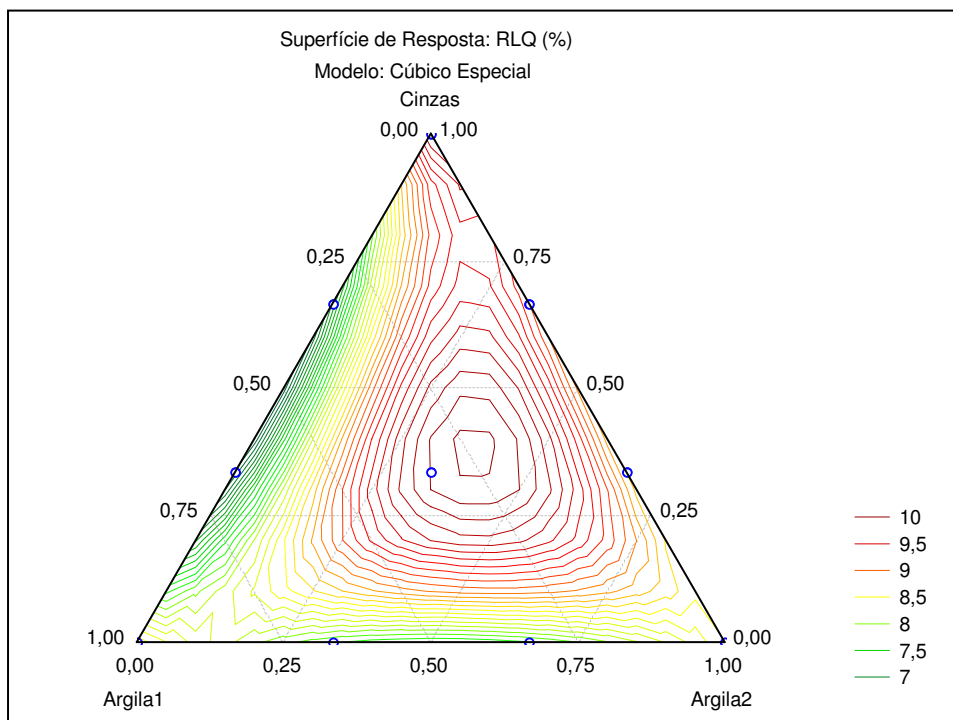


(d)

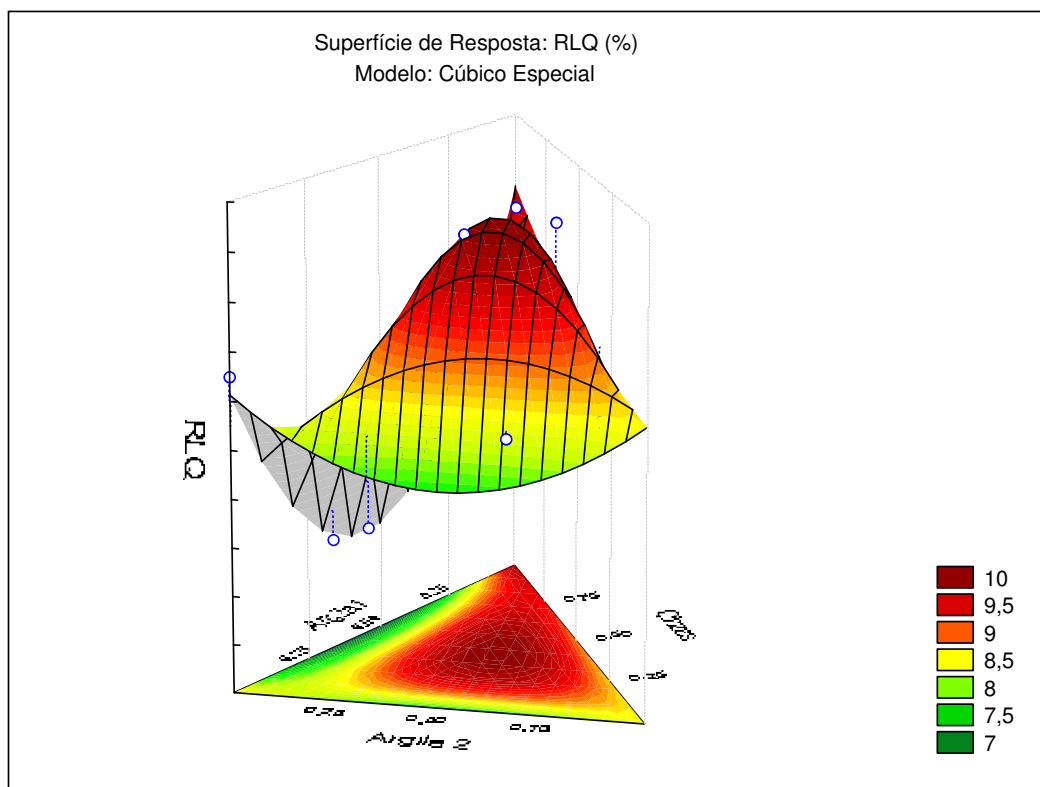
**Figura 7.28** – Valores preditos em função dos valores observados para: (a) RLQ; (b) DAQ; (c) ABSQ e (d) RMFQ.

### **7.3.2.2 Determinação das Superfícies de Respostas para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos Sinterizados**

As curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes e a superfície de resposta tridimensional para a propriedade de RLQ, estão apresentadas nas Figuras 7.29 e 7.30 respectivamente. Observa-se que os maiores valores de retração linear de sinterização foram encontrados para as composições localizadas próximo ao vértice da cinza pesada. O maior valor desta propriedade ( $RLQ \geq 9,93\%$ ) está localizado na região onde os percentuais de ARG2 e CP são mais elevados, pois estas matérias-primas possuem um alto percentual de  $Fe_2O_3$ . O  $Fe_2O_3$  age como material fundente favorecendo a formação de uma maior quantidade de fase líquida durante a sinterização. Isto conseqüentemente aumentará a retração linear do material após o processo de sinterização. O material padrão possui o valor de RLS igual a 3,73 %, bem menor que os valores obtidos para os materiais desenvolvidos com a adição de cinzas pesadas. Isto evidencia que a adição de cinzas pesadas na formulação de materiais cerâmicos contribui para a diminuição da temperatura de fusão da fase líquida dos materiais, pois todos os materiais comparados foram sinterizados na mesma temperatura (1150 °C).

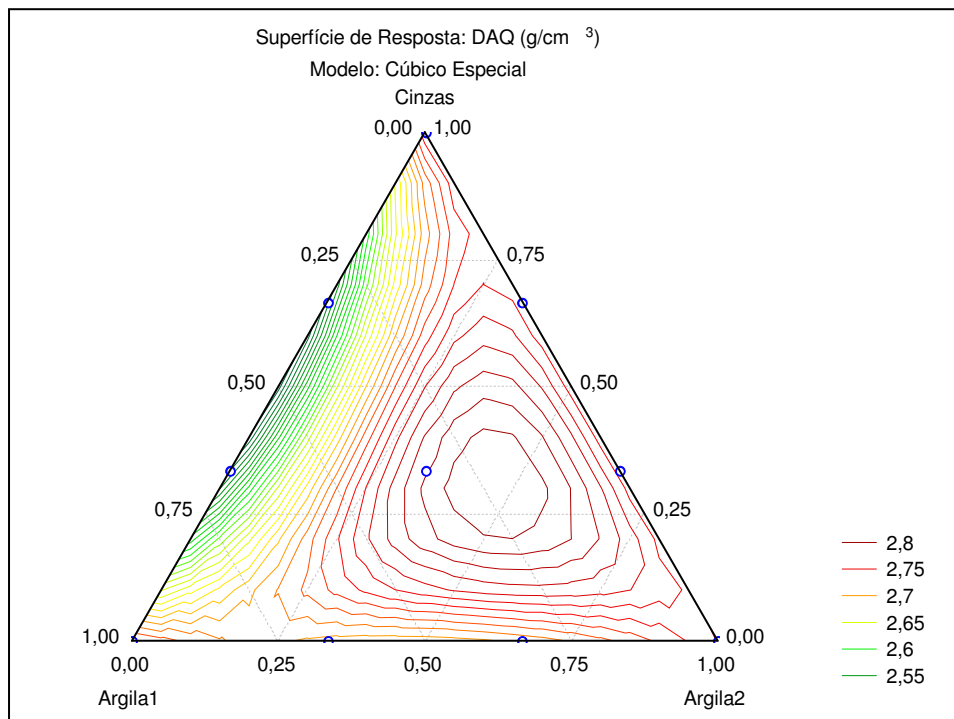


**Figura 7.29** - Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de RLQ

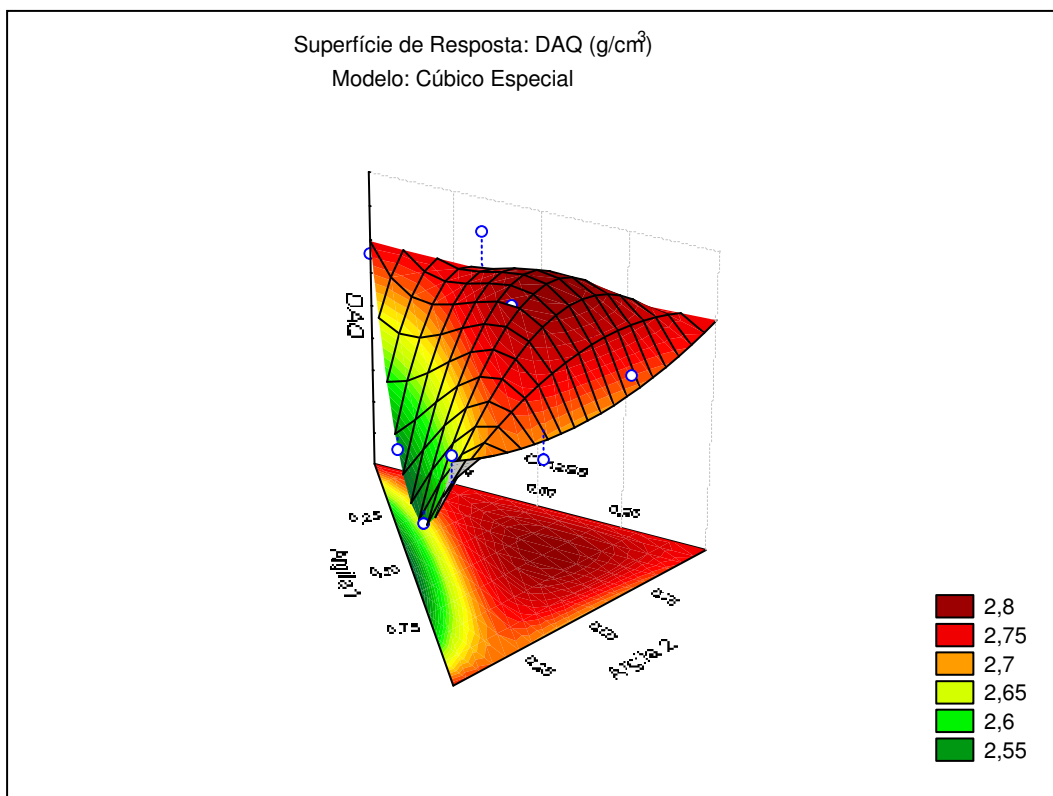


**Figura 7.30** – Superfície de resposta para RLQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).

As Figuras 7.31 e 7.32 representam as curvas de nível e a projeção da superfície de resposta tridimensional, respectivamente, obtidas através do modelo cúbico especial para a propriedade de DAQ. Observa-se uma similaridade entre as superfícies de contorno de RLQ e DAS, ou seja, altos valores de RLQ conferem maiores valores de DAQ aos materiais. Durante o tratamento térmico ocorre a formação de fase vítrea, em virtude do emprego de um elevado teor de fundentes na formulação da massa. Esta fase vítrea formada, de elevada viscosidade, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando paulatinamente os pontos de interconexão existentes, promovendo a densificação do corpo cerâmico. Os maiores valores de DAQ estão localizados na região de percentuais de cinza pesada entre 20,0 e 36,0% e maiores percentuais de ARG2 em comparação com os percentuais de ARG1. A mistura padrão apresentou um valor de DAQ de  $2,47 \text{ g/cm}^3$ , conseqüência provável da maior temperatura de fusão da fase líquida, comparada com os materiais formulados com adição de cinzas pesada.



**Figura 7.31** - Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de DAQ.

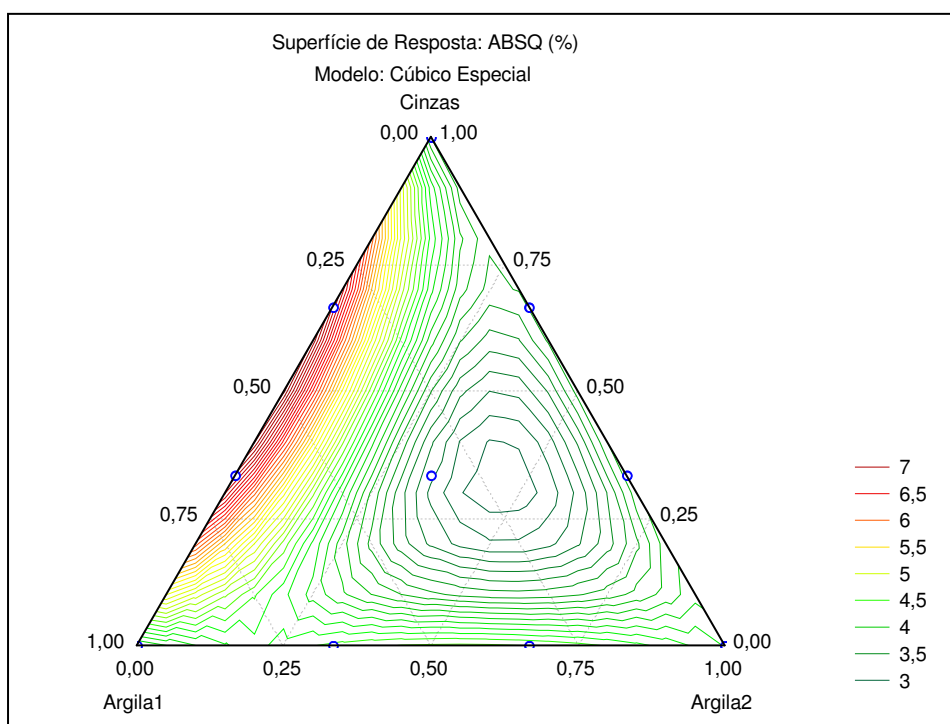


**Figura 7.32** – Superfície de resposta para DAQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).

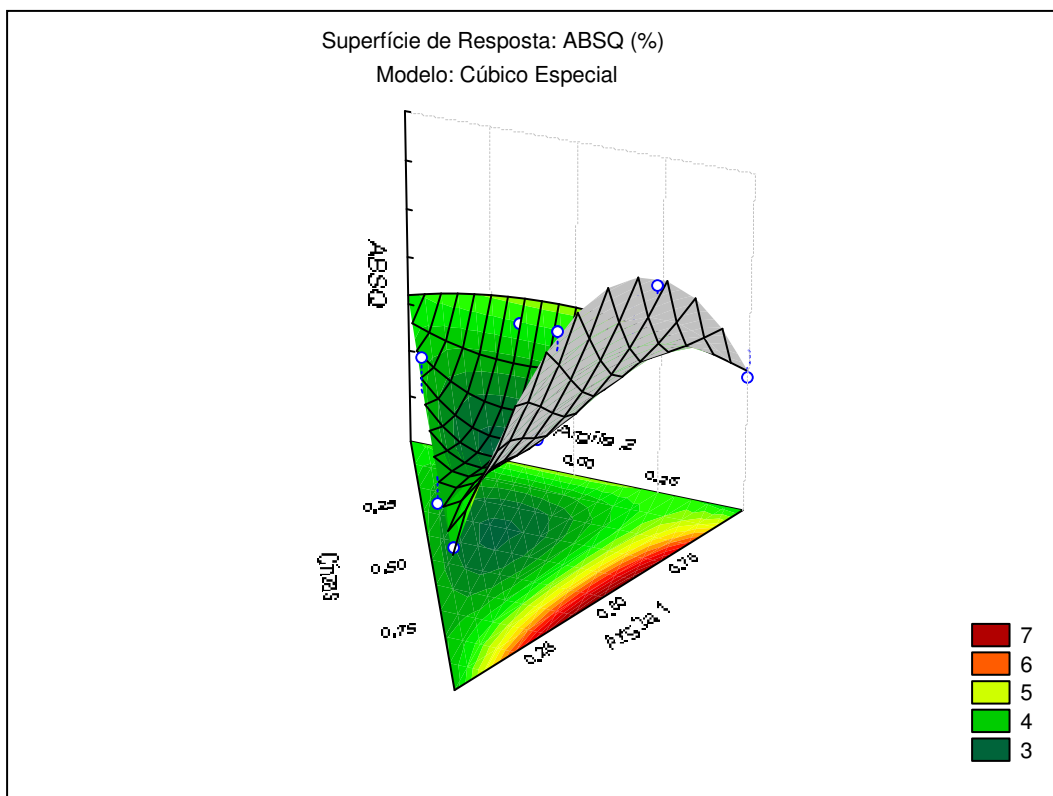
As Figuras 7.33 e 7.34 representam as curvas de nível e a projeção da superfície de resposta tridimensional para a propriedade de ABSQ respectivamente. Os menores percentuais de absorção de água são encontrados nas regiões de maiores valores de RLQ e DAQ. O material M7, com formulação de 23,0% de ARG1, 49,0% de ARG2 e 28,0% de CP, apresentou o menor valor de absorção de água (3.10%), evidenciando a influência da mistura binária de cinza pesada e argila 2 na diminuição do valor desta propriedade. Esta observação pode ser confirmada pelo modelo de regressão para ABSQ (Equação 7.6). Esta mistura foi a que apresentou menor faixa de tamanho de partículas das amostras analisadas, o que pode também ter contribuído para a diminuição da porosidade aberta, e conseqüentemente, do valor de absorção de água do material.

Os valores obtidos em relação à propriedade de ABSQ mostraram-se muito interessantes. Isto porque se partiu de um material padrão com absorção de água de 8,34%, classificado com produto semi-poroso (Grupo IIb -  $6 < AA \leq 10$ ) de acordo com a classificação

segundo NBR 13818 (1997) e demonstrou-se a possibilidade de desenvolver materiais classificados com semi-grês (Grupo IIa -  $3 < AA \leq 6$ ) com adições de até 36,0% de cinza pesada na composição. De acordo com os trabalhos existentes na literatura, como, por exemplo, em Kumar *et al.* (2001), o percentual máximo de cinzas pesadas que possa ser adicionado nos materiais cerâmicos sem que haja o comprometimento de suas propriedades físicas é de 25,0%. No entanto, através deste trabalho comprovou-se que é possível a adição de percentuais maiores deste subproduto, que combinados com os percentuais das demais matérias-primas originam materiais cerâmicos com melhores propriedades físicas que alguns materiais desenvolvidos com as matérias-primas tradicionais.



**Figura 7.33** - Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de ABSQ.



**Figura 7.34** – Superfície de resposta para ABSQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).

A Figura 7.35 apresenta as curvas de nível, referentes à superfície de resposta, calculadas para os valores de RMFQ em pseudocomponentes. A Figura 7.36 mostra a projeção da superfície de resposta tridimensional para a propriedade obtida através do modelo cúbico especial. As composições que apresentam os maiores valores de RMFQ pertencem a região de teores de ARG1 entre 23,0 e 31,0%, teor de ARG2 de 49,0% e teores de CP compreendidos entre 20,0 e 28,0%.

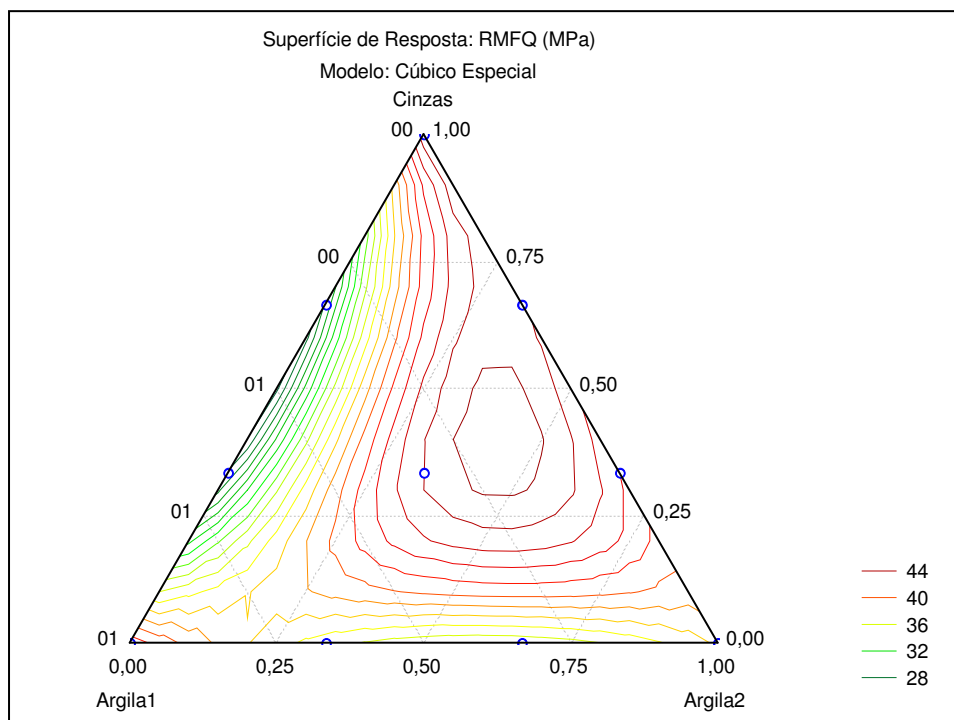
Observa-se também que as composições que apresentam os maiores valores de RMFQ estão localizadas próximas ao vértice da cinza pesada. De acordo com literatura (JUNG *et al.*, 2001), o mecanismo de aumento da resistência mecânica com a adição de cinzas pesadas pode ser relacionado com as fases cristalinas presentes. Como a quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são maiores ou menores nas composições, ou seja, são variáveis de acordo com a quantidade de cinzas adicionadas, as quantidades das fases cristalinas presentes também variam, de acordo com este parâmetro. Em relação a fase mulita, a mesma tende a aumentar quantitativamente com o aumento da adição de cinzas pesadas, em função da quantidade de fase mulita presente na composição da cinza e através de reações que ocorrem entre a  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a



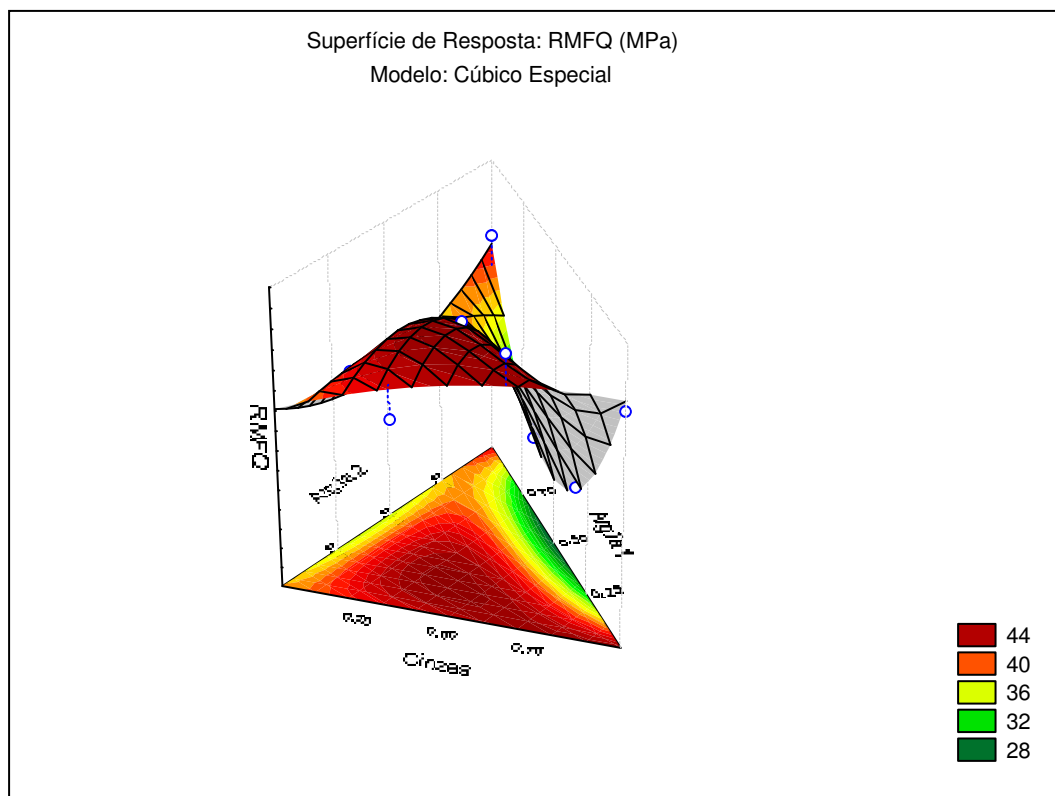
sinterização. No entanto, trabalhos como o de Kumar *et al.*, (2001), mostram que percentuais acima de 30,0% de CP conferem uma diminuição da resistência mecânica dos materiais, sugerindo que a fase mulita esteja diminuindo em equilíbrio com o aumento da fase vítrea presente.

Neste trabalho constatou-se que é possível adicionar percentuais maiores de CP na formulação de materiais cerâmicos, comparados com os percentuais máximos recomendados na literatura (30,0%), sem que haja uma diminuição nos valores de RMFQ. Os materiais desenvolvidos apresentaram maior RMFQ comparados com o material padrão (15,34 MPa) sinterizados em temperaturas iguais (1150 °C).

Os resultados de RFMQ podem ser correlacionados com os valores de DAQ e ABSQ, pois as regiões de superfície de resposta com maiores valores de densidade aparente e menores percentuais de absorção de água correspondem aos mesmos intervalos de composições das regiões com maiores valores de resistência mecânica à flexão do material sinterizado. Estes resultados conferem uma validação extra para os modelos propostos.



**Figura 7.35** - Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções dos pseudocomponentes para a propriedade de RMFQ.

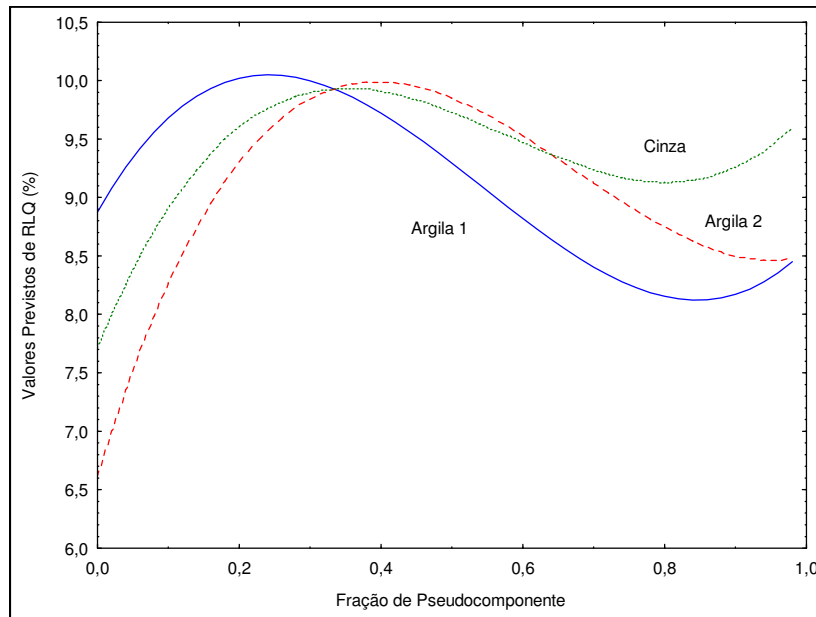


**Figura 7.36** – Superfície de resposta para RMFQ obtida através do modelo cúbico especial (tridimensional).

### 7.3.2.3 Gráficos de Resposta de Componentes Individuais para as Propriedades dos Materiais Cerâmicos Sinterizados

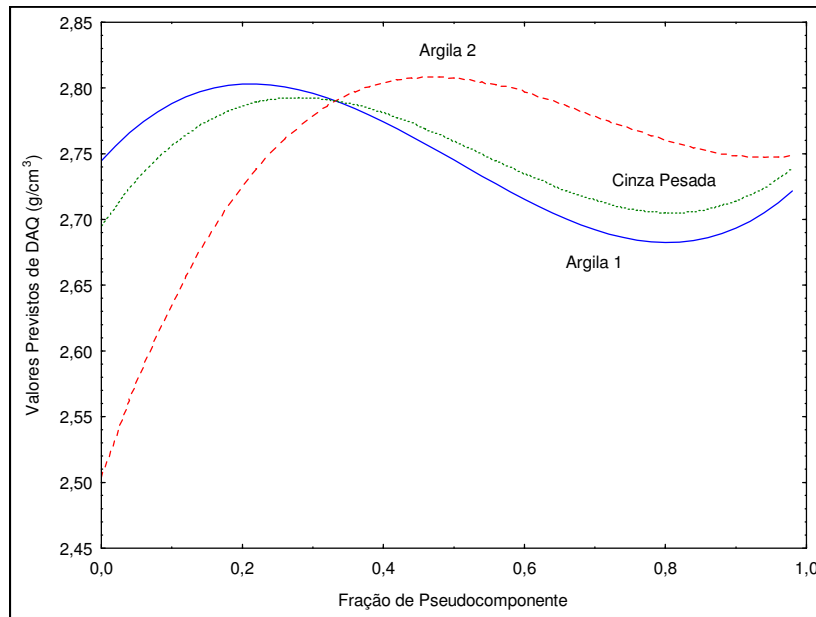
Para a construção dos gráficos de resposta para os componentes individuais com o objetivo de avaliar a influência de cada uma das matérias-primas sobre as propriedades dos materiais cerâmicos sinterizados, escolheu-se como referência a mistura localizada no centro do simplex, de composição 31,0% de ARG1, 49,0% de ARG2 e 20,0% de CP (em fração de pseudocomponentes).

O comportamento da estimativa de resposta de RLQ em relação à fração de cada pseudocomponente está representado na Figura 7.37. O gráfico mostra que a presença de ARG1 em percentuais de até 25,0% favorece o aumento da RLQ. A adição de ARG2 exerce um efeito favorável no aumento da DAQ em percentuais de até 40,0%. A influência da cinza pesada se faz positiva nos valores de RLQ com conteúdos de até 40,0%, acima deste percentual o subproduto contribui para a diminuição do valor da propriedade.



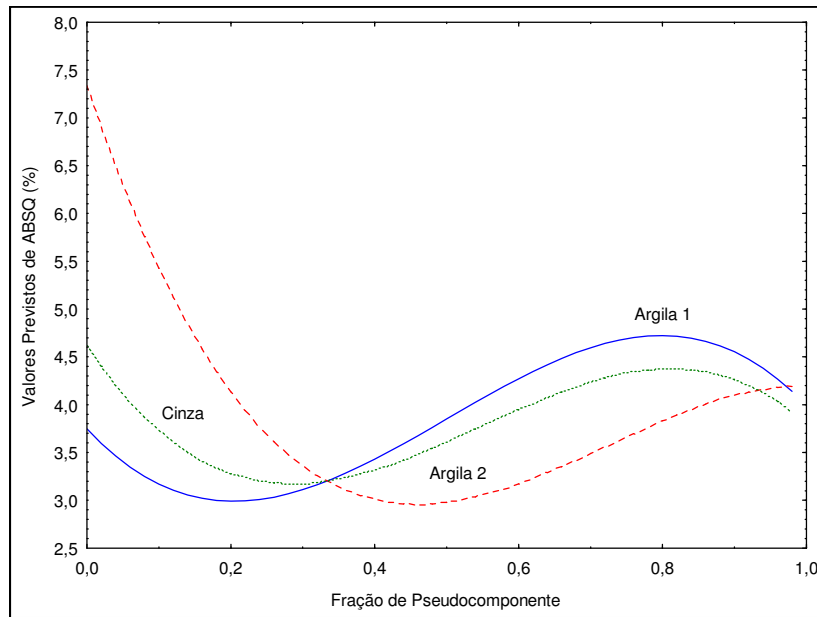
**Figura 7.37** - Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade RLQ.

