

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**CONTROLE DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS
CERÂMICAS NO PROCESSAMENTO DE PAVIMENTOS
GRESIFICADOS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JOSÉ CELSO BARBOSA JUNIOR

FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 1997

**CONTROLE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS CERÂMICAS
NO PROCESSAMENTO DE PAVIMENTOS GRESIFICADOS**

JOSÉ CELSO BARBOSA JÚNIOR

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon - ORIENTADOR



Prof. Dr. César Vitório Franco - COORDENADOR DO CURSO

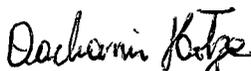
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein – PRESIDENTE - UFSC



Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi - UFSCAR



Prof. Dr. Dachamir Hotza - UFSC



Prof. Dr. Márcio Celso Fredel - UFSC

À Sibeli, José Celso pai e Inaci:
incentivadores maiores

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi concretizado com o auxílio, apoio e incentivo de muitas pessoas que sinergicamente constituíram, como uma equipe, a base logística da tese e portanto devem considerar-se co-autores e merecedores de todos os créditos, além dos meus mais sinceros agradecimentos. Gostaria de citar todos porém, considero a seguinte amostra bastante significativa:

De casa:

Sibeli, José Celso, Iraci, Eduardo, Elisa e Tadeu - pelo constante incentivo e orientação.

Da Eliane Revestimentos Cerâmicos:

Adriano Carlos Sampaio Teixeira Lima, Leandro Rosa Medeiros, Celito Heinzen Cardoso, funcionários da Eliane II, III e Usina de Gaseificação - pessoas que acreditaram e facilitaram a execução deste trabalho.

Do Departamento de Engenharia Térmica - Eliane:

Paulo Renato Macan Bordignon, Mauro De Bona Sartor e Dimas Aílton Rocha - verdadeiros amigos, direcionadores e trens de pouso ocasionais.

Do Colégio Maximiliano Gaidzinski - Eliane:

Vilmar Menegon Bristot, Nídia Joaquina Goulart, Cláudio de Oliveira Modesto, Sandra Tassi Mondardo, Juliano Morona, Gilson Bez Fontana Menegalli, Ana Paula Grandó e os alunos Éverton Ceron, Agenor De Noni Jr, Alice Correa Nunes, Liliane Pauletti, Pricilla Andrea Pizzollo Nunes - equipe de colegas fundamentais e incentivadores de todas as atividades.

Do LabMat:

Orestes Estevan Alarcon, João Batista Rodrigues Neto, Adriano Michael Berardin, Cristina Doneda, Pedro Bernardini, Aloísio Nelmo Klein, Dachamir Hotza, Carlos Alberto Grassman, Sandro Thomáz, Humberto Gracher Riella - novos amigos que contribuíram muito em minha formação.

Das empresas:

WEG e IBRAP - pelo apoio logístico.

RESUMO

Este trabalho procura investigar de forma sistemática, alguns aspectos relacionados à influência da distribuição de tamanho de partículas de matérias-primas cerâmicas nas propriedades tecnológicas de pavimentos gresificados. As matérias-primas foram condicionadas a diferentes estados de distribuição granulométrica os quais foram obtidos por moagem a úmido de cada matéria-prima individual durante 1, 4 e 7 horas em moinho de bolas. Posteriormente realizou-se misturas de matérias-primas separando-as por classes, adotando-se os critérios: plásticas/não plásticas e fundentes/refratários. Manteve-se constante a composição mássica, porém variou-se o estado de cominuição de cada classe de matérias-primas utilizadas. As misturas foram analisadas segundo os parâmetros de processo de fabricação industrial, incluindo sinterização em forno industrial. Os resultados obtidos baseiam-se na análise da densidade aparente, obtida por empuxo de mercúrio, dos corpos de prova antes e após a sinterização, além da análise da retração linear, da absorção de água, e microestrutura porosa do material. A principal conclusão deste trabalho é que o estado de distribuição de tamanho de partículas de cada classe de matérias-primas constituintes das formulações de pavimentos gresificados, exerce grande influência nas propriedades físicas dos corpos cerâmicos processados. Com esta abordagem é proposta uma solução alternativa para o controle da moagem que pode prever condições de empacotamento de partículas e, conseqüente, ganho de densificação no substrato cerâmico - propriedade de grande importância para o desempenho do material. Durante a execução do trabalho foi proposta a utilização de um modelo matemático para a obtenção de um indicador de empacotamento de partículas, cujo resultado é avaliado em relação às propriedades do material processado.

ABSTRACT

This work studies the variations in distributions of ceramics particles size and final properties relationships in ceramic floor tiles processing. Raw materials tests were done, using the main mineral components for floor ceramic tiles. These materials were milled in a laboratorial ball mill during 1,4 and 7 hours to produce different distributions of particle sizes. In a second step the powders were blended in a same weight composition, but in a different state of distributions of particle size achieved by the specific comminution state of the material classes. All blends were processed by traditional industrial ceramic tiles process, include a sintering in a industrial roller kiln. The results are based in analysis of aparent density, linear shrinkage, water absorption and microstructural analysis of green and sintered bodies. The main conclusion reached in this work show a strong influence which is observed in final properties of floor tiles by the distributions of ceramics particles size of each raw materials classes that compound a formulation. The control of milling by the analysis of the distribution modulus "n" was introduced like an alternative industrial control frame to obtain predictive informations by the powder packing capacity and state of densification - very important propertie to ceramic floor tiles.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| CAPÍTULO I | 1 |
| INTRODUÇÃO e OBJETIVOS | 1 |
| CAPÍTULO II | 4 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 - Materiais Cerâmicos | 4 |
| 2.1.1 - Materiais Cerâmicos no Contexto Histórico | 4 |
| 2.2 - Classificação dos Materiais de Engenharia | 5 |
| 2.3 - Caracterização dos Materiais Cerâmicos | 9 |
| 2.4 - Matérias-primas Cerâmicas | 9 |
| 2.5 - Caracterização de Partículas Cerâmicas | 14 |
| 2.5.1 - Curvas de Distribuição de Tamanho de Partículas | 16 |
| 2.5.2 - Técnicas de Análise Granulométrica | 18 |
| 2.5.3 - Partículas Cerâmicas em Suspensão Aquosa | 20 |
| 2.5.4 - Redução de Tamanho | 24 |
| 2.6 - O Empacotamento de Partículas | 29 |
| 2.7 - O Processo de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos | 39 |
| CAPÍTULO III | 55 |
| PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 55 |
| 3.1 - Introdução | 55 |
| 3.2 - Seleção, Amostragem e Caracterização das Matérias-primas | 55 |
| 3.3 - Moagem e Caracterização Granulométrica das Matérias-primas | 56 |
| 3.4 - Formulação das Misturas e Caracterização Granulométrica | 58 |
| 3.5 - Processamento dos Materiais e Caracterização dos Corpos de Prova | 62 |
| 3.6 - Metrologia e Procedimento Estatístico | 63 |
| 3.6.1 - Determinação de Incertezas Metrológicas | 64 |
| 3.6.2 - Estimativa de Parâmetros Não-Lineares por Regressões Específicas | 64 |
| 3.6.3 - Análise de Variância | 65 |
| 3.7 - Teste em Escala Industrial | 66 |
| CAPÍTULO IV | 68 |
| RESULTADOS e DISCUSSÕES | 68 |
| 4.1 - Caracterização das Matérias-primas | 68 |
| 4.2 - Moagem das Matérias-primas e Caracterização Granulométrica | 71 |
| 4.3 - Caracterização Granulométrica das Misturas | 78 |
| 4.3.1 - Caracterização das Misturas Através da Distribuição Granulométrica Calculada (teórica) | 78 |
| 4.3.2 - Caracterização das Misturas Através da Distribuição Granulométrica Medida (real) | 82 |
| 4.3.3 - Superfície Específica das Misturas | 87 |
| 4.4 - Modelagem do Módulo de Distribuição | 90 |
| 4.5 - Processamento dos Materiais e Caracterização dos Corpos de Prova | 93 |
| 4.5.1 - Processamento dos Materiais - Compactação a 350 kgf/cm ² | 93 |
| 4.5.2 - Processamento dos Materiais - Compactação a 450 kgf/cm ² | 97 |
| 4.6 - Análise dos Resultados | 102 |
| 4.6.1 - Densidade Aparente a Seco - Ensaio Plásticos/Não-plásticos | 103 |
| 4.6.2 - Densidade Aparente a Seco - Ensaio Fundentes/Refratários | 107 |
| 4.6.3 - Absorção de Água - Ensaio Plásticos/ Não-plásticos | 110 |
| 4.6.4 - Absorção de Água - Ensaio Fundentes / Refratários | 113 |
| 4.7 - Análise Microscópica | 117 |
| 4.7.1 - Ensaio Plásticos / Não-plásticos | 117 |
| 4.7.2 - Ensaio Fundentes / Refratários | 125 |

| | |
|---|------------|
| 4.8 - Testes em Escala Industrial | 133 |
| 4.8.1 - Moagens com as matérias-primas em conjunto (etapa a) | 133 |
| 4.8.2 - Moagens com as matérias-primas moídas separadamente (etapa b) | 134 |
| 4.8.3 - Moagens com as matérias-primas moídas separadamente e conformadas (etapa c) | 136 |
| 4.8.4 - Determinação do Módulo de Distribuição | 140 |
| CAPÍTULO V | 143 |
| SÍNTESE DOS RESULTADOS e CONCLUSÕES | 143 |
| SUGESTÕES | 147 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 148 |
| ANEXOS | 150 |
| ANEXO 01- Moagem das Matérias-primas e Caracterização Granulométrica | 150 |
| ANEXO 02 - Caracterização Granulométrica das Misturas - Caracterização Teórica | 158 |
| ANEXO 03 - Caracterização Granulométrica das Misturas - Caracterização Real | 164 |
| ANEXO 04 - Caracterização Granulométrica - Teste Industrial | 170 |
| ANEXO 05 - Análise dos Resultados | 175 |

ÍNDICE de FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Fluxo do processo de fabricação de pavimentos gresificados | 1 |
| Figura 2.1.1.1 - Campo de abordagem da ciência dos materiais | 4 |
| Figura 2.2.1 - Limites de abordagem no estudo de materiais | 5 |
| Figura 2.4.1 - Representação esquemática dos silicatos | 11 |
| Figura 2.5.1 - Representação e terminologia das porções materiais | 14 |
| Figura 2.5.2 - Morfologia das partículas | 15 |
| Figura 2.5.3.1 - Estrutura de dupla camada e potencial zeta | 22 |
| Figura 2.5.3.2 - Relação entre viscosidade e potencial zeta | 24 |
| Figura 2.6.1 - Condições de empacotamento em sistemas binários | 32 |
| Figura 2.6.2 - Condições de empacotamento em sistemas ternários | 33 |
| Figura 2.6.3 - Curvas de isodensificação | 34 |
| Figura 2.6.4 - Influência da taxa de variação de tamanhos e número de modas no empacotamento | 35 |
| Figura 2.6.5 - Sistemas de empacotamento | 36 |
| Figura 2.6.6 - Sistemas de empacotamento em partículas e aglomerados | 37 |
| Figura 2.7.1 - Processo de fabricação de pavimentos cerâmicos | 40 |
| Figura 2.7.2 - Fluxograma da etapa de aglomeração na tecnologia via-úmida | 41 |
| Figura 2.7.3 - Fluxograma da etapa de aglomeração na tecnologia via-seca | 41 |
| Figura 2.7.4 - Pó cerâmico atomizado - aumento de 250 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 41 |
| Figura 2.7.5 - Superfície de pavimento seco - aumento de 40 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 43 |
| Figura 2.7.6 - Detalhe do pó atomizado deformado e porosidade intergranular- aumento de 320 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 44 |
| Figura 2.7.7 - Detalhe da porosidade intergranular no interior do pavimento seco - aumento de 400 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 44 |
| Figura 2.7.8 - Detalhe da fratura do pavimento seco com aglomerados não destruídos - aumento de 40 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 45 |
| Figura 2.7.9 - Detalhe da fratura do pavimento seco com aglomerados não destruídos - aumento de 110 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 45 |

| | |
|--|-----|
| Figura 2.7.10 - Região de fratura de pavimento sinterizado - camada vertical direita apresenta região esmaltada - aumento de 80 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 48 |
| Figura 2.7.11 - Detalhe da região esmaltada - aumento de 320 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 49 |
| Figura 2.7.12 - Detalhe da região do substrato - região rica em fase líquida com formação de porosidade fechada - aumento de 320 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 50 |
| Figura 2.7.13 - Detalhe da região fraturada do pavimento sinterizado - aumento de 160 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 50 |
| Figura 4.4.1 - Evolução do módulo de distribuição | 92 |
| Figura 4.7.1.1 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 117 |
| Figura 4.7.1.2 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 118 |
| Figura 4.7.1.3 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 119 |
| Figura 4.7.1.4 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 120 |
| Figura 4.7.1.5 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 121 |
| Figura 4.7.1.6 - Região de fratura da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 122 |
| Figura 4.7.1.7 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 123 |
| Figura 4.7.1.8 - Região de fratura da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 124 |
| Figura 4.7.2.1 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 1 hora de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 125 |
| Figura 4.7.2.2 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 1 hora de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 126 |
| Figura 4.7.2.3 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm ²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 127 |

- Figura 4.7.2.4 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) 128**
- Figura 4.7.2.5 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) 129**
- Figura 4.7.2.6 - Região de fratura da amostra com 7 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) 130**
- Figura 4.7.2.7 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais fundentes e 7 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) 131**
- Figura 4.7.2.8 - Região de fratura da amostra com 7 hora de moagem dos materiais fundentes e 7 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) 132**

ÍNDICE de TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.2.1 - Propriedades dos materiais | 8 |
| Tabela 2.4.1 - Classificação dos silicatos | 10 |
| Tabela 2.4.2 - Exemplos de matérias-primas cerâmicas | 13 |
| Tabela 2.5.1 - Diâmetros Equivalentes e sua Definição | 16 |
| Tabela 2.5.2.1 - Métodos de caracterização de tamanho de partícula e diâmetros equivalentes | 19 |
| Tabela 2.7.1 - Transformações físico-químicas típicas na queima | 51 |
| Tabela 3.3.1 - Carga de moagem | 57 |
| Tabela 3.4.1 - Formulação da massa | 59 |
| Tabela 3.4.2 - Classificação das matérias-primas segundo a plasticidade | 60 |
| Tabela 3.4.3 - Classificação das matérias-primas segundo a fusibilidade | 61 |
| Tabela 3.4.4 - Codificação do ensaio 1 - plásticos e não-plásticos | 61 |
| Tabela 3.4.5 - Codificação do ensaio 2 - fundentes e refratários | 62 |
| Tabela 3.5.1 - Curva de queima industrial | 63 |
| Tabela 4.1.1 - Análise química das matérias-primas | 69 |
| Tabela 4.1.2 - Análise mineralógica das matérias-primas | 69 |
| Tabela 4.1.3 - Análise física das matérias-primas | 70 |
| Tabela 4.2.1 - Tempo de Moagem das Matérias-primas x Superfície Específica | 76 |
| Tabela 4.3.3.1 - Ensaio de moagem de classes de matérias em composições teóricas x superfície específica | 87 |
| Tabela 4.3.3.2 - Ensaio de moagem de classes de matérias em composições reais x superfície específica | 88 |
| Tabela 4.4.1 - Resultados dos módulos de distribuição | 90 |
| Tabela 4.5.1.1 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 1 com pressão de compactação de 350 kgf/cm ² | 94 |
| Tabela 4.5.1.2 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 2 com pressão de compactação de 350 kgf/cm ² | 95 |
| Tabela 4.5.2.1 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 1 com pressão de compactação de 450 kgf/cm ² | 98 |
| Tabela 4.5.2.2 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 2 com pressão de compactação de 450 kgf/cm ² | 99 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.8.3.1 - Resultados de processamento do material moído separadamente em escala industrial - resultados anteriores à sinterização | 138 |
| Tabela 4.8.3.2 - Resultados de processamento do material moído separadamente em escala industrial - resultados após à sinterização | 139 |
| Tabela 4.8.4.1 - Módulos de distribuição obtidos nas moagens convencionais em escala industrial | 140 |
| Tabela 4.8.4.2- Módulos de distribuição obtidos nas moagens com classes de materiais separados em escala industrial | 141 |
| Tabela a01.1 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 1 | 150 |
| Tabela a01.2 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 2 | 151 |
| Tabela a01.3 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 3 | 152 |
| Tabela a01.4 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Caulim | 153 |
| Tabela a01.5 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Talco | 154 |
| Tabela a01.6 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Fonolito | 155 |
| Tabela a01.7 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Quartzito | 156 |
| Tabela a01.8 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Fonolito | 157 |
| Tabela a02.1- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem. | 158 |
| Tabela a02.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem. | 159 |
| Tabela a02.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem. | 160 |
| Tabela a02.4 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem. | 161 |
| Tabela a02.5 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem. | 162 |
| Tabela a02.6 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem. | 163 |
| Tabela a03.1- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem. | 164 |
| Tabela a03.2- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem. | 165 |

| | |
|---|-----|
| Tabela a03.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem. | 166 |
| Tabela a03.4 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem. | 167 |
| Tabela a03.5 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem. | 168 |
| Tabela a03.6 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem. | 169 |
| Tabela a04.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa das moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 05 | 170 |
| Tabela a04.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa das moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 16 | 171 |
| Tabela a04.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora | 172 |
| Tabela a04.4 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 2 horas | 173 |
| Tabela a04.5 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora - tempo de moagem dos materiais não-plásticos = 2 horas | 174 |
| Tabela a05.1 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 175 |
| Tabela a05.2 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 175 |
| Tabela a05.3 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 175 |
| Tabela a05.4 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 176 |
| Tabela a05.5 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 176 |
| Tabela a05.6 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 176 |
| Tabela a05.7 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 177 |
| Tabela a05.8 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 177 |
| Tabela a05.9 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 177 |

| | |
|--|-----|
| Tabela a05.10 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 178 |
| Tabela a05.11 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 178 |
| Tabela a05.12 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 178 |
| Tabela a05.13 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 179 |
| Tabela a05.14 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 179 |
| Tabela a05.15 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 179 |
| Tabela a05.16 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 180 |
| Tabela a05.17 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 180 |
| Tabela a05.18 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 180 |
| Tabela a05.19 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 181 |
| Tabela a05.20 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 181 |
| Tabela a05.21 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 181 |
| Tabela a05.22 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 182 |
| Tabela a05.23 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 182 |
| Tabela a05.24 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 182 |
| Tabela a05.25 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 183 |
| Tabela a05.26 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 183 |
| Tabela a05.27 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 183 |
| Tabela a05.28 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm ² | 184 |
| Tabela a05.29 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm ² | 184 |

**Tabela a05.30 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: absorção de água
- pressão de compactação: 450 kgf/cm² 184**

**Tabela a05.31 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: absorção de água
- pressão de compactação: 450 kgf/cm² 185**

**Tabela a05.32 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade:
absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm² 185**

ÍNDICE de GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 2.5.1.1 - Curva de distribuição de frequência granulométrica | 17 |
| Gráfico 2.5.1.2 - Curva de distribuição granulométrica acumulativa | 18 |
| Gráfico 4.2.1 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 1 | 71 |
| Gráfico 4.2.2- Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 2 | 72 |
| Gráfico 4.2.3 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 3 | 72 |
| Gráfico 4.2.4 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Caulim | 73 |
| Gráfico 4.2.5 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Talco | 73 |
| Gráfico 4.2.6 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Fonolito | 74 |
| Gráfico 4.2.7 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Quartzito | 74 |
| Gráfico 4.2.8 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Filito | 75 |
| Gráfico 4.2.9 - Tempo de Moagem das Matérias-primas x Superfície Específica Volumétrica | 77 |
| Gráfico 4.2.10 - Tempo de Moagem das Matérias-primas x Superfície Específica Mássica | 77 |
| Gráfico 4.3.1.1.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem. | 79 |
| Gráfico 4.3.1.1.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem. | 79 |
| Gráfico 4.3.1.1.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem. | 80 |
| Gráfico 4.3.1.2.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem. | 81 |
| Gráfico 4.3.1.2.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem. | 81 |
| Gráfico 4.3.1.2.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem. | 82 |
| Gráfico 4.3.2.1.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem. | 83 |

| | |
|--|-----|
| Gráfico 4.3.2.1.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem. | 83 |
| Gráfico 4.3.2.1.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem. | 84 |
| Gráfico 4.3.2.2.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem. | 85 |
| Gráfico 4.3.2.2.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem. | 86 |
| Gráfico 4.3.2.2.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem. | 86 |
| Gráfico 4.3.3.1 - Moagens de classes de matérias em composições teóricas x superfície específica volumétrica | 89 |
| Gráfico 4.3.3.2 - Ensaios de moagem de classes de matérias em composições teóricas x superfície específica volumétrica | 89 |
| Gráfico 4.4.1 - Módulos de distribuição | 91 |
| Gráfico 4.5.1.1 - Densidade aparente a seco e queimado - ensaio 1 - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 96 |
| Gráfico 4.5.1.2 - Absorção de água - ensaio 1 - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 96 |
| Gráfico 4.5.1.3 - Retração linear - ensaio 1 - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 97 |
| Gráfico 4.5.2.1 - Densidade aparente a seco e queimado - ensaio 1 - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 100 |
| Gráfico 4.5.2.2 - Absorção de água - ensaio 1 - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 101 |
| Gráfico 4.5.2.3 - Retração linear - ensaio 1 - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 101 |
| Gráfico 4.6.1.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 104 |
| Gráfico 4.6.1.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 104 |
| Gráfico 4.6.1.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 105 |
| Gráfico 4.6.1.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 106 |
| Gráfico 4.6.1.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 106 |
| Gráfico 4.6.1.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 107 |

| | |
|--|-----|
| Gráfico 4.6.2.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 108 |
| Gráfico 4.6.2.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 108 |
| Gráfico 4.6.2.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 109 |
| Gráfico 4.6.2.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 109 |
| Gráfico 4.6.2.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 110 |
| Gráfico 4.6.2.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 110 |
| Gráfico 4.6.3.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 111 |
| Gráfico 4.6.3.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 111 |
| Gráfico 4.6.3.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 112 |
| Gráfico 4.6.3.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 112 |
| Gráfico 4.6.3.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 113 |
| Gráfico 4.6.3.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 113 |
| Gráfico 4.6.4.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 114 |
| Gráfico 4.6.4.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 114 |
| Gráfico 4.6.4.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm ² | 115 |
| Gráfico 4.6.4.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 115 |
| Gráfico 4.6.4.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 116 |
| Gráfico 4.6.4.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm ² | 116 |
| Gráfico 4.8.1.1 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 05 | 133 |
| Gráfico 4.8.1.2 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 16 | 134 |

| | |
|--|-----|
| Gráfico 4.8.2.1 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora | 135 |
| Gráfico 4.8.2.2 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 2 horas | 135 |
| Gráfico 4.8.3.1 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora - tempo de moagem dos materiais não-plásticos = 2 horas | 137 |
| Gráfico 4.8.4.12- Módulos de distribuição obtidos nas moagens em escala industrial | 142 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

A necessidade de revestir solos e paredes em obras civis está associada a questões de ordem estética, higiênica, protetoras e técnico operacionais, que permitam atender determinadas funções em um ambiente. Os revestimentos utilizados para paredes são caracterizados por apresentarem baixa densidade, decorrente de uma microestrutura porosa que permite uma menor carga estática e maior adesividade à argamassa, devido à maior superfície específica, facilitando o assentamento — a esta classe de revestimentos denominamos azulejos ou revestimentos porosos. Por outro lado, nos revestimentos de solos as solicitações são diferenciadas e necessitam de uma maior resistência mecânica a esforços compressivos, a qual é obtida pela maior densificação do produto — a esta classe denominamos pisos ou pavimentos gresificados.

Atender especificações técnicas dos revestimentos cerâmicos exige um conjunto de operações unitárias num processo de fabricação que permita reações entre as matérias-primas utilizadas, segundo critérios de formulação. Normalmente, a seqüência deste processo de fabricação compreende algumas etapas típicas as quais estão apresentadas no fluxograma apresentado na figura 1.1:

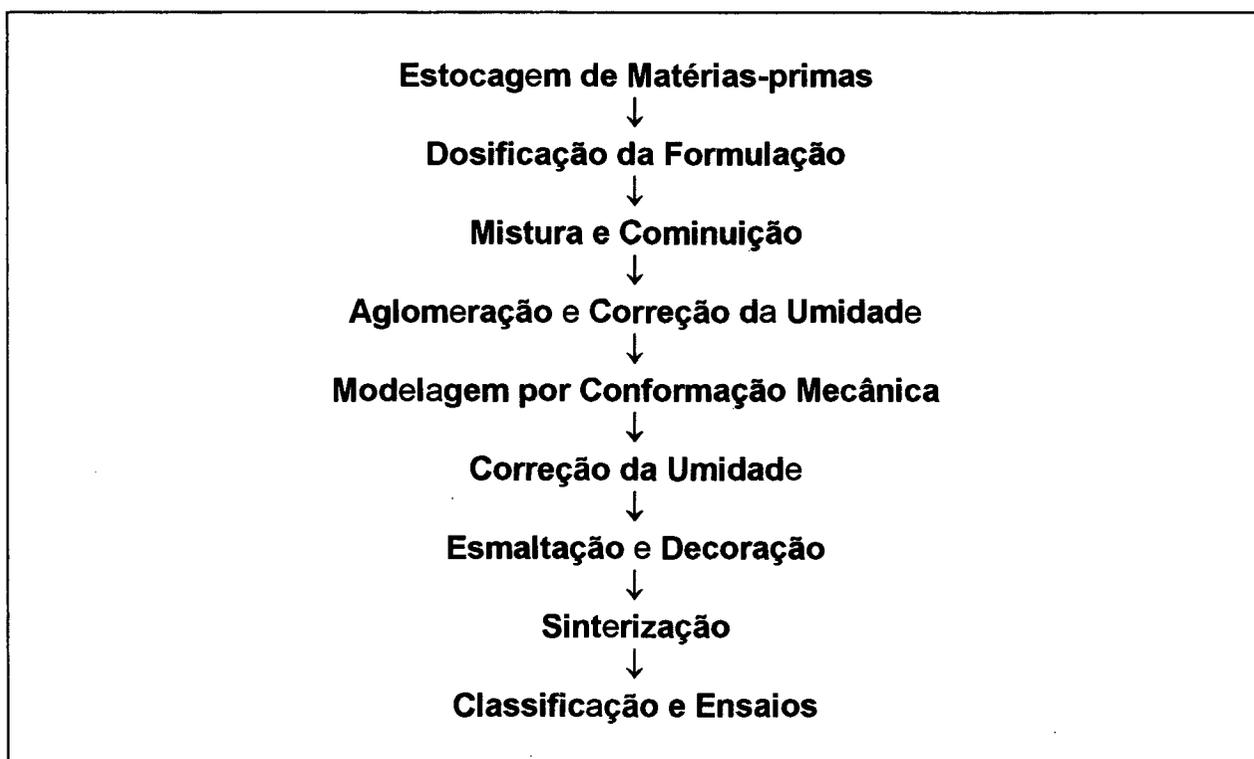


Figura 1.1 - Fluxo do processo de fabricação de pavimentos gresificados

Ao longo do processo de fabricação pode-se classificar os desvios que favorecem ao surgimento de falhas e defeitos no produto, como advindos de dois tipos de fatores associados:

- à qualidade das matérias-primas;
- à variações nos parâmetros operacionais em cada etapa do processo.

Esta dissertação pretende enfatizar alguns aspectos científicos e tecnológicos relacionados com a produção de revestimentos cerâmicos, com ênfase na etapa do processo conhecida como “preparação de massa”. Especificamente, constitui-se como objeto principal do estudo a influência da distribuição de tamanho de partículas de matérias-primas cerâmicas nas propriedades tecnológicas dos produtos, de forma que possibilite a veiculação de um conjunto sistematizado de ações relativas ao processo de cominuição como uma ferramenta preditiva de propriedades, associadas com as características desejáveis desta classe de produto. A utilização desta ferramenta na etapa inicial do processo de fabricação é fundamental para evitar a propagação dos defeitos ao longo de toda a seqüência de processamento do material.

Para atingir esta meta foram traçados alguns objetivos específicos para o desenvolvimento de uma metodologia experimental:

- investigar o comportamento de matérias-primas cerâmicas utilizadas na fabricação de pavimentos gresificados, em relação à redução de tamanho de partículas, durante a evolução da moagem via úmida em moinhos de esferas;
- correlacionar distribuições de tamanho de partículas, obtidas a partir de critérios previamente elaborados com propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos utilizados para o processamento de pavimentos gresificados;
- avaliar a utilização de um modelo matemático na predição do grau de empacotamento de partículas apresentado por uma matéria-prima ou por uma mistura de matérias-primas submetidas à diferentes distribuições de tamanho de partículas.

A utilização neste trabalho dos métodos de análises como a difração a laser, a difração de raios - X, a microscopia de eletrônica varredura, além de técnicas estatísticas como análise de variância e modelagem não linear, levam para o seio das unidades de fabricação de revestimentos uma possibilidade de investigação de fenômenos e problemas concebidos a partir de um modelo metodológico utilizado em processamento de cerâmicas avançadas e, ainda, pouco utilizado nas indústrias cerâmicas brasileiras de processamento tradicional. Sob este paradigma Boschi¹³ afirma que “para se atingir as propriedades necessárias das cerâmicas avançadas procura-se diminuir o número de variáveis envolvidas, processos rigorosamente controlados e sofisticadas técnicas de caracterização, além de teorias que auxiliam no entendimento de cada uma das etapas do processo e na inter-relação entre as mesmas. De tal forma que os efeitos resultantes da alteração de uma determinada variável, podem ser previstos e entendidos em relações de causa-e-efeito. Pode-se então perceber que, o que caracteriza as cerâmicas avançadas, pelo exposto acima,

é justamente o que se deseja incorporar às cerâmicas tradicionais, para aumentar sua competitividade. O fator limitante aqui é o custo de produção. Para melhorar as propriedades e diminuir a variação das mesmas, o custo de produção teria que aumentar. Entretanto, um processo mais controlado é mais eficiente e se adapta melhor à automação, o que implica em redução dos custos de produção e também das possibilidades de surgimento de defeitos de fabricação. Desta maneira pode-se obter um ponto na razão custo/benefício que permita aumentar o domínio da tecnologia e conseqüentemente a competitividade”.

A preocupação com a evolução tecnológica freqüentemente demonstrada pelo setor de revestimentos cerâmicos, é justificada pela necessidade de atendimento de uma demanda anual de mais de 3000 milhões de metros quadrados de revestimentos segundo A. Brusa et alli¹⁵.

Inserir-se neste desafio é uma das propostas deste trabalho, vinculando a metodologia científica a uma etapa do processo de fabricação, que pode ser considerada como a determinante na qualidade dos produtos manufaturados - a dosagem e cominuição das matérias-primas, ou mais simplesmente, a preparação de massa. Esta etapa precede a conformação e sinterização, onde ocorrem a definição geométrica do produto e as principais reações físico-químicas que conduzem à sua densificação, respectivamente. Provocar variações processuais na etapa de preparação de massa e determinar sua influência nas etapas posteriores, são propostas fundamentais deste trabalho e estão embasados no raciocínio de Padoa¹⁴:

“Especificamente, eventuais defeitos no material se revelam somente quando este é queimado no forno. Porém, freqüentemente, a sua origem é em uma das fases de fabricação precedente à queima; e o melhor forno e o melhor forneiro não podem mais corrigir erros ocorridos nas etapas de trabalho precedentes.”

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Materiais Cerâmicos

2.1.1 - Materiais cerâmicos no contexto histórico

Segundo Norton¹, a fabricação de cerâmica data de 7000 AC com a produção de artefatos de material não cozido, enquanto que os primeiros materiais submetidos à queima datam de 5000 AC, configurando o que chamamos de cerâmica primitiva encontrada nas regiões do Egito, Ásia Menor, Grécia, Creta e no Novo Mundo.

Em 3500 AC, os egípcios utilizavam técnicas de produção manual de potes através de tornos, caracterizando um processo mais eficiente e evoluído. No início da era cristã, já existiam na China fornos para queima em altas temperaturas, o que possibilitava a obtenção de materiais cerâmicos muito mais resistentes¹.

Em 1500 DC, o uso de técnicas de produção utilizando barbotinas em moldes de gesso era praticado na Itália e, em 1740, em todo o continente europeu, chegando-se aos primórdios da técnica de defloculação em 1891¹. A partir daí, o progresso das técnicas de produção geraram as mais variadas classes de produtos, criando a necessidade de aprimoramento das matérias-primas, ou seja, instituindo a pesquisa na área de materiais.

A ciência dos materiais surgiu como uma abordagem comum aos metalurgistas e químicos que correlacionavam os itens:

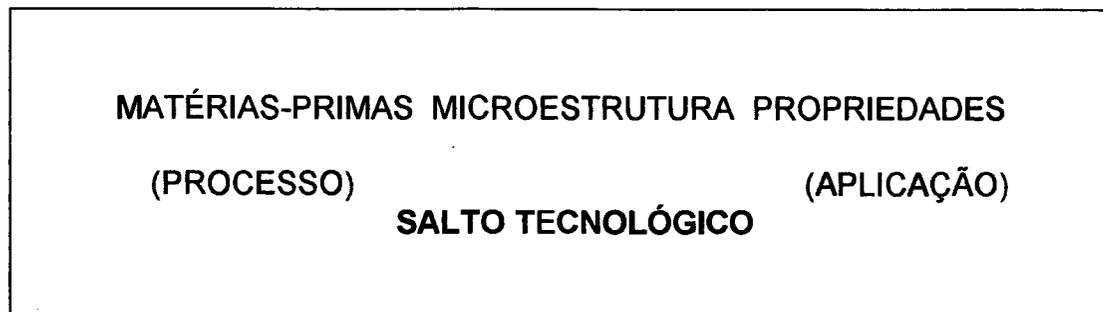


Figura 2.1.1.1 - Campo de abordagem da ciência dos materiais

Esta associação pressupõe uma necessidade no controle e investigação dos atributos físicos e químicos das matérias-primas, para que seja possível o conhecimento das inter-relações das propriedades dos materiais processados e, ainda, viabilizar um projeto microestrutural orientando às necessidades de aplicação. Consideramos aqui, que esta abordagem levou ao salto tecnológico nas tecnologias de processamento de materiais.

2.2 - Classificação dos materiais de engenharia

Os materiais de construção são essencialmente sólidos e podem ser agrupados em três classes distintas de materiais: metais, cerâmicos e polímeros. Complementando esta classificação existem ainda outras duas classes mais recentes de materiais chamadas de compósitos e semicondutores. Esta diferenciação é baseada na composição química e estruturação atômica que, por sua vez, configuram formas organizacionais diferentes aos materiais². Quanto à composição e organização serão assumidas as seguintes definições:

Composição: natureza dos átomos.

Organização: forma como os átomos estão organizados.

Desta forma, pode-se dividir os limites de abordagem dos materiais em três campos distintos, segundo a dimensão em que se avalie as características e propriedades:

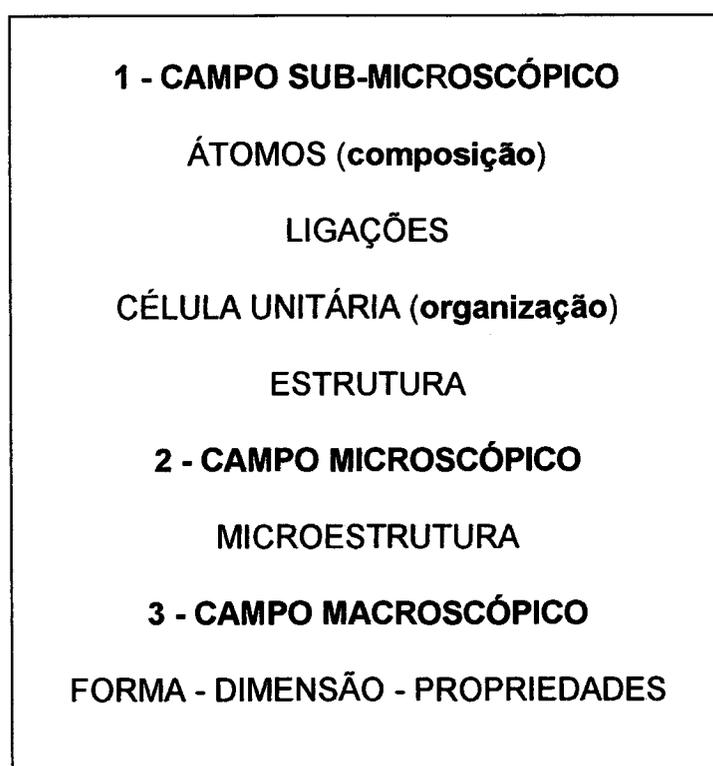


Figura 2.2.1 - Limites de abordagem no estudo de materiais

Segundo Callister², uma classificação genérica para os materiais pode ser representada da seguinte forma:

- **Materiais metálicos**

Materiais metálicos são normalmente combinação de elementos metálicos. Estes elementos possuem um grande número de elétrons não localizados, não apresentando ligações com átomos particulares. Esta característica favorece algumas propriedades destes materiais tais como: excelente condutividade térmica e elétrica; opacidade; fácil deformação.

- **Materiais cerâmicos**

Materiais cerâmicos são compostos por elementos metálicos e semi-metálicos, freqüentemente óxidos, nitretos e carbetos. Os materiais mais freqüentes são compostos por minerais argilosos, cimentos e vidros. As principais características são a baixa condutividade térmica e elétrica; resistência mecânica a altas temperaturas e comportamento frágil quando submetido a tensões.

Como uma classe, os materiais cerâmicos são muito mais estáveis que os metais, no que se refere ao desempenho químico e térmico. Tal generalização pode ser justificada com base na energia livre muito menor que os compostos cerâmicos apresentam quando comparada à verificada nas estruturas de materiais metálicos. Os metais, como uma classe apresentam resistência à tração e compressão comparáveis, enquanto que os materiais cerâmicos são normalmente muito mais resistentes à compressão do que à tração. O contraste existente neste aspecto é uma consequência de diferentes estruturas, ligações químicas e surgimento de defeitos.

- **Materiais poliméricos**

Os polímeros incluem tradicionalmente os plásticos e os elastômeros. Sua constituição é de natureza orgânica baseados no carbono, hidrogênio e não-metálicos, normalmente distribuídos em longas cadeias lineares. Suas principais características são a sua baixa densidade e extrema flexibilidade. Nos materiais poliméricos encontramos estruturas que envolvem o compartilhamento de elétrons por átomos não-metálicos localizados de maneira seqüencial adjacente. Se esse compartilhamento engloba o arranjo repetido de dois ou mais átomos vizinhos, pode-se formar uma estrutura chamada polímero, e deles resultarão muitos materiais úteis à engenharia. Pelo fato dos compostos cerâmicos apresentarem elementos não-metálicos e / ou semi-metálicos que compartilham elétrons, a polimerização pode ser verificada em muitos materiais cerâmicos. Tanto os materiais cerâmicos, como os orgânicos, cristalizam-se mais facilmente que os metálicos. A semelhança que existe

entre os orgânicos e cerâmicos nesse ponto, deve-se a sua grande complexidade estrutural, quando confrontados com os metais. Nota-se também que os materiais cerâmicos iônicos cristalizam-se mais facilmente do que os materiais cerâmicos de estruturas mais complexas. Pelo fato dos materiais orgânicos usualmente possuírem átomos que compartilham elétrons com somente um (ou dois) vizinhos, sua estabilidade térmica é geralmente menor que a dos materiais cerâmicos. Essa diferença pode ser atribuída ao fato que os orgânicos possuem fortes ligações primárias e fracas ligações secundárias.

Como uma classe, os materiais cerâmicos apresentam maior rigidez e menor plasticidade face aos orgânicos, um contraste que pode ser explicado, parcialmente, com base na natureza das ligações.

- **Materiais compósitos**

Os compósitos consistem de materiais compostos de duas ou mais classes de materiais combinados. Um exemplo ilustrativo é a fibra de vidro, cujas fibras são envolvidas por resinas poliméricas e, desta forma, adquirem propriedades de polímeros como a alta flexibilidade e a resistência típica dos vidros. Assim, pode ser observada nos compósitos características de duas classes de materiais num mesmo material.

- **Materiais semicondutores**

Os semicondutores possuem propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os não-condutores. Estes materiais são extremamente sensíveis a impurezas e às condições de operação. Com os semicondutores, foi possível o advento dos circuitos integrados utilizados em computadores.

Esta classificação dos materiais de engenharia vem priorizar a composição e a organização dos átomos constituintes dos materiais para determinar sua classe. Esta opção é extremamente importante, pois as reações dos materiais a solicitações mecânicas e químicas são sempre condicionadas a particularidades de composição e organização. Pode-se exemplificar este fato mediante a análise dos materiais cerâmicos e metálicos segundo os mecanismos de fratura apresentada pelas classes. A característica típica apresentada pelos materiais cerâmicos é a fratura frágil que propaga-se catastróficamente entre pontos críticos de tensão como poros e discordâncias. Nos materiais metálicos e ligas, entretanto, a propagação das trincas vem a ocorrer segundo o modelo de fratura dúctil, com deformação plástica na frente de propagação da trinca que atenua seu desenvolvimento. Este desempenho dos dois materiais pode ser explicado pela suas respectivas estruturas e natureza das ligações químicas predominantes, ligações não direcionais nos materiais metálicos (maior mobilidade estrutural) e ligações direcionais existentes nos materiais

cerâmicos (menor mobilidade estrutural). Ainda neste sentido o desempenho dos materiais está associado à incidência de defeitos ocasionados pela má formação dos materiais na natureza ou em plantas de processamento, como por exemplo, a existência de porosidade nas microestruturas. Assim, as respostas que explicam as propriedades dos materiais durante a sua manipulação, podem ser encontradas na investigação de suas características constitucionais e na incidência de desvios nestas características. A tabela abaixo resume algumas propriedades e características das três principais classes de materiais:

| PROPRIEDADE | METÁLICOS | CERÂMICOS | POLÍMEROS |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Estrutura | Cristalina | Cristalina e Amorfa | Amorfa com baixa cristalinidade |
| Ligação Química | Metálica | Iônica e Covalente | Covalente |
| Dureza | Média Alta (20 - 1000 HB) | Muito Alta (> 2000 HB) | Baixa (< 40 HB) |
| Rigidez | Média Alta (50 - 500 GPa) | Média Alta (50 - 500 GPa) | Baixa (7 MPa - 4 GPa) |
| Condutividade Elétrica | Elevada | Muito Baixa | Muito Baixa |
| Condutividade Térmica | Elevada | Muito Baixa | Baixa |
| Resistência ao Calor | Média (até 1200 C) | Elevada (até 2500 C) | Baixa (até 200 C) |
| Resistência Mec. à Tração | Alta | Baixa | Baixa |
| Resistência Mec. à Compressão | Alta | Alta | Baixa |
| Transparência | Baixa ou Nula | Baixa ou Elevada | Baixa ou Elevada |
| Tenacidade | Elevada | Baixa | Baixa |

Tabela 2.2.1 - Propriedades dos materiais

2.3 - Caracterização dos materiais cerâmicos

Segundo Van Vlack³, a aplicação dos materiais cerâmicos é muito vasta nos campos de produção e projeto. Exemplos significativos de materiais cerâmicos incluem vidros, materiais dielétricos de alta frequência, materiais magnéticos, abrasivos, refratários, produtos argilosos pesados, esmaltes, vidrados, vitrocerâmicas e cerâmica de revestimentos. Especificamente, a utilização de materiais cerâmicos para o revestimento de solos e paredes pode ser explicada pelo conjunto de propriedades como a alta resistência a tensões compressivas além da baixa condutibilidade térmica e elétrica.

2.4 - Matérias-primas cerâmicas

As matérias-primas cerâmicas estão classificadas pelo arranjo dos componentes cristalinos do material em relação ao grupo dos silicatos. Alterações destas estruturas provocadas por ações de intemperismo natural ou processamento sintético, geram novas estruturas com propriedades diferentes. Van Vlack³ explica que:

Embora os silicatos apresentem grande variedade de estrutura, estas mostram alguns aspectos básicos que podem ser correlacionados. O entendimento destes aspectos leva à previsão das propriedades que determinada matéria-prima deverá contribuir em uma formulação de materiais. Na estrutura da sílica os átomos de silício são circundados, tetraedricamente, por quatro átomos de oxigênio. Um tetraedro SiO_4^{-4} atua como um íon naqueles compostos que possuem números de elétrons necessários para a neutralização de cargas. Um exemplo é a fosterita (Mg_2SiO_4), na qual há dois íons de Mg^{+2} para cada íon de SiO_4^{-4} . Com alguns átomos metálicos, suprimindo elétrons, ocorre polimerização de forma a produzir unidades tetraédricas que se repetem. Os cátions metálicos estão presentes, no sentido clássico, com atrações de Coulomb em relação a todas as cargas negativas adjacentes. Por intermédio da polimerização das unidades tetraédricas em duas dimensões, são obtidas estruturas lamelares. Analogamente, estruturas espaciais resultam da polimerização em três dimensões.

Quando a polimerização tridimensional produz um arranjo cristalino encontramos fases de sílica. Se a polimerização, porém, produz uma estrutura espacial não cristalina resulta em um vidro.

As estruturas mencionadas acima, de coordenação octaédrica, são independentes das ligações primárias com as camadas adjacentes (embora as ligações de Van der Waals possam existir). Em contraste, os silicatos "planos" (em camadas) de coordenação tetraédrica tem exigência insatisfeitas de ligações primárias em uma das superfícies da camada, o que se significa que precisa associar-se a outras unidades.

A tabela 2.4.1 extraída da coleção do CRC-SITI¹⁸ (Centro Ricerche Ceramiche SITI) classifica os silicatos segundo o tipo de ligação existente entre os vértices dos tetraedros de SiO_4^{-4} :

| Classificação | Característica |
|--|---|
| Nesosilicatos | Os tetraedros de SiO^{-4} são individualmente ligados apenas através dos cátions |
| Sorosilicatos | Dois, três, quatro ou seis tetraedros de SiO^{-4} são ligados através dos vértices, resultando unidades individuais, ou nos três últimos casos, anéis fechados (Ciclosilicatos); as unidades resultantes são ligadas á cátions |
| Inosilicatos | os tetraedros de SiO^{-4} são ligados em forma de cadeias simples ou duplas ligadas por cátions |
| Silicatos em Camadas Ou Filosilicatos | Os tetraedros de SiO^{-4} são ligados por três dos vértices com outros tetraedros vizinhos, formando camadas planas |
| Tectosilicatos | Os tetraedros de SiO^{-4} são ligados formando retículos tridimensionais que podem ou não possuir valência livre |

Tabela 2.4.1 - Classificação dos silicatos – fonte: CRC-SITI¹⁸ (Centro Ricerche Ceramiche SITI)

Na figura 2.4.1 a seguir pode-se visualizar as estruturas citadas:

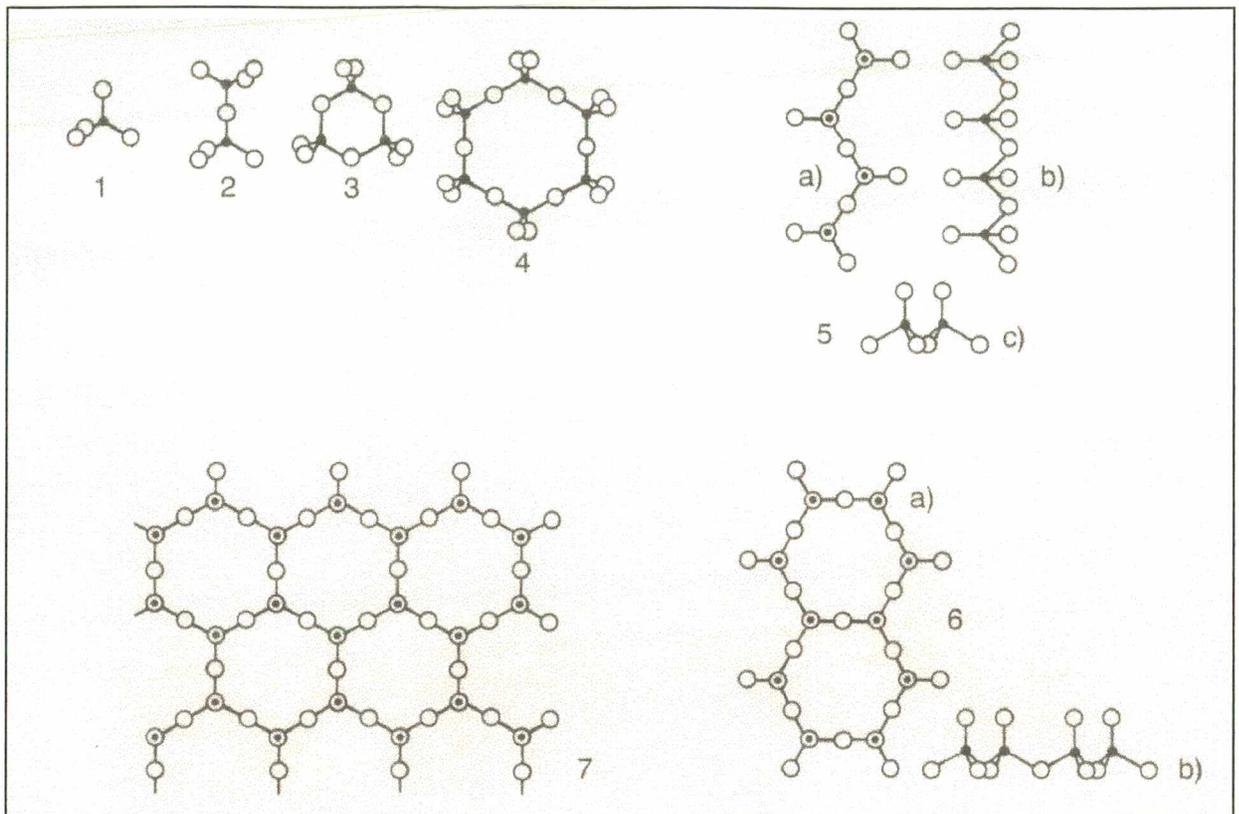


Figura 2.4.1 - Representação esquemática dos silicatos. 1 - Nesosilicatos, 2 - Sorosilicatos, 3 - Ciclosilicato com anel formado com três membros, 4 - Ciclosilicato com anel formado com seis membros, 5 - Inosilicato formado por cadeia simples a) vista ao longo do eixo a, b) vista ao longo do eixo b, c) vista ao longo do eixo c, 6 - Inosilicato a) vista ao longo do eixo a, b) vista ao longo do eixo b, c) vista ao longo do eixo c, 7 - Silicatos em Camadas ou Filossilicatos – fonte: CRC-SITI¹⁸ (Centro Ricerche Ceramiche SITI).

possuem uma camada mista octaédrica-tetraédrica, não exigindo ligações primárias em nenhuma das superfícies planas. A combinação de uma ou mais unidades estruturais tetraédricas (T) e octaédricas (O) origina a estrutura base dos minerais argilosos que podem então assumir a seguinte classificação:

- tipo 1:1 ou T-O com espaçamento basal de 7 Å;
- tipo 2:1 ou T-O-T com espaçamento basal de 10 Å;
- tipo 2:1:1 ou T-O-T+T com espaçamento basal de 14 Å

Procuraremos relacionar essa estrutura com as características da plasticidade das argilas, em particular da argila úmida.

As estruturas lamelares dos compostos apresentam algumas das possíveis variáveis:

- A camada octaédrica pode conter simultaneamente íons bivalentes e trivalentes, tais como Mg^{+2} e Al^{+3} ;
- Uma estrutura tripla de tetraédro-octaédro-tetraédrico, pode ocorrer no talco e em outras fases;

- Alguns dos íons Si^{+4} das posições tetraédricas podem ser substituídos por um íon Al^{+3} e um íon alcalino (para balancear a carga), que se alojam na superfície externa da estrutura - essas estrutura são as micas.

Estas alterações estruturais envolvendo substituições em posições iônicas das cadeias de silicatos, levam a modificações destes, catalisadas pelo intemperismo geológico, formando os argilo-minerais.

Segundo Reed¹², os materiais cerâmicos brutos ou matérias-primas utilizados na formulação de corpos cerâmicos industriais, são classificados em três categorias:

1. materiais crus não uniformes provenientes de depósitos naturais;
2. minerais industrialmente refinados e beneficiados, apresentando relativa pureza e consistência física e;
3. componentes químicos inorgânicos de consumo industrial de alto volume, que sofreram intensivo processamento químico e refinados até alta pureza química.

A seleção da classe de materiais a ser utilizada no processo de fabricação está associada com as limitações técnico-operacionais e/ou econômicas da linha de produtos a ser utilizada.

A produção de revestimentos cerâmicos utiliza em larga escala os materiais cerâmicos compreendidos nas classificações (1) e (2) - também denominados minerais industriais. Estes materiais podem ser exemplificados pelos seguintes minerais: argilas, caulins, bentonita refinada, pirofilita, talco, feldspato, nefelina, fonolito, wollastonita, quartzito, calcário e outros.

As argilas, principal matéria-prima deste grupo, são produzidas pelo intemperismo de rochas de aluminossilicatos e posterior sedimentação. As argilas apresentam cristalização lamelar composta de aluminossilicatos hidratados de reduzido tamanho de partícula. Estes minerais apresentam-se em diversas formas e composições denominados argilo-minerais, ou os minerais formadores de argilas. Esta classe é mostrada na tabela a seguir.

| Mineral | Fórmula Química Ideal |
|----------------------------------|---|
| <i>Minerais Argilosos</i> | |
| Caulinita | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ |
| Halloisita | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Talco | $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
| Pirofilita | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ |
| Montmorilonita | $(\text{Al}_{1.67}\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33})(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ |
| Mica | $\text{Al}_2\text{K}(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ |
| Ilita | $\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-x-y}(\text{Si}_{1.5-y}\text{Al}_{0.5+y}\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ |
| <i>Minerais Não Argilosos</i> | |
| Quartzo | SiO_2 |
| Feldspato Potássico (Ortoclásio) | $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2$ |
| Feldspato Sódico (Albita) | $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2$ |
| Feldspato Cálcico (Anortita) | $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$ |
| Feldspatóide Nefelina | $\text{K}_2\text{O } 3\text{Na}_2\text{O } 4\text{Al}_2\text{O}_3 9\text{SiO}_2$ |
| Carbonato Cálcico | CaCO_3 |
| Carbonato Dolomítico | $\text{CaO MgO } 2\text{CO}_2$ |

Tabela 2.4.2 - Exemplos de matérias-primas cerâmicas – fonte: Reed¹²

As argilas são utilizadas na fabricação de revestimentos cerâmicos para geração de plasticidade na conformação; resistência mecânica no material não sinterizado; e resistência à deformação, quando fusões parciais ocorrem durante a sinterização.

2.5 - Caracterização de partículas cerâmicas

Especificamente os materiais cerâmicos de origem argilomineral, apresentam características bastante particulares quanto a sua característica como partícula.

Como terminologia adotada para a definição das porções de material segundo seu estado de aglomeração, será utilizada aquela de Thümmler e Oberacker ¹⁰, representada pela figura 2.5.1:

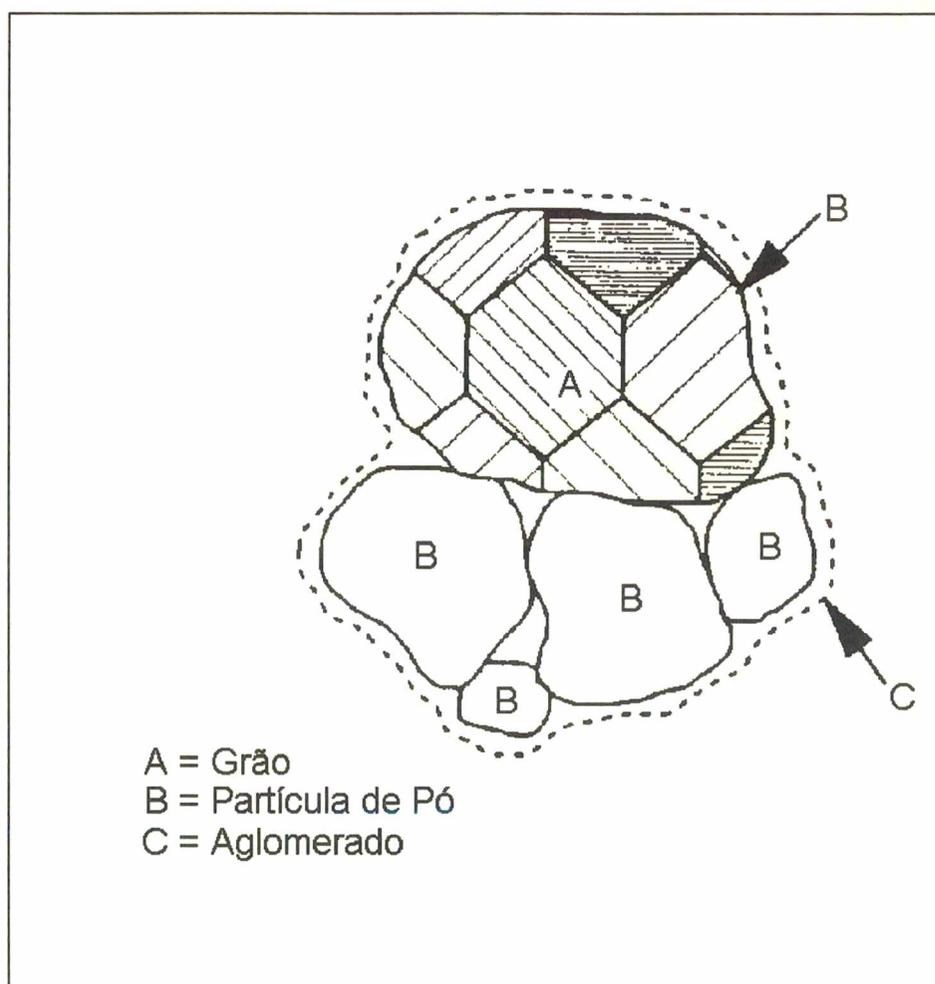


Figura 2.5.1 - Representação e terminologia das porções materiais – fonte: Thümmler e Oberacker ¹⁰

Quanto à morfologia das partículas, dependendo das condições de cristalização e das condições de cominuição do sólido, pode-se obter diferentes formas de partículas. Algumas destas formas são representadas na figura 2.5.2.