A estimativa de resposta de DAQ, representada na Figura 7.38, mostra que adições de até 25,0 % de ARG1 e 60,0% de ARG2 na formulação dos materiais cerâmicos contribuem para um aumento na DAQ, qualquer que seja o percentual de cinza pesada presente. Em relação a cinza pesada, percentuais de até 35,0 % favorecem o aumento da DAQ. Os perfis das estimativas das propriedades RLQ e DAQ são bastante semelhantes, confirmando mais uma vez a validação dos modelos propostos para cada propriedade.



**Figura 7.38** - Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade DAQ.

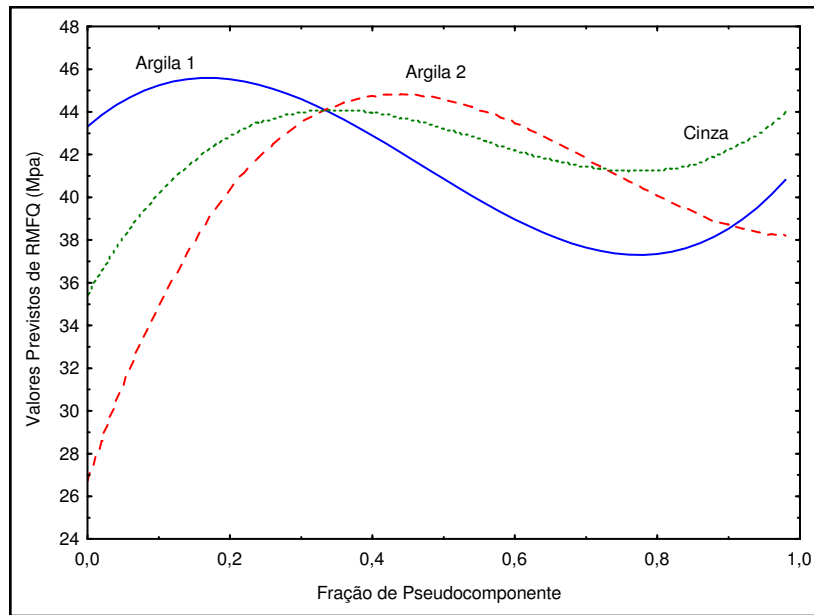
Em relação ao gráfico da Figura 7.39, observa-se a ARG1 exerce influência na diminuição dos teores de ABSQ até percentuais de 20,0%. Interessante notar a grande influência que adições de até 50,0% de ARG2 exercem nos valores de absorção de água, contribuindo para a diminuição de quase 60,0% do valor inicial. Percentuais de até 30,0% de cinza pesada fazem com que haja uma diminuição na ABSQ. A partir deste ponto, a adição de até 40,0% não exerce influência significativa nos valores da propriedade.



**Figura 7.39** - Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade ABSQ.

O efeito que cada uma das matérias-primas exerce nos valores de RMFQ pode ser observado na Figura 7.40. A presença de percentuais inferiores a 22,0% de ARG1 favorece o aumento da RMFQ no material cerâmico analisado. A adição de até 30,0% de cinza pesada contribui para o aumento da RMFQ, sendo que a presença de teores entre 30,0 - 40,0% não exerce influência significativa na variação do valor da propriedade. A RMFQ é significativamente afetada pelo aumento da fração mássica de ARG2, sendo que percentuais elevados desta matéria-prima (em até 60,0%) conferem altos valores de RMFQ.

As análises de estimativas de resposta para RLQ, DAQ, ABSQ e RMFQ em relação as frações em pseudocomponentes de argila 1, argila 2 e cinza pesada, mostram uma relação coerente entre as propriedades.



**Figura 7.40** - Gráfico de resposta de componentes individuais para a propriedade RMFQ.

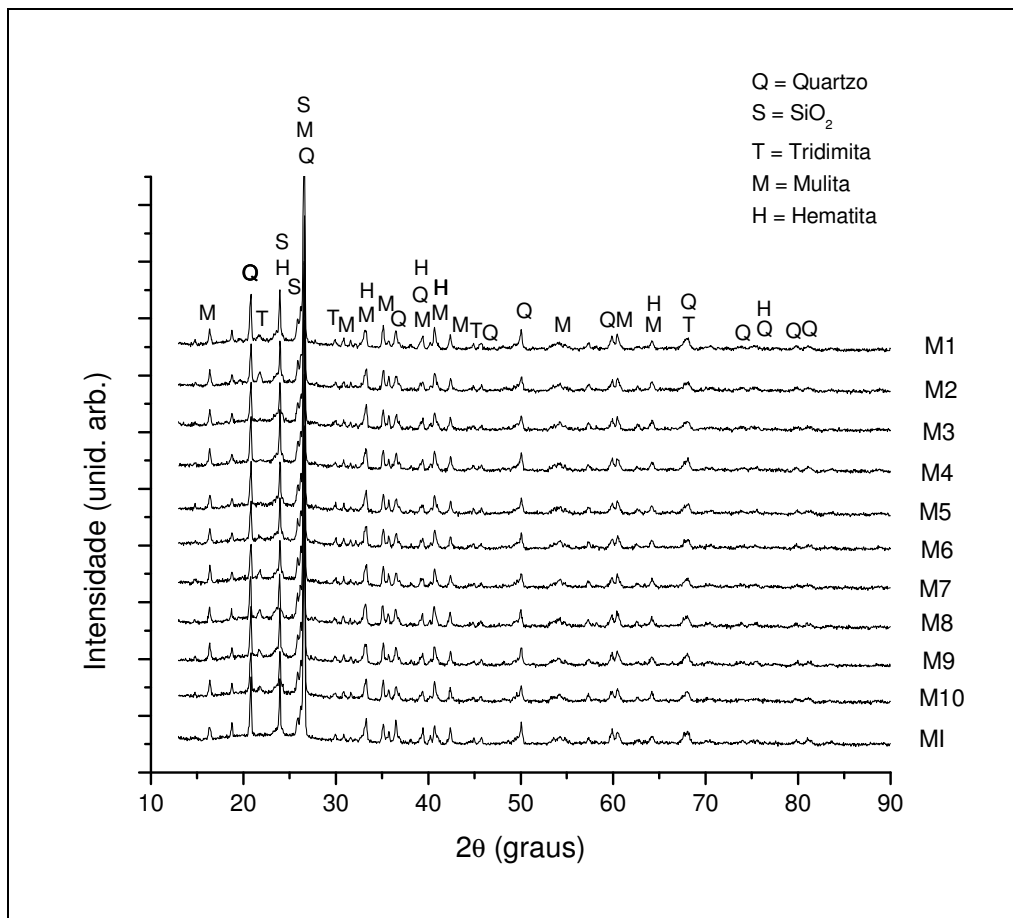
# CAPÍTULO VIII - RESULTADOS E DISCUSSÕES

## PARTE II: REFINAMENTO ESTRUTURAL E QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS E AMORFA

### 8.1 Quantificação de Fases Cristalinas Através do Método de Rietveld

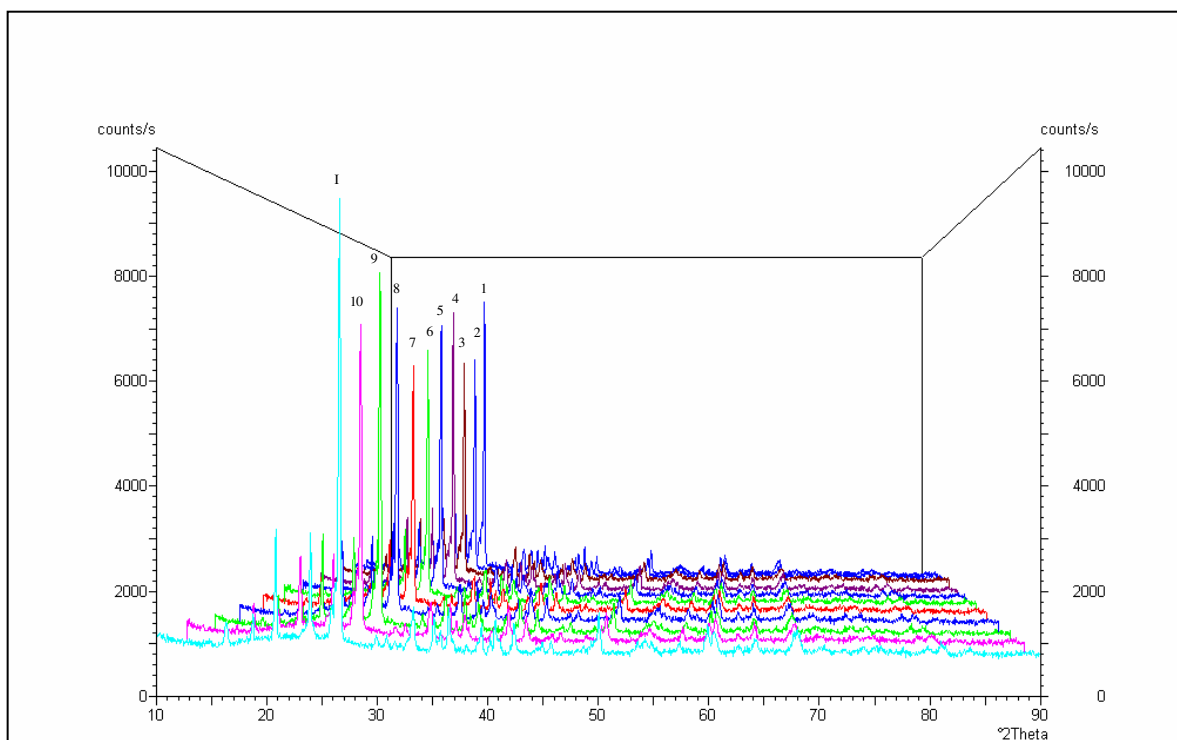
#### 8.1.1 Identificação das Fases Cristalinas dos Materiais Cerâmicos Sinterizados

A Figura 8.1 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais cerâmicos MI, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M8, M10 sinterizados na temperatura de 1150 °C. Para o refinamento estrutural utilizou-se o banco de dados ICSD (ICSD, 1995), que forneceu os arquivos com as fases cristalinas de fórmulas mínimas adequadas em relação à composição química dos materiais cerâmicos. As fases cristalinas identificadas nos materiais cerâmicos são: quartzo ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> - JCPDS 05-490), polimorfo de SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> - JCPDS 76-912), tridimita (SiO<sub>2</sub> - JCPDS 75-638), mulita (Al<sub>2,35</sub>Si<sub>0,64</sub>O<sub>4,82</sub> - JCPDS 15-776) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - JCPDS 13-534). As cartas obtidas nos bancos de dados JCPDS e ICSD, contendo os dados cristalográficos de cada uma dessas fases cristalina, estão apresentadas na parte de Anexos deste trabalho. A Figura 8.2 apresenta a projeção tridimensional dos difratogramas das amostras analisadas. Através desta projeção pode-se analisar a variação na intensidade dos picos de difração para os diferentes materiais cerâmicos.



**Figura 8.1** - Difratoigramas de raios X dos materiais cerâmicos sinterizados na temperatura de 1150 °C.





**Figura 8.2** - Projeção tridimensional dos difratogramas dos materiais cerâmicos sinterizados na temperatura de 1150 °C.

Durante a sinterização, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos (ilita, feldspatos, etc.) produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, que assim são eliminados progressivamente por forças de capilaridade (SANCHES *et al.*, 2001). O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma das fases cristalinas – a mulita – se forma. O produto sinterizado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas das fases cristalinas que não se dissolveram totalmente estão dispersas (RADO, 1988).

As Tabelas 8.1, 8.2, 8.3, 8.4 e 8.5 apresentam os dados cristalográficos teóricos (sistema cristalino, grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede, número de ocupação e fator de temperatura isotrópica) das fases cristalinas identificadas. Estes dados serão usados como dados de entrada na construção do arquivo de refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.1** - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina quartzo presente nos materiais cerâmicos sinterizados.

<b>Dados Cristalográficos: Fase 1 - Quartzo (<math>\alpha</math>-SiO<sub>2</sub>)</b>	
<b>ICSD # 29210 / PDF n. 05-490</b>	
Sistema Cristalino	Trigonal/Romboédrico
Grupo Espacial	P 32 2 1 S (154)
Parâmetros de Rede (Å)	a = b = 4,913, c = 5,405 $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
Posições Atômicas	Si (3a), x = 0,469, y = 0,0, z = 0,0 O (6c), x = 0,403, y = 0,253, z = 0,122
Números de Ocupação	Si = 1,0 O = 1,0
Fatores Térmicos Isotrópicos (B <sub>o</sub> )	B <sub>o</sub> (Si) = 0 B <sub>o</sub> (O) = 0

**Tabela 8.2** - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina polimorfa do SiO<sub>2</sub> presente nos materiais cerâmicos sinterizados.

<b>Dados Cristalográficos: Fase 2 – Polimorfo de SiO<sub>2</sub></b>	
<b>ICSD # 34889 / PDF n. 76-0912</b>	
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P 43 21 2 (n.º.96)
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 7,456, c = 8,604 $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Posições Atômicas	Si (8b), x = 0,326, y = 0,120, z = 0,248 Si (4a), x = 0,410, y = 0,410, z = 0,0 O (8b), x = 0,445, y = 0,132, z = 0,400 O (8b), x = 0,117, y = 0,123, z = 0,296 O (8b), x = 0,334, y = 0,297, z = 0,143
Números de Ocupação	Si (8b) = 1,0 Si (4a) = 1,0 O (8b) = 1,0 O (8b) = 1,0 O (8b) = 1,0
Fatores Térmicos Isotrópicos (B <sub>o</sub> )	Si (8b) = 2,39 Si (4a) = 2,39 O (8b) = 2,39 O (8b) = 2,39 O (8b) = 2,39

**Tabela 8.3** - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina tridimita presente nos materiais cerâmicos sinterizados.

<b>Dados Cristalográficos: Fase 3 – Tridimita (SiO<sub>2</sub>)</b>	
<b>ICSD # 29343 / PDF n. 75-0638</b>	
Sistema Cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	P 63 2 2 (n.182)
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 5,01, c = 8,18 $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
Posições Atômicas	Si (4f), x = 0,333, y = 0,667, z = 0,47 O (2c), x = 0,333, y = 0,667, z = 0,25 O (6g), x = 0,425, y = 0,0, z = 0,0
Números de Ocupação	Si (4f) = 1,0 O (2c) = 1,0 O (6g) = 1,0
Fatores Térmicos Isotrópicos (B <sub>o</sub> )	B <sub>o</sub> (Si) = 0 B <sub>o</sub> (O) = 0

**Tabela 8.4** - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina mulita presente nos materiais cerâmicos sinterizados.

<b>Dados Cristalográficos: Fase 4 - Mulita (Al<sub>2,35</sub>Si<sub>0,64</sub>O<sub>4,82</sub>)</b>	
<b>ICSD # 23726 / PDF n. 15-776</b>	
Sistema Cristalino	Ortorrômbica
Grupo Espacial	P B A M (n.55)
Parâmetros de rede (Å)	a = 7,566, b = 7,682, c = 2,884 $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Posições Atômicas	Al (2a), x = y = z = 0,0 Al (4h), x = 0,2380, y = 0,2945, z = 1/2 Al (4h), x = 0,3512, y = 0,1590, z = 1/2 Si (4h), x = 0,3512, y = 0,1590, z = 1/2 O (4g), x = 0,3729, y = 0,2808, z = 0,0 O (4h), x = 0,1420, y = 0,0777, z = 1/2 O (2d), x = 0,0, y = 1/2, z = 1/2 O (4h), x = 0,0509, y = 0,4482, z = 1/2
Números de Ocupação	Al (2a) = 1,0 Al (4h) = 0,34 Al (4h) = 0,34 Si (4h) = 0,33 O (4g) = 1,0 O (4h) = 1,0 O (2d) = 0,41 O (4h) = 0,21
Fatores Térmicos Isotrópicos (B <sub>0</sub> )	Al (2a) = 0,43 Al (4h) = 0,51 Al (4h) = 0,49 Si (4h) = 0,49 O (4g) = 0,97 O (4h) = 0,92 O (2d) = 1,4 O (4h) = 0,84

**Tabela 8.5** - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina hematita presente nos materiais cerâmicos sinterizados.

<b>Dados Cristalográficos: Fase 5 - Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	
<b>ICSD # 15840 / PDF n. 13-0534</b>	
Sistema Cristalino	Trigonal/Romboédrico
Grupo Espacial	R -3 C H (n.167)
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 5,038, c = 13,772 $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
Posições Atômicas	Fe (12c), x = 0,0, y = 0,0, z = 0,3553 O (18e), x = 0,3059, y = 0,0, z = 0,25
Números de Ocupação	Fe = 1,0 O = 1,0
Fatores Térmicos Isotrópicos (B <sub>o</sub> )	B <sub>o</sub> (Fe) = 0 B <sub>o</sub> (O) = 0

As Figuras 8.3, 8.4, 8.5, 8.6 e 8.7 apresentam os esquemas tridimensionais das células unitárias para as fases quartzo, óxido de silício, tridimita, mulita e a hematita presentes nos materiais cerâmicos em estudo, respectivamente. As figuras foram construídas utilizando os dados cristalográficos de cada fase com o auxílio do software *Carine Crystallography 3.1*. (BOUDIAS; MONCEAIS, 1998). As posições atômicas dos átomos presentes nas estruturas cristalinas estão apresentadas no parte de Anexos deste trabalho.

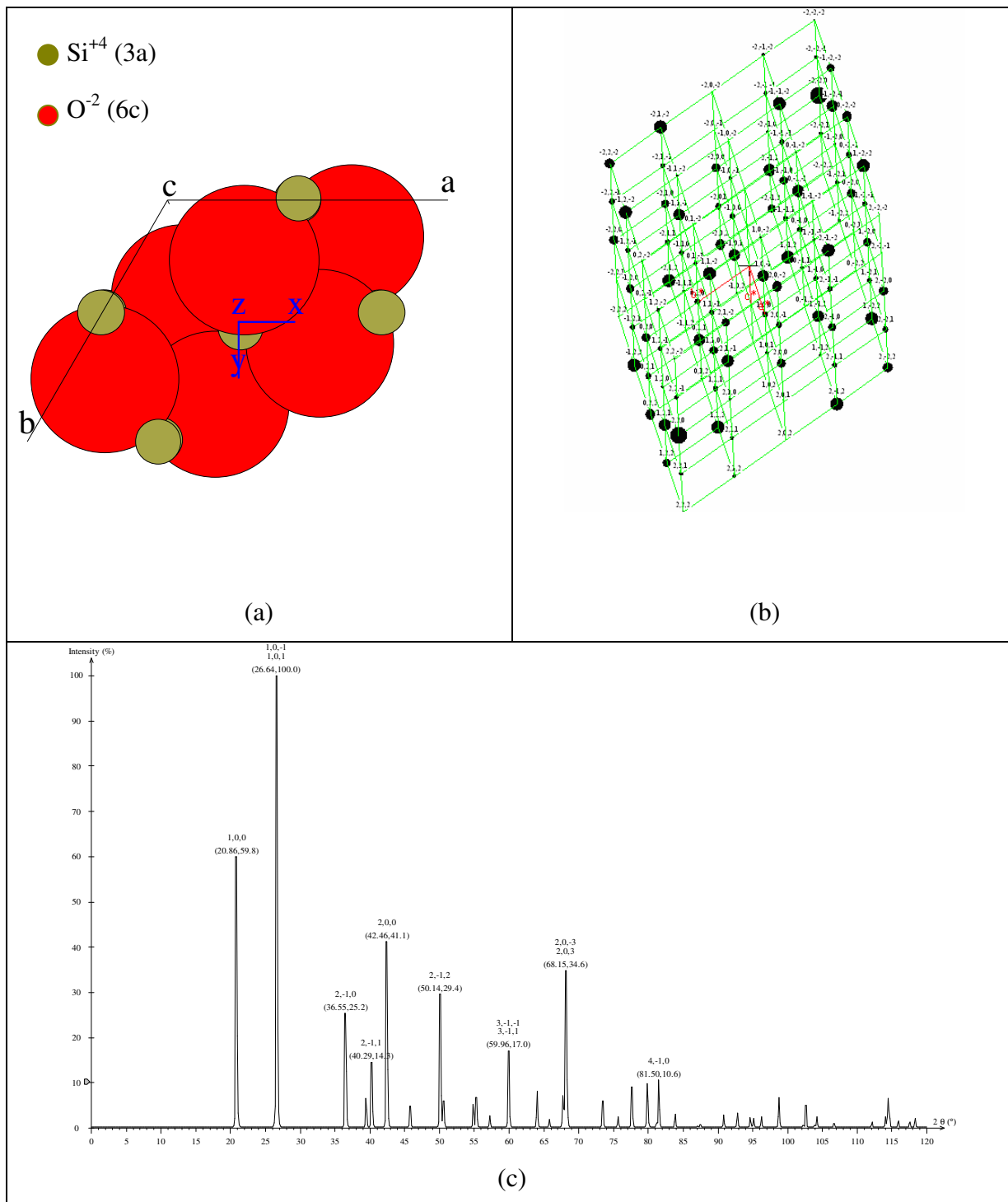
A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, silício tetraédrico, SiO<sub>4</sub>. Pequenas variações na orientação da célula de silício tetraédrico com outra respectiva resultam no desenvolvimento de nova simetria, produzindo os diferentes polimorfos da sílica. Uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material.

A Figura 8.3 (a) apresenta um esquema tridimensional da célula unitária do quartzo- $\alpha$ . Os tetraedros SiO<sub>4</sub> podem ser considerados como baseados num cubo de lado  $p$  com o silício no seu centro e os oxigênios em quatro dos seus oito vértices (DEER *et al.*, 2000). Contrariamente à tridimita ( $d = 2,244 \text{ g/cm}^3$ ) e à cristobalita ( $d = 2,330 \text{ g/cm}^3$ ), o quartzo tem

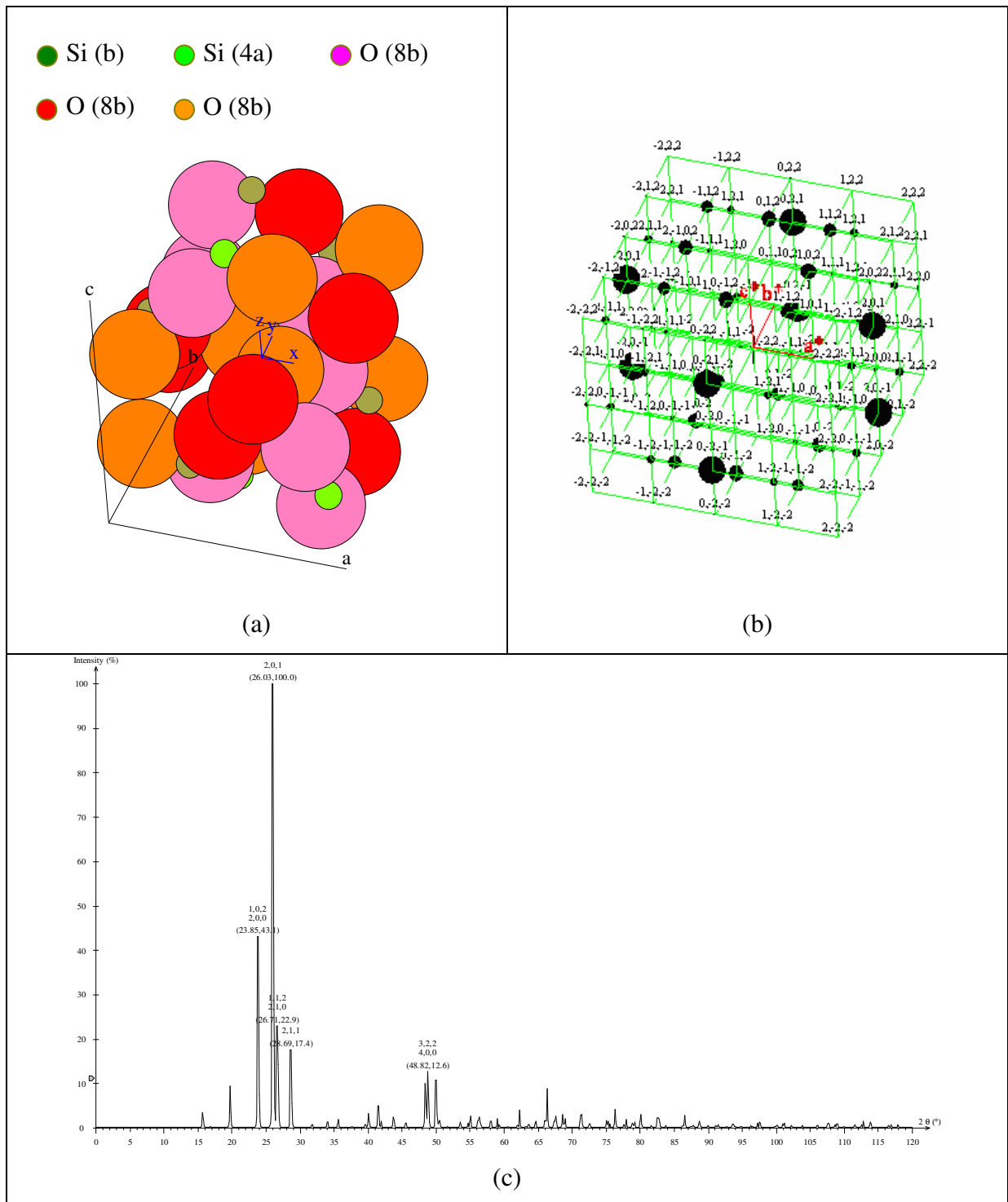
um arranjo muito denso dos tetraedros ( $d = 2,649 \text{ g/cm}^3$ ), e a disposição dos seus íons de oxigênio não está relacionada com o empacotamento denso quer hexagonal quer cúbico.

O esquema tridimensional da célula unitária da tridimita está apresentado na Figura 8.5 (a). A tridimita apresenta o sistema cristalino hexagonal e pode-se visualizar melhor sua estrutura se a considerarmos como sendo formada pela união de folhas paralelas a (0001). A folha é constituída por um a rede aberta de  $\text{SiO}_4$  que compartilham os oxigênios de modo a formarem anéis de seis componentes. As bases triangulares de todos os tetraedros ficam no plano (0001), mas seus vértices apontam alternadamente em direções opostas (DEER *et al.*, 2000). A tridimita, ao contrário do quartzo, tem uma estrutura muito aberta contendo canais através dos quais podem ser retidos íons grandes que constituem impurezas, que influenciam em modificações estruturais consideradas (AMORÓS *et al.*, 1994).

Quando o óxido de silício sofre tratamento térmico na temperatura adequada, algumas das unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  podem se dissociar e migrar através da rede cristalina. No resfriamento, os grupos  $\text{SiO}_4$  dissociados se reordenam ao redor de outros íons ou grupos de tal maneira que se forma a configuração mais estável. Isto é o que acontece quando o quartzo é submetido ao tratamento térmico e se converte lentamente em tridimita e cristobalita. A mudança pode ser acelerada pela adição de outros íons, alguns dos quais catalisam a formação de cristobalita ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ), enquanto que outros (alcalinos) catalisam a formação de tridimita.

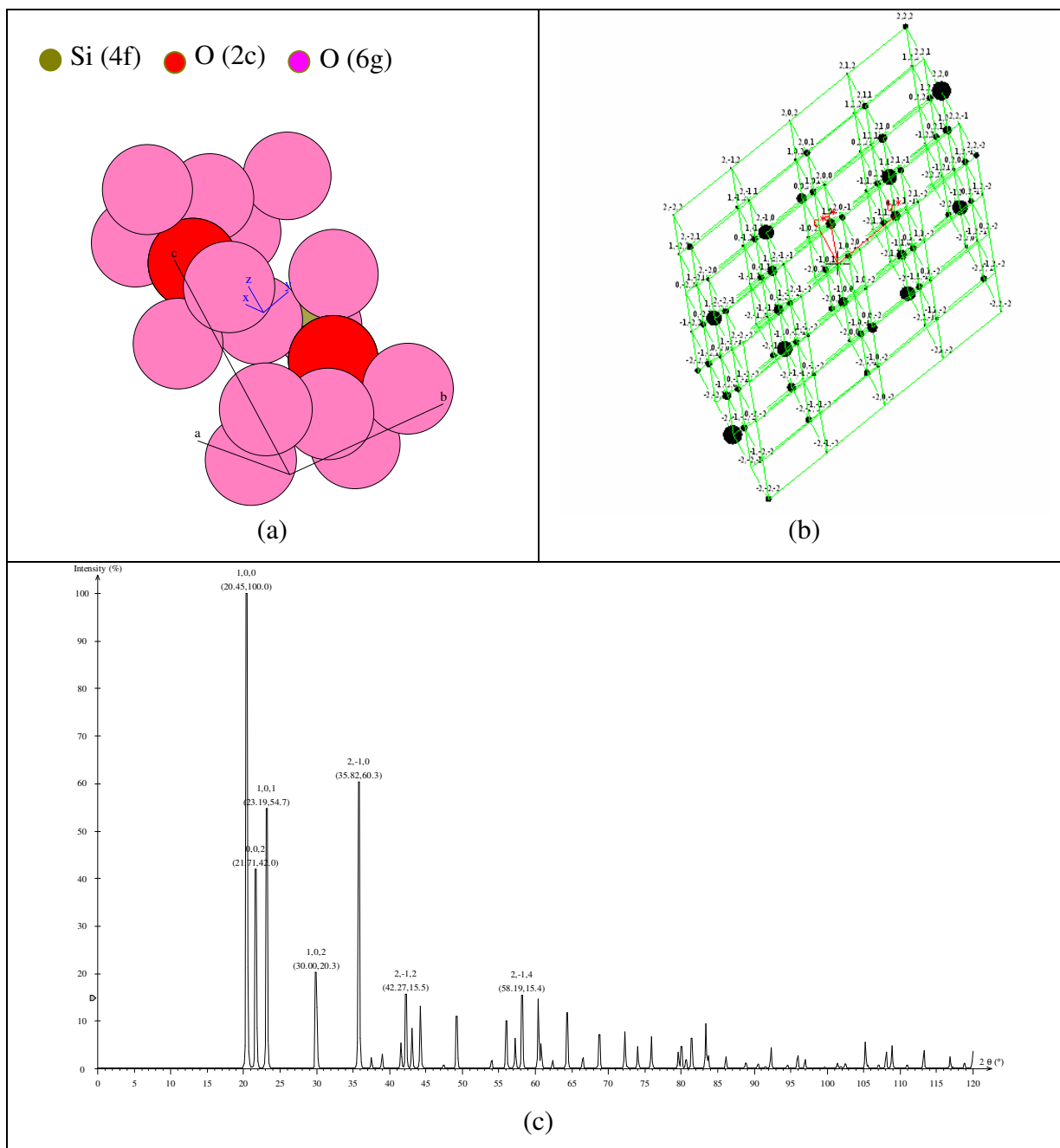


**Figura 8.3** – Fase cristalina quartzo presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.



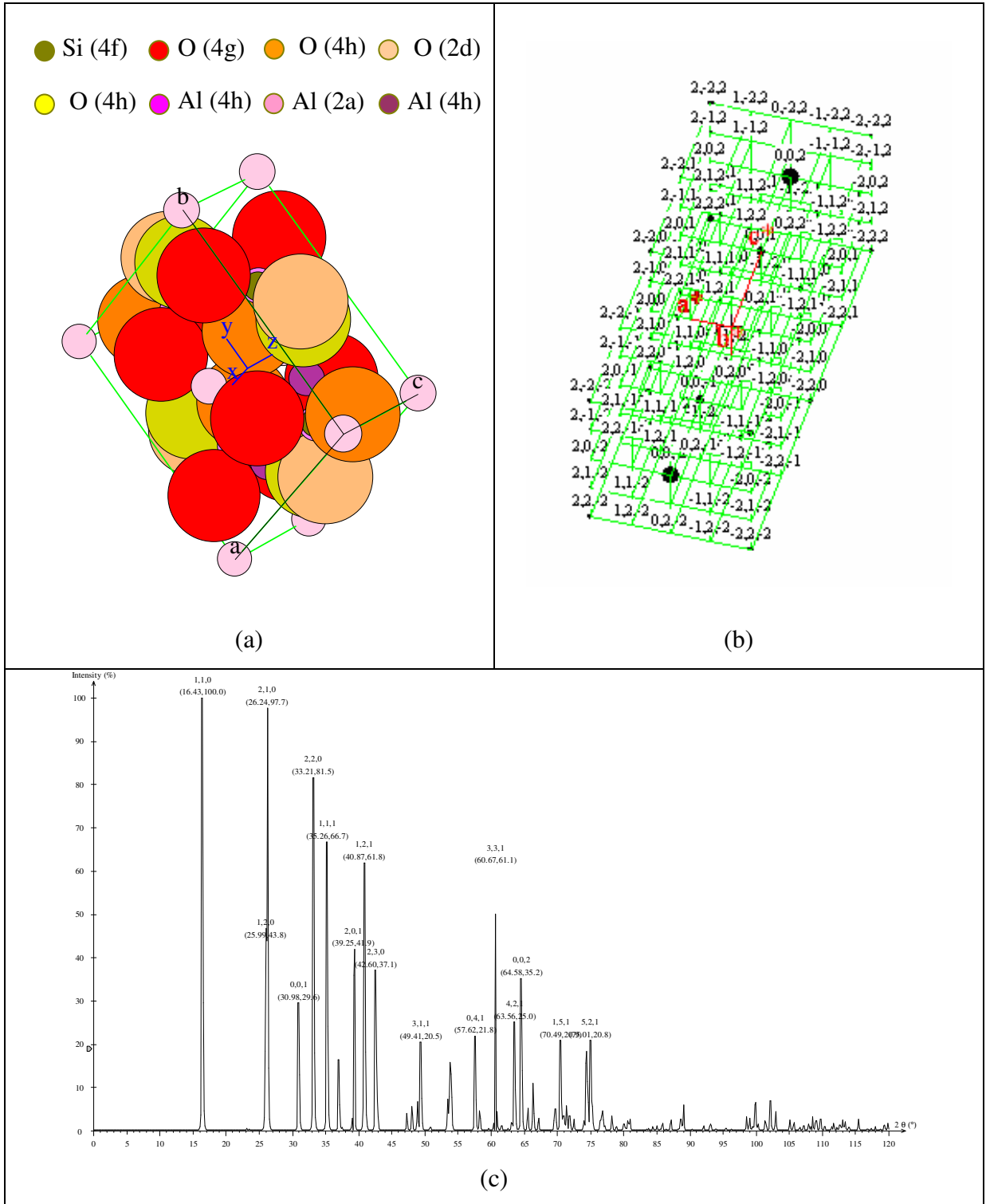
**Figura 8.4** – Fase cristalina polimorfa de SiO<sub>2</sub> presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.