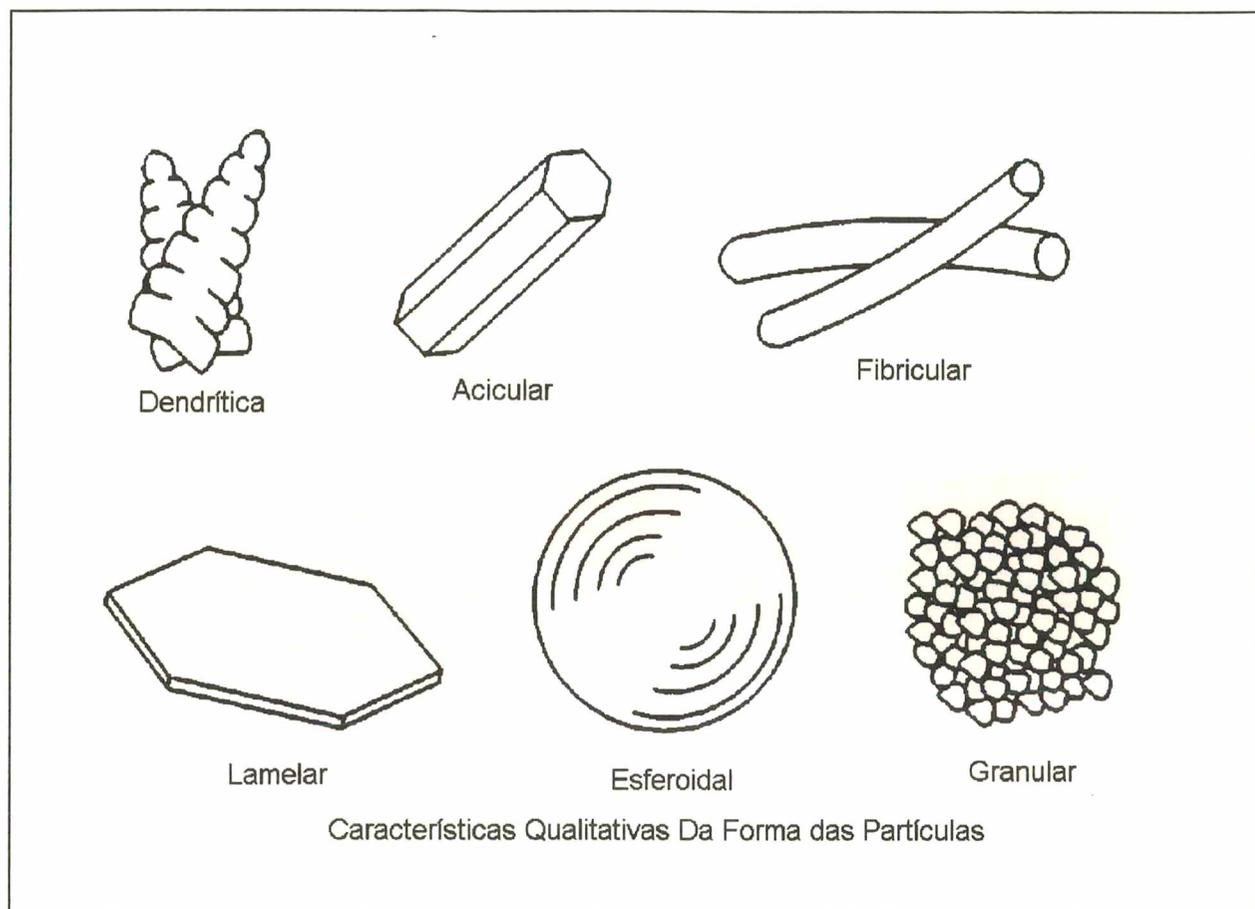


Figura 2.5.2 - Morfologia das partículas – fonte: Thümmler e Oberacker ¹⁰

O controle da distribuição de tamanho das partículas de uma barbotina para fabricação de produtos cerâmicos, - 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 boa qualidade. Então, é fundamental que se faça um controle da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas, para que tendo-se um processo de moagem controlado, possa ser produzida uma massa cerâmica com uma distribuição de tamanho de partículas constante.

Pode-se realizar a medição do tamanho de partículas de um dado material, utilizando-se vários procedimentos baseados em diferentes princípios físicos. A utilização de cada um desses procedimentos depende do tamanho das partículas e de algumas propriedades do material a ser analisado, como sua densidade e seu índice de refração.

As partículas sólidas constituintes das matérias-primas cerâmicas, apresentam uma grande variedade de formas e de estados de agregação. Então, para definirmos um tamanho para a partícula, devemos associá-la a uma forma ideal (geralmente a

esférica) que possui uma dimensão característica. Neste caso, o tamanho da partícula será descrito pelo diâmetro da esfera que possui características equivalentes de volume, superfície, área projetada, velocidade de sedimentação das partículas, cujo o tamanho se deseja determinar. A tabela a seguir apresenta os vários diâmetros equivalentes aos quais estão associados o tamanho de uma partícula irregular .

| SÍMBOLO | NOME | DEFINIÇÃO |
|----------|----------------------------|---|
| d_v | Diâmetro Volumétrico | Diâmetro da esfera com o mesmo volume da partícula |
| d_s | Diâmetro Superficial | Diâmetro da esfera com a mesma área superficial da partícula |
| d_p | Diâmetro da Peneira | Tamanho da abertura da peneira onde passaria a partícula |
| d_{st} | Diâmetro de Stokes | Diâmetro da esfera que apresentaria a mesma velocidade de sedimentação da partícula |
| d_a | Diâmetro da Área Projetada | Diâmetro da circunferência que possui a mesma área projetada que a partícula |

Tabela 2.5.1 - Diâmetros Equivalentes e sua Definição

2.5.1 - Curvas de Distribuição de 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 uma faixa limitada.

Da determinação quantitativa do número percentual de partículas que se apresentam com um determinado tamanho, dentro de um intervalo, obtém-se uma curva de distribuição de tamanho, denominada distribuição de frequência. A porcentagem pode ser medida levando-se em consideração o número, o volume, a superfície específica ou a massa de partículas que possuem um determinado tamanho em relação ao total. Plotando-se os valores de frequência versus o diâmetro equivalente das partículas obtém-se, na grande maioria das vezes, uma curva assimétrica que apresenta uma

tendência central, onde aparecem os três tamanhos mais importantes nesse tipo de distribuição. O tamanho modal (moda) — aquele em que as partículas aparecem em maior quantidade; o tamanho mediano — aquele em que 50% das partículas tem tamanho superior ou inferior a ele e; o tamanho médio — calculado estatisticamente. A assimetria da função distribuição, pode ser corrigida utilizando-se uma escala logarítmica para o tamanho, transformando a curva em uma distribuição normal com os três tamanhos centrais sobrepostos. O gráfico 2.5.1.1 mostra uma curva de distribuição de frequência granulométrica, onde aparecem 2 tamanhos modais.

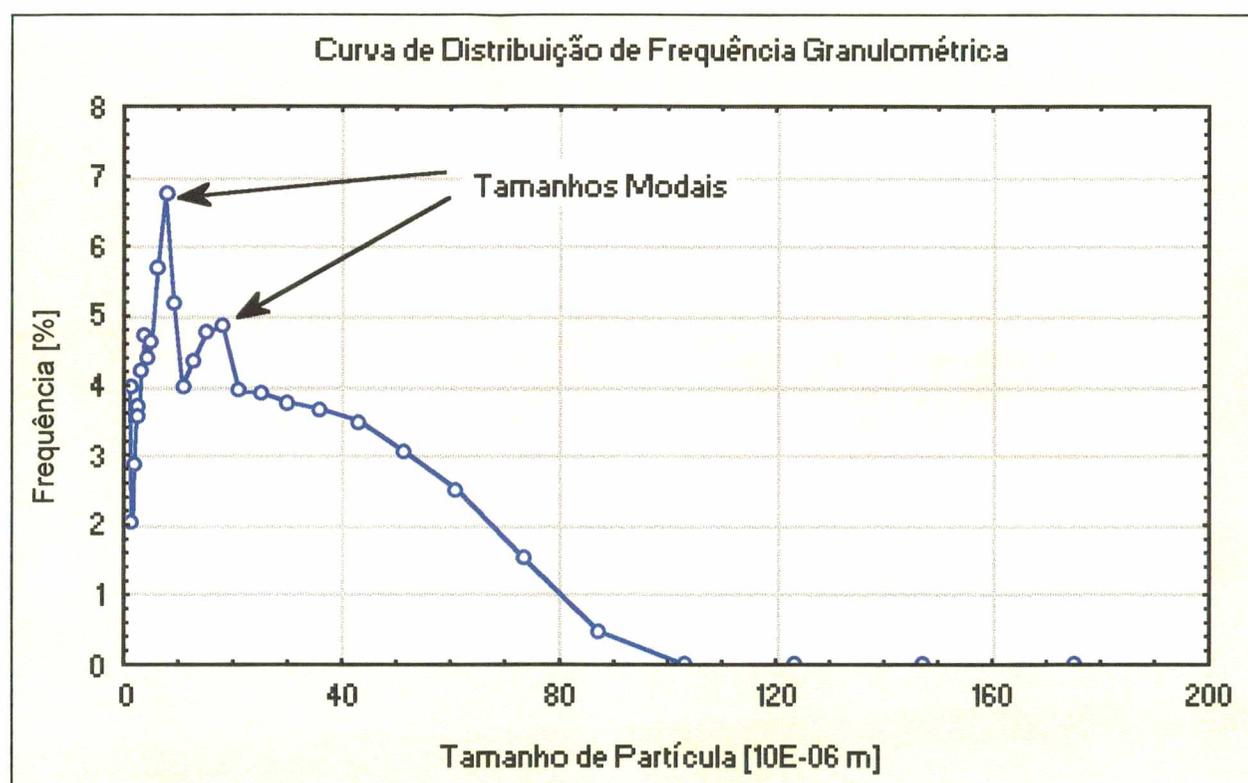


Gráfico 2.5.1.1 - Curva de distribuição de frequência granulométrica

O outro tipo de curva de distribuição de tamanho utilizado frequentemente é a distribuição acumulativa. Nela é plotada a percentagem total de partículas que apresentam um tamanho inferior ou superior a um determinado diâmetro equivalente, podendo ser obtida através da integração da curva de distribuição de frequência dentro dos vários intervalos de diâmetro que ela apresenta. Cada diâmetro terá uma certa percentagem da área abaixo da curva de distribuição de frequência. Pode-se afirmar que distribuição de frequência dá uma boa ilustração do espectro de tamanho da distribuição, enquanto que a distribuição acumulativa caracteriza-a quantitativamente. O gráfico 2.5.1.2 mostra uma curva de distribuição granulométrica acumulativa, destacando o tamanho mediano.

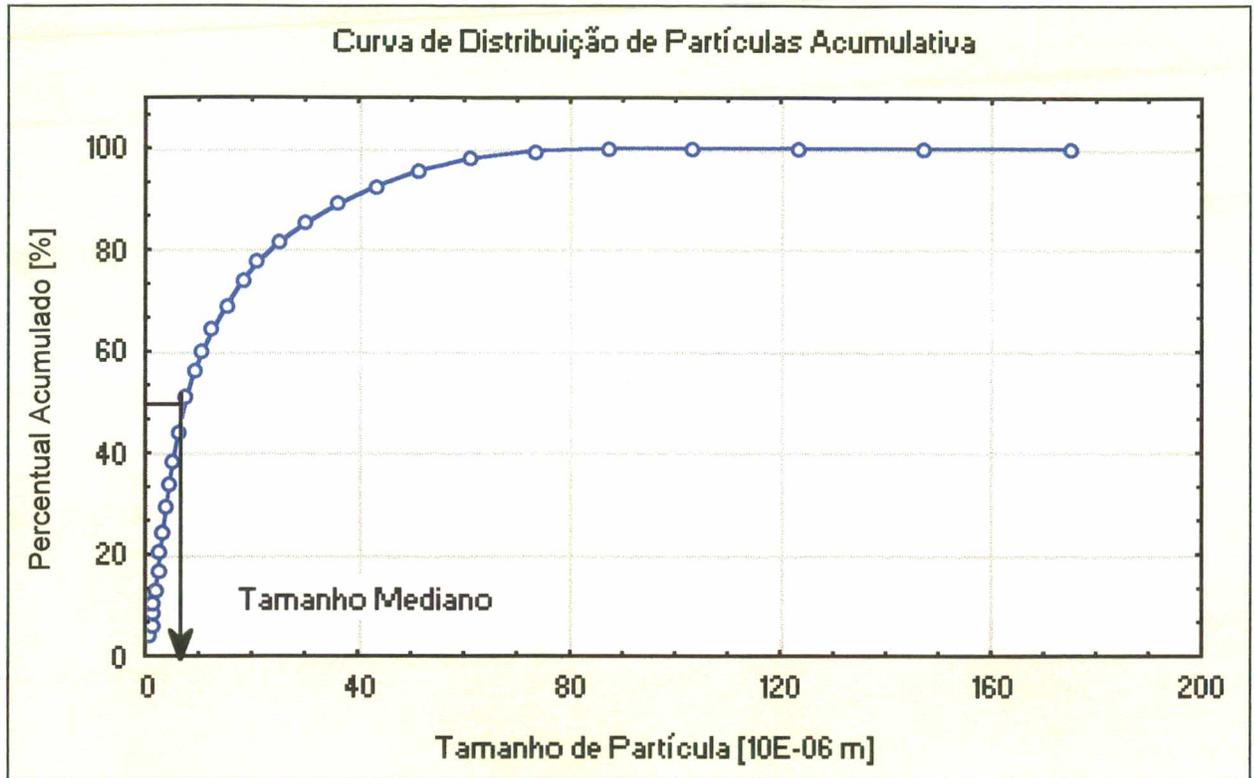


Gráfico 2.5.1.2- Curva de distribuição granulométrica acumulativa

2.5.2 - Técnicas de Análise Granulométrica

A literatura apresenta os mais variados tipos de métodos de análise granulométrica, os quais registram a resposta das partículas a serem analisadas a um determinado fenômeno físico. As propriedades das partículas que são utilizadas na determinação de seu tamanho são: sua velocidade de decantação em um líquido; suas propriedades dielétricas; seu comportamento quanto à dispersão de um feixe de luz monocromática; sua superfície específica; além de tantas outras. Como raramente as partículas de materiais cerâmicos são esféricas e, em alguns casos, podem apresentar grande irregularidade, o seu comportamento em cada método de análise torna-se bem diferenciado. Cada método utiliza uma determinada propriedade das partículas para a obtenção do seu diâmetro, logo, pode-se obter diferentes resultados de curvas de distribuição de tamanho para os diferentes métodos de análise utilizados.

| TÉCNICA UTILIZADA | DIÂMETRO EQUIVALENTE | INTERVALO DE APLICAÇÃO | TIPO DE DISTRIBUIÇÃO | PROBLEMAS |
|---|----------------------|-------------------------|----------------------|--|
| Peneiramento | d_p | 4000 - 37 μm | em massa | <ul style="list-style-type: none"> • Influência do operador; • Normalização das telas; • Desgaste das telas. |
| Sedimentação (Centrífuga e Pipeta Andreasen) | d_{st} | 60 - 0,02 μm | em massa | <ul style="list-style-type: none"> • Consideração irreal da esfericidade da partícula; • Ensaio muito demorado. |
| Contador Counter | d_v | 200 - 0,8 μm | em volume | <ul style="list-style-type: none"> • Interação do sólido com a solução de eletrólito. |
| Difração Laser | d_a | 300 - 0,1 μm | em volume | <ul style="list-style-type: none"> • Consideração irreal da esfericidade da partícula; • Interações luz-partículas a partir de 1 mm. |
| Microscopia com Análise de Imagem | d_a | > 0,5 μm | em número | <ul style="list-style-type: none"> • Necessita-se medir grande Quantidade de partículas. |

Tabela 2.5.2.1 - Métodos de caracterização de tamanho de partícula e diâmetros equivalentes

Segundo German⁴, o entendimento do processamento de pós passa necessariamente pelo entendimento da própria natureza dos pós envolvidos nos processos. As características quantitativas e qualitativas de maior importância na determinação das propriedades de partículas individuais e em conjunto são:

- distribuição de tamanho das partículas;
- forma e variação da forma das partículas;
- área superficial;
- fricção interparticular;
- fluxo e empacotamento;
- estrutura interna da partícula;
- composição química, homogeneidade e contaminação;
- microestrutura;
- densidade;
- dureza.

2.5.3 - Partículas cerâmicas em suspensão aquosa

Dentre o conjunto de características apresentadas anteriormente, deve-se inicialmente focalizar a atenção para o sistema de argilo-minerais dispersos em água, pois este sistema está presente na primeira operação unitária do processamento de revestimentos cerâmicos por via úmida. Quando combinadas com a água formando suspensões, as partículas cerâmicas de origem argilosa constituem sistemas coloidais com características bastante específicas. Geralmente as suspensões cerâmicas apresentam comportamento não-newtoniano, com característica pseudoplástica tixotrópica, ou seja, sua viscosidade diminui com o aumento de esforço cizalhante e a mesmas taxas de deformação, tendem a diminuir a viscosidade com o tempo. O conhecimento das causas para este comportamento característico expõe uma das peculiaridades dos materiais cerâmicos argilosos relacionada com seu tamanho e superfície ativa. Estas propriedades levam a comportamentos reológicos característicos para as suspensões de argilominerais e influenciam diretamente nas características dos materiais durante o processamento tecnológico.

Durante o processo de moagem, segundo Pérsio de Souza Santos⁶, forma-se no interior do moinho uma dispersão de partículas sólidas insolúveis em um meio aquoso. O grau de dispersão das partículas e as características reológicas da dispersão são afetados significativamente pelo processo de moagem e vice-versa. Com relação ao grau de dispersão crescente de um sólido insolúvel em um meio aquoso, pode-se classificar as dispersões em :

- Dispersões Grosseiras: são constituídas por partículas dispersas com diâmetro, ou alguma de suas dimensões, superior a $0,1 \mu\text{m}$. A dispersão só é mantida sob agitação, do contrário as partículas decantam sob a ação da gravidade;
- Dispersões Coloidais: são constituídas por partículas com uma das dimensões entre $0,1 \mu\text{m}$ e $0,001 \mu\text{m}$. Quando dispersas chamam-se "sóis", quando decantadas denominam-se "precipitados coloidais". Se forem rígidas e elásticas chamam-se "géis" e se forem plásticas e viscosas denominam-se "pastas" ou "massas gelatinosas";
- Dispersões Moleculares ou Soluções Verdadeiras: são formadas por partículas com diâmetro inferior a $0,001 \mu\text{m}$. As partículas estão praticamente dissolvidas.

A maior parte das matérias-primas cerâmicas é formada por partículas com dimensões características para a formação de uma dispersão grosseira, porém as argilas, que são constituídas normalmente por microcristais com dimensões nunca superiores a $5 \mu\text{m}$, e atingem, em sua grande maioria, as dimensões coloidais.

Segundo Navarro *et al*¹⁹, uma das propriedades físicas mais importantes das suspensões cerâmicas é a tendência das partículas se agregarem (floculação). Uma importante propriedade cinética é o fato de todas as partículas em suspensão, qualquer que seja a sua forma, terem - em ausência de forças externas - a mesma energia cinética translacional média, sendo que a velocidade média da partícula aumenta com a diminuição da massa da partícula. Os encontros entre as partículas cerâmicas dispersas num meio líquido, movidos pela diferença de carga, resultam num movimento aleatório denominado Movimento Browniano sendo que a estabilidade da dispersão se determina pelo grau de interação das partículas durante esses encontros¹⁹.

A multiplicidade de propriedades que caracterizam as argilas são explicadas justamente pela natureza coloidal e pela sua formação de suspensão tixotrópica com água. Assim, devemos caracterizar o sistema argila-água para entender e modificar as suas propriedades, quando necessário. Os fenômenos que se verificam nesse sistema são denominados fenômenos eletrocinéticos, os quais são causados pela existência de cargas elétricas na superfície das partículas e que determinam a existência de uma diferença de potencial eletrostático na interface argila-água. À essa diferença de potencial denominamos Potencial Zeta e à esta interface denominamos estrutura de dupla camada. A figura 2.5.3.1 ilustra a superfície carregada eletricamente de uma partícula cerâmica, a estrutura de camadas e diferenças de potencial que são desenvolvidas nas suspensões com água.

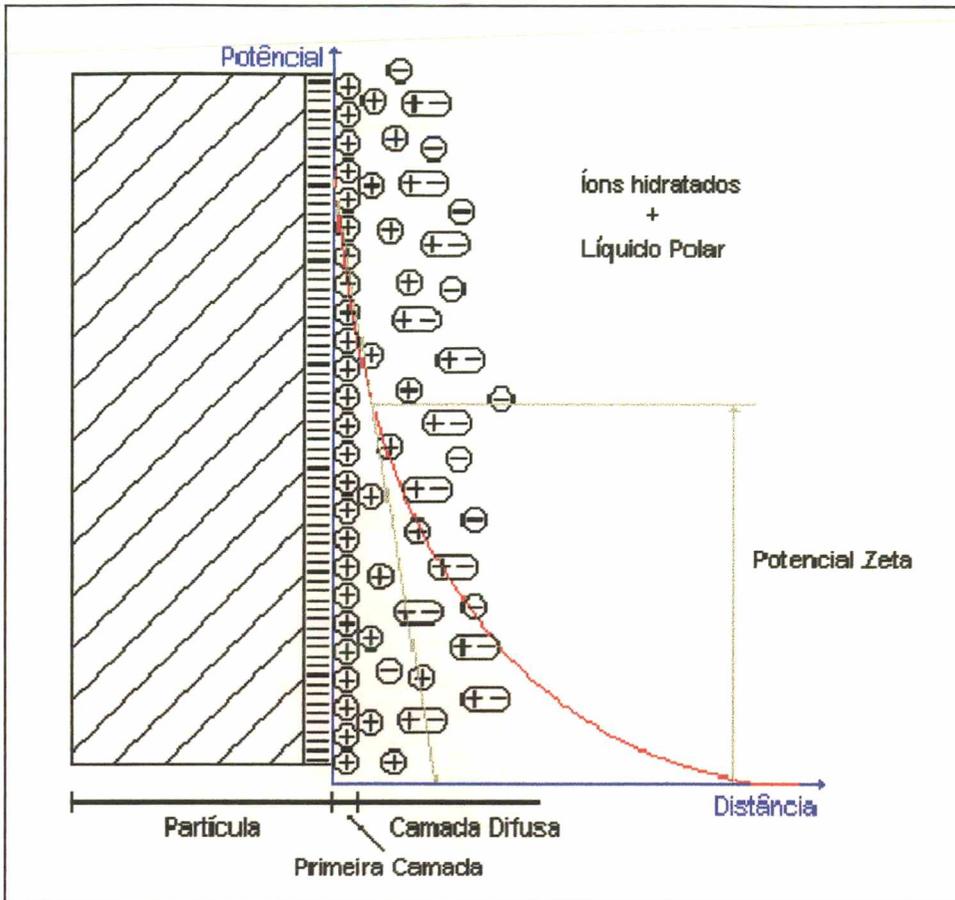


Figura 2.5.3.1 - Estrutura de dupla camada e potencial zeta – fonte: Reed¹²

No sistema argila-água a partícula de argila dispersa em água apresenta sobre a sua superfície uma carga negativa. A existência dessa carga é comprovada com a introdução de dois eletrodos de pólos diferentes numa barbotina de argila-água. Consequentemente, observa-se que as partículas argilosas migram para a face positiva (cátodo).

As causas da existência dessas cargas negativas podem ser explicadas pelas seguintes teorias:

- considerando a argila um composto ionizável, prevê-se sua dissociação em água segundo a seguinte reação:



Segundo essa teoria, a argila dissociada em água se comporta como um macroânion circundado por íons positivos adsorvidos quimicamente. Estes cátions podem ser H^+ (no caso de argilas muito puras) ou Na^+ , K^+ , Ca^{++} e etc.. Tratando-se de uma adsorção química de natureza iônica pode-se representar o sistema por notações do tipo ARGILA- H^+ .

- admitindo a natureza cristalina iônica da argila, supõe-se que cada pólo positivo do cristal esteja neutralizado pelo pólo negativo correspondente. No interior do cristal, este efeito mantém a estrutura em equilíbrio. Entretanto, na superfície pode ocorrer uma assimetria de forma que existam valências residuais negativas desbalanceadas, produzidas pelos ânions superficiais maiores do que os cátions. Favorecendo, portanto, a adsorção na superfície;
- Presença de Al livre na superfície dos cristais adsorvendo moléculas de H_2O por pontes de H^+ .

Qualquer que seja sua origem, é certo que as partículas argilosas apresentam sobre a sua superfície uma carga negativa. Ao seu redor, para assegurar a neutralidade do conjunto, devem adsorver íons positivos que, por sua vez, formam uma capa muito forte resultando em adsorção química e gerando margem para adsorção física, formando uma nova capa com íons como o da água na solução.

Em resumo num sistema argila-água (suspensão cerâmica), pode-se distinguir:

- O núcleo argiloso carregado negativamente em sua superfície;
- Íons H^+ adsorvidos nesta superfície (primeira capa);
- Moléculas de água circundando a partícula (segunda capa), que recebe o nome de micela.

A primeira hipótese para a formação da dupla camada iônica foi proposta por Helmholtz⁵ e se viu durante muito tempo de base para o estudo das propriedades elétricas dos sistemas coloidais. Segundo ele, todas as partículas coloidais possuem uma dupla camada iônica rígida, equivalente a um capacitor de placas paralelas, possuindo uma diferença de potencial entre as duas camadas. O conceito de Helmholtz da dupla camada rígida, embora permitisse a explicação qualitativa de muitos fenômenos coloidais, estava sujeito a muitas críticas. A partir daí, Gouy, Chapman e Stern⁵ fizeram uma reformulação do conceito da dupla camada iônica, imaginando-a agora como uma dupla camada iônica difusa. Para os autores citados, os contra-ions não estão mais rigidamente ligados à partícula, mas a sua concentração é máxima nas proximidades da superfície e esta decresce exponencialmente com o aumento da distância.

Como uma consequência nas propriedades reológicas pode-se demonstrar a influência da magnitude de variação da viscosidade das suspensões cerâmicas com o potencial zeta determinado através da figura 2.5.3.2.

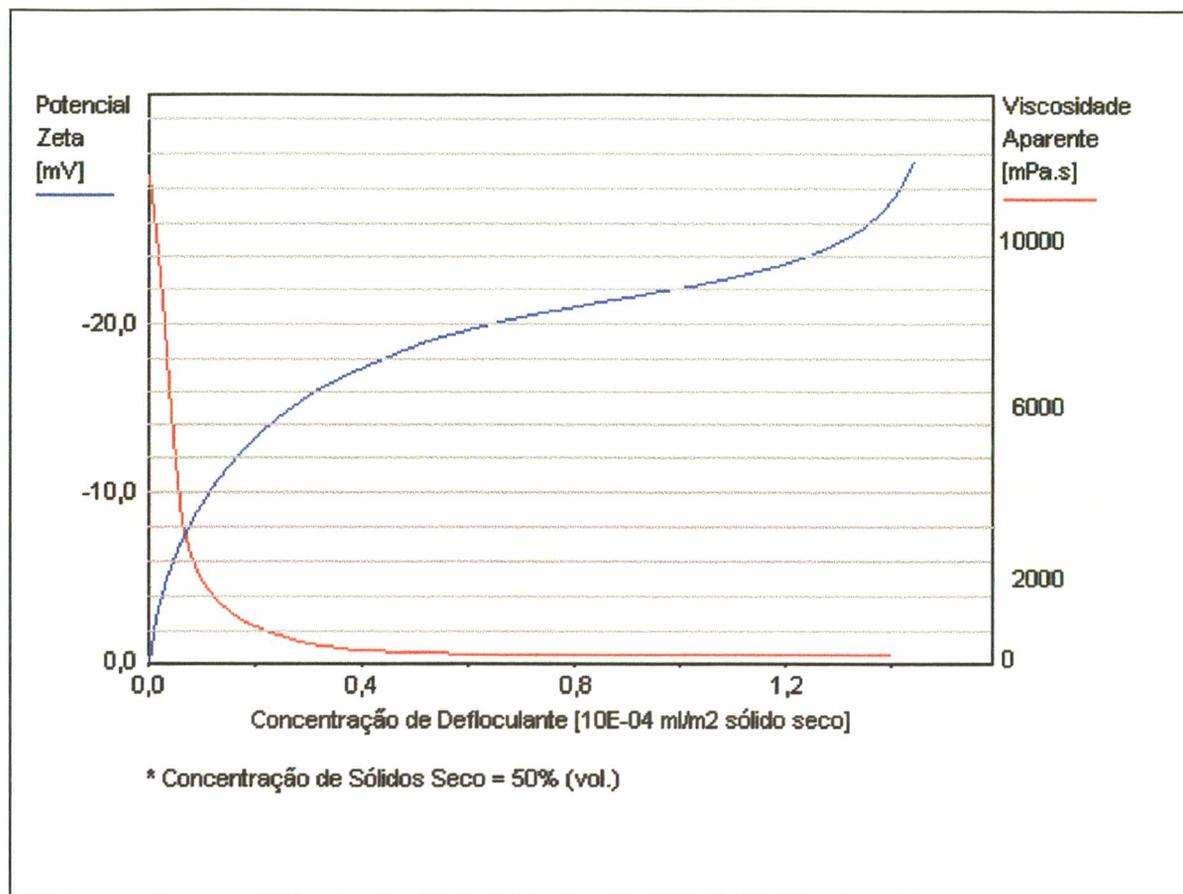


Figura 2.5.3.2 - Relação entre viscosidade e potencial zeta – fonte: Reed¹²

Além dos efeitos de superfície, a reologia do material é determinada pela concentração de sólidos e sua distribuição de tamanho de partículas. Estes fatores combinados influenciam diretamente nas propriedades de processamento dos materiais cerâmicos.

2.5.4 - Redução de tamanho

As características apresentadas pelas partículas de argilo-minerais, no que tange à sua constituição química, dimensão coloidal e atividade superficial, dificulta a modelagem do processo de cominuição e sua exata repetibilidade. Porém, a operação de moagem é necessária para levar as misturas de materiais a um elevado grau de homogeneização, além de ajustar o tamanho das partículas, até uma determinada faixa operacionalmente aceita pela tecnologia utilizada e tipologia de produto a ser manufaturado. Assim pode-se prever uma série de alterações

morfológicas e dimensionais nas partículas decorrentes de trabalho mecânico realizado nos moinhos .

Segundo Kingery⁷ , é observado experimentalmente que uma força é requerida para estender uma superfície líquida. A tensão superficial ou interfacial γ é, então, definida como o trabalho reversível w_r , requerido para aumentar a superfície do líquido por unidade de área:

$$dw_r = \gamma dA \quad - \text{Equação 2.5.4.1}$$

onde,

γ - tensão superficial ou interfacial;
 dw_r - variação de trabalho reversível;
 dA - variação de área de superfície.

De acordo com a primeira e a segunda lei da termodinâmica, a variação da energia interna E ou a energia livre de Gibbs G , na mudança de um estado de equilíbrio para outro, é expressa pelas equações 2.5.4.2 e 2.5.4.3:

$$dE = T dS - P dV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad - \text{Equação 2.5.4.2}$$

onde,

dE - variação da energia interna;
 T - temperatura ;
 dS - variação da entropia;
 P - pressão;
 dV - variação de volume;
 γ - tensão superficial ou interfacial;
 dA - variação de área de superfície;
 μ_i - potencial químico;
 dn_i - variação molar.

$$dG = - S dT + V dP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i - \text{Equação 2.5.4.3}$$

onde,

dG - variação da energia livre de Gibbs;

S - entropia ;

dT - variação da temperatura;

V - volume;

dP - variação de pressão;

γ - tensão superficial ou interfacial;

dA - variação de área de superfície;

μ_i - potencial químico;

dn_i - variação molar.

A tensão superficial como função da energia interna pode ser definida como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} - \text{Equação 2.5.4.4}$$

onde,

γ - tensão superficial ou interfacial;

∂E - variação da energia interna;

∂A - variação de área de superfície;

S - entropia ;

V - volume;

n_i - número de moles do componente i .

subscritos da equação referem-se às variáveis independentes que são mantidas constantes durante o aumento de área de superfície por uma quantidade unitária.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, n_i} - \text{Equação 2.5.4.5}$$

onde,

γ - tensão superficial ou interfacial;

∂G - variação da energia livre de Gibbs;

∂A - variação de área de superfície;

P - pressão ;

T - temperatura;

n_i - número de moles do componente i.

subscritos da equação referem-se às variáveis independentes que são mantidas constantes durante o aumento de área de superfície por uma quantidade unitária.

As equações 2.5.4.4 e 2.5.4.5 podem ser aplicadas para sistemas que inclua fases sólidas. Para uma fase sólida, a tensão superficial γ é definida pelo trabalho reversível utilizado na criação de uma nova superfície pela adição de átomos extras à superfície.

Provavelmente, a manifestação mais familiar da tensão superficial é observada na tendência dos líquidos de formação mínima área superficial, esta sempre esférica. Na superfície, cada átomo é parcialmente cercado por outros átomos, enquanto que no interior das estruturas materiais existe um total envolvimento dos átomos por primeiros vizinhos, em situações de inexistência de defeitos estruturais como vazios e discordâncias. No deslocamento de um átomo do interior para a superfície, podem ser rompidas ou distorcidas ligações e, conseqüentemente, há um acréscimo na energia. A energia de superfície é definida como este acréscimo de energia livre por unidade de área da nova superfície formada, calculada pela equação 2.5.4.6. Para uma mudança finita na área superficial a P, T e n_i constante:

$$\Delta G = \int_{A1}^{A2} \gamma dA = \gamma (A2 - A1) - \text{Equação 2.5.4.6}$$

onde,

ΔG - variação da energia livre de Gibbs;

γ - tensão superficial ou interfacial;

dA - variação de área de superfície (de A1 para A2);

German⁸, continua esta linha de raciocínio avaliando a influência deste quadro energético relacionado com a criação de superfície e a possibilidade de agregação do particulado na evolução da moagem. Uma partícula apresenta ambas as energias interna (função do volume da partícula) e de superfície (função da área de superfície da partícula). Sendo E_T a energia total, V o volume da partícula, e A a área superficial da partícula, pode-se representar a energia total como sendo uma soma linear dos termos:

$$E_T = \gamma A + \xi V \quad - \text{Equação 2.5.4.7}$$

onde,

E_T - energia total;
 γ - tensão superficial ou interfacial;
 A - área de superfície;
 ξ - tensão por unidade de volume;
 V - volume.

Pode-se definir γA como energia de superfície (J) e ξV como energia de volume (J). Assumindo a forma de partícula como sendo esférica, a área será uma função do quadrado do diâmetro da partícula e o volume será uma função do cubo do diâmetro da partícula. Assim, a energia por unidade de volume é efetivamente uma medida do potencial de coesividade da partícula, expressa por:

$$E_T / V = \xi + 6\gamma/D \quad - \text{Equação 2.5.4.8}$$

onde,

E_T - energia total;
 V - volume;
 ξ - tensão por unidade de volume;
 γ - tensão superficial ou interfacial;
 D - diâmetro da partícula.

Pelo fato da energia total por partículas ser inversamente proporcional ao tamanho da partícula, a força motriz para a aglomeração começa a aumentar com a diminuição do tamanho de partículas. Este fato leva a um significativo problema para a caracterização de partículas pois, em uma análise dimensional de um aglomerado,

pequenas partículas seriam impropriamente descritas como uma partícula de grande dimensão e como vários processos são dependentes deste parâmetro, esta má caracterização pode causar muitas dificuldades. Para caracterizar o tamanho ou outros atributos de partículas é necessário que estas estejam dispersas, o que torna-se mais difícil com a diminuição do tamanho das partículas. Agentes ativos em superfícies podem influenciar bastante na coesão e dispersão de partículas. Assim, o primeiro passo em uma análise de partículas é a remoção de umidade adsorvida na superfície e outros agentes que causam a aglomeração de partículas. Para partículas com dimensões da ordem de $10^3 \mu\text{m}$ ou superiores, esta remoção pode ser suficiente para a análise. As partículas com pequenas dimensões, especialmente com tamanhos menores do que $100 \mu\text{m}$, existirão forças capilares para a aglomeração espontânea com conteúdos de água de 1% em volume (ou menor do que 0,1% em massa). A força capilar atuante aumenta com o decréscimo do conteúdo de umidade. Conseqüentemente, moléculas polares são utilizadas como dispersantes para partículas finas. Estas moléculas polares são tipicamente cadeias carbônicas com grupos terminais aniônicos e catiônicos como hidroxil (OH^-), sulfonatos (SO_3^-), sulfatos (OSO_3^-) e amônia (NH_4^+). Forças de cisalhamento são efetivas em conjunto com os dispersantes na desaglomeração de partículas finas. O cisalhamento pode ser desenvolvido utilizando agitação por ultra-som ou mistura intensiva por agitação mecânica.

2.6 - O empacotamento de partículas

Na produção de corpos cerâmicos, a etapa de conformação do material determina a forma do corpo e influencia diretamente em algumas propriedades físicas do produto acabado como por exemplo a densidade aparente, a retração linear e a absorção de água. Os materiais cerâmicos empregados na fabricação de revestimento são conformados a partir do processamento de suspensões (colagem ou *slip casting*), pastas (extrusão) ou em aglomerados de partículas (prensagem). Eventualmente, técnicas de laminação, moldagem por injeção ou conformação manual são utilizados. Independente da técnica utilizada, as propriedades físicas do componente são fortemente afetadas pelas características do material provenientes da etapa do processo de fabricação conhecida como preparação de massa e dos parâmetros de conformação.

As operações unitárias anteriores à conformação do corpo cerâmico condicionam cada componente mineralógico quanto ao seu tamanho e superfície específica, conferindo, então, possibilidades de atividade química característica na formação de fases na etapa de sinterização. Este condicionamento dimensional influencia ainda na resistência mecânica do material conformado, uma vez que este arranjo granulométrico determina a conectividade interparticular e, conseqüentemente, leva a uma adesividade maior ou menor na microestrutura do material verde.

Alto empacotamento de partículas caracteriza um arranjo que maximiza a ocupação de um determinado espaço pelo material, diminuindo, conseqüentemente, a quantidade de vazios no sistema. Ao contrário, um baixo empacotamento pressupõe uma grande quantidade de espaços não ocupados.

Segundo German⁴, o estudo de empacotamento de partículas é realizado em muitos campos da ciência. A correlação entre empacotamento de partículas e o estado compactado, segue como objetivo principal a busca de densificação maximizada. Uma revisão da literatura mostra que, muitas vezes, distribuições de mesmo tamanho de partícula e morfologia esferoidal são utilizadas para simplificação de cálculos referentes a densificação, número de coordenação das partículas e aglomerados. Entretanto, esta simplificação não constitui o caso real onde a distribuição de tamanho e de forma das partículas não seguem este modelo mais simplificado. Não obstante, uma variação na magnitude de distribuições leva a condições de empacotamento específicas, as quais implicam em densificações diferenciadas.

Além das condições de distribuições diferenciadas de tamanho e morfologia nos casos reais, outras variáveis de processo e natureza do material ganham importância, tais como:

- densidade de empacotamento

A primeira grande característica é a densidade de empacotamento ou porosidade. Esta propriedade determina a retração de sinterização, capacidade de armazenamento de fluidos, permeabilidade gasosa, deformação na compactação e resistência do compactado.

- resistência mecânica do compactado

A resistência ou estabilidade das misturas de pós é normalmente ditada pela fricção interparticular surgida do tamanho e forma da partícula, atividade química da superfície e textura superficial. A fricção interparticular afeta a mistura, estado de aglomeração e a tendência a segregação de tamanhos.

- área superficial

A área superficial é função da distribuição de tamanhos das partículas e da forma das partículas. Partículas com morfologia irregular tendem a apresentar uma maior área de superfície. A diminuição do tamanho de partículas leva a um aumento da área superficial.

- coordenação de empacotamento

O número de coordenação das partículas define o número de contatos entre partículas e influenciará na estabilidade geométrica do corpo, densidade de empacotamento e retração durante a sinterização.

- permeabilidade

A permeabilidade é medida pela capacidade de escoamento através dos espaçamentos vazios entre as partículas. A permeabilidade determina o comportamento de filtração em leitos particulados e a facilidade de remoção de fluidos durante a secagem. O tamanho e forma dos poros controlam a retenção de fluidos no interior do material.

- conectividade

A conectividade do empacotamento de partícula é importante para os casos de fases misturadas. Difere do número de coordenação quando duas ou mais fases estão envolvidas.

Na produção de revestimentos cerâmicos do tipo destinado à pavimentação, o controle da densidade aparente do material seco e sinterizado é uma propriedade considerada fundamental para o controle do processo. Associa-se à maximização da densidade aparente uma diminuição da porosidade do material. Entretanto o controle desta variável não permite inferir sobre a forma e a distribuição de tamanho da porosidade. Assim não se pode considerar esta propriedade de forma absoluta na predição de outras características físicas do material conformado. Apesar desta limitação, o controle da compactação de pavimentos em escala industrial pela densidade aparente tem-se mostrado satisfatório na predição de características desejadas para o compactado - resistência mecânica, estabilidade dimensional, diminuição de tensões mecânicas residuais no material e densificação/gresificação do sinterizado.

Correlacionando-se a densidade com o empacotamento de partícula em distribuições contínuas segundo German⁴, a densidade de empacotamento de uma mistura multimodal aumenta quando o número de modas componentes também aumenta. Uma distribuição de partículas larga favorece uma maior densidade de empacotamento quando comparada com a distribuição de partículas estreita.

Além da amplitude da faixa de distribuição granulométrica, a proporção de modas estatísticas compreendendo tamanhos diferenciados exerce profunda influência sobre a densificação do material. Para esta discussão os tamanhos serão denominados : grande, médio e pequeno.

Em um sistema binário (com dois tamanho de partículas) ilustrado na figura 2.6.1, pode-se representar a condição de máximo empacotamento de partículas através da análise da figura a seguir, onde pode-se observar que a distribuição prevê um preenchimento do espaço por esferas de tamanho grande contendo em seus interstícios esferas de tamanho menor.

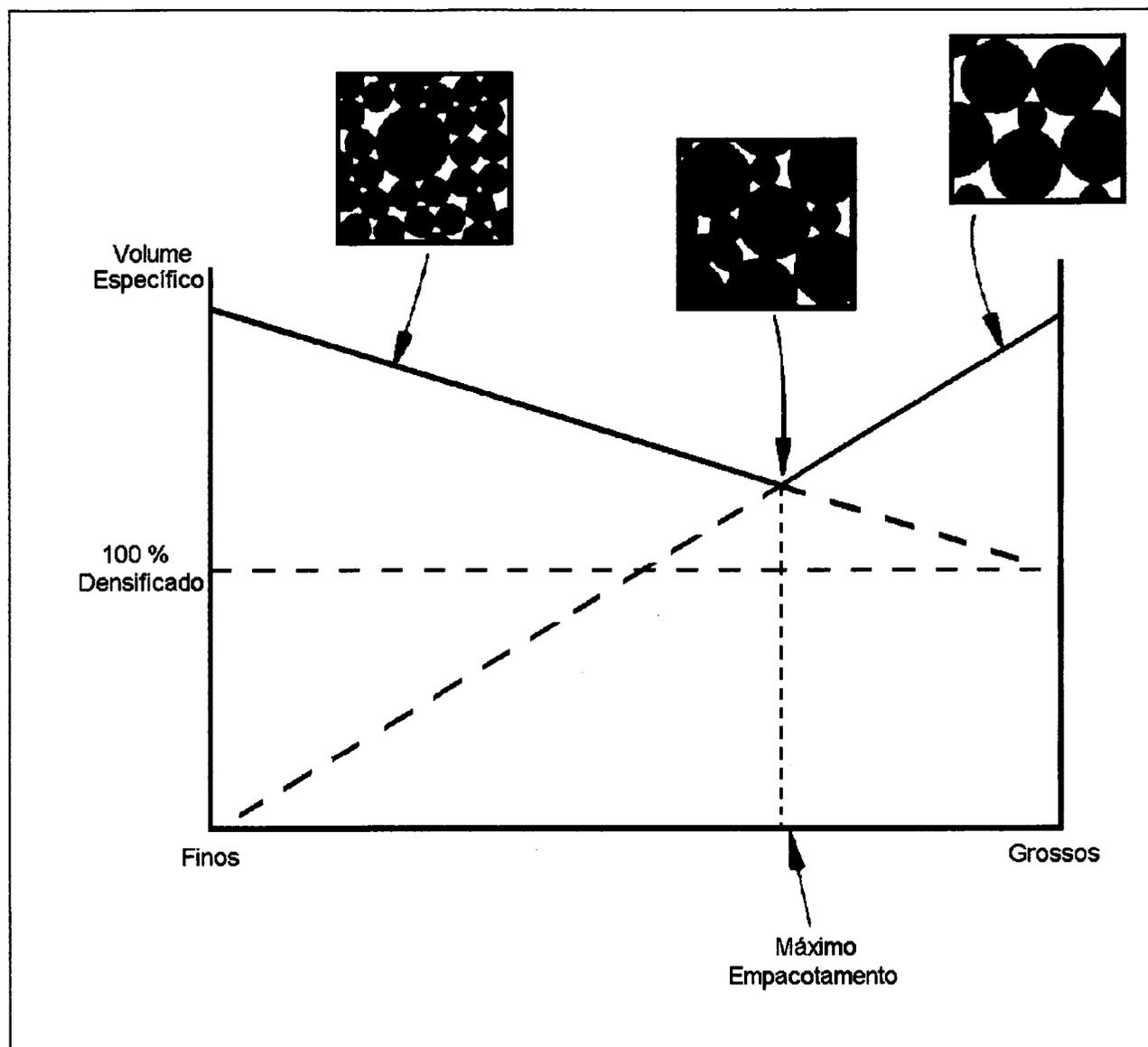


Figura 2.6.1 - Condições de empacotamento em sistemas binários – fonte: German⁴

A figura 2.6.2 ilustra o efeito na densificação do material através da combinação de três tamanho de partículas (combinação trimodal).

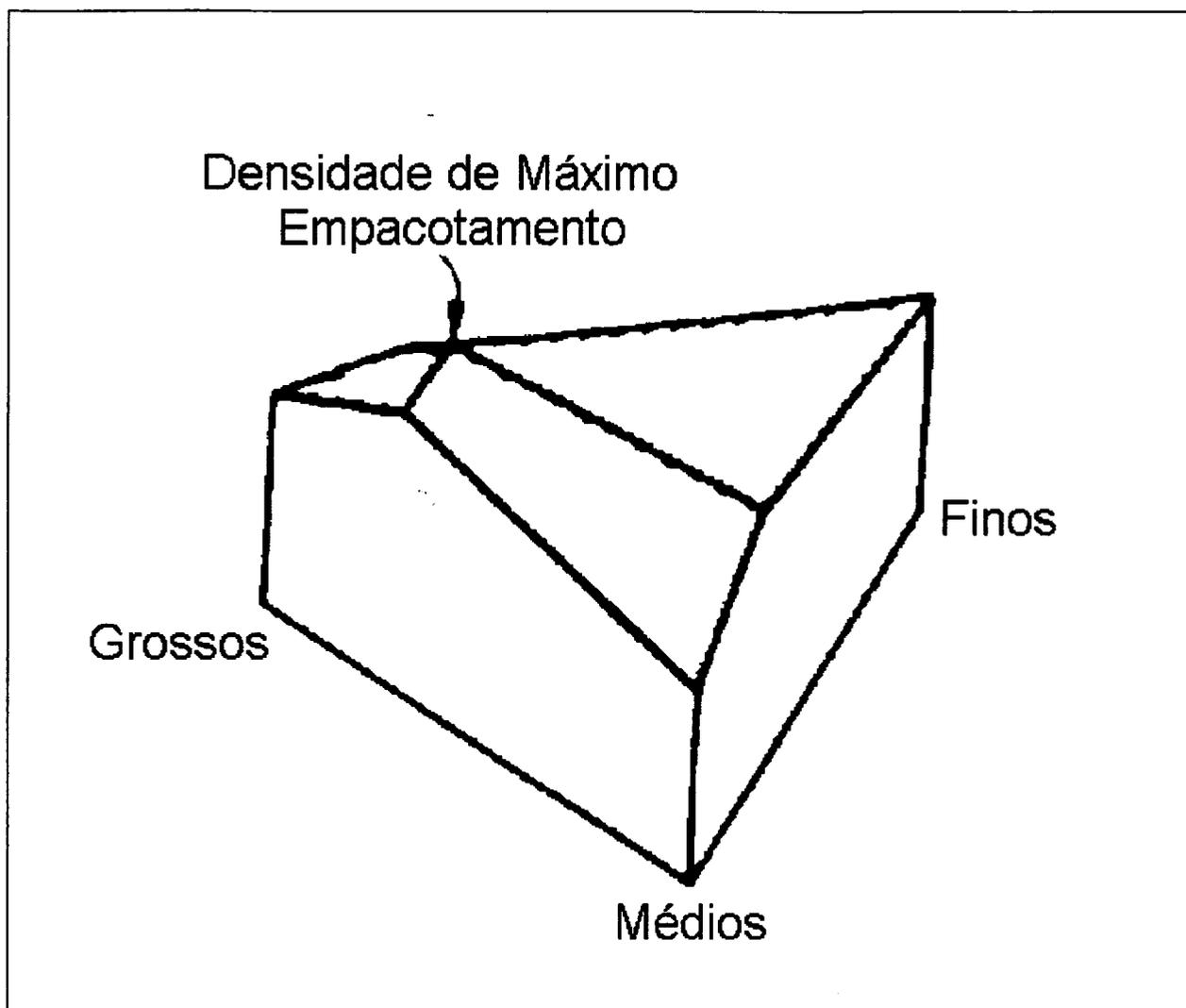


Figura 2.6.2 - Condições de empacotamento em sistemas ternários – fonte: German⁴

A altura em qualquer ponto representa a densidade fracional de empacotamento. Este parâmetro é o resultado do quociente da densidade aparente da mistura de pós pela densidade real do material de constituição do pó isenta de contornos e imperfeições.

Pode-se observar que existe uma combinação dos três componentes que resulta em uma máxima densificação.

A figura 2.6.3, planifica uma combinação dos diagramas das figuras 2.6.1 e 2.6.2, apresentando os resultados de forma análoga a um diagrama de fases ternário, sendo que é possível projetar curvas de isodensidade em domínios de combinações dos constituintes que mostram o aumento da densidade da combinação quando se maximiza uma proporção de partículas de maior diâmetro, com preenchimento de seus espaçamentos intersticiais por partículas médias e de tamanho menor (finos).

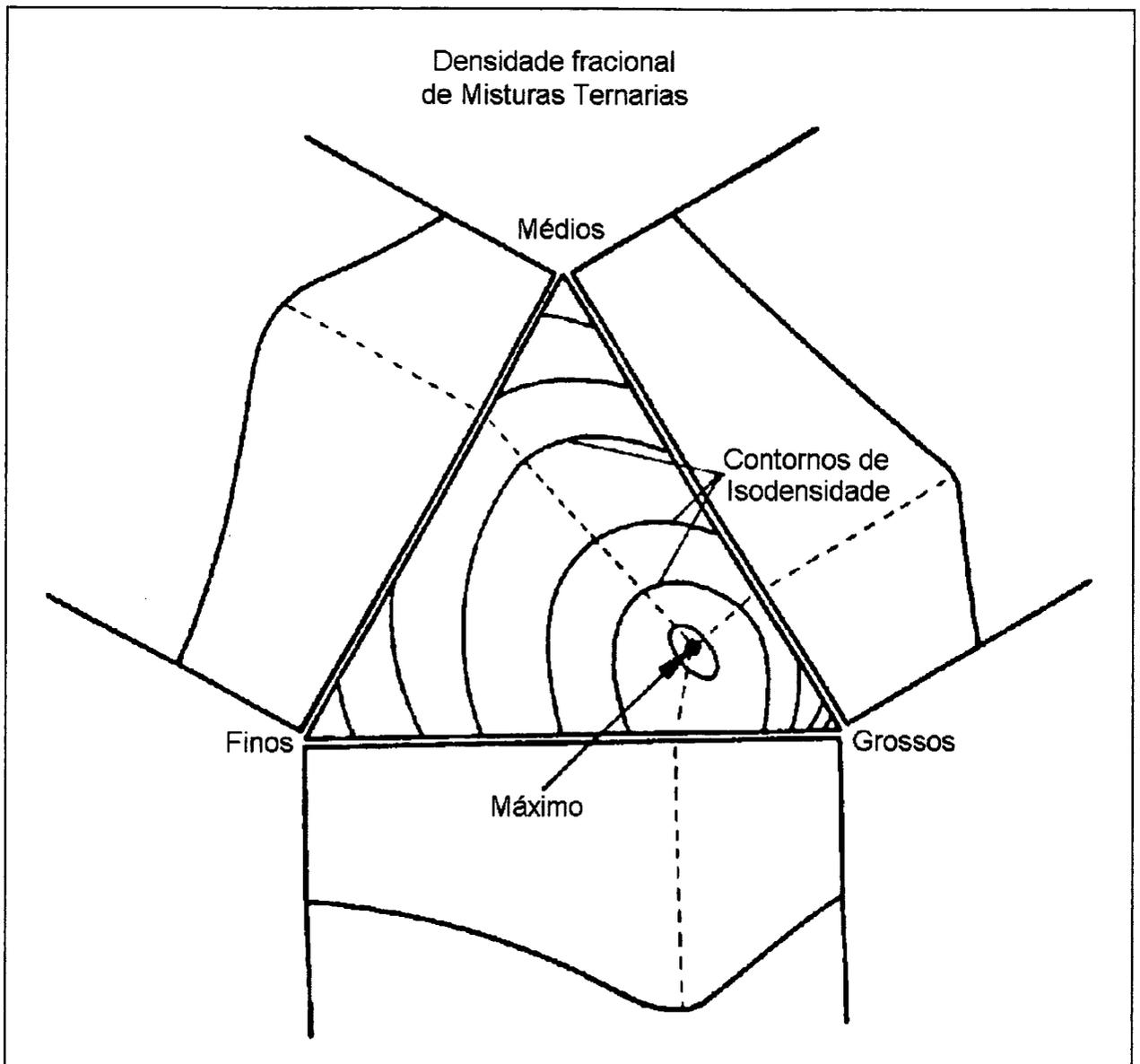


Figura 2.6.3- Curvas de isodensificação – fonte: German⁴

A relação entre as dimensões do maior constituinte da mistura para os demais constituintes também exerce influência sobre a densificação do material. Dinger e Funk⁹ citam que Furnas, calculou a região onde ocorre o melhor empacotamento em sistemas binários, ternários ou de ordem maior, baseado na relação de tamanho de partículas. Os resultados são mostrados na figura 2.6.4.

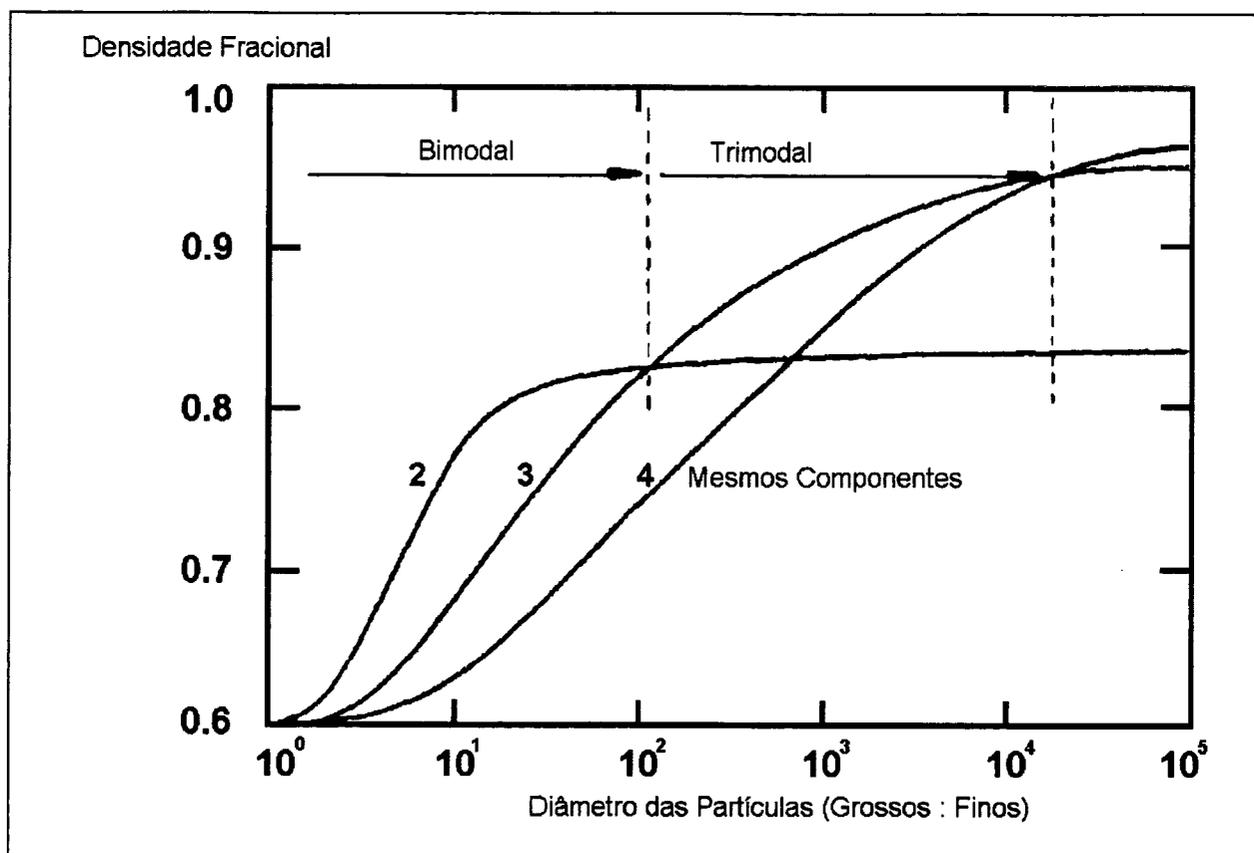


Figura 2.6.4- Influência da taxa de variação de tamanhos e número de modas no empacotamento – fonte: German⁴

Pode-se identificar na figura que, ao se aumentar a diferença entre a maior e menor partícula da mistura, o número de modas estatísticas nas quais estas partículas estão distribuídas, favorecem um maior empacotamento à medida em que estas aumentam em número. Ou seja:

- bimodal para relações entre a maior e a menor partícula em ordem de 10^2 ;
- trimodal para relações entre a maior e a menor partícula em ordem de $10^2 - 10^4$;
- tetramodal para relações entre a maior e a menor partícula em ordem de $> 10^4$.

Num arranjo espacial de esferas pode-se visualizar o efeito exposto acima através da representação gráfica da figura 2.6.5.

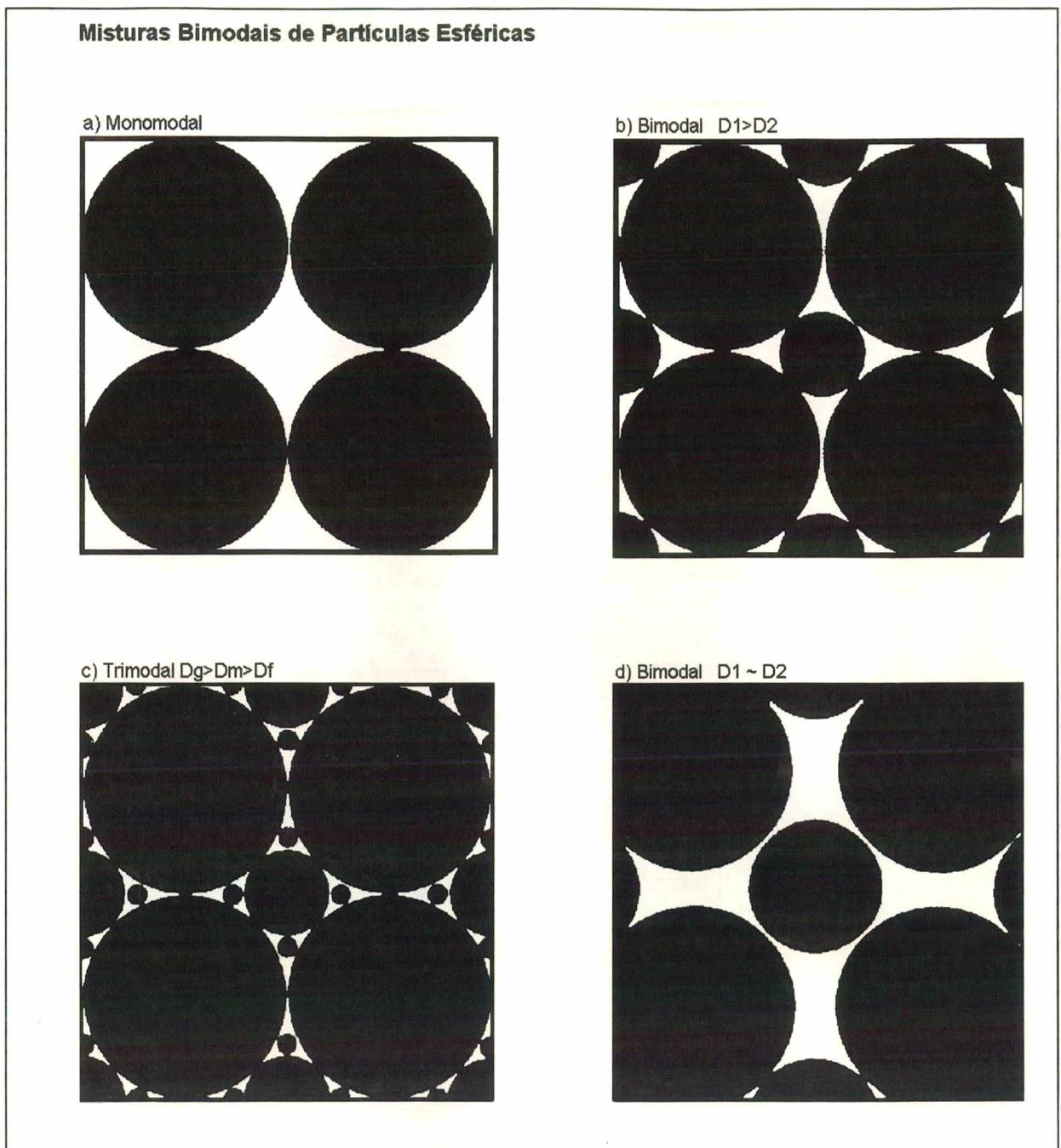


Figura 2.6.5 - Sistemas de empacotamento – fonte: German⁴

Esta modelagem proposta, utilizando morfologia de partícula esferoidal, simplifica o entendimento do empacotamento de partículas e leva ao surgimento de modelos matemáticos que permitem a predição de situações que favorecem ou não a maximização da densidade do material.

Os sistemas de empacotamento na tecnologia de processamento de pavimentos cerâmicos são caracterizados em duas situações:

- empacotamento de partículas;

- empacotamento de aglomerados.

Considerando que as partículas cerâmicas sofrem ao longo do processamento operações de aglomeração em atomizadores e granuladores pode-se associar a densificações dos corpos cerâmicos às condições de empacotamento de partículas e aglomerados. Pode-se representar conforme a figura 2.6.6 estas condições relacionando-as com a porosidade apresentada entre as partículas (intragranular) e entre os aglomerados (intergranular):

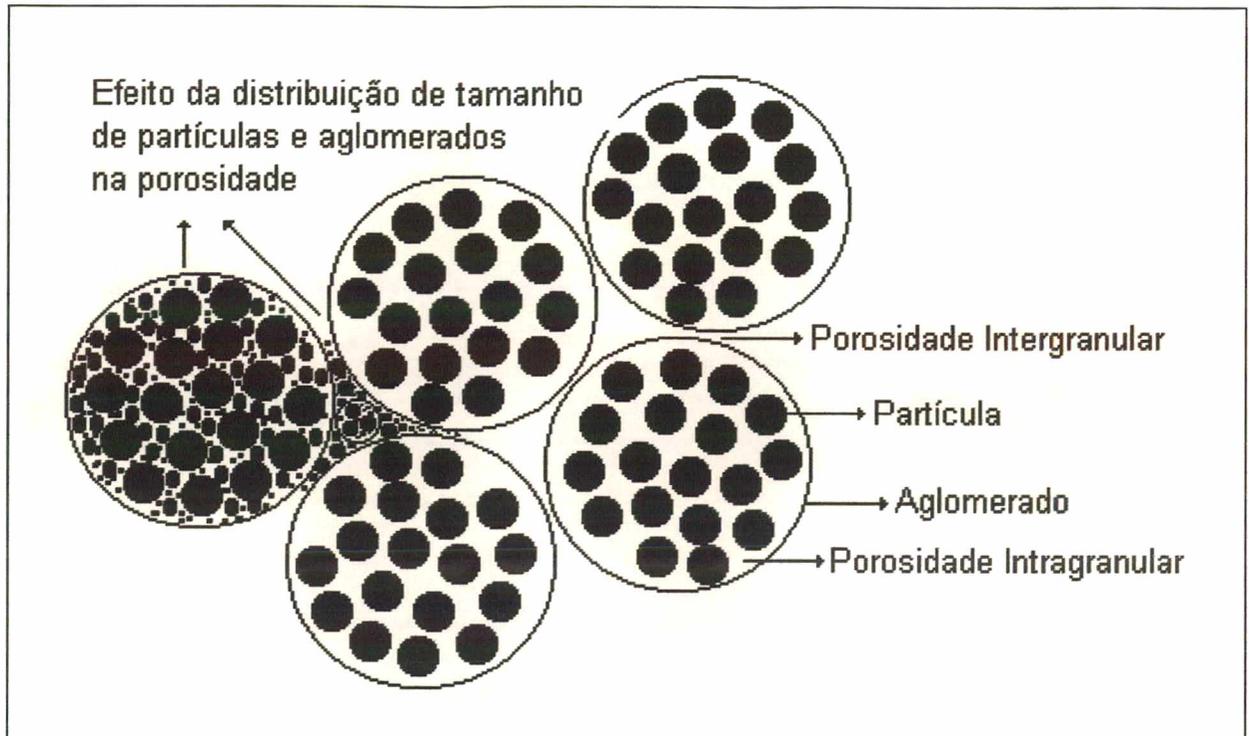


Figura 2.6.6 - Sistemas de empacotamento em partículas e aglomerados - representação da porosidade intergranular e intragranular.

Um primeiro modelo matemático proposto por Andreasen⁸ é baseado no argumento de que como distribuições contínuas são freqüentemente encontradas na natureza, uma teoria de empacotamento de partícula para descrever o empacotamento de distribuições reais, deve ser baseada em distribuições contínuas. Ele definiu que a matriz de partículas envolvendo todas as partículas em uma distribuição seriam, independente do tamanho, as mesmas. Desta concepção foi proposta uma importante lei para a determinação do empacotamento:

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{(D)^n}{(D_l)^n} \quad - \text{Equação 2.6.1}$$

onde:

CPFT: Percentual acumulado menor que um determinado diâmetro D;

D: Diâmetro equivalente da partícula;

D_l: Diâmetro equivalente da maior partícula;

n: módulo de distribuição.

Esta equação entretanto, não é empírica, mas baseada em uma condição de similaridade. Os resultados experimentais apontaram as melhores condições de empacotamento para um módulo de distribuição (n) entre 1/3 e 1/2.

Uma restrição ao modelo de Andreasen reside no fato do modelo pressupor que existam partículas de todos os tamanhos, incluindo partículas de tamanhos infinitesimais.

Uma evolução do modelo de Andreasen é encontrado num modelo que inclui em sua concepção, principalmente, a consideração do tamanho das partículas do sistema empacotado.

Segundo Funk e Dinger⁹, pode-se modelar matematicamente o empacotamento de partículas através de um equacionamento que envolva tamanhos limites de partículas. Este tratamento matemático resulta na equação 2.6.2, também conhecida como equação de Alfred para distribuição de partículas.

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{(D^n - D_s^n)}{(D_l^n - D_s^n)} \quad - \text{Equação 2.6.2}$$

onde:

CPFT: Percentual acumulado menor que um determinado diâmetro D;

D: Diâmetro equivalente da partícula ;

D_s: Diâmetro equivalente da menor partícula;

D_l: Diâmetro equivalente da maior partícula;

n: módulo de distribuição

Reed¹² cita a equação de Alfred, mencionando-a como equação AFDZ. Esta nomenclatura identifica as iniciais dos nomes de pessoas que contribuíram para o desenvolvimento do modelo, ou seja: Andreasen⁸, Funk⁹, Dinger⁹ e Zheng²³.

Esta equação prevê em simulação computacional, um melhor empacotamento de partícula para $n = 0,37$. Devemos notar que quando $D_s = 0$, a equação reduz-se a equação original de Andreasen. Quando $D = D_s$, o CPFT da equação é igual a 0 % e quando $D = D_l$, o CPFT da equação é igual a 100 %⁹.

Este modelo é equivalente a equação de Andreasen, com a adição de uma menor partícula definida. Funk e Dinger mostram em seu trabalho uma dedução matemática que demonstra uma identidade de seu modelo associada às deduções de Andreasen e Furnas²², mostrando existir uma relação constante entre a progressão de tamanhos adjacentes em uma distribuição. Esta demonstração valida a utilização deste modelo, que assume uma constante - n - como um parâmetro exponencial que determina a forma de distribuição. Nesta demonstração Funk e Dinger demonstram que:

$$n = f \log(r) - \text{Equação 2.6.3}$$

onde:

$$f = 1/(\log(CSR));$$

CSR = relação entre 2 classes de tamanhos adjacentes (tipicamente esta relação é constante e igual a $(2)^{1/2}$ entre malhas consecutivas);

r = relação entre o volume de material de uma classe de tamanho e o volume de material na próxima classe de tamanho menor.

2.7 - O Processo de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos

Como uma classe, os materiais cerâmicos vem fornecendo possibilidades de desempenho técnico a uma série de exigências mecânicas e químicas. Particularmente no caso dos pavimentos cerâmicos, propriedades associadas à baixa porosidade do substrato cerâmicos direcionam o produto para a qualificação. As solicitações de serviço do material diferem tanto em sua natureza como em nível de exigência. Por exemplo, tem-se a diferenciação entre as propriedades exigidas dos materiais em condições operacionais, submetidas aos revestimentos cerâmicos externos de uma nave espacial cruzando a estratosfera terrestre ou ao tráfego de

peças sobre um chão revestido com pisos cerâmicos. Seguramente estas diferenças levam a significativas mudanças na manufatura destes materiais de mesma classe.

Dentro da classe de materiais cerâmicos pode-se conferir uma distinção entre duas subclasses:

- as cerâmicas avançadas e;
- as cerâmicas tradicionais.

A produção de revestimentos cerâmicos possui um conjunto de operações básicas que, geralmente descrevem a maioria das tecnologias empregadas na produção. A figura 2.7.1 mostra este conjunto principal:

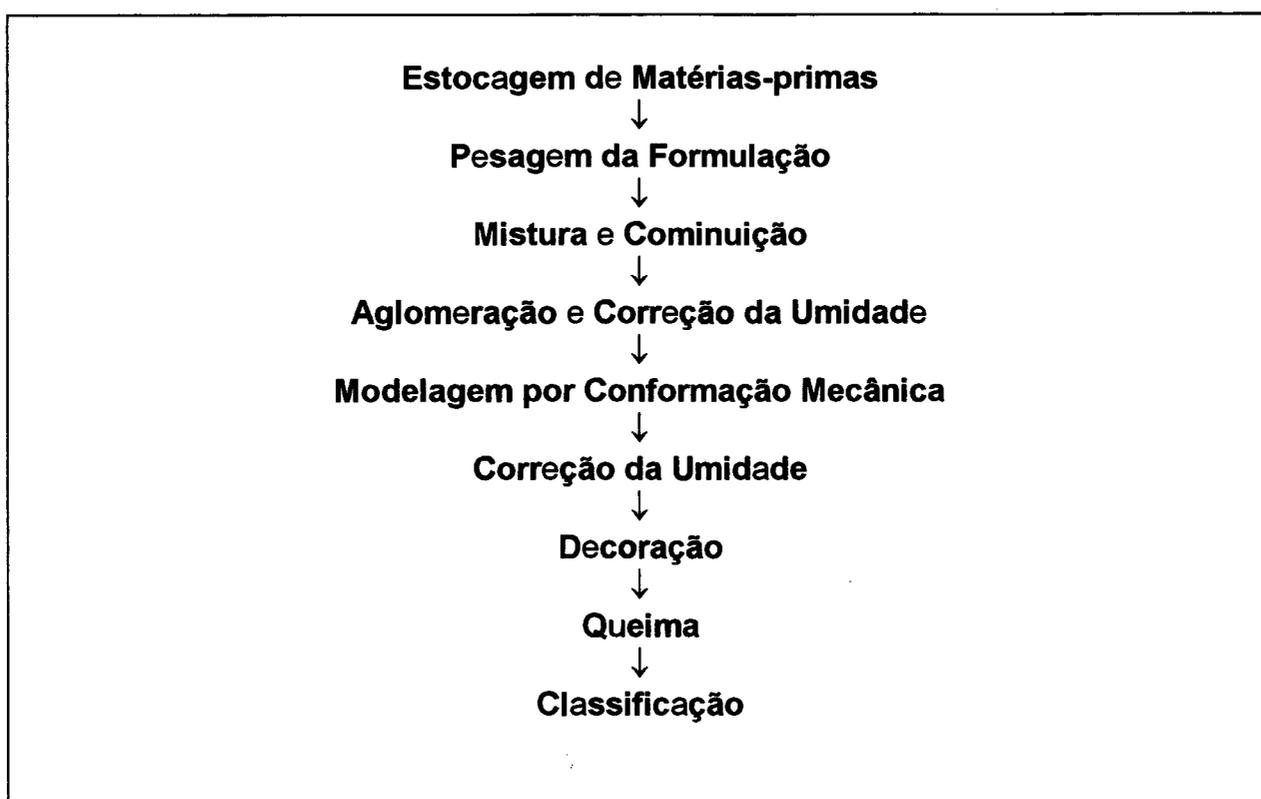


Figura 2.7.1 - Processo de fabricação de pavimentos cerâmicos

A tecnologia de manufatura de pavimentos cerâmicos podem ser classificada segundo o tipo de operação de moagem utilizada:

- tecnologia de processamento via úmida, onde as matérias-primas sofrem moagem a úmido em moinhos de esferas e, posteriormente, a suspensão (barbotina) é secada e aglomerada em secadores atomizadores por formação de um spray de suspensão em contra corrente a uma massa de ar aquecido a temperaturas da ordem de 600 °C (fluxograma apresentado na figura 2.7.2) ;

Matérias-primas→Moagem via úmida→Reservatório de Barbotina→Atomizador→Aglomerado

Figura 2.7.2 - Fluxograma da etapa de aglomeração na tecnologia via-úmida

- tecnologia de processamento via seca, no qual as matérias-primas sofrem moagem a seco em moinhos pendulares ou de martelos e, posteriormente o material moído, é misturado umidificado, granulado e seco, segundo o fluxograma apresentado na figura 2.7.3;

Matérias-primas→Moagem via seca→Mistura e Microgranulação→Secagem em Leito Fluidizado→Peneiramento→Aglomerado

Figura 2.7.3 - Fluxograma da etapa de aglomeração na tecnologia via-seca

Os aglomerados obtidos pela tecnologia via-úmida apresentam maior esfericidade e densidade menor do que os aglomerados obtidos por via-seca. Estes aglomerados, também conhecidos como pó atomizado são ilustrados na figura 2.7.4 a seguir:



Figura 2.7.4 – Pó cerâmico atomizado - aumento de 250 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

Posteriormente à secagem e aglomeração, o material sofre correção da umidade em silos, onde permanecem por um período de tempo denominado maturação. Este período pode durar de 24 a 36 horas. A etapa seguinte é a conformação dos corpos cerâmicos.

O sistema de conformação é selecionado segundo o tipo de produto, seu tamanho e complexidade e produtividade necessária. Como foi mostrado anteriormente, pode-se encontrar as massas cerâmicas em três classes segundo o conteúdo em sólidos: seco, plástico e barbotina, de acordo com a relação a seguir:

| Sistemas | H ₂ O(% em massa) |
|-----------------------|------------------------------|
| Estado seco (grânulo) | 5 - 10% |
| Estado plástico | 15 - 20% |
| Estado barbotina | 40 - 50% |

Estes limites variam em função das características e composição da massa. Segundo cada uma destas proporções de água, existem três grandes grupos de técnicas de conformação de peças:

- Prensagem a seco.
- Moldagem plástica.
- Colagem.

A prensagem é a técnica de conformação de peças mais usada atualmente na fabricação de pavimento e revestimento cerâmico, a pressões de conformação situadas na faixa de 150 a 450 kgf/cm².

Na prensagem ocorrem três operações ao mesmo tempo:

- conformação da peça: atribui uma geometria ao corpo cerâmico ou peça;
- compactação: dá-se consistência à peça para resistir, a cru e depois de queimado às ações mecânicas e físico-químicas, as quais possam estar expostas (secagem, transporte, sinterização, etc.);
- densificação: reduz os vazios existentes entre as partículas da massa. A eliminação total de vazios é impossível. Emprega-se, portanto o termo "densidade aparente" (Dap) para referenciar o grau de compactação alcançada por uma massa submetida ao processo de prensagem.

A respeito de outros sistemas de conformação de peças (modelagem, extrusão, colagem) a prensagem apresenta notáveis vantagens como:

- alta resistência mecânica a cru;
- alta produtividade;
- facilidade de secagem, já que parte de valores de umidade nunca superiores a 6,5%;

- redução de retrações de secagem devido à redução dos vazios;
- maior controle das dimensões da peça obtida dentro de tolerâncias especificadas.

A operação de prensagem e as características das peças prensadas são marcadamente afetadas pelas propriedades das partículas (natureza, tamanho, distribuição, forma, etc.) e pelas propriedades dos aglomerados (forma, tamanho, distribuição dos aglomerados, etc.). Estas características são funções, por um lado, da composição de matérias-primas utilizadas na formulação e por outro lado, da tecnologia de preparação da massa utilizada.

As figuras 2.7.5, 2.7.6, 2.7.7, 2.7.8 e 2.7.9 obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostram os aglomerados de partículas obtidos por atomização e conformados industrialmente.

A figura 2.7.5 mostra a superfície de um pavimento não sinterizado coletado após a secagem (também denominado pavimento seco). É possível observar a manutenção da forma do atomizado deformado pela tensão compressiva exercida pelos punções da prensa. Este não rompimento dos aglomerados gera um alta porosidade intergranular na superfície do revestimento. Alguns autores referem-se a este não rompimento dos aglomerados como uma manutenção da identidade dos aglomerados após a conformação.



Figura 2.7.5 - Superfície de pavimento seco - aumento de 40 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A figura 2.7.6 mostra em detalhe os aglomerados compactados na superfície sob deformação plástica e sem completo rompimento.

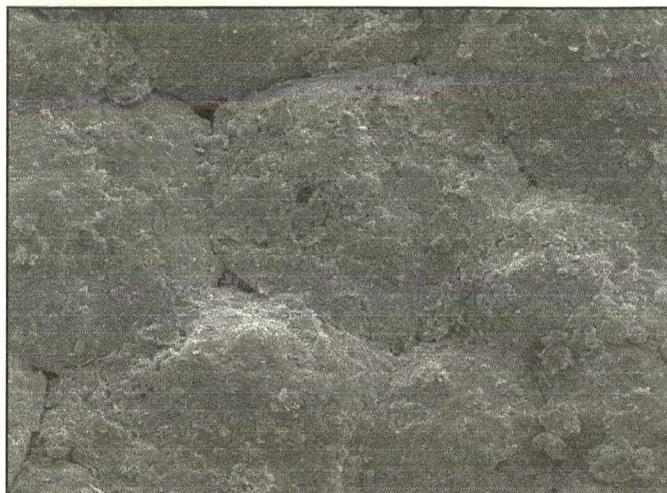


Figura 2.7.6 - Detalhe do pó atomizado deformado e porosidade intergranular- aumento de 320 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A figura 2.7.7 mostra um aspecto muito importante da compactação. Trata-se do não rompimento dos aglomerados no interior do pavimento conforme mostrado na região de fratura ilustrada na figura. Em detalhe é possível observar a porosidade intergranular existente no interior do pavimento.



Figura 2.7.7 - Detalhe da porosidade intergranular no interior do pavimento seco - aumento de 400 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A figura 2.7.8 e 2.7.9 mostram regiões de fratura internas do pavimento com aglomerados inteiros localizados nesta região.



Figura 2.7.8 - Detalhe da fratura do pavimento seco com aglomerados não destruídos - aumento de 40 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A manutenção destes aglomerados leva a uma diminuição da densidade aparente do pavimento por aumento de porosidade inter e intragranular. Conseqüentemente, este fator propiciará uma sinterização menos efetiva com maior possibilidade de manutenção de porosidade posterior a sinterização. Esta porosidade pode atuar como região de alívio de tensões decorrentes de contrações de secagem e queima propagando trincas no corpo material (que industrialmente denominam-se RA). Conseqüentemente deverá atuar diminuindo a resistência mecânica do material.



Figura 2.7.9 - Detalhe da fratura do pavimento seco com aglomerados não destruídos - aumento de 110 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

Grande parte dos defeitos de fabricação mais comuns tem sua nas variações no nível de porosidade a cru das peças. Resulta pois, a necessidade de estabelecer-se na manufatura um controle permanente desta variável. Considera-se como variáveis do processo:

- pressão de prensagem;
- umidade de prensagem;
- tamanho de partículas e aglomerados.

Estas variáveis são objeto de controle em etapas do processo de fabricação, como atomização, moagem e prensagem.

Durante a compactação, pode-se observar 3 estágios distintos:

Estágio 1:

Reordenação dos aglomerados, alcançando a densidade aparente do pó empacotado (densidade vibrada). Na pressão de fluência, a reordenação é completada.

Estágio 2:

Redução de vazios intergranulares, por deformação plástica e/ou fratura do aglomerado, que depende da dureza e deformabilidade do aglomerado. Ao final deste estágio é alcançada a densidade aparente do aglomerado.

Estágio 3:

Redução da porosidade intragranular por deslizamento das partículas e reordenação das mesmas, levando a uma configuração mais densamente empacotada. A pressões muito elevadas pode ocorrer fratura de partículas.

Como pode-se observar que existe uma correlação direta entre a pressão de fluência e a resistência dos aglomerados. Assim, este parâmetro constitui um poderoso indicativo do estado de dureza dos aglomerados. Este parâmetro pode variar segundo:

- estrutura do aglomerado (oco ou denso);
- tamanho médio e distribuição granulométrica;
- conteúdo de umidade do aglomerado;
- natureza e proporções dos ligantes de compactação.

A umidade dos aglomerados cerâmicos exerce uma forte influência na compactação. A densificação dos compactados aumenta de acordo com o aumento da pressão de compactação e, também com a umidade. Este aumento de densificação não é constante após um intervalo normalmente compreendido entre 3 e 7%. Após este intervalo a porosidade inter e intra-granular passa a ser preenchida gradativamente pela água, diminuindo proporcionalmente a capacidade de densificação.

Este perfil de densificação determinado pela pressão e umidade está fortemente correlacionado com as propriedades do material após a sinterização. Pode-se generalizar este comportamento assumindo que, quanto maior for o grau de densificação do compactado menor será a porosidade e a retração linear do material sinterizado.

Um fator de grande importância tecnológica é a relação entre a densificação e a retração linear, uma vez que gradientes de densificação em um mesmo corpo cerâmico normalmente são observados nas linhas de produção. Com a relação óbvia existente entre a alta densificação e a baixa retração linear, o corpo cerâmico pode encontrar durante a secagem e a sinterização solicitações mecânicas internas compressivas e trativas que podem ocasionar trincas e deformações no material.

Na sinterização destes materiais é utilizada a tecnologia conhecida por monoqueima, onde o substrato cerâmico é sinterizado juntamente com uma camada de esmalte aplicada em linhas de esmaltação.

Durante o processo descrito, pode-se considerar 2 principais etapas como sendo as grandes responsáveis pela densificação do material - a compactação mecânica e a sinterização.

Nestas duas etapas o empacotamento e a área superficial das partículas constituem parâmetros determinantes no grau de densificação do material. A importância no grau de densificação está na necessidade de diminuir a porosidade no material. Uma elevada porosidade corresponde a uma elevada absorção de água, principalmente, se a porosidade aberta do material for significativa.

A queima de massas cerâmicas provoca uma modificação fundamental de suas propriedades, transformando-se num material duro e resistente. Nesta fase manifestam-se indícios de todas as operações realizadas durante a fabricação, aparecendo freqüentemente defeitos nas peças acabadas, ocasionados em etapas anteriores, mas que até este estágio não haviam se manifestado.

Nas figuras 2.7.10, 2.7.11, 2.7.12 e 2.7.13 estão ilustradas as microestruturas formadas na sinterização dos pavimentos gresificados.

A figura 2.7.10 mostra um perfil da seção transversal da fratura de um pavimento gresificado, apresentando na parte lateral direita da figura a região do esmalte que recobre a face superior do pavimento. Desta camada pode-se verificar as alterações de textura e porosidade acompanhando a microestrutura no sentido da direita para a esquerda da microfotografia. Pode-se perceber distintas regiões como a região do engobe, que é uma camada intermediária entre o esmalte e o substrato e o próprio substrato. A morfologia da porosidade pode ser identificada nesta figura como uma porosidade arredondada na região do esmalte e irregular na região do engobe e substrato. Esta diferenciação é explicada pela predominante fase líquida constituinte do esmalte, cuja baixa viscosidade permite, devido a maior mobilidade, um coalescimento e arredondamento dos poros formados pela liberação de gases oriundos de reações características da queima dos revestimentos compostos por H_2O , CO_2 , CO , SO_x , NO_x e outros. Estas reações são citadas na tabela 2.7.1 a seguir.

Na região do engobe e do substrato a formação de fases líquidas não é tão acentuada quanto na região do esmalte, uma vez que os constituintes majoritários desta fase são menos fundentes. Conseqüentemente, pode-se verificar uma porosidade mais irregular formada pelo coalescimento da porosidade inter e intragranular oriunda da etapa de conformação mecânica. Durante a sinterização, esta porosidade inicial tende a concentrar-se numa faixa menos ampla de tamanhos e de tamanho médio de poro maior.

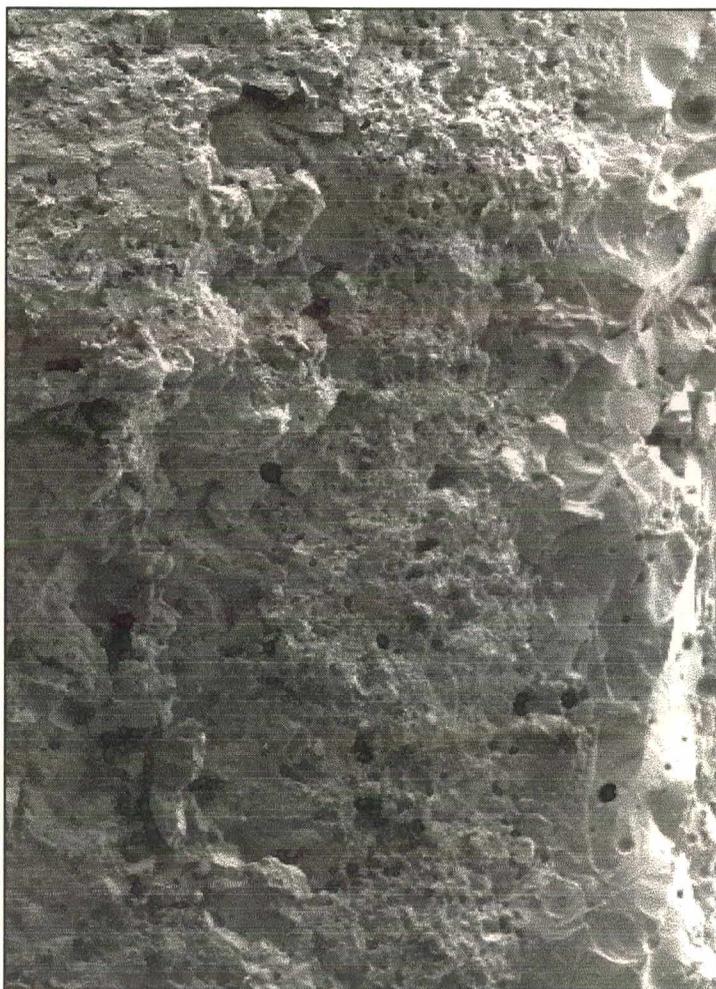


Figura 2.7.10 - Região de fratura de pavimento sinterizado - camada vertical direita apresenta região esmaltada - aumento de 80 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A figura 2.7.11 permite observar com maiores detalhes, a região do esmalte, sua textura e a morfologia de poros característicos.



Figura 2.7.11 - Detalhe da região esmaltada - aumento de 320 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A figura 2.7.12 e 2.7.13 mostram regiões do substrato com características de textura e morfologia de poros muito parecidas com a região do esmalte. Estas regiões apresentam uma heterogeneidade do substrato onde a fase líquida formada durante a sinterização foi concentrada em uma única região. Em condições normais esta fase deve ser formada ao longo de toda a estrutura entre as fases cristalinas majoritárias, maximizando a taxa de sinterização por escoamento viscoso entre os contatos de partículas sinterizadas. Nestas figuras pode-se identificar a porosidade fechada (ou não interconectada) dos pavimentos. Este tipo de porosidade diminui a densidade aparente dos pavimentos, porém não altera a absorção do material. Outra propriedade afetada por este tipo de heterogeneidade é a resistência mecânica, uma vez que este tipo de porosidade de tamanho maior e isolada, resulta em uma menor resistência e pode até iniciar uma trinca no material.

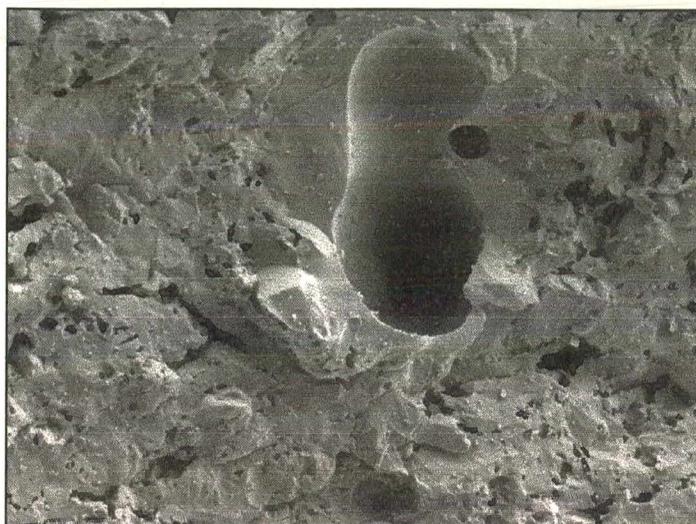


Figura 2.7.12 - Detalhe da região do substrato - região rica em fase líquida com formação de porosidade fechada - aumento de 320 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.



Figura 2.7.13 - Detalhe da região fraturada do pavimento sinterizado - aumento de 160 x em microscópio eletrônico de varredura (MEV) – cortesia Eliane Revestimentos Cerâmicos.

A tabela 2.7.1 mostra as principais transformações que ocorrem com os materiais argilosos durante o tratamento térmico.

| Temperatura [°C] | Transformação |
|------------------|--|
| Até 150 | Eliminação da água livre dos materiais |
| 150 – 250 | Eliminação da água ligada; decomposição de alguns hidróxidos de ferro |
| 350 – 650 | Eliminação da água de constituição cristalina dos argilo-minerais |
| 400 – 600 | Combustão das substâncias orgânicas |
| 573 | Transformação do quartzo alfa para beta com aumento de volume |
| 700 – 800 | Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro |
| 800 – 900 | Decomposição dos carbonatos Oxidação do carbono - fim da degaseificação |
| 1000 | Início da fusão de massas com CaO e FeO, com formação de silicatos |
| 1060-1100 | Início da fusão dos feldspatos e formação de silicatos e aluminosilicatos |
| Até 1200 | Segue a formação de fase vítrea com redução do tamanho e de porosidade |

Tabela 2.7.1 - Transformações físico-químicas típicas na queima - fonte: CRC-SITI¹⁸ (Centro Ricerche Ceramiche SITI)

Segundo Padoa¹⁴, a queima é, certamente, a etapa mais delicada de todo o processo produtivo cerâmico, como também é aquela que em uma visão superficial, parece determinante para uma maior ou menor qualidade do produto. Especificamente, eventuais defeitos no material se revelam somente quando este é queimado no forno. Partindo deste pressuposto, o controle e a adequação dos materiais à microestrutura desejada dos materiais deve ocorrer desde as primeiras etapas do processo de fabricação.

A queima de materiais cerâmicos não implica simplesmente em levá-los a uma determinada temperatura. Existem outras variáveis, sendo de grande importância as velocidades de aquecimento, de resfriamento e também, o tempo de permanência na temperatura máxima. Portanto, entende-se por queima, o aquecimento do material de acordo com um plano preestabelecido, das peças a verde e moldadas, seguido de resfriamento igualmente estabelecido. Este plano preestabelecido é o que se denomina de curva de queima ou diagrama de queima.

Na queima de produtos cerâmicos, paralelamente às reações físico-químicas que nela se desenvolvem, ocorre a formação de novas fases cristalinas e vítreas, dando lugar a uma série de mudanças microestruturais na peça. A alteração na forma e tamanho dos poros é uma das mais importantes, já que grande parte das propriedades físicas do produto queimado depende deste parâmetro (resistência mecânica, resistência ao choque térmico, resistência ao gelo, etc.).

A sinterização é um processo de tratamento térmico mediante o qual, um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso modifica algumas das propriedades, evoluindo até um estado de maior compactação (baixa porosidade) e conseqüentemente, menor energia livre de Gibbs. Esta redução é considerada a força motriz da sinterização.

Segundo A. Brusa et alli¹⁵, produtos cerâmicos com elevadas características mecânicas e estéticas são realizados com composições complexas e com muitos componentes, que requerem processos de moagem sofisticados e tais que permitam obter partículas muito finas, indispensáveis ao grau de sinterização necessário aos corpos cerâmicos durante um curto tempo de queima, sem danificar as características estéticas dos materiais processados.

Esta tendência orientou as moagens de matérias-primas cerâmicas para grandes moinhos de esferas, com excessivos tempos de moagem porém, contrastando com uma particularidade das matérias-primas cerâmica argilosas. Os argilominerais, que constituem a parcela majoritária de composição mássica das formulações de pavimentos cerâmicos, possuem dimensões de cristais de cerca de 1 a 10 μm , requerendo portanto uma quantidade bastante alta de energia para sua redução, tal como pode-se estimar pelo enunciado da lei de Charles que generaliza as leis de Kick, Bond e Rittiger precedentes¹⁵.

Conceitualmente, a lei de Charles diz que o trabalho gasto para reduzir as dimensões de um sólido é diretamente proporcional a magnitude de tal redução e inversamente proporcional às dimensões do próprio sólido, de acordo com uma função que depende de um expoente característico da natureza do material¹⁵.

De forma complementar a este enfoque, pode-se ainda, prever uma diminuição do fator de empacotamento de partícula com o avanço da moagem. Segundo German⁴ a amplitude da faixa de distribuição granulométrica e sua distribuição de classes leva à obtenção de altas densidades de empacotamento, na medida em que a amplitude desta faixa cresce e aumenta o número de modas estatísticas nesta distribuição. Assim, pode-se deduzir que as matérias-primas cerâmicas de origem argilosa são materiais de empacotamento comprometido em função das reduzidas dimensões dos cristais no estado natural e, além disso, favorece-se a diminuição das condições de empacotamento à medida em que estreita-se a faixa de distribuição granulométrica de partículas, ao submeter-se as misturas à moagens prolongadas.

Lorici e Bresciani¹⁶, questionaram o controle do grau de moagem a ser parametrizado para a liberação do material, mediante controle da massa retida em determinada malha de peneira padronizada conhecido industrialmente como método de determinação do resíduo ou simplesmente resíduo de moagem. Segundo Lorici e Bresciani, para especificar algumas das características é necessário algo mais do que a massa retida em apenas um ou dois diâmetros equivalentes. De fato, atualmente o resíduo final de moagem é o único parâmetro de controle da moagem de matérias-primas cerâmicas. Isto é muito superficial e limitante. Este método de controle industrial pode ser somente válido quando se assume que as matérias-primas são constantes em sua composição e tamanho e que o processo ocorre sob condições operacionais constantes. Consequentemente, a distribuição de tamanho de partícula pré determinada seria também mantida constante. Se, quando os testes de moagem para materiais diferentes são realizados como neste caso, ou como geralmente ocorre na indústria, materiais e condições de moagem são alterados, o único controle de resíduo realizado é, certamente, insuficiente para certificar as características requeridas.

Segundo Peco²⁰, um aspecto importante na preparação de pós é a formação de aglomerados entre partículas individuais, que podem prejudicar seriamente a homogeneidade da prensagem, da sinterização, da estrutura e da densidade do produto - principalmente em processamento de cerâmica avançada. Os cristais individuais podem se agrupar em aglomerados facilmente desagregáveis, se forem originados por forças de Van der Waals, de água adsorvida ou por ligantes viscosos; entretanto formam-se aglomerados fortes, e quando estes provêm de sinterização, calcinação, cementação ou mudança de fase. Especificamente com relação à moagem Peco afirma que a extensa moagem pode levar à formação de aglomerados. Isto se verifica, por exemplo, com a alumina que é solvatada pela água de moagem, havendo uma troca entre o íon H^+ da água e o íon Al^{3+} com formação na superfície da partícula de uma camada de alumínio mono-hidratado poroso, de alta área superficial, que com a secagem atua como um forte ligante.

Consolidando as informações até agora apresentadas, um raciocínio lógico pode ser sintetizado:

As condições iniciais e intermediárias dos materiais cerâmicos interferem diretamente na qualidade do corpo cerâmico sinterizado. No tocante à distribuição granulométrica de partículas e aglomerados, variações destas levam a condições de empacotamento de partículas diferenciados, produzindo densificações igualmente variadas. Desta forma, é preciso determinar este grau de influência e também uma metodologia de controle alternativa à determinação do resíduo em malha para que seja efetuado um controle em a toda a extensão do processamento da curva de distribuição granulométrica. Opções por técnicas provenientes da cerâmicas avançadas, é uma alternativas pela qual devem ser analisadas pois, como foi salientado, permitirão menores possibilidades de variações nos parâmetros operacionais vinculados ao controle devido à grande precisão e exatidão destes sistemas. No caso de determinação de distribuições de tamanho de partículas, técnicas experimentais utilizando difração a laser e modelagem estatística, poderiam vir a ser vinculadas às linhas de produção de revestimentos cerâmicos.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Introdução

A realização dos experimentos seguiu a seguinte seqüência:

- seleção e amostragem das matérias-primas;
- caracterização das matérias-primas;
- moagem em moinho de esferas de cada matéria-prima individualmente;
- caracterização da distribuição granulométrica das moagens individuais das matérias-primas em etapas distintas das moagens;
- formulação de misturas de classes de matérias-primas alternando o estado de cominuição de cada classe;
- caracterização da distribuição granulométrica de cada mistura;
- conformação de corpos de prova com cada mistura de matérias-primas por prensagem em 2 níveis de compactação;
- caracterização dos corpos de prova após a secagem;
- sinterização do material em forno industrial;
- caracterização dos corpos de prova após a sinterização;
- análise estatística;
- teste em escala industrial.

Os ensaios foram realizados nos laboratórios da empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos SA em Cocal do Sul SC e da Universidade Federal de Santa Catarina em Florianópolis SC, especificamente nas dependências do Colégio Maximiliano Gaidzinski (CMG), Centro de Pesquisas Eliane e Laboratório de Materiais (Labmat). Os testes em escala industrial foram realizados nas unidades industriais Eliane II e Eliane III.

3.2 - Seleção, Amostragem e Caracterização das Matérias-primas

Foram selecionadas para a execução dos experimentos um conjunto de nove matérias-primas utilizadas industrialmente para a produção de pavimentos gresificados nas indústrias Eliane Revestimentos Cerâmicos S.A. Constituem esta seleção três argilas, um caulim, um talco, um fonolito, um quartzito, um filito e uma bentonita.

Estas matérias prima foram coletadas nos depósitos das indústrias sendo que estas, em etapa anterior à estocagem industrial, foram homogeneizadas e maturadas nas jazidas pelas mineradoras com liberação para a utilização de lotes com qualidade assegurada. Destes lotes estocados foram retiradas amostras de aproximadamente 500 kg de cada matéria-prima, com o cuidado de selecionar o material em regiões de diversos pontos do estoque. Uma exceção foi a amostragem da bentonita, pois esta é adquirida de forma beneficiada e ensacada; esta amostra constituiu-se de dois sacos de 50 kg cada um.

As amostras foram devidamente homogeneizadas e quarteadas. Deste processo retiraram-se as alíquotas de amostra que foram enviadas para os laboratórios do Centro de Pesquisas Eliane onde realizou-se as análises química, mineralógica e física de cada matéria-prima.

A análise química foi realizada por métodos analíticos via úmida, a caracterização mineralógica foi realizada por difração de raios - X e as análises físicas realizou-se segundo o conjunto de normas descrito no manual da AICE¹⁷ (Asociacion de Investigacion de las Industrias Ceramicas).

3.3 - Moagem e Caracterização Granulométrica das Matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas à moagem individual em moinho semi-industrial. Os cálculos de dimensionamento da carga de esferas, material, água e velocidade de moagem formam realizados segundo metodologia descrita no trabalho de Bristot¹⁹.

Os resultados obtidos e a caracterização do moinho é descrita a seguir:

- diâmetro interno: 59,60 cm
- largura interna: 82,00 cm
- volume aparente de bolas: 114.384,25 cm³
- volume de vazios: 48.041,40 cm³
- volume útil: 228,768,50 cm³
- volume de bolas total: 66.432,86 cm³
- número de bolas com diâmetro de 20 mm: 6.335
- número de bolas com diâmetro de 30 mm: 1.877
- número de bolas com diâmetro de 40 mm: 395
- volume máximo de barbotina: 105.233,51 cm³
- volume mínimo de barbotina: 48.041,40 cm³
- massa de barbotina máximo: 171,01 kg
- massa de barbotina mínimo: 78,07 kg
- velocidade crítica: 54,80 rpm
- velocidade ótima: 32,00 rpm

- carga de matéria-prima utilizada no experimento: 100,00 - 140,00 kg

Cada matéria-prima foi submetida à determinação de sua curva de defloculação utilizando-se silicato de sódio 50% como defloculante e escoamento em Copo Ford nº 04 . Foi fixado em 20 segundos, o tempo de escoamento padrão para as matérias-primas, em temperatura ambiente. Todas as suspensões aquosas de matérias-primas foram condicionadas reológicamente para este tempo de escoamento utilizando-se carga de defloculante e água necessárias para a obtenção do parâmetro pré-estabelecido. A adequação das cargas de água e defloculante antes de iniciar-se as moagens objetivaram permitir que as moagens individuais de cada matéria-prima ocorressem em condições reológicas semelhantes no meio de macinação (bolas + material em suspensão).

A carga de moagem foi realizada conforme os parâmetros apresentados na tabela 3.3.1:

| Material | Carga de Sólido Seco [kg] | Carga de Água [kg] | Carga de Defloculante Silicato de Sódio 50% [ml] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------|---|
| Argila 1 | 109 | 216 | 476 |
| Argila 2 | 61 | 135 | 658 |
| Argila 3 | 117 | 230 | 672 |
| Caulim | 87 | 215 | 0 |
| Talco | 68 | 220 | 0 |
| Fonolito | 99 | 137 | 0 |
| Quartzito | 99 | 181 | 0 |
| Filito | 99 | 158 | 0 |

Tabela 3.3.1 - Carga de moagem

Uma vez realizada a carga de moagem no moinho de esferas, este foi posto em marcha sofrendo paradas para a coleta de amostras nas primeira, quarta e sétima horas.

Nesta parada, um dispositivo apropriado era inserido pela abertura de inspeção do equipamento de forma que as tomadas de amostra de barbotina eram realizadas na mesma altura do interior do equipamento, (precisamente a 20 cm da parede interna do equipamento) e aproximadamente no mesmo intervalo de tempo (este intervalo compreendeu o tempo de parada do equipamento, abertura da porta de inspeção e fixação do dispositivo de coleta sendo sempre inferior a um minuto). Paradas superiores a esta poderiam alterar a qualidade da amostra e através de decantação

segregar tamanho de partículas do material. O volume de amostra estabelecido compreendeu três litros de barbotina.

Efetuada a coleta de material foram separadas duas frações de amostras. A primeira fração foi enviada para a caracterização de tamanho de partículas e a segunda para a formulação de misturas de matérias-primas e posterior processamento do material.

A caracterização de tamanho de partículas foi realizada mediante análise em analisador granulométrico por difração de laser. Das amostras de barbotinas das matérias-primas individuais foram retiradas alíquotas de 30 ml, que posteriormente foram submetidas a secagem em 110 °C. As amostras secas foram desagregadas, quarteadas e introduzidas no equipamento. O aparelho fornece resultados das medições das distribuições granulométricas em volume compreendidas em intervalos de frequência pré definidos e também a distribuição acumulativa. O aparelho fornece ainda uma estimativa da superfície específica do material analisado. Esta metodologia foi descrita por Rodrigues Neto¹¹ em seu trabalho.

Um aspecto importante a ser ressaltado quanto a determinação da superfície específica mássica e volumétrica através da difração de laser concerne à validade dos resultados obtidos. Uma vez que estas propriedades são obtidas considerando-se as partículas esféricas e de densidade igual a 2,7 g/cm³, estamos restringindo uma série de fatores que desviam os valores da realidade, com fatores de forma e densidade real de cada matéria-prima. No entanto considera-se importante apresentar os resultados destas estimativas de superfície específica das amostras, ressaltando-se as variações obtidas segundo a natureza de cada material analisado.

3.4 - Formulação das Misturas e Caracterização Granulométrica

Com a segunda fração das amostras realizou-se uma secagem a 110 °C. Com o material seco realizou-se sua desagregação e iniciou-se a formulação de misturas para os ensaios. A partir de um formulação padrão desenvolvida nas empresas Eliane, mais especificamente na Unidade III em parceria com o Centro de Pesquisas Eliane, foi determinada a seguinte composição:

| Material | % mássico na Formulação |
|---|----------------------------|
| Argila 1 | 20,00 |
| Argila 2 | 12,00 |
| Argila 3 | 14,00 |
| Caulim | 5,00 |
| Talco | 5,00 |
| Fonolito | 10,00 |
| Quartzito | 3,00 |
| Filito | 31,00 |
| Bentonita (% sobre 100% de material seco) | 0,8 |

Tabela 3.4.1 - Formulação da massa

A partir desta composição constante foram formuladas misturas de matéria-primas oriundas de etapas diferentes de moagem individual caracterizando 2 ensaios distintos:

- ensaio para determinação do grau de influência do estado de cominuição dos materiais plásticos e não-plásticos nas propriedades do material processado;
- ensaio para determinação do grau de influência do estado de cominuição dos materiais fundentes e refratários nas propriedades do material processado;

O critério de formulação do primeiro ensaio foi determinado pelo grau de plasticidade de cada matéria-prima, configurando-se uma classe de materiais denominados Materiais Plásticos ou simplesmente Plásticos e outra classe de materiais denominados Materiais Não-plásticos ou simplesmente Não-plásticos.

Este critério seguiu a metodologia apresentada por Rodrigues Neto¹¹, classificando-se os materiais na seguinte forma:

| Material | CLASSIFICAÇÃO PARA O ENSAIO 1 |
|---|--|
| Argila 1 | Plástico |
| Argila 2 | Plástico |
| Argila 3 | Plástico |
| Caulim | Plástico |
| Talco | Não-plástico |
| Fonolito | Não-plástico |
| Quartzito | Não-plástico |
| Filito | Plástico |
| Bentonita (% sobre 100% de material seco) | Plástico |

Tabela 3.4.2 - Classificação das matérias-primas segundo a plasticidade

O critério de formulação do segundo ensaio foi determinado pelo grau de fusibilidade de cada matéria-prima na temperatura operacional de 1100 °C, configurando-se uma classe de materiais denominados Materiais Fundentes ou simplesmente Fundentes e outra classe de materiais denominados Materiais Refratários ou simplesmente Refratários.

Este critério foi adotado baseado na absorção de água de cada matéria-prima obtida na caracterização inicial. Assim, considerou-se como material fundente, aqueles que apresentaram absorção de água após processamento em temperatura de sinterização operacional de indústria inferior a 15%, sendo que as demais matérias-primas foram classificadas como refratárias.

| Material | CLASSIFICAÇÃO PARA O ENSAIO 2 |
|---|--|
| Argila 1 | Fundente |
| Argila 2 | Refratário |
| Argila 3 | Fundente |
| Caulim | Refratário |
| Talco | Refratário |
| Fonolito | Fundente |
| Quartzito | Refratário |
| Filito | Fundente |
| Bentonita (% sobre 100% de material seco) | Fundente |

Tabela 3.4.3 - Classificação das matérias-primas segundo a fusibilidade

Seguindo este critério de classificação realizou-se as formulações. Em todas elas, manteve-se constante a composição mássica original, alterando-se apenas o tempo de moagem das classes de materiais em cada ensaio. As tabelas 3.4.4 e 3.4.5 a seguir caracterizam estes tempos e codificam cada uma das formulações.

ENSAIO 1

| Número do Experimento | Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos [h] | Tempo de Moagem dos Materiais Não- plásticos [h] | Código |
|----------------------------------|--|---|---------------|
| 1 | 1 | 1 | P-11 |
| 2 | 1 | 4 | P-14 |
| 3 | 1 | 7 | P-17 |
| 4 | 4 | 1 | P-41 |
| 5 | 4 | 4 | P-44 |
| 6 | 4 | 7 | P-47 |
| 7 | 7 | 1 | P-71 |
| 8 | 7 | 4 | P-74 |
| 9 | 7 | 7 | P-77 |

Tabela 3.4.4 - Codificação do ensaio 1 - plásticos e não-plásticos

ENSAIO 2

| Número do Experimento | Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes [h] | Tempo de Moagem dos Materiais Refratários [h] | Código |
|-----------------------|---|---|--------|
| 1 | 1 | 1 | F-11 |
| 2 | 1 | 4 | F-14 |
| 3 | 1 | 7 | F-17 |
| 4 | 4 | 1 | F-41 |
| 5 | 4 | 4 | F-44 |
| 6 | 4 | 7 | F-47 |
| 7 | 7 | 1 | F-71 |
| 8 | 7 | 4 | F-74 |
| 9 | 7 | 7 | F-77 |

Tabela 3.4.5- Codificação do ensaio 2 - fundentes e refratários

Os componentes de cada formulação foram pesados em balança de precisão com resolução de 0,01 g. Após a pesagem de cada material misturou-se cada formulação em via úmida sob agitação mecânica intensa. Posteriormente, submeteu-se a secagem em estufa a 110 °C seguida de desagregação.

Nesta etapa foi separada uma fração de 100g do material seco e destorroado para a caracterização da distribuição de tamanho de partículas.

3.5 - Processamento dos Materiais e Caracterização dos Corpos de Prova

As formulações de cada ensaio foram umidificadas com 5,5% de umidade adicionando-se a água ao pó seco e, posteriormente, homogeneizando o material manualmente até obtenção de textura uniforme. Após esta homogeneização o material foi acondicionado em sacos plásticos devidamente identificados e lacrados. O material foi submetido ao repouso por 24 horas. Durante este intervalo as diferenças de concentração de umidade, ou gradientes de umidade das amostras foram diminuídos por difusão e escoamento por capilaridade promovendo condições propícias para a conformação mecânica. Este processo é denominado maturação da amostra.

Após a maturação da amostra o material foi submetido a conformação mecânica.

Preencheu-se uniformemente o estampo da prensa o qual possui as dimensões de 5,45 cm x 2,25 cm com quantidades fixas de material adotando-se a massa de 8,63 g de pó como carga padrão. A primeira batida de prensagem foi realizada com pressão

de prensagem de 50 kgf/cm², para desaeração do compactado seguindo-se de uma segunda batida de prensagem realizada com pressão de prensagem de 300 kgf/cm². Para cada amostra de cada ensaio foram conformados 3 corpos de prova. Este procedimento experimental de conformação foi repetido para a pressão de compactação de 450 kgf/cm².

Os corpos de prova foram submetidos a secagem em estufa a 110 °C com posterior determinação da retração de secagem utilizando um paquímetro e determinação da densidade aparente pelo método de empuxo em mercúrio.

Após a caracterização do material seco, os corpos de prova foram submetidos a sinterização em forno a rolo industrial na Eliane Revestimentos Cerâmicos, Unidade III.

O forno utilizado é codificado como Forno a Rolo 03 e trata-se de um forno produzido pela Enaplic com 2,3 m de largura interna útil e 1470 rolos de 36 mm de diâmetro. A capacidade de produção do equipamento é de 4220 m²/dia de pavimentos.

posicionando os corpos de prova em placa refratária isolada com alumina calcinada. A sinterização foi realizada na parte central do forno em ciclo de queima de 47 minutos com a seguinte curva de queima:

| Número do Queimador | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-----|
| Temperatura [°C] | 780 | 870 | 880 | 880 | 900 | 950 | 1113 | 1108 | 1153 | 1108 | 1148 | 1080 | 740 |

Tabela 3.5.1 - Curva de queima industrial

Após a queima dos materiais estes foram submetidos novamente à determinação da retração linear, densidade aparente, determinação da absorção de água, porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura.

3.6 – Metrologia e Procedimento Estatístico

As principais ferramentas estatísticas e metrológicas utilizadas, além das descritivas como a média e o desvio padrão, concentram-se em:

- determinação de incertezas metrológicas;
- estimativa de parâmetro não-lineares por regressões específicas;
- análise de variâncias e análise múltipla de variância.

3.6.1 - Determinação de Incertezas Metrológicas

²¹O cálculo da incerteza do resultado na a determinação da densidade aparente dos materiais foi equacionado através da Série de Taylor. O procedimento pode ser descrito de forma genérica. Seja, por exemplo, uma grandeza G calculada em função de diversas grandezas independentes relacionadas por:

$$G = f(a, b, c, \dots)$$

Após a expansão em Série de Taylor, eliminação de termos de ordens mais altas e redução de termos semelhantes chega-se a:

$$IRG_{max} = \left| \frac{\partial f}{\partial a} \right| \cdot IRa + \left| \frac{\partial f}{\partial b} \right| \cdot IRb + \left| \frac{\partial f}{\partial c} \right| \cdot IRc + \dots \quad - \text{Equação 3.6.1.1}$$

e

$$IRG_{prov} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \cdot IRa \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \cdot IRb \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \cdot IRc \right)^2 + \dots} \quad - \text{Equação 3.6.1.2}$$

onde:

IRG_{max} = Incerteza máxima do resultado de medição;

IRG_{prov} = Incerteza provável do resultado de medição;

$\partial f / \partial a$ = Derivada parcial da função f em relação a variável "a";

IRa = Incerteza de medição da variável "a".

3.6.2 - Estimativa de Parâmetros Não-Lineares por Regressões Específicas

A partir da caracterização da equação de Alfred para o empacotamento de partículas foi determinado o módulo de empacotamento através da estimativa do parâmetro por regressão não-linear, onde é computada a relação entre um conjunto de variáveis independentes e dependentes utilizando alguns métodos matemáticos iterativos tais como:

- Quasi-Newton;
- Simplex;
- Hooke-Jeeves;
- Rosenbrock.

A simulação do modelo em cada método apresentou coeficientes de correlação distintos, sendo que o método mais eficiente para a determinação do módulo de distribuição foi o método de Quasi-Newton que apresentou para todas as medidas coeficientes de correlação compreendidos entre 0,98 e 0,99.