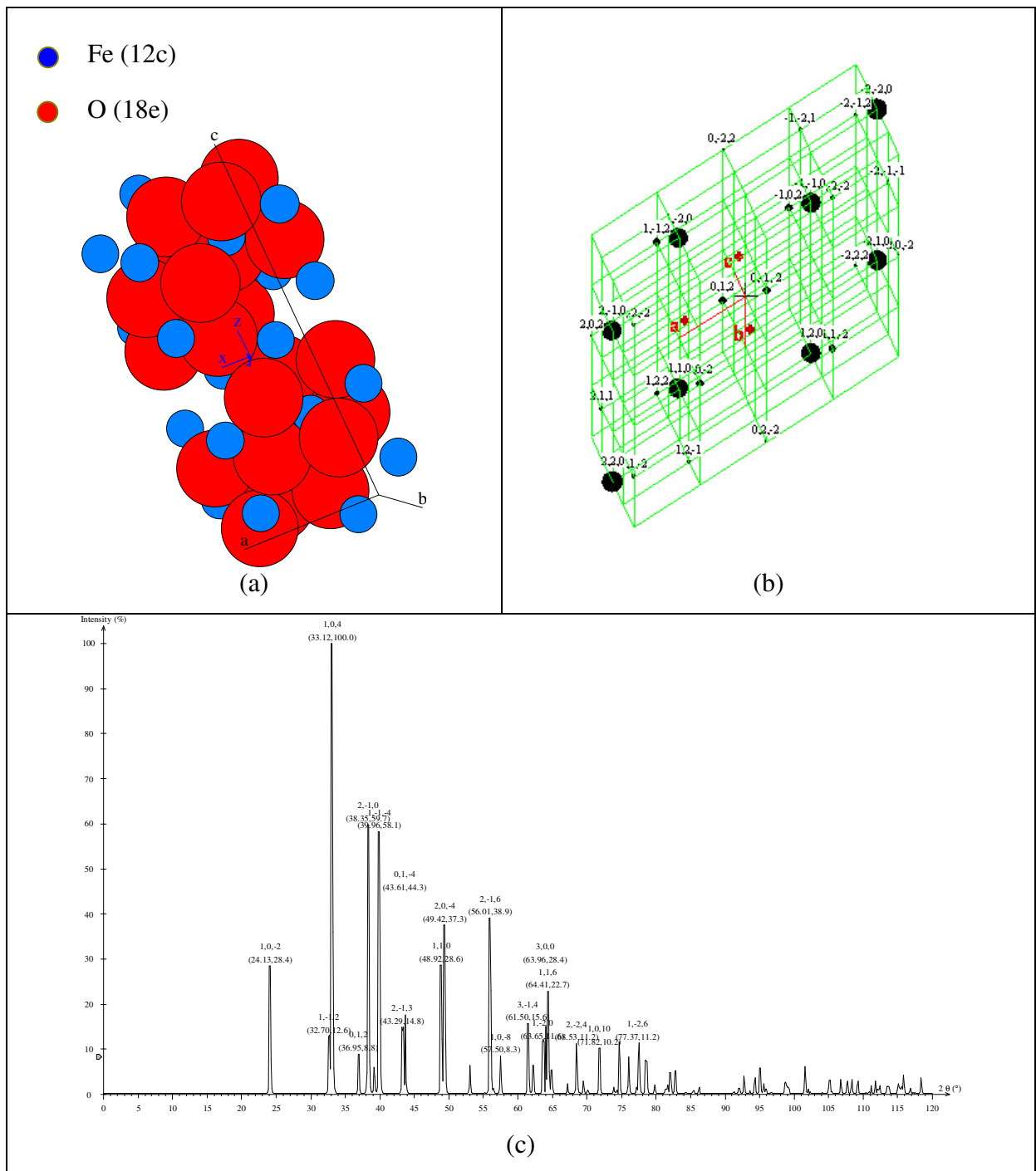


**Figura 8.5** – Fase cristalina tridimita presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.

A Figura 8.6 (a) apresenta o esquema tridimensional da célula unitária da mulita. A mulita tem uma estrutura constituída por cadeias de octaedro de Al paralelas ao eixo  $z$ , ligados transversalmente por tetraedros contendo Si e Al. Esta fase apresenta densidade de  $2,244 \text{ g/cm}^3$  (DEER *et al.*, 2000).



**Figura 8.6** – Fase cristalina mulita presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.



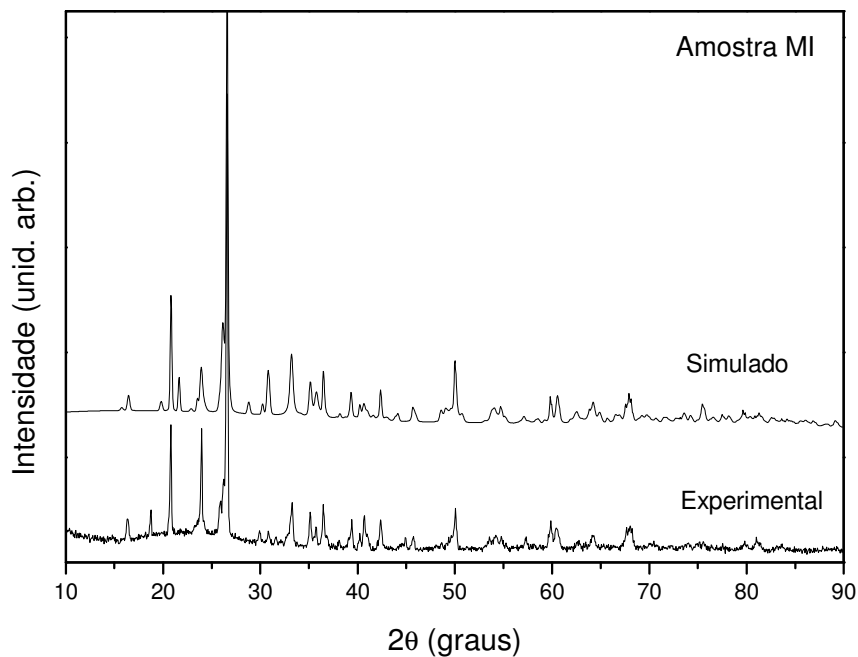
**Figura 8.7** – Fase cristalina hematita presente nos materiais em estudo: (a) esquema tridimensional da célula unitária, (b) rede recíproca e (c) espectro de difração de raios X.

A estrutura da hematita, Figura 8.7 (a) consiste em camadas de íons de oxigênio e camadas de íons de ferro perpendiculares ao eixo ternário. A hematita possui densidade em torno de  $5,25 \text{ g/cm}^3$  (DEER *et al.*, 2000). Os íons estão dispostos num arranjo hexagonal ligeiramente distorcido, enquanto que as sucessivas camadas de cátions contêm igual número de íons todos eles com coordenação seis, diferindo-se assim da estrutura das espinelas, na qual dois terços dos cátions, em camadas alternadas, possuem coordenação quatro.

## **8.1.2 Refinamento das Estruturas Cristalinas Através do Método de Rietveld**

### **8.1.2.1 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material MI**

Os gráficos dos espectros experimental e simulado do material cerâmico padrão (MI) estão representados na Figura 8.8. Observa-se uma boa concordância entre os espectros. Além disso, os “triplets” e “doublets”, respectivamente em  $35,11^\circ$  e  $59,81^\circ$ , ficaram bem definidos pelo modelo. Os valores dos indicativos de convergência  $R_P$  e  $R_{W-P}$  e  $R_{EXP}$  foram iguais a 7,72%, 10,23% e 3,19%, respectivamente. O valor de  $R_{W-P}$  está dentro da faixa de valores típicos obtidos (10-20%) de acordo com a literatura (MCCUSKER *et al.*, 1999). A Tabela 8.6 apresenta os percentuais relativos de cada fase cristalina e os parâmetros de célula após o refinamento.



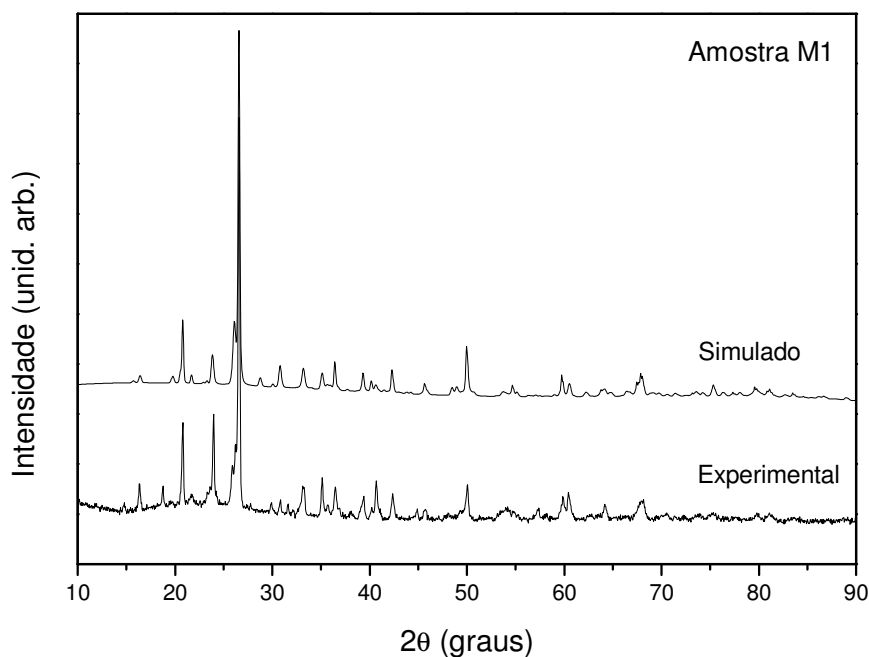
**Figura 8.8** – Difratomogramas do material MI: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.6** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material MI.

Fase Cristalina	Parâmetros de Rede Refinados	Percentual Relativo
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,917, c = 5,423	40,10
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,450, c = 8,564	17,91
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,978, c = 8,177	7,33
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>10,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,529, b = 7,742 c = 2,899	19,27
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,005, c = 13,641	15,39

### 8.1.2.2 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas da Material M1

A Figura 8.9 apresenta a comparação entre o difratograma experimental e simulado da amostra M1 através do método de Rietveld. As posições atômicas e o fator de temperatura isotrópica dos átomos permaneceram constantes após o refinamento. Os picos do espectro simulado, estando sobrepostos ao experimental, comprovam os parâmetros de célula encontrados (Tabela 8.7). A convergência foi verificada através dos índices  $R_P$  e  $R_{W-P}$  iguais a 7,41% e 9,97%, respectivamente, enquanto  $R_{EXP}$  foi de 3,32%. Apesar de  $R_P$  e  $R_{W-P}$  estarem distantes de  $R_{EXP}$  mais que os 20% recomendados, as curvas do espectro experimental e simulado apresentam boa concordância, e o valor de  $R_{W-P}$  está na faixa recomendada para bons resultados ( $2 \leq R_{W-P} \leq 10$ ). A Tabela 8.7 apresenta os percentuais relativos de cada fase encontrados através do refinamento.



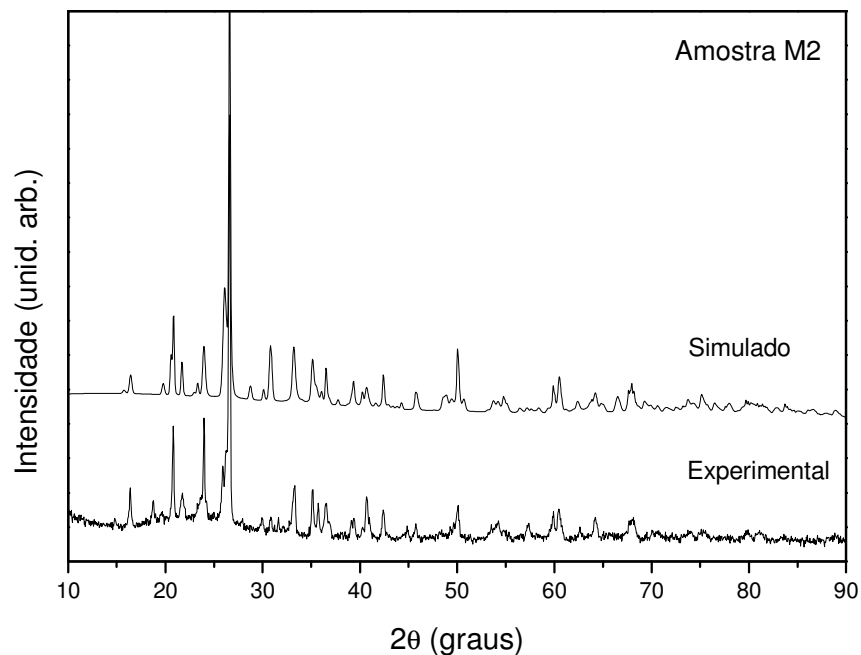
**Figura 8.9** – Difratogramas do material M1: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.7** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M1.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,931, c = 5,422	54,89
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,439, c = 8,628	21,32
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,990, c = 8,186	3,31
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>0,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,504, b = 7,765 c = 2,901	15,91
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,032, c = 13,773	4,58

### 8.1.2.3 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M2

A plotagem dos espectros do material M2 apresentou uma boa aproximação entre o padrão de difração simulado e o padrão observado, com boa definição para as intensidades e posições dos picos, como mostra a Figura 8.10. Os indicativos de qualidade do refinamento são:  $R_p = 7,27\%$ ,  $R_{w-p} = 10,23\%$  e  $R_{EXP} = 9,97\%$ . A Tabela 8.8 apresenta os parâmetros de rede refinados e os percentuais relativos de cada fase cristalina.



**Figura 8.10** – Difractogramas do material M2: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

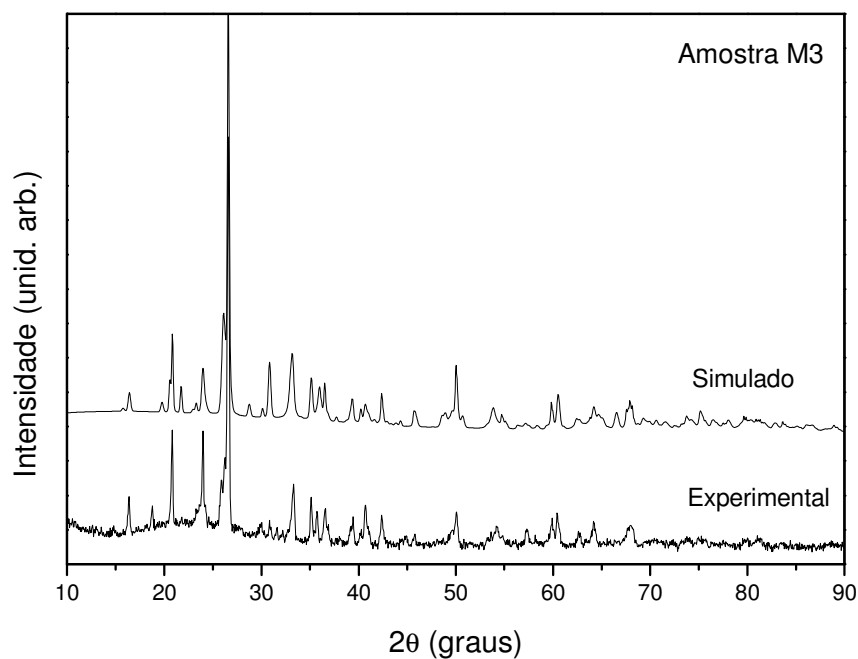
**Tabela 8.8** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M2.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,917, c = 5,423	39,90
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,450 c = 8,524	19,92
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,978, c = 8,177	7,20
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>10,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,529, b = 7,742 c = 2,899	23,25
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,055, c = 13,640	9,73



#### 8.1.2.4 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M3

Observa-se através da Figura 8.11, que a intensidade dos picos foi ajustada adequadamente, apresentando uma diferença maior na região de ângulos mais baixos onde se situam os picos mais intensos. Os materiais que possuem alta cristalinidade, como o  $\text{SiO}_2$  (quartzo), apresentam perfis de difração com picos estreitos e intensidades altas. Os resíduos finais são:  $R_P = 7,20 \%$ ,  $R_{W-P} = 10,15 \%$  e  $R_{EXP} = 3,09 \%$ . A Tabela 8.9 apresenta os parâmetros de rede refinados e os percentuais relativos de cada fase cristalina.



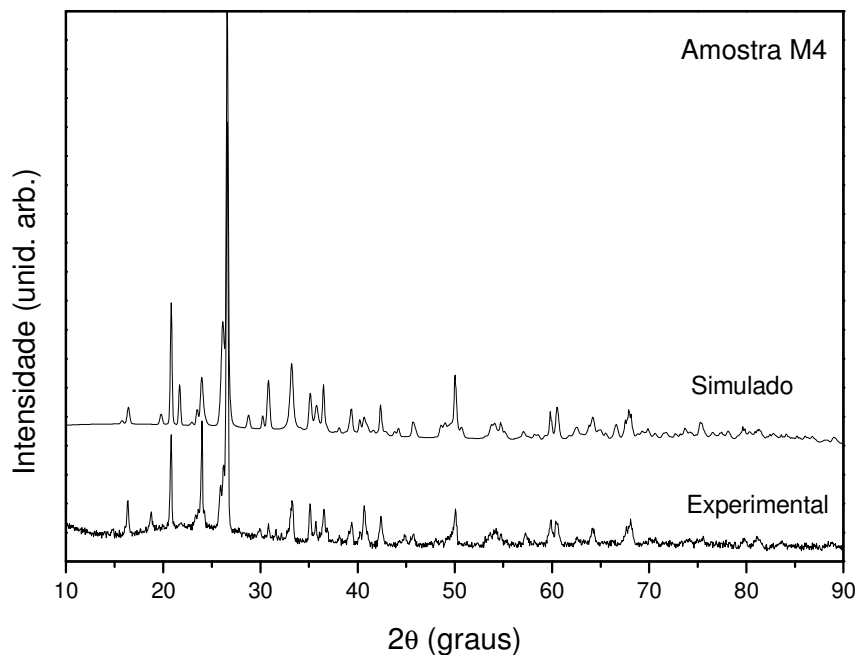
**Figura 8.11** – Difratogramas do material M3: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.9** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M3.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,921, c = 5,423	37,52
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,445 c = 8,569	17,35
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,984, c = 8,173	5,58
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>0,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,501, b = 7,739 c = 2,899	23,00
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 4,994, c = 13,922	16,55

#### 8.1.2.5 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M4

Observa-se que para o material M4, também existe uma diferença maior entre as intensidades dos picos do padrão e experimental e simulado na região de ângulos mais baixos onde se situam os picos mais intensos (Figura 8.12). A qualidade do refinamento foi avaliada através dos índices  $R_p$  e  $R_{w-p}$  iguais a 8,92% e 12,39 %, respectivamente, enquanto  $R_{EXP}$  foi de 3,22%. Apesar da diferença entre  $R_{w-p}$  e  $R_{EXP}$  ser maior que os 20% recomendados, as curvas do espectro experimental e simulado apresentam boa concordância, e o valor de  $R_{w-p}$  está na faixa recomendada na literatura (MCCUSKER *et al.*, 1999). A Tabela 8.10 apresenta os parâmetros de rede refinados e os percentuais relativos de cada fase cristalina.



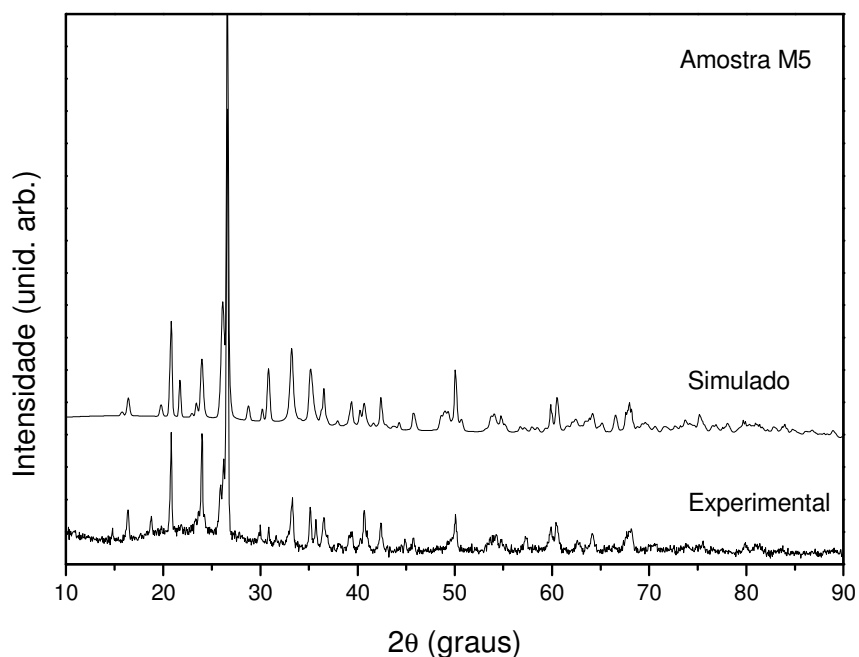
**Figura 8.12** – Difractogramas do material M4: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.10** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M4.

Fase Cristalina	Parâmetros de Rede Refinados	Percentual Relativo
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9231, c = 5,4213	37,76
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4353 c = 8,5808	18,66
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9315, c = 8,1907	8,39
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>0,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5169, b = 7,7482 c = 2,8997	19,95
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,0165, c = 13,7800	15,24

### 8.1.2.6 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M5

A Figura 8.13 apresenta a comparação entre o difratograma experimental e simulado da amostra M5 através do método de Rietveld. Os picos do espectro simulado, estando sobrepostos ao experimental, comprovam os parâmetros de célula encontrados (Tabela 8.11). Os resíduos finais são:  $R_P = 8,38 \%$ ,  $R_{W-P} = 11,90 \%$  e  $R_{EXP} = 3,20 \%$ .



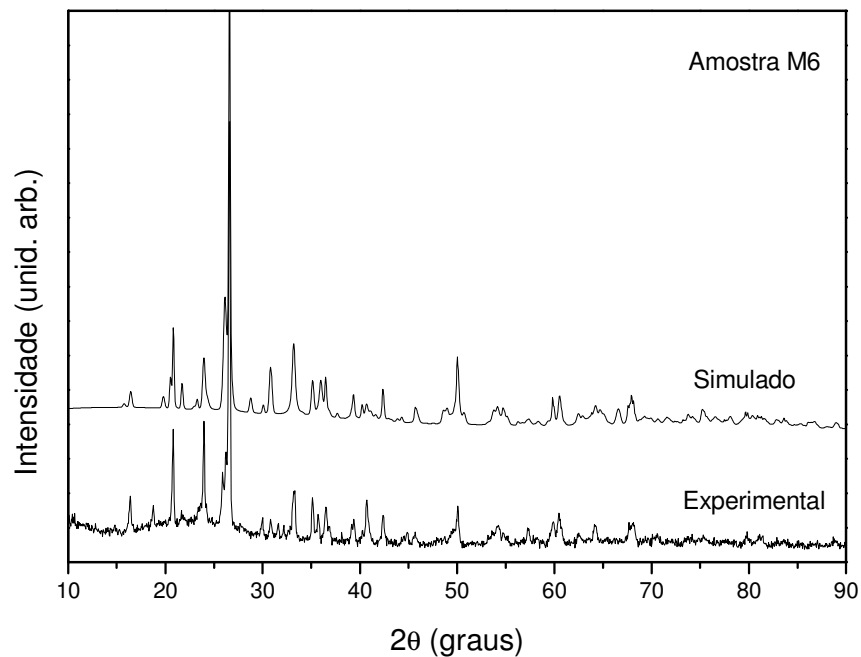
**Figura 8.13** – Difratogramas do material M5: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.11** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M5.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9231, c = 5,4213	36,31
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4353 c = 8,5808	19,32
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9528, c = 8,1780	7,17
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>10,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5283, b = 7,7437 c = 2,8990	20,54
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,0772, c = 13,6594	16,66

### 8.1.2.7 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M6

Observa-se através da Figura 8.14 que o espectro simulado da amostra M6 mostra uma boa aproximação do padrão experimental, apesar do valor de  $R_{W-P}$  (10,57%) estar distante do valor de  $R_{EXP}$  (3,17%). A Tabela 8.12 mostra os parâmetros de rede para cada fase cristalina estruturalmente refinada e seus respectivos percentuais relativos presentes no material.



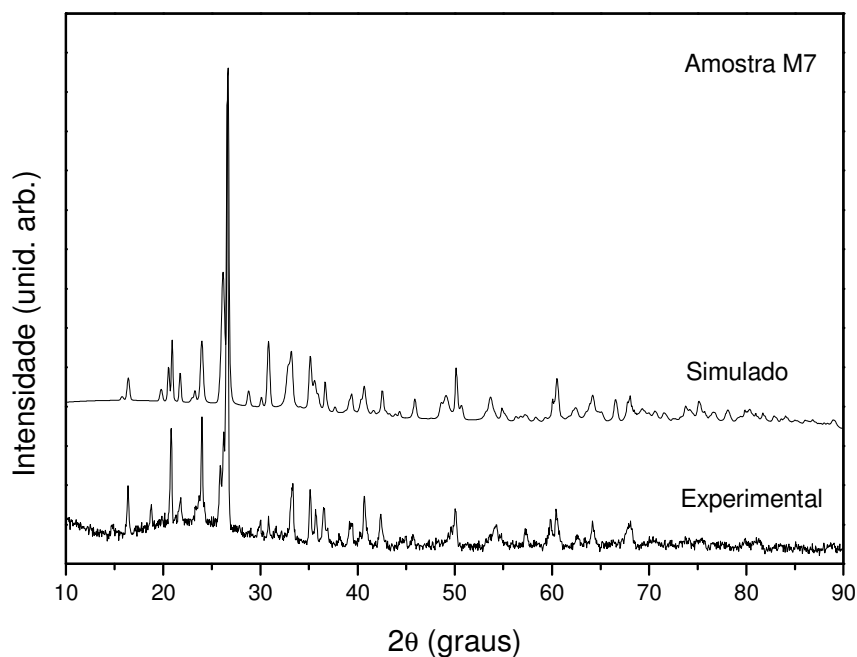
**Figura 8.14** – Difratomogramas do material M6: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.12** - Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M6.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9218, c = 5,4215	37,97
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4402 c = 8,5700	20,18
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9924, c = 8,1733	5,36
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>10,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5212, b = 7,7412 c = 2,8990	18,92
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,0466, c = 13,8252	17,56

### 8.1.2.8 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M7

O refinamento estrutural das fases cristalinas do material M7 foi o que apresentou maior valor de  $R_{W-P}$  (13,0%) comparado com o refinamento estrutural realizado nos demais materiais. Os valores índices de convergência  $R_P$  e  $R_{EXP}$  foram iguais a 8,66%, e 3,18% respectivamente. Um indicativo deste elevado valor de resíduos pode ser observado na Figura 8.15, que mostra que os “triplets” e “dublets” do espectro não ficaram bem definidos pelo modelo. Apesar disso, o valor  $R_{W-P}$  ainda é considerado adequado em relação à avaliação da metodologia. A Tabela 8.13 apresenta os percentuais relativos de cada fase cristalina e os parâmetros de célula após o refinamento.