No método Quasi-Newton a derivada parcial de segunda ordem da função de convergência é assintoticamente estimada, e usada para a determinação da movimentação dos parâmetros de iteração para iteração. A função de convergência utilizada na técnica estatística de estimativa não linear de parâmetros foi:

$$L = (\text{obs} - \text{pred})^2 \quad - \text{Equação 3.6.2.1}$$

onde:

L = parâmetro de convergência;

obs = valor do parâmetro a ser estimado observado na estimativa da iteração corrente;

pred = valor do parâmetro a ser estimado observado na estimativa da iteração precedente

3.6.3 - Análise de Variância

A determinação do parâmetro que quantifica a confiabilidade dos resultados experimentais ou significância estatística, (durante o texto será usada a denominação inglesa *p-level*), como significativamente representativos da população foi realizada mediante interação de variáveis dependentes e independentes em arranjos apropriados. Especificamente, o *p-level*, representa a probabilidade de erro dos resultados representativos da população. Por exemplo, *p-level* de 0,05 indica que existe uma probabilidade de 5% de que a relação entre as variáveis encontradas sejam apenas uma coincidência. Em muitas áreas de pesquisa, o *p-level* de 0,05 é usualmente tratado como o nível de erro limite para aceitação.

O *p-level* é determinado mediante a aplicação de uma técnica estatística apropriada a necessidade do desenvolvimento. A utilização da técnica estatística análise de variância ou ANOVA, permite a avaliação de diferenças significativas entre os resultados provocados por fatores significativos. A análise de variância utiliza

relações que envolvem as dispersões de resultados entre replicações dentro de um ensaio e entre todos os ensaios que, mediante os graus de liberdade entre os ensaios e dentro dos mesmos fornecem o nível de significância através do cálculo de distribuição de probabilidade F ou teste F.

3.7 - Teste em Escala Industrial

A metodologia experimental prevista para a obtenção e análise dos resultados culmina com a possibilidade de obtenção de parâmetros ótimos em escala industrial mediante a verificação dos resultados de moagens de matérias-primas para a produção de pavimento cerâmicos.

Dividiram-se os ensaios em três etapas distintas. Esta etapas compreenderam as seguintes atividades:

Etapa a) Realizou-se a moagem convencional da formulação de pavimentos análoga à estudada em laboratório e processou-se na unidade fabril Eliane III. Foram utilizados 2 moinhos industriais codificados como moinhos número 05 e número 16, ambos com capacidade para moagem de 13.000 kg de material seco por batelada. Durante estas moagens coletou-se amostras de 1,5 litros de barbotina a cada uma hora de moagem nos dois moinhos citados. Realizou-se a amostragem durante a primeira, segunda, terceira e quarta hora de moagem (o tempo de moagem convencional desta formulação em escala industrial é normalmente situado entre 3 e 4 horas).

As amostras coletadas foram submetidas ao analisador de partículas para determinação as curvas de distribuição granulométrica de partículas para registro da evolução da moagens.

Etapa b) Realizou-se de moagem separada dos componentes plásticos e dos componentes não-plásticos da formulação de pavimentos no moinho número 16. Durante estas moagens foram coletou-se amostras de 1,5 litros de barbotina a cada uma hora de moagem dos componentes plásticos e dos componentes não-plásticos da massa durante o tempo de moagem convencional desta massa, este compreendido entre 3 e 4 h. Estas amostras foram devidamente misturadas em proporções constantes e ideais à composição original do material, de forma que obteve-se 6 amostras distintas com variações do tempo de moagem dos materiais plásticos de 1 e 2 horas e não-plásticos de 1, 2, 3 e 4 horas.

Com o propósito de agregar um agente suspensivo à moagem de não-plásticos, adicionou-se a estas 1% de caulim. Assim, por simplificação, adota-se convencionalmente o termo "moagem de materiais plásticos" para materiais plásticos sem caulim e de "moagem de materiais não-plásticos" para materiais não-plásticos com caulim.

Como procedimento padrão realizou-se inicialmente três moagens de componentes plásticos e, subsequente, uma moagem dos componentes não-plásticos. As moagens iniciais foram respectivamente depositadas em vascas aéreas distintas (tanques para deposição da barbotina com agitação) com capacidade de armazenamento de 20000 l cada uma. Com a última moagem complementou-se o nível de cada vasca até diluição controlada para obtenção da composição exata da formulação. As amostras coletadas foram submetidas ao analisador de distribuição de partículas registrando a evolução da moagem.

Etapa c) Realizou-se a moagem separada dos componentes plásticos e dos componentes não-plásticos da formulação de pavimentos no moinho número 16. O tempo de moagem de cada classe de componentes e a alocação dos moinhos industriais foram obtidos mediante confronto de resultados das etapas a) e b) descritas anteriormente. Como procedimento padrão realizou-se inicialmente três moagens de componentes plásticos e subsequente uma moagem dos componentes não-plásticos da formulação de pavimentos. Depositou-se as moagens iniciais em vascas aéreas distintas vindo a última moagem complementar o nível de cada vasca até diluição controlada para obtenção da composição exata da formulação. A amostra gerada nesta etapa do ensaio encontra-se codificada como Amostra 1. Processou-se o conteúdo destas vascas até a atomização. O pó atomizado produzido a partir da segunda hora de secagem foi transferido para um silo selecionado na unidade fabril Eliane III. Produziu-se a partir das amostras de pó atomizado uma nova barbotina para verificação da distribuição granulométrica de partículas do material que efetivamente será compactado com a distribuição obtida na moagem; a esta amostra atribuiu-se a codificação Amostra 2. Vale salientar que esta amostra é obtida após a barbotina passar por peneiramento em malha 80 mesh Tyler, envasamento nas vascas subterrâneas e atomizadores. A produção dos pavimentos na unidade seguiu procedimentos padrões de processo com acompanhamento dos resultados segundo procedimentos internos da unidade.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Apresenta-se neste capítulo os resultados obtidos durante a etapa experimental do trabalho. Primeiramente são demonstrados os resultados das análises realizadas com as matérias-primas individuais. Numa segunda etapa apresenta-se os resultados obtidos com as formulações. Na terceira parte deste capítulo apresenta-se os resultados dos ensaios realizados em escala industrial. Em todas as etapas enfatiza-se os resultados de distribuição de tamanho de partículas e sua influência nas propriedades do material.

4.1 - Caracterização das Matérias-primas

As análises química e mineralógica e a caracterização física das matérias-primas são apresentadas nas tabelas 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.

As análises realizadas permitem uma interpretação da função de cada espécie de materiais na composição da formulação dos pavimentos gresificados. Assim pode-se observar um grupo de materiais predominantemente plásticos constituídos por argilominerais que apresentam resistência mecânica do tipo flexão a seco compreendidas entre 15 e 35 kgf/cm², destacando-se as argilas 1 e 3, além da bentonita. Uma exceção é o talco que apresenta como característica a untuosidade, propriedade esta que condiciona-o ao uso como lubrificante em extração de peças na operação de prensagem, e mesmo não sendo um material plástico apresenta uma considerável resistência mecânica à seco. Este comportamento "plástico" deve-se provavelmente a presença de caulinita identificada na análise mineralógica e a presença de material orgânico, o que justificaria a excessiva perda ao fogo (PF). O talco puro apresenta um comportamento não-plástico uma vez que o mineral talco é constituído por camadas eletricamente neutras, diferenciando-o da caulinita, por exemplo. Os materiais não-plásticos quartzito e fonolito apresentam baixas resistências mecânicas compreendidas entre 0 e 5 kgf/cm². Os materiais fundentes apresentaram absorções de água abaixo de 15% sendo que é possível observar que estes apresentam um somatório de percentuais de óxidos alcalinos acima de 3%, enquanto que os materiais refratários apresentaram absorções de água acima de 15% e somatório de percentuais de óxidos alcalinos abaixo de 3%. Pode-se ainda salientar o excelente desempenho da argila 3 que aduz à formulação características desejáveis para os pavimentos cerâmicos, pois apresenta alta resistência mecânica a seco - característica associada a plasticidade da argila, alta resistência mecânica queimada - característica associada à quantidade de alcalinos, baixa absorção de água e alta retração linear de queima indicando boa sinterabilidade.

| Análise Química | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|----------|----------|--------|-------|----------|-----------|--------|-----------|
| Matérias-primas | Argila 1 | Argila 2 | Argila 3 | Caulim | Talco | Fonolito | Quartzito | Filito | Bentonita |
| SiO ₂ | 64,55 | 45,41 | 61,83 | 47,57 | 62,91 | 54,84 | 83,87 | 70,32 | 58,91 |
| Al ₂ O ₃ | 22,34 | 36,43 | 23,82 | 34,55 | 4,06 | 22,73 | 9,93 | 16,57 | 16,62 |
| TiO ₂ | 0,50 | 2,00 | 0,86 | 0,10 | 0,05 | 0,15 | 0,30 | 0,40 | 1,01 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,23 | 1,20 | 2,03 | 1,35 | 1,52 | 2,47 | 0,60 | 1,26 | 8,41 |
| CaO | 0,35 | 0,40 | 0,30 | 3,51 | 0,51 | 0,94 | 0,40 | 0,40 | 1,51 |
| MgO | 0,84 | 0,40 | 1,06 | 0,50 | 25,37 | 0,35 | 0,40 | 2,01 | 3,02 |
| Na ₂ O | 0,50 | 0,35 | 0,46 | 2,00 | 0,30 | 11,86 | 0,60 | 1,00 | 2,82 |
| K ₂ O | 2,73 | 0,35 | 3,04 | 0,90 | 0,20 | 5,19 | 0,94 | 5,02 | 0,40 |
| PF | 5,96 | 13,47 | 6,59 | 9,51 | 5,07 | 1,48 | 2,98 | 3,01 | 7,30 |

Tabela 4.1.1 - Análise química das matérias-primas

| Análise Mineralógica | | | | | | | | | |
|-----------------------------|----------|----------|----------|--------|-------|----------|-----------|--------|-----------|
| Matérias-primas | Argila 1 | Argila 2 | Argila 3 | Caulim | Talco | Fonolito | Quartzito | Filito | Bentonita |
| Quartzo | •• | •• | •• | | • | | •• | •• | •• |
| Caulinita | •• | | •• | •• | • | | • | • | |
| Ilita | • | | •• | | | | • | •• | |
| Feldspato Na | | | | •• | | •• | • | | |
| Feldspato K | | | • | • | | •• | | | |
| Talco | | | | | •• | | | | |
| Montmorilonita | | | | | | | | | •• |
| Halloisita | | •• | | | | | | | |
| Gibbsita | | • | | | | | | | |
| Goethita | | | | | | • | | | |
| Mica | | | | • | | | | | |
| Biotita | | | | • | | | | | |
| Feldspatóide | | | | | | •• | | | |
| Wollastonita | | | | | | • | | | |
| Dolomita | | | | | | • | | | |

Tabela 4.1.2 - Análise mineralógica das matérias-primas

Legenda:

- - fase majoritária
- - fase minoritária

| Análise Física | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| Matérias-primas | Argila 1 | Argila 2 | Argila 3 | Caulim | Talco | Fonolito | Quartzito | Filito | Bentonita |
| Resíduo Bruto na malha 325 Tyler (44 μ m) | Máx. 5,00 | Máx. 20,00 | Máx. 5,00 | Máx. 35,00 | Máx. 50,00 | Máx. 5,00 * | Máx. 75,00 | ND ** | Máx. 5,00 |
| Resistência Mecânica à Flexão Seco (kgf/cm ²) | 20,00 a 30,00 | 17,00 a 23,00 | 25,00 a 35,00 | 17,00 a 22,00 | 20,00 a 25,00 | 0 | 3,00 a 5,00 | 15,00 a 20,00 | 20,00 a 30,00 |
| Resistência Mecânica à Flexão Queimado (kgf/cm ²) | 200,00 a 250,00 | 40,00 a 70,00 | 400,00 a 500,00 | 200,00 a 240,00 | 120,00 a 150,00 | 450,00 a 500,00 | 15,00 a 25,00 | 170,00 a 220,00 | 150,00 a 200,00 |
| Absorção de Água [%] | 12,00 a 14,00 | 24,00 a 27,00 | 7,00 a 10,00 | 15,00 a 18,00 | 17,00 a 20,00 | 3,00 a 4,00 | 21,00 a 24,00 | 8,00 a 11,00 | 10,00 a 14,00 |
| Retração linear de Queima [%] | 3,00 a 4,00 | 5,00 a 6,00 | 4,50 a 6,00 | 2,00 a 3,50 | 1,50 a 2,50 | 13,00 a 13,50 | 0,00 a 0,20 | 4,00 a 6,00 | 6,00 a 8,00 |
| Dilatação Térmica Linear a 325 °C [$\times 10^{-7}$ / °C] | 60,00 a 65,00 | 40,00 a 45,00 | 55,00 a 60,00 | 37,00 a 42,00 | 115,00 a 125,00 | 85,00 a 95,00 | 80,00 a 85,00 | 80,00 a 85,00 | 95,00 a 105,00 |
| Cor de Queima | Bege | Branco | Bege | Branco | Rosa | Cinza | Branco | Bege | Vermelho |

Tabela 4.1.3 - Análise física das matérias-primas

* Utilizou-se malha 60 Tyler (250 μ m)

** Não determinado

4.2 - Moagem das Matérias-primas e Caracterização Granulométrica

As matérias-primas moídas separadamente em intervalos de tempo de moagem determinados em 1, 4 e 7 horas foram analisadas segundo sua distribuição granulométrica por difração a laser e apresentaram as curvas de distribuição de tamanho de partículas apresentadas nos gráficos 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3. No anexo 01 estão as tabelas com os valores em cada faixa de tamanho para todas as curvas de distribuição de tamanho de partículas apresentadas neste capítulo.

Analisando os gráficos 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 onde estão representadas as curvas de distribuição de tamanho de partículas das argilas envolvidas na formulação é possível observar que as argilas apresentam pouca variação na forma da curva de distribuição granulométrica, salvo a apresentada pela argila 2 no intervalo da primeira para a sétima hora. A baixa modificação na curva é um fenômeno esperado pela própria característica dos argilo-minerais de apresentarem pequenos tamanho de partículas. No caso da argila 2 pode-se supor que a variação inicial de tamanho seja devido a uma quantidade elevada de material orgânico, pois esta revelou na análise química um elevado percentual de perda ao fogo e alto resíduo na malha 325 mesh. Para todas as argilas 50% das partículas estão compreendidas em faixas inferiores a 4 μm . Vale salientar o comportamento da argila 3 que praticamente não alterou sua distribuição de tamanho de partículas mantendo-se com 50% das partículas compreendidas em faixas inferiores a 3 μm .

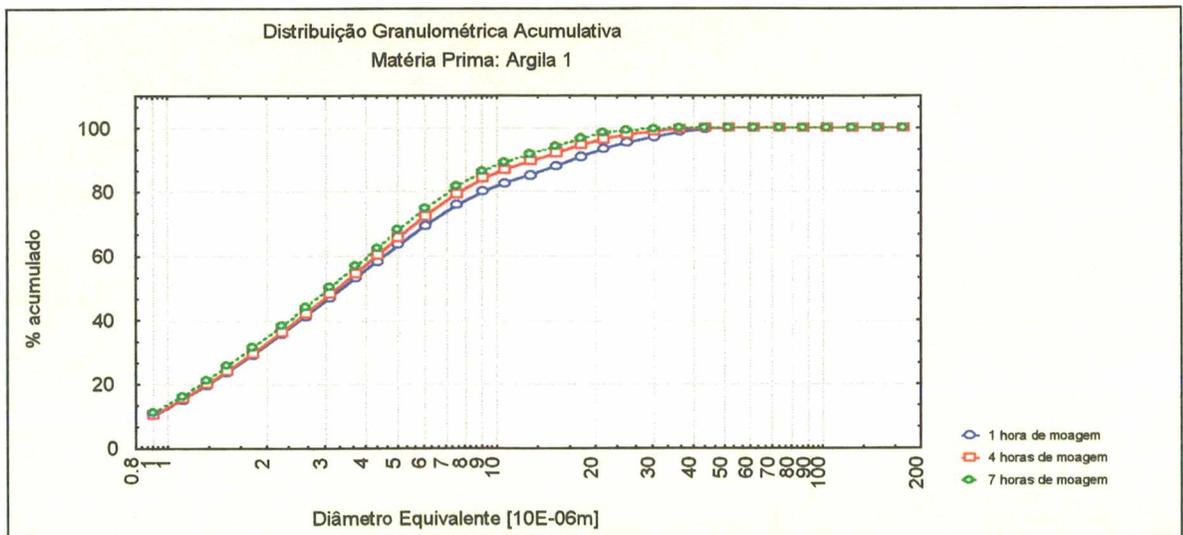


Gráfico 4.2.1 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 1

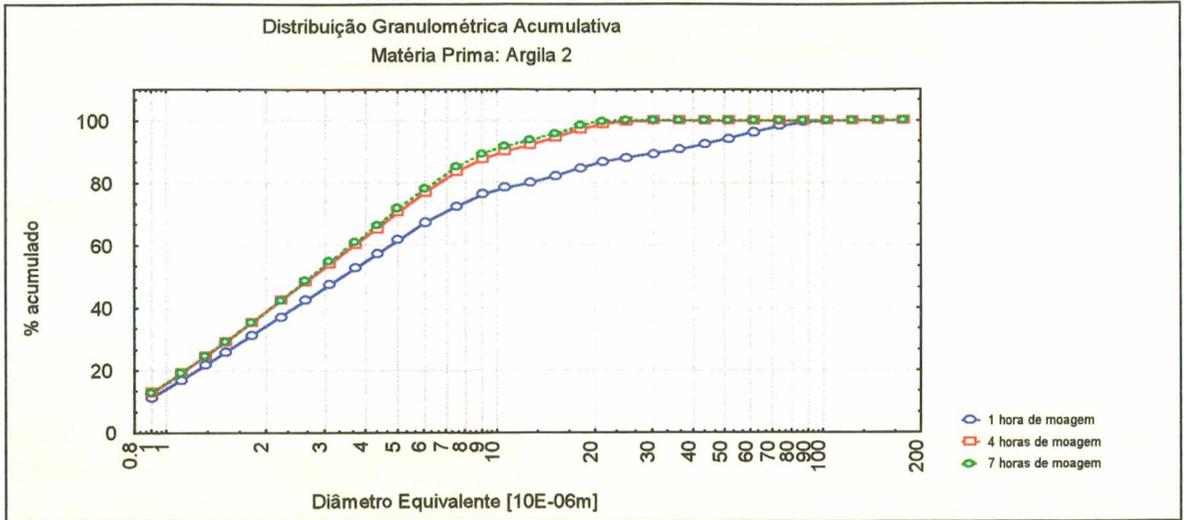


Gráfico 4.2.2- Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 2

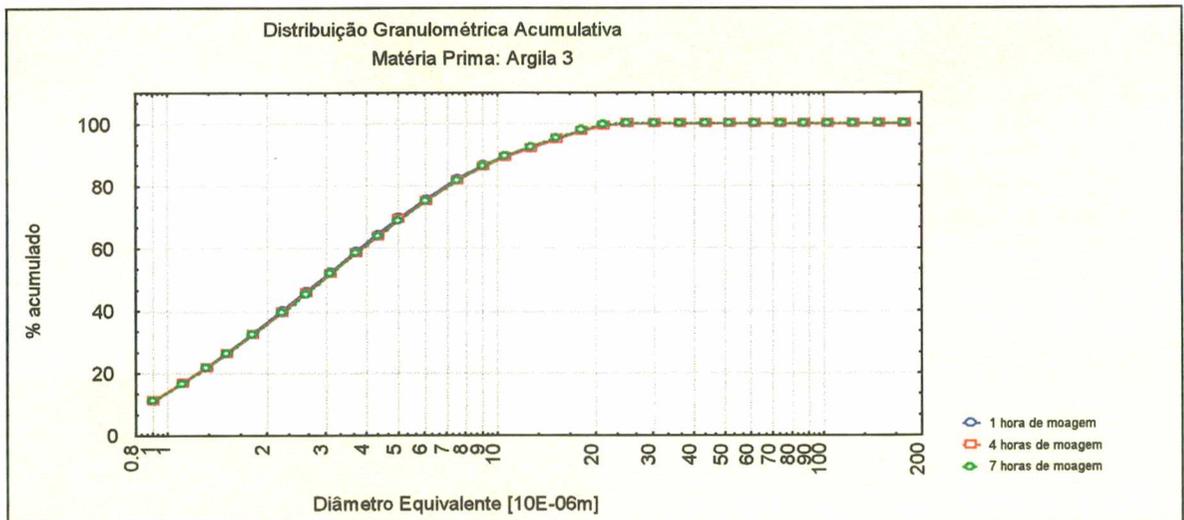


Gráfico 4.2.3 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 3

A curva de distribuição granulométrica do caulim representada no gráfico 4.2.4, mostra um material que apresenta variações de tamanho de partículas ao longo de todo o período de moagem e frações mais grosseiras do que as argilas, com 50% das partículas com diâmetro menor do que 9 μm .

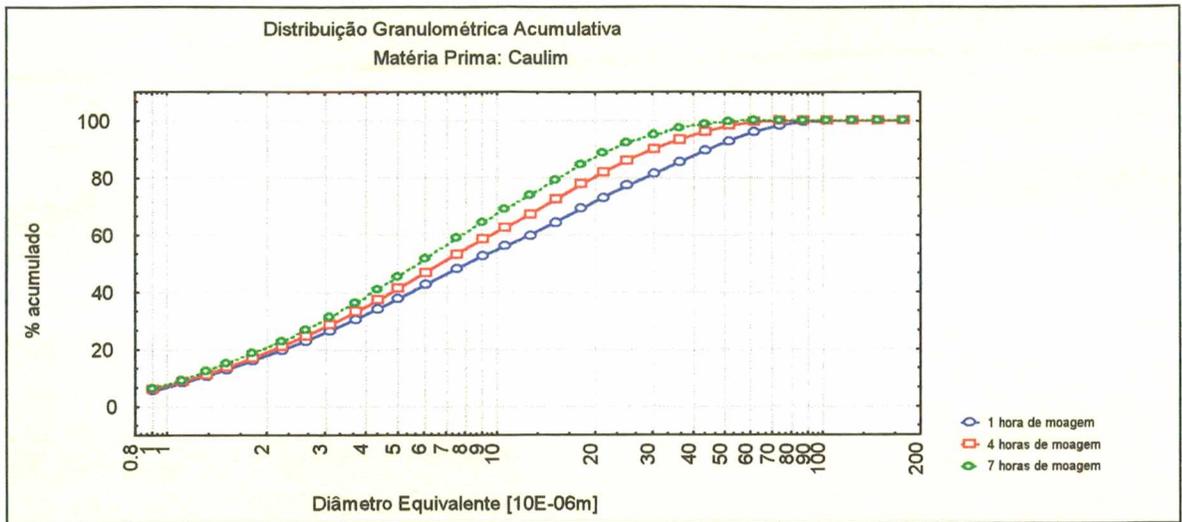


Gráfico 4.2.4 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Caulim

A curva de distribuição granulométrica do talco representada no gráfico 4.2.5, apresenta variações de tamanho de partículas no primeiro período de moagem e pequena variação no período final entra a quarta e a sétima hora. Apresentando 50% das partículas com diâmetro menor do que 7 μm , o talco situa-se em uma faixa intermediária entre as argilas e o caulim.

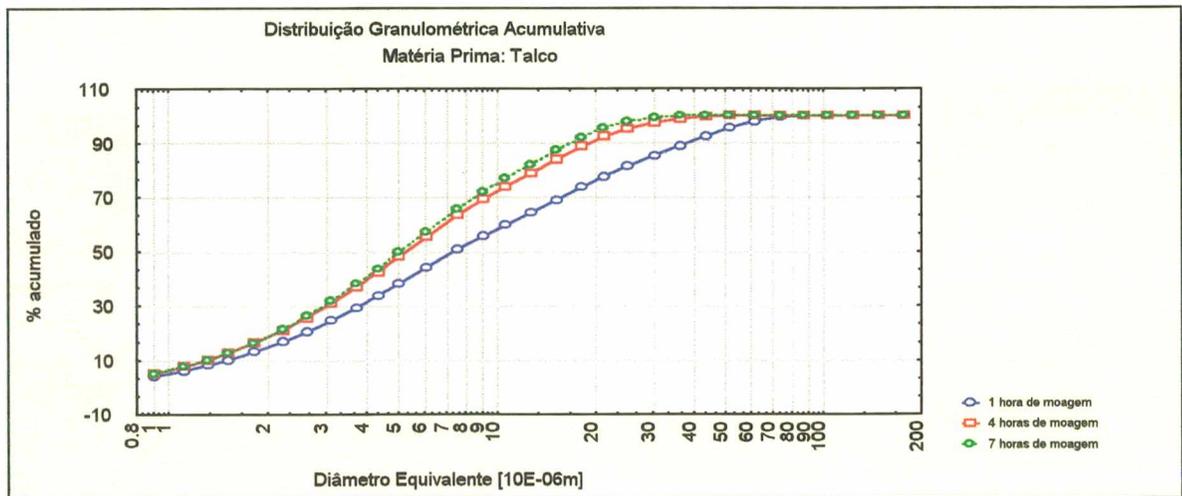


Gráfico 4.2.5 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Talco

A característica geológica do fonolito é sua ocorrência em rochas alcalinas de natureza feldspática. Estas rochas são pré-beneficiadas nas jazidas até atingirem 5% acumulado em malha 60 mesh. Este material pré-beneficiado apresenta na curva de distribuição de partículas (gráfico 4.2.6), apresenta uma ampla variação de tamanho de partículas em todo o desenvolvimento da moagem. Como uma matéria-prima mais

grosseira pode-se observar um acúmulo de 50% das partículas com diâmetros compreendidos abaixo da faixa entre 25 e 30 μm .

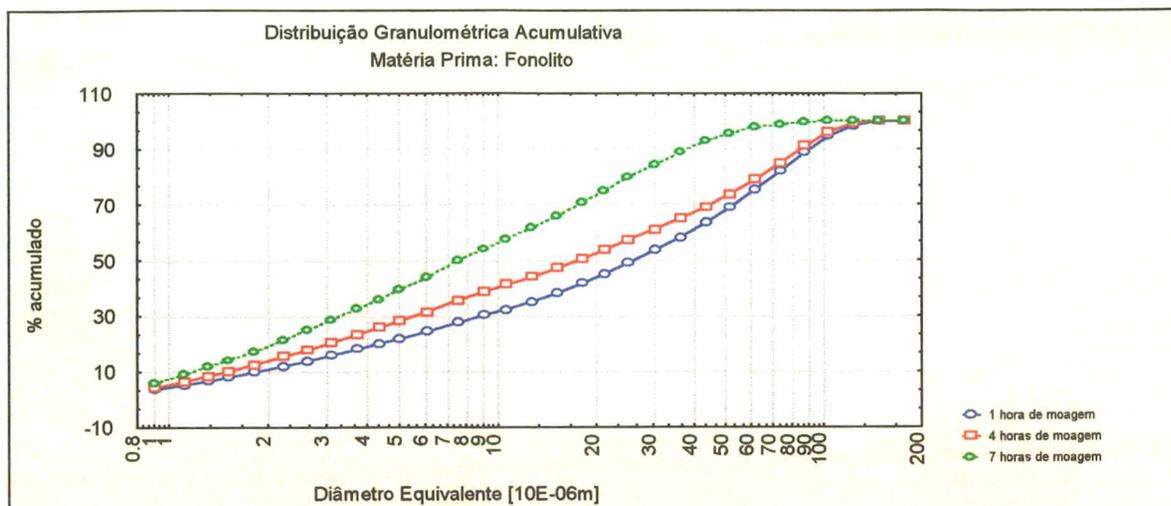


Gráfico 4.2.6 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Fonolito

A curva de distribuição granulométrica do quartzito está representada no gráfico 4.2.7, mostra a matéria-prima que maiores alterações apresentou em termos de variação de tamanho durante o desenvolvimento da moagem. Até a primeira hora de moagem 50% das partículas estavam abaixo do tamanho de 60 μm , no período intermediário da moagem este tamanho foi reduzido para 12,5 μm e, na etapa final, para 7,5 μm .

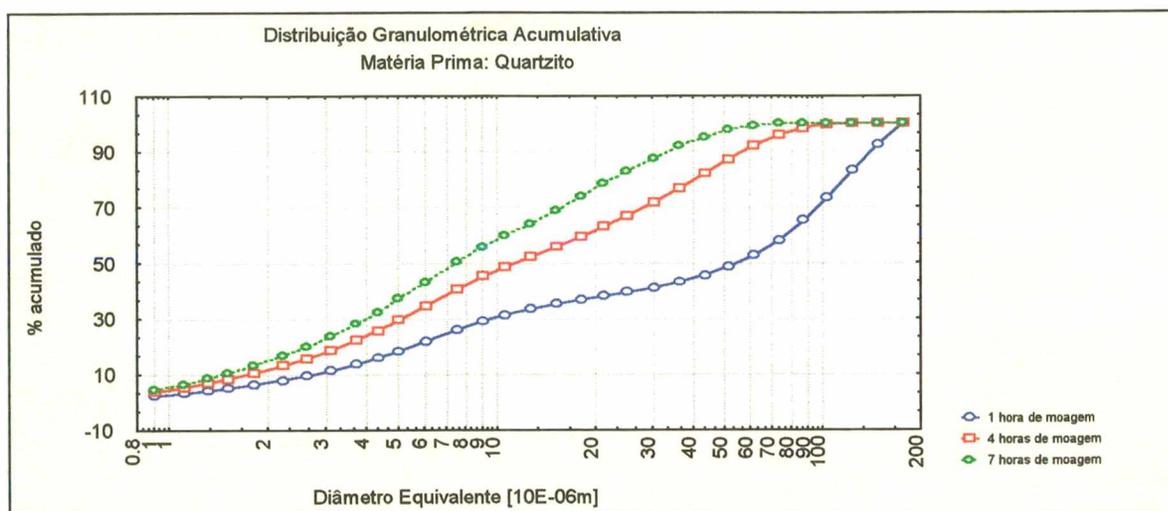


Gráfico 4.2.7 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Quartzito

A curva de distribuição de tamanho de partículas do filito representada no gráfico 4.2.8, assemelha-se a do caulim com uma variação na primeira etapa de moagem na faixa de 10 a 50 μm , provavelmente pela moagem da fração feldspática deste mineral. Como o caulim e as argilas, o tamanho acumulado em 50% está compreendido abaixo da faixa entre 6 e 7,5 μm .

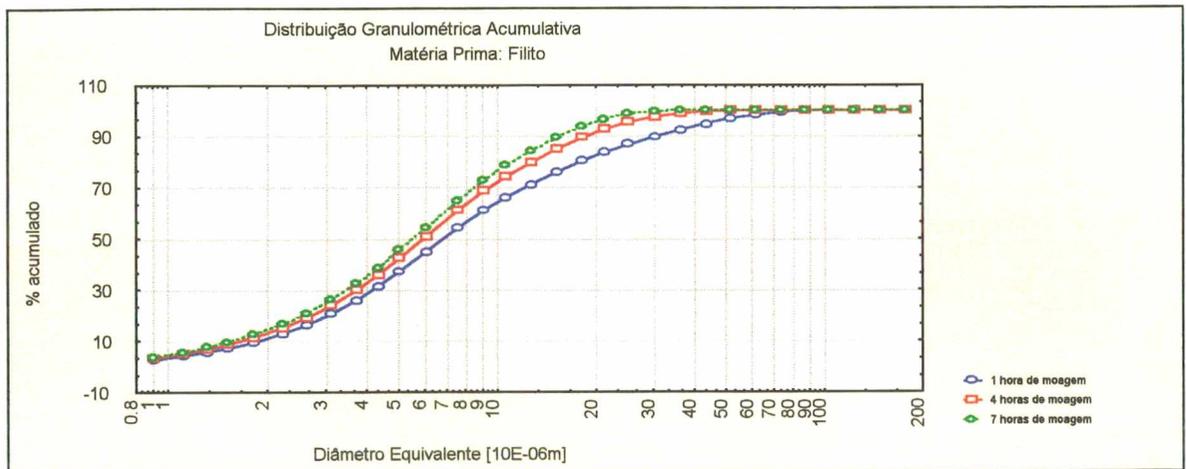


Gráfico 4.2.8 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Filito

A tabela 4.2.1 e os gráficos 4.2.9 e 4.2.10 subsequentes, mostram a evolução da superfície específica mássica e volumétrica dos materiais. Conforme citado anteriormente (item 3.3 do capítulo 3), estes valores são indicativos de tendência não podendo ser interpretados em escala absoluta.

| Matéria- prima | Tempo de Moagem [h] | Superfície Específica Volumétrica [m²/cm³] | Superfície Específica Mássica [cm²/g] |
|---------------------------|------------------------------------|---|---|
| Argila 1 | 1 | 2,7 | 10008,91 |
| | 3 | 2,76 | 10232,42 |
| | 7 | 2,89 | 10686,88 |
| Argila 2 | 1 | 2,75 | 10170,28 |
| | 4 | 3,11 | 11526,52 |
| | 7 | 3,13 | 11608,89 |
| Argila 3 | 1 | 2,95 | 10938,35 |
| | 4 | 2,94 | 10899,56 |
| | 7 | 2,94 | 10880,7 |
| Caulim | 1 | 1,66 | 6148,26 |
| | 4 | 1,79 | 6630,26 |
| | 7 | 1,95 | 7206,38 |
| Talco | 1 | 1,55 | 5737,86 |
| | 4 | 1,89 | 6988,06 |
| | 7 | 1,93 | 7161,41 |
| Fonolito | 1 | 1,04 | 3856,22 |
| | 4 | 1,29 | 4764,5 |
| | 7 | 1,76 | 6536,84 |
| Quartzito | 1 | 0,792 | 2934,57 |
| | 4 | 1,27 | 4685,53 |
| | 7 | 1,56 | 5779,42 |
| Filito | 1 | 1,41 | 5237,04 |
| | 4 | 1,6 | 5941,57 |
| | 7 | 1,72 | 6371,68 |

Tabela 4.2.1 - Tempo de Moagem das Matérias-primas x Superfície Específica

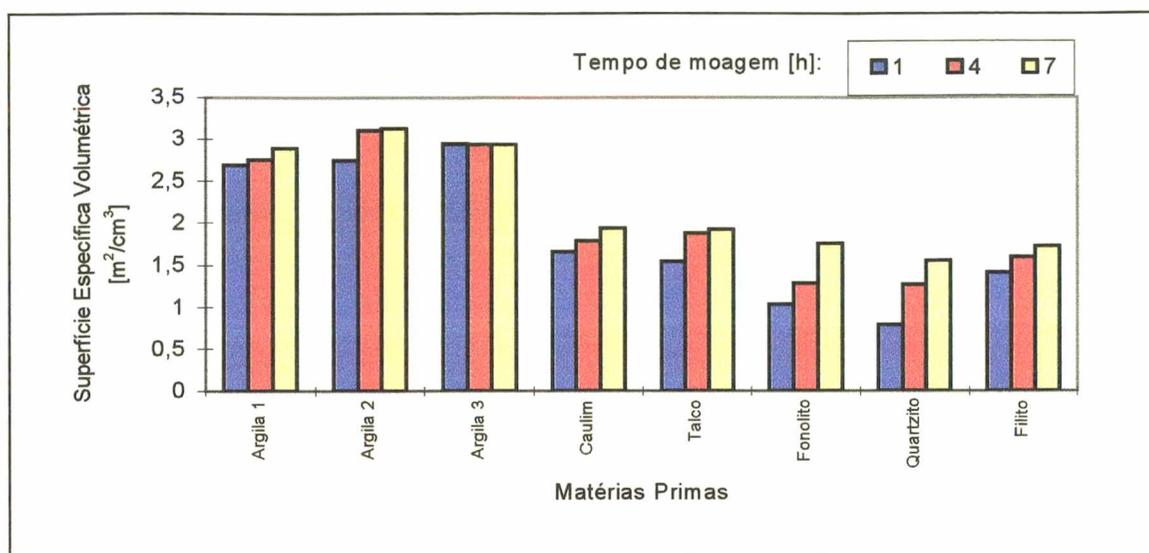


Gráfico 4.2.9 - Tempo de Moagem das Matérias-primas x Superfície Específica Volumétrica

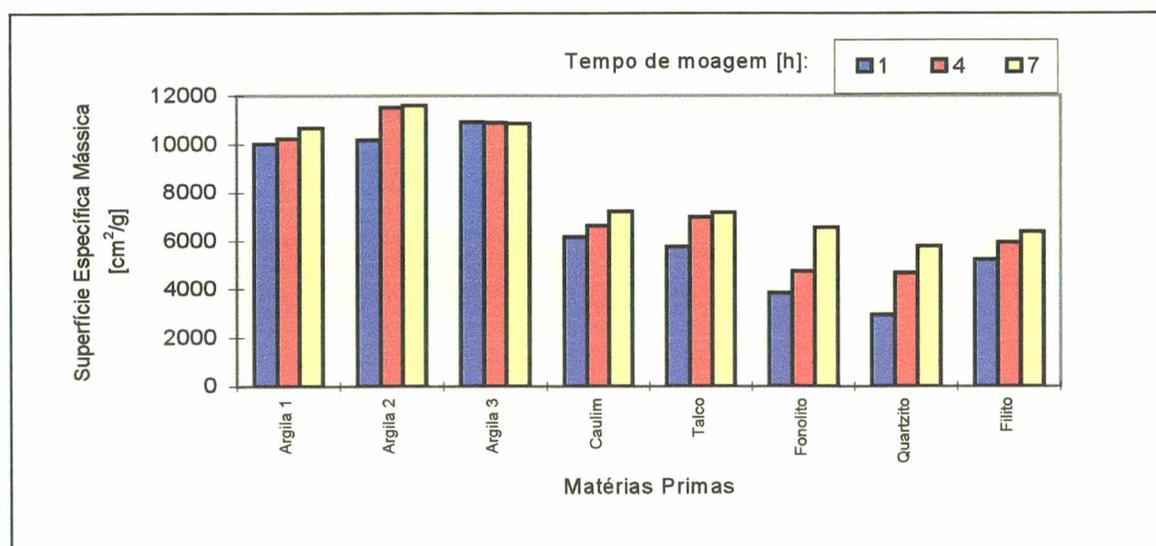


Gráfico 4.2.10 - Tempo de Moagem das Matérias-primas x Superfície Específica Mássica

O gráficos 4.2.9 e 4.2.10 ilustram uma tendência a um aumento da superfície específica em todas as moagens, com exceção a argila 3. Pode-se observar que as maiores variações de superfície específica ocorrem na moagem do fonolito e do quartzito porém, as argilas naturalmente apresentam maior superfície específica.

4.3 - Caracterização Granulométrica das Misturas

Após a análise das misturas das matérias-primas com mesma composição porém, com classes de materiais moídos em intervalos diferenciados determinou-se as distribuições de tamanho de partículas. Para efeito de comparação entre a distribuição de tamanhos reais aferidos mediante análise das amostras e as distribuições obtidas individualmente das matérias-primas, foram calculadas as curvas que teoricamente deveriam ocorrer. Este cálculo foi realizado multiplicando cada faixa de tamanho de cada material em determinada etapa de moagem pela sua fração mássica na formulação, somando-se este conjunto de valores aos outros materiais complementares. São denominados de caracterização teórica os resultados deste cálculo.

4.3.1 - Caracterização das Misturas Através da Distribuição Granulométrica Calculada (teórica)

Os gráficos a seguir mostram os resultados dos cálculos das distribuições das misturas através das distribuições individuais das matérias-primas. No anexo 02 estão as tabelas com os valores em cada faixa de tamanho para todas as curvas de distribuição de tamanho de partículas apresentadas neste capítulo.

4.3.1.1 - Ensaio 1

O primeiro conjunto de gráficos referem-se às distribuições das misturas de materiais cujas classes foram determinadas pelos materiais plásticos e não-plásticos moídos durante 1,4 e 7 horas.

O gráfico 4.3.1.1.1 compreende as misturas com materiais plásticos moídos durante 1 hora e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 175, 147 e 123 μm respectivamente, nas misturas com materiais não-plásticos moídos durante 1, 4 e 7 horas. Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 6 e 5 μm . Neste ensaio cerca de 6,6 a 7,0 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

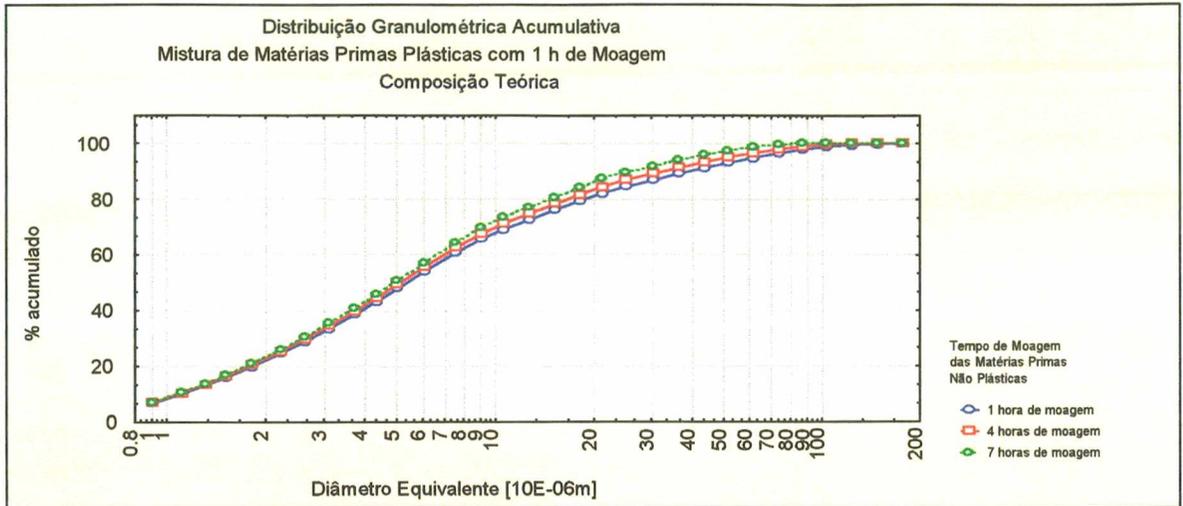


Gráfico 4.3.1.1.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.1.1.2 apresenta a classe de materiais plásticos moídos durante 4 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 175, 147 e 103 μm respectivamente nas misturas com materiais não-plásticos moídos durante 1, 4 e 7 horas. Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5 e 4,3 μm . Neste ensaio cerca de 7,0 a 7,4 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

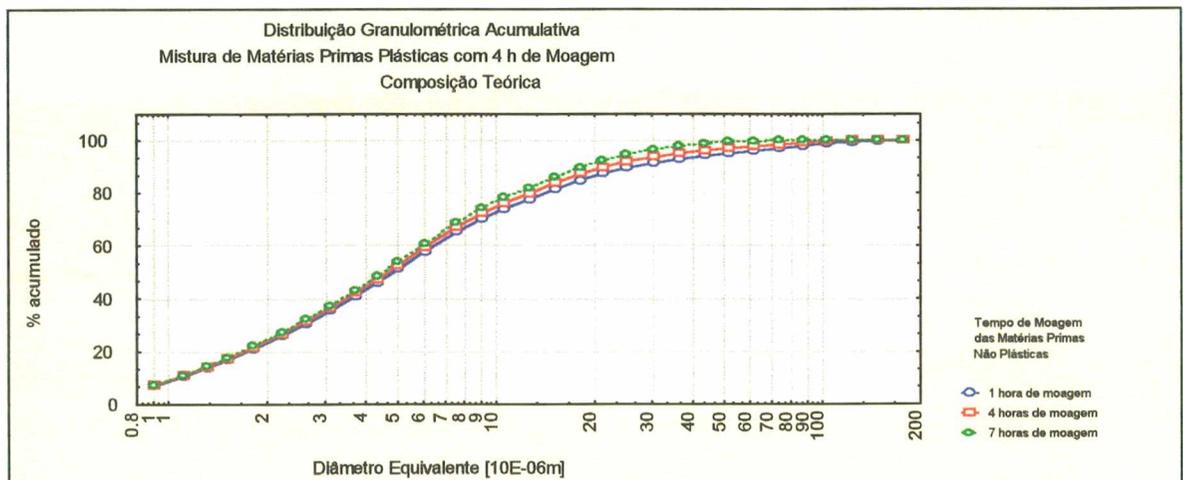


Gráfico 4.3.1.1.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem.

O último gráfico da série do ensaio 1, o de número 4.3.1.1.3, apresenta a classe de materiais plásticos moída durante 7 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 175, 147 e 103 μm respectivamente nas misturas com materiais não-plásticos moídos durante 1, 4 e 7 horas tal como o gráfico anterior.

As misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5 e 4,3 μm . Neste ensaio cerca de 7,3 a 7,7 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

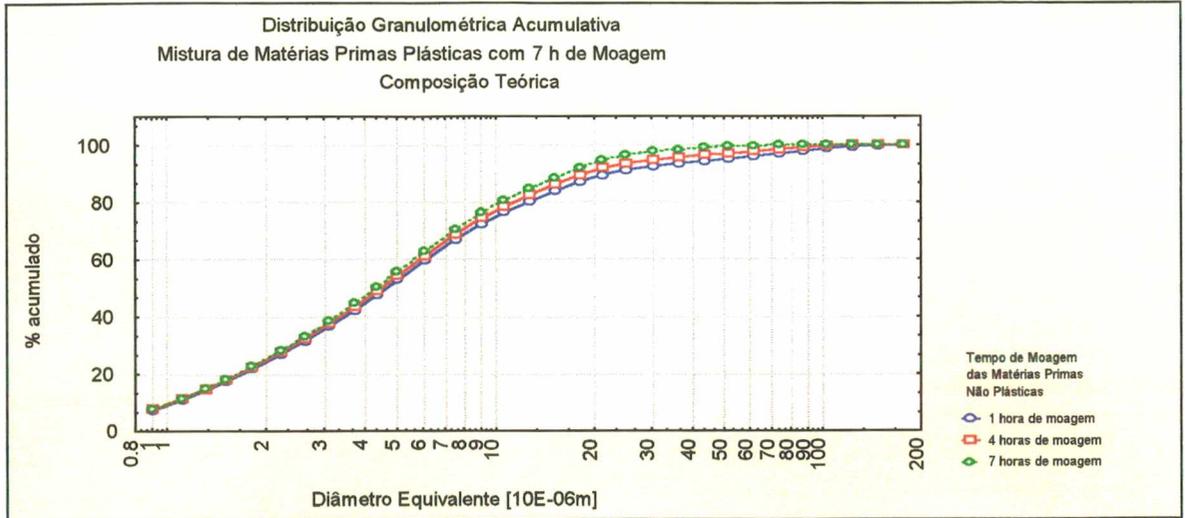


Gráfico 4.3.1.1.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem.

4.3.1.2 - Ensaio 2

O segundo conjunto de gráficos referem-se às distribuições das misturas de materiais cujas classes foram determinadas pelos materiais fundentes e refratários moídos durante 1,4 e 7 horas.

O gráfico 4.3.1.2.1 compreende as curvas dos materiais fundentes moídos durante 1 hora e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo do diâmetro 175 μm em todas as misturas com materiais refratários moídos durante 1, 4 e 7 horas. Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 6 e 5 μm . Neste ensaio cerca de 6,6 a 6,9 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

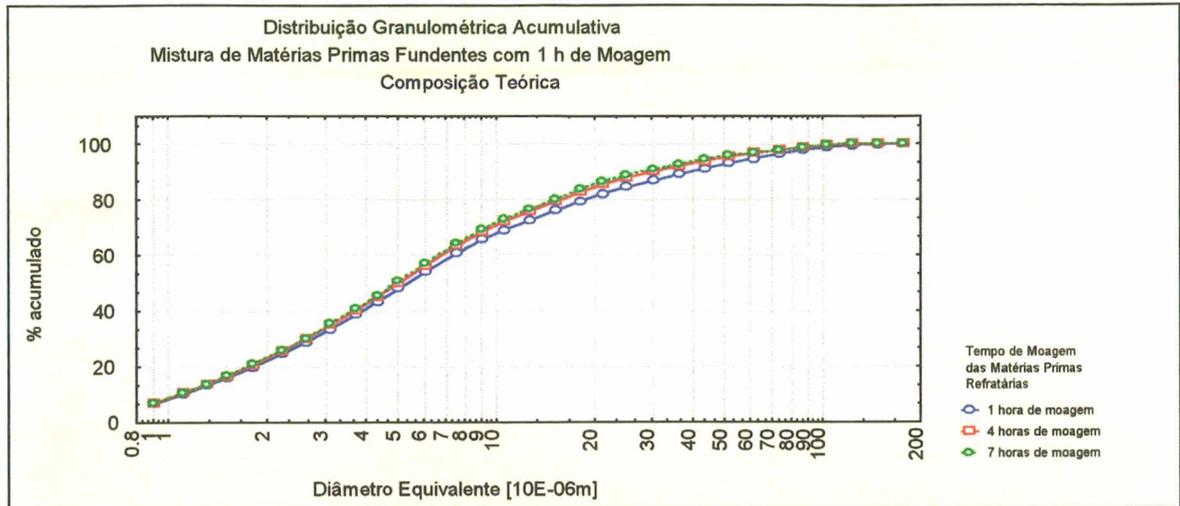


Gráfico 4.3.1.2.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.1.2.2 apresenta a classe de materiais fundentes moídos durante 4 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 175, 147 e 147 μm respectivamente nas misturas com materiais refratários moídos durante 1, 4 e 7 horas. Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5 e 4,3 μm . Neste ensaio cerca de 6,9 a 7,3 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

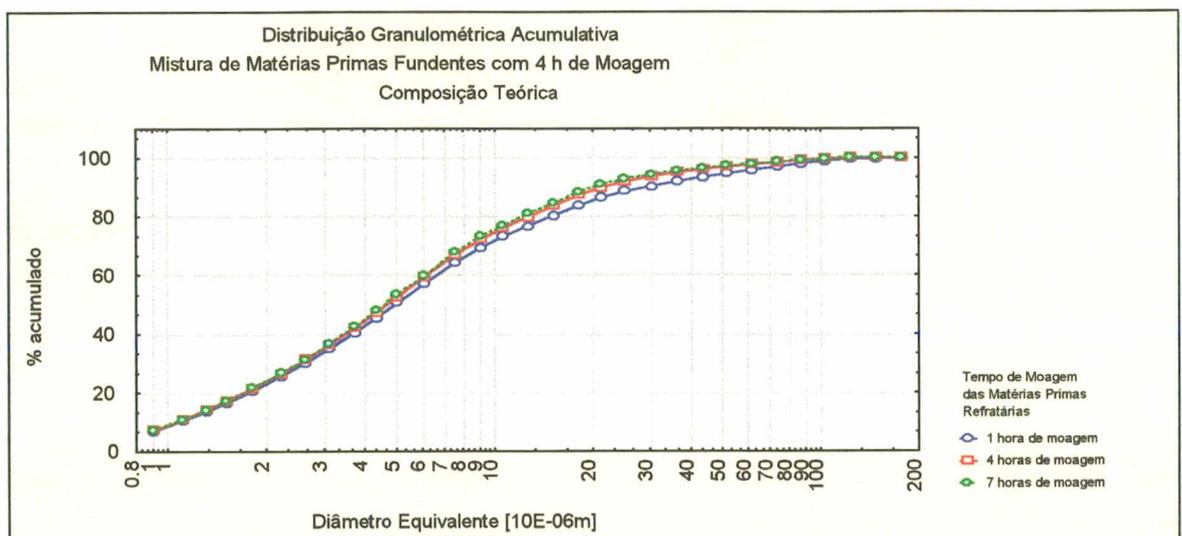


Gráfico 4.3.1.2.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.1.2.3, último da série do ensaio 2 apresenta a classe de materiais fundentes moída durante 7 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 175, 123 e 103 μm respectivamente nas misturas com materiais refratários moídos durante 1, 4 e 7 horas tal como o gráfico anterior. As misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5 e 4,3 μm . Neste ensaio cerca de 7,4 a 7,7 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

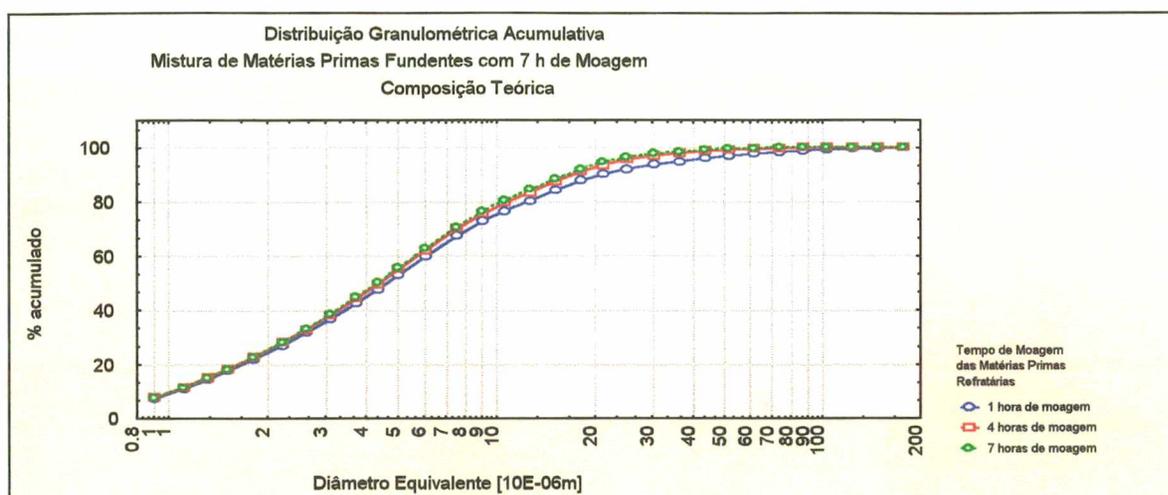


Gráfico 4.3.1.2.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1, 4 e 7 horas de moagem.

4.3.2 - Caracterização das Misturas Através da Distribuição Granulométrica Medida (real)

Os gráficos a seguir seguem a mesma seqüência lógica que foram apresentadas as curvas de distribuição granulométrica calculadas a partir das curvas de cada matéria-prima individual. Na seqüência enfatiza-se a relação existente entre os pares calculado (teórico) e medido (real) de cada distribuição nos dois ensaios. No anexo 03 estão as tabelas com os valores em cada faixa de tamanho para todas as curvas de distribuição de tamanho de partículas apresentadas neste capítulo.

4.3.2.1 - Ensaio 1

O gráfico 4.3.2.1.1 compreende as misturas com materiais plásticos moídos durante 1 hora. Comparado com a distribuição calculada, segundo a qual observa-se que 100% das partículas encontravam-se abaixo dos diâmetros 175, 147 e 123 μm respectivamente nas misturas com materiais não-plásticos moídos durante 1, 4 e 7

horas verifica-se que estas faixas de tamanhos diminuíram para 123, 123 e 51 μm . As misturas calculadas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 6 e 5 μm enquanto que as reais encontram-se entre 6 e 4,3 μm . A fração retida abaixo de 0,9 μm alterou-se de 6,6 - 7,2 para 5,75 - 6,33. Observando o gráfico é visível que houve um aumento do acúmulo de partículas na região entre 50 e 10 μm .

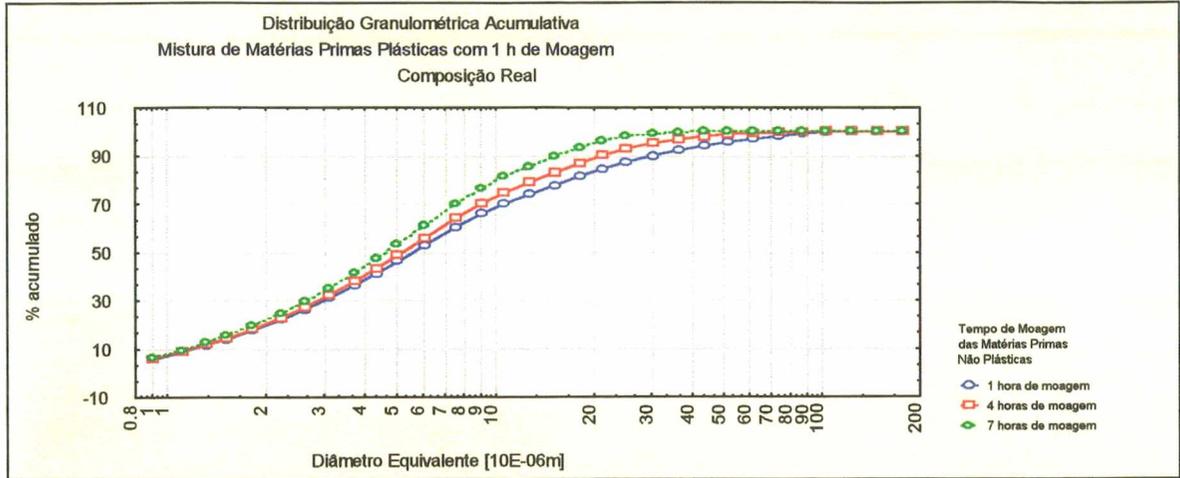


Gráfico 4.3.2.1.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas a 1, 4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.2.1.2 apresenta a classe de materiais plásticos moídos durante 4 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 123, 103, e $61\mu\text{m}$, menores quando comparados aos 175, 147 e $103\mu\text{m}$ respectivamente nas misturas com materiais não-plásticos moídos durante 1, 4 e 7 horas das misturas teóricas. Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5 e $4,3\mu\text{m}$ contra a faixa de 6 a $4,3\mu\text{m}$ das misturas teóricas. Neste ensaio cerca de 5,4 a 6,1% das partículas tem tamanho menor que $0,9\mu\text{m}$, valor este que também diminuiu quando comparado aos 7,0 a 7,4 % anteriores.

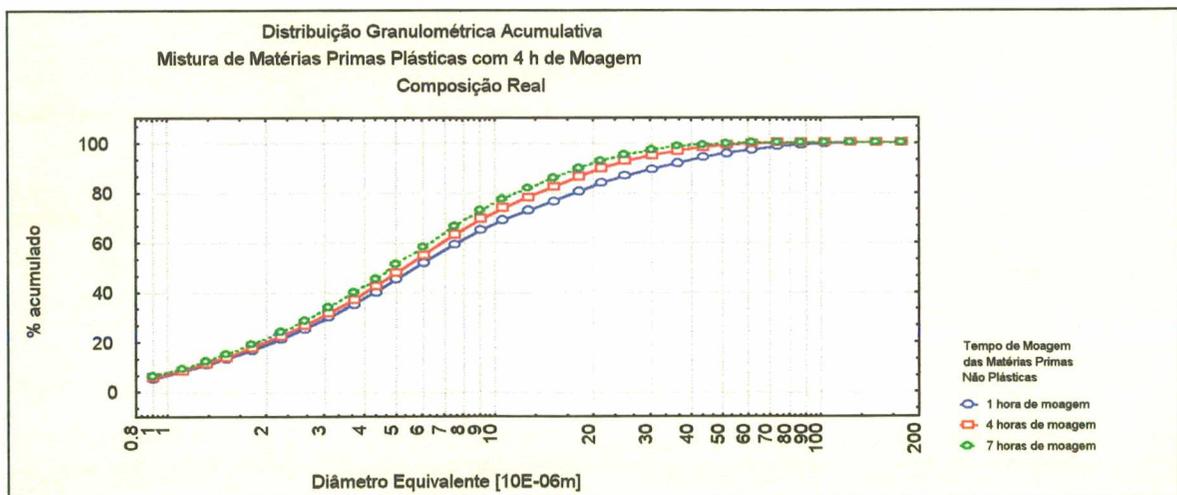


Gráfico 4.3.2.1.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1, 4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.2.1.3, último da série do ensaio 1 das misturas reais, apresenta a classe de materiais plásticos moída durante 7 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 147, 123 e 123 μm respectivamente, nas misturas com materiais não-plásticos moídos durante 1, 4 e 7 horas. Nota-se que quando comparada às misturas calculadas (175, 147 e 103 μm) houve uma diminuição nas faixas de tamanhos nas amostras com 7 horas de moagem do materiais plásticos para 1 e 4 horas de moagem dos materiais não-plásticos, enquanto que na composição com 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos houve um aumento da faixa de tamanho. Esta tendência foi observada também no gráfico 4.3.2.1.2. As misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 6 e 5 μm . Neste ensaio cerca de 5,25 a 6,18 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm . Estes parâmetros seguem a tendência dos ensaios anteriores quando comparados com os valores calculados.

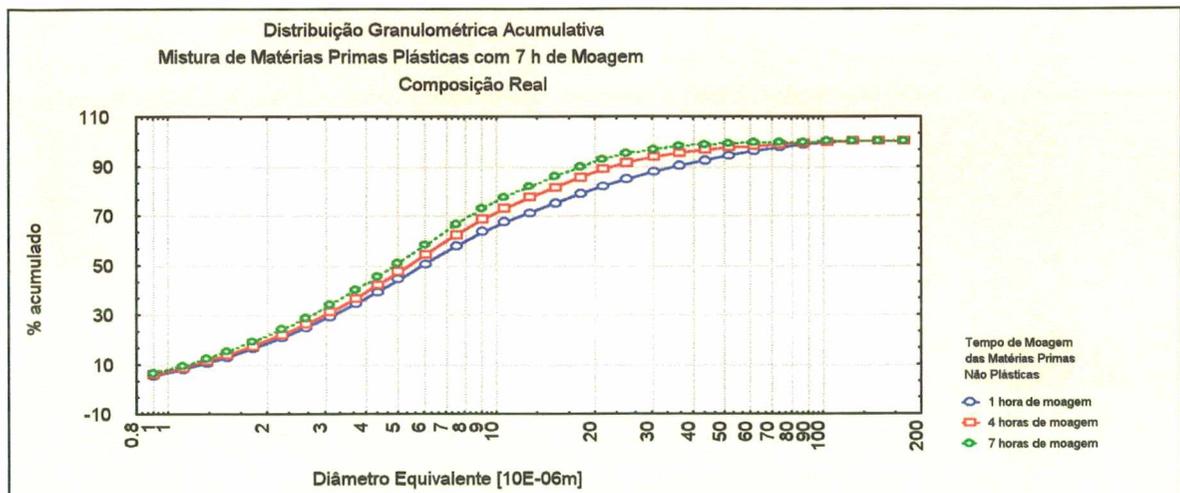


Gráfico 4.3.2.1.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas a 1,4 e 7 horas de moagem.

Pode-se resumir as diferenças entre as análises teóricas e reais sob dois pontos principais:

- as amostras com distribuição granulométrica calculadas (teóricas) apresentavam tendência à diminuição de tamanho de partículas em todas as situações ensaiadas, tanto dentro de um grupo com tempo de moagem de materiais plásticos fixos e variação do tempo de moagem dos materiais não-plásticos, quanto entre os grupos;
- as amostras com distribuição granulométrica medida (reais) mostraram distribuições diferentes daquelas esperadas em tese apresentando distribuições compreendidas em intervalos menores quando comparados às distribuições teóricas. Porém, estas distribuições apresentaram uma forte tendência a aumentar a faixa de tamanho de partículas com o aumento do tempo de moagem dos materiais plásticos, pressupondo uma aglomeração de partículas.

4.3.2.2 - Ensaio 2

O gráfico 4.3.2.2.1, primeiro desta série, compreende as curvas dos materiais fundentes moídos durante 1 hora. Analogamente para a distribuição calculada (teórica) verifica-se que 100% das partículas encontram-se abaixo do diâmetro 175 μm em todas as misturas com materiais refratários moídos durante 1, 4 e 7 horas. As amostras reais concentraram-se em 36, 61 e 36 μm , respectivamente. Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5,0 e 4,3 μm . Neste ensaio cerca de 6,05 a 6,4 % das partículas tem tamanho inferior a 0,9 μm . Os últimos dados apresentam-se em faixas semelhantes às calculadas (teóricas) porém, verifica-se que a faixa de distribuição medida (real) é menor do que a teórica. Outro aspecto importante é avaliar-se a condição inversa das curvas quando comparadas com o calculado. Observa-se que a curva correspondente a amostra com 1 hora de moagem de fundentes e 1 hora de moagem de refratários apresenta em uma grande faixa de tamanhos maiores, quantidades de pós mais finos quando comparada com as distribuições a 4 e 7 horas de moagem os refratários.

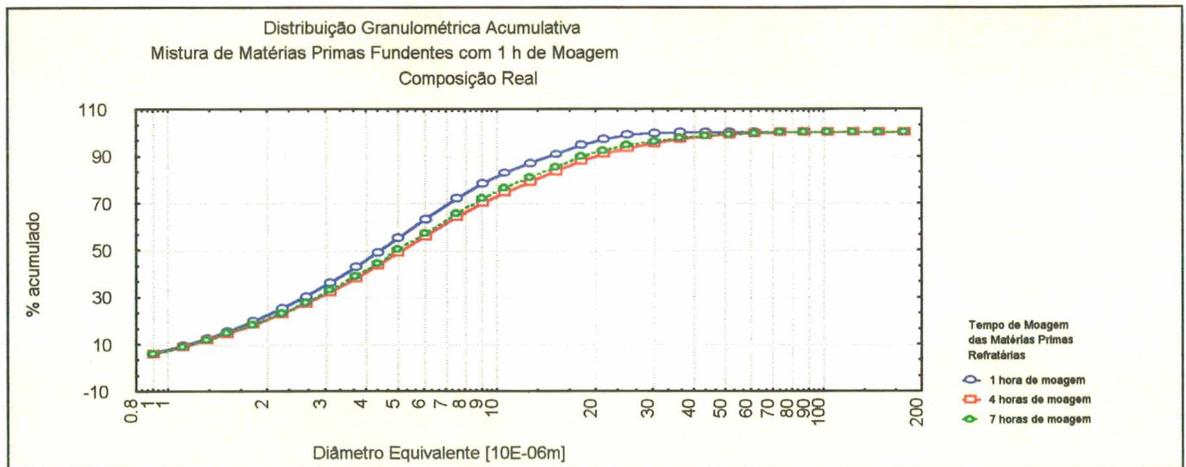


Gráfico 4.3.2.2.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.2.2.2 apresenta a classe de materiais fundentes moídos durante 4 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 73, 73 e 61 μm respectivamente, nas misturas com materiais refratários moídos durante 1, 4 e 7 horas. Conforme o caso anterior novamente observa-se uma diminuição da faixa de tamanhos de distribuição (calculadas: 175, 147 e 147 μm). Todas estas misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 6 e 5 μm . Neste ensaio cerca de 5,84 a 6 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm . Pode-se observar uma tendência muito semelhante ao comportamento descrito anteriormente porém, com curvas muito semelhantes entre si.

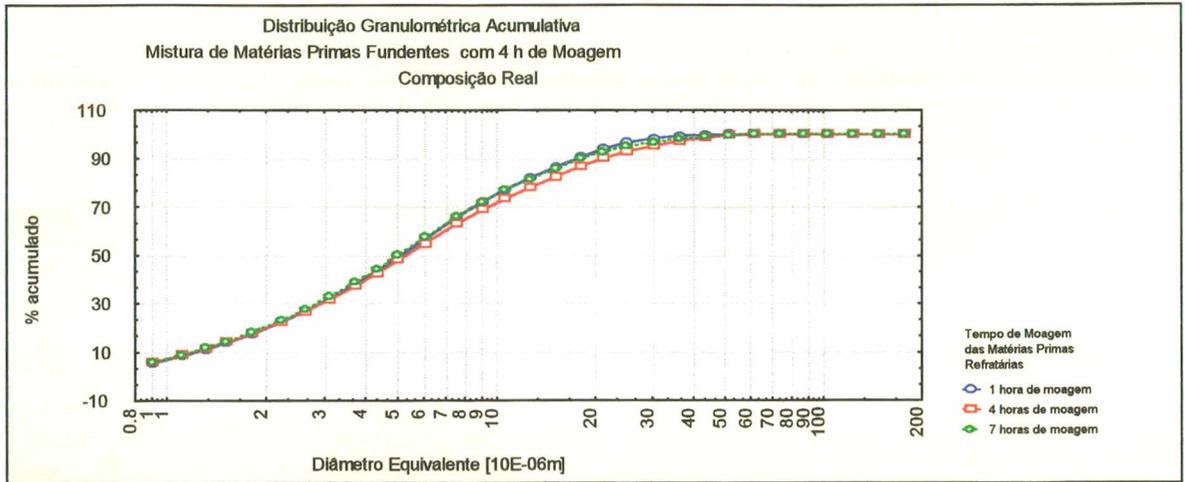


Gráfico 4.3.2.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem.

O gráfico 4.3.2.2.3 apresenta a classe de materiais fundentes moída durante 7 horas e mostra que 100% das partículas encontram-se abaixo dos diâmetros 87, 73 e 61 μm respectivamente, às misturas com materiais refratários moídos durante 1, 4 e 7 horas. As misturas apresentaram 50% das partículas abaixo da faixa compreendida entre 5 e 4,3 μm . Neste ensaio cerca de 5,8 a 6,0 % das partículas tem tamanho menor que 0,9 μm .

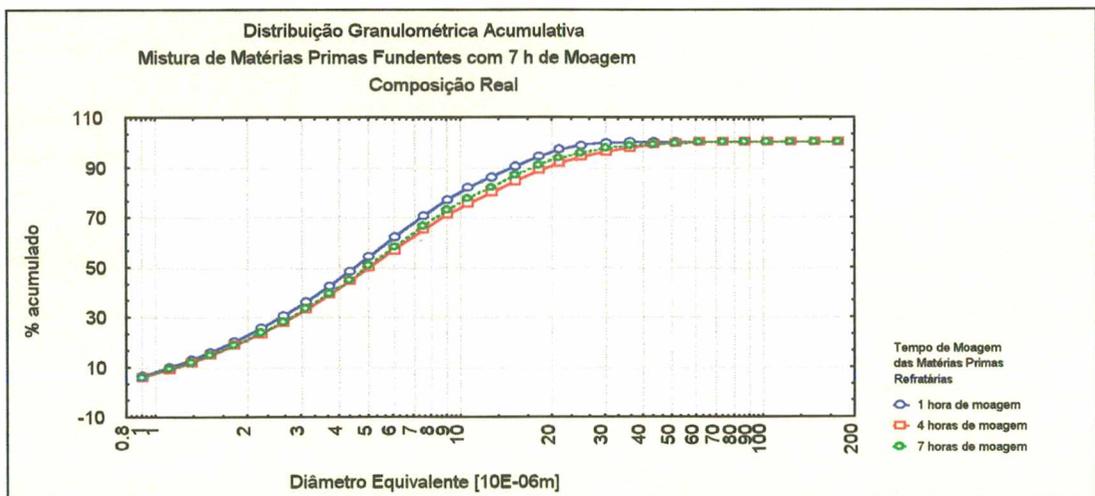


Gráfico 4.3.2.2.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias a 1,4 e 7 horas de moagem.

Como no ensaio 1, pode-se observar a tendência de obtermos nas distribuições medidas (reais) intervalos de distribuição de tamanhos menores tendendo a aumentar com o aumento do tempo de moagem dos materiais fundentes.

4.3.3 - Superfície Específica das Misturas

As tabelas 4.3.3.1 e 4.3.3.2 e os respectivos gráficos 4.3.3.1 e 4.3.3.2 mostram a evolução da superfície específica mássica e volumétrica dos materiais. Os valores apresentados foram obtidos através de difração a laser e devem ser analisados com os mesmos critérios citados anteriormente no item 3.3 do capítulo 3.

| Composição de Misturas Teóricas | Superfície Específica Volumétrica [m^2/cm^3] | Superfície Específica Mássica [cm^2/g] |
|---------------------------------|--|--|
| Ensaio 1 - Plasticidade | | |
| P_11 | 2,01 | 7445,03 |
| P_14 | 2,06 | 7650,90 |
| P_17 | 2,12 | 7869,62 |
| P_41 | 2,13 | 7889,56 |
| P_44 | 2,18 | 8095,42 |
| P_47 | 2,24 | 8314,14 |
| P_71 | 2,20 | 8149,83 |
| P_74 | 2,26 | 8355,70 |
| P_77 | 2,32 | 8574,42 |
| Ensaio 2 - Fusibilidade | | |
| F_11 | 2,01 | 7445,03 |
| F_14 | 2,09 | 7746,92 |
| F_17 | 2,11 | 7827,09 |
| F_41 | 2,10 | 7793,54 |
| F_44 | 2,18 | 8095,42 |
| F_47 | 2,21 | 8175,60 |
| F_71 | 2,21 | 8192,36 |
| F_74 | 2,29 | 8494,24 |
| F_77 | 2,32 | 8574,42 |

Tabela 4.3.3.1 - Ensaio de moagem de classes de matérias em composições teóricas x superfície específica

| Composição de Misturas Reais | Superfície Específica Volumétrica [m ² /cm ³] | Superfície Específica Mássica [cm ² /g] |
|--------------------------------|--|--|
| Ensaio 1 - Plasticidade | | |
| P 11 | 1,9 | 7039,69 |
| P 14 | 1,98 | 7318,19 |
| P 17 | 2,14 | 7921,17 |
| P 41 | 1,85 | 6835,63 |
| P 44 | 1,95 | 7223,52 |
| P 47 | 2,06 | 7648,14 |
| P 71 | 1,81 | 6686,63 |
| P 74 | 1,92 | 7119,68 |
| P 77 | 2,07 | 7665,14 |
| Ensaio 2 - Fusibilidade | | |
| F 11 | 2,16 | 7994,88 |
| F 14 | 1,97 | 7313,15 |
| F 17 | 2,17 | 8054,14 |
| F 41 | 1,98 | 7350,97 |
| F 44 | 1,96 | 7243,17 |
| F 47 | 2,02 | 7482,01 |
| F 71 | 2,02 | 7499,28 |
| F 74 | 2,02 | 7498,93 |
| F 77 | 2,05 | 7599,51 |

Tabela 4.3.3.2 - Ensaio de moagem de classes de matérias em composições reais x superfície específica

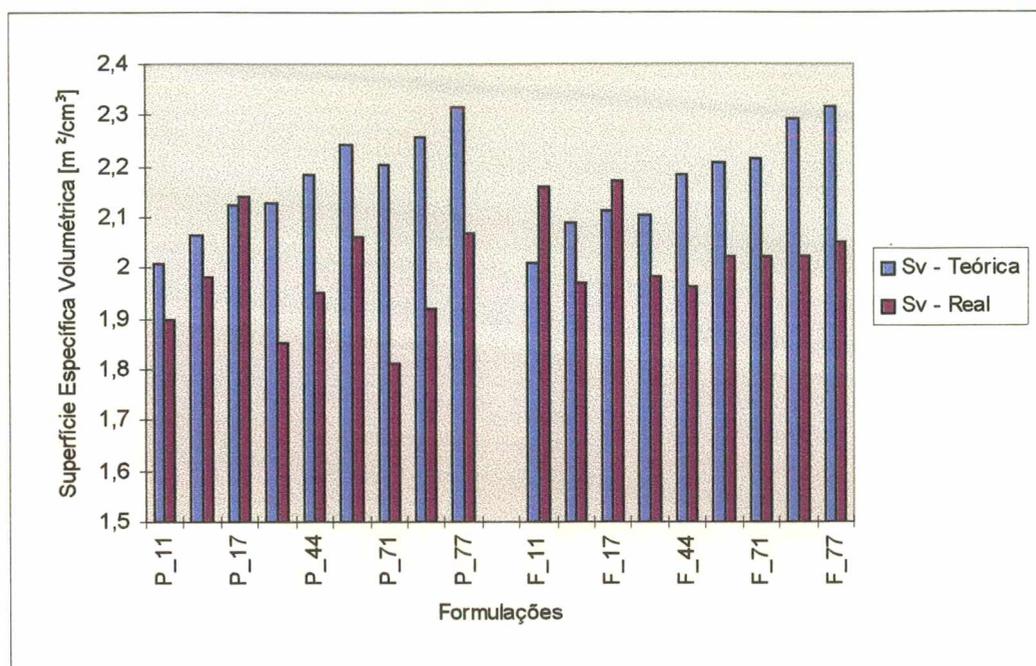


Gráfico 4.3.3.1 – Moagens de classes de matérias em composições teóricas x superfície específica volumétrica

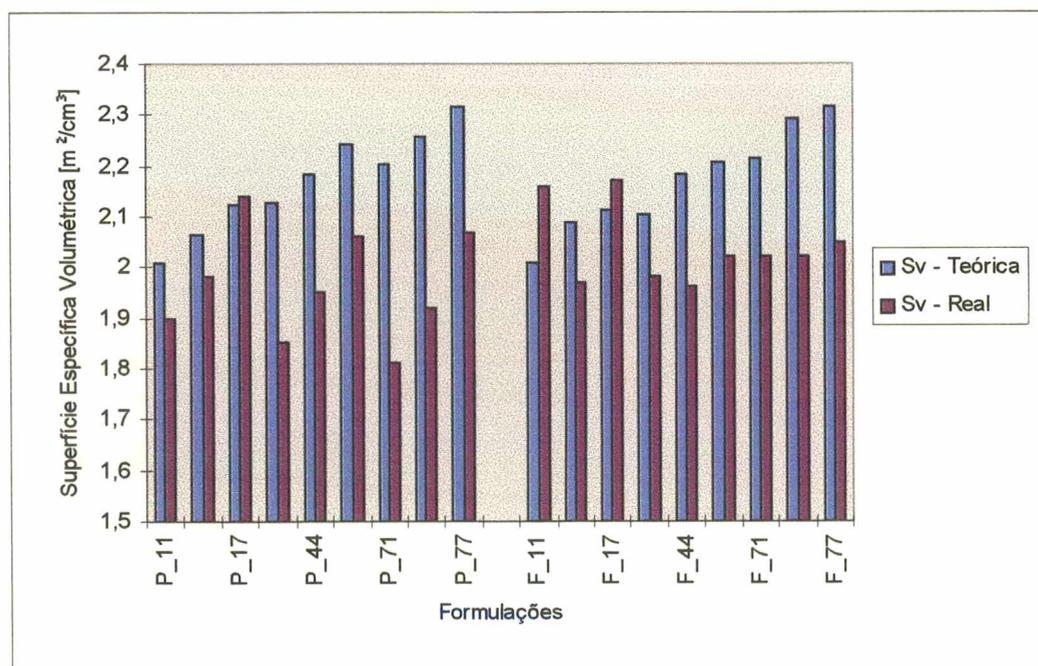


Gráfico 4.3.3.2 - Ensaios de moagem de classes de matérias em composições teóricas x superfície específica volumétrica

O gráficos 4.3.3.1 e 4.3.3.2 ilustram de forma referencial as alterações observadas nos materiais e comentadas na análise de cada conjunto de ensaios teóricos e reais.

A superfície específica dos materiais cuja distribuição de tamanhos foi medida (reais) apresenta-se na maioria dos casos inferior à superfície calculada.

4.4 - Modelagem do Módulo de Distribuição

Conforme descrito no capítulo 2, o modelo apresentado por Funk e Dinger⁹, que é uma evolução do modelo de Andreasen, permite a determinação de um índice denominado módulo de distribuição “n”, cujo valor está associado à amplitude da curva de distribuição granulométrica e à forma na qual os tamanhos de partícula estarão distribuídos dentro deste intervalo de distribuição.

A tabela 4.4.1 mostra os valores obtidos mediante a utilização de métodos estatísticos de estimativas de parâmetros não lineares por iteração matemática da equação de Alfred. Na tabela estão apresentados os resultados das iterações sobre as distribuições granulométricas calculadas através das combinações das classes de matérias-primas em tempos distintos de moagem gerando o módulo de distribuição estimado por cálculos (teórico), além da determinação do módulo de distribuição determinado a partir das distribuições granulométricas das misturas fisicamente misturadas e denominado módulo de distribuição medido (real).

| Formulações | Módulo de Distribuição Medido (real) | Módulo de Distribuição Calculado (teórico) |
|-----------------|--------------------------------------|--|
| Ensaio 1 | | |
| P_11 | -0,2749 | -0,3145 |
| P_14 | -0,3374 | -0,3283 |
| P_17 | -0,3285 | -0,3447 |
| P_41 | -0,2597 | -0,3806 |
| P_44 | -0,3057 | -0,3971 |
| P_47 | -0,2983 | -0,3964 |
| P_71 | -0,2589 | -0,4110 |
| P_74 | -0,3177 | -0,4289 |
| P_77 | -0,3796 | -0,4306 |
| Ensaio 2 | | |
| F_11 | -0,3499 | -0,3145 |
| F_14 | -0,2762 | -0,3592 |
| F_17 | -0,3233 | -0,3721 |
| F_41 | -0,2815 | -0,3678 |
| F_44 | -0,2626 | -0,3971 |
| F_47 | -0,3058 | -0,4107 |
| F_71 | -0,3436 | -0,4204 |
| F_74 | -0,2746 | -0,4348 |
| F_77 | -0,2977 | -0,4306 |

Tabela 4.4.1 - Resultados dos módulos de distribuição

O gráfico 4.4.1 permite a comparação da magnitude do módulo de distribuição de cada ensaio e confronta as variações obtidas em cada distribuição.

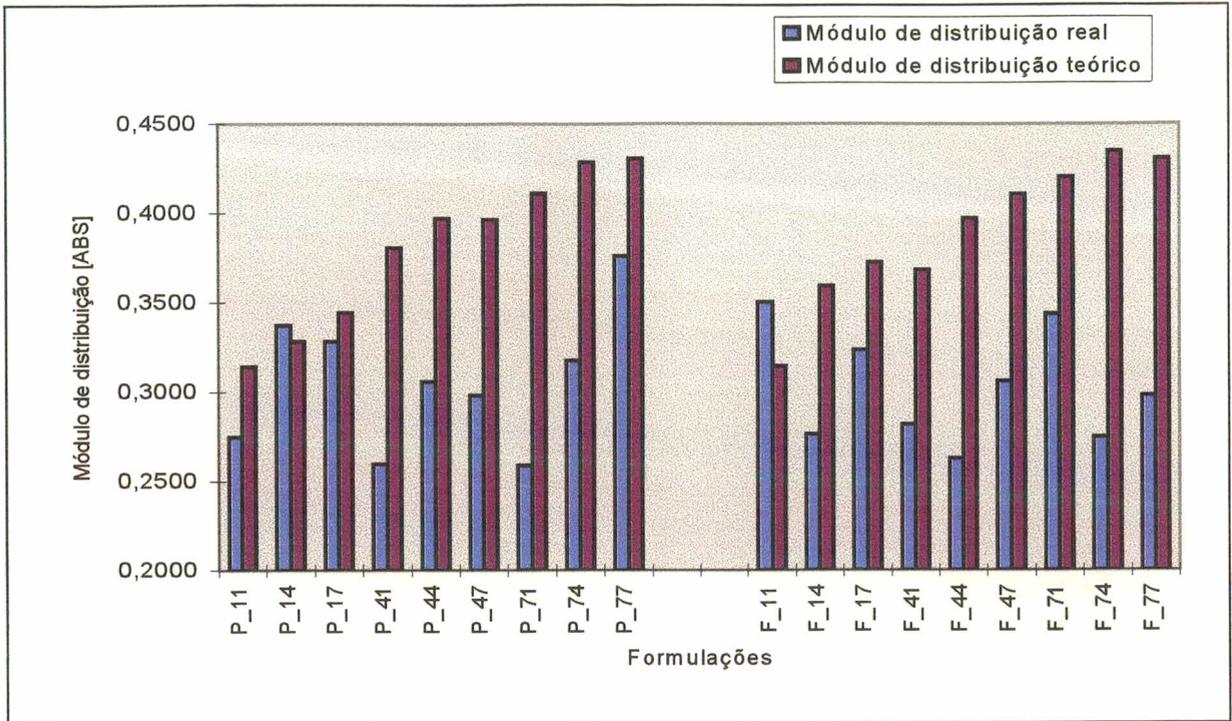


Gráfico 4.4.1 - Módulos de distribuição

Como pode-se verificar nos resultados da estimativa matemática dos módulos de distribuição todos os resultados apresentam valores negativos, enquanto que os valores apresentados nos estudos descritos no capítulo 2 apontam como valores do módulo de distribuição aqueles concentrados em torno de 0,37 (positivo). Atribuindo valores para o módulo de distribuição e calculando as distribuições que satisfazem o modelo Alfred pode-se obter o comportamento do módulo de distribuição com a própria distribuição granulométrica, verificando como é a evolução deste parâmetro com as faixas de distribuição. A figura 4.4.1 ilustra o resultado obtido.

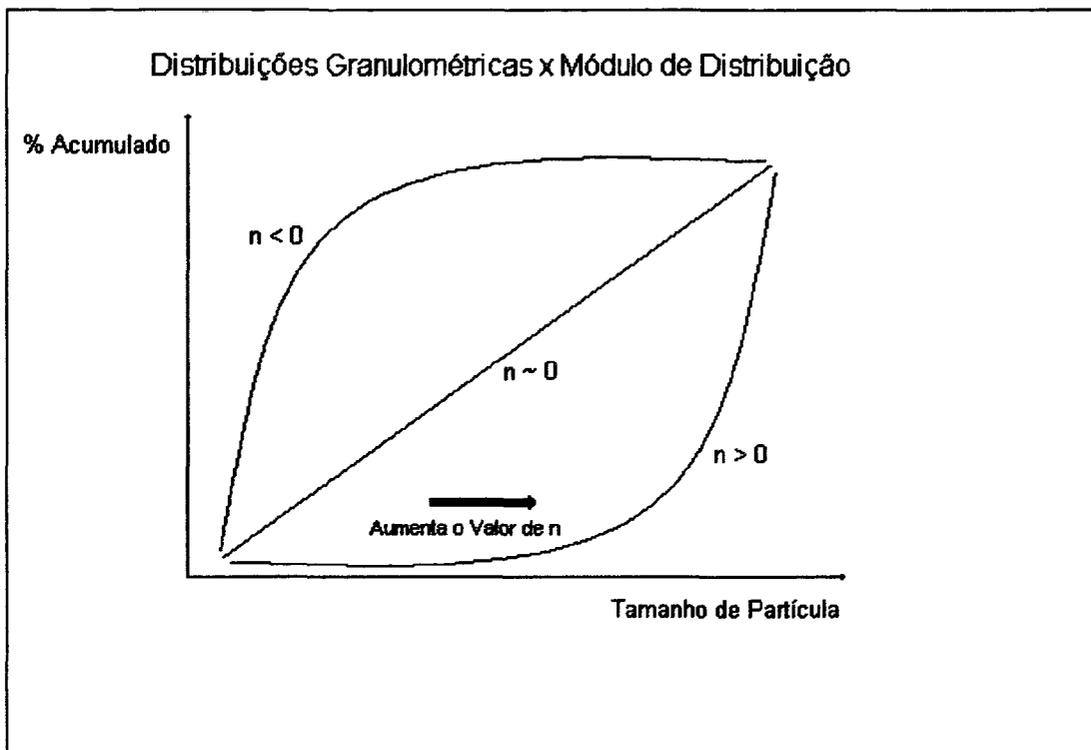


Figura 4.4.1 - Evolução do módulo de distribuição

Pode-se observar que os valores do módulo de distribuição n positivos são encontrados em curvas de distribuições características cuja forma é oposta às distribuições cujo módulo de distribuição apresenta valores negativos. Fisicamente os resultados são muito coerentes pois, como foi demonstrado, o máximo empacotamento em distribuições de múltiplas modas ocorre com frações de materiais que apresentam grande amplitude de tamanhos, apresentando uma tendência a reunir uma maior proporção de materiais grossos com materiais de ampla faixa de tamanho ocupando os espaços vazios entre as partículas sucessivamente maiores. As distribuições com módulos negativos apresentam uma maior proporção de partículas finas e que não favorecem ao bom empacotamento de partículas. Outro aspecto importante que o diagrama apresenta é a evolução do valor do módulo de distribuição. Considerando-se que as distribuições à direita da linha onde o módulo de distribuição tende a zero no diagrama são mais grosseiras e as distribuições à esquerda da linha onde o módulo de distribuição tende a zero no diagrama são mais finas, pode-se afirmar que quanto menor o valor do módulo de distribuição, mais fino será o material no que concerne à sua distribuição granulométrica quando os valores forem analisados em uma mesma faixa de tamanhos. Neste estudo, todos os valores de tamanhos estão compreendidos em um intervalo de 0,9 a 175 μm .

Pode-se observar, comparando a forma e a magnitude dos valores associados às curvas de distribuição granulométrica, que os valores do módulo de distribuição, nestas faixas de distribuição, tendem a representar o comportamento do material, inclusive naquelas situações onde ocorreram um desvio do comportamento esperado, estes principalmente caracterizados no ensaio 2 onde as curvas com menor tempo de

moagem apresentaram frações mais finas e módulos de distribuição coerentemente menores quando comparadas com as distribuições de maior tempo de moagem.

Considerando-se as afirmações feitas pode-se avaliar os resultados admitindo-se que os valores do módulo de distribuição obtidos teoricamente demonstram um afinamento da distribuição granulométrica dos materiais a medida que o tempo de moagem aumenta, fato que é de grande obviedade. Porém, os resultados das distribuições reais, ou seja, daquelas misturas fisicamente realizadas e submetidas à análise de distribuição, apresentaram valores diferentes dos valores esperados e em 16 das 18 amostras com valores do módulo de distribuição maiores do que os valores do módulo de distribuição calculado (teórico). Considerando-se que os valores dos módulos de distribuição cresceram pode-se intuir a ocorrência de uma aglomeração de partículas nas misturas de materiais, provocada possivelmente por um aumento da energia de superfície em função da diminuição do diâmetro equivalente das partículas conforme o estabelecido na equação 2.5.4.8. Pode-se observar que esta aglomeração é significativamente pronunciada em materiais com tempos de moagem compreendidos entre 4 e 7 horas com variações na magnitude do módulo de distribuição da ordem de 60% como é o caso das amostras F-74 e P-71 que apresentaram um diferencial de 58,34% e 58,75% respectivamente. Esta observação está de acordo com o citado em 2.7 pela lei de Charles, a qual prevê uma grande energia envolvida na redução de partículas com pequenas dimensões.

4.5 - Processamento dos Materiais e Caracterização dos Corpos de Prova

Os resultados a seguir são oriundos do processamento das amostras até agora caracterizadas quanto à distribuição granulométrica. Primeiramente são apresentados resultados obtidos pela compactação do material com pressão de 350 kgf/cm² e, posteriormente, com pressão de 450 kgf/cm².

4.5.1 - Processamento dos Materiais - Compactação a 350 kgf/cm²

As tabelas 4.5.1.1 e 4.5.1.2 e os gráficos 4.5.1.1, 4.5.1.2 e 4.5.1.3 mostram os resultados obtidos no processamento dos materiais com pressão de 350 kgf/cm² quanto as propriedades físicas densidade aparente do material seco, densidade aparente do material queimado, retração linear de queima e absorção de água do material queimado para os ensaios 1 e 2 respectivamente, distribuindo as classes de materiais moídas individualmente em plásticos e não-plásticos ou fundentes e refratários. Os resultados são demonstrados com o respectivo desvio padrão da replicação de cada ensaio.

| Propriedades Físicas Médias | | | | |
|---|---|---|----------------------------------|----------------------------|
| Compactação a 350 kgf/cm² | | | | |
| Ensaio 1 | | | | |
| Plásticos / Não-plásticos | | | | |
| Formulações | Densidade Aparente Seco [g/cm ³] | Densidade Aparente Queimado [g/cm ³] | Retração linear Queima [%] | Absorção de Água [%] |
| P11 | 1,858 | 2,229 | 7,491 | 2,265 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,000 | 0,274 | 0,291 |
| P14 | 1,862 | 2,198 | 7,571 | 2,769 |
| Desvio Padrão | 0,013 | 0,002 | 0,129 | 0,228 |
| P17 | 1,856 | 2,111 | 6,151 | 4,913 |
| Desvio Padrão | 0,022 | 0,014 | 0,200 | 0,214 |
| P41 | 1,837 | 2,262 | 8,366 | 1,908 |
| Desvio Padrão | 0,007 | 0,004 | 0,012 | 0,465 |
| P44 | 1,813 | 2,235 | 8,313 | 2,459 |
| Desvio Padrão | 0,011 | 0,002 | 0,075 | 0,101 |
| P47 | 1,822 | 2,202 | 7,681 | 3,109 |
| Desvio Padrão | 0,008 | 0,000 | 0,134 | 1,208 |
| P71 | 1,790 | 2,213 | 8,407 | 3,945 |
| Desvio Padrão | 0,010 | 0,011 | 0,185 | 0,204 |
| P74 | 1,814 | 2,217 | 8,227 | 3,548 |
| Desvio Padrão | 0,010 | 0,003 | 0,058 | 0,365 |
| P77 | 1,837 | 2,235 | 8,120 | 2,827 |
| Desvio Padrão | 0,003 | 0,005 | 0,186 | 0,064 |

Tabela 4.5.1.1 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 1 com pressão de compactação de 350 kgf/cm²

| Propriedades Físicas Médias | | | | |
|---|---|---|----------------------------------|----------------------------|
| Compactação a 350 kgf/cm² | | | | |
| Ensaio 2 | | | | |
| Fundentes / Refratários | | | | |
| Formulações | Densidade Aparente Seco [g/cm ³] | Densidade Aparente Queimado [g/cm ³] | Retração linear Queima [%] | Absorção de Água [%] |
| F11 | 1,861 | 2,213 | 7,143 | 3,427 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,000 | 0,070 | 0,290 |
| F14 | 1,791 | 2,123 | 6,883 | 5,026 |
| Desvio Padrão | 0,013 | 0,004 | 0,010 | 0,168 |
| F17 | 1,810 | 2,184 | 7,617 | 4,063 |
| Desvio Padrão | 0,004 | 0,003 | 0,075 | 0,363 |
| F41 | 1,833 | 2,260 | 8,452 | 2,409 |
| Desvio Padrão | 0,006 | 0,005 | 0,006 | 0,272 |
| F44 | 1,792 | 2,153 | 7,378 | 4,108 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,348 |
| F47 | 1,845 | 2,285 | 8,493 | 1,505 |
| Desvio Padrão | 0,006 | 0,002 | 0,064 | 0,278 |
| F71 | 1,864 | 2,244 | 7,726 | 2,477 |
| Desvio Padrão | 0,003 | 0,004 | 0,070 | 0,369 |
| F74 | 1,815 | 2,205 | 7,833 | 3,675 |
| Desvio Padrão | 0,002 | 0,000 | 0,070 | 0,192 |
| F77 | 1,849 | 2,276 | 8,276 | 1,913 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,005 | 0,000 | 0,280 |

Tabela 4.5.1.2 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 2 com pressão de compactação de 350 kgf/cm²

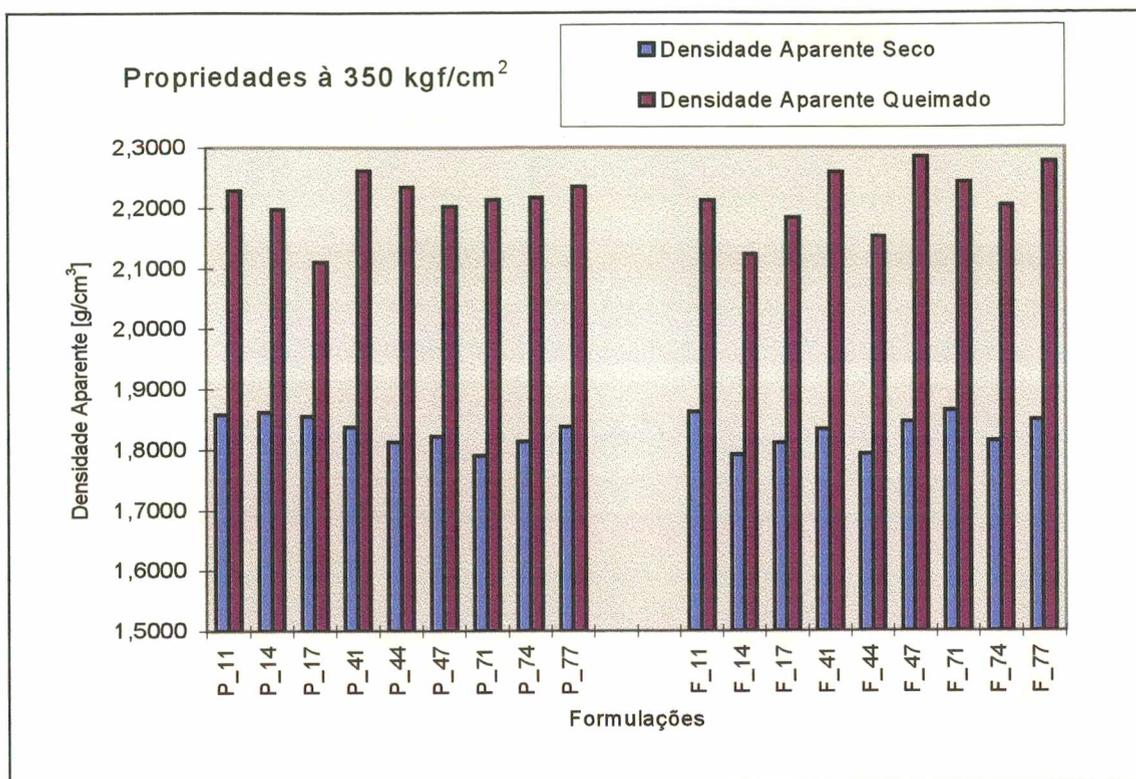


Gráfico 4.5.1.1 - Densidade aparente a seco e queimado - ensaio 1 - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

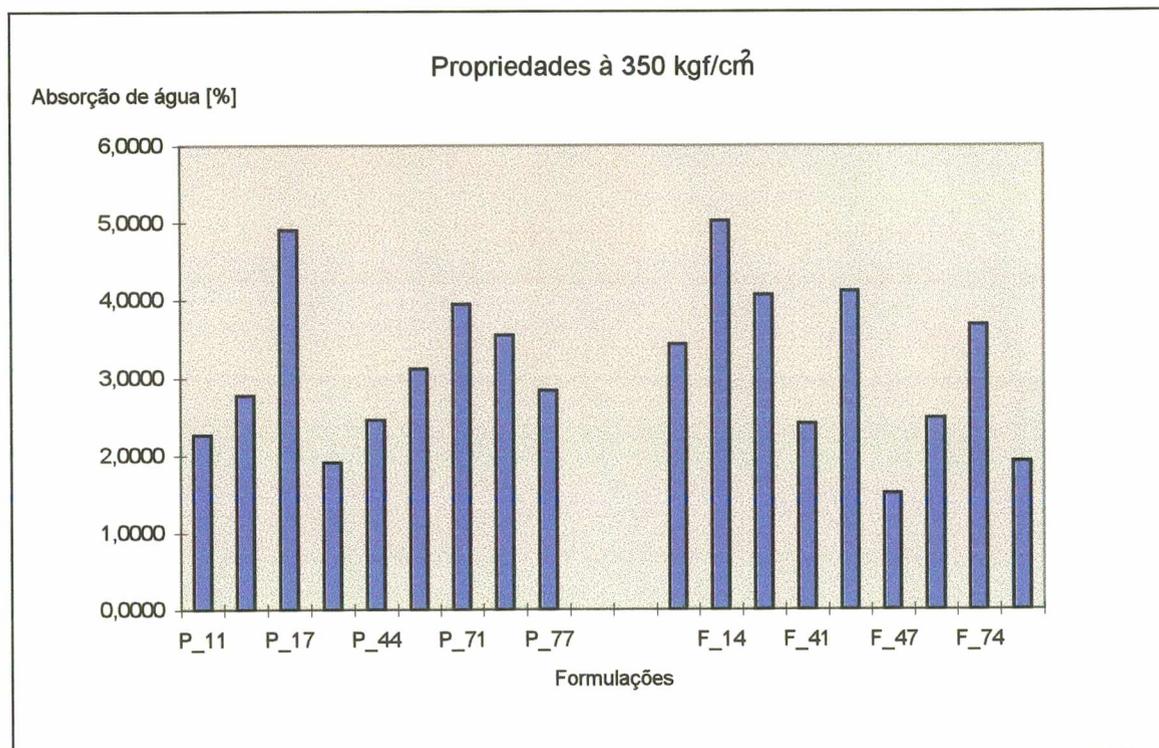


Gráfico 4.5.1.2 - Absorção de água - ensaio 1 - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

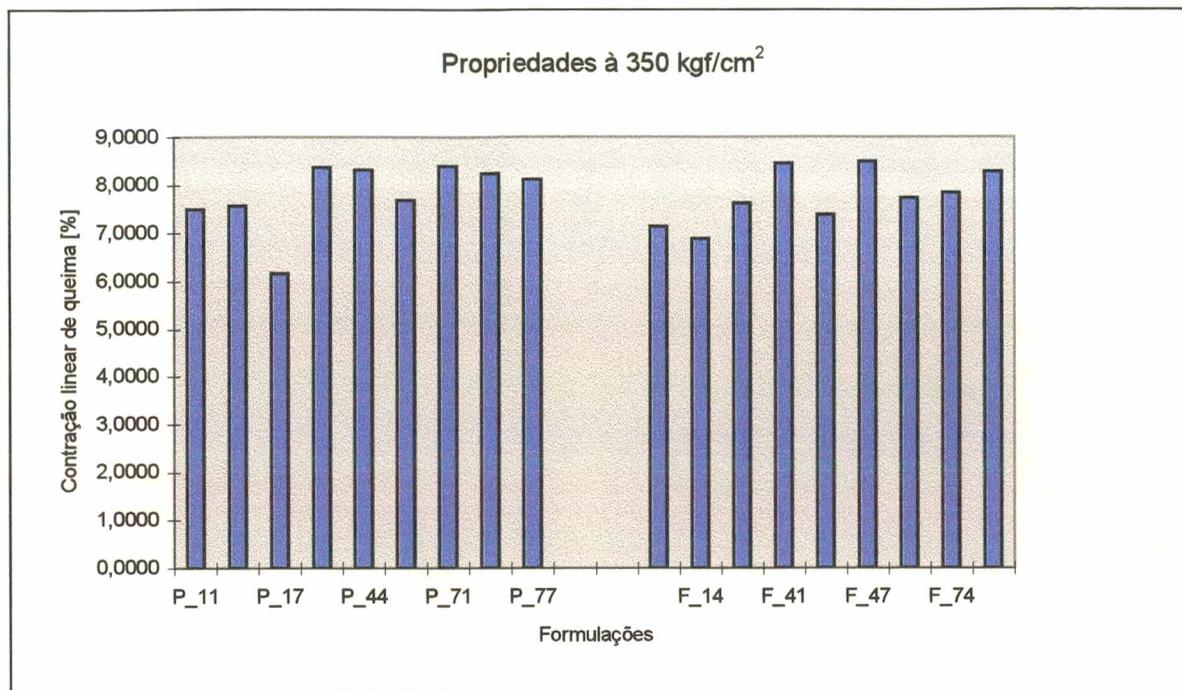


Gráfico 4.5.1.3 - Retração linear - ensaio 1 - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

4.5.2- Processamento dos Materiais - Compactação a 450 kgf/cm²

As tabelas 4.5.2.1 e 4.5.2.2 e os gráficos 4.5.2.1, 4.5.2.2 e 4.5.2.3 ilustram os resultados obtidos com o processamento dos materiais em compactação com pressão de 450 kgf/cm².

| Propriedades Físicas Médias Compactação a 450 kgf/cm ² | | | | |
|--|--|--|----------------------------------|----------------------------|
| Ensaio 1 Plásticos / Não-plásticos | | | | |
| Formulação | Densidade Aparente Seco [g/cm ³] | Densidade Aparente Queimado [g/cm ³] | Retração linear Queima [%] | Absorção de Água [%] |
| P11 | 1,921 | 2,291 | 7,076 | 2,077 |
| Desvio Padrão | 0,017 | 0,005 | 0,273 | 0,386 |
| P14 | 1,896 | 2,246 | 7,034 | 2,662 |
| Desvio Padrão | 0,019 | 0,001 | 0,065 | 0,459 |
| P17 | 1,929 | 2,188 | 5,561 | 4,522 |
| Desvio Padrão | 0,004 | 0,002 | 0,062 | 0,183 |
| P41 | 1,900 | 2,245 | 7,957 | 4,465 |
| Desvio Padrão | 0,024 | 0,001 | 0,000 | 0,191 |
| P44 | 1,861 | 2,170 | 8,096 | 1,733 |
| Desvio Padrão | 0,007 | 0,007 | 0,069 | 0,182 |
| P47 | 1,881 | 2,251 | 7,311 | 2,187 |
| Desvio Padrão | 0,015 | 0,002 | 0,069 | 0,088 |
| P71 | 1,869 | 2,276 | 8,002 | 1,843 |
| Desvio Padrão | 0,003 | 0,001 | 0,064 | 0,002 |
| P74 | 1,872 | 2,283 | 8,125 | 1,516 |
| Desvio Padrão | 0,003 | 0,002 | 0,155 | 0,086 |
| P77 | 1,911 | 2,304 | 7,522 | 1,247 |
| Desvio Padrão | 0,006 | 0,006 | 0,049 | 0,095 |

Tabela 4.5.2.1 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 1 com pressão de compactação de 450 kgf/cm²

| Propriedades Físicas Médias | | | | |
|---------------------------------------|--|--|----------------------------|----------------------|
| Compactação a 450 kgf/cm ² | | | | |
| Ensaio 2 | | | | |
| Fundentes / Refratários | | | | |
| Formulações | Densidade Aparente Seco [g/cm ³] | Densidade Aparente Queimado [g/cm ³] | Retração linear Queima [%] | Absorção de Água [%] |
| F11 | 1,925 | 2,260 | 6,735 | 2,275 |
| Desvio Padrão | 0,009 | 0,001 | 0,060 | 0,456 |
| F14 | 1,847 | 2,151 | 6,293 | 4,920 |
| Desvio Padrão | 0,006 | 0,003 | 0,130 | 0,702 |
| F17 | 1,873 | 2,216 | 6,788 | 3,955 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,002 | 0,134 | 0,161 |
| F41 | 1,900 | 2,274 | 7,375 | 2,688 |
| Desvio Padrão | 0,008 | 0,003 | 0,000 | 0,271 |
| F44 | 1,861 | 2,185 | 6,388 | 4,551 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,003 | 0,013 | 0,263 |
| F47 | 1,907 | 2,308 | 7,556 | 1,372 |
| Desvio Padrão | 0,006 | 0,001 | 0,000 | 0,091 |
| F71 | 1,933 | 2,277 | 6,749 | 2,415 |
| Desvio Padrão | 0,001 | 0,004 | 0,070 | 0,097 |
| F74 | 1,880 | 2,232 | 7,087 | 3,344 |
| Desvio Padrão | 0,004 | 0,004 | 0,000 | 0,083 |
| F77 | 1,925 | 2,307 | 7,283 | 1,581 |
| Desvio Padrão | 0,005 | 0,002 | 0,139 | 0,003 |

Tabela 4.5.2.2 - Propriedades físicas obtidas no ensaio 2 com pressão de compactação de 450 kgf/cm²

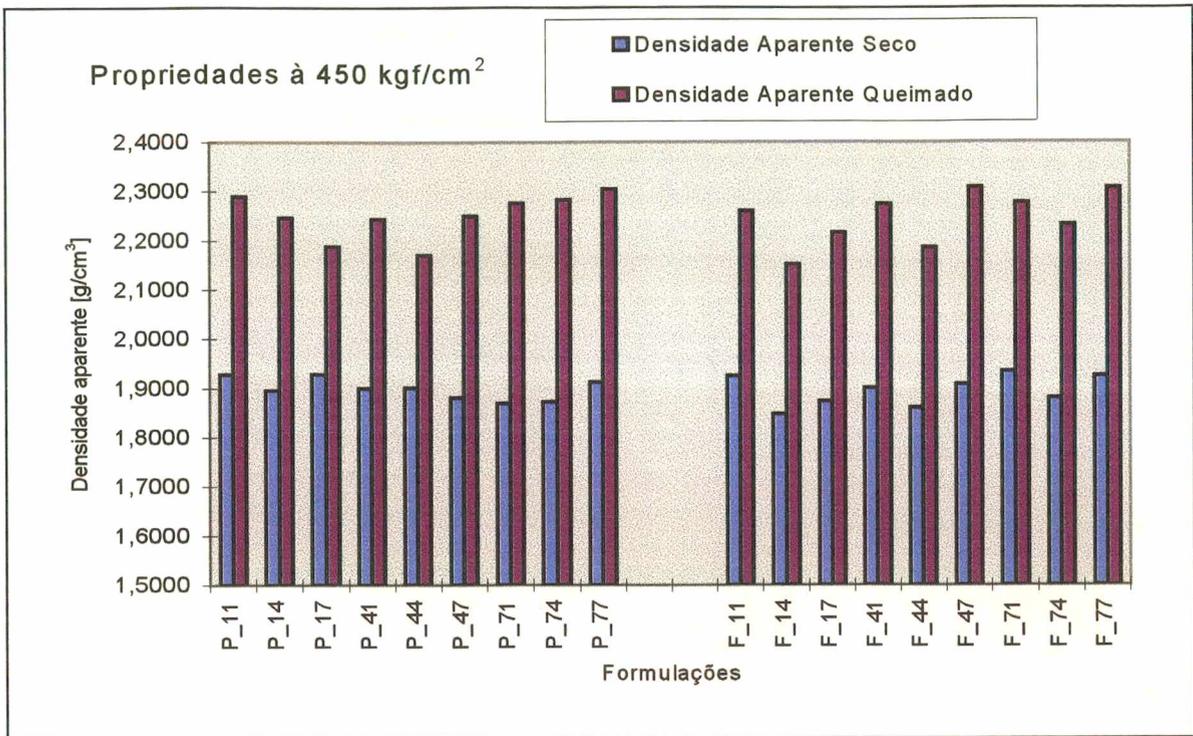


Gráfico 4.5.2.1 - Densidade aparente a seco e queimado - ensaio 1 - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

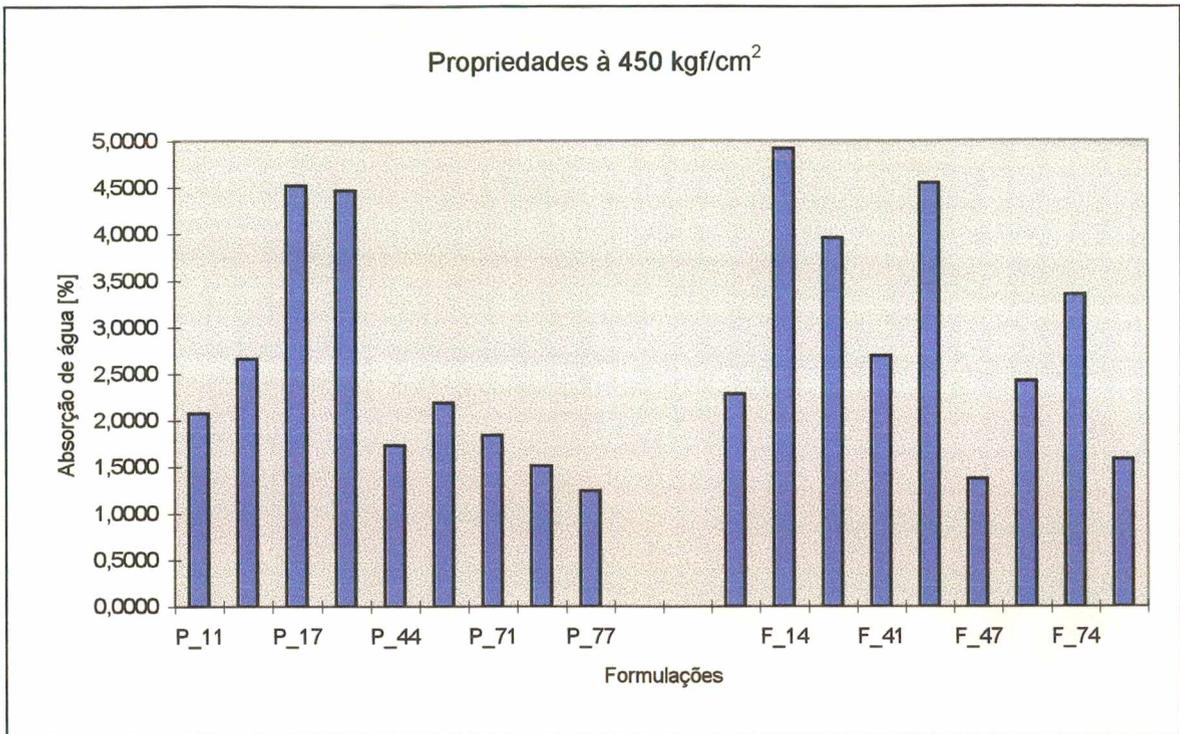


Gráfico 4.5.2.2 - Absorção de água - ensaio 1 - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

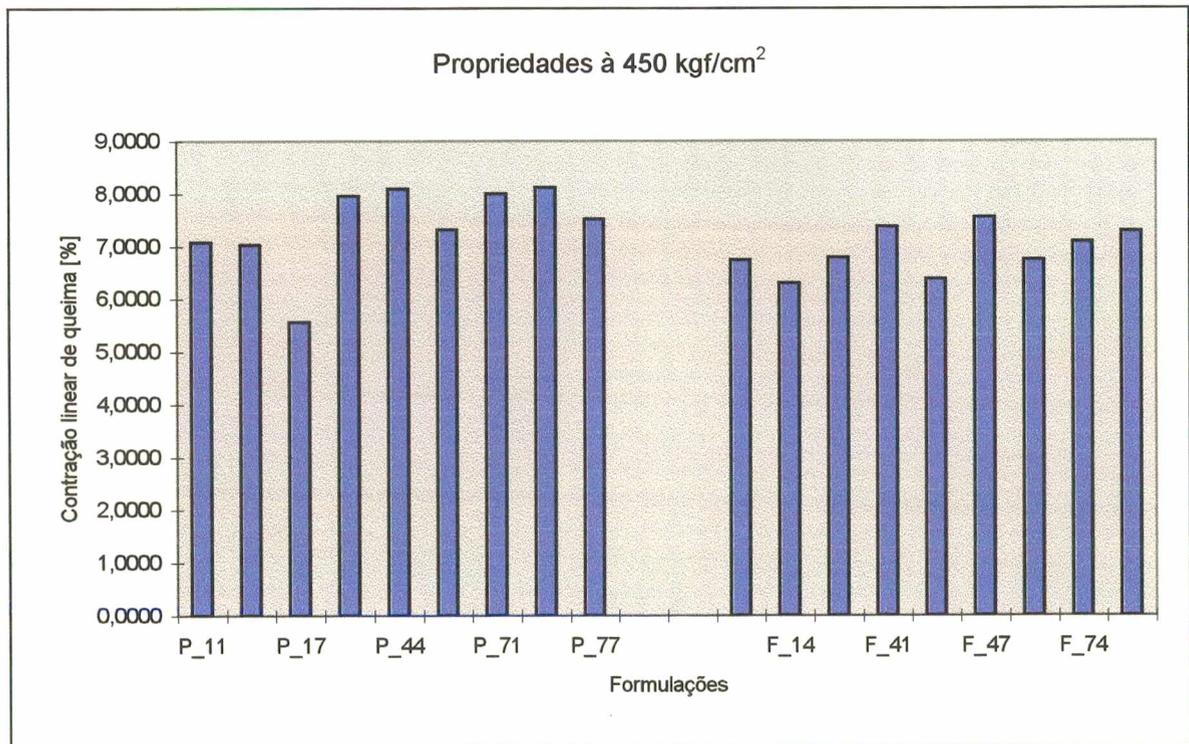


Gráfico 4.5.2.3 - Retração linear - ensaio 1 - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

Os resultados apresentados nesta série de gráficos e tabelas permite algumas observações em relação ao comportamento dos materiais:

- pode-se observar que os materiais apresentam comportamentos distintos entre si quanto a densidade a verde, após a secagem do compactado, e que esta propriedade está correlacionada com os valores obtidos de densidade aparente após a sinterização e também, com os valores obtidos de retração linear e absorção de água do material após a sinterização;
- para as amostras com densidade aparente baixas pode-se verificar um tendência apresentada por estas amostras em apresentar densidade aparente queimado menores e % de absorção de água e retração linear maiores;
- os ensaios realizados em 350 kgf/cm² e 450 kgf/cm² apresentam tendências de comportamento muito semelhantes variando significativamente porém, a magnitude dos valores das propriedades.

Além destes aspectos, que eram esperados, pode-se analisar resultados ressaltando-se que as amostras tendem a apresentar densificação correlacionada com o módulo de distribuição obtido.

A forma diferenciada de variação da densidade aparente a seco e, conseqüentemente, as propriedades dos sinterizados, demonstrada entre os ensaios 01 e 02 mostra que o comportamento das misturas de materiais segue características determinadas pela natureza das partículas e sua distribuição de tamanhos, determinados pelo tempo de exposição aos agentes macinantes. Além da natureza e do grau de moagem o estado de aglomeração das partículas exerce influência sobre o empacotamento e conseqüente densificação do material.