**Figura 8.15** - Difratogramas do material M7: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

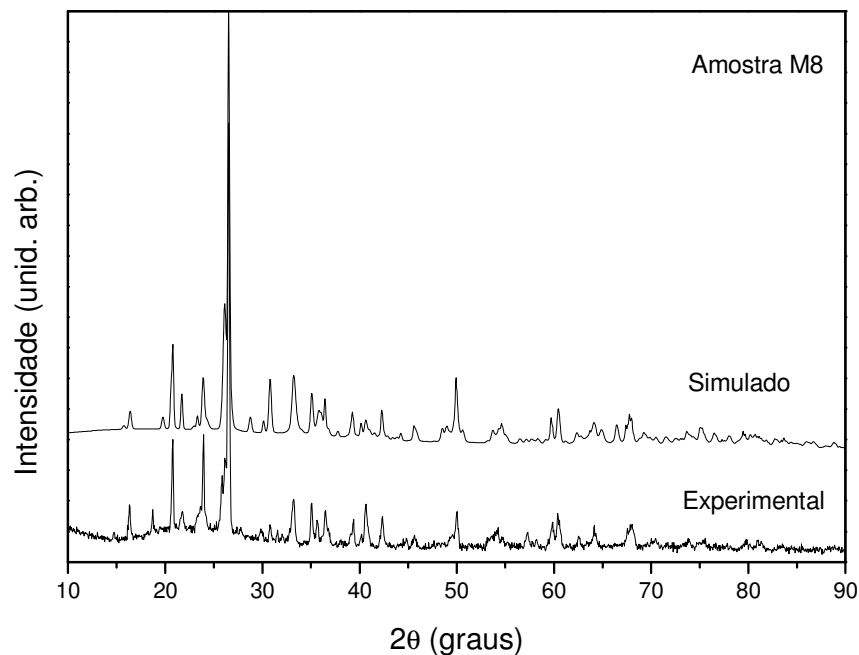
**Tabela 8.13** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M7.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9030, c = 5,4237	29,11
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4322 c = 8,5789	21,11
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9910, c = 8,1700	6,05
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>0,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5359, b = 7,7368 c = 2,8989	26,56
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,0466, c = 13,9504	17,14

#### 8.1.2.9 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M8

Observa-se que a maior dificuldade de ajustar o espectro simulado do material M8 ao espectro experimental, encontra-se na região de baixos ângulos (Figura 8.16). No entanto, considera-se que houve uma boa concordância entre os espectros. A qualidade do refinamento foi avaliada através dos índices  $R_p$  e  $R_{w-p}$  iguais a 8,82% e 12,26%, respectivamente, enquanto  $R_{EXP}$  foi de 3,20%. A Tabela 8.14 apresenta os parâmetros de rede refinados e os percentuais relativos de cada fase cristalina presente no material M8.





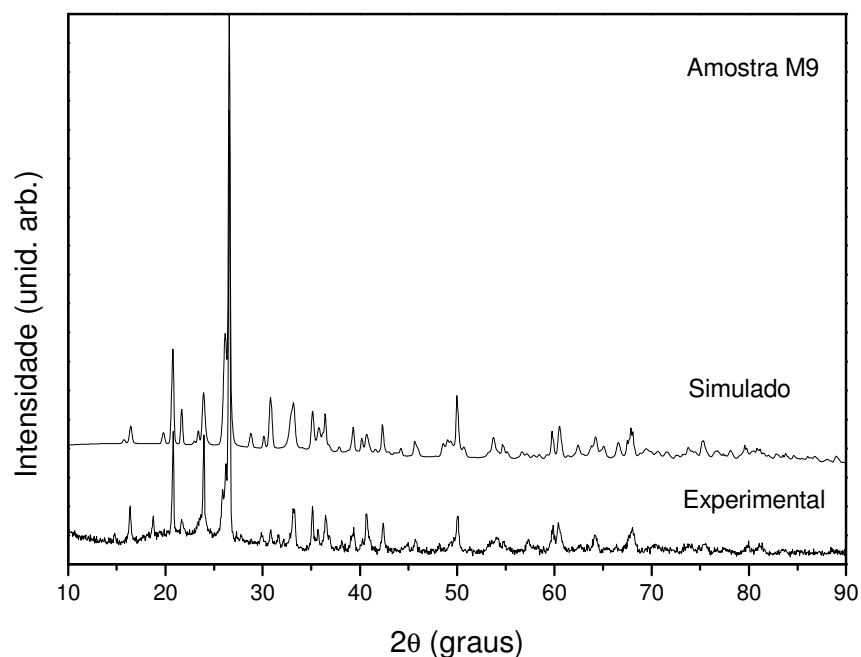
**Figura 8.16** – Difratomogramas do material M8: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.14** - Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M8.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9321, c = 5,4713	36,42
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4380 c = 8,6038	20,58
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9760, c = 8,1843	7,26
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>10,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5423, b = 7,7443 c = 2,9028	21,63
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,0119, c = 13,6909	14,10

### 8.1.2.10 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M9

A Figura 8.17 mostra a comparação entre o difratograma experimental e simulado da amostra M9 através do método de Rietveld. Os picos do espectro simulado, estando sobrepostos ao experimental, comprovam os parâmetros de célula refinados, apresentados na Tabela 8.15. Os resíduos finais são:  $R_P = 9,12 \%$ ,  $R_{W-P} = 12,40 \%$  e  $R_{EXP} = 3,26 \%$ .



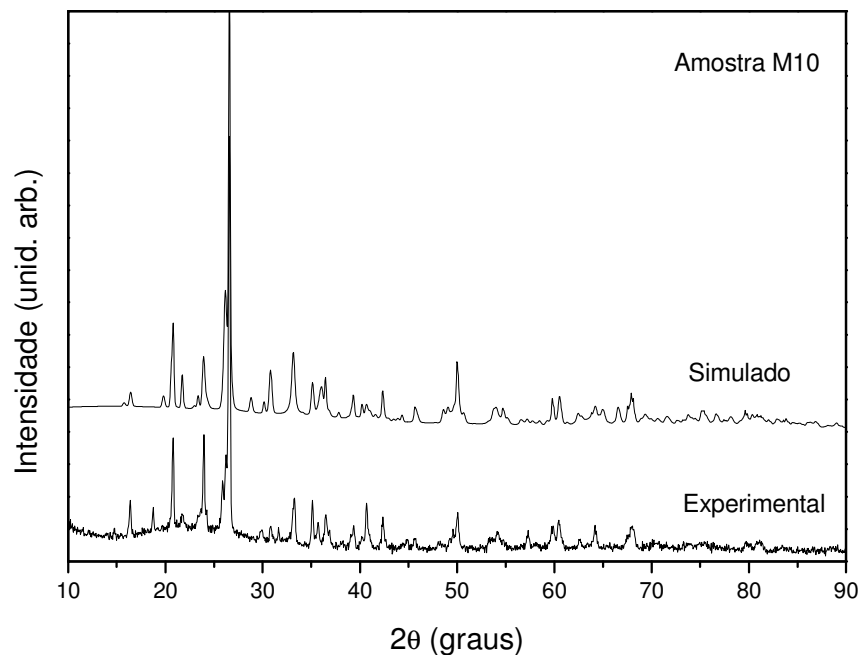
**Figura 8.17** – Difratogramas do material M9: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

**Tabela 8.15** – Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M9.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9278, c = 5,4240	38,21
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4331 c = 8,5902	19,69
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9605, c = 8,1885	7,51
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>0,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5229, b = 7,7400 c = 2,8993	20,90
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 5,0156, c = 13,9589	13,69

#### 8.1.2.11 Refinamento Estrutural das Fases Cristalinas do Material M10

A comparação dos espectros do material M10 apresentou uma boa aproximação entre o padrão de difração simulado e o padrão observado, com boa definição para as intensidades e posições dos picos, como mostra a Figura 8.18. Os valores encontrados dos indicativos de qualidade do refinamento foram:  $R_P = 7,89\%$ ,  $R_{W-P} = 10,90\%$  e  $R_{EXP} = 3,20\%$ . A Tabela 8.16 apresenta os parâmetros de rede refinados e os percentuais relativos de cada fase cristalina.



**Figura 8.18** - Difractogramas do material M10: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

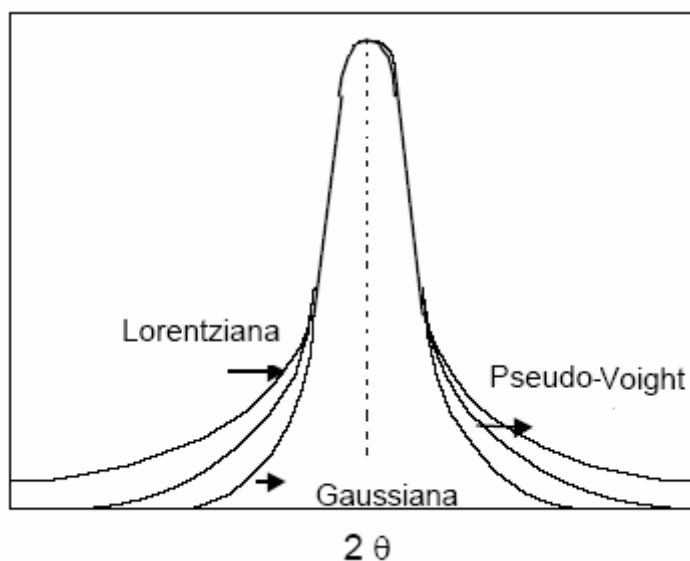
**Tabela 8.16** - Parâmetros de célula refinados e percentuais relativos de fases cristalinas do material M10.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Parâmetros de Rede Refinados</b>	<b>Percentual Relativo</b>
Quartzo ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9249, c = 5,4225	38,55
Polimorfo de SiO <sub>2</sub>	a = b = 7,4574 c = 8,5885	20,83
Tridimita (SiO <sub>2</sub> )	a = b = 4,9692, c = 8,1677	7,21
Mulita (Al <sub>2,35</sub> Si <sub>0,64</sub> O <sub>4,82</sub> )	a = 7,5302, b = 7,7392 c = 2,8996	17,84
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a = b = 4,9923, c = 13,8667	15,57

### 8.1.3 Aspectos Gerais do Refinamento Estrutural Através do Método de Rietveld dos Materiais Cerâmicos Desenvolvidos

O método Rietveld se mostrou uma valiosa ferramenta para análises estruturais e quantitativas de fases. A seguir estão alguns comentários sobre do refinamento das estruturas das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos em estudo:

- a) as condições experimentais para a aquisição dos difratogramas (passo de  $0,02^\circ$  e tempo de passo de 2s) foram adequadas para a obtenção de espectros para aplicação do método de Rietveld. Considerou-se que as amostras não apresentam orientação preferencial;
- b) em relação ao modelo do *background*, o polinômio de 5ª ordem em  $2\theta$  foi o mais adequado para definir este parâmetro para todos os materiais;
- c) a adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. De acordo com a literatura (JONES, 1986) a função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é um produto de convolução das funções Gaussiana e Lorentziana, que resulta nas funções Voigt e Pseudo - Voigt. No caso dos refinamentos realizados utilizou-se a função de perfil Pseudo-Voigt, e esta se mostrou adequada para definir os perfis dos picos de difração. A Figura 8.19 mostra a comparação entre estas funções.



**Figura 8.19** - Comparação entre as funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo Voigt JONES (1986).

- d) o método de Rietveld considera todos os picos e suas intensidades relativas para fazer a simulação, sendo por este motivo muito criterioso para a quantificação de fases. No entanto, por esta razão, o refinamento de fases de sistemas multifásicos é uma etapa que requer um tempo considerável;
- e) para o refinamento estrutural das fases dos onze materiais, as posições atômicas e fatores de temperatura isotrópica dos átomos permaneceram constantes após o refinamento. Os valores dos parâmetros de rede sofreram variações;
- f) os percentuais quantitativos das fases cristalinas foram determinados em termos de percentuais relativos, ou seja, sem considerar a fração da parte amorfa. Isto porque para a determinação quantitativa da fase amorfa seria necessário a introdução de uma substância padrão á amostra a ser quantificada e também da aquisição do espectro amorfo do material a ser analisado. O método de Rietveld consegue sobrepor o espectro amorfo identificando a contribuição do *background* relativa à parte amorfa. No entanto, isto não foi possível no caso dos materiais cerâmicos analisados, pois a própria mistura das matérias-primas a cru, ou seja, antes da sinterização, já fornece um espectro cristalino em função da cristalinidade

das matérias-primas. Por este motivo optou-se por utilizar o método de Rietveld associado ao método Ruland.

## 8.2 Determinação da Cristalinidade Através do Método de Ruland

Vários métodos encontrados na literatura, como por exemplo, Hermans e Weidinger (1950) e Krimm e Tobolsky (1951), abordam as diferentes características entre substâncias cristalinas e amorfas em relação à difração de raios X. Estes métodos usam a relação entre as intensidades dos picos cristalinos e o *background* amorfo ou a intensidade absoluta de um destes para determinar a quantidade relativa de material cristalino e amorfo. Estes métodos implicam que a intensidade dos picos cristalinos e do *background* amorfo pode ser claramente correlacionada com a fração de material cristalino e amorfo. No entanto, uma substância cristalina apresenta um espalhamento difuso coerente e uma perda na intensidade dos picos de difração em função de vibrações térmicas dos átomos, como também de imperfeições na rede cristalina. Um método correto para a determinação da cristalinidade deve levar em conta estes efeitos.

Para um sistema isotrópico sem nenhum tipo de desordem, a fração cristalina ( $x_{cr}$ ) é determinada pela Equação (8.1). Em um sistema isotrópico a distribuição de intensidade pode ser integrada em todas as direções possíveis do espaço recíproco.

$$x_{cr} = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_{cr} ds}{\int_0^{\infty} s^2 I ds} \quad \text{Eq. (8.1)}$$

onde:  $s = (4\pi/\lambda) \sin\theta$  com ângulo de difração  $2\theta$  e um comprimento de onda  $\lambda$ ;

$I_{cr}$  = intensidade de difração coerente da fase cristalina;

$I$  = intensidade de difração coerente total das fases cristalina e amorfa.

Considerando a diminuição da intensidade do pico cristalino por causa dos efeitos de desordem, Ruland (1961) introduziu a Equação (8.2), já mencionada no capítulo 5.0. As intensidades dos picos de difração devem estar em escala absoluta, ou seja, em unidades por átomo. A função desordem  $D(s)$  leva em consideração a perda de intensidade concentrada nos pontos da rede recíproca, em função do desvio dos átomos da posição ideal. Estes desvios devem ser devido a vibrações térmicas ou imperfeições na rede cristalina. A função desordem pode ser determinada pela Equação (8.3), onde  $k$  inclui os efeitos das vibrações térmicas como também as imperfeições de rede em geral. Através de uma série de regiões do espectro de difração de raios X, preferencialmente com limites inferiores comuns  $S_0$ , a Equação (8.2) pode ser resolvida, pela determinação da série de valores de  $K$  no qual o campo  $x_{cr}$  assume valores constantes constante para uma dada D-função.

$$x_{cr} = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_{cr} ds}{\int_0^{\infty} s^2 I ds} \cdot \frac{\int_0^{\infty} s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_0^{\infty} s^2 \bar{f}^2 D ds} \quad \text{Eq. (8.2)}$$

$$D(s) = \exp(-ks^2) \quad \text{Eq. (8.3)}$$

Para que se possa explicar este método, é necessária a introdução dos conceitos de rede recíproca, fator de espalhamento e fator de estrutura. Cada estrutura cristalina possui duas redes: a rede cristalina e a rede recíproca. Os vetores da rede cristalina possuem dimensão de [comprimento]; os vetores da rede recíproca possuem a dimensão de [comprimento]<sup>-1</sup>. A rede cristalina é uma rede no espaço real; a rede recíproca é uma rede no espaço de Fourier associado.

Qualquer conjunto arbitrário de vetores primitivos **a**, **b**, **c** de uma dada rede cristalina conduz ao mesmo conjunto de pontos na rede recíproca. Qualquer vetor **G** desta forma é denominado vetor da rede recíproca, Equação (8.4).

$$\mathbf{G} = h \mathbf{A} + k \mathbf{B} + l \mathbf{C}, \quad (h, k, l = \text{Inteiros}) \quad \text{Eq. (8.4)}$$



Quando o vetor espalhamento  $\Delta_k$  (medida da variação do vetor de onda durante o espalhamento) for igual a um vetor da rede recíproca  $G$ , a amplitude de espalhamento é dada pela Equação (8.5), a qual, para um cristal com  $N$  células, pode ser escrita como a Equação (8.6):

$$a = \int dV n(r) \cdot \exp(-i\Delta_k \cdot r) \quad \text{Eq. (8.5)}$$

$$a_G = N \int_{\text{cél}} dV n(r) \cdot \exp(-iG \cdot r) = N \vartheta_G \quad \text{Eq. (8.6)}$$

onde:  $k$  = vetor de onda do feixe incidente;

$k'$  = vetor da onda do feixe emergente ( $k' = k + \Delta_k$ );

$\vartheta_G$  = Fator de estrutura;

$r$  = distância que separa os fatores de fases relativos aos feixes espalhados por elementos de volume.

Seguindo o raciocínio descrito em Kittel (1978), o fator de estrutura da base ( $\vartheta_G$ ) pode ser descrita como função do fator de forma atômico  $f_i$ , Equação (8.7):

$$a_G = \sum_i f_i \exp(-iG \cdot r_j) \quad \text{Eq. (8.7)}$$

onde:  $r_j$  = Vetor do centro do átomo  $j$

Na expressão do fator de estrutura (Equação 8.7), ocorre a quantidade  $f_i$ , a qual é uma medida do poder de espalhamento do átomo  $j$  na célula unitária. O valor de  $f$  envolve o

número e a distribuição dos elétrons atômicos, e envolve também o comprimento de onda e o ângulo de espalhamento da radiação. Estes fatores aparecem devido aos efeitos de interferência que surgem por causa da extensão finita dos átomos.

A radiação espalhada de um átomo simples leva em consideração os efeitos de interferência no interior dos átomos. De acordo com a definição de  $f_i$  tem-se:

$$f_i = \int dV n_j(r) \exp(-iG \cdot r) \quad \text{Eq. (8.8)}$$

onde a integração é estendida sobre a concentração de elétrons associada a um único átomo. Supondo que  $r$  faça um ângulo  $\alpha$  com  $G$ , então  $G \cdot r = Gr \cos \alpha$ . Se a distribuição de elétrons for esfericamente simétrica em relação à origem, o fator de forma é dado pela Equação (8.9):

$$f_i = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\text{sen} Gr}{Gr} \quad \text{Eq. (8.9)}$$

Se a mesma densidade total de elétrons estivesse concentrada em  $r = 0$ , somente  $Gr = 0$  deveria contribuir para o integrando. Neste limite,  $(\text{sen} Gr)/Gr = 1$  tem-se a Equação (8.10):

$$f_i = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 = Z \text{ (Número Atômico)} \quad \text{Eq. (8.10)}$$

Os valores de fatores de forma atômicos  $f_i$  podem ser encontrados na literatura (International tables for x-ray crystallography, 1997).

O termo  $\bar{f}^2$  presente na Equação (8.2), que representa o método de Ruland, está relacionado com fator de forma atômico  $f_i$  de cada elemento  $i$  presente na fórmula, com  $n_i$  átomos, de acordo com a Equação (8.11):

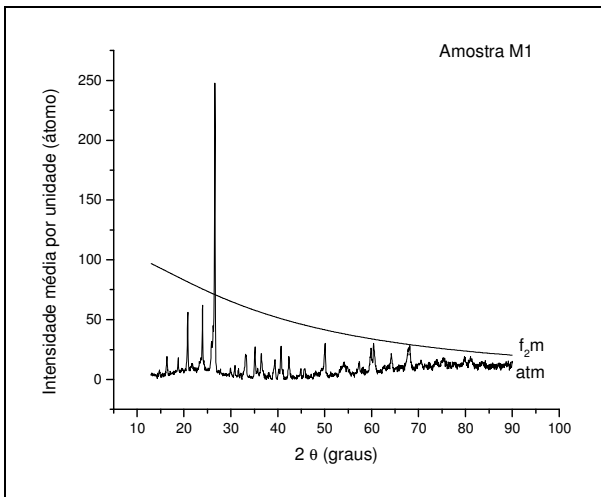
$$\bar{f}^2 = \sum_i n_i f_i^2(s) / \sum_i n_i \quad \text{Eq. (8.11)}$$

Para que se possa relacionar o espectro de difração de raios X dos materiais cerâmicos com os respectivos valores de  $\bar{f}^2$  é necessário que o espectro também esteja com a escala de intensidade atômica, ou seja, por átomo. Este espectro é chamado de espectro na escala atm.

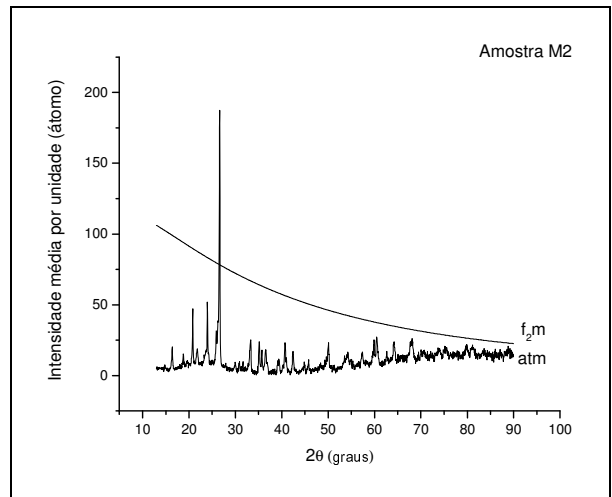
No caso dos materiais em estudo, o sistema é multifásico, no qual estão presentes cinco diferentes fases cristalinas. Os valores de  $\bar{f}^2$  são então considerados para o sistema num todo, através da relação com uma célula unitária média. Seguindo este raciocínio, a função  $\bar{f}^2_{\text{geral}}$  é dada pelo somatório de cada percentual de fase cristalina distinta multiplicada pelo fator  $\bar{f}^2$  atômico ( $\bar{f}^2_i$ ), Equação (8.12). Os percentuais de fases cristalinas utilizados ( $C_i$ ) são os percentuais obtidos anteriormente através do método de Rietveld.

$$\bar{f}^2_{\text{geral}} = \sum C_i \cdot \bar{f}^2_i \quad \text{Eq. (8.12)}$$

O perfil da função  $\bar{f}^2_{\text{geral}}$  em relação os espectros de raios X na escala atômica dos materiais cerâmicos estão apresentados nas Figuras 8.20, 8.21, 8.22, 8.23 e 8.24. Observou-se para todas as amostras uma boa concordância na comparação das intensidades de raios X obtidos por reflexão de Bragg com os dados teóricos dos cálculos de  $\bar{f}^2_{\text{geral}}$ , usando o fator de forma atômico  $f_i$ .

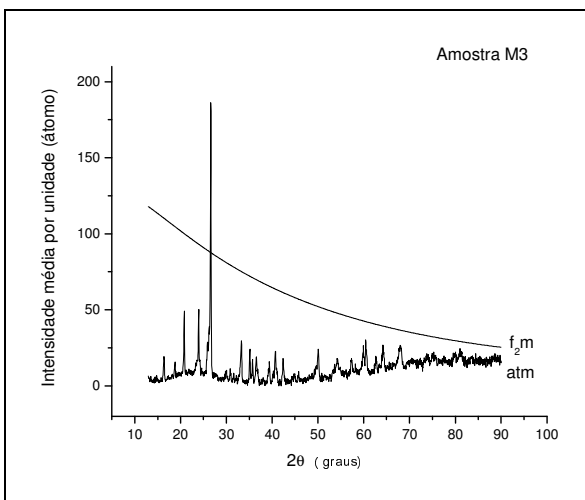


(a)

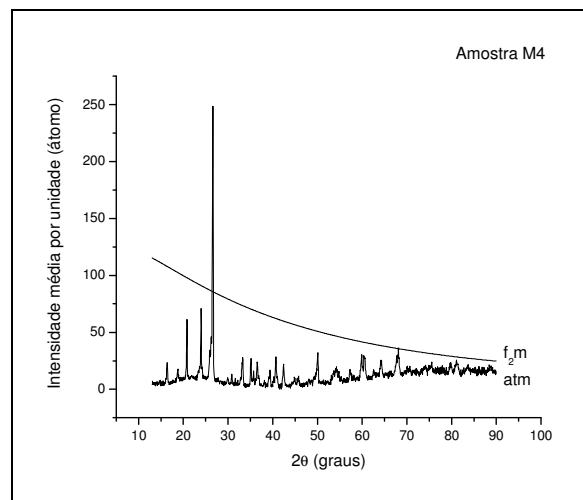


(b)

**Figura 8.20** – Função  $\bar{f}^2_{geral}$  e espectro em escala atômica para as amostras (a) M1 e (b) M2.

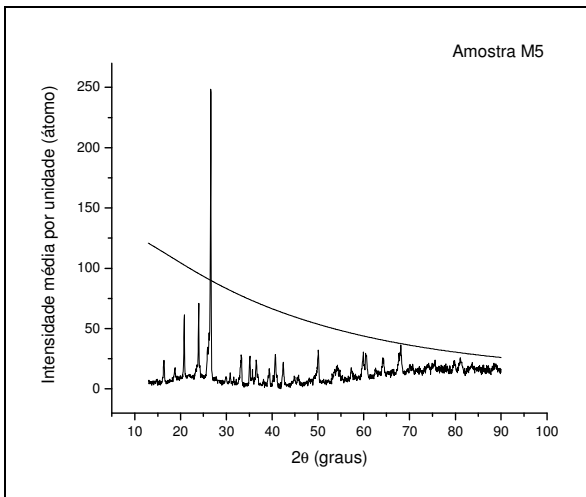


(a)

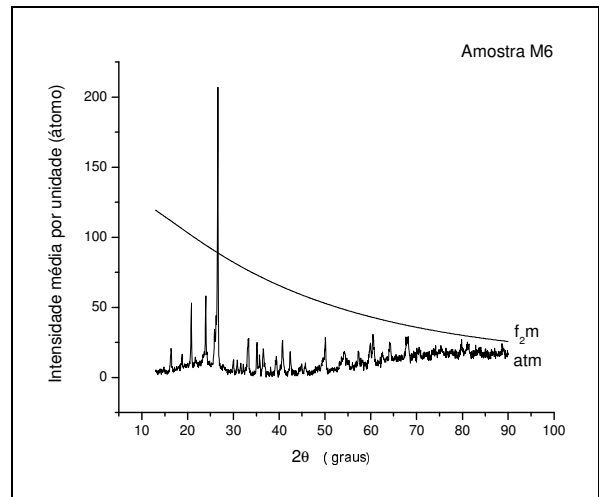


(b)

**Figura 8.21** – Função  $\bar{f}^2_{geral}$  e espectro em escala atômica para as amostras (a) M3 e (b) M4.

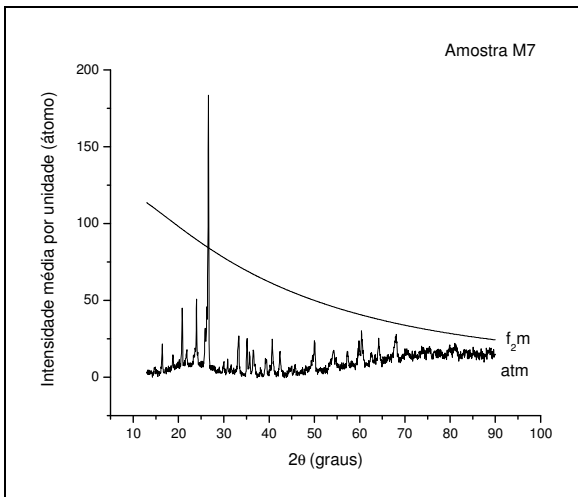


(a)

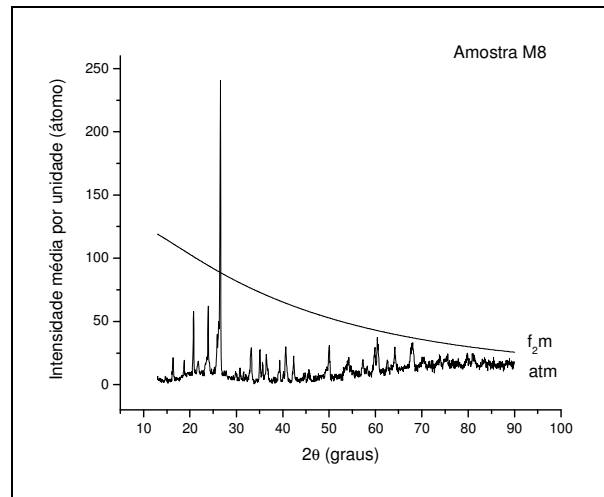


(b)

**Figura 8.22** – Função  $\bar{f}^2_{geral}$  e espectro em escala atômica para as amostras (a) M5 e (b) M6.

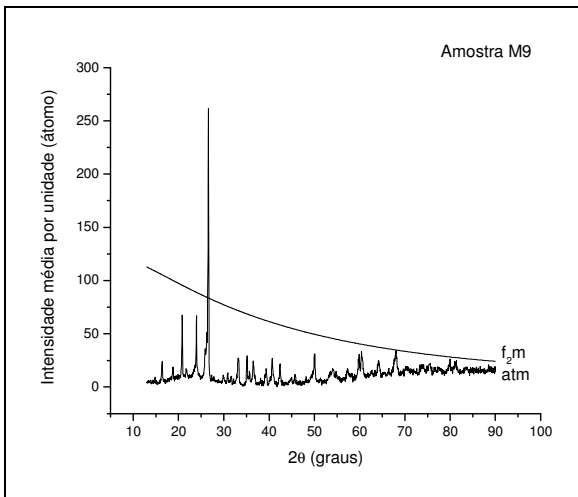


(a)

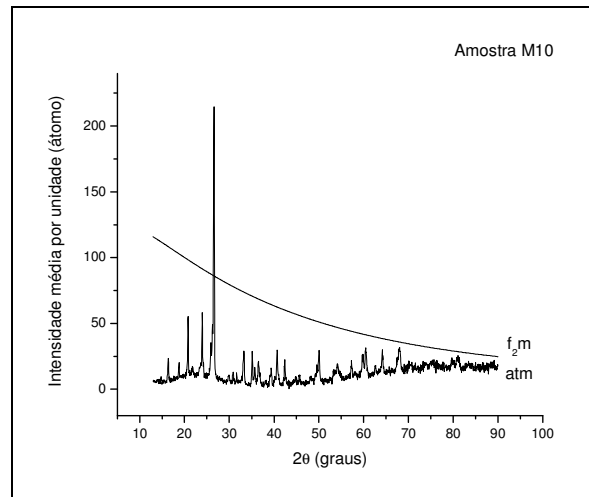


(b)

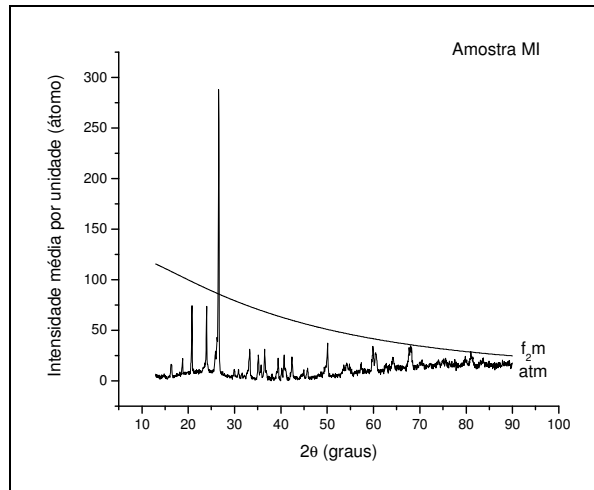
**Figura 8.23** – Função  $\bar{f}^2_{geral}$  e espectro em escala atômica para as amostras (a) M7 e (b) M8.



(a)



(b)



(c)

**Figura 8.24** – Função  $\bar{f}^2_{geral}$  e espectro em escala atômica para as amostras (a) M9, (b) M10 e (c) MI.

Os resultados da aplicação da Equação (8.2), para determinação da cristalinidade dos materiais em estudo, com D expresso como  $D(s) = \exp(-ks^2)$  são mostrados nas Tabelas 8.17 a 8.28. Para todas as amostras o valor de K encontrado, no qual o campo  $x_{cr}$  assume valores constantes para uma dada D-função, foi igual a 2. Observa-se para todos os casos que os valores de cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) para K=0 são diferentes dos valores utilizando K=2, evidenciando que é necessário levar em consideração os efeitos das vibrações térmicas e do fenômeno de desordem na determinação da cristalinidade.