4.6 - Análise dos Resultados

Conforme descrito no item 3.6.1 do capítulo 3, foi determinada a incerteza máxima e a incerteza provável dos resultados da determinação da densidade aparente por empuxo de mercúrio. O método de determinação foi detalhado e está baseado na expansão da equação da densidade em uma série de Taylor incluindo a incerteza de medição do equipamento de análise.

Os resultados deste cálculo realizados com as medidas efetuadas em uma balança digital com incerteza determinada pelo fabricante de $\pm 0,01\text{g}$ e em um termômetro com incerteza de $0,5\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram os seguintes valores:

- incerteza máxima média da densidade aparente de 144 corpos de prova igual a $0,0028\text{ g/cm}^3$ com um desvio padrão de $7,22 \times 10^{-5}$;

- incerteza provável média da densidade aparente de 144 corpos de prova igual a $0,0023 \text{ g/cm}^3$ com um desvio padrão de $5,23 \times 10^{-5}$.

Face às tendências verificadas anteriormente torna-se necessário quantificar estas tendências e principalmente, quantificar a significância dos resultados. Este expediente é realizado mediante a análise de variância dos resultados onde foram considerados como fatores ou variáveis independentes os tempos de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos no ensaio 1 e o tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários no ensaio 2. Como variáveis dependentes foram consideradas uma propriedade física do material anterior à sinterização, a densidade aparente a verde, e uma propriedade física do material posterior à sinterização, a absorção de água. A seleção da análise apenas destas duas propriedades como critério de análise dos resultados pode ser justificada pela ampla inter-relação que estas duas variáveis possuem com as demais propriedades físicas verificadas nas características dos pavimento cerâmicos gresificados. O valor da densidade aparente a seco de um material cerâmico compactado está associada a um valor proporcional de resistência mecânica e estabilidade dimensional, enquanto que a absorção de água está fortemente associada a porosidade aberta do material e esta parcialmente associada com a densidade aparente, estabilidade dimensional e resistência mecânica. Entretanto valor da absorção de água o parâmetro que determina a classificação internacional dos revestimentos cerâmicos portanto, aumenta de sobremaneira a necessidade de interpretação dos resultados segundo a evolução desta propriedade.

Os resultados são apresentados nos gráficos a seguir, onde é possível verificar o conjunto de influências do resultados nos níveis de pressão 350 e 450 kgf/cm^2 . Em cada gráfico pode-se identificar o fator F e o número de graus de liberdade entre e dentro dos grupos amostrais (entre parênteses), valores estes necessários para estimarmos o *p-level* de cada ensaio e que se encontra representado em todos os gráficos. Conforme descrito no capítulo 3, considera-se como resultados ótimos em relação ao nível de significância aqueles com valores próximos a 5%. No anexo 04 estão as tabelas com os valores apresentados nos gráficos.

4.6.1 - Densidade Aparente a Seco - Ensaio Plásticos/Não-plásticos

Os gráficos 4.6.1.1, 4.6.1.2 e 4.6.1.3 apresentam resultados de compactação a 350 kgf/cm^2 e demonstram que a evolução da moagem dos materiais plásticos leva a um decréscimo da densidade aparente, enquanto que o tempo de moagem dos materiais não-plásticos leva a um aumento desta propriedade física. Os efeitos combinados mostram que as maiores densificações ocorrem quando o tempo de moagem dos materiais plásticos é mínimo. Os resultados apresentaram um ótimo nível de significância para a determinação do efeito isolado do tempo de moagem dos materiais plásticos e para o efeito combinado dos dois tempos de moagem. Para o efeito isolado do tempo de moagem dos materiais não-plásticos há uma probabilidade de 8,53% dos resultados serem mera coincidência.

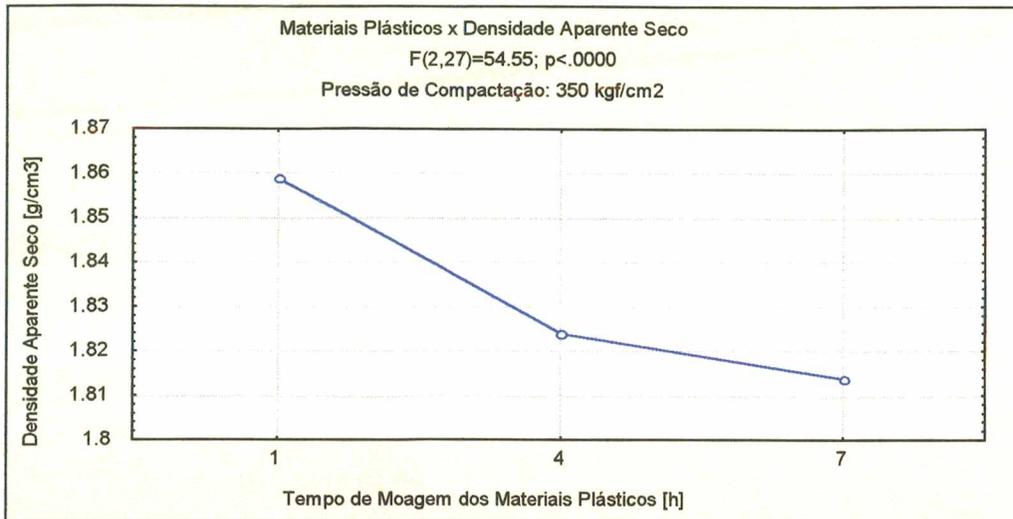


Gráfico 4.6.1.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

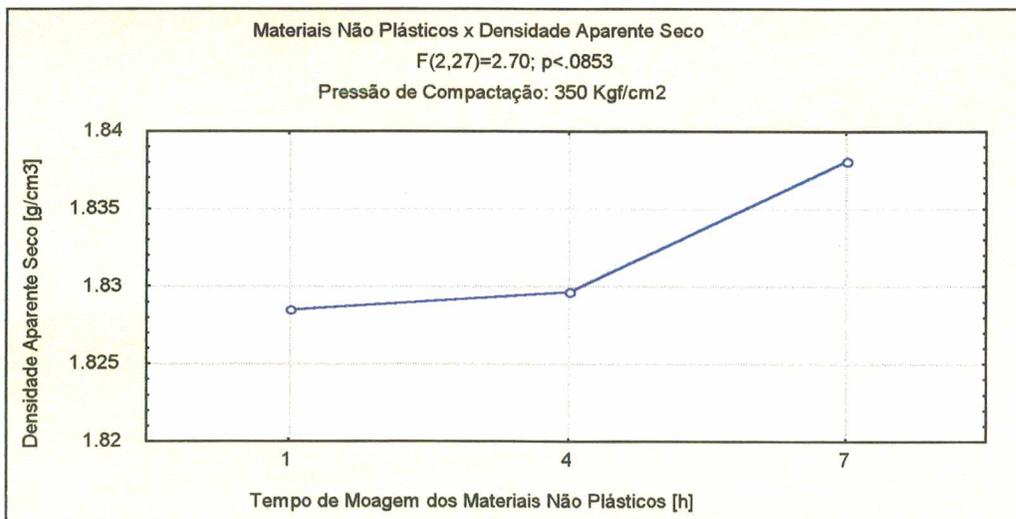


Gráfico 4.6.1.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

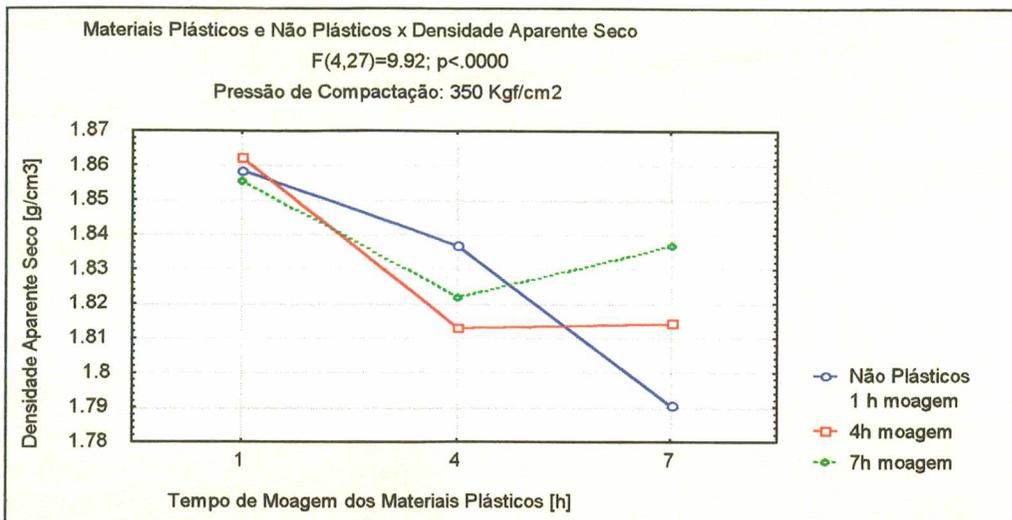


Gráfico 4.6.1.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

É importante salientar que os gráficos com os efeitos isolados apresentam a tendência média calculada através da análise múltipla de variância sobre todos os ensaios. Quando os efeitos combinados são apresentados pode-se verificar o grau de influência de cada efeito comparado conjuntamente. O gráfico 4.6.1.3, mostra por exemplo, que o tempo de moagem dos materiais não-plásticos pouco influencia a densidade aparente a seco quando o tempo de moagem dos materiais plásticos é realizada durante uma hora, entretanto, o tempo de moagem dos materiais não-plásticos passa a determinar a propriedade quando o tempo de moagem dos materiais plásticos é maior.

Os gráficos 4.6.1.4, 4.6.1.5 e 4.6.1.6 são apresentados a seguir com os resultados da análise dos materiais compactados em 450 kgf/cm². Os resultados apresentaram a mesma tendência descrita anteriormente nos ensaios a 350 kgf/cm² com variação na magnitude das densidades obtidas. Estas variações demonstram a alteração de um nível de densificação da ordem de 1,79 a 1,86 g/cm³ nos resultados dos materiais conformados com menor pressão de compactação, para densificações da ordem de 1,87 a 1,93 g/cm³ nos resultados dos materiais conformados com maior pressão de compactação. Da mesma forma ocorrida com os resultados a 350 kgf/cm² os resultados a pressão mais elevada apresentaram um ótimo nível de significância para a determinação do efeito isolado do tempo de moagem de materiais plásticos e para o efeito combinado dos dois tempos de moagem. Para o efeito isolado do tempo de moagem de materiais não-plásticos há uma probabilidade de 12,72% dos resultados serem mera coincidência.

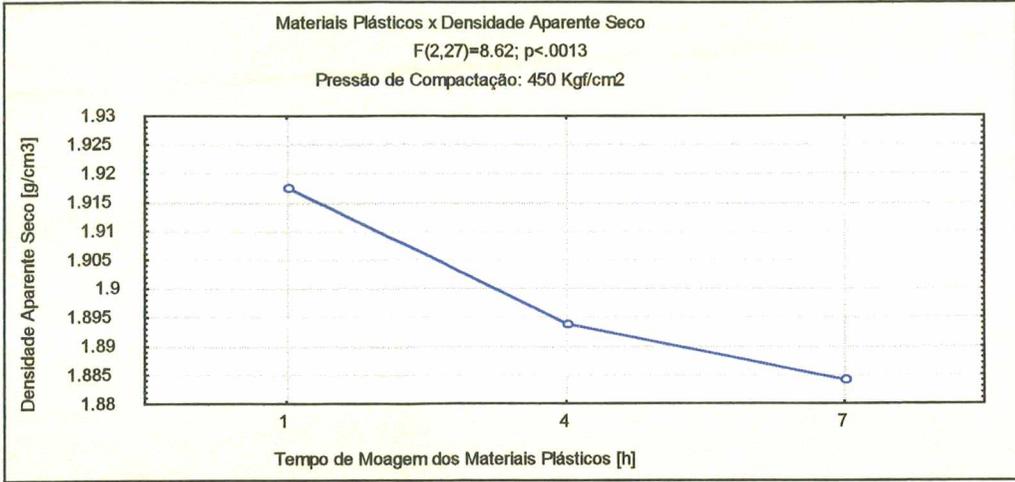


Gráfico 4.6.1.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

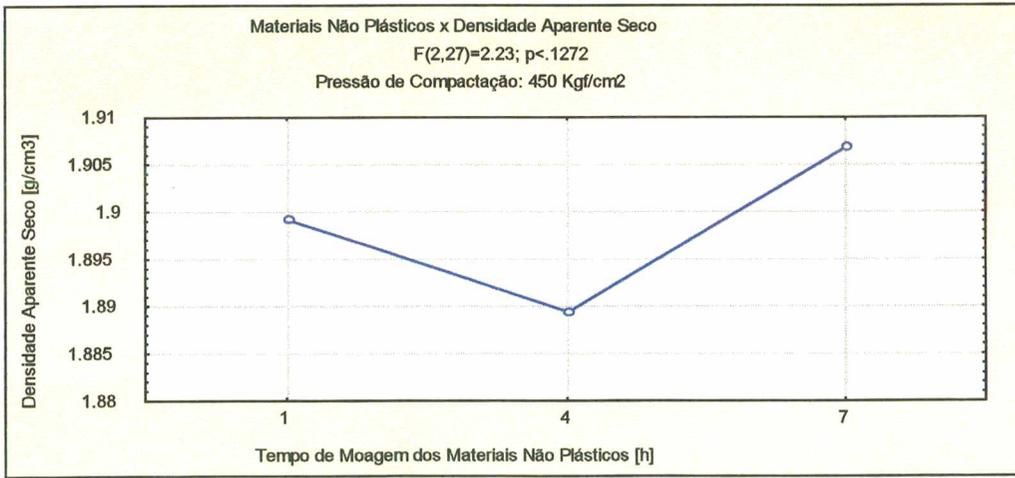


Gráfico 4.6.1.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

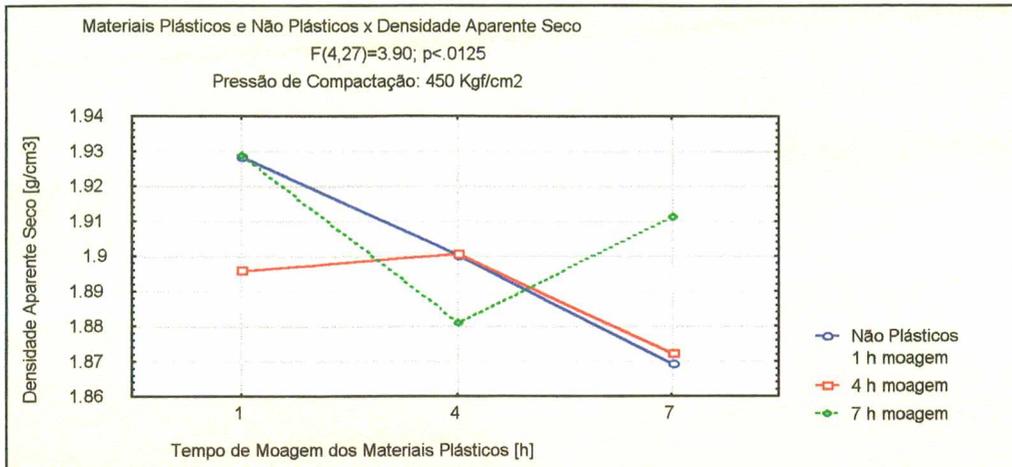


Gráfico 4.6.1.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

O gráfico 4.6.1.6 mostra que os materiais não-plásticos moídos durante 4 horas alteram a tendência de comportamento com o aumento de pressão. As demais composições apresentam comportamento semelhante com a variação de pressão, alterando apenas a magnitude da propriedade.

4.6.2 - Densidade Aparente a Seco - Ensaio Fundentes/Refratários

Os gráficos 4.6.2.1, 4.6.2.2 e 4.6.2.3 mostram que o intervalo de densificação obtido no ensaio dos materiais fundentes e refratários conformados a 350 kgf/cm² é da mesma ordem do ensaio a mesma pressão com plásticos e não-plásticos (1,79 a 1,87 g/cm³). O aumento do tempo de moagem dos materiais fundentes leva a um aumento da densidade aparente, enquanto que o aumento do tempo de moagem dos materiais refratários leva a uma diminuição da densidade aparente a seco do material no período intermediário da moagem, recuperando a densificação no período final da moagem. Avaliando o efeito combinado pode-se verificar que as maiores densidades são obtidas com o tempo de moagem dos materiais refratários em 1 hora combinados aos materiais fundentes com 1, 4 e 7 horas, além da combinação dos materiais refratários com 7 horas de moagem e os materiais fundentes com 4 e 7 horas de moagem. Todos os ensaios obtiveram excelente nível de significância.

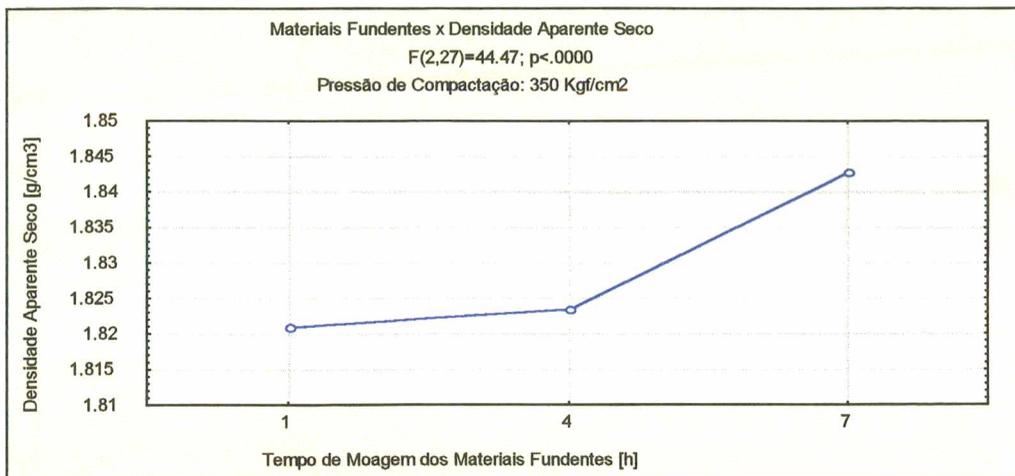


Gráfico 4.6.2.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

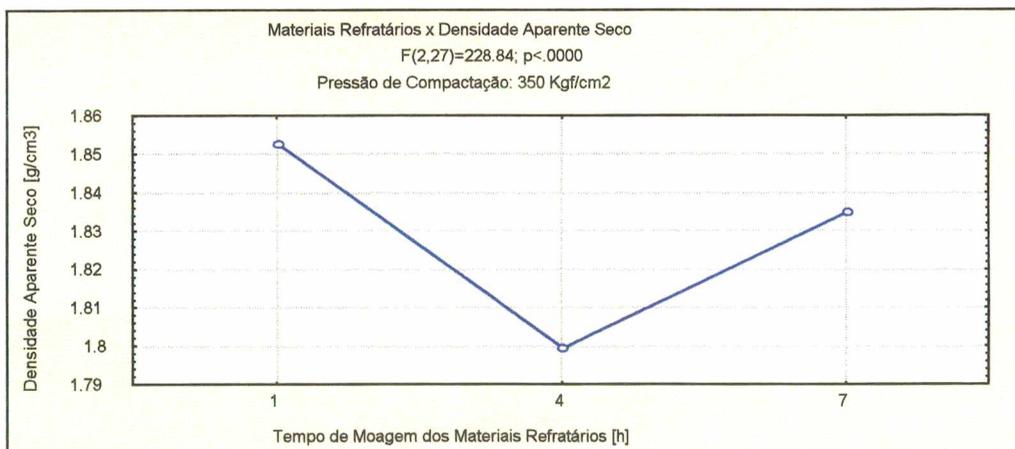


Gráfico 4.6.2.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

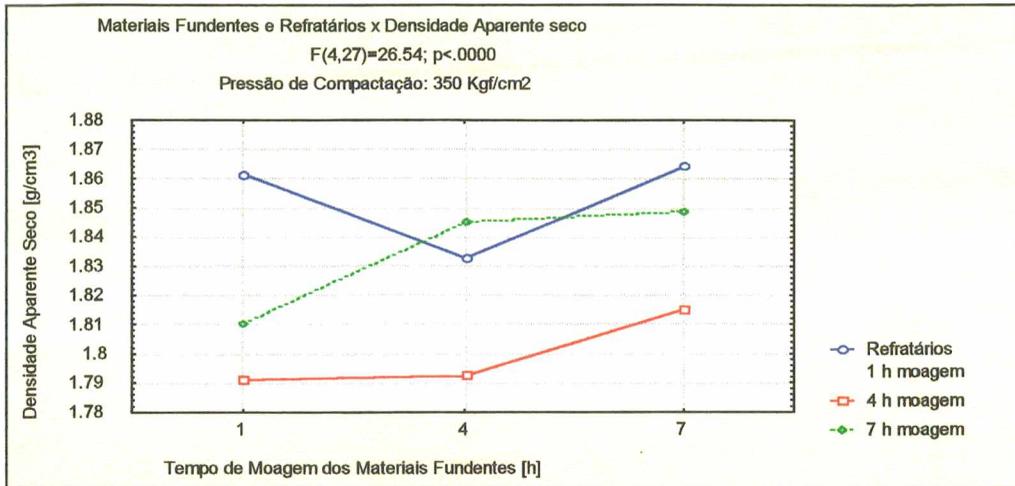


Gráfico 4.6.2.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

Os resultados demonstrados nos gráficos 4.6.2.4, 4.6.2.5 e 4.6.2.6 compreendem as densidades aparente a seco do ensaio 2 a 450 kgf/cm². Como nos resultados do ensaio 1, verificou-se a mesma faixa de densificação e a mesma variação em magnitude dos resultados obtidos nos ensaios a 350 kgf/cm². Os resultados da análise da propriedade também apresentam tendências idênticas às descritas anteriormente no ensaio a menor pressão. Também foi observado excelente nível de significância em todos os resultados.

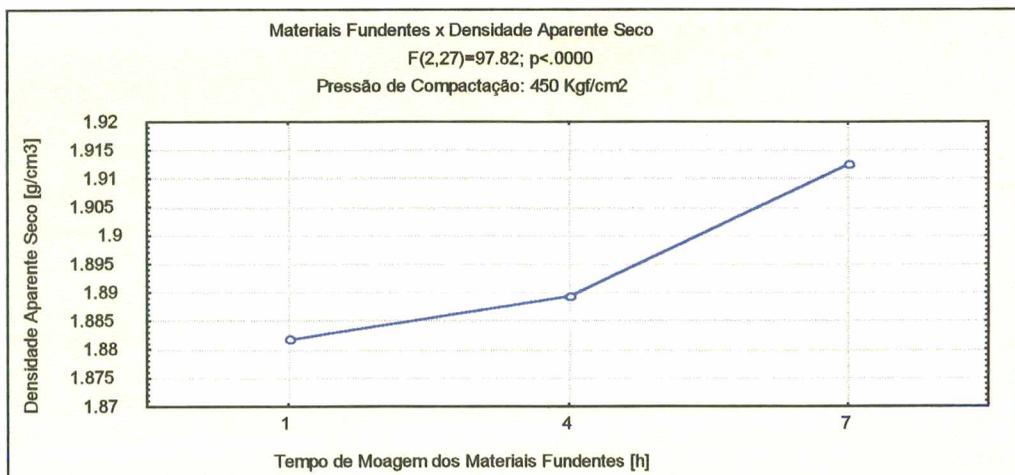


Gráfico 4.6.2.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

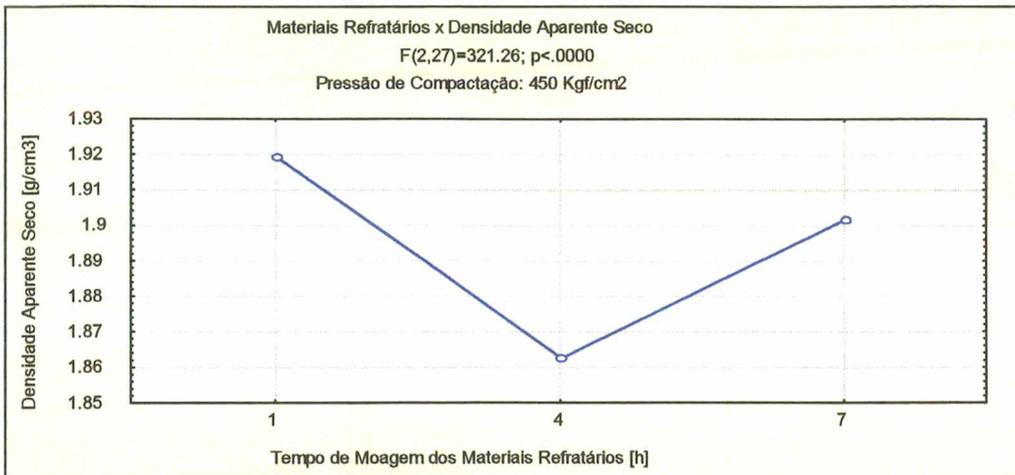


Gráfico 4.6.2.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

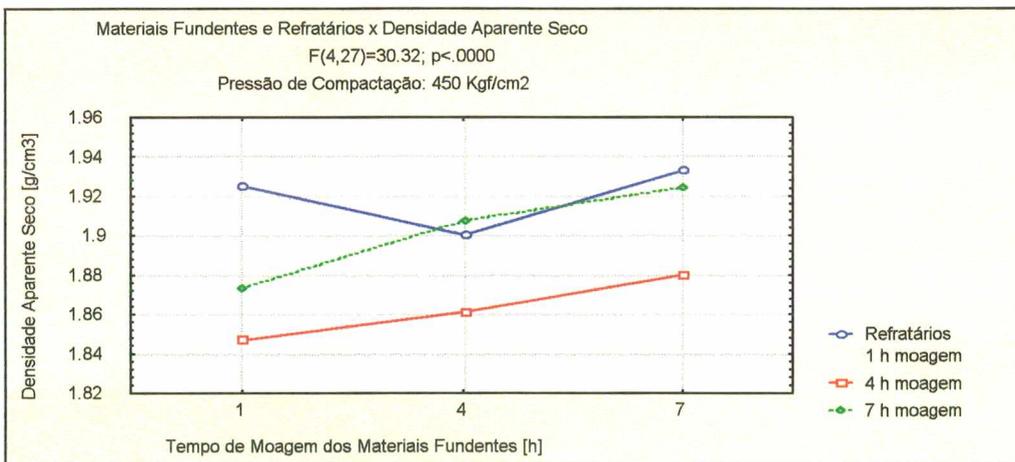


Gráfico 4.6.2.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade densidade aparente - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

Os resultados dos gráficos 4.6.2.3 e 4.6.2.6 mostram uma semelhança de comportamento entre si com variações apenas na magnitude da propriedade. Entretanto, estes diagramas comparados com os respectivos do ensaio com variações no tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos apresentam significativas mudanças de tendência.

4.6.3 - Absorção de Água - Ensaio Plásticos/ Não-plásticos

Os gráficos 4.6.3.1, 4.6.3.2 e 4.6.3.3 mostram a variação e o comportamento da propriedade física absorção de água com a evolução do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos compactados a pressão de 350 kgf/cm². O tempo de moagem dos materiais plásticos leva a um abaixamento na propriedade apenas no

período intermediário da moagem, enquanto que a evolução do tempo de moagem dos materiais não-plásticos leva a um aumento da absorção de água. Avaliando o efeito combinado verifica-se que as menores absorções de água, da ordem de 2 a 2,5 % ocorrem com o tempo de moagem dos materiais não-plásticos durante 1 hora e dos materiais plásticos durante 1 e 4 horas. Quanto ao grau de significância dos resultados verifica-se que é muito alto em todos os ensaios.

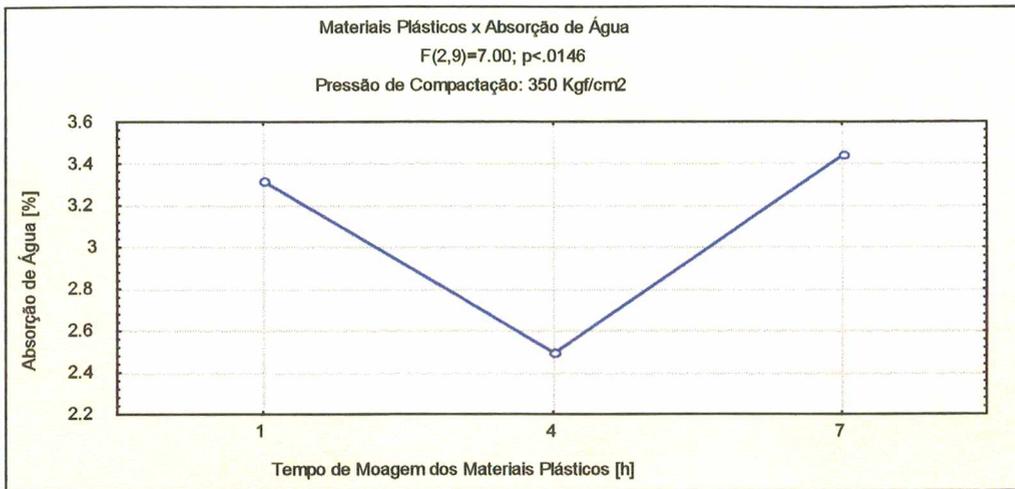


Gráfico 4.6.3.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

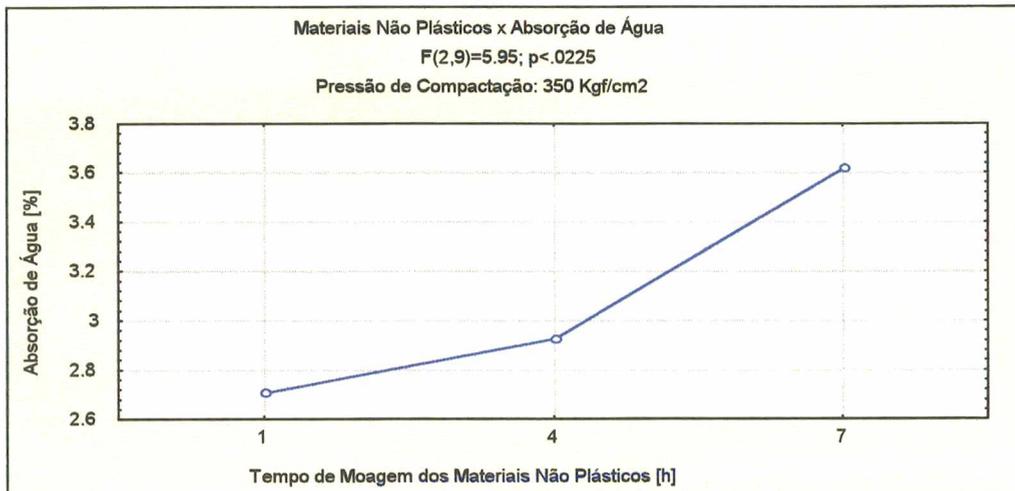


Gráfico 4.6.3.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

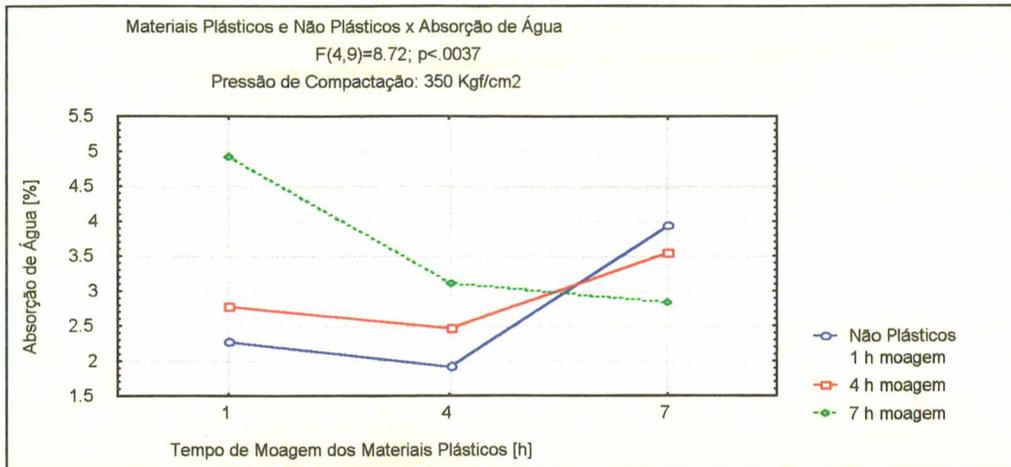


Gráfico 4.6.3.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

Os gráficos 4.6.3.4, 4.6.3.5 e 4.6.3.6 mostram os resultados obtidos com a pressão de compactação de 450 kgf/cm². Pode-se afirmar que a pressão de compactação gerou significativa influência nas propriedades do material. Pode-se observar que enquanto os resultados desta propriedade na pressão de compactação inferior ficaram concentrados na faixa de 3 a 4,5% os resultados com maior pressão apresentaram-se em maior quantidade na faixa de 1 a 2,5% e com apenas 2 resultados em torno de 4,5%. Além da faixa de absorção apresentar variações a influência da evolução do tempo de moagem de cada classe de material também apresentou variações de comportamento. O tempo de moagem dos materiais plásticos determinou uma diminuição da absorção de água, enquanto que o tempo de moagem dos materiais não-plásticos apresentou uma tendência ao decréscimo da propriedade no período intermediário da moagem. Os efeitos combinados mostraram um tendência a concentrar os resultados entre 1,5 e 2,5% na maioria dos resultados, salvo as condições P_17 e P_41. O nível de significância dos resultados é muito alto em todos os ensaios.

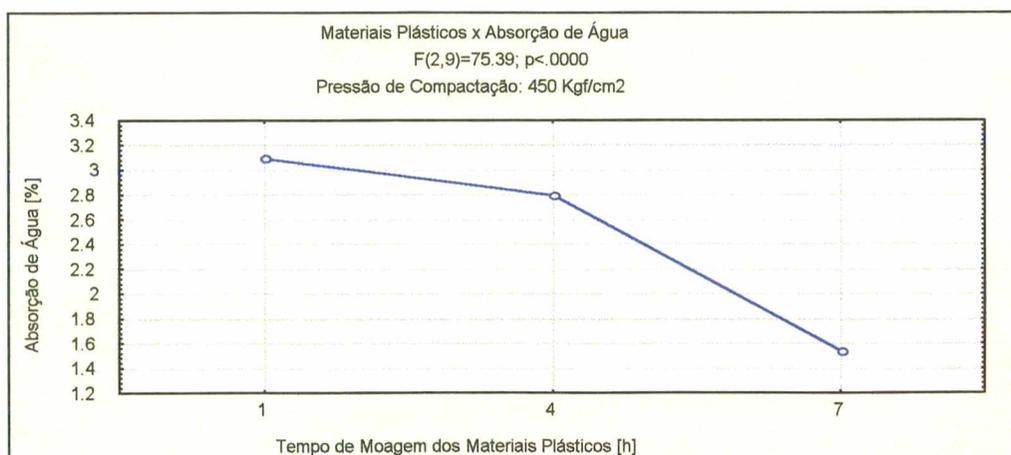


Gráfico 4.6.3.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

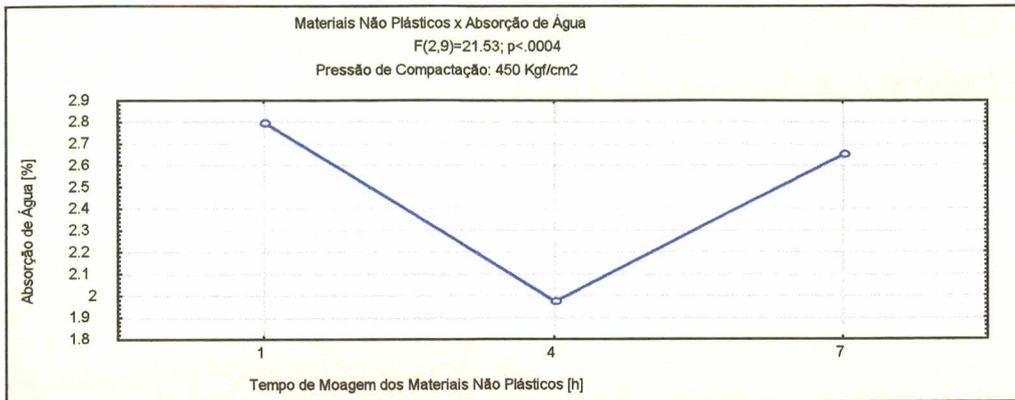


Gráfico 4.6.3.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais não-plásticos na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

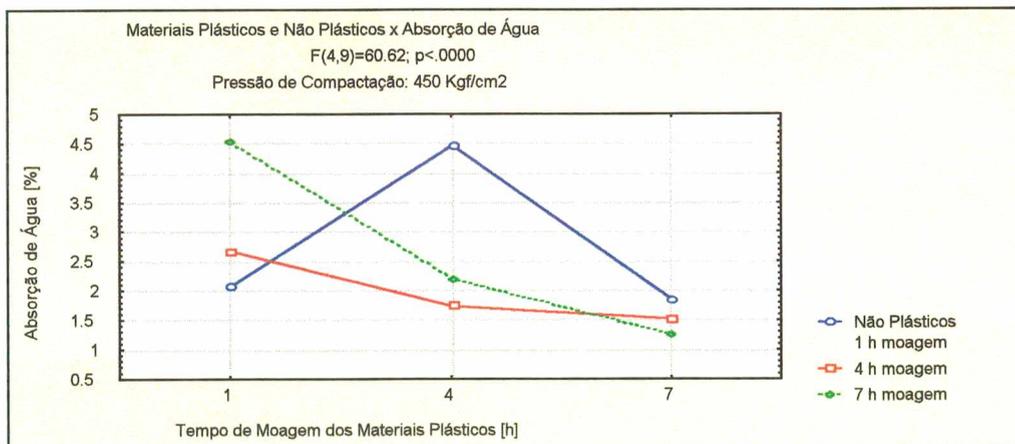


Gráfico 4.6.3.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

É possível observar uma mudança de tendência de comportamento nas composições com materiais não-plásticos moídos durante uma hora face ao aumento de pressão.

4.6.4 - Absorção de Água - Ensaio Fundentes / Refratários

Os gráficos 4.6.4.1, 4.6.4.2 e 4.6.4.3 a seguir mostram a variação e o comportamento da propriedade física absorção de água com a evolução do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários compactados a pressão de 450 kgf/cm². O tempo de moagem dos materiais fundentes leva a um abaixamento na propriedade, enquanto que a evolução do tempo de moagem dos materiais refratários leva a um aumento da

absorção de água no período intermediário de moagem. Avaliando o efeito combinado verifica-se que as menores absorções de água, da ordem de 1,5 a 2,5 % portanto, menores do que o ocorrido com a absorção de água em mesma pressão de compactação no ensaio para materiais plásticos e não-plásticos. Esta faixa de absorção ocorre com o tempo de moagem dos materiais fundentes durante 4 e 7 horas e dos materiais refratários durante 1 e 7 horas. Vale salientar que em todas as composições com materiais refratários moídos durante 4 horas a absorção de água esteve compreendida entre 4 e 5%. Quanto ao grau de significância dos resultados, verifica-se que é muito alto em todos os ensaios.

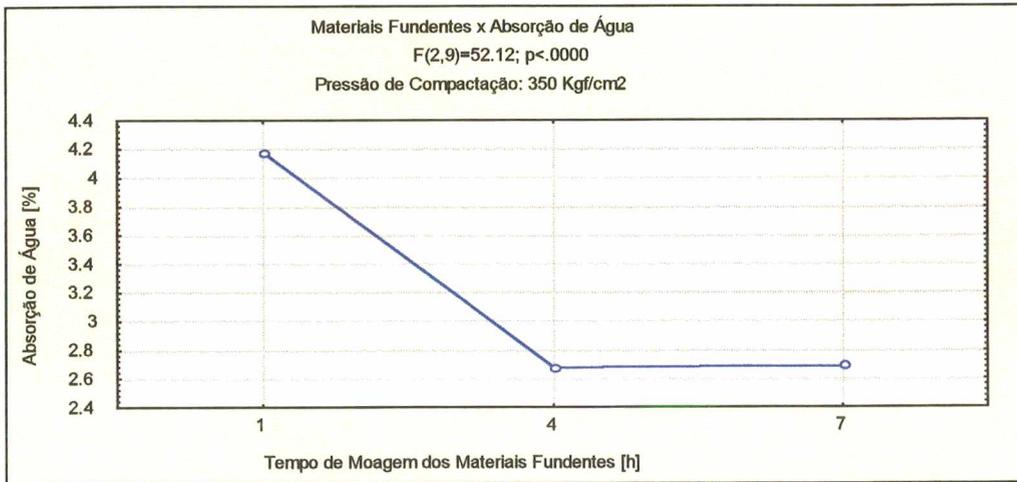


Gráfico 4.6.4.1 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

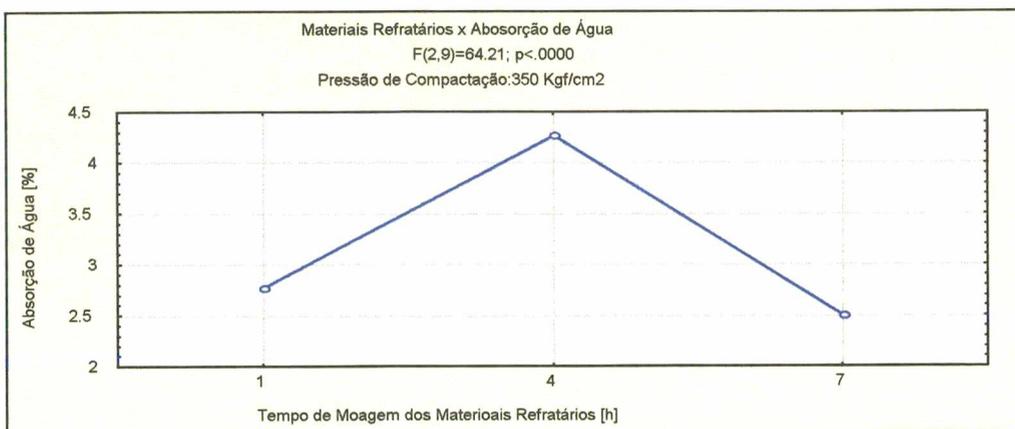


Gráfico 4.6.4.2 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

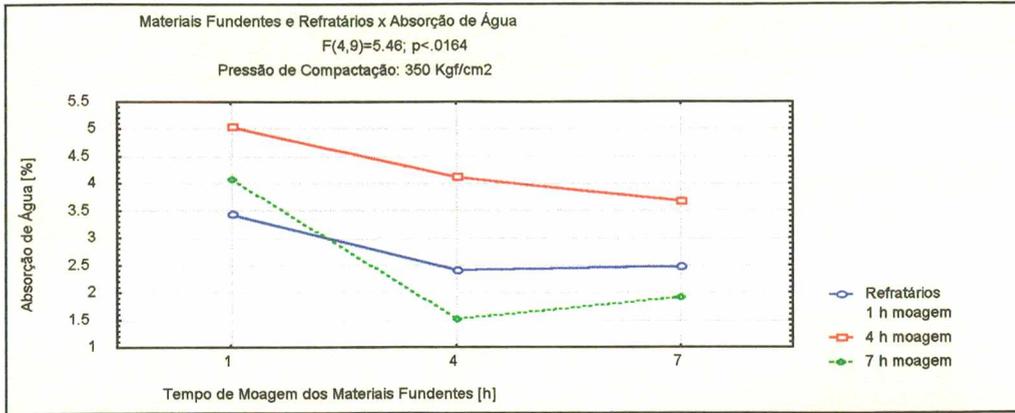


Gráfico 4.6.4.3 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 350 kgf/cm²

Os gráficos 4.6.4.4, 4.6.4.5 e 4.6.4.6 apresentam a variação e o comportamento da propriedade física absorção de água com a evolução do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários compactados a pressão de 450 kgf/cm². A evolução da propriedade física com o tempo de moagem das duas classes de materiais apresenta tendências idênticas e em faixas de magnitude similares em função da pressão de compactação, fato este que demonstra um efeito da pressão de compactação muito menor na propriedade do que o anteriormente apresentado no ensaio entre plásticos e não-plásticos. Quanto ao grau de significância dos resultados verifica-se que é muito alto em todos os ensaios.

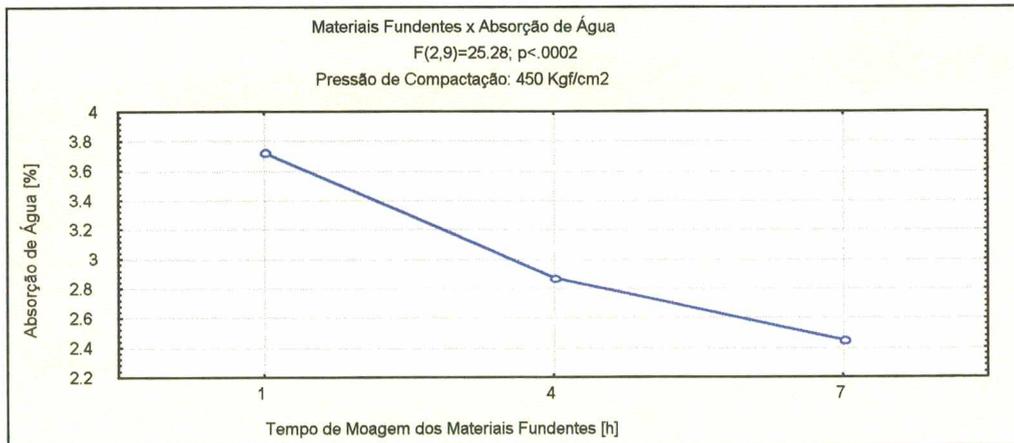


Gráfico 4.6.4.4 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais fundentes na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

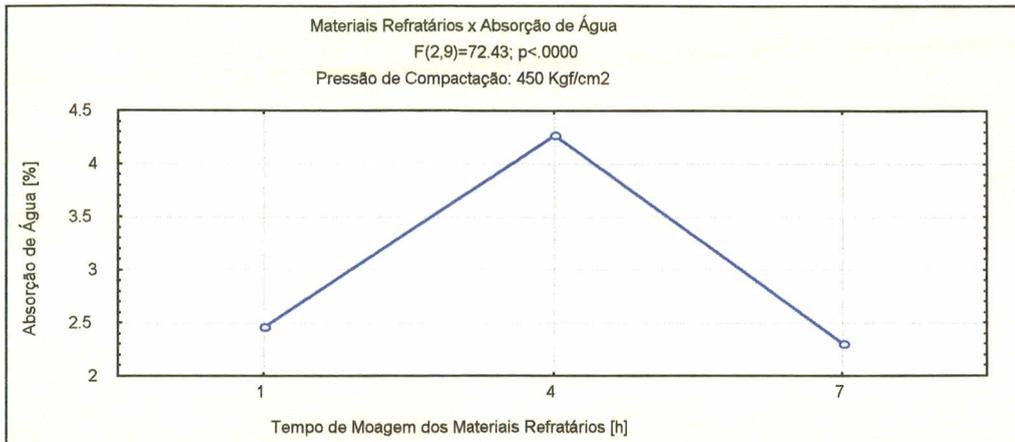


Gráfico 4.6.4.5 - Influência do fator tempo de moagem dos materiais refratários na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

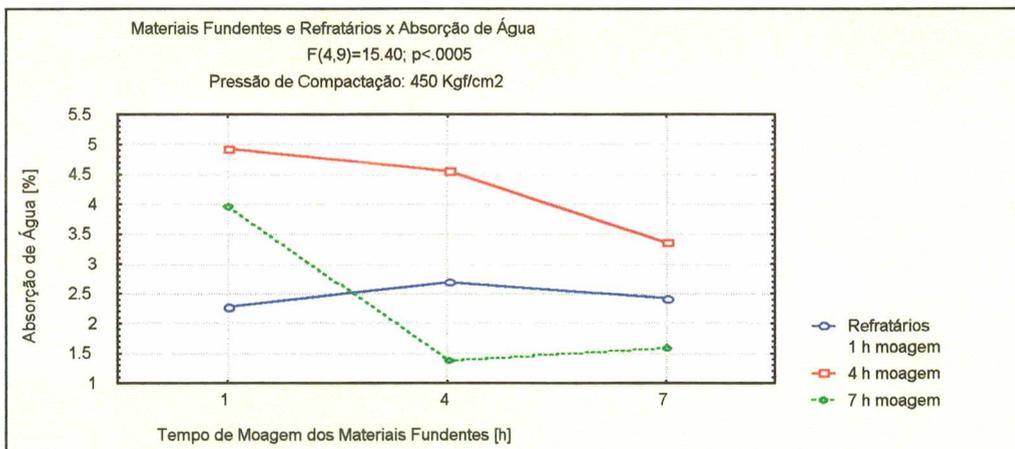


Gráfico 4.6.4.6 - Influência dos fatores tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários combinados na propriedade absorção de água - pressão de compactação = 450 kgf/cm²

Pode-se observar uma alteração de tendências apresentada pelos gráficos de efeitos combinados entre os ensaios das classes plásticos e não-plásticos face aos fundentes e refratários. No caso do ensaio das classes fundentes e refratários, o efeito de pressão pouco influenciou na tendência de evolução da propriedade.

4.7 - Análise Microscópica

Alguns resultados obtidos nos ensaios com materiais plásticos/não-plásticos e fundentes/refratários são analisados por microscopia de varredura eletrônica. Os casos selecionados para a análise constituem-se de resultados extremos dentro de uma classe de ensaios em compactação a pressão de 350 kgf/cm^2 .

4.7.1 - Ensaio Plásticos / Não-plásticos

As figuras 4.7.1.1 e 4.7.1.2 mostram respectivamente, a superfície e a região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos. Estas amostras apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição medido (real) igual a $-0,2749$, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a $-0,3145$, densidade aparente a seco igual a $1,858 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente queimado igual a $2,229 \text{ g/cm}^3$, retração linear igual a $7,491\%$ e absorção de água igual a $2,265\%$.



Figura 4.7.1.1 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

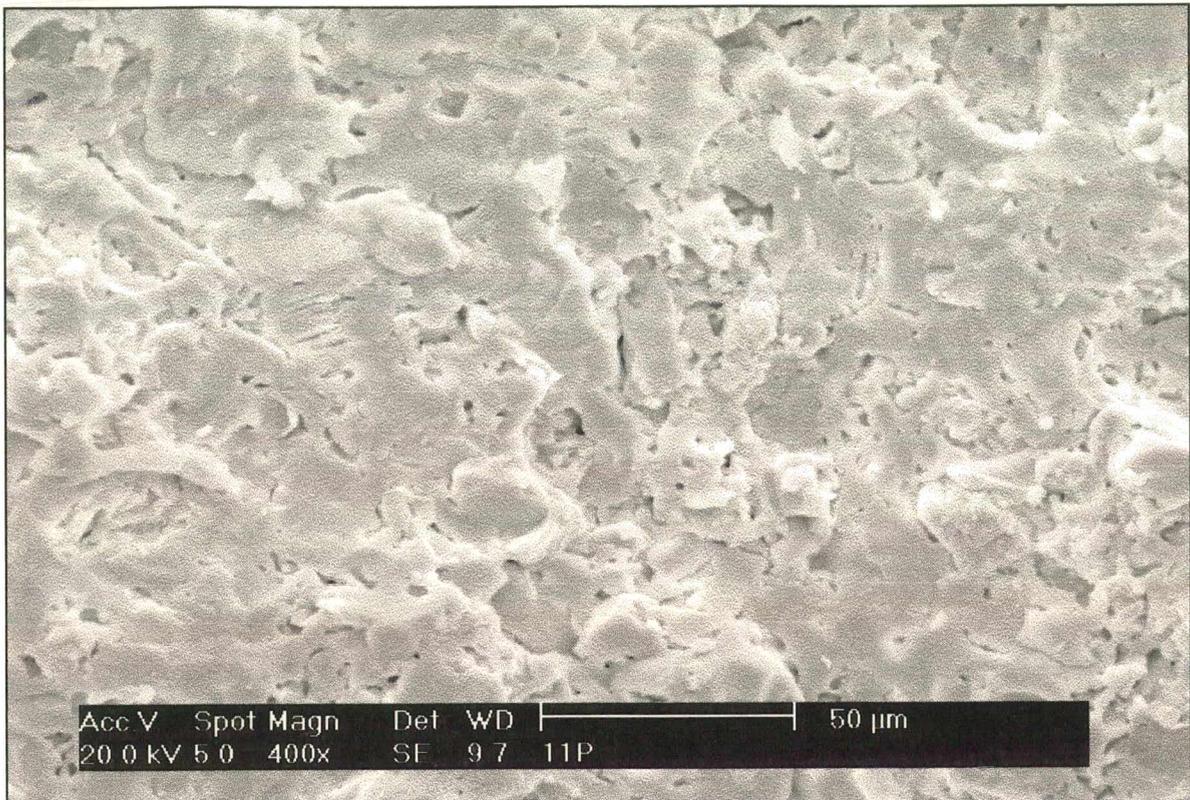


Figura 4.7.1.2 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Pode-se comparar estas amostras com as apresentadas nas figuras 4.7.1.3 e 4.7.1.4 que ilustram a superfície e região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos. Estas amostras apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição igual a -0,3285, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a -0,3447, densidade aparente a seco igual a $1,856 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente queimado igual a $2,111 \text{ g/cm}^3$, retração linear igual a 6,151% e absorção de água igual a 4,913%.

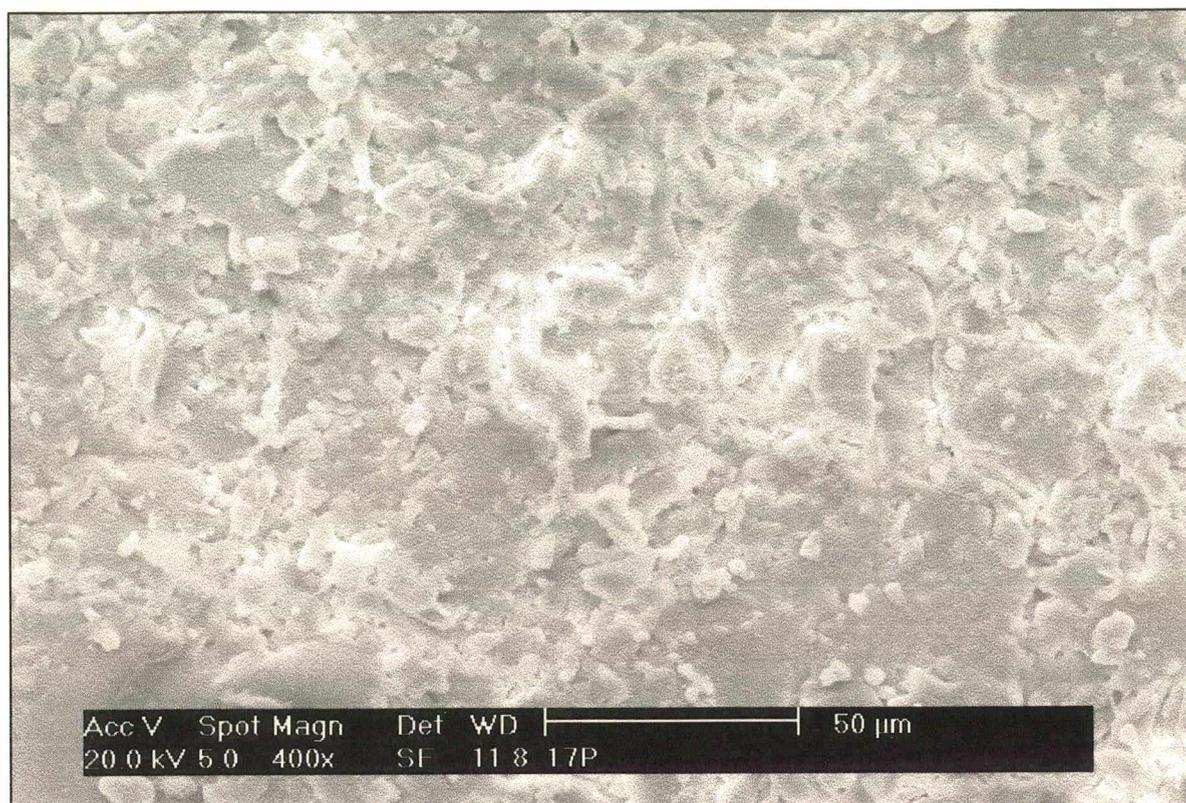


Figura 4.7.1.3 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

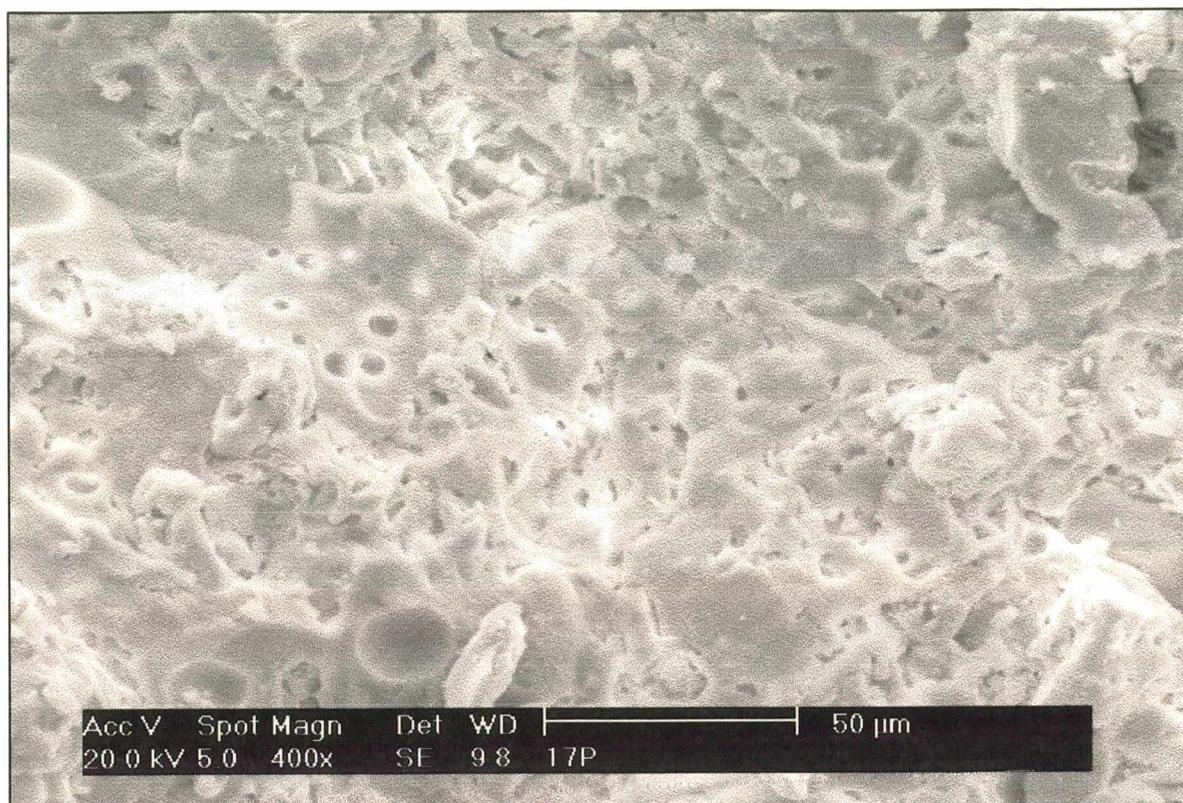


Figura 4.7.1.4 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As figuras 4.7.1.5 e 4.7.1.6, a seguir, mostram respectivamente a superfície e a região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos. Estas amostras apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição medido (real) igual a -0,2589, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a -0,4110, densidade aparente a seco igual a $1,790 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente queimado igual a $2,213 \text{ g/cm}^3$, retração linear igual a 8,407% e absorção de água igual a 3,945%.