**Tabela 8.17** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de k e intervalos de integração para a amostra M1.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M1	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,619	0,703
12,98 - 44,02	0,690	0,896
12,98 - 59,17	0,649	0,987
12,98 - 71,07	0,550	0,952
12,90 - 89,97	0,412	0,867

**Tabela 8.18** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de k e intervalos de integração para a amostra M2.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M2	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,599	0,681
12,98 - 44,02	0,657	0,854
12,98 - 59,17	0,573	0,872
12,98 - 71,07	0,448	0,777
12,90 - 89,97	0,336	0,708

**Tabela 8.19** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de  $k$  e intervalo de integração para a amostra M3.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M3	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,629	0,752
12,98 - 44,02	0,759	0,867
12,98 - 59,17	0,625	0,776
12,98 - 71,07	0,487	0,649
12,90 - 89,97	0,329	0,695

**Tabela 8.20** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de  $k$  e intervalos de integração para a amostra M4.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M4	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,624	0,708
12,98 - 44,02	0,651	0,847
12,98 - 59,17	0,577	0,879
12,98 - 71,07	0,438	0,761
12,90 - 89,97	0,339	0,714

**Tabela 8.21** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de  $k$  e intervalos de integração para a amostra M5.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M5	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,557	0,632
12,98 - 44,02	0,611	0,795
12,98 - 59,17	0,502	0,765
12,98 - 71,07	0,405	0,703
12,90 - 89,97	0,303	0,640



**Tabela 8.22** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de k e intervalos de integração para a amostra M6.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M6	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,617	0,701
12,98 - 44,02	0,691	0,899
12,98 - 59,17	0,597	0,911
12,98 - 71,07	0,458	0,795
12,90 - 89,97	0,307	0,646

**Tabela 8.23** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de k e intervalos de integração para a amostra M7.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M7	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,656	0,746
12,98 - 44,02	0,738	0,960
12,98 - 59,17	0,627	0,956
12,98 - 71,07	0,482	0,837
12,90 - 89,97	0,345	0,728

**Tabela 8.24** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de k e intervalo de integração para a amostra M8.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M8	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,648	0,736
12,98 - 44,02	0,720	0,937
12,98 - 59,17	0,630	0,961
12,98 - 71,07	0,517	0,897
12,90 - 89,97	0,396	0,834

**Tabela 8.25** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de  $k$  e intervalo de integração para a amostra M9.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M9	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,653	0,742
12,98 - 44,02	0,679	0,883
12,98 - 59,17	0,597	0,909
12,98 - 71,07	0,499	0,867
12,90 - 89,97	0,356	0,751

**Tabela 8.26** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de  $k$  e intervalo de integração para a amostra M10.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M10	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,598	0,679
12,98 - 44,02	0,607	0,789
12,98 - 59,17	0,574	0,874
12,98 - 71,07	0,445	0,773
12,90 - 89,97	0,335	0,707

**Tabela 8.27** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de  $k$  e intervalo de integração para a amostra M10.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra M7	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,598	0,679
12,98 - 44,02	0,607	0,789
12,98 - 59,17	0,574	0,874
12,98 - 71,07	0,445	0,773
12,90 - 89,97	0,335	0,707

**Tabela 8.28** - Cristalinidade (fração em peso  $x_{cr}$ ) como função de k e intervalo de integração para a amostra MI.

Intervalo ( $2\theta$ )	Amostra MI	
	K = 0	K = 2
12,98 - 28,48	0,656	0,745
12,98 - 44,02	0,781	1,016
12,98 - 59,17	0,657	1,002
12,98 - 71,07	0,517	0,897
12,90 - 89,97	0,371	0,782

A Tabela 8.29 apresenta os valores quantitativos das frações cristalinas e amorfas dos materiais em estudo. A amostra industrial apresentou a maior fração de fase cristalina ( $x_{cr}=88,87\%$ ) e a amostra M5 possui a maior fração de fase amorfa ( $x_{am}=29,29\%$ ) entre os materiais analisados.

**Tabela 8.29** - Percentuais das frações cristalinas e amorfas dos materiais cerâmicos obtidos com o método de Ruland.

Amostra	Valor de K	Percentual da	Percentual da
		Fração Cristalina ( $X_{cr}$ )	Fração Amorfa ( $X_{am}$ )
M1	2	88,10	11,90
M2	2	77,84	22,16
M3	2	74,28	25,72
M4	2	78,18	21,82
M5	2	70,71	29,29
M6	2	79,07	20,93
M7	2	84,54	15,46
M8	2	87,29	12,71
M9	2	83,05	16,95
M10	2	76,47	23,53
MI	2	88,87	11,13

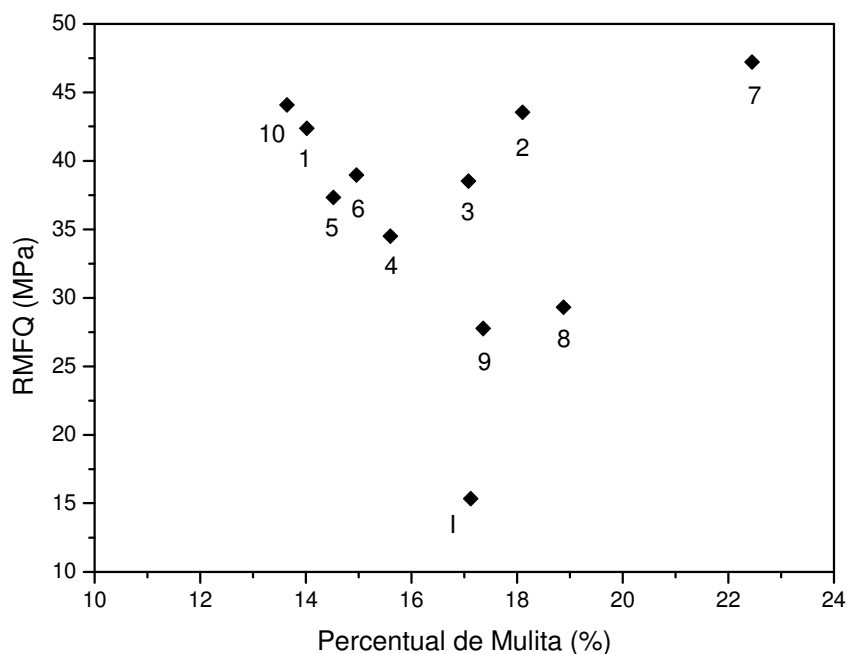
Os percentuais reais das fases cristalinas determinados por meio dos percentuais relativos obtidos pelo método de Rietveld e da cristalinidade determinada pelo método de Ruland estão apresentados na Tabela 8.30. A amostra M1 apresentou o maior percentual da fase quartzo (67,13%). O material M1 também apresentou o menor percentual da fase hematita (4,03%), em virtude do percentual de  $Fe_2O_3$  presente em sua formulação proveniente das matérias-primas de partida. A amostra M7 possui os maiores percentuais das fases mulita (22,45%) e hematita (14,49%). A amostra M4 apresentou a maior quantidade de fase tridimita (6,56%).

**Tabela 8.30** - Percentuais das fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos considerando a cristalinidade determinada com o método de Ruland.

Amostra	Percentuais de Fases Cristalinas				
	$\alpha$ -Quartzo	Polimorfo de $SiO_2$	Tridimita	Mulita	Hematita
M1	48,36	18,78	2,92	14,01	4,03
M2	31,06	15,50	5,60	18,09	7,57
M3	27,87	12,89	4,14	17,08	12,29
M4	29,52	14,59	6,56	15,60	11,91
M5	25,67	13,66	5,07	14,52	11,78
M6	30,02	15,95	4,24	14,96	13,88
M7	24,61	17,84	5,11	22,45	14,49
M8	31,79	17,96	6,34	18,88	12,31
M9	31,73	16,35	6,24	17,36	11,37
M10	29,48	15,93	5,51	13,64	11,90
MI	35,64	15,91	6,51	17,12	13,68

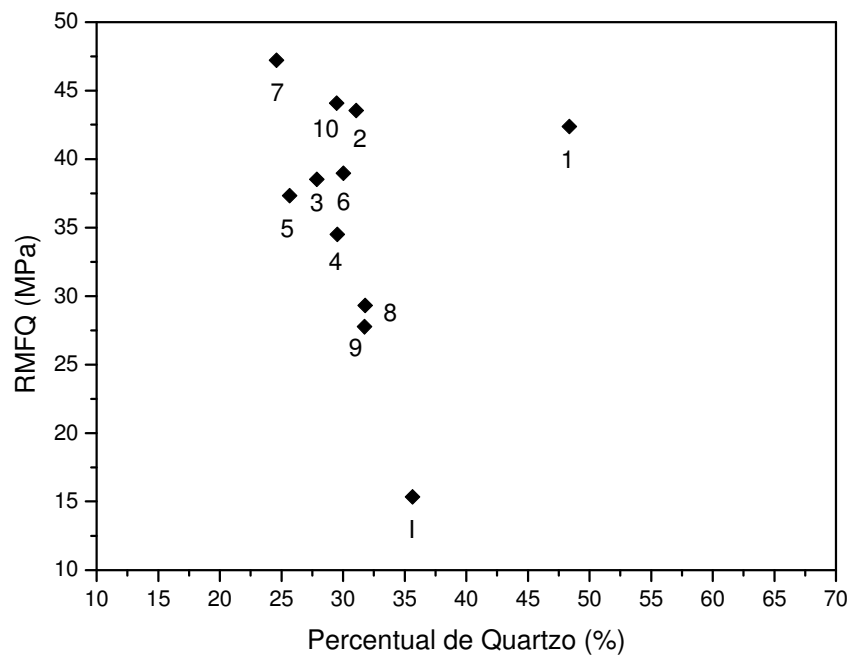
As características das fases cristalinas e amorfas são consideradas como importantes fatores que exercem influência nas propriedades mecânicas de materiais cerâmicos. Quartzo e mulita foram identificados como componentes cristalinos majoritários em todas as onze

amostras. O aumento do percentual de mulita presente exerce influência no aumento dos valores de resistência mecânica a flexão dos materiais cerâmicos (CARTY e SENAPATI, 1998). A amostra M7, com maior percentual de fase mulita, apresentou os melhores valores de propriedades físicas após a sinterização (DAQ, ABSQ e RMFQ) em comparação com os demais materiais analisados. No entanto, a influência do percentual de mulita no aumento da RMFQ para algumas amostras não é evidente (Figura 8.25). Por exemplo, nas amostras M8 e M9 os valores dos percentuais presentes de fase mulita não correspondem à relação de influência da fase mulita no aumento dos valores de RMFQ. Os cristais de mulita, por sua dureza, reforçam a matriz vítrea em que se encontram, aumentando ligeiramente a tenacidade e com isto a resistência mecânica da peça. Por outro lado, nestas amostras, o aumento do teor de mulita supõe o aumento do número de poros. A grande presença de poros próximos entre si faz com que, possivelmente durante a solicitação mecânica, estes possam sofrer um fenômeno que de lugar rapidamente a defeitos de grande tamanho, que reduzem a resistência mecânica, ainda que o aumento do teor de cristais de mulita continue aumentando a tenacidade do material (LAM *et al.*, 1995).



**Figura 8.25** - Relação entre a resistência mecânica a flexão e o percentual de fase mulita dos materiais cerâmicos sinterizados.

De acordo com a literatura (KUMAR *et al.*, 2001) o aumento do conteúdo de quartzo residual resulta em um aumento na RMFQ em função da presença de mais partículas dispersas na fase vítrea. No entanto, uma relação clara entre o percentual de quartzo residual e a resistência mecânica à flexão não é observada, Figura 8.26. A diminuição da RMFQ é evidente em algumas amostras, como por exemplo, no material MI, em função do desenvolvimento de uma microestrutura desfavorável para as propriedades mecânicas.



**Figura 8.26** - Relação entre a resistência mecânica à flexão e o percentual de quartzo residual dos materiais cerâmicos sinterizados.

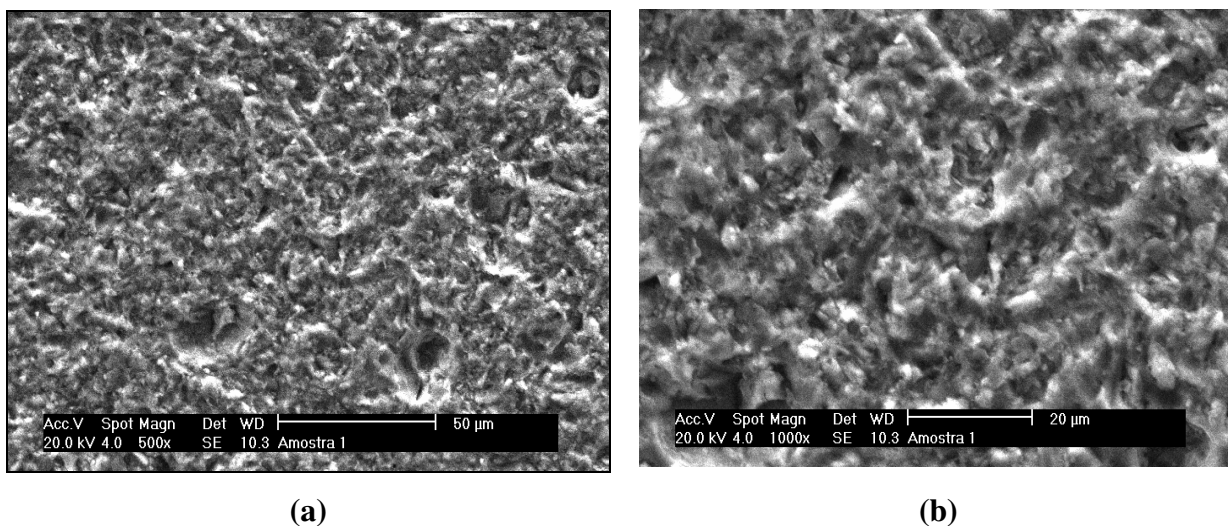
### **8.3 Caracterização Microestrutural dos Materiais Cerâmicos**

Em função do número de amostras, utilizou-se um critério de seleção para escolher os resultados de caracterização microestrutural que serão apresentados. O critério de seleção envolveu os seguintes requisitos:

- a) material com os maiores percentuais das fases mulita e hematita, e que apresentou os melhores valores das propriedades físicas após a sinterização: M7;
- b) material com maior percentual de fase quartzo: M1;
- c) material que apresentou os piores valores das propriedades físicas após a sinterização: M9;
- d) material que possui o maior percentual de cinzas pesadas na formulação: M2;
- e) material industrial: MI

#### **8.3.1 Caracterização Microestrutural Através de Microscopia Eletrônica de Varredura**

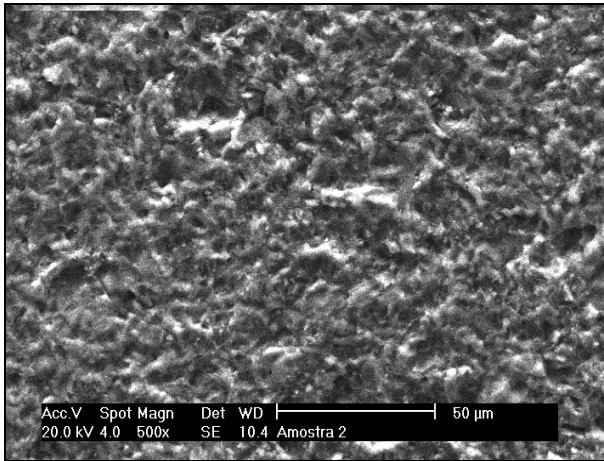
A Figura 8.27 apresenta a lâmina petrográfica do material M1 sinterizado, observada por microscopia eletrônica de varredura. A microestrutura apresenta poucos poros isolados, devido a se tratar da amostra com a maior densidade relativa (0,98) dentre as amostras selecionadas para a caracterização microestrutural. A densidade relativa do corpo de prova foi calculada a partir da densidade aparente ( $2,74 \text{ g/cm}^3$ ) e da densidade teórica ( $2,80 \text{ g/cm}^3$ ).



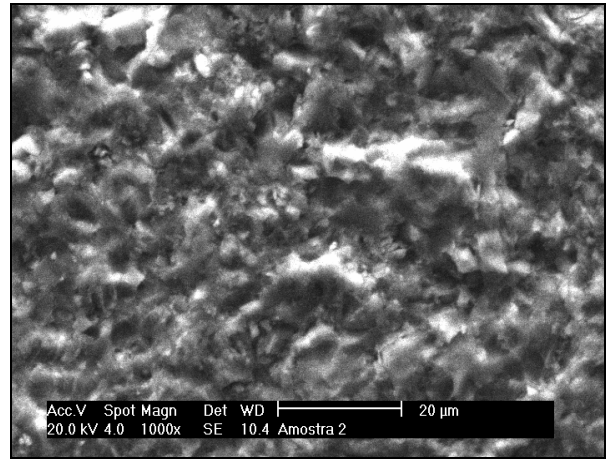
**Figura 8.27** - Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M1 sinterizado a 1150 °C.

A Figura 8.28 apresenta as micrografias do material M2. O material M2 é o material que apresenta maior percentual de cinza pesada em sua composição (32,0%). Observa-se uma microestrutura homogênea, com poros distribuídos ao longo de todo o volume da peça, não apresentando concentrações em regiões localizadas ou regiões isentas de poros. De acordo com a distribuição de tamanho de partícula apresentada anteriormente e a análise da microestrutura da amostra, conclui-se que o elevado valor de cinza pesada na composição não ocasionou influência negativa em relação a esta propriedade.





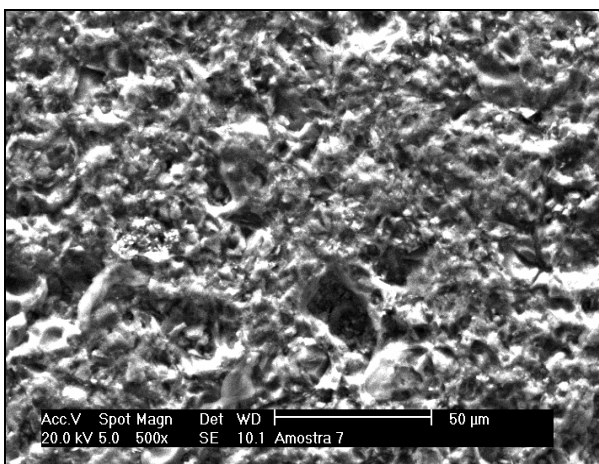
(a)



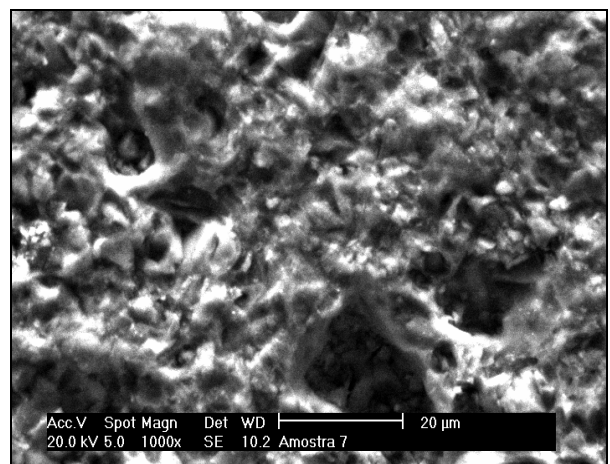
(b)

**Figura 8.28** - Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M2 sinterizado a 1150 °C.

A Figura 8.29 apresenta a microestrutura do material M7. Observa-se nessas imagens que o aumento do teor de mulita pode ser relacionado com o aumento, na peça, de regiões com poros irregulares de maior tamanho.



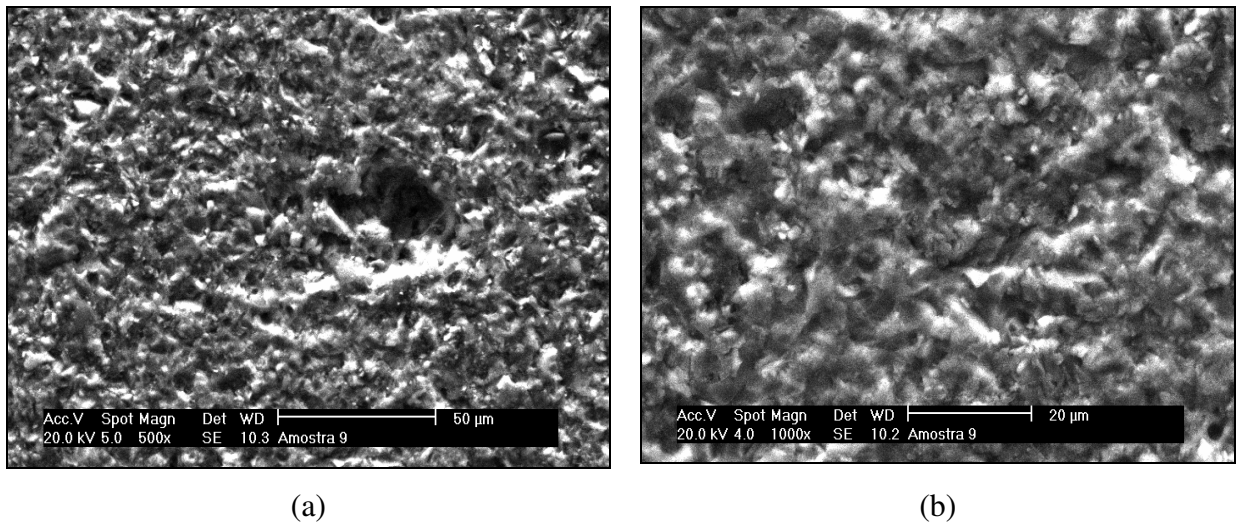
(a)



(b)

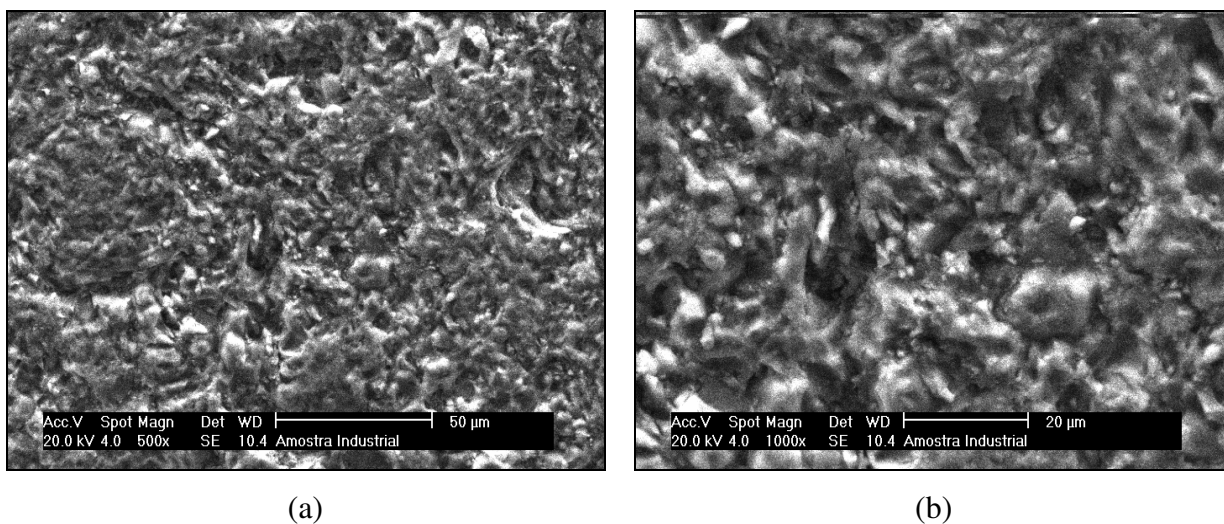
**Figura 8.29** - Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M7 sinterizado a 1150 °C.

A Figura 8.30 mostra as características microestruturais do material M9. Apesar desse material apresentar um percentual de fase mulita relativamente elevado (17,36%), em relação aos demais materiais, este apresentou o menor valor de resistência mecânica a flexão. Isto pode ser explicado através da análise da microestrutura da peça, onde se observa o aumento do número de poros. A porosidade total deste material, calculada através da densidade aparente ( $D_{ap} = 2,53 \text{ g/cm}^3$ ) e a densidade teórica ( $D_t = 2,77 \text{ g/cm}^3$ ), é de 8,63%. Este valor é elevado, em comparação com os valores de porosidade total das demais amostras. A presença de poros próximos entre si faz com que haja redução dos valores de resistência mecânica.



**Figura 8.30** - Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material M9 sinterizado a 1150 °C.

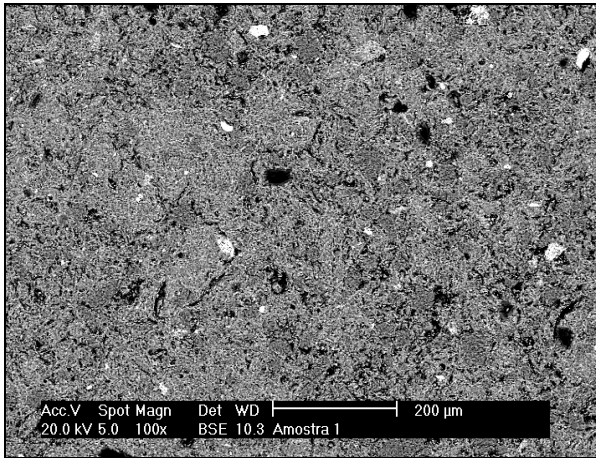
A Figura 8.31 apresenta as micrografias do material industrial. Observa-se uma microestrutura pouco densa, com elevado número de poros, sendo responsável pelo baixo valor das propriedades mecânicas do material. O material industrial apresentou o maior percentual de porosidade total dos materiais analisados: densidade aparente igual a  $2,47 \text{ g/cm}^3$  e densidade teórica igual a  $2,74 \text{ g/cm}^3$ , conseqüentemente, possui porosidade total de 9,80%.



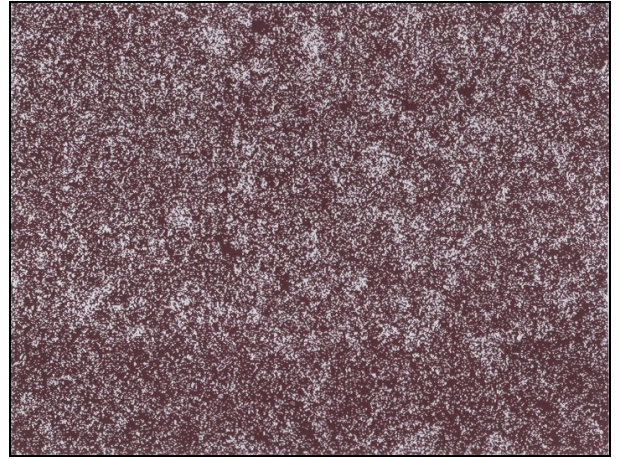
**Figura 8.31** - Imagens obtidas em MEV, em dois aumentos, do material MI sinterizado a 1150 °C.

### 8.3.2 Mapeamento da Distribuição dos Elementos Químicos nos Materiais Cerâmicos

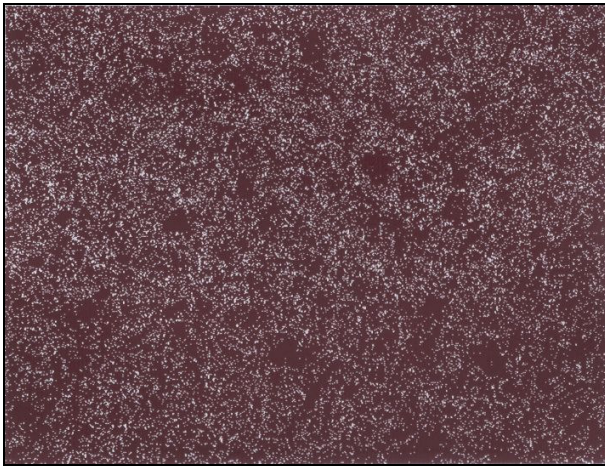
As Figuras 8.32 (b), (c) e (d) apresentam os resultados referentes ao mapeamento dos elementos silício, alumínio e ferro do material M1. Observa-se que o silício é o elemento predominante na amostra, seguido pelo alumínio e o ferro. O silício encontra-se uniformemente distribuído em todo o volume do material. O material não apresentou concentrações de nenhum dos elementos analisados em regiões localizadas.



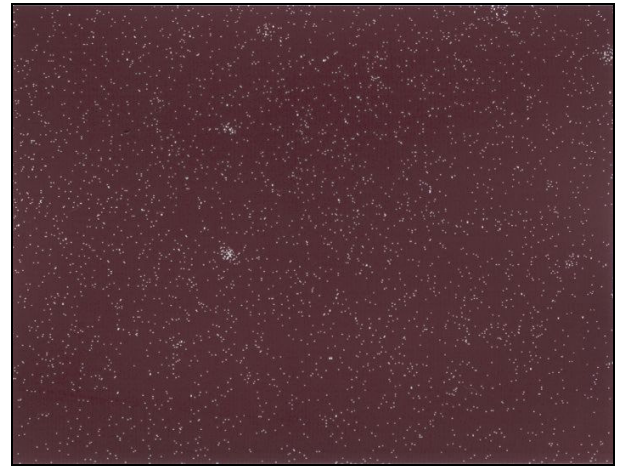
(a)



(b)



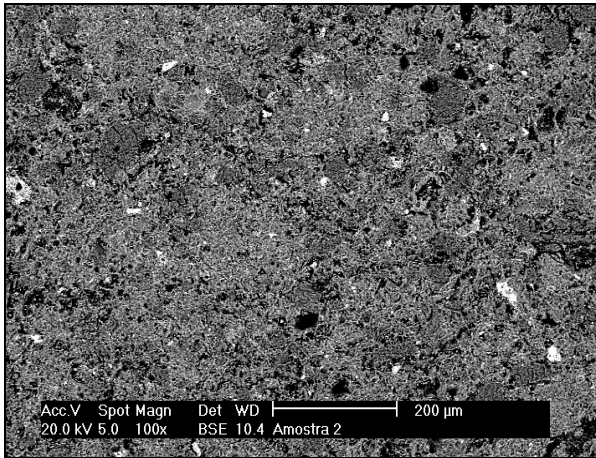
(c)



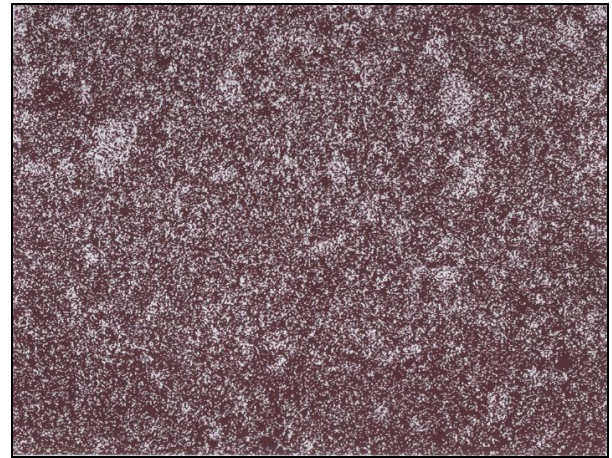
(d)

**Figura 8.32** - Mapeamento de elementos do material M1 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.

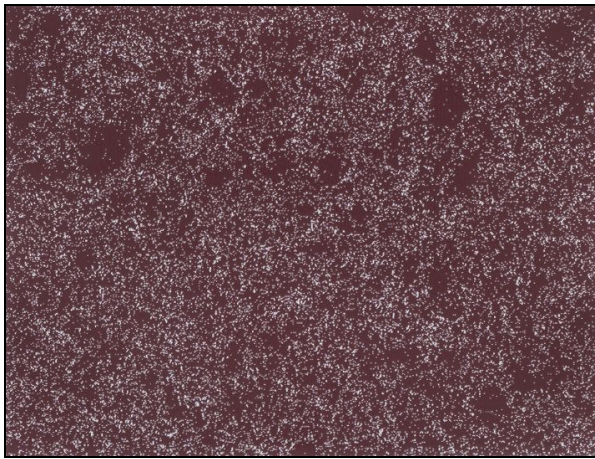
As Figuras 8.33 (b), (c) e (d) apresentam as análises referentes ao mapeamento de elementos do material M2. O elemento silício está distribuído em todo o volume do material, mas observam-se regiões localizadas com maiores concentrações deste elemento.