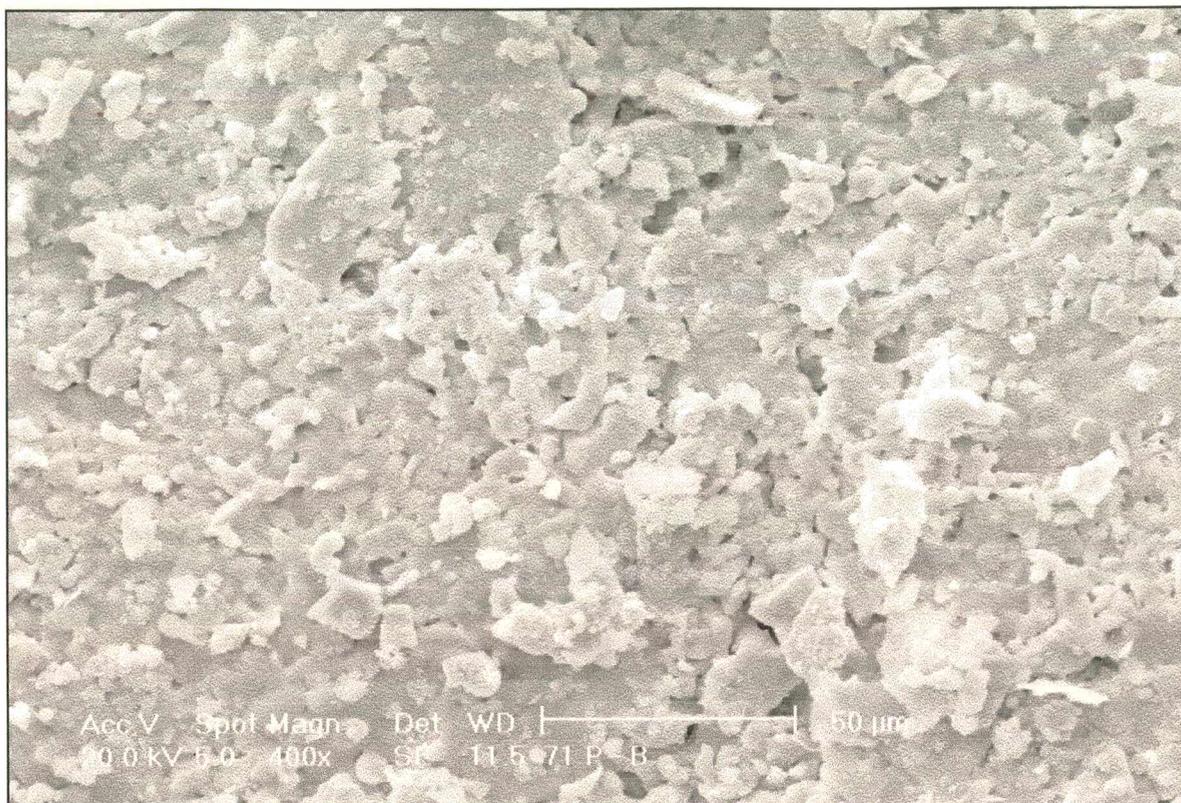


Figura 4.7.1.5 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)



Figura 4.7.1.6 - Região de fratura da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Pode-se comparar estas amostras com as apresentadas nas figuras 4.7.1.7 e 4.7.1.8 que ilustram a superfície e região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos. Estas amostras apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição igual a -0,3796, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a -0,4306, densidade aparente a seco igual a $1,837 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente queimado igual a $2,235 \text{ g/cm}^3$, retração linear igual a 8,120% e absorção de água igual a 2,827%.



Figura 4.7.1.7 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

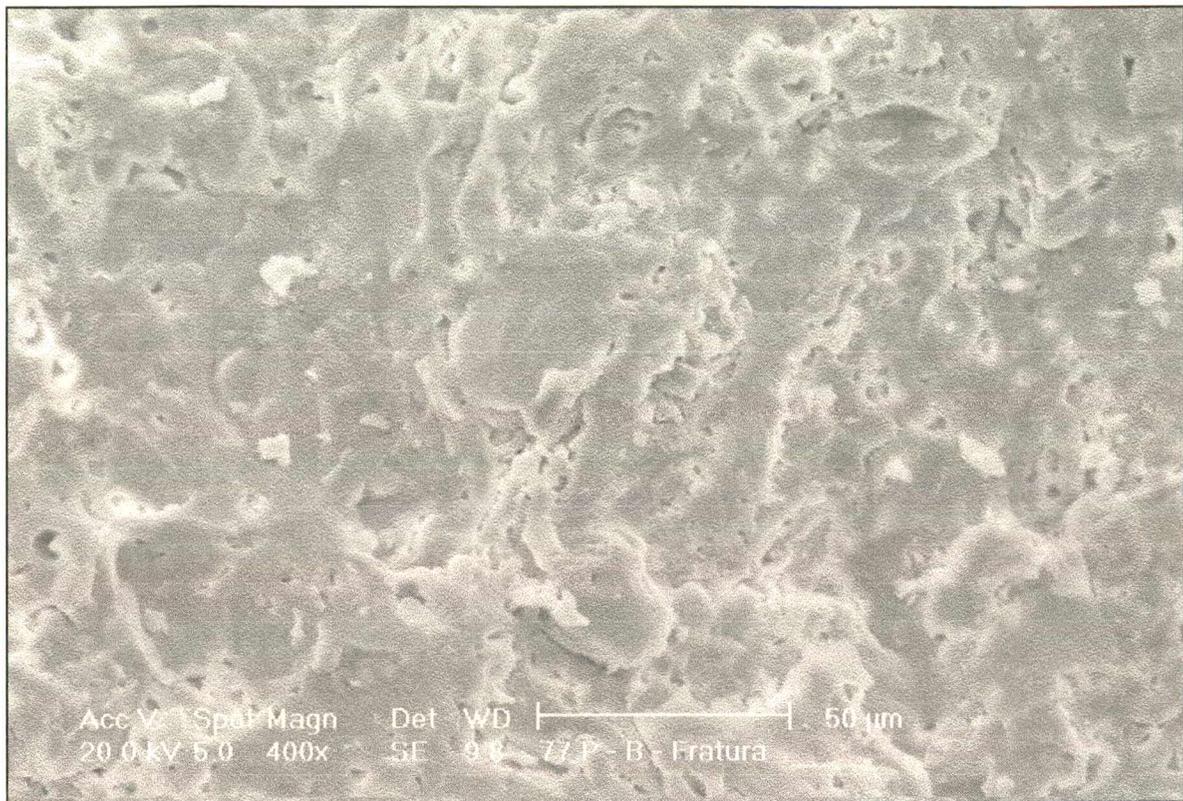


Figura 4.7.1.8 - Região de fratura da amostra com 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 7 horas de moagem dos materiais não-plásticos (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Os resultados das microfotografias de varredura eletrônica permitem um melhor entendimento dos resultados obtidos na determinação das propriedades físicas deste ensaio. Pode-se confrontar os resultados apresentados nas tabelas 4.6.1.3 e 4.6.3.3 onde encontram-se os resultados dos ensaios de densidade aparente a seco e absorção de água a 350 kgf/cm^2 . O diagrama de densidades mostra uma convergência das densidades para um mesmo ponto nos ensaios com tempos de moagem dos materiais plásticos em 1 hora, dispersando a tendência com o aumento do tempo de moagem destes mesmos materiais. De fato pode-se verificar as imagens nos ensaios P11 e P17 muito semelhantes em sua superfície e com diferenças no estado de porosidade na região de fratura, sendo que no ensaio com maior absorção de água e menor densidade aparente é visível a ocorrência de um maior número de poros arredondados, provavelmente devidos a maior reatividade do material não-plástico. As microfotografias dos ensaios com 7 horas de moagem dos materiais plásticos apresentam aspectos microestruturais diferentes dos ensaios com 1 hora de moagem dos materiais plásticos, porém guardam alguma semelhança entre si. Observa-se uma diferença acentuada de densidade aparente a seco e proporcional diferença de absorção de água. O aumento de moagem dos materiais não-plásticos nesta combinação permitiu uma microestrutura na região de fratura mais homogênea e com menor porosidade, determinando a densidade e a absorção de forma coerente.

4.7.2 - Ensaio Fundentes / Refratários

As figuras 4.7.2.1 e 4.7.2.2 mostram respectivamente a superfície e a região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 1 hora de moagem dos materiais refratários. Estas amostras, compactadas a 350 kgf/cm^2 , apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição medido (real) igual a $-0,3499$, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a $-0,3145$, densidade aparente a seco igual a $1,861 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente queimado igual a $2,213 \text{ g/cm}^3$, retração linear igual a $7,143\%$ e absorção de água igual a $3,427\%$.

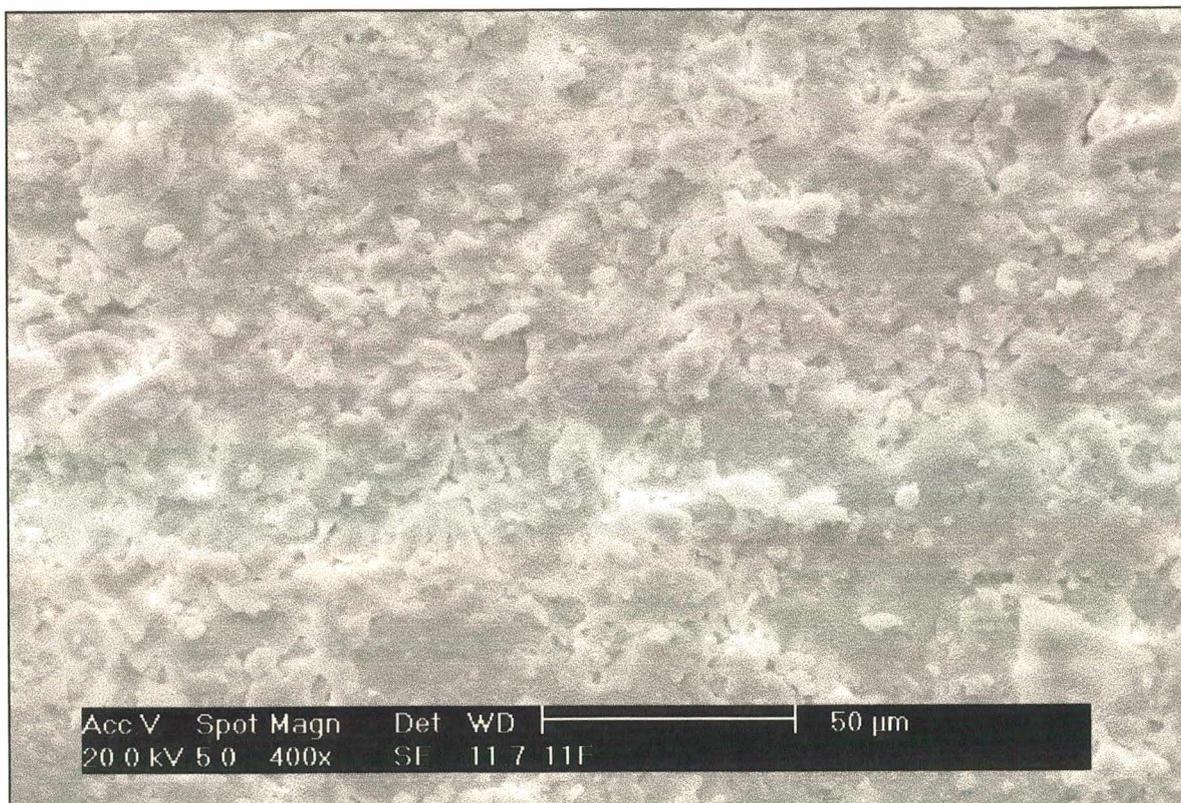


Figura 4.7.2.1 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 1 hora de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

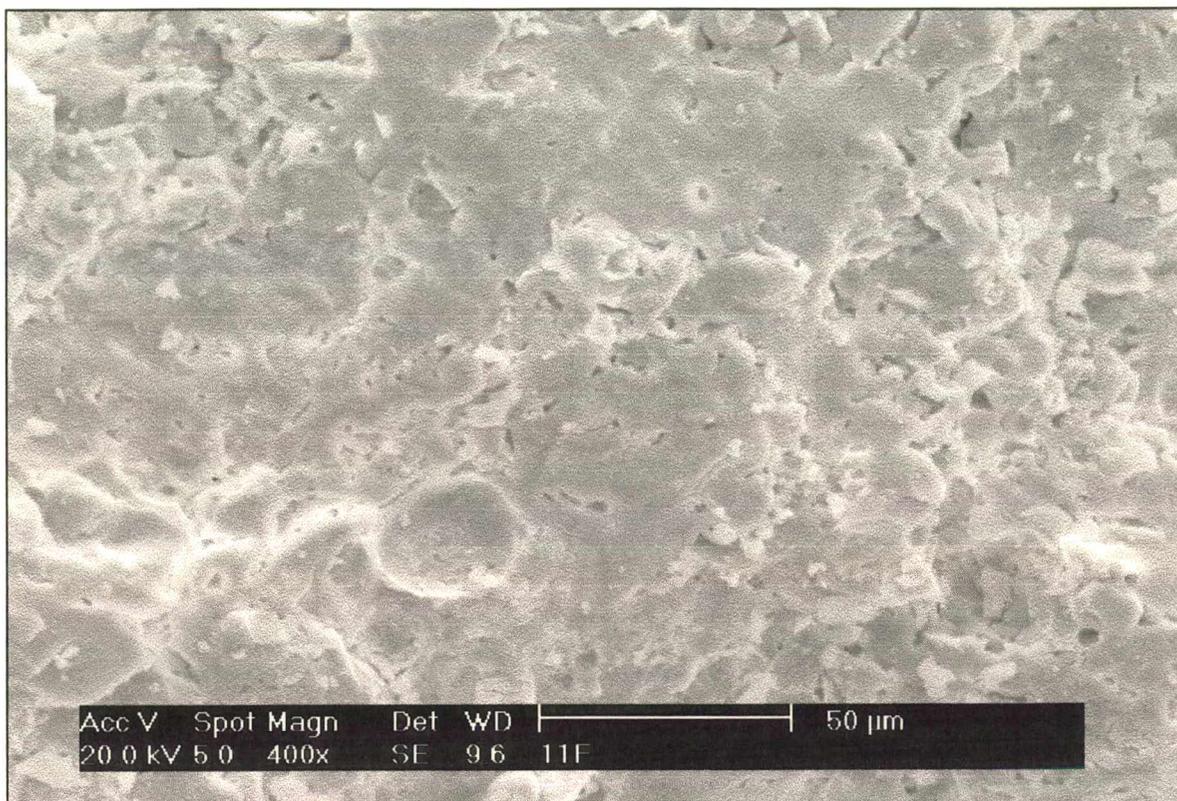


Figura 4.7.2.2 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 1 hora de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Pode-se comparar estas amostras com as apresentadas nas figuras 4.7.2.3 e 4.7.2.4 que ilustram a superfície e região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários. Estas amostras, compactadas a 350 kgf/cm² apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição igual a -0,2762, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a -0,3592, densidade aparente a seco igual a 1,791 g/cm³, densidade aparente queimado igual a 2,123 g/cm³, retração linear igual a 6,883% e absorção de água igual a 5,026%.

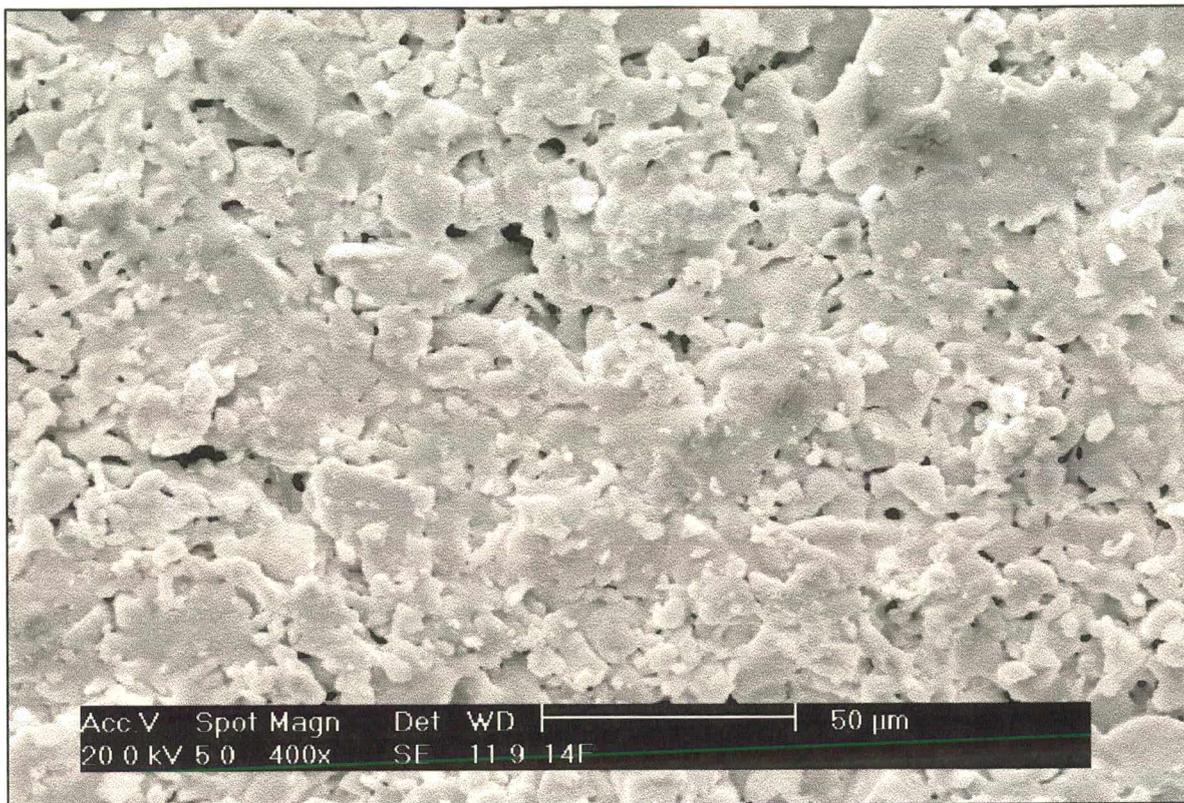


Figura 4.7.2.3 - Região de superfície da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

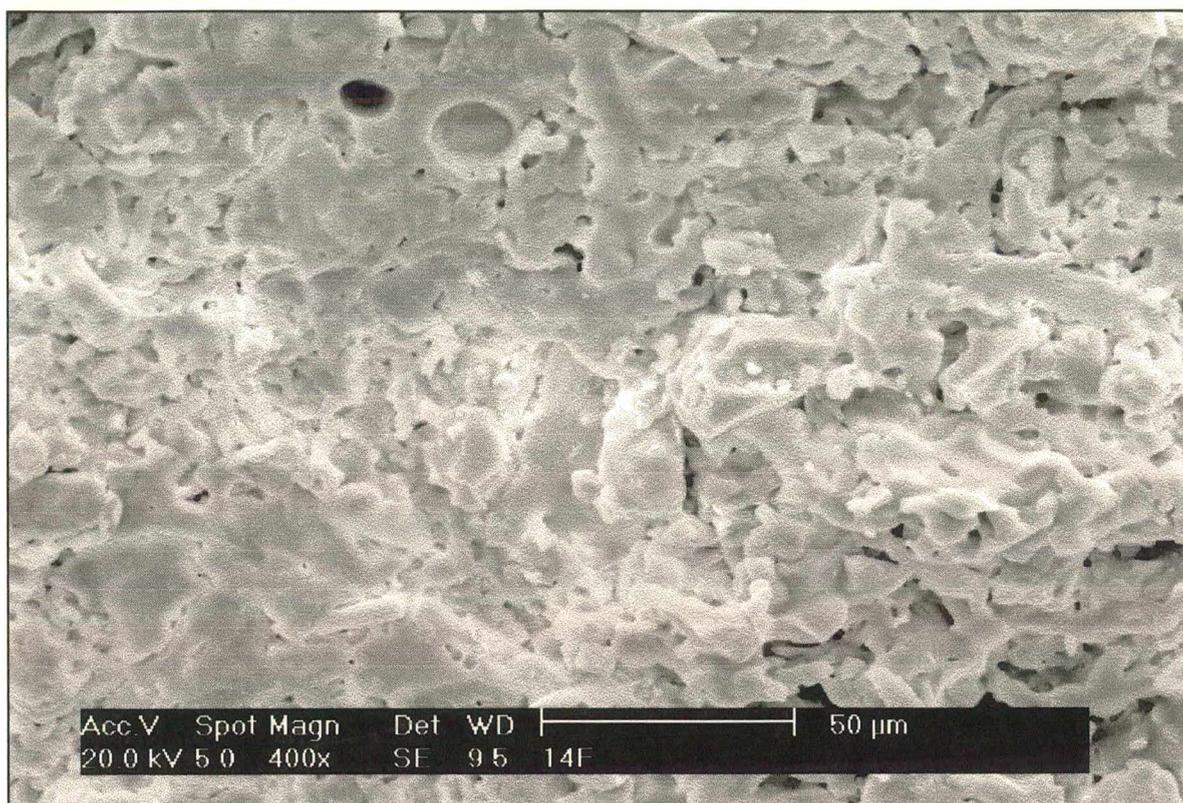


Figura 4.7.2.4 - Região de fratura da amostra com 1 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm^2) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As figuras 4.7.2.5 e 4.7.2.6 mostram respectivamente a superfície e a região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 7 horas de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários. Estas amostras, compactadas a 350 kgf/cm^2 , apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição medido (real) igual a -0,2746, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a -0,4398, densidade aparente a seco igual a $1,815 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente queimado igual a $2,205 \text{ g/cm}^3$, retração linear igual a 7,833% e absorção de água igual a 3,675%.

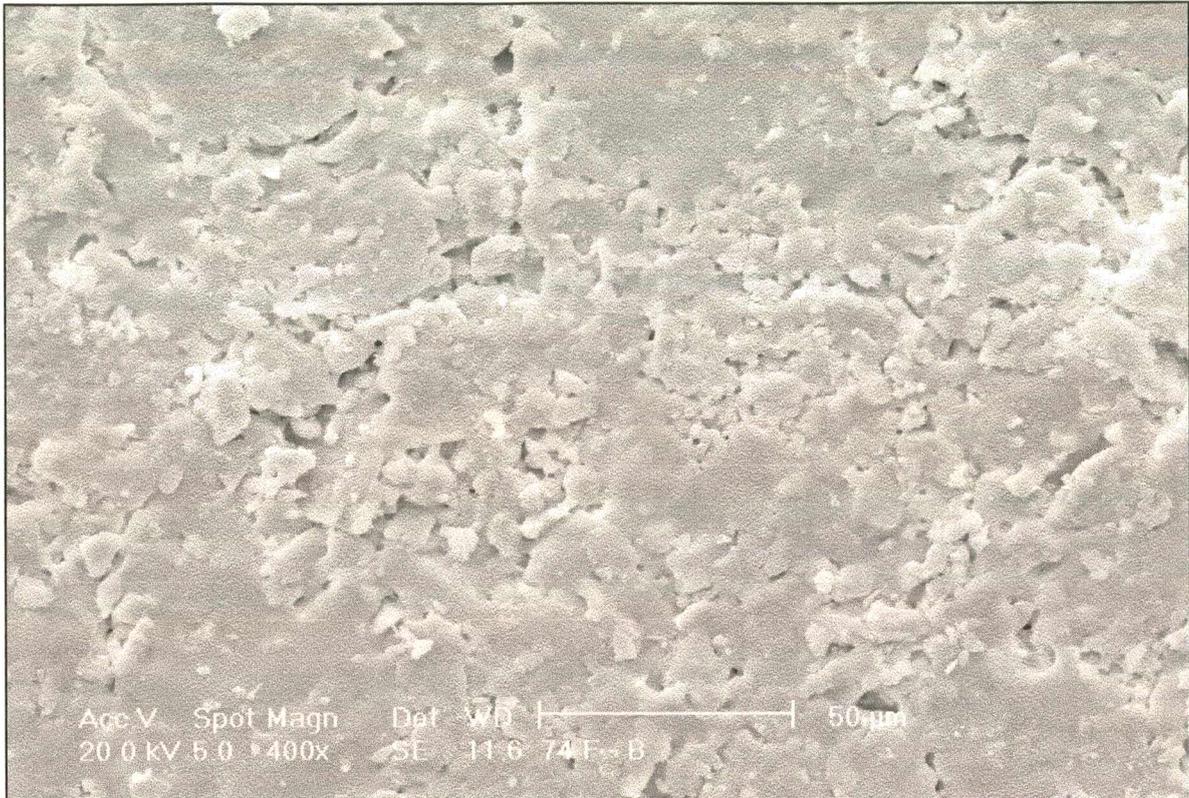


Figura 4.7.2.5 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

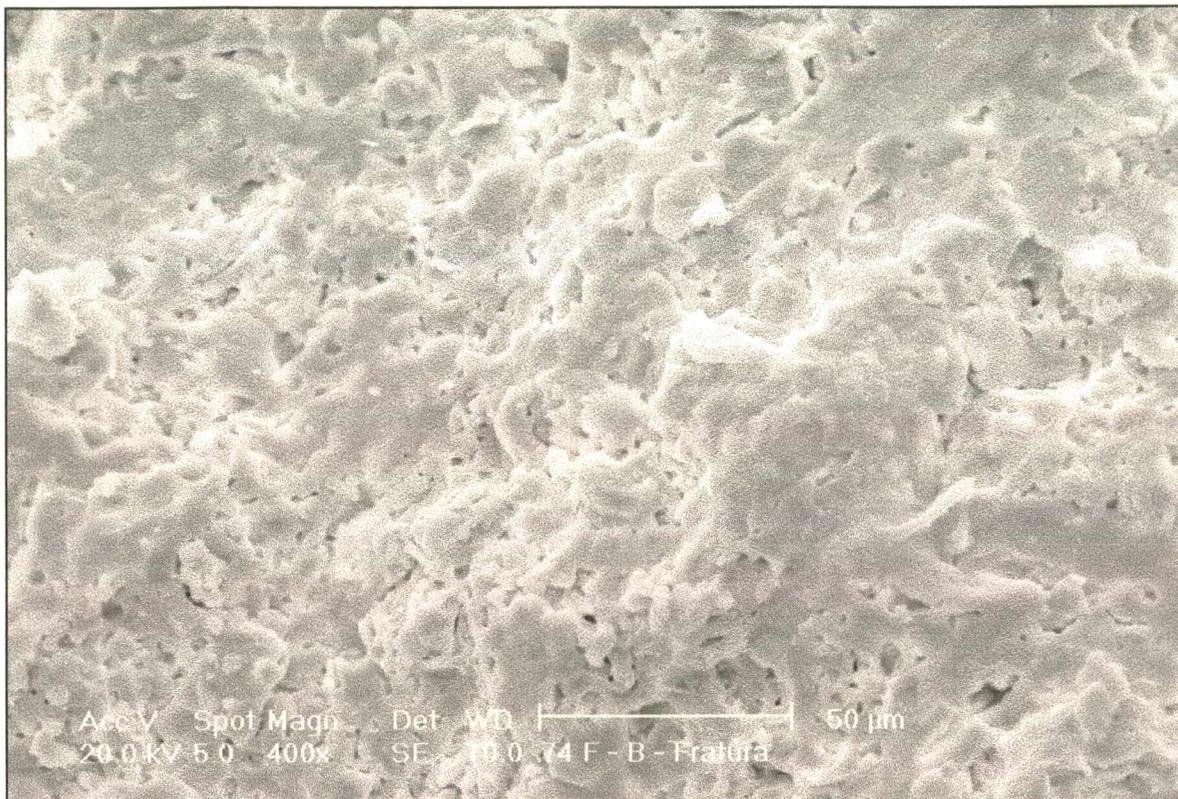


Figura 4.7.2.6 - Região de fratura da amostra com 7 hora de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Pode-se comparar estas amostras com as apresentadas nas figuras 4.7.2.7 e 4.7.2.8 que ilustram a superfície e região de fratura das amostras relativas ao ensaio com 7 hora de moagem dos materiais fundentes e 7 horas de moagem dos materiais refratários. Estas amostras, compactadas a 350 kgf/cm² apresentam as seguintes propriedades: módulo de distribuição igual a -0,2977, módulo de distribuição calculado (teórico) igual a -0,4306, densidade aparente a seco igual a 1,849 g/cm³, densidade aparente queimado igual a 2,276 g/cm³, retração linear igual a 8,276% e absorção de água igual a 1,913%.

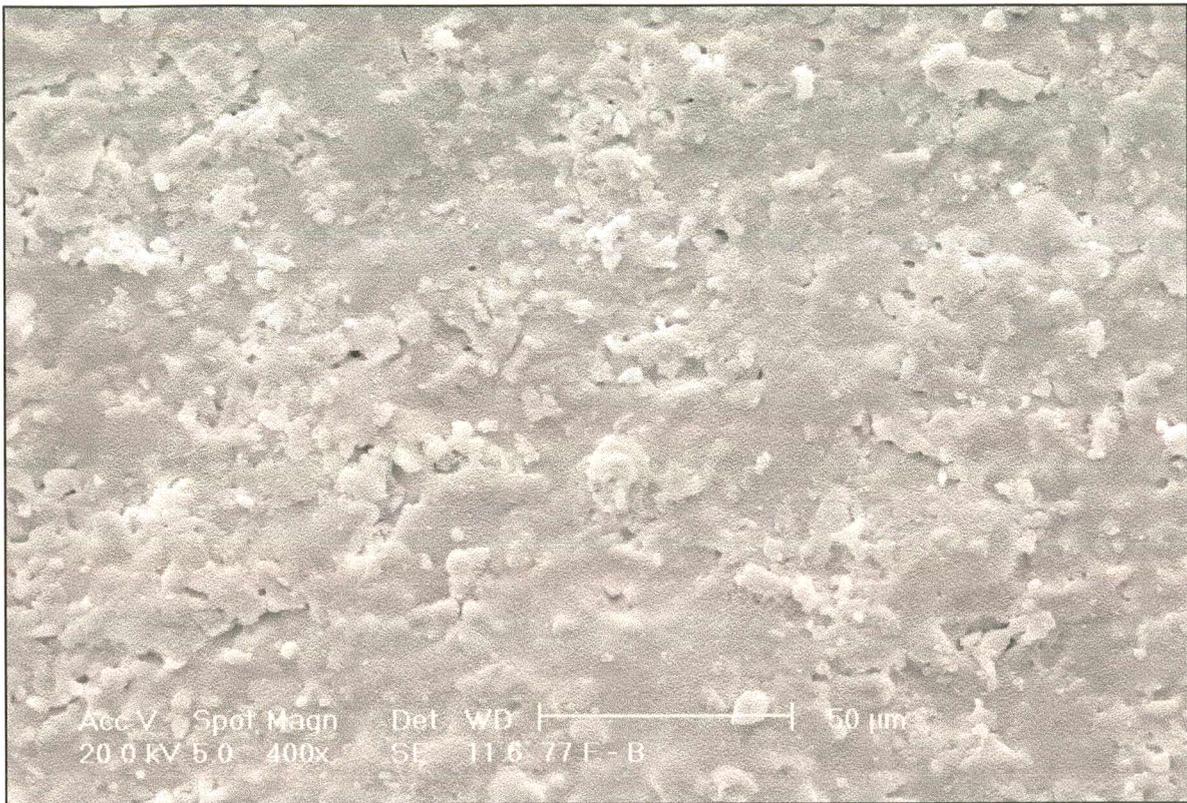


Figura 4.7.2.7 - Região de superfície da amostra com 7 horas de moagem dos materiais fundentes e 7 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

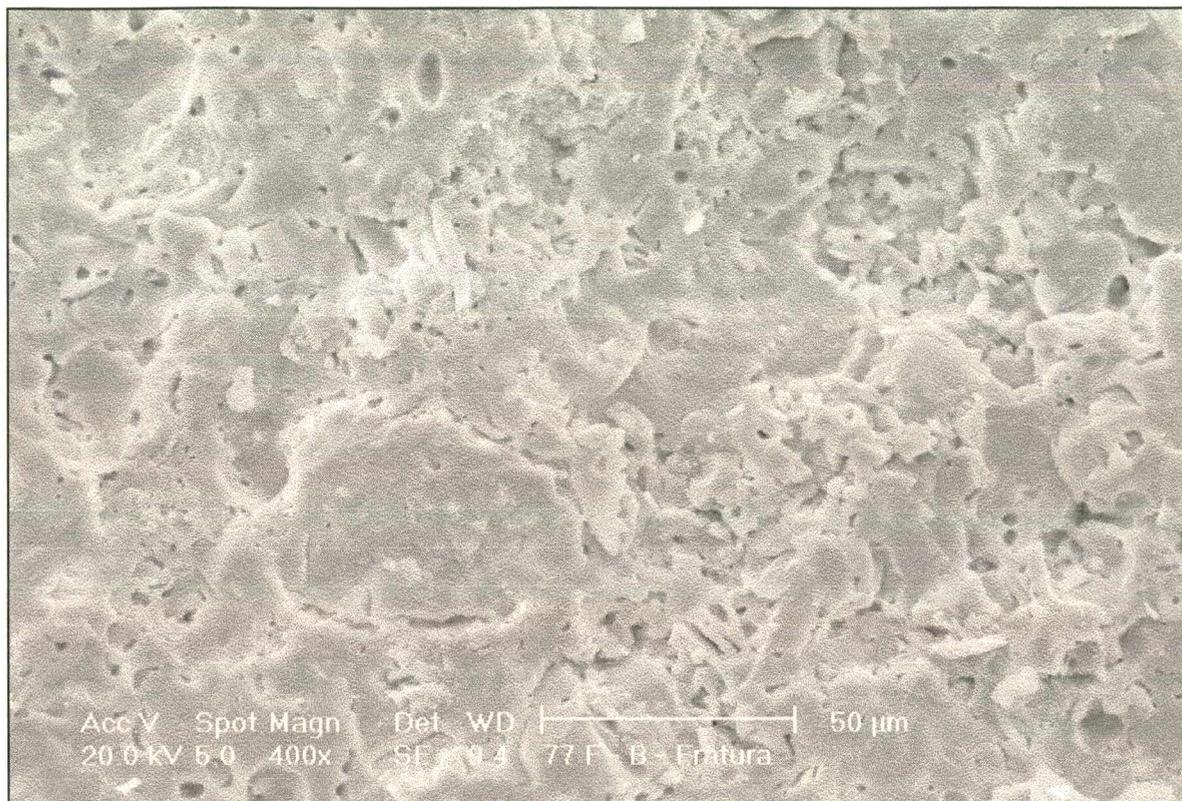


Figura 4.7.2.8 - Região de fratura da amostra com 7 hora de moagem dos materiais fundentes e 7 horas de moagem dos materiais refratários (pressão - 350 kgf/cm²) - aumento de 400x em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Os resultados obtidos nos ensaios de densidade aparente a seco e absorção de água obtidos nos diagramas apresentados nos gráficos 4.6.2.3 e 4.6.4.3, são comprovados nas respectivas microfotografias apresentadas na última seqüência. As microestruturas menos homogêneas e com maior grau de porosidade apresentam como características menor densidade aparente a seco e maior absorção de água nos ensaios realizados.

Salvo o resultado apresentado no ensaio P11, todos os outros ensaios guardaram uma coerência entre os valores do módulo de distribuição sendo que os valores que giram em torno de -0,34 apresentam melhores resultados e os valores que oscilam ao redor de -0,26 apresentaram os piores resultados.

4.8 - Testes em Escala Industrial

Apresenta-se os resultados de caracterização das distribuição de tamanho de partículas das suspensões obtidas durante a moagem em classes separadas de matérias primas em escala industrial. Posteriormente apresenta-se o resultado da análise física do produto obtido após processamento industrial segundo parâmetros de processo convencionais da unidade fabril.

4.8.1 - Moagens com as matérias-primas em conjunto (etapa a)

Durante a execução da etapa a) descrita no item 3.7 do capítulo 3 foram obtidas barbotinas que apresentaram as distribuições granulométricas representadas nos gráficos a seguir e nas tabelas do anexo 05. Esta etapa do ensaio em escala industrial não prevê moagem de classes de matérias-primas separadas. As moagens são convencionais e projetou-se esta etapa para caracterizar a condição normal de processo, a evolução da moagem ao longo do tempo e comparar as diferenças entre dois moinhos industriais (moinhos 05 e 16) na eficiência de moagem. Em todos os gráficos são representadas a distribuição granulométrica das partículas que normalmente chegam a produção convencional obtida mediante diluição de amostra significativa de pó atomizado da produção normal a qual encontra-se denominada PADRÃO e que servirá de referência para todas as curvas apresentadas neste estudo.

O gráfico 4.8.1.1 está relacionado com a moagem realizada no moinho 05 e o gráfico 4.8.1.2 está relacionado com a moagem realizada no moinho 16.

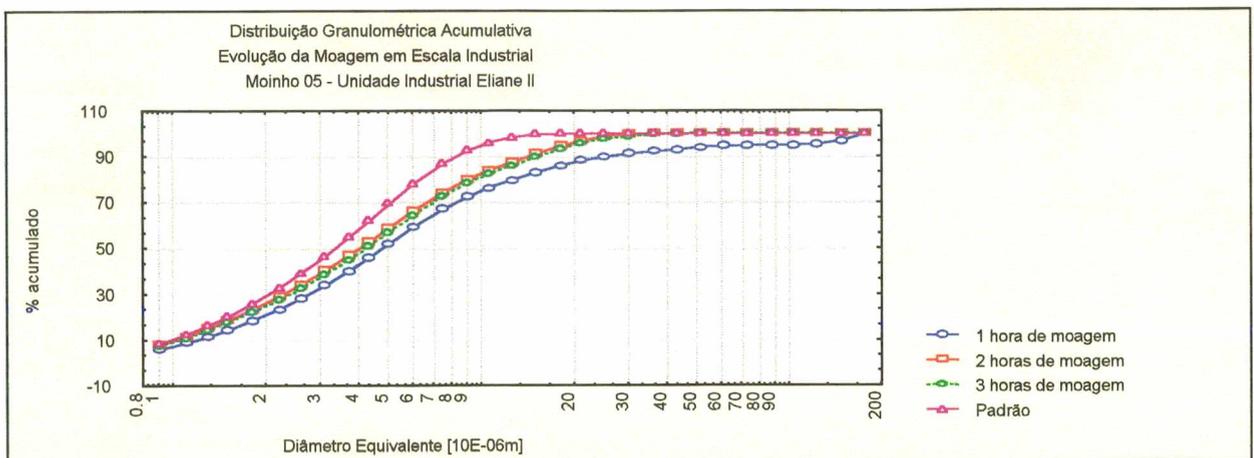


Gráfico 4.8.1.1 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 05

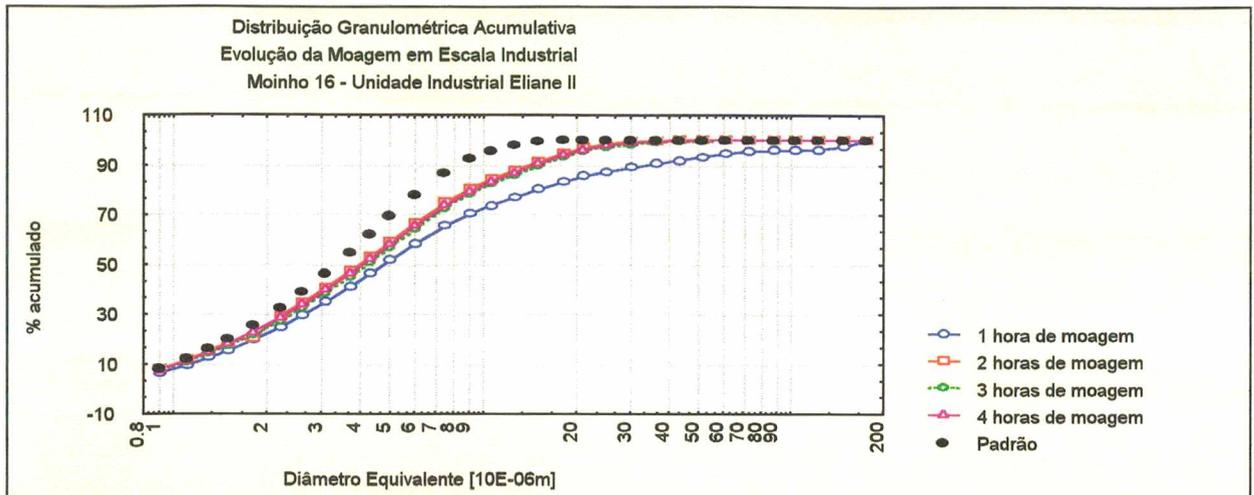


Gráfico 4.8.1.2 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 16

Uma análise dos gráficos 4.8.1.1 e 4.8.1.2, junto das tabelas no anexo 05 apontam uma semelhança bastante acentuada na magnitude dos números na evolução da moagem. São possíveis algumas considerações a respeito dos resultados observados na evolução das distribuições granulométricas:

- pode-se observar que em ambos os casos, tanto nas moagens realizadas no moinho 05 quanto no moinho 16, ocorre uma grande alteração na distribuição entre a primeira e a segunda hora de moagem, a partir da qual não se observam mais alterações significativas;
- em ambos os casos pode-se observar que durante a primeira hora de moagem uma ampla faixa de distribuição granulométrica, onde registramos a ocorrência de 97 % da distribuição compreendida entre 150 e 1 μm enquanto que a partir da segunda hora de moagem cerca de 99 % da distribuição encontra-se compreendida entre 36 e 1 μm registrando um afinamento do material bastante significativo o qual é mantido durante as horas subsequentes da moagem.
- a faixa de distribuição granulométrica da amostra identificada como padrão difere em muito das obtidas nesta etapa, sendo que esta apresenta cerca de 99 % da distribuição compreendida entre 15 e 1 μm portanto, numa faixa muito mais estreita do que as demais.

4.8.2 - Moagens com as matérias-primas moídas separadamente (etapa b)

No desenvolvimento da etapa b) descrita no item 3.7 do capítulo 3 que prevê a moagem realizada separadamente em cada classe de matéria-prima, foram obtidas barbotinas que apresentaram as distribuições granulométricas representadas nos gráficos 4.8.2.1 e 4.8.2.2.

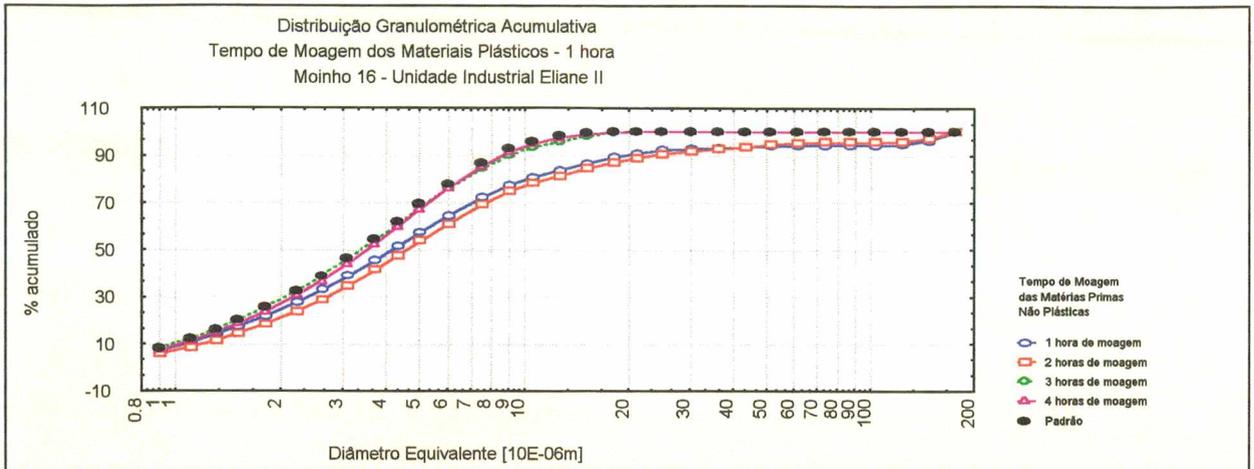


Gráfico 4.8.2.1 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora

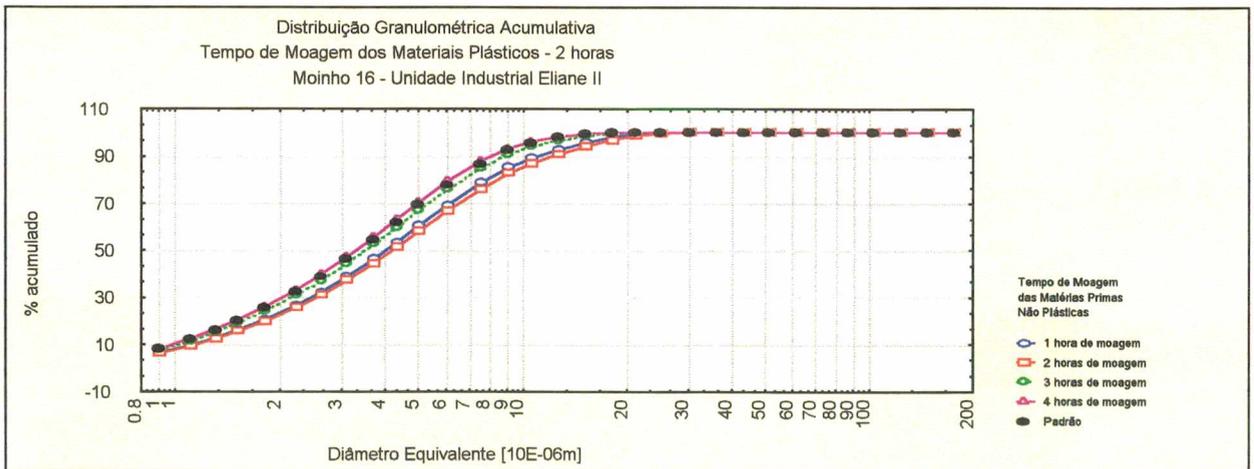


Gráfico 4.8.2.2 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 2 horas

Uma análise dos gráficos 4.8.2.1 e 4.8.2.2 além das tabelas no anexo 05 apontam uma variação na magnitude da distribuição durante a passagem da segunda para a terceira hora de moagem, quando comparadas com o resultado das moagens convencionais. Esta diferença entre as distribuições deve-se, provavelmente, a uma maior eficiência da moagem em cargas separadas, principalmente nas cargas de materiais não-plásticos. Presume-se que, em moagem separada, esta classe não encontra a significativa parcela de materiais plásticos que praticamente não alteram sua distribuição a partir da segunda hora de moagem e, portanto, consomem energia do sistema em choques não efetivos. Dos resultados obtidos nesta etapa pode-se observar alguns aspectos importantes:

- sob o aspecto reológico da barbotina não foi observado qualquer dificuldade de escoamento, obteve-se tempo de escoamento de 8,1 s (copo ford nº 06 – padrão da unidade fabril) e 1,6 g/cc de densidade para a moagem dos materiais plásticos. Na moagem dos materiais não-plásticos obteve-se tempo de escoamento de 9 s (copo ford nº 06) e 1,6 g/cc de densidade, fato este que viabiliza a operação em regime industrial ;
- a variação da magnitude da faixa de distribuição granulométrica das moagens conjuntas e individuais é significativa. Mostra que para as moagens separadas a faixa de tamanho de partículas é muito mais estreita sendo que esta tendência é reforçada pela análise dos gráficos com variação do tempo de moagem dos materiais plásticos, onde as variações dentro da estreita faixa de tamanho de partículas é muito menor;
- no gráfico 4.8.2.1 pode-se observar que durante a primeira hora de moagem de materiais plásticos uma ampla faixa de distribuição granulométrica quando combinada com materiais não-plásticos da primeira e segunda hora de moagem registramos a ocorrência de 96,4 a 97,2 % da distribuição compreendida entre 150 e 1 μm . A partir da combinação da primeira hora de moagem de materiais plásticos com a terceira e quarta hora de moagem de materiais não-plásticos cerca de 99 % da distribuição encontra-se compreendida entre 18 e 1 μm (próxima da moagem padrão) indicando um refinamento do material;
- no gráfico 4.8.2.2 observa-se claramente que a partir da segunda hora de moagem dos materiais plásticos qualquer combinação com moagem de materiais não-plásticos obtidos em horas diferenciadas leva a distribuições estreitas coincidentes com a amostra padrão;

4.8.3 - Moagens com as matérias-primas moídas separadamente e conformadas (etapa c)

A etapa c) do experimento, que caracteriza a comprovação do melhor resultado obtido na etapa b) segundo o critério de análise do módulo de distribuição "n", foi realizada com a moagem das classes de materiais com 1 hora para materiais plásticos e 2 horas para os materiais não-plásticos. Esta opção foi realizada com base no valor do módulo de distribuição obtido, que é apresentado a seguir conjuntamente com os módulos dos outros experimentos. Além do valor obtido no módulo de distribuição, significativamente maior do que o módulo da suspensão padrão de produção (portanto com possíveis resultados diferenciados) o tempo de moagem da classe majoritária dos constituintes da formulação, realizado em curto espaço de tempo, em contrapartida houve um tempo maior de moagem da classe minoritária. Esta opção sugere uma possibilidade de aumento na produtividade do setor de preparação de massa garantindo um período de tempo suficiente para a obtenção de uma distribuição invariante nas classes de materiais plásticos associado a uma moagem eficiente dos materiais não-plásticos.

No gráfico 4.8.3.1 a seguir e na tabela no anexo 05 pode-se observar a curva de distribuição granulométrica obtida nesta massa.

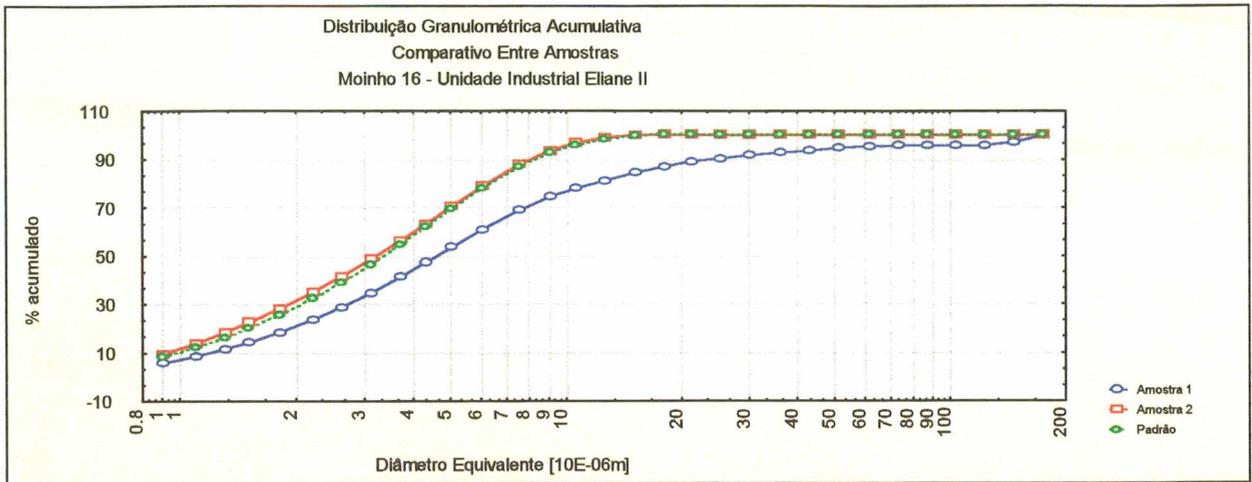


Gráfico 4.8.3.1 - Curvas de distribuição granulométrica acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora - tempo de moagem dos materiais não-plásticos = 2 horas

Operacionalmente foram necessárias a execução de três moagens de materiais plásticos e uma moagem de materiais não-plásticos com posterior diluição destes volumes em três vascas aéreas. Subseqüentemente a barbotina foi peneirada em peneiras vibratórias de malha # 80 Tyler e transferida para as vascas subterrâneas. Após a equalização da composição a barbotina foi submetida a atomização e ensilagem em silos separados da produção convencional onde permaneceu sob maturação durante 24 horas.

Após a maturação o pó atomizado foi utilizado para a produção de aproximadamente 2000 m² de pavimento gresificado sob acompanhamento ao longo do processo. Os resultados operacionais obtidos pelo departamento técnico responsável pelo controle de qualidade da unidade fabril Eliane III encontram-se nas tabelas 4.8.3.1 e 4.8.3.2:

| Variável de Controle | Especificação Inferior | Especificação Nominal | Especificação Superior | Valor Médio no Teste Industrial |
|---|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|
| Material Não Sinterizado | | | | |
| Pressão de Compactação [bar] | 330 | 340 | 350 | 350 |
| Ciclo de Prensagem [bat/min] | 11,0 | 11,5 | 12,0 | 11,0 |
| Umidade do Pó Atomizado [%] | 6,4 | 6,7 | 7,1 | 6,7 |
| Granulometria em 500 μm [%] | 7,0 | 10,5 | 14,0 | 13,1 |
| Granulometria em 425 μm [%] | 7,5 | 10,0 | 12,5 | 13,4 |
| Granulometria em 300 μm [%] | 38,0 | 41,0 | 44,0 | 33,2 |
| Granulometria em 125 μm [%] | 10,0 | 12,5 | 15,0 | 32,0 |
| Granulometria em < 125 μm [%] | 2,0 | 3,5 | 4,5 | 8,4 |
| Expansão Pós Prensagem [%] | 0,64 | 0,80 | 0,89 | 0,64 |
| Espessura [mm] | 8,00 | 8,05 | 8,10 | 8,0 |
| Densidade Ap. a Seco [g/cm^3] | 1,850 | 1,875 | 1,900 | 1,920 |
| Resist. Mec. a Flexão Seco [kgf/cm^2] | 14,0 | 16,0 | 18,0 | 18,7 |

Tabela 4.8.3.1 - Resultados de processamento do material moído separadamente em escala industrial - resultados anteriores à sinterização

| Variável de Controle | Especificação Inferior | Especificação Nominal | Especificação Superior | Valor Médio no Teste Industrial |
|---|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|
| Material Sinterizado | | | | |
| Retração Linear de Queima [%] | 6,60 | 6,80 | 6,90 | 6,90 |
| Perda ao Fogo [%] | 5,20 | 5,40 | 5,60 | 5,50 |
| Absorção de Água [%] | 4,50 | 5,00 | 5,50 | 5,00 |
| Resist. Mec. à Flexão Queimado [kgf/cm ²] | 270,00 | 285,00 | 300,00 | 312,60 |
| Carga de Ruptura Queimado [N] | 1000 | 1100 | 1200 | 1178 |

Tabela 4.8.3.2 - Resultados de processamento do material moído separadamente em escala industrial - resultados após à sinterização

A partir dos resultados desta etapa pode-se tirar as seguintes considerações:

- o gráfico anterior apresenta para a amostra 1 uma curva de distribuição granulométrica com uma ampla distribuição granulométrica apresentando 97,2 % da distribuição compreendida entre 150 e 1 μm . Porém a mesma massa analisada na vasca subterrânea (amostra 2) apresentou um refino surpreendente passando a apresentar 99,75 % da distribuição compreendida entre 15 e 1 μm (próxima da moagem padrão);
- um fato importante a ser levantado aponta a retenção nas peneiras vibratória de resíduo silicoso intenso com granulometria inferior à 250 μm (abertura de malha) em forma de grumos de sílica-argila-fonolito;
- grande parte da fração mais grosseira apresentou retenção no fundo da vasca subterrânea por mecanismo de decantação o que contribui sensivelmente para o estreitamento da distribuição granulométrica;
- os resultados apresentados na tabela anterior mostram que não ocorrem alterações significativas de desempenho do material, com as variáveis de controle sendo mantidas dentro ou próximo do limite operacional do processo.