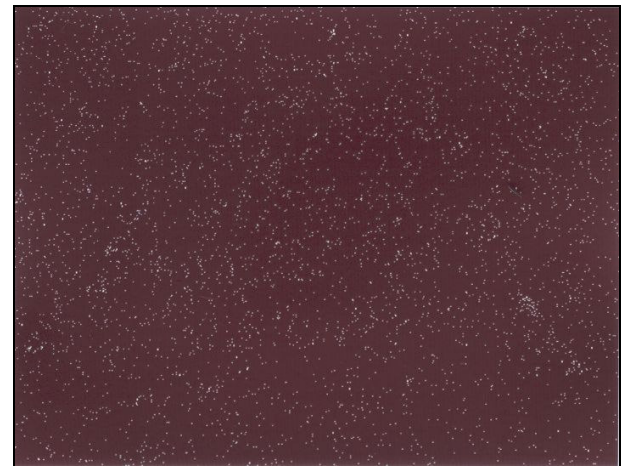
(a)



(b)



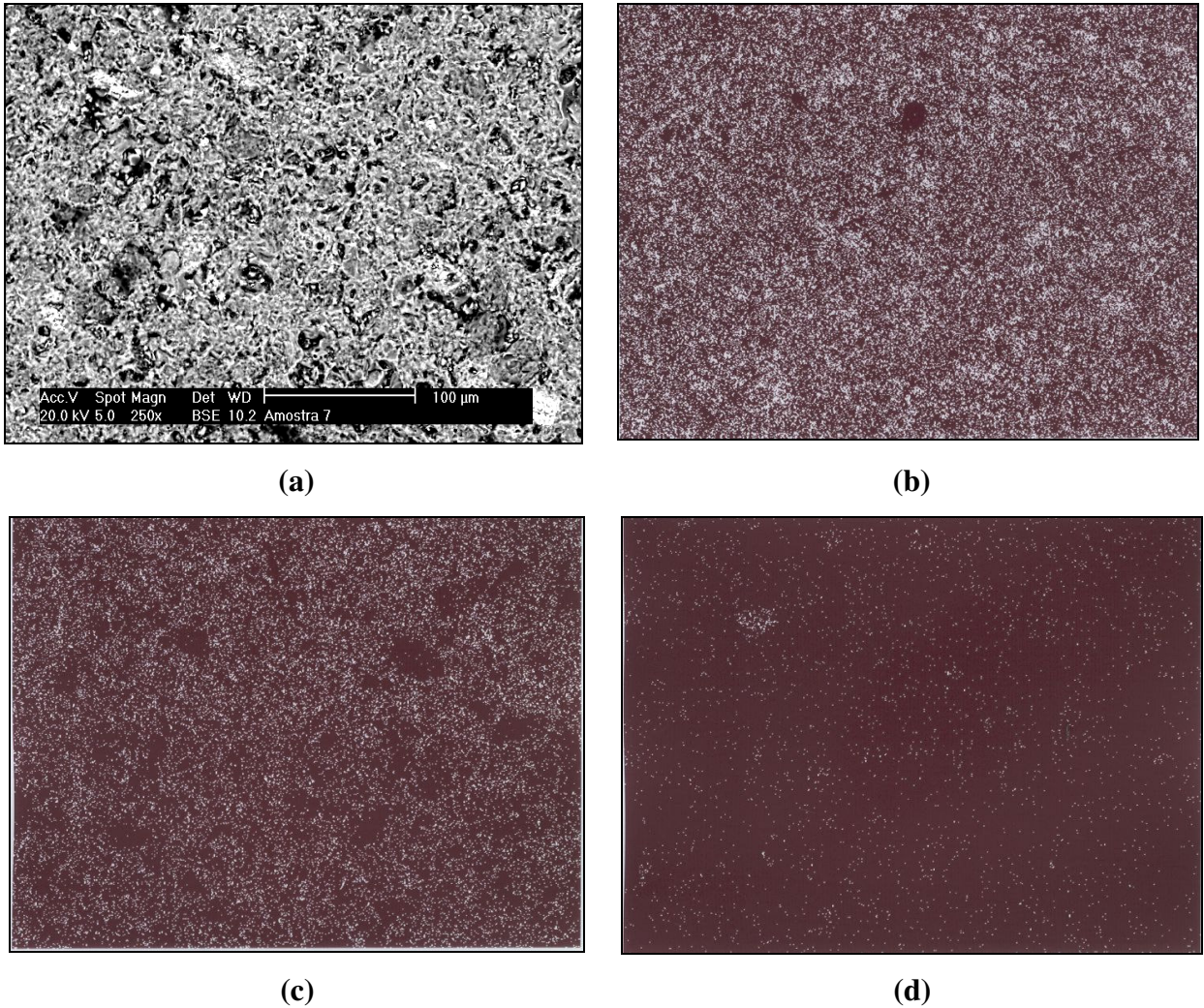
(c)



(d)

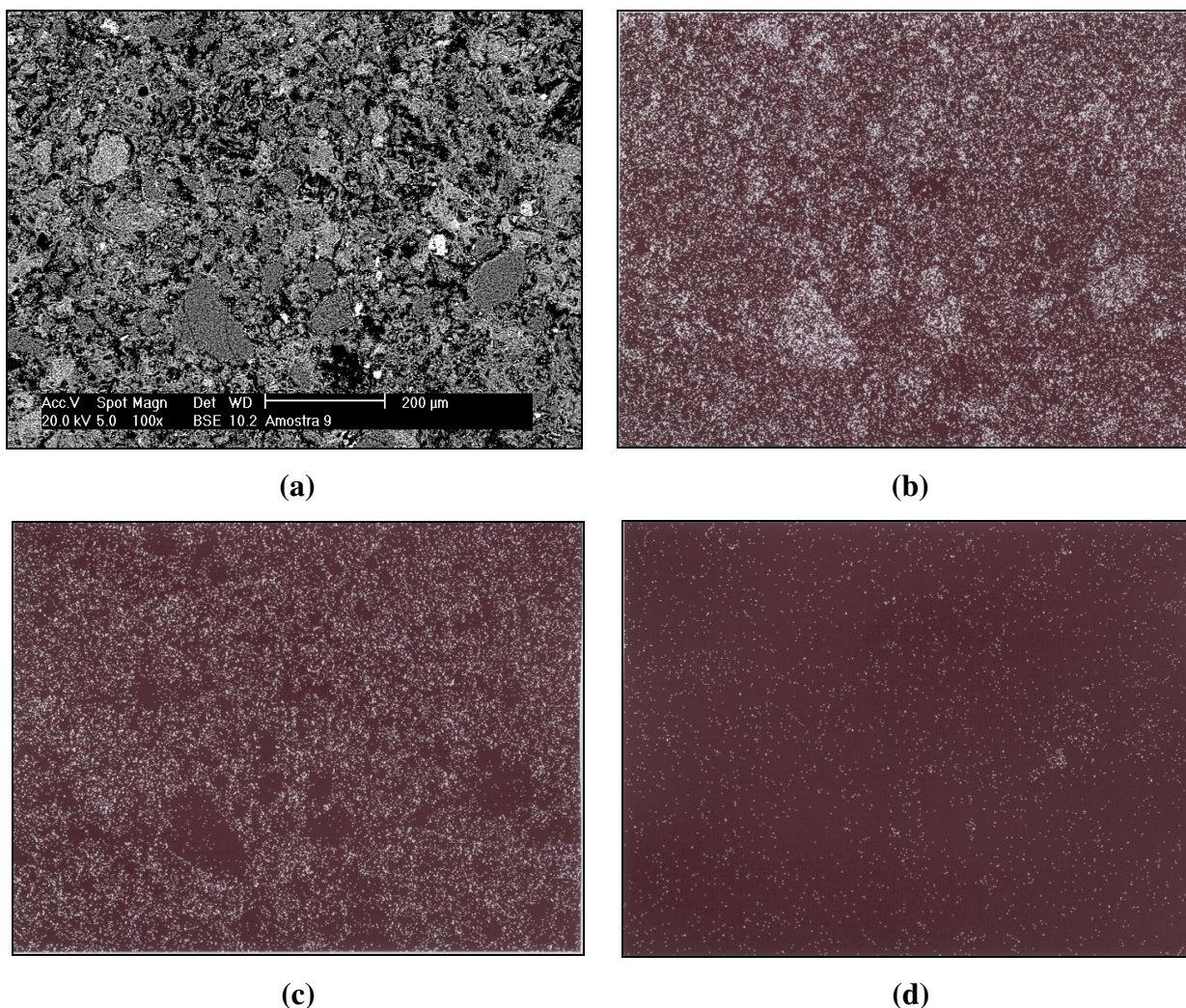
**Figura 8.33** – Mapeamento de elementos do material M2 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.

A análise da distribuição dos elementos do material M7 é apresentada nas Figuras 8.34 (b), (c) e (d). As Figuras mostram que a distribuição dos elementos silício e alumínio são semelhantes e bastante densas, em virtude do elevado percentual de fase mulita presente neste material.



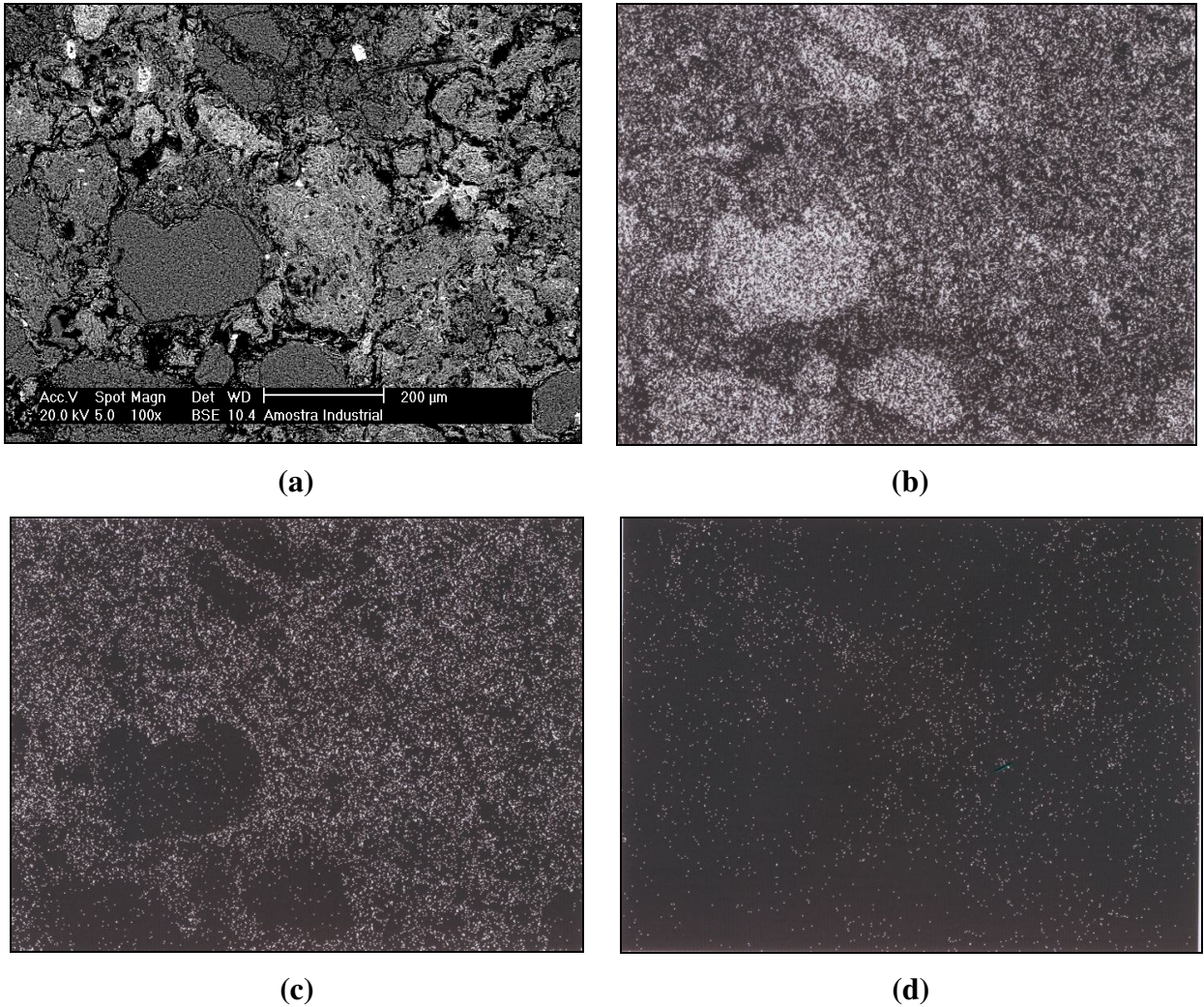
**Figura 8.34** – Mapeamento de elementos do material M7 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.

O material M9, representado nas Figuras 8.35 (b), (c) e (d), apresenta uma distribuição irregular do elemento silício. Notam-se regiões de aglomeração deste elemento no material. Analisando uma sobreposição das Figuras 8.35 (b) e 8.35 (c), observa-se que nestas regiões existe a presença quase que na sua totalidade do elemento silício, evidenciando a presença da fase quartzo.



**Figura 8.35** – Mapeamento de elementos do material M9 sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe.

As Figuras 8.36 (b), (c) e (d) apresentam os resultados da distribuição dos elementos silício, alumínio e ferro do material industrial. A distribuição do elemento silício mostrou-se bastante irregular, em comparação com a distribuição deste elemento nos demais materiais em estudo. Observam-se regiões de grande tamanho com elevada concentração de silício.



**Figura 8.36** – Mapeamento de elementos do material MI sinterizado (a) mostrando a distribuição dos elementos: (b) Si, (c) Al e (d) Fe

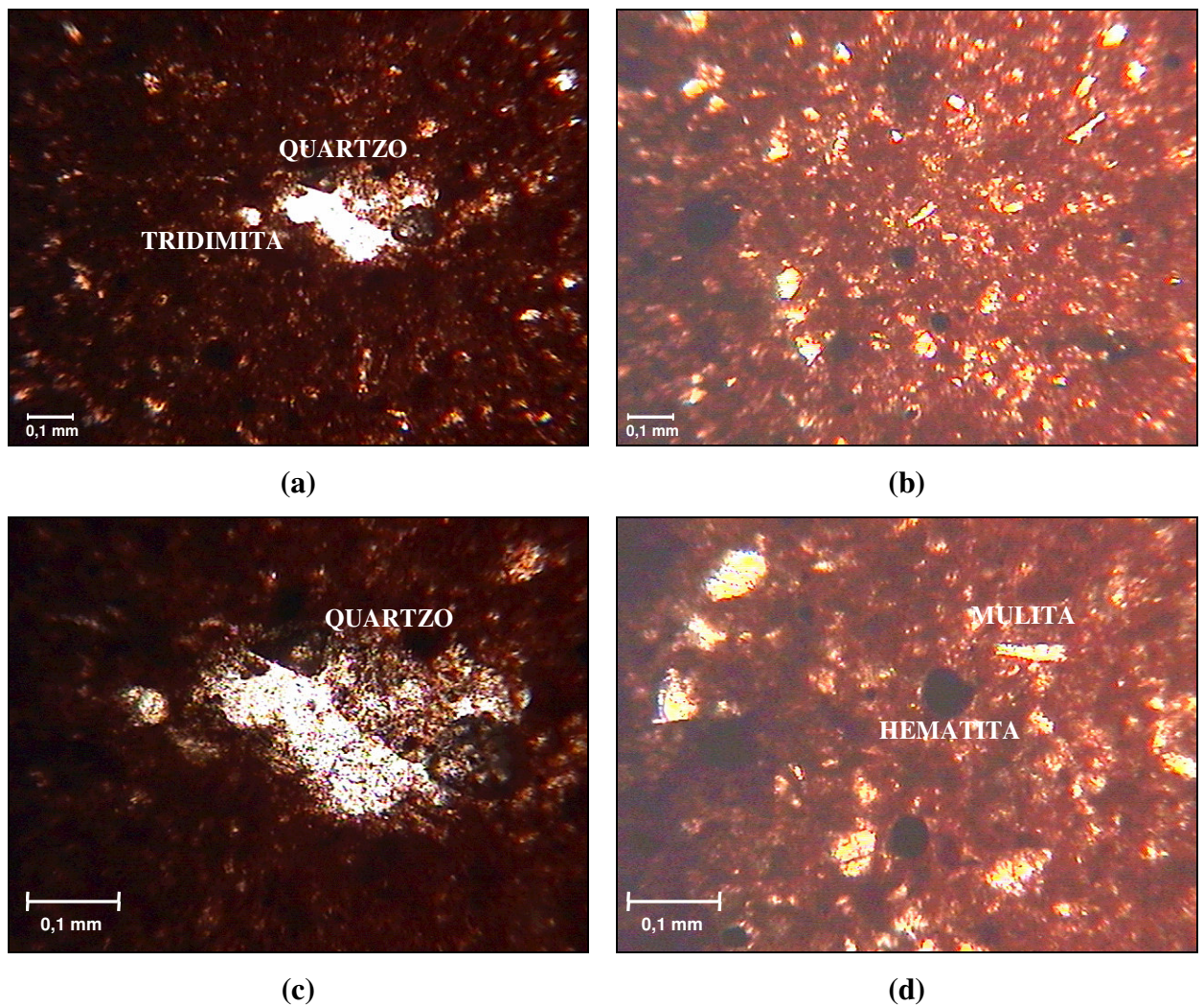
### 8.3.3 Caracterização Microestrutural Através de Microscopia Óptica

As fotomicrografias foram realizadas utilizando luz natural, ou seja, sem polarização, para identificação dos minerais. Foi utilizada a ocular de 10 vezes e objetivas de 10 vezes e 20 vezes, correspondendo a um aumento de 100 vezes e 200 vezes, respectivamente.

A Figura 8.37 (a) mostra o grão de quartzo do material M1, de coloração branca, provavelmente reagido com a matriz. Na Figura 8.37 (c) observa-se que as bordas do grão de quartzo estão corroídas, evidenciando a formação de silicatos. O grão de quartzo se deforma por causa da reação da sílica com outros componentes. Ainda nesta Figura, observa-se que o

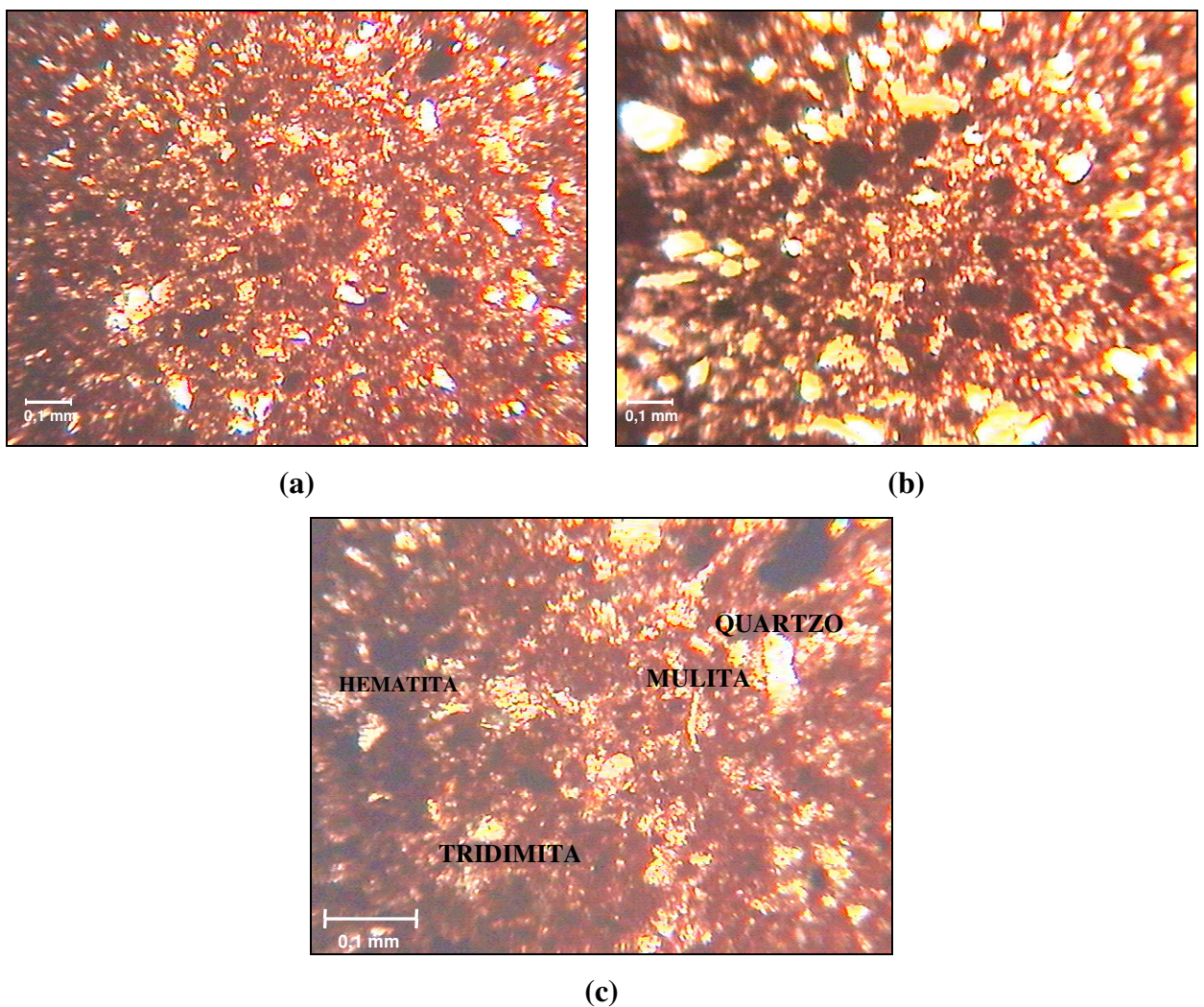


quartzo reativo possui incrustações, e que também há a presença de tridimita em suas extremidades, representando um crescimento altigênico sintaxial, ou seja, originado a partir da célula primitiva. A Figura 8.37 (b) e (d) mostram além do quartzo, as fases mulita e hematita. A mulita é caracterizada por grãos de forma acicular (em forma de agulhas) e a hematita por grãos de cor escura (opacos). A fase intergranular apresenta-se cristalizada.



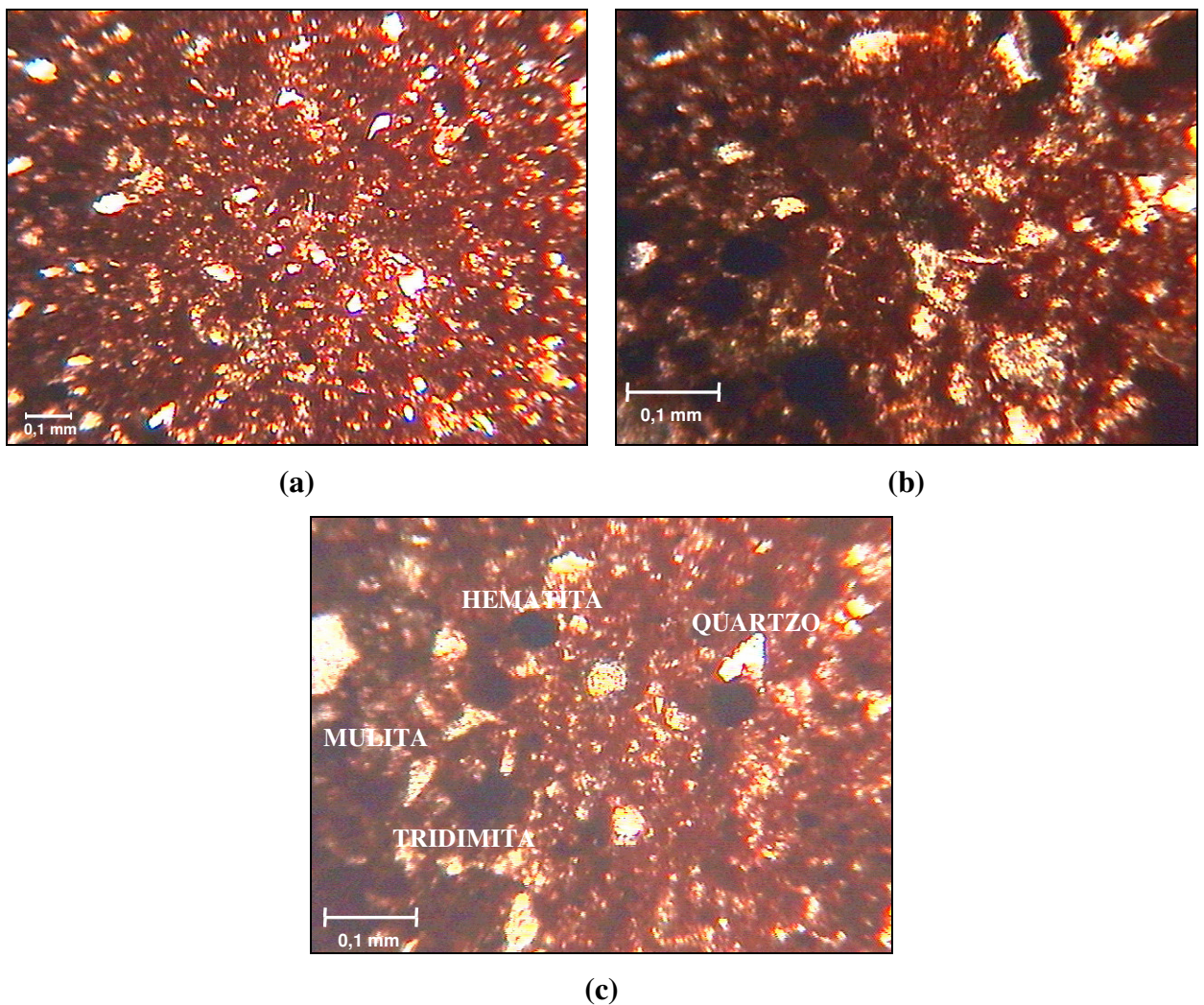
**Figura 8.37** – Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M1 sinterizado a 1150 °C.

As Figuras 8.38 (a), (b) e (c) apresentam as fotomicrografias do material M2 sinterizado. O material M2 é o material que apresenta maior percentual de cinza pesada na formulação (36,0 %). Por causa desta característica, observa-se uma grande quantidade de fase opaca na amostra, em função da presença de hematita proveniente da pirita presente no carvão mineral. Observa-se que a hematita possui uma textura framboidal, preservando as características estruturais da pirita. As cinzas pesadas apresentam caráter translúcido e quase opaco.



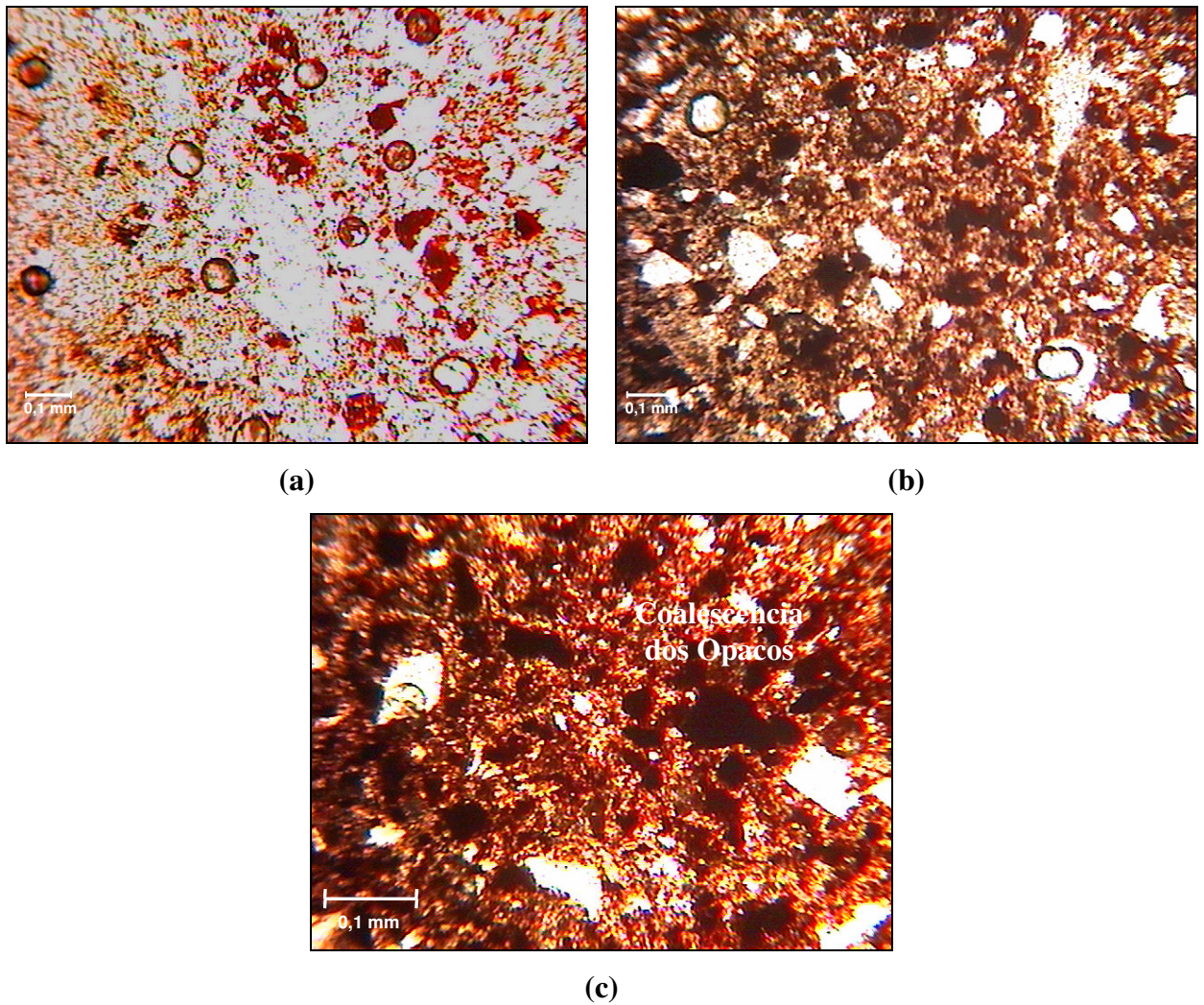
**Figura 8.38** – Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M2 sinterizado a 1150°C.

As Figuras 8.39 (a), (b) e (c) apresentam as fotomicrografias do material M7 sinterizado. Observa-se nas fotomicrografias que os melhores valores das propriedades físicas deste material podem ser justificados pela análise de sua microestrutura. A amostra apresenta uma microestrutura homogênea, com os grãos de mulita apresentando um dimensionamento regular. O quartzo, com bordas retilíneas, está distribuído aleatoriamente na matriz e a fase opaca (correspondentes à hematita) apresentam regularidade de tamanhos.



**Figura 8.39** – Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M7 sinterizado a 1150°C.

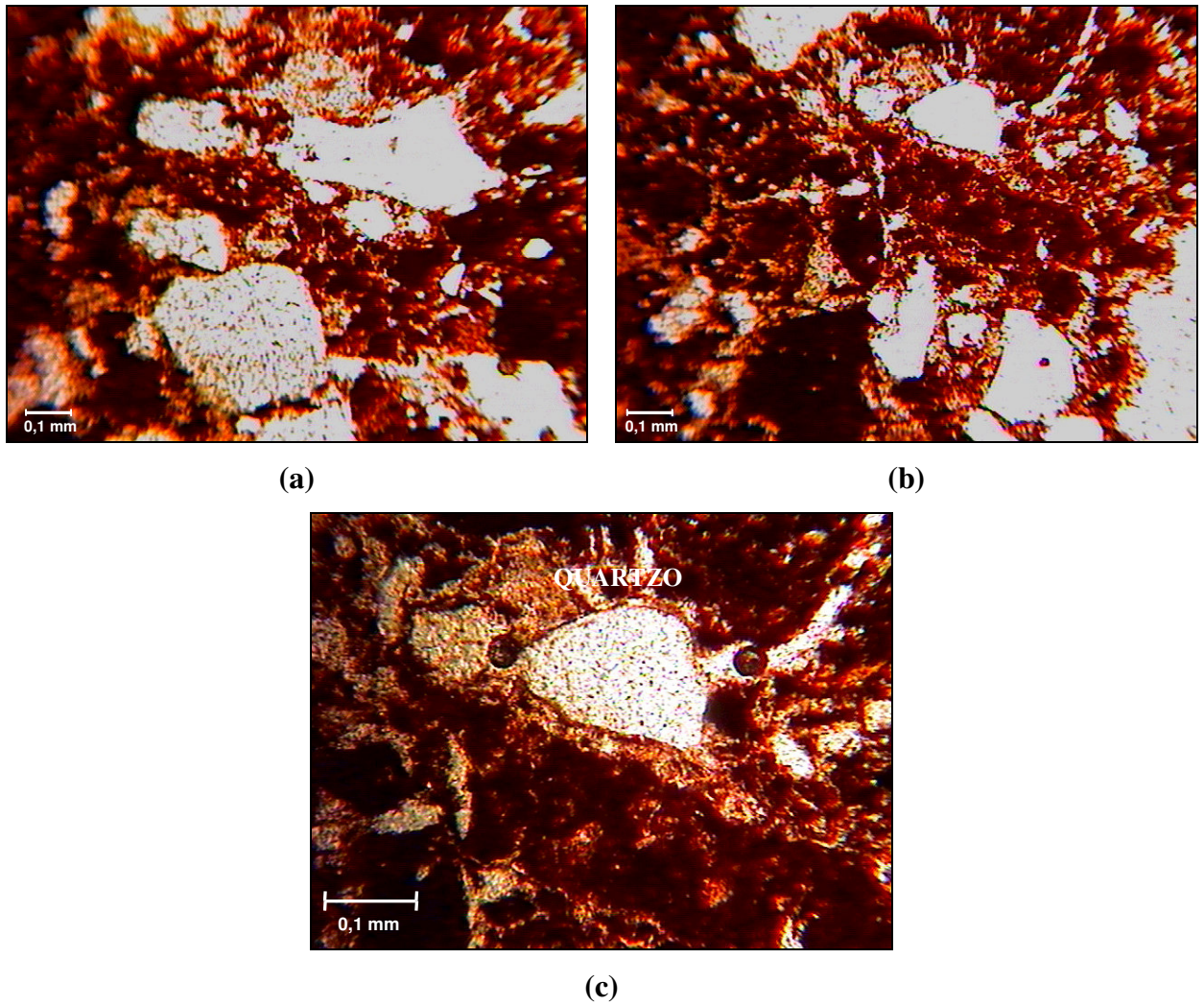
As fotomicrografias do material M9 sinterizado, Figuras 8.40 (a), (b) e (c), mostram uma estrutura irregular, evidenciando a coalescência dos opacos. Os grãos de quartzo apresentam maior tamanho em comparação aos presentes nas demais amostras analisadas.



**Figura 8.40** – Fotomicrografias, em dois aumentos, do material M9 sinterizado a 1150°C.

As fotomicrografias do material industrial (MI), Figuras 8.41 (a), (b) e (c), apresentam características muito diferentes das fotomicrografias dos materiais cerâmicos desenvolvidos com a adição de cinza pesada de carvão mineral. A microestrutura é irregular e os grãos

possuem maior tamanho. Estas fotomicrografias fornecem uma idéia da heterogeneidade da amostra. A Figura 8.41 (c) mostra o grão de quartzo reativo com várias incrustações.



**Figura 8.41** – Fotomicrografias, em dois aumentos, do material MI sinterizado a 1150°C.

## CAPÍTULO IX – CONCLUSÕES

O estudo realizado para obtenção e caracterização de materiais cerâmicos de revestimento com adição de cinzas pesadas de carvão mineral permitiu concluir que:

1. O subproduto cinza pesada de carvão mineral mostrou ser uma atraente matéria-prima fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a obtenção de materiais cerâmicos.
2. A utilização da técnica de delineamento de misturas demonstrou ser uma valiosa ferramenta na formulação de massas cerâmicas. A técnica facilitou a execução dos ensaios e contribuiu para a diminuição do número de experimentos.
3. A escolha de um planejamento experimental  $\{3,3\}$ , originando dez formulações dos três componentes (dois diferentes tipos de argilas e cinza pesada de carvão mineral) mostrou ser adequada.
4. Foram obtidos modelos de regressão com a composição, relativos às propriedades de retração linear (a seco), de densidade aparente (a seco e sinterizado), de absorção de água (sinterizado) e de resistência mecânica à flexão (a seco e sinterizado). A análise estatística mostrou que todos os modelos foram significantes, não apresentaram falta de ajuste e que os erros foram aleatórios, com média tendendo a zero e variância praticamente constante.
5. Demonstrou-se neste trabalho a possibilidade de desenvolver materiais cerâmicos classificados como semi-grês (Grupo IIa -  $3 < AA \leq 6$ ) com adições de até 36,0% de cinza pesada de carvão mineral na composição da massa cerâmica. De acordo com alguns trabalhos existentes na literatura, como por exemplo, Kumar *et al.*, (2001), o percentual máximo de cinzas pesadas a ser adicionado nos materiais cerâmicos sem que haja o comprometimento de suas propriedades físicas é de 25,0%. No entanto, através deste trabalho comprovou-se que é possível a adição de percentuais maiores desse subproduto, que combinados com os percentuais das demais matérias-primas originam materiais

cerâmicos com melhores propriedades físicas em comparação com materiais desenvolvidos com matérias-primas convencionais.

6. Todos os materiais cerâmicos desenvolvidos com adição de cinzas pesadas apresentaram melhores valores das propriedades físicas densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica à flexão, após a sinterização, comparados com o material padrão industrial.
7. As fases cristalinas identificadas nos materiais cerâmicos desenvolvidos foram: quartzo ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> - JCPDS 05-490), polimorfo de SiO<sub>2</sub> (JCPDS 76-912), tridimita (SiO<sub>2</sub> - JCPDS 75-638), mulita (Al<sub>2,35</sub>Si<sub>0,64</sub>O<sub>4,82</sub> - JCPDS 15-776) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - JCPDS 13-534).
8. A pesquisa desenvolvida propiciou a elaboração de uma metodologia para a quantificação das fases cristalinas dos materiais cerâmicos através do método de Rietveld aplicado à difração de raios X, voltada principalmente à estratégia de refinamento. O refinamento pelo método de Rietveld apresentou-se como uma técnica de alta reprodutibilidade com vantagens do ponto de vista técnico e logístico. A possibilidade da quantificação de fases cristalinas de materiais multifásicos, bem como a obtenção de resultados quantitativos entre polimorfos de uma mesma fase, são características que justificaram a utilização do método DRX - Rietveld.
9. O método de Rietveld, em função de utilizar todo o perfil difratométrico nos cálculos, superou a problemática de sobreposição de picos dos diversos compostos e possibilitou a obtenção de resultados de todas as fases cristalinas simultaneamente, sem a necessidade de amostras padrões e curvas de calibração, o que significou um expressivo ganho em relação a outras técnicas por difração de raios X.
10. O método de Ruland mostrou-se adequado para a determinação da cristalinidade dos materiais cerâmicos. O método englobou dois fatores: a cristalinidade propriamente dita e a desordem da fase cristalina. Quanto mais cristalina a amostra, menor tendência à desordem.
11. Entre os materiais desenvolvidos com adição de cinzas pesadas, o material M1, de composição igual a 47,0% de ARG1, 41,0% de ARG2 e 12,0% de CP (em termos de pseudocomponentes), apresentou o maior percentual de cristalinidade (88,10%) e conseqüentemente o menor percentual de fase amorfa (11,90%).

12. O material M1 também apresentou o maior percentual de quartzo residual após a sinterização. O material M4 (39,0% de ARG1, 49,0% de ARG2 e 12,0% de CP) apresentou o maior percentual da fase tridimita em comparação com os demais materiais obtidos.
13. O material M7 (23,0% de ARG1, 49,0% de ARG2 e 28,0% de CP) apresentou os maiores percentuais de fase mulita (22,45%) e de fase hematita (14,49%). Este material também apresentou os melhores valores das propriedades físicas estudadas após a sinterização.
14. Verificou-se que não há uma relação diretamente proporcional entre os percentuais das fases quartzo e mulita com os valores de resistência mecânica à flexão dos materiais cerâmicos sinterizados. A resistência mecânica bastante é afetada, entre outros fatores, pelo percentual de porosidade presente nos materiais.
15. A metodologia proposta de utilização do método de Rietveld, para a quantificação relativa das fases cristalinas, em conjunto com o método de Ruland, para determinação da cristalinidade, mostrou-se bastante adequada e eficiente. Isto significa uma solução para a quantificação de fases cristalinas de materiais que também possuem um percentual de fase amorfa, quando não é possível a obtenção de um espectro de raios X unicamente amorfo do material.



## **CAPÍTULO X – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como prosseguimento do presente trabalho, pode-se sugerir:

1. Inclusão de um maior número de matérias-primas na formulação dos materiais cerâmicos. Com isto, acrescentam-se mais variáveis de composição no planejamento experimental, com o objetivo de avaliar os efeitos de outros componentes.
2. Realizar a análise quantitativa de fases cristalinas das matérias-primas argilosas.
3. Variação de alguns parâmetros de processo que, no caso em estudo, foram mantidos constantes, por exemplo: pressão de compactação, temperatura de sinterização e tempo de sinterização.
4. Realização dos estudos de quantificação de fases cristalinas utilizando outras técnicas, correlacionando os resultados.

## CAPÍTULO XI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13818*: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

\_\_\_\_\_. *NBR 13816*: Placas Cerâmicas para Revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

\_\_\_\_\_. *NBR 10004*: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 1987.

\_\_\_\_\_. *NBR 10005*: Lixiviação de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 1987.

\_\_\_\_\_. *NBR 10006*: Solubilização de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 1987.

ACCHAR, W. *Materiais cerâmicos : ciência e tecnologia*. Natal : EDUFRRN, 2000.129p.

ALÉGRE, R. Généralisation de la méthode d'addition pour l'analyse quantitative par diffraction X. *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* v. 88, p. 569-574, 1965.

ALEXANDRE, J., TOLEDO, R., SABOYA, F., PEREIRA, M. Utilização de planejamento simplex na previsão de propriedades de peças cerâmicas vermelhas. *Cerâmica.*, v. 47, n.303, p.170-174, 2001.

AMORÒS, J. L, PORCAR, B. V., MEDALL, A. Estudio de la compactación de soportes cerámicos de pavimentos e revestimientos (II). Influencia de la presión y humedad de prensado. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* v. 22, n.1, p.9-17, jan/fev. 1983.

AMORÓS J. L., BARBA, A., BELTRÁN, V. *Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, Ed.1, 1994. 192p.

AMORÓS, J. L., SANCHEZ, E., GARCIA-TEN, J., SANZ, V., MONZO, M. *Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1998. 178p.

ANDEROLA, F., BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I., MANFREDINI, T. The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration a ceramic tile body. *Journal of Materials Science*. v. 36, p. 4869-4873, 2001.

APPENDINO, P. FERRARIS, M. MATEKOVITS, I., SALVO, M. Production of glass-ceramics bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 24, p. 803-810, 2004.

BALATON, V. T., GONÇALVES, P., FERRER, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massa de cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*. v.7, n.6, p. 42-45, nov/dez 2002.

BARBA, A., BÉLTARN, V., FELIU, C., GARCIA, J., GINÉS, F., SANCHES, E., SANZ, V. *Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica. Ed. 2, 2002. 292p.

BARBETTA, P. A. *Construção de modelos para médias e variâncias na otimização experimental de produtos e processos*. Florianópolis, SC, 1998. 246p. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.

BARBETTA P. A. *Estatística aplicada às ciências sociais*. Florianópolis: Ed. da Universidade Federal de Santa Catarina, Ed.4, 2001. 284p.

BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, T., MANFREDINI, T. Use of municipal incinerator bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics. *Waste Management*. v.22, p. 859-863, 2002.

BARROS-NETO, B., SCARMINIO, I. E., BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Editora Unicamp, Ed. 2, 1996.

BOIX, A., GARGALLO, L., JORDAN, M. M. Mineralogía y propiedades tecnológicas de arcillas utilizadas en el sector pavimento-revestimiento cerámico. *Técnica Cerámica*. n. 224, 1994.

BONDIOLI, F., BARBIERI, T., MANFREDINI, F. Grey ceramic pigment (Fe, Zn) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained from industrial fly-ash. *Tile & Brick Int.* v.16, n.4, p. 246-248, 2000.

BORBA, C. D. G. *Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: medição de tamanho de cristalito e quantificação de fases por difração de raios-X.* Florianópolis, SC, Abr, 2000. 137p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

BORASCHI, E., CUNHA, J. V., VIVONA, D. Engobes: Características e Aplicações. Parte 1 - Um método para avaliar a variação do grau de impermeabilização de engobes com a temperatura de queima. *Cerâmica Industrial.* v.1, n.1, mar/abr, 1996.

BOX, G. E. P., HUNTER, W., HUTER, G. J. S. *Statistics for experimenters.* New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRINDLEY, G. W., BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.* London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

BROWN, W. M., MATOS, G.R., SULLIVAN, D. Materials and energy flows in the earth science century. A summary of a Workshop Held by the USGS in November 1998. US Geological Survey, 1999.

CARTY, W.M., SENAPATI, U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour. *Journal of the American Ceramic Society.* v. 81, p. 3-20, 1998.

CARVALHO, F. M. S. *Refinamento da estrutura cristalina do quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld.* São Paulo, 1996. 73 p. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Carvão Mineral. Disponível em: < [http://www.demec.ufmg.br/port/d\\_online/diario/ema003/solidos/coque/carvão.html](http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/solidos/coque/carvão.html) > Acesso em: Jan., 2005.

CASAGRANDE, M. C. *Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento.* Florianópolis, SC, 2002. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina.

CHEHEBE, J. L., YUAN, M. C., CASELATO, L. M. T. Gestão Ambiental na Siderurgia Brasileira. *Meturgia e Materiais*. p. 868-882, set. 1994.

CHERIAF, M., ROCHA, J. C., PÉRA, J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. *Cement and Concrete Research*. v. 29, n. 9, p. 1387-1391, 1999.

CHERIAF, M., ROCHA, J. C., LUZ, C. A. Valorização do lodo da indústria têxtil e cinzas pesadas na construção civil. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS-CETESB, 2000, São Paulo.

CHIES, F., ZWONOK, O., SILVA, N. W. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo. *Coletânea Habitare: Utilização de resíduos na construção habitacional*. v.4, 1995.

CHIES, F., ZWONOK, O., SILVA, N. W. Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada. II - Caracterização tecnológica. In: II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL – GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E CERTIFICAÇÃO AMBIENTAL. 1998, Porto Alegre.

CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallographic*. v.7, p.519-525, 1974.

COELHO, J. M. *A importância das matérias-primas minerais na competitividade de segmentos cerâmicos*. Campinas: SP, 1996. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas.

COELHO, C. *Quantificação de fases mineralógicas de matérias-primas cerâmicas via numérica*. Florianópolis, SC, Mai, 2002. 91p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

CORNELL, J.A. *Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data*. New York: John Wiley & Sons, Ed. 3, 2002.

CORREIA, S.L. *Efeito de matérias-primas nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas para pavimento grês*. 1996. 70f. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

CORREIA, S. L., CUURTO. K. A. S., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M. Using statistical techniques to model the flexural strength of dried ceramic bodies. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 24, p. 2813-2818, 2004.

CULLITY, B. C. *Elements of X-Ray difracction*. New York: Addilson-Wesley, Ed.2, 1978. 555p.

CUMPSTON, B., SHADAMAN F., RISBUD, S. Utilization of coal-ash minerals for technological ceramics. *Journal of Materials Science*. v. 27, p.1781-1784, 1992.

CURWELL, S., COOPER, I. The implications of urban sustainability. *Building Research and Information*. v. 26, n.1, p. 17-28, 1998.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. *Minerais constituintes das rochas. Uma Introdução*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. Ed. 2, 2000.

DONAIRE, D. A. *Gestão ambiental na empresa*. São Paulo: Atlas, 1995.

DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B. Recycling of industrial and urban waste in brick production – a review. *Tile & Brick int*. v.13, n.3, p.218-225, 1997.

ESTRELA, S. P. *Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina. Florianópolis, SC, 1996*. 181 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina.

FABBRI, B., FIORI, C., RAVAGLIOLI, A. *Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio*. Faenza Editrice, v.3, 531p. 1989.

FERNANDES, P. F., OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D. Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte 2: ensaios industriais. *Cerâmica Industrial*, v. 8. n. 4. p. 26-32, jul/ago 2003.

FLEURENCE, A. Analyse diffractométrique aux rayons X. *Intrustrie Céramique*. n. 605, p. 203-211, 1998.

FONSECA, A. T. *Técnicas de processamento cerâmico*. Lisboa: Universidade Aberta, 2000. 554p.

GOLDEMBERG, J. *Energia, meio ambiente e desenvolvimento*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

GOMES, C. F. *Argilas, o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986. 457p.

GUNTHER, W. M. R. Minimização de resíduos e educação ambiental. IN: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA, 2000, Curitiba.

GUSMÃO, R. P., MAIO, R. C., CARREIRA, M. E. P. C. ESTEVES, M. G., BRANCO, M. L. G. C., AMENLA, P.L. *Diagnóstico Brasil - A ocupação do território e meio ambiente*. Rio de Janeiro: IBGE, 1990.

HALD, P. *Técnica de la cerámica*. Barcelona: Ediciones Omega, 1952. 126p.

HERMANS, P. H, WEIDINGER, A. Crystallinity of precipitated cellulose. *Journal of Polymer Science*. v.5, n.5, p.565-568, 1950.

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Gmchin-Intitut fur Anorganische Chemie and Fachinformationzentrum FIZ. Karlsruhe, Germany, 1995.

International tables for x-ray crystallography. International Union of Crystallography, 1997.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 10545-3: Ceramic tiles - Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density*, 1995

\_\_\_\_\_. *ISO 13006: Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking*, 1998.

JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA., 1981.

JOHN, V. M. *Reciclagem de resíduos na construção civil – contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento*. São Paulo, 2000. 102p. Tese (livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

JOHN, V. M. A construção, o meio ambiente e a reciclagem. Disponível em: <<http://www.recycle.pcc.usp.br>> Acesso em: Jul. 2001.

JONES, C. R. *X ray Diffraction Curve Fitting / Peak Decomposition. Quantitative Mineral Analysis of Clays*. Colorado: The Clay Minerals Society, 1986.

JUNG, J. S., PARK, H. C., STEVENS, R. Mullite ceramics derived from coal fly ash. *Journal of Materials Science Letters*. n. 20, p. 1089-1091, 2001.

JUNIOR, J. C. B. *Controle da distribuição do tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos gresificados*. Florianópolis, SC, Dez, 1997. 152p. Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley & Sons, Ed.2, 1976.

KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, Ed. 5, 1978. 572p.

KLEIN, C., HURLBUT, C.S. *Manual of mineralogy*. New York: John Wiley & Sons, Ed.21, 1993.

KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Ed 2, 1954. 966p.

KLUG, H. P., ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures*. New York: John Wiley & Sons, 1974.

KNISS, C. T. BORBA, C. D. G., KUHNEN, N. C. RIELLA, H. G. Obtainment and characterization of SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Li<sub>2</sub>O glass ceramics using coal bottom ash as raw material. *International Ceramic Review*. v.51, n.2, p.140-143, 2002 (a).

KNISS, C. T. BORBA, C. D. G., KUHNEN, N. C. RIELLA, H. G. Study of iron oxide quantity on bottom ashes from mineral coal to glass ceramic production. *Química Nova*. v.25, n.6a, p.926-930, 2002 (b).



KRIMN, S., TOBOLSKY, A. V. Quantitative x-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative x-ray determination of crystallinity in polyethylene. *Journal Polymer Science*. v.7, n.1, p.57-86, 1951.

KRÜGER, P. V. Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia. *Metalurgia e Materiais*. p. 116-19, 1995.

KUMAR, S., SINGH, K., RAMACHANDRARAO, P. Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles. *Journal of Materials Science*. v. 36, p. 5917-592, 2001.

LABRINCHA, J. A., MARTELON, E., JARRIGE, J., RIBEIRO, M. J., FERREIRA, J. M. New clay-based ceramic formulation containing different solid wastes. *Industrial Ceramics*. v. 20, p. 71-76, 2000.

LAM, D.C. C., KUSAKARI, K. Microstructure and mechanical properties relations for green bodies compacted from spray died granules. *Journal of Materials Science*. v. 30, p.5495-5501, 1995.

LEORY, C., FERRO, M. C., MONTEIRO, R. C. C., FERNANDES, M. H.V. Production of glass-ceramics from coal ashes. *Journal of the European Ceramic Society*. vol. 21, p. 195-202, 2001.

LIRA, C. *Efeito de Carbonatos de Ca, Mg, Li e da temperatura de sinterização na expansão por umidade de materiais cerâmicos para revestimento*. Florianópolis, SC, 1997. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais. Uma Introdução*. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. 221p.

MANFREDINI, SCIANCHI do Brasil Ltda. Contribuição da preparação de massa a seco no desenvolvimento de novas tecnologias na indústria de cerâmica estrutural. *Cerâmica Industrial*. v. 7, n.6, p. 34-41, 2002.

MCCUSKER, L. D., VON DRELLE, R. B., COX, D. E., LOUER, D., SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallographic*. v. 32, p. 36-50, 1999.

- McHALE, A. E., ROTH, R. S. Phase equilibrium diagrams: oxides. Ohio: ACS, v.12, 1996.
- METHA, P. K., MOTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo, Editora Pini, Ed.1, 1994.
- MOORE, D. M., REYNOLDS, R.C. *X-ray diffraction and identification and analysis of clays minerals*. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- MONTEDO, O. R. K., REITZ, G. M., BERTAN, F. M., PICCOLI, R. HOTZA, D., OLIVEIRA, A. P. N. Utilização de pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*. v.8, n.5/6, p.14-17, set/dez, 2003.
- MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. New York: John Wiley and Sons, Ed. 4, 1997.
- MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- NASSET, G. PALMORANI, C. Dry fine grinding granulation us wet grinding and spray drying in the preparation of a reoware mix fox fast-fired vitrified tile. *Ceram. Eng. Sci. Prov.* v.14, n.1-2, p.15-24, 1993.
- NAVARRO, J. E., AMOROS, J. L., ALBARO, M. *Tecnologia cerâmica – pastas cerâmicas*. Valência: Instituto de Química Técnica da Universidade de Valencia, v.2, 1985.
- NEGREIROS, F. T. *Fabricação de material cerâmico com argila e cinzas de carvão mineral*. Florianópolis, SC, Abr, 1994. 60 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.
- NIEMLA, M. In: PROCEEDINGS OF THE 4<sup>th</sup> EUROPEAN CERAMIC SOCIETY CONFERENCE, FLOOR AND WALL TILES, 1995, Riccione, Spain.
- NORTON, F. H. *Introdução à tecnologia cerâmica*. São Paulo: Editora da USP, 1973.
- PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia – Microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1997.
- PAIVA-SANTOS, C.O. *Estudos de Cerâmicas Piezelétricas pelo método de Rietveld com*

*dados de difração de raios X*. São Carlos, SP, 1990. Tese de doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

PAIVA-SANTOS, C. O. *Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais*. São Paulo: Instituto de Química, UNESP, 2001. 46p.

PERACINO, C. V., HINAT, J. Escoladrilho: o ladrilho ecológico. *Kéramica*. n. 225, set./out., 1997.

PINTO, T. P. *Metodologia para a gestão diferenciada de resíduos sólidos da construção urbana*. São Paulo, 1999. 189p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

POST, J. E., BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using power X-ray diffraction data. *Modern Power Diffraction. Mineralogical Society of America*. v.20. p. 277-308, 1989.

POZZOBON, C. E. *Aplicações tecnológicas para a cinza do carvão mineral produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda*. Florianópolis, SC, 1999. 113p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina.

PRACIDELLI, S., MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*. v. 2, n.1/2, jan./abr., 1997.

RADO, P. *An introduction to the technology of pottery*. Oxford: Oxford Pergamon Press, Ed. 2, 1988.

REED, J. S. *Principles of ceramic processing*. New York: John Wiley & Sons, Ed. 2, 1995. 565 p.

RENAU, R. G. *Pastas e vidrados*. Espanha: Colorobbia, 1994.

RIELLO, P., FAGUERAZZI, G., CANTON, P., CLEMENTE, D., SIGNORETTO, M. Determining the degree of crystallinity in semicrystalline materials by means of the Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallographic*. v. 28, p.121-126, 1995.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* . n.22, p.151-1152, 1967.

RIETVELD, H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallographic*, v.2, p.65-71, 1969.

ROCHA J. C., CHERIAF, M., POZZOBON, C. MAIA, M. S. Reaproveitamento das cinzas pesadas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais. In: XV SNPTEE – SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 1999, Foz do Iguaçu.

ROSA, F.G., FOLGUERAS, M. V., LONGO, A. L., CECHENEL, A., OLIVEIRA, A. P., HOTZA, D., ALARCON, O. E. Caracterização de resíduos industriais para uso na composição de massa cerâmicas. *Cerâmica e Informação*. n. 8, jan/fev. 2000.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Crystallographic*. v.14, p.1180-1185, 1961.

SANCHES, E., ORTS, M.J., GARCIA-TEN, J., CANTAVELLA, V. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. *Cerâmica Industrial*. v. 6, n. 5, 2001.

SCHABBACH, L. M. *Formulação de fritas cerâmicas utilizando o delineamento de misturas*. Florianópolis, SC, 1999. 102p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

SEGADÃES, A. M. *Diagramas de fases: teoria e aplicação em cerâmica*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1987.

SILVA N. I. W, CHIES F., ZWONOK O. Uso de cinzas de carvão na construção civil. In: I ENCONTRO NACIONAL SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS, 1997, Canela.

SJÖSTRÖM, C. Service life of the building. In: APPLICATIONS OF THE PERFORMANCE CONCEPT IN BUILDING. PROCEEDINGS, 1996, Tel Aviv.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing. Ed. 4, 1992. 700p.

SOUZA SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia das Argilas*. São Paulo: Edgar Blucher Ltda. Ed 2, v. 1, 1989.

TEXEIRA, S. R., SOUSA, J. A., SOUZA, N. R. Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) pela indústria cerâmica. In: 46º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002, São Paulo.

TESSARI, M. A., CONSOLI, N. C. Análise da contaminação ambiental de camadas de cinzas pesadas de carvão tratada com cimento sob fundações superficiais. In: II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL – GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E CERTIFICAÇÃO AMBIENTAL, 1998, Porto Alegre.

VONK, C. G., FAGUERAZZI, G. The determination of the crystallinity in glass-ceramic materials by the method of Ruland. *Journal of Applied Crystallographic*. v.16, p. 274-276, 1973.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press, 1993. 298p.

YOUNG, R.A., LARSON, A.C, PAIVA-SANTOS, C.O. *Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns*. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.

ZAUBERAS, R. T., GOMES, P. L. S., DINIZ, C. A. R., BOSCHI A. O. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. *Cerâmica*. v. 50, n.313, p.33-37, 2004.

ZHANG, X. D., H. E. W. In: PROCEEDINGS OF THE 4<sup>th</sup> EUROPEAN CERAMIC SOCIETY CONFERENCE, FLOOR AND WALL TILES, 1995, Riccione, Spain.

WARREN, E. B. *X ray Diffraction*. London: Addison-Wesley Pub. Company, 1959.

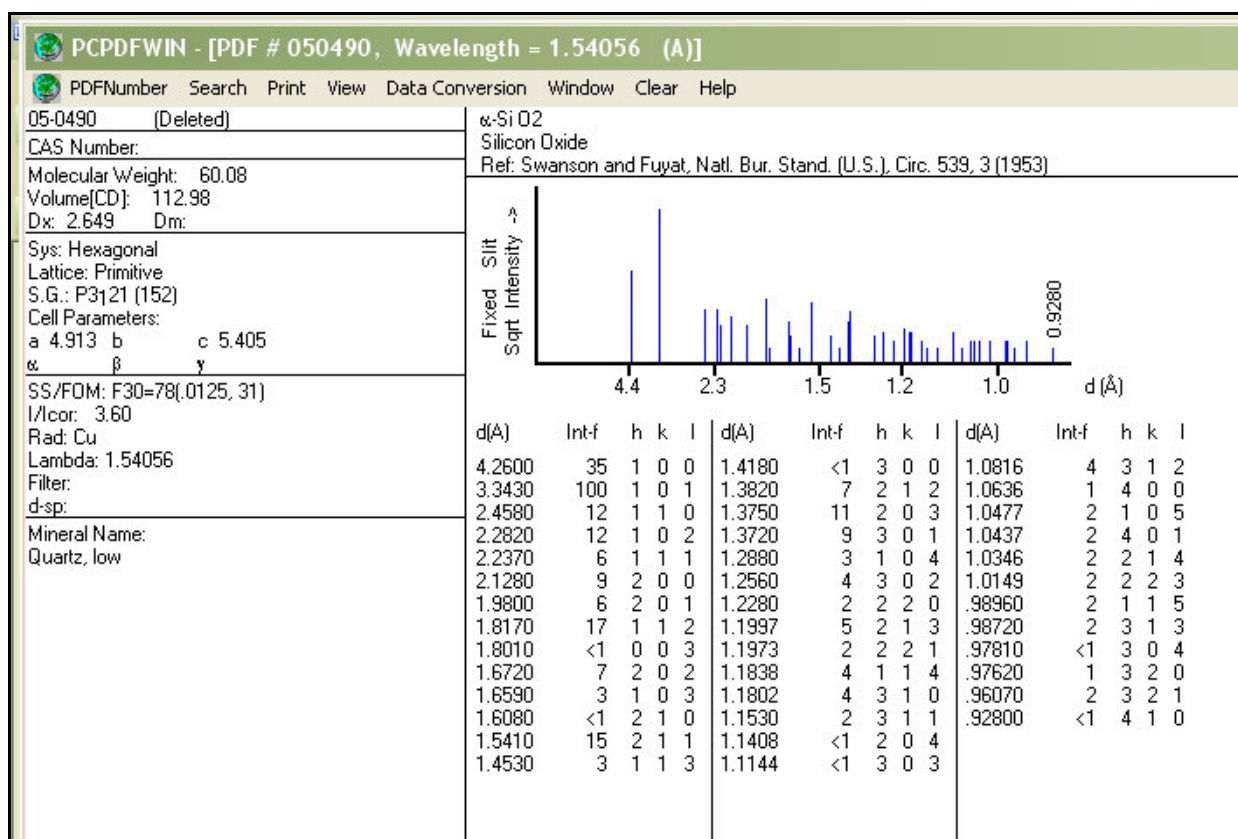
WILES, D. B., YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction pattern. *Journal of Applied Crystallographic*. v.14, p.149-151, 1981.

WORRALL, W. E. *Clays and ceramic raw materials*. New York: John Wiley & Sons, 1975.

# ANEXO I – DADOS CRISTALOGRAFICOS DAS FASES CRISTALINAS

## Fase Cristalina: Quartzo

PDF 05-0490



**ICSD #29210**

\*data for ICSD #29210

CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of  
Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

Coll Code 29210

Rec Date 1980/01/01

Mod Date 1999/01/19

Chem Name Silicon Oxide - Alpha

Structured Si O2

Sum O2 Si1

ANX AX2

Min Name Quartz low

D(calc) 2.66

Title Die Kristallstruktur von Tiefquarz Si O2 und Aluminiumorthoarsenat Al  
As O4

Author(s) Machatschki, F.

Reference Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie  
(-144,1977)

(1936), 94, 222-230

Unit Cell 4.9 4.9 5.4 90. 90. 120.

Vol 112.28

Z 3

Space Group P 32 2 1 S

SG Number 154

Cryst Sys trigonal/rhombohedral

Pearson hP9

Wyckoff c a

Red Cell P 4.9 4.9 5.4 90 90 119.999 112.284

Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000

Comments PDF 33-1161

No R value given in the paper.

At least one temperature factor missing in the paper.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Si 1	+4	3 a	0.469(3)	0	0	1.	0
O 1	-2	6 c	0.403(6)	0.253(6)	0.122(6)	1.	0

\*end for ICSD #29210



**ICSD #174**

```
*data for ICSD #174
CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.
Coll Code 174
Rec Date 1980/01/01
Mod Date 2001/12/18
Chem Name Silicon Oxide
Structured Si O2
Sum O2 Si1
ANX AX2
Min Name Quartz low
D(calc) 2.65
Title Refinement of the crystal structure of low-quartz
Author(s) le Page, Y.;Donnay, G.
Reference Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)
(1976), 32, 2456-2459
Silikaty
(1974), 18, 1-8
Unit Cell 4.9134 4.9134 5.4052 90. 90. 120.
Vol 113.01
Z 3
Space Group P 32 2 1 S
SG Number 154
Cryst Sys trigonal/rhombohedral
Pearson hP9
Wyckoff c a
R Value 0.0157
Red Cell P 4.913 4.913 5.405 90 90 119.999 113.007
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
Comments Cell from 2nd reference: 4.91304, 5.40463
PDF 46-1045
Atom # OX SITE x y z SOF H
Si 1 +4 3 a 0.46987(9) 0 0 1. 0
O 1 -2 6 c 0.4141(2) 0.2681(2) 0.1188(1) 1. 0
Lbl Type U11 U22 U33 U12 U13 U23
Si1 Si4+ 0.0066(1) 0.0051(2) 0.0060(1) 0.00255(10) -.00015(5) -.0003(1)
O1 O2- 0.0156(4) 0.0115(3) 0.0119(3) 0.0092(3) -.0029(3) -.0046(2)
*end for ICSD #174
```

## Fase Cristalina: polimorfo de SiO<sub>2</sub>

ICSD # 34889

\*data for ICSD #34889

CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of  
Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

Coll Code 34889

Rec Date 1986/09/24

Mod Date 1998/06/26

Chem Name Silicon Oxide

Structured Si O2

Sum O2 Si1

ANX AX2

D(calc) 2.5

Title The crystal structure of Keatite, a new form of silica

Author(s) Shropshire, J.;Keat, P.P.;Vaughan, P.A.

Reference Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie  
(-144,1977)

(1959), 112, 409-413

Unit Cell 7.456 7.456 8.604 90. 90. 90.

Vol 478.31

Z 12

Space Group P 43 21 2

SG Number 96

Cryst Sys tetragonal

Pearson tP36

Wyckoff b4 a

R Value 0.114

Red Cell P 7.456 7.456 8.604 90 90 90 478.313

Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000

Comments PDF 13-26, R(hk0)=0.129 (B=1.47), R(hhl)=0.098 (B=3.22)

Calculated density unusual but tolerable.

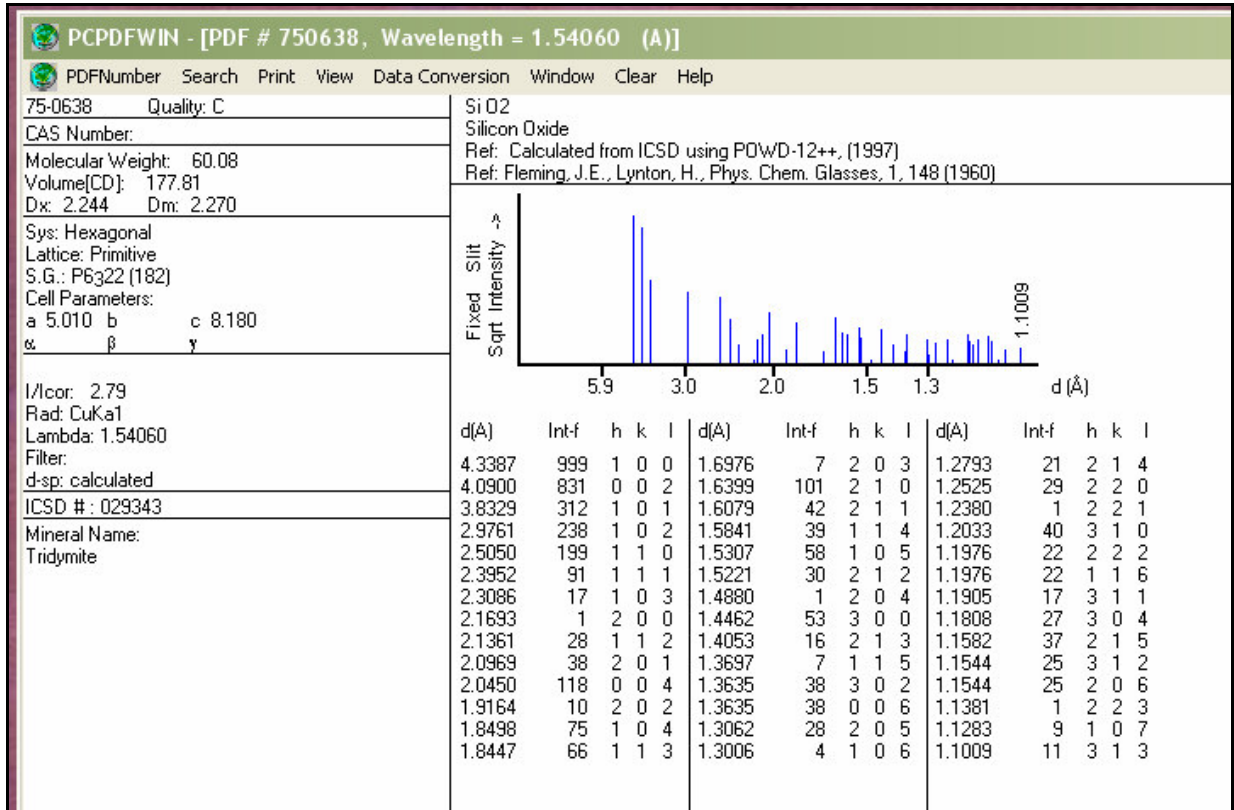
At least one temperature factor missing in the paper.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Si 1	+4	8 b	0.326	0.12	0.248	1.	0	2.39
Si 2	+4	4 a	0.41	0.41	0	1.	0	2.39
O 1	-2	8 b	0.445	0.132	0.4	1.	0	2.39
O 2	-2	8 b	0.117	0.123	0.296	1.	0	2.39
O 3	-2	8 b	0.344	0.297	0.143	1.	0	2.39

\*end for ICSD #34889

Fase Cristalina: Tridimita

PDF 75-0638



**ICDS # 29343**

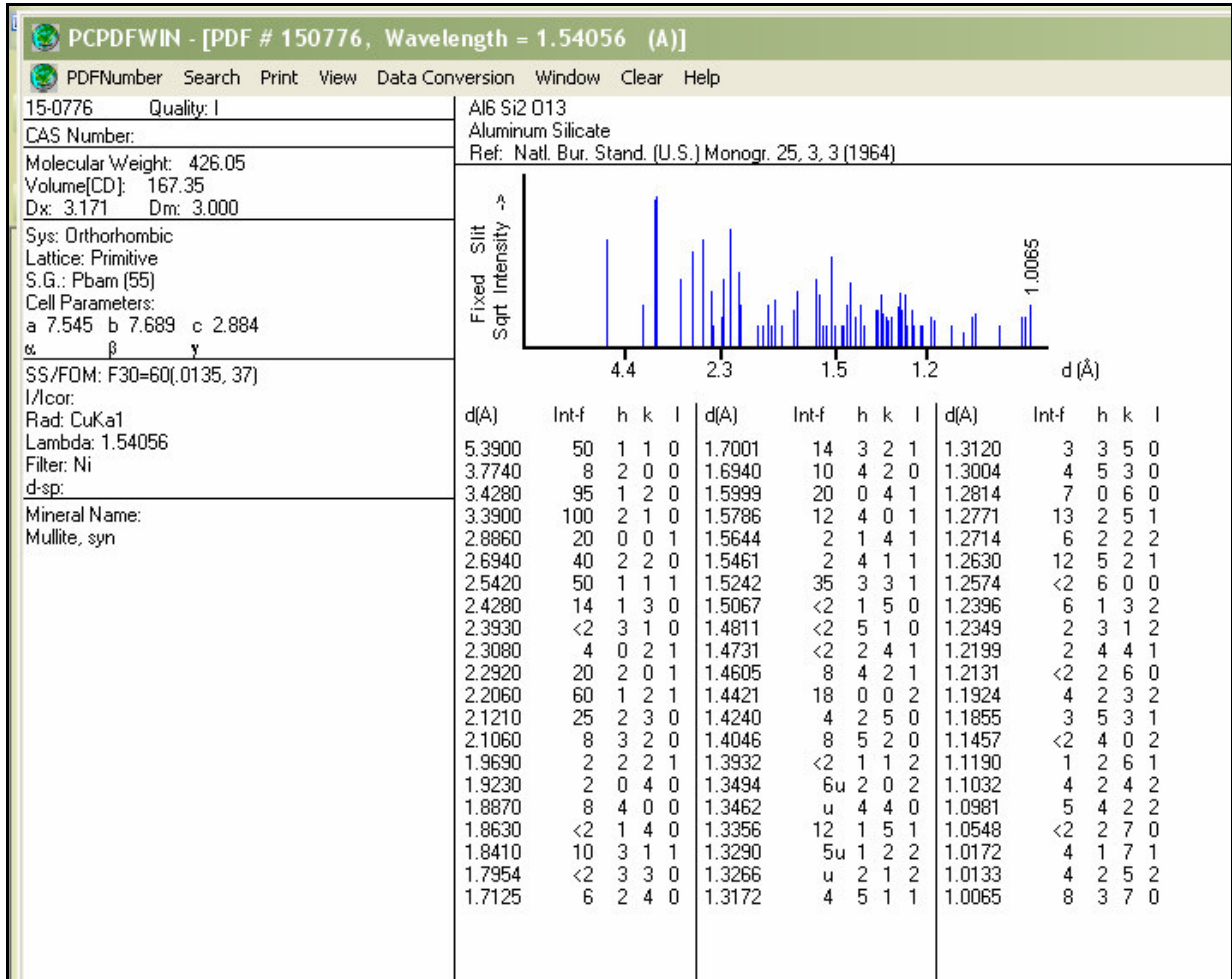
\*data for ICSD #29343  
CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of  
Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.  
Coll Code 29343  
Rec Date 1980/01/01  
Mod Date 1999/01/19  
Chem Name Silicon Oxide  
Structured Si O2  
Sum O2 Si1  
ANX AX2  
Min Name Tridymite 2H low  
D(calc) 2.24  
Title A preliminary study of the crystal structure of low tridymite  
Author(s) Fleming, J.E.;Lynton, H.  
Reference Physics and Chemistry of Glasses  
(1960), 1, 148-154  
Unit Cell 5.01 5.01 8.18 90. 90. 120.  
Vol 177.81  
Z 4  
Space Group P 63 2 2  
SG Number 182  
Cryst Sys hexagonal  
Pearson hP12  
Wyckoff g f c  
R Value 0.167  
Red Cell P 5.01 5.01 8.18 90 90 119.999 177.811  
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000  
Comments PDF 18-1169, real cell has 6a, 6c  
Calculated density unusual but tolerable.  
At least one temperature factor missing in the paper.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Si 1	+4	4 f	0.3333	0.6667	0.47	1.	0
O 1	-2	2 c	0.3333	0.6667	0.25	1.	0
O 2	-2	6 g	0.425	0	0	1.	0

\*end for ICSD #29343

Fase Cristalina: Mullita

PDF 15-776



**ICSD #23726**

\*data for ICSD #23726  
 CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of  
 Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.  
 Coll Code 23726  
 Rec Date 1980/01/01  
 Mod Date 1998/06/29  
 Chem Name Aluminium Silicon Oxide (2.35/.64/4.82)  
 Structured Al2.35 Si.64 O4.82  
 Sum Al2.35 O4.82 Si0.64  
 ANX A3X5  
 Min Name Mullite  
 D(calc) 3.14  
 Title Refinement of the Crystal Structure of Mullite  
 Author(s) Durovic, S.  
 Reference Chemicke Zvesti  
 (1969), 23, 113-128  
 Unit Cell 7.566(5) 7.682(5) 2.884(2) 90. 90. 90.  
 Vol 167.62  
 Z 2  
 Space Group P b a m  
 SG Number 55  
 Cryst Sys orthorhombic  
 Pearson oP16  
 Wyckoff h4 g d a  
 R Value 0.113  
 Red Cell P 2.884 7.566 7.682 90 90 90 167.624  
 Trans Red 0.000 0.000 1.000 / 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000  
 Comments PDF 15-776

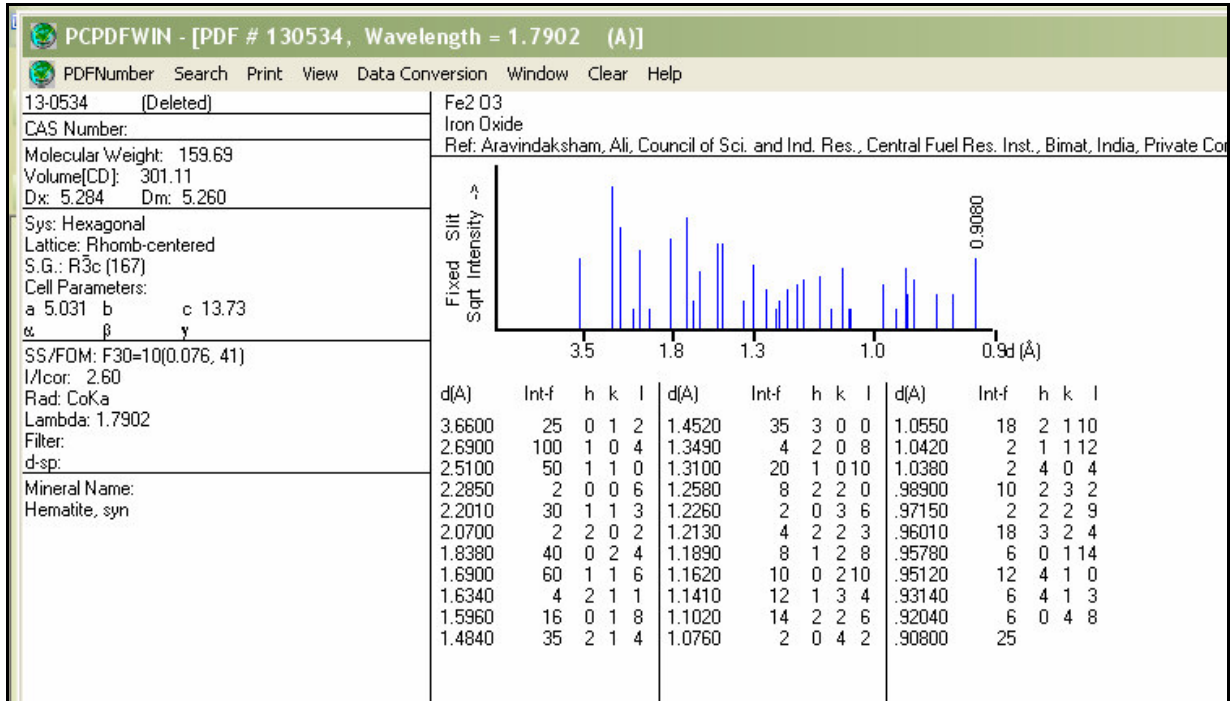
Difference between the formula calculated from the PARM  
 record and the FORM record tolerable.  
 Calculated density unusual but tolerable.  
 The coordinates are those given in the paper but the atomic  
 distances do not agree with those calculated during  
 testing. The coordinates are probably correct.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Al 1	+3	2 a	0	0	0	1.	0	0.43
Al 2	+3	4 h	0.2380(4)	0.2945(4)	0.5	0.34	0	0.51
Al 3	+3	4 h	0.3512(1)	0.1590(1)	0.5	0.34	0	0.49
Si 1	+4	4 h	0.3512(1)	0.1590(1)	0.5	0.33	0	0.49
O 1	-2	4 g	0.3729(2)	0.2808(2)	0	1.	0	0.97
O 2	-2	4 h	0.1420(2)	0.0777(2)	0.5	1.	0	0.92
O 3	-2	2 d	0	0.5	0.5	0.41	0	1.4
O 4	-2	4 h	0.0509(11)	0.4482(9)	0.5	0.21	0	0.84

\*end for ICSD #23726

**Fase Cristalina: Hematita**

**PDF 13-534**



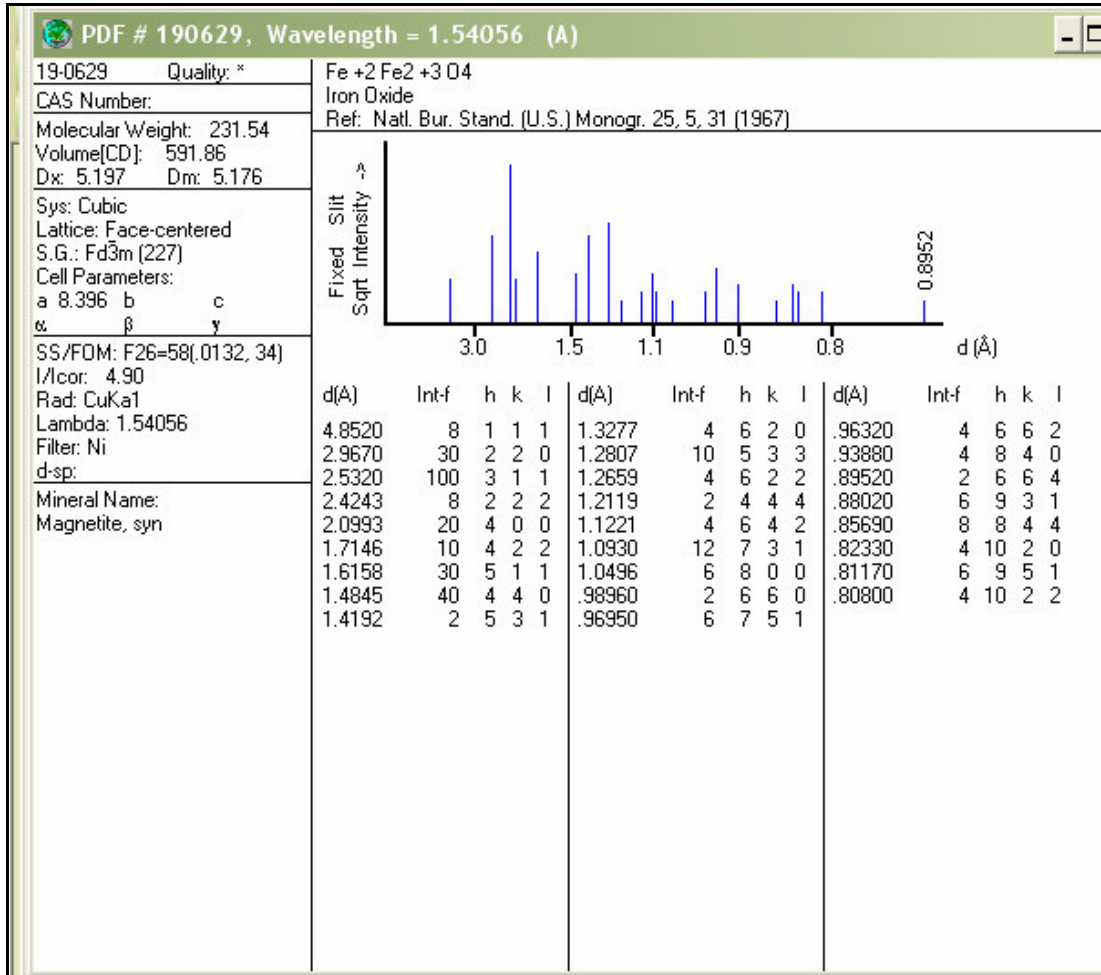
**ICSD #15840**

```
*data for ICSD #15840
CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.
Coll Code 15840
Rec Date 1980/01/01
Mod Date 1999/06/02
Chem Name Iron(III) Oxide - Alpha
Structured Fe2 O3
Sum Fe2 O3
ANX A2X3
Min Name Hematite
D(calc) 5.25
Title Refinement of the hematite structure
Author(s) Blake, R.L.;Hessevick, R.E.;Zoltai, T.;Finger, L.W.
Reference American Mineralogist
(1966), 51, 123-129
Unit Cell 5.038(2) 5.038 13.772(12) 90. 90. 120.
Vol 302.72
Z 6
Space Group R -3 c H
SG Number 167
Cryst Sys trigonal/rhombohedral
Pearson hR30
Wyckoff e c
R Value 0.0365
Red Cell RH 5.038 5.038 5.434 62.385 62.385 60 100.907
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333
Comments PDF 33-664
Atom # OX SITE x y z SOF H
Fe 1 +3 12 c 0 0 0.35530(1) 1. 0
O 1 -2 18 e 0.3059(1) 0 0.25 1. 0
Lbl Type Beta11 Beta22 Beta33 Beta12 Beta13 Beta23
Fe1 Fe3+ 0.0080(1) 0.0080(1) 0.00029(2) 0.0040(1) 0 0
O1 O2- 0.0068(2) 0.0083(3) 0.00046(2) 0.0042(1) 0.00058(4) 0.0012(1)
*end for ICSD #15840
```



Fase Cristalina: Magnetita

PDF 19-629



**ICSD #20596**

\*data for ICSD #20596

CopyRight ©2002 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of  
Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

Coll Code 20596

Rec Date 1980/01/01

Mod Date 1998/06/29

Chem Name Iron Diiron(III) Oxide

Structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Sum Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

ANX AB2X4

Min Name Magnetite

D(calc) 5.19

Title The electron diffraction pattern investigation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Author(s) Dvorjankina, G.G.;Pinsker, Z.G.

Reference Doklady Akademii Nauk SSSR

(1960), 132, 110-113

Unit Cell 8.40(1) 8.40(1) 8.40(1) 90. 90. 90.

Vol 592.7

Z 8

Space Group F d -3 m Z

SG Number 227

Cryst Sys cubic

Pearson cF56

Wyckoff e d a

R Value 0.154

Red Cell F 5.939 5.939 5.939 59.999 59.999 59.999 148.176

Trans Red 0.500 0.500 0.000 / 0.000 0.500 0.500 / 0.500 0.000 0.500

Comments PDF 19-629

Electron diffraction (single crystal)

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Fe 1	+3	8 a	0.125	0.125	0.125	1.	0	0.3
Fe 2	+2.5	16 d	0.5	0.5	0.5	1.	0	0.3
O 1	-2	32 e	0.258(2)	0.258(2)	0.258(2)	1.	0	0.5

\*end for ICSD #20596

## ANEXO II – POSIÇÕES ATÔMICAS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS GERADAS PELO PROGRAMA *CARINE* *CRYSTALLOGRAPHY*

### Fase Cristalina: Quartzo

Cell Creation / Cell List

Mendelev Sy. Si X 0.46900 a 4.9130 90.00  
 Color Ox. 4+ Y 0 b 4.9130 90.00  
 Occup 1.00 R. 0.42 Z 0 c 5.4050 120.00

	Atom	X	Y	Z	R	Occ	NonEq.
<input checked="" type="checkbox"/>	Si 4+	0.46900	0	0	0.42	1.00	*
<input checked="" type="checkbox"/>	O 2-	0.40300	0.25300	0.12200	1.32	1.00	*
<input checked="" type="checkbox"/>	Si 4+	0	0.46900	2/3	0.42	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	Si 4+	0.53100	0.53100	1/3	0.42	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	Si 4+	0	0.46900	0	0.42	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	Si 4+	0.46900	0	1/3	0.42	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	Si 4+	0.53100	0.53100	2/3	0.42	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	O 2-	0.74700	3/20	0.78867	1.32	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	O 2-	17/20	0.59700	0.45533	1.32	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	O 2-	0.25300	0.40300	0.87800	1.32	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	O 2-	3/20	0.74700	0.21133	1.32	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	O 2-	0.59700	17/20	0.54467	1.32	1.00	

## Fase Cristalina: polimorfo de SiO<sub>2</sub>

Cell Creation / Cell List

Mendeleev Sy. Si X 8/25 a 7.4560 90.00  
 Color Ox. 4+ Y 3/25 b 7.4560 90.00  
 Occup 1.00 R. 0.42 Z 0.24800 c 8.6040 90.00

Add	Atom	X	Y	Z	R	Occ	NonEq.
Modify	Si 4+	8/25	3/25	0.24800	0.42	1.00	*
Modify all	Si 4+	0.41000	0.41000	0	0.42	1.00	*
Delete	O 2-	0.44500	0.13200	2/5	1.32	1.00	*
Apply	O 2-	0.11700	0.12300	0.29600	1.32	1.00	*
OK	O 2-	0.33400	0.29700	0.14300	1.32	1.00	*
Cancel	Si 4+	0.38000	0.82000	0.99800	0.42	1.00	
Help	Si 4+	17/25	22/25	0.74800	0.42	1.00	
	Si 4+	0.62000	0.18000	0.49800	0.42	1.00	
	Si 4+	3/25	8/25	0.75200	0.42	1.00	
	Si 4+	0.82000	0.38000	0.00200	0.42	1.00	
	Si 4+	22/25	17/25	0.25200	0.42	1.00	
	Si 4+	0.18000	0.62000	0.50200	0.42	1.00	
	Si 4+	0.09000	0.91000	3/4	0.42	1.00	
	Si 4+	0.59000	0.59000	1/2	0.42	1.00	
	Si 4+	0.91000	0.09000	1/4	0.42	1.00	
	O 2-	0.36800	0.94500	3/20	1.32	1.00	
	O 2-	0.55500	0.86800	9/10	1.32	1.00	
	O 2-	0.63200	0.05500	13/20	1.32	1.00	
	O 2-	0.13200	0.44500	3/5	1.32	1.00	
	O 2-	0.94500	0.36800	17/20	1.32	1.00	
	O 2-	0.86800	0.55500	1/10	1.32	1.00	
	O 2-	0.05500	0.63200	7/20	1.32	1.00	
	O 2-	0.37700	0.61700	0.04600	1.32	1.00	
	O 2-	0.88300	0.87700	0.79600	1.32	1.00	
	O 2-	0.62300	0.38300	0.54600	1.32	1.00	
	O 2-	0.12300	0.11700	0.70400	1.32	1.00	
	O 2-	0.61700	0.37700	0.95400	1.32	1.00	
	O 2-	0.87700	0.88300	0.20400	1.32	1.00	
	O 2-	0.38300	0.62300	0.45400	1.32	1.00	
	O 2-	0.20300	0.83400	0.89300	1.32	1.00	
	O 2-	0.66600	0.70300	0.64300	1.32	1.00	
	O 2-	0.79700	0.16600	0.39300	1.32	1.00	
	O 2-	0.29700	0.33400	0.85700	1.32	1.00	
	O 2-	0.83400	0.20300	0.10700	1.32	1.00	
	O 2-	0.70300	0.66600	0.35700	1.32	1.00	
	O 2-	0.16600	0.79700	0.60700	1.32	1.00	

## Fase Cristalina: Tridimita

**Cell Creation / Cell List**

Mendelev  ×  a

Color  Y  b

Occup  R.  Z  c

Add	Atom	X	Y	Z	R	Occ	NonEq.
Modify	Si 4+	0.33300	0.66700	0.47000	0.42	1.00	*
Modify all	O 2-	0.33300	0.66700	1/4	1.32	1.00	*
Delete	O 2-	0.42500	0	0	1.32	1.00	*
Apply	Si 4+	0.66600	0.33300	0.97000	0.42	1.00	
OK	Si 4+	0.33300	0.66600	0.47000	0.42	1.00	
Cancel	Si 4+	0.66700	0.33300	0.97000	0.42	1.00	
Help	Si 4+	0.33400	0.66700	0.47000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.66700	0.33400	0.97000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.66700	0.33300	0.53000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.33300	0.66600	0.03000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.66600	0.33300	0.53000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.33300	0.66700	0.03000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.66700	0.33400	0.53000	0.42	1.00	
	Si 4+	0.33400	0.66700	0.03000	0.42	1.00	
	O 2-	0.66600	0.33300	3/4	1.32	1.00	
	O 2-	0.33300	0.66600	1/4	1.32	1.00	
	O 2-	0.66700	0.33300	3/4	1.32	1.00	
	O 2-	0.33400	0.66700	1/4	1.32	1.00	
	O 2-	0.66700	0.33400	3/4	1.32	1.00	
	O 2-	0.42500	0.42500	1/2	1.32	1.00	
	O 2-	0	0.42500	0	1.32	1.00	
	O 2-	0.57500	0	1/2	1.32	1.00	
	O 2-	0.57500	0.57500	0	1.32	1.00	
	O 2-	0	0.57500	1/2	1.32	1.00	

## Fase Cristalina: Mulita

**Cell Creation / Cell List**

Mendeleviev Sy. Al X 5/21 a 7.566 90  
 Color  Ox. 3+ Y 0.29450 b 7.682 90  
 Occup 0.34 R. 0.51 Z 1/2 c 2.884 90

Add	Atom		X	Y	Z	R	Occ	NonEq.
Modify	<input checked="" type="checkbox"/> Al	3+	5/21	0.29450	1/2	0.51	0.34	
Modify all	<input checked="" type="checkbox"/> Al	3+	0.35120	0.15900	1/2	0.51	0.34	
Delete	<input checked="" type="checkbox"/> Si	4+	0.35120	0.15900	1/2	0.42	0.34	
Apply	<input checked="" type="checkbox"/> O	2-	0.37290	0.28080	0	1.32	1.00	
OK	<input checked="" type="checkbox"/> Al	3+	0	0	0	0.51	1.00	
Cancel	<input checked="" type="checkbox"/> O	2-	0.14200	0.07770	1/2	1.32	1.00	
Help	<input checked="" type="checkbox"/> O	2-	0	1/2	1/2	1.32	0.41	
	<input checked="" type="checkbox"/> O	2-	0.05090	0.44820	1/2	1.32	0.21	

## Fase Cristalina: Hematita

Cell Creation / Cell List								
Mendelev	Sy.	Fe	X		a	5.0380	90.00	
Color		Ox.	3+	Y	0	b	3.0000	90.00
Occup	1.00	R.	0.64	Z	0.35530	c	13.7720	120.00
Add	Atom	X	Y	Z	R	Occ	NonEq.	
Modify	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	0	0	0.35530	0.64	1.00	*	
Modify all	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.30590	0	1/4	1.32	1.00	*	
Delete	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	0	0	0.64470	0.64	1.00		
Apply	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.69410	0	3/4	1.32	1.00		
OK	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	0	0	0.85530	0.64	1.00		
Cancel	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0	0.30590	1/4	1.32	1.00		
Help	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.69410	0.69410	1/4	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0	0.69410	3/4	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.30590	0.30590	3/4	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	0	0	0.14470	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	1/3	2/3	0.02197	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	1/3	2/3	0.52197	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.63923	2/3	11/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	1/3	0.97257	11/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.02743	0.36077	11/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	1/3	0.36077	5/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.02743	2/3	5/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.63923	0.97257	5/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	1/3	2/3	0.31137	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	1/3	2/3	0.81137	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	2/3	1/3	0.68863	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	2/3	1/3	0.18863	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.97257	1/3	7/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	2/3	0.63923	7/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.36077	0.02743	7/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	2/3	0.02743	1/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.36077	1/3	1/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> O 2-	0.97257	0.63923	1/12	1.32	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	2/3	1/3	0.97803	0.64	1.00		
	<input checked="" type="checkbox"/> Fe 3+	2/3	1/3	0.47803	0.64	1.00		