4.8.4 - Determinação do Módulo de Distribuição

Nas tabelas 4.8.4.1 e 4.8.4.2 e no gráfico 4.8.4.1 encontram-se os valores calculados para os módulos de distribuição das barbotinas geradas no experimento em escala industrial, obtidos segundo a utilização de métodos estatísticos de estimativas de parâmetros não lineares por iteração matemática da equação de Alfred descritos nos capítulos precedentes.

| Descrição | Codificação | Módulo de Distribuição n |
|--|-------------|--------------------------|
| Moagens Convencionais | | |
| Moagem convencional no moinho 05 - 1 h | m5_1h | -0,37767 |
| Moagem convencional no moinho 05 - 2 h | m5_2h | -0,39431 |
| Moagem convencional no moinho 05 - 3 h | m5_3h | -0,37199 |
| Moagem convencional no moinho 16 - 1 h | m16_1h | -0,36441 |
| Moagem convencional no moinho 16 - 2 h | m16_2h | -0,40732 |
| Moagem convencional no moinho 16 - 3 h | m16_3h | -0,38451 |
| Moagem convencional no moinho 16 - 4 h | m16_4h | -0,39471 |

Tabela 4.8.4.1 - Módulos de distribuição obtidos nas moagens convencionais em escala industrial

| Descrição | Codificação | Módulo de Distribuição n |
|--|-------------|--------------------------|
| Moagens Separadas | | |
| Moagem separada 1 h de mat. plásticos + 1 h de mat. não-plásticos | m_11 | -0,45214 |
| Moagem separada 1 h de mat. plásticos + 2 h de mat. não-plásticos | m_12 | -0,39852 |
| Moagem separada 1 h de mat. plásticos + 3 h de mat. não-plásticos | m_13 | -0,55911 |
| Moagem separada 1 h de mat. plásticos + 4 h de mat. não-plásticos | m_14 | -0,54480 |
| Moagem separada 2 h de mat. plásticos + 1 h de mat. não-plásticos | m_21 | -0,42455 |
| Moagem separada 2 h de mat. plásticos + 2 h de mat. não-plásticos | m_22 | -0,38569 |
| Moagem separada 2 h de mat. plásticos + 3 h de mat. não-plásticos | m_23 | -0,54684 |
| Moagem separada 2 h de mat. plásticos + 4 h de mat. não-plásticos | m_24 | -0,61169 |
| Moagem separada 1 h de mat. plásticos + 2 h de mat. não-plásticos | Amostra 1 | -0,39789 |
| Moagem separada 1 h de mat. plásticos + 2 h de mat. não-plásticos (após atomização) | Amostra 2 | -0,60175 |
| Massa convencional da produção | Padrão | -0,62560 |

Tabela 4.8.4.2- Módulos de distribuição obtidos nas moagens com classes de materiais separados em escala industrial

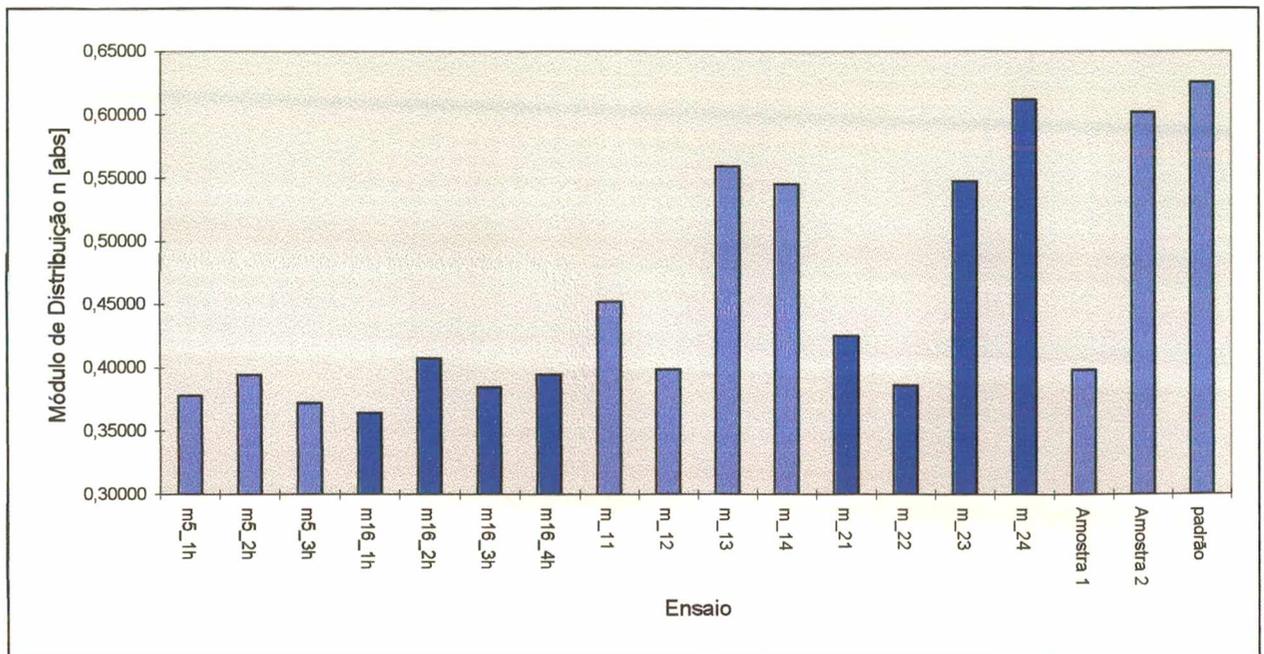


Gráfico 4.8.4.12- Módulos de distribuição obtidos nas moagens em escala industrial

Analisando os dados obtidos deve-se salientar alguns aspectos peculiares que podem ser observados:

- o fator de empacotamento da massa que convencionalmente se utiliza para a produção dos pavimentos é da ordem de -0,60 enquanto que os materiais moídos convencionalmente apresentam valores sempre da ordem de -0,40. Este fato leva a dedução que existe um estreitamento da faixa de tamanho de partículas entre a operação de moagem e a conformação mecânica, provocado por um conjunto de fatores que segregam o material abaixo da abertura de malha de 250 μm das peneiras vibratórias do processo;
- o módulo de distribuição das amostras 1 e 2 mantém a tendência observada no experimento alterando de - 0,39 para - 0,60;
- as moagens separadas de material geraram módulos de distribuição maiores do que os das moagens individuais, o que pode indicar uma maior eficiência do sistema macinante no sentido de redução granulométrica, provavelmente em função da moagem dos materiais não-plásticos conforme discutido anteriormente;
- um dado importante que deve ser salientado é a evolução do módulo de distribuição das mistura de classes de materiais separadas na alternância de 1 para 2 horas dos materiais não-plásticos (ensaios $m16_{11} \rightarrow m16_{12}$ e $m16_{21} \rightarrow m16_{22}$) onde houve uma diminuição do módulo de distribuição com curvas muito semelhantes em amplitude de distribuição, fato este que evidencia uma dependência muito forte da forma da curva de distribuição e não apenas de sua amplitude.

CAPÍTULO V

SÍNTESE DOS RESULTADOS e CONCLUSÕES

Dentre as diversas matérias-primas que compõe a formulação de massa de pavimentos gresificados, as argilas representam 51% da formulação. Durante as 7 horas em que as mesmas foram submetidas a moagem apresentaram baixa variação em sua distribuição granulométrica e alta tendência a aglomeração em função, respectivamente, de seu baixo tamanho de partícula associada a alta energia de superfície total. A evolução destas propriedades pode ser acompanhada pelo cálculo do módulo de distribuição "n", segundo o modelo de Dinger e Funk. Os valores de "n" calculados para as distribuições a partir de composições para pavimentos gresificados apresentam-se menores do que zero. Estes valores diminuem a medida em que o tempo de moagem avança e correspondem a possíveis aglomerações de partículas. As propriedades físicas do material são melhor correlacionadas pelos valores do material possivelmente aglomerado (caracterizados como "reais" neste trabalho) do que pelos valores do material disperso (caracterizados como "teóricos" neste trabalho). Os resultados obtidos comprovam que alterações da distribuição granulométrica de partículas levam à obtenção de sensíveis alterações nos valores de propriedades dos pavimentos gresificados. Os resultados mostram também, que estas propriedades podem ser variadas segundo a classe de matéria-prima que sofre, sinergicamente, um grau maior ou menor de cominuição. Desta forma, a abordagem do problema a partir de tratamentos em classes de matérias-primas fundentes/refratários é mais significativos do que em plásticos/não-plásticos. O tratamento de materiais fundentes e refratários mostra claramente que, além do empacotamento de partículas, a reatividade obtida com os tempos de moagem individualizados para cada classe de material submetem a diferentes condições de reatividade para a formação microestrutural. Isto pode ser observado a partir dos ensaios a 350 kgf/cm² e 450 kgf/cm², os quais apresentaram diferentes magnitudes de densidade aparente, porém, idênticos valores de absorção de água, fato este que leva a conclusão que, dependendo do estado de distribuição granulométrica, as propriedades do sinterizado tornam-se menos dependentes da pressão de compactação, permitindo que haja a possibilidade de processamento de matérias-primas a pressões de compactação menores com resultados muito semelhantes num mesmo ciclo de queima.

Considerando que valores muito pequenos do módulo de distribuição levam a uma pequena amplitude nos tamanho de partículas é possível identificar claramente uma tendência apresentada em todas as séries experimentais do teste industrial, onde o módulo absoluto de "n" cresce a valores muito maiores do que os registrados nos ensaios laboratoriais piorando, conseqüentemente, a condição de empacotamento prevista na compactação. Vale salientar que as piores condições de empacotamento observadas durante o experimento em nível industrial foram justamente aquelas das curvas obtidas na produção normal e na massa experimental pós-peneiramento, acondicionamento em vascas e atomização. Este resultado aponta uma necessidade de reavaliação dos parâmetros atualmente utilizados e de novos testes para

verificação de possibilidades tecnológicas de produção de pavimentos utilizando-se uma faixa granulométrica mais larga.

Pode-se deduzir, portanto, que uma diminuição do tempo de moagem leva a uma melhor condição de empacotamento, aliada a uma redução dos custos operacionais de moagem.

Os resultados numéricos do experimento realizado em escala industrial foram bastante orientativos no sentido da possibilidade de produção de pavimentos por moagem "via úmida" em intervalos de tempo bastante reduzido sem ônus à qualidade e desempenho do produto acabado. A moagem separada de materiais plásticos e não-plásticos comprovou uma teoria já bastante difundida relativa à questão da baixa moabilidade de partículas argilosas, as quais são naturalmente, finas ($\pm 5 \mu\text{m}$). Isto é bastante claro na evolução das moagens, onde esta classe de partículas é preponderante, repercutindo no rápido estreitamento das distribuições granulométricas após a segunda hora de moagem e sem alterações nas horas subsequentes.

Neste experimento não foi possível a abordagem da melhoria de densificação do corpo cerâmico conformado, por restrições operacionais da planta instalada. Também não foi possível a execução de testes com classes de materiais fundentes e refratários sob condições de moagem diferenciadas.

Deve-se determinar também, se o incremento de partículas grosseiras, com o objetivo de aumento da amplitude da distribuição granulométrica, não surtirá em efeitos danosos à qualidade do sinterizado, apesar da maximização do empacotamento na conformação. De antemão pode-se prever uma situação idealizada onde as partículas de argilominerais constituiriam a porção de partículas grosseiras, enquanto que as partículas de reforço e formadora de fase líquida (quartzo e fonolito, respectivamente) estariam dispersas nos interstícios destas. Porém esta alternativa não apresenta atualmente viabilidade tecnológica, pelo tamanho reduzido dos argilominerais e pela alta proporção em que estes se encontram nas formulações convencionais. Assim, considera-se que são válidas iniciativas de novos testes, mesmo resguardando a distância natural que separa a obtenção de uma microestrutura idealizada da convencionalmente obtida. Salvo estas questões estruturais, acredita-se que a iniciativa apresentada neste estudo pode conferir um ganho de produtividade ao setor de preparação de massas, bem como uma sistematização mais adequada de controle e com evidente impacto econômico na produção, face a economia energética advinda da redução do tempo de moagem, além dos ganhos de produtividade inerentes a esta questão. Pode-se deste modo obter-se um ganho substancial na melhoria e desempenho do produto, segundo a abordagem de um novo arranjo microestrutural.

Estas iniciativas devem ser acompanhadas por uma nova concepção de projeto de formulação de massa, que proporcione a otimização entre os constituintes da massa e o processo, segundo sua função microestrutural. Sob um enfoque mais amplo, sugere-se a realização de um estudo profundo sobre acordo e desenvolvimento microestrutural, que proporcione uma maximização do empacotamento de partículas e também de aglomerados, o que fatalmente diminuirá a atual formação de porosidade inter e intra-granular.

CONCLUSÕES

Comportamento Individual das Matérias-Primas na Moagem

As matérias-primas apresentam comportamentos distintos durante a moagem. Aquelas constituídas por uma fração majoritária de argilominerais cauliníticos como, por exemplo, as argilas, não apresentaram nenhuma variação em sua distribuição granulométrica após 4 horas de moagem. Os materiais não-plásticos como, por exemplo, o quartzito e o fonolito, entretanto, apresentam sensíveis diferenças em suas curvas de distribuição granulométrica em todo o período das 7 horas de moagem.

Comportamento das Composições de Matérias-Primas na Moagem

Em virtude das composições de matérias-primas para a fabricação de monoqueima apresentarem 51% de argilas, as curvas de distribuição granulométrica são sensivelmente similares às curvas das argilas individuais, ou seja, com 50% das partículas apresentando diâmetro equivalente abaixo de 7 μm . O efeito da mistura e diluição das matérias-primas com diferentes graus de moagem gera uma diferenciação nas curvas de distribuição granulométricas estimadas pelas curvas individuais face as curvas aferidas. Além de diferentes magnitudes, pode-se perceber casos de aglomeração de partículas em 16 dos 18 ensaios realizados. Os ensaios envolvendo 7 horas de moagem dos materiais plásticos e 1 hora de moagem dos materiais não-plásticos, além do ensaio envolvendo 7 horas de moagem dos materiais fundentes e 4 horas de moagem dos materiais refratários apresentaram um maior diferencial.

Monitoramento da Moagem pela equação de Alfred

A estimativa do parâmetro não linear "n" da equação que constitui a equação de Alfred explicitado por Dinger e Funk, permite acompanhar, com coeficientes de correlação entre 0,98 e 0,99, a evolução da moagem. O valor do módulo de distribuição "n" obtidos para as curvas de distribuição das matérias-primas individuais e em composição são sempre menores do que zero. Este parâmetro torna-se menor (maior, se considerado o valor absoluto) à medida em que a amplitude da faixa de distribuição de tamanho das partículas majoritárias (que se apresentam em maior frequência) se estreita. Os valores obtidos para "n" na etapa laboratorial deste trabalho são da ordem de -0,25 a -0,40, enquanto que o teste em escala industrial verificou-se valores da ordem de -0,60. Portanto, é possível identificar uma menor variação de tamanho das partículas majoritárias nas distribuições industriais dificultando condições de empacotamento otimizadas. Os maiores resultados de densidade aparente a seco foram obtidos nos ensaios com "n" compreendidos entre -0,30 e -0,35 e os menores resultados desta propriedade foram obtidos nos ensaios com "n" entre -0,25 e -0,30. Considerando que o melhor empacotamento de partículas obtido em simulações computacionais apresenta $n=+0,37$, pode-se estimar que em composições cuja fração maior seja constituída por argilominerais, o empacotamento

e, conseqüentemente, as densidades fracionais do material compactado apresentarão baixos valores.

Comportamento das Composições de Matérias-Primas no Processamento

A classificação em materiais Plásticos/Não-plásticos, com tempos de moagem diferenciados de cada classe, apresentam menores variações na magnitude das propriedades físicas de sinterizado do que as classificações em materiais Fundentes/Refratários. Estes mostram, entretanto, maior eficácia em relação à utilização do modelo proposto. Estas composições permitem melhor controle sobre a relação de dependência entre pressão de compactação e ciclo de queima. Os efeitos microestruturais apresentados no ensaio Fundentes/Refratários são mais evidentes na análise.

SUGESTÕES

Para trabalhos posteriores sugere-se os seguintes enfoques:

- a) Condicionar diferentes classes de materiais à moagem separada, identificando e quantificando, mediante Projeto Estatístico de Experimento, o efeito de cada classe.
- b) Testar um modelo de empacotamento que incremente em seu escopo matemático parâmetros associados a forma, dureza e textura do material.
- c) Testar a equação de Alfred para aglomerados gerados pela atomização e microgranulação de partículas para a fabricação de revestimentos cerâmicos, enfatizando a porosidade intergranular.
- d) Realizar testes em escala industrial condicionando o processo de maneira a uma menor segregação de partículas, possibilitando amplas faixas de tamanho.
- e) Propor experimentos com a inclusão de aditivos surfactantes às composições, introduzindo, deste modo, componentes dispersivos e aglomerantes aos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - F.H. Norton. *Fine Ceramics: Technology and Applications*, New York [USA], Mc Graw Hill Inc., 1983.
- (2) - W.D. Callister Jr. *Materials Science and Engineering: an Introduction*, 2nd ed. New York [USA], John Wiley e Sons Inc., 1991.
- (3) - L.H. Van Vlack. *Physical Ceramics for Engineers*, Michigan [USA], Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1964
- (4) - R. M. German. *Particle Packing Characteristics*, Princeton [USA], Metal Powder Industries Federation, 1989.
- (5) - J.E. Navarro; J.L. Amoros Albaro, M. Monzo Fuster. *Tecnologia Cerâmica - Pastas Cerâmicas Vol. II*. Valencia [Espanha], Instituto de Quimica Tecnica - Universidad de Valencia, 1985.
- (6) - P. de S. Santos. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. I 2ª ed, São Paulo [Brasil], Editora Edgard Blucher Ltda., 1989.
- (7) - W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*, [USA], John Wiley e Sons Inc., 1976.
- (8) - A.H.M. Andreasen, J. Andersen. *Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus Losen Körnern (mit einigen Experimenten)*, Kolloid-z 50, 1930
- (9) - J.E. Funk, D.R. Dinger. *Particle Packing - Part I, II, III, IV, V, VI*, Clemson [USA], Interceram 41 [1] (1992), 41 [2] (1992), 41 [5] (1992), 42 [3] (1993), 43 [2] (1994), 43 [5] (1994).
- (10) - F. Thümmler e R. Oberacker. *Introduction to Powder Metallurgy*, Cambridge [GB], The Institute of Materials, 1993.
- (11) - J.B. Rodrigues Neto. *Caracterização e Otimização do Processo de Moagem de uma Massa Cerâmica Grês*, Dissertação de Mestrado, Florianópolis [Brasil], Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
- (12) - J.S. Reed. *Principles of Ceramics Processing*, 2nd ed., Alfred [USA], John Wiley e Sons Inc., 1995.
- (13) - A. O. Boschi. *Tecnologia de Cerâmicas Avançadas Aplicada a Revestimentos Cerâmicos*, São Carlos [Brasil], Cerâmica Industrial 01 (02) Maio/Junho, 1996.

- (14) - L. Padoa. La Cottura dei Prodotti Ceramicj, Modena [Italia], Faenza Editrice, 1982.
- (15) - A. Brusa, A. Bresciani, M. Federici, M. Savoldelli. Análise Comparativa dos Modernos Processos de Produção dos Revestimentos Cerâmicos com Particular Ênfase aos Sistemas de Preparação de Massa, Imola [Italia], Sacmi ReD, 1996.
- (16) - L. Lorici, A. Bresciani. Some Remarks to Ceramic Grinding, Imola [Italia], Interceram 39 [7], 1990.
- (17) - J.E. Navarro, F.N. Medall, A. B. Fuentes, V.B. Porcar. Controles de Fabricacion - Pavimientos y Revestimientos, Valencia [Espanha], Asociacion de Investigacion de las Industrias Ceramicas, Imprenta V. Taroncher.
- (18) - Centro Ricerche Ceramiche SITI. La Tecnologia Ceramica, Vol 1, [Italia], Grafiche Lucchini, 1994.
- (19) - V. M. Bristot. Máquinas e Equipamentos para Cerâmica, Criciúma [Brasil], Editora Luana Ltda, 1996
- (20) - G. Peco. I Prodotti Ceramicj - Dalla Tradizione All'alta Tecnologia, Tomo 1 [Itália], Marzorati Editore
- (21) - W. E. Duckworth. Statistical Techniques in Technological Research, London [GB], Methuen e Co Ltd, 1968.
- (22) - C. C. Fumas. Relations Between Specific Volume, Voids and Size Composition in Systems of Broken Solids of Mixed Sizes, [USA], U.S. Bureau of Mines Reports of Investigations, nº 2894, 1928.
- (23) - J. Zheng, P. F. Johnson, J. S. Reed. Improves Equation of the Continuous Particle Size Distribution for Dense Packing, [USA], Journal of American Society, 73(5) 1392-1398, 1990.

ANEXOS

ANEXO 01- Moagem das Matérias-primas e Caracterização Granulométrica

| Diâmetro Equivalente [10E-6 m] | Matéria-prima - Argila 1 | | |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4h | Tempo de moagem: 7h |
| 0,9 | 10,18 | 10,27 | 11,02 |
| 1,1 | 15,1 | 15,22 | 16,31 |
| 1,3 | 19,64 | 19,81 | 21,16 |
| 1,5 | 23,77 | 23,99 | 25,55 |
| 1,8 | 29,25 | 29,56 | 31,36 |
| 2,2 | 35,63 | 36,07 | 38,09 |
| 2,6 | 41,17 | 41,8 | 43,95 |
| 3,1 | 47,08 | 48 | 50,23 |
| 3,7 | 53,1 | 54,44 | 56,73 |
| 4,3 | 58,28 | 60,08 | 62,4 |
| 5 | 63,42 | 65,75 | 68,11 |
| 6 | 69,37 | 72,37 | 74,77 |
| 7,5 | 75,81 | 79,48 | 81,89 |
| 9 | 80,05 | 84,1 | 86,44 |
| 10,5 | 82,73 | 86,93 | 89,16 |
| 12,5 | 85,24 | 89,47 | 91,57 |
| 15 | 88,07 | 92,1 | 94,1 |
| 18 | 91,07 | 94,67 | 96,53 |
| 21 | 93,38 | 96,5 | 98,18 |
| 25 | 95,42 | 97,92 | 99,23 |
| 30 | 97,14 | 98,93 | 99,74 |
| 36 | 98,6 | 99,63 | 99,95 |
| 43 | 99,61 | 99,95 | 100 |
| 51 | 99,98 | 100 | 100 |
| 61 | 100 | 100 | 100 |
| 73 | 100 | 100 | 100 |
| 87 | 100 | 100 | 100 |
| 103 | 100 | 100 | 100 |
| 123 | 100 | 100 | 100 |
| 147 | 100 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.1 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 1

| Diâmetro Equivalente (10E-5m) | Matéria-prima - Argila 2 | | |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 11,35 | 12,87 | 12,84 |
| 1,1 | 16,69 | 18,94 | 18,9 |
| 1,3 | 21,47 | 24,37 | 24,36 |
| 1,5 | 25,69 | 29,17 | 29,21 |
| 1,8 | 31,08 | 35,33 | 35,45 |
| 2,2 | 37,1 | 42,22 | 42,48 |
| 2,6 | 42,15 | 48,02 | 48,43 |
| 3,1 | 47,38 | 54,03 | 54,63 |
| 3,7 | 52,64 | 60,1 | 60,9 |
| 4,3 | 57,19 | 65,36 | 66,32 |
| 5 | 61,68 | 70,66 | 71,78 |
| 6 | 67,18 | 76,92 | 78,18 |
| 7,5 | 72,35 | 83,55 | 84,96 |
| 9 | 76,3 | 87,64 | 89,16 |
| 10,5 | 78,32 | 89,97 | 91,54 |
| 12,5 | 80,01 | 92,1 | 93,63 |
| 15 | 82,28 | 94,64 | 95,99 |
| 18 | 84,8 | 97,26 | 98,27 |
| 21 | 86,68 | 98,96 | 99,58 |
| 25 | 88,16 | 99,81 | 100 |
| 30 | 89,38 | 100 | 100 |
| 36 | 90,73 | 100 | 100 |
| 43 | 92,42 | 100 | 100 |
| 51 | 94,35 | 100 | 100 |
| 61 | 96,44 | 100 | 100 |
| 73 | 98,27 | 100 | 100 |
| 87 | 99,47 | 100 | 100 |
| 103 | 99,94 | 100 | 100 |
| 123 | 100 | 100 | 100 |
| 147 | 100 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.2 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 2

| Diâmetro Equivalente [10E-6 m] | Materia-prima - Argila 3 | | |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 11,23 | 11,23 | 11,18 |
| 1,1 | 16,67 | 16,66 | 16,6 |
| 1,3 | 21,73 | 21,7 | 21,62 |
| 1,5 | 26,36 | 26,29 | 26,19 |
| 1,8 | 32,52 | 32,39 | 32,28 |
| 2,2 | 39,69 | 39,47 | 39,33 |
| 2,6 | 45,89 | 45,6 | 45,44 |
| 3,1 | 52,43 | 52,06 | 51,88 |
| 3,7 | 58,96 | 58,52 | 58,34 |
| 4,3 | 64,42 | 63,95 | 63,78 |
| 5 | 69,68 | 69,21 | 69,06 |
| 6 | 75,65 | 75,21 | 75,13 |
| 7,5 | 82,16 | 81,77 | 81,84 |
| 9 | 86,62 | 86,29 | 86,52 |
| 10,5 | 89,59 | 89,32 | 89,7 |
| 12,5 | 92,31 | 92,17 | 92,66 |
| 15 | 95,03 | 95,03 | 95,52 |
| 18 | 97,6 | 97,69 | 98,08 |
| 21 | 99,32 | 99,38 | 99,54 |
| 25 | 100 | 100 | 100 |
| 30 | 100 | 100 | 100 |
| 36 | 100 | 100 | 100 |
| 43 | 100 | 100 | 100 |
| 51 | 100 | 100 | 100 |
| 61 | 100 | 100 | 100 |
| 73 | 100 | 100 | 100 |
| 87 | 100 | 100 | 100 |
| 103 | 100 | 100 | 100 |
| 123 | 100 | 100 | 100 |
| 147 | 100 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.3 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Argila 3

| Diâmetro Equivalente [10E-6 m] | Matéria-prima - Caulim | | |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | %Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 5,39 | 5,67 | 6,19 |
| 1,1 | 8,02 | 8,45 | 9,22 |
| 1,3 | 10,47 | 11,06 | 12,08 |
| 1,5 | 12,73 | 13,48 | 14,73 |
| 1,8 | 15,78 | 16,78 | 18,35 |
| 2,2 | 19,42 | 20,76 | 22,72 |
| 2,6 | 22,7 | 24,36 | 26,7 |
| 3,1 | 26,36 | 28,42 | 31,2 |
| 3,7 | 30,3 | 32,84 | 36,1 |
| 4,3 | 33,9 | 36,89 | 40,61 |
| 5 | 37,69 | 41,18 | 45,39 |
| 6 | 42,41 | 46,56 | 51,4 |
| 7,5 | 48,1 | 53,14 | 58,7 |
| 9 | 52,49 | 58,32 | 64,41 |
| 10,5 | 55,95 | 62,46 | 68,9 |
| 12,5 | 59,86 | 67,11 | 73,84 |
| 15 | 64,35 | 72,32 | 79,23 |
| 18 | 69,12 | 77,67 | 84,55 |
| 21 | 73,09 | 81,97 | 88,6 |
| 25 | 77,22 | 86,16 | 92,19 |
| 30 | 81,36 | 89,96 | 95,05 |
| 36 | 85,49 | 93,37 | 97,22 |
| 43 | 89,44 | 96 | 98,76 |
| 51 | 92,96 | 98,05 | 99,68 |
| 61 | 96,03 | 99,42 | 99,99 |
| 73 | 98,3 | 99,94 | 100 |
| 87 | 99,58 | 100 | 100 |
| 103 | 99,99 | 100 | 100 |
| 123 | 100 | 100 | 100 |
| 147 | 100 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.4 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Caulim

| Diâmetro Equivalente [10E-6m] | Matéria-prima - Talco | | |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 3,97 | 4,9 | 4,94 |
| 1,1 | 6,01 | 7,45 | 7,51 |
| 1,3 | 8,06 | 10,02 | 10,13 |
| 1,5 | 10,06 | 12,53 | 12,7 |
| 1,8 | 12,95 | 16,21 | 16,48 |
| 2,2 | 16,65 | 20,93 | 21,36 |
| 2,6 | 20,21 | 25,46 | 26,06 |
| 3,1 | 24,41 | 30,82 | 31,64 |
| 3,7 | 29,14 | 36,81 | 37,89 |
| 4,3 | 33,52 | 42,31 | 43,86 |
| 5 | 38,15 | 48,06 | 49,69 |
| 6 | 43,84 | 55,03 | 57,04 |
| 7,5 | 50,59 | 63,16 | 65,64 |
| 9 | 55,75 | 69,26 | 72,12 |
| 10,5 | 59,74 | 73,85 | 77 |
| 12,5 | 64,08 | 78,67 | 82,08 |
| 15 | 68,85 | 83,76 | 87,3 |
| 18 | 73,69 | 88,63 | 92,11 |
| 21 | 77,6 | 92,19 | 95,43 |
| 25 | 81,49 | 95,14 | 97,85 |
| 30 | 85,25 | 97,29 | 99,25 |
| 36 | 88,91 | 98,75 | 99,86 |
| 43 | 92,4 | 99,62 | 100 |
| 51 | 95,47 | 99,96 | 100 |
| 61 | 97,98 | 100 | 100 |
| 73 | 99,52 | 100 | 100 |
| 87 | 100 | 100 | 100 |
| 103 | 100 | 100 | 100 |
| 123 | 100 | 100 | 100 |
| 147 | 100 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.5 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Talco

| Diâmetro Equivalente [10E-6 m] | Matéria-prima - Fonolito | | |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 3,4 | 4,27 | 5,98 |
| 1,1 | 5,04 | 6,34 | 8,88 |
| 1,3 | 6,55 | 8,27 | 11,58 |
| 1,5 | 7,92 | 10,03 | 14,05 |
| 1,8 | 9,74 | 12,4 | 17,36 |
| 2,2 | 11,87 | 15,18 | 21,24 |
| 2,6 | 13,73 | 17,64 | 24,68 |
| 3,1 | 15,74 | 20,31 | 28,42 |
| 3,7 | 17,86 | 23,12 | 32,35 |
| 4,3 | 19,76 | 25,62 | 35,84 |
| 5 | 21,76 | 28,21 | 39,48 |
| 6 | 24,3 | 31,44 | 44,03 |
| 7,5 | 27,51 | 35,41 | 49,62 |
| 9 | 30,13 | 38,54 | 54,04 |
| 10,5 | 32,28 | 40,99 | 57,51 |
| 12,5 | 34,79 | 43,7 | 61,33 |
| 15 | 37,83 | 46,84 | 65,7 |
| 18 | 41,43 | 50,37 | 70,58 |
| 21 | 44,81 | 53,56 | 74,9 |
| 25 | 48,81 | 57,11 | 79,63 |
| 30 | 53,23 | 60,85 | 84,38 |
| 36 | 58,04 | 64,8 | 88,88 |
| 43 | 63,23 | 68,99 | 92,76 |
| 51 | 68,73 | 73,46 | 95,67 |
| 61 | 75,08 | 78,73 | 97,67 |
| 73 | 81,96 | 84,72 | 98,91 |
| 87 | 88,73 | 90,9 | 99,7 |
| 103 | 94,43 | 96,15 | 100 |
| 123 | 98,43 | 99,24 | 100 |
| 147 | 99,89 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.6 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Fonolito

| Diâmetro Equivalente [10E-5 m] | Materia-prima - Quartzito | | |
|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 2,07 | 3,43 | 4,34 |
| 1,1 | 3,09 | 5,12 | 6,49 |
| 1,3 | 4,05 | 6,74 | 8,55 |
| 1,5 | 4,95 | 8,26 | 10,5 |
| 1,8 | 6,2 | 10,38 | 13,23 |
| 2,2 | 7,77 | 13,03 | 16,64 |
| 2,6 | 9,29 | 15,56 | 19,87 |
| 3,1 | 11,16 | 18,58 | 23,69 |
| 3,7 | 13,4 | 22,09 | 28,08 |
| 4,3 | 15,66 | 25,51 | 32,29 |
| 5 | 18,25 | 29,33 | 36,91 |
| 6 | 21,7 | 34,29 | 42,83 |
| 7,5 | 25,96 | 40,38 | 50,03 |
| 9 | 29,15 | 45,03 | 55,53 |
| 10,5 | 31,37 | 48,46 | 59,67 |
| 12,5 | 33,33 | 51,91 | 64 |
| 15 | 35,09 | 55,55 | 68,74 |
| 18 | 36,69 | 59,37 | 73,77 |
| 21 | 37,94 | 62,76 | 78,09 |
| 25 | 39,32 | 66,75 | 82,76 |
| 30 | 40,95 | 71,38 | 87,43 |
| 36 | 42,96 | 76,54 | 91,72 |
| 43 | 45,41 | 81,93 | 95,26 |
| 51 | 48,36 | 87,06 | 97,8 |
| 61 | 52,41 | 91,9 | 99,35 |
| 73 | 57,89 | 95,82 | 99,93 |
| 87 | 65,01 | 98,46 | 100 |
| 103 | 73,47 | 99,71 | 100 |
| 123 | 83,27 | 100 | 100 |
| 147 | 92,4 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.7 - Distribuição Granulométrica Acumulativa da Quartzito

| Diámetro Equivalente [10E-6 m] | Materia-prima - Filito | | |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de moagem: 1 h | Tempo de moagem: 4 h | Tempo de moagem: 7 h |
| 0,9 | 2,6 | 3,18 | 3,6 |
| 1,1 | 4,01 | 4,89 | 5,52 |
| 1,3 | 5,52 | 6,69 | 7,51 |
| 1,5 | 7,06 | 8,51 | 9,52 |
| 1,8 | 9,45 | 11,29 | 12,56 |
| 2,2 | 12,76 | 15,08 | 16,67 |
| 2,6 | 16,18 | 18,96 | 20,85 |
| 3,1 | 20,59 | 23,92 | 26,12 |
| 3,7 | 25,95 | 29,9 | 32,45 |
| 4,3 | 31,28 | 35,81 | 38,67 |
| 5 | 37,24 | 42,39 | 45,56 |
| 6 | 44,88 | 50,81 | 54,35 |
| 7,5 | 54,1 | 60,95 | 64,92 |
| 9 | 61,07 | 68,61 | 72,88 |
| 10,5 | 66,18 | 74,22 | 78,69 |
| 12,5 | 71,18 | 79,7 | 84,29 |
| 15 | 76,01 | 84,93 | 89,5 |
| 18 | 80,4 | 89,51 | 93,85 |
| 21 | 83,65 | 92,7 | 96,62 |
| 25 | 86,73 | 95,3 | 98,49 |
| 30 | 89,63 | 97,29 | 99,51 |
| 36 | 92,38 | 98,71 | 99,92 |
| 43 | 94,83 | 99,59 | 100 |
| 51 | 96,78 | 99,95 | 100 |
| 61 | 98,28 | 100 | 100 |
| 73 | 99,29 | 100 | 100 |
| 87 | 99,84 | 100 | 100 |
| 103 | 100 | 100 | 100 |
| 123 | 100 | 100 | 100 |
| 147 | 100 | 100 | 100 |
| 175 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a01.8 - Distribuição Granulométrica Acumulativa do Fonolito

ANEXO 02 - Caracterização Granulométrica das Misturas - Caracterização Teórica

| Diâmetro Equivalente (10E-6 m) | Tempo de moagem dos materiais plásticos: 1 h | | |
|--------------------------------|---|---|---|
| | % Acumulado - Calculado (teórico) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais não-plásticos: 1h | Tempo de moagem dos materiais não-plásticos: 4h | Tempo de moagem dos materiais não-plásticos: 7h |
| 0,90 | 6,65 | 6,82 | 7,02 |
| 1,10 | 9,90 | 10,16 | 10,46 |
| 1,30 | 12,96 | 13,31 | 13,70 |
| 1,50 | 15,80 | 16,23 | 16,71 |
| 1,80 | 19,66 | 20,21 | 20,81 |
| 2,20 | 24,31 | 25,02 | 25,75 |
| 2,60 | 28,53 | 29,37 | 30,23 |
| 3,10 | 33,27 | 34,27 | 35,28 |
| 3,70 | 38,40 | 39,57 | 40,72 |
| 4,30 | 43,05 | 44,37 | 45,67 |
| 5,00 | 47,90 | 49,37 | 50,81 |
| 6,00 | 53,83 | 55,48 | 57,10 |
| 7,50 | 60,58 | 62,43 | 64,27 |
| 9,00 | 65,52 | 67,52 | 69,52 |
| 10,50 | 68,96 | 71,05 | 73,19 |
| 12,50 | 72,31 | 74,49 | 76,79 |
| 15,00 | 75,85 | 78,11 | 80,57 |
| 18,00 | 79,36 | 81,68 | 84,31 |
| 21,00 | 82,07 | 84,42 | 87,17 |
| 25,00 | 84,55 | 86,88 | 89,75 |
| 30,00 | 86,82 | 89,10 | 92,03 |
| 36,00 | 89,06 | 91,23 | 94,15 |
| 43,00 | 91,19 | 93,22 | 96,02 |
| 51,00 | 93,07 | 94,92 | 97,47 |
| 61,00 | 94,82 | 96,47 | 98,59 |
| 73,00 | 96,40 | 97,83 | 99,38 |
| 87,00 | 97,69 | 98,91 | 99,84 |
| 103,00 | 98,64 | 99,60 | 99,99 |
| 123,00 | 99,34 | 99,92 | 100,00 |
| 147,00 | 99,76 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a02.1- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente (10E-6 m) | Tempo de moagem dos materiais plásticos: 4 h | | |
|--|---|---|---|
| | % Acumulado - Calculado (teórico) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 1h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 4h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 7h |
| 0,90 | 7,04 | 7,21 | 7,42 |
| 1,10 | 10,48 | 10,75 | 11,05 |
| 1,30 | 13,73 | 14,08 | 14,47 |
| 1,50 | 16,73 | 17,17 | 17,65 |
| 1,80 | 20,83 | 21,39 | 21,98 |
| 2,20 | 25,77 | 26,47 | 27,21 |
| 2,60 | 30,26 | 31,11 | 31,97 |
| 3,10 | 35,34 | 36,34 | 37,34 |
| 3,70 | 40,85 | 42,02 | 43,18 |
| 4,30 | 45,88 | 47,20 | 48,49 |
| 5,00 | 51,15 | 52,62 | 54,06 |
| 6,00 | 57,59 | 59,24 | 60,85 |
| 7,50 | 64,98 | 66,83 | 68,67 |
| 9,00 | 70,28 | 72,27 | 74,28 |
| 10,50 | 73,97 | 76,06 | 78,21 |
| 12,50 | 77,60 | 79,77 | 82,07 |
| 15,00 | 81,30 | 83,56 | 86,02 |
| 18,00 | 84,84 | 87,16 | 89,79 |
| 21,00 | 87,42 | 89,77 | 92,53 |
| 25,00 | 89,55 | 91,88 | 94,75 |
| 30,00 | 91,26 | 93,53 | 96,47 |
| 36,00 | 92,73 | 94,91 | 97,83 |
| 43,00 | 93,97 | 96,00 | 98,80 |
| 51,00 | 94,98 | 96,84 | 99,39 |
| 61,00 | 95,95 | 97,60 | 99,72 |
| 73,00 | 96,91 | 98,34 | 99,89 |
| 87,00 | 97,82 | 99,04 | 99,97 |
| 103,00 | 98,65 | 99,61 | 100,00 |
| 123,00 | 99,34 | 99,92 | 100,00 |
| 147,00 | 99,76 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a02.2- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente (10E-6m) | Tempo de moagem dos materiais plásticos: 7 h | | |
|---|---|---|---|
| | % Acumulado - Calculado (teórico) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 1h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 4h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 7h |
| 0,90 | 7,34 | 7,51 | 7,71 |
| 1,10 | 10,92 | 11,19 | 11,48 |
| 1,30 | 14,29 | 14,64 | 15,04 |
| 1,50 | 17,41 | 17,85 | 18,32 |
| 1,80 | 21,66 | 22,22 | 22,81 |
| 2,20 | 26,78 | 27,48 | 28,22 |
| 2,60 | 31,42 | 32,27 | 33,13 |
| 3,10 | 36,65 | 37,65 | 38,66 |
| 3,70 | 42,33 | 43,50 | 44,66 |
| 4,30 | 47,51 | 48,83 | 50,12 |
| 5,00 | 52,93 | 54,40 | 55,84 |
| 6,00 | 59,55 | 61,20 | 62,81 |
| 7,50 | 67,15 | 69,00 | 70,84 |
| 9,00 | 72,59 | 74,58 | 76,59 |
| 10,50 | 76,37 | 78,46 | 80,60 |
| 12,50 | 80,03 | 82,20 | 84,50 |
| 15,00 | 83,70 | 85,96 | 88,42 |
| 18,00 | 87,08 | 89,40 | 92,03 |
| 21,00 | 89,40 | 91,75 | 94,51 |
| 25,00 | 91,12 | 93,46 | 96,33 |
| 30,00 | 92,36 | 94,64 | 97,57 |
| 36,00 | 93,36 | 95,54 | 98,46 |
| 43,00 | 94,24 | 96,28 | 99,07 |
| 51,00 | 95,08 | 96,94 | 99,49 |
| 61,00 | 95,98 | 97,63 | 99,75 |
| 73,00 | 96,91 | 98,35 | 99,89 |
| 87,00 | 97,82 | 99,04 | 99,97 |
| 103,00 | 98,65 | 99,61 | 100,00 |
| 123,00 | 99,34 | 99,92 | 100,00 |
| 147,00 | 99,76 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a02.3- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro EQUIVALENTE | Tempo de moagem dos materiais fundentes: 1 h | | |
|-------------------------|--|--|--|
| | % Acumulado - Calculado (teórico) | | |
| (10E-6 m) | Tempo de moagem dos materiais refratários: 1h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 4h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 7h |
| 0,90 | 6,65 | 6,93 | 6,98 |
| 1,10 | 9,90 | 10,32 | 10,40 |
| 1,30 | 12,96 | 13,52 | 13,63 |
| 1,50 | 15,80 | 16,47 | 16,62 |
| 1,80 | 19,66 | 20,51 | 20,70 |
| 2,20 | 24,31 | 25,37 | 25,63 |
| 2,60 | 28,53 | 29,77 | 30,09 |
| 3,10 | 33,27 | 34,72 | 35,12 |
| 3,70 | 38,40 | 40,06 | 40,55 |
| 4,30 | 43,05 | 44,92 | 45,49 |
| 5,00 | 47,90 | 49,98 | 50,63 |
| 6,00 | 53,83 | 56,15 | 56,90 |
| 7,50 | 60,58 | 63,24 | 64,10 |
| 9,00 | 65,52 | 68,33 | 69,27 |
| 10,50 | 68,96 | 71,90 | 72,90 |
| 12,50 | 72,31 | 75,41 | 76,47 |
| 15,00 | 75,85 | 79,09 | 80,17 |
| 18,00 | 79,36 | 82,71 | 83,78 |
| 21,00 | 82,07 | 85,46 | 86,49 |
| 25,00 | 84,55 | 87,90 | 88,84 |
| 30,00 | 86,82 | 90,04 | 90,87 |
| 36,00 | 89,06 | 92,06 | 92,77 |
| 43,00 | 91,19 | 93,88 | 94,44 |
| 51,00 | 93,07 | 95,38 | 95,79 |
| 61,00 | 94,82 | 96,70 | 96,95 |
| 73,00 | 96,40 | 97,85 | 97,97 |
| 87,00 | 97,69 | 98,78 | 98,82 |
| 103,00 | 98,64 | 99,43 | 99,44 |
| 123,00 | 99,34 | 99,84 | 99,84 |
| 147,00 | 99,76 | 99,99 | 99,99 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a02.04 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente {10E-6 m} | Tempo de moagem dos materiais fundentes: 4 h | | |
|--------------------------------------|--|--|--|
| | % Acumulado - Calculado (teórico) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais refratários: 1h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 4h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 7h |
| 0,90 | 6,93 | 7,21 | 7,27 |
| 1,10 | 10,32 | 10,75 | 10,83 |
| 1,30 | 13,53 | 14,08 | 14,19 |
| 1,50 | 16,49 | 17,17 | 17,31 |
| 1,80 | 20,54 | 21,39 | 21,58 |
| 2,20 | 25,42 | 26,47 | 26,73 |
| 2,60 | 29,87 | 31,11 | 31,43 |
| 3,10 | 34,89 | 36,34 | 36,74 |
| 3,70 | 40,35 | 42,02 | 42,51 |
| 4,30 | 45,34 | 47,20 | 47,77 |
| 5,00 | 50,54 | 52,62 | 53,28 |
| 6,00 | 56,92 | 59,24 | 59,99 |
| 7,50 | 64,17 | 66,83 | 67,69 |
| 9,00 | 69,47 | 72,27 | 73,22 |
| 10,50 | 73,12 | 76,06 | 77,07 |
| 12,50 | 76,67 | 79,77 | 80,83 |
| 15,00 | 80,32 | 83,56 | 84,64 |
| 18,00 | 83,81 | 87,16 | 88,23 |
| 21,00 | 86,38 | 89,77 | 90,80 |
| 25,00 | 88,53 | 91,88 | 92,82 |
| 30,00 | 90,32 | 93,53 | 94,37 |
| 36,00 | 91,90 | 94,91 | 95,61 |
| 43,00 | 93,31 | 96,00 | 96,56 |
| 51,00 | 94,52 | 96,84 | 97,25 |
| 61,00 | 95,72 | 97,60 | 97,85 |
| 73,00 | 96,89 | 98,34 | 98,47 |
| 87,00 | 97,96 | 99,04 | 99,09 |
| 103,00 | 98,81 | 99,61 | 99,62 |
| 123,00 | 99,42 | 99,92 | 99,92 |
| 147,00 | 99,77 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a02.05 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente [10E-6m] | Tempo de moagem dos materiais fundentes: 7 h | | |
|-------------------------------------|--|--|--|
| | % Acumulado - Calculado (teórico) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais refratários: 1h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 4h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 7h |
| 0,90 | 7,38 | 7,66 | 7,71 |
| 1,10 | 10,98 | 11,41 | 11,48 |
| 1,30 | 14,37 | 14,93 | 15,04 |
| 1,50 | 17,50 | 18,18 | 18,32 |
| 1,80 | 21,77 | 22,62 | 22,81 |
| 2,20 | 26,90 | 27,96 | 28,22 |
| 2,60 | 31,57 | 32,80 | 33,13 |
| 3,10 | 36,81 | 38,25 | 38,66 |
| 3,70 | 42,50 | 44,17 | 44,66 |
| 4,30 | 47,68 | 49,55 | 50,12 |
| 5,00 | 53,10 | 55,18 | 55,84 |
| 6,00 | 59,75 | 62,06 | 62,81 |
| 7,50 | 67,32 | 69,98 | 70,84 |
| 9,00 | 72,84 | 75,64 | 76,59 |
| 10,50 | 76,66 | 79,60 | 80,60 |
| 12,50 | 80,35 | 83,45 | 84,50 |
| 15,00 | 84,09 | 87,34 | 88,42 |
| 18,00 | 87,61 | 90,96 | 92,03 |
| 21,00 | 90,09 | 93,48 | 94,51 |
| 25,00 | 92,04 | 95,39 | 96,33 |
| 30,00 | 93,52 | 96,74 | 97,57 |
| 36,00 | 94,75 | 97,76 | 98,46 |
| 43,00 | 95,82 | 98,51 | 99,07 |
| 51,00 | 96,76 | 99,08 | 99,49 |
| 61,00 | 97,61 | 99,50 | 99,75 |
| 73,00 | 98,31 | 99,76 | 99,89 |
| 87,00 | 98,84 | 99,92 | 99,97 |
| 103,00 | 99,20 | 99,99 | 100,00 |
| 123,00 | 99,50 | 100,00 | 100,00 |
| 147,00 | 99,77 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a02.06 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa teórica das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem.

ANEXO 03 - Caracterização Granulométrica das Misturas - Caracterização Real

| Diâmetro Equivalente (10E-6 m) | Tempo de moagem dos materiais plásticos: 1 h | | |
|--------------------------------------|---|---|---|
| | % Acumulado - Medido (real) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 1h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 4h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 7h |
| 0,90 | 5,75 | 5,79 | 6,33 |
| 1,10 | 8,60 | 8,69 | 9,49 |
| 1,30 | 11,34 | 11,50 | 12,57 |
| 1,50 | 13,92 | 14,17 | 15,48 |
| 1,80 | 17,52 | 17,93 | 19,59 |
| 2,20 | 21,95 | 22,61 | 24,70 |
| 2,60 | 26,06 | 26,99 | 29,49 |
| 3,10 | 30,80 | 32,09 | 35,07 |
| 3,70 | 36,05 | 37,76 | 41,29 |
| 4,30 | 40,90 | 43,02 | 47,07 |
| 5,00 | 46,07 | 48,63 | 53,22 |
| 6,00 | 52,52 | 55,61 | 60,89 |
| 7,50 | 60,19 | 63,91 | 69,95 |
| 9,00 | 65,86 | 70,08 | 76,61 |
| 10,50 | 69,90 | 74,49 | 81,26 |
| 12,50 | 73,72 | 78,68 | 85,51 |
| 15,00 | 77,57 | 82,83 | 89,54 |
| 18,00 | 81,44 | 86,91 | 93,27 |
| 21,00 | 84,56 | 90,07 | 95,96 |
| 25,00 | 87,48 | 92,87 | 97,97 |
| 30,00 | 90,00 | 95,03 | 99,13 |
| 36,00 | 92,20 | 96,68 | 99,71 |
| 43,00 | 94,13 | 97,91 | 99,94 |
| 51,00 | 95,71 | 98,74 | 100,00 |
| 61,00 | 97,02 | 99,24 | 100,00 |
| 73,00 | 98,11 | 99,53 | 100,00 |
| 87,00 | 99,06 | 99,78 | 100,00 |
| 103,00 | 99,75 | 99,95 | 100,00 |
| 123,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 147,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a03.1- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 1 hora de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente (10E-6 m) | Tempo de moagem dos materiais plásticos: 4 h | | |
|--------------------------------------|---|---|---|
| | % Acumulado - Medido (real) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 1h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 4h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 7h |
| 0.90 | 5,38 | 5,68 | 6,09 |
| 1.10 | 8,07 | 8,52 | 9,15 |
| 1.30 | 10,69 | 11,28 | 12,12 |
| 1.50 | 13,18 | 13,90 | 14,95 |
| 1.80 | 16,68 | 17,59 | 18,93 |
| 2.20 | 21,05 | 22,20 | 23,90 |
| 2.60 | 25,13 | 26,51 | 28,54 |
| 3.10 | 29,87 | 31,54 | 33,91 |
| 3.70 | 35,14 | 37,14 | 39,85 |
| 4.30 | 40,02 | 42,36 | 45,33 |
| 5.00 | 45,20 | 47,93 | 51,11 |
| 6.00 | 51,64 | 54,89 | 58,26 |
| 7.50 | 59,26 | 63,19 | 66,72 |
| 9.00 | 64,92 | 69,38 | 72,98 |
| 10.50 | 68,94 | 73,82 | 77,44 |
| 12.50 | 72,78 | 78,06 | 81,66 |
| 15.00 | 76,65 | 82,27 | 85,82 |
| 18.00 | 80,54 | 86,40 | 89,83 |
| 21.00 | 83,69 | 89,63 | 92,86 |
| 25.00 | 86,72 | 92,53 | 95,39 |
| 30.00 | 89,43 | 94,88 | 97,18 |
| 36.00 | 91,88 | 96,72 | 98,44 |
| 43.00 | 94,05 | 98,14 | 99,32 |
| 51.00 | 95,83 | 99,12 | 99,84 |
| 61.00 | 97,28 | 99,68 | 100,00 |
| 73.00 | 98,43 | 99,91 | 100,00 |
| 87.00 | 99,36 | 99,98 | 100,00 |
| 103.00 | 99,88 | 100,00 | 100,00 |
| 123.00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 147.00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 175.00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a03.2- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 4 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente {10E-6 m} | Tempo de moagem dos materiais plásticos: 7 h | | |
|--------------------------------------|---|---|---|
| | % Acumulado - Medido (real) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 1h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 4h | Tempo de moagem dos materiais não- plásticos: 7h |
| 0,90 | 5,25 | 5,60 | 6,18 |
| 1,10 | 7,89 | 8,40 | 9,27 |
| 1,30 | 10,44 | 11,11 | 12,25 |
| 1,50 | 12,88 | 13,68 | 15,08 |
| 1,80 | 16,30 | 17,30 | 19,05 |
| 2,20 | 20,57 | 21,82 | 23,97 |
| 2,60 | 24,56 | 26,05 | 28,56 |
| 3,10 | 29,19 | 30,98 | 33,87 |
| 3,70 | 34,33 | 36,49 | 39,75 |
| 4,30 | 39,08 | 41,63 | 45,20 |
| 5,00 | 44,13 | 47,14 | 50,98 |
| 6,00 | 50,39 | 54,05 | 58,17 |
| 7,50 | 57,82 | 62,32 | 66,70 |
| 9,00 | 63,35 | 68,50 | 73,01 |
| 10,50 | 67,31 | 72,94 | 77,49 |
| 12,50 | 71,11 | 77,18 | 81,69 |
| 15,00 | 74,95 | 81,37 | 85,82 |
| 18,00 | 78,81 | 85,47 | 89,79 |
| 21,00 | 81,93 | 88,65 | 92,77 |
| 25,00 | 84,93 | 91,45 | 95,20 |
| 30,00 | 87,64 | 93,64 | 96,88 |
| 36,00 | 90,11 | 95,30 | 98,00 |
| 43,00 | 92,38 | 96,55 | 98,79 |
| 51,00 | 94,37 | 97,43 | 99,32 |
| 61,00 | 96,12 | 98,07 | 99,61 |
| 73,00 | 97,54 | 98,67 | 99,74 |
| 87,00 | 98,66 | 99,38 | 99,86 |
| 103,00 | 99,45 | 99,87 | 99,96 |
| 123,00 | 99,98 | 100,00 | 100,00 |
| 147,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 175,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela a03.3- Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas plásticas com 7 horas de moagem com matérias-primas não plásticas com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente ($10E-6m$) | Tempo de moagem dos materiais fundentes: 1 h | | |
|---|--|--|--|
| | % Acumulado - Medido (real) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais refratários: 1h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 4h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 7h |
| 0,90 | 6,05 | 5,44 | 6,4 |
| 1,10 | 9,15 | 8,21 | 9,63 |
| 1,30 | 12,23 | 10,95 | 12,79 |
| 1,50 | 15,21 | 13,59 | 15,8 |
| 1,80 | 19,5 | 17,37 | 20,06 |
| 2,20 | 24,94 | 22,15 | 25,39 |
| 2,60 | 30,1 | 26,7 | 30,37 |
| 3,10 | 36,14 | 32,04 | 36,14 |
| 3,70 | 42,84 | 38,02 | 42,5 |
| 4,30 | 48,99 | 43,57 | 48,33 |
| 5,00 | 55,39 | 49,48 | 54,44 |
| 6,00 | 63,15 | 56,83 | 61,93 |
| 7,50 | 72,04 | 65,6 | 70,71 |
| 9,00 | 78,42 | 72,21 | 77,17 |
| 10,50 | 82,82 | 77,03 | 81,74 |
| 12,50 | 86,87 | 81,71 | 86,05 |
| 15,00 | 90,79 | 86,33 | 90,24 |
| 18,00 | 94,48 | 90,72 | 94,16 |
| 21,00 | 97,1 | 93,98 | 96,94 |
| 25,00 | 98,93 | 96,61 | 98,89 |
| 30,00 | 99,8 | 98,35 | 99,79 |
| 36,00 | 100 | 99,34 | 100 |
| 43,00 | 100 | 99,84 | 100 |
| 51,00 | 100 | 99,99 | 100 |
| 61,00 | 100 | 100 | 100 |
| 73,00 | 100 | 100 | 100 |
| 87,00 | 100 | 100 | 100 |
| 103,00 | 100 | 100 | 100 |
| 123,00 | 100 | 100 | 100 |
| 147,00 | 100 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a03.4 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 1 hora de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente (10E-6 m) | Tempo de moagem dos materiais fundentes: 4 h | | |
|--------------------------------|---|---|---|
| | % Acumulado - Medido (real) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais refratários: 1h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 4h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 7h |
| 0,90 | 5,84 | 5,73 | 5,95 |
| 1,10 | 8,76 | 8,59 | 8,94 |
| 1,30 | 11,58 | 11,36 | 11,83 |
| 1,50 | 14,25 | 13,98 | 14,57 |
| 1,80 | 18 | 17,68 | 18,43 |
| 2,20 | 22,68 | 22,28 | 23,25 |
| 2,60 | 27,08 | 26,6 | 27,76 |
| 3,10 | 32,2 | 31,64 | 33,01 |
| 3,70 | 37,93 | 37,26 | 38,84 |
| 4,30 | 43,26 | 42,49 | 44,23 |
| 5,00 | 48,92 | 48,08 | 49,92 |
| 6,00 | 55,9 | 54,9 | 56,9 |
| 7,50 | 64,04 | 62,95 | 65,03 |
| 9,00 | 70,03 | 68,92 | 71,01 |
| 10,50 | 74,38 | 73,31 | 75,36 |
| 12,50 | 78,8 | 77,82 | 79,77 |
| 15,00 | 83,35 | 82,48 | 84,3 |
| 18,00 | 87,62 | 86,88 | 88,53 |
| 21,00 | 90,69 | 90,1 | 91,59 |
| 25,00 | 93,27 | 92,88 | 94,16 |
| 30,00 | 95,37 | 95,19 | 96,22 |
| 36,00 | 97,08 | 97,09 | 97,85 |
| 43,00 | 98,41 | 98,56 | 99,05 |
| 51,00 | 99,33 | 99,51 | 99,77 |
| 61,00 | 99,85 | 99,93 | 100 |
| 73,00 | 100 | 100 | 100 |
| 87,00 | 100 | 100 | 100 |
| 103,00 | 100 | 100 | 100 |
| 123,00 | 100 | 100 | 100 |
| 147,00 | 100 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a03.5 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 4 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem.

| Diâmetro Equivalente [10E-6m] | Tempo de moagem dos materiais fundentes: 7 h | | |
|-------------------------------------|--|--|--|
| | % Acumulado - Medido (real) | | |
| | Tempo de moagem dos materiais refratários: 1h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 4h | Tempo de moagem dos materiais refratários: 7h |
| 0,90 | 5,91 | 5,86 | 6,01 |
| 1,10 | 8,88 | 8,8 | 9,03 |
| 1,30 | 11,76 | 11,67 | 11,95 |
| 1,50 | 14,49 | 14,41 | 14,73 |
| 1,80 | 18,36 | 18,28 | 18,65 |
| 2,20 | 23,18 | 23,13 | 23,53 |
| 2,60 | 27,72 | 27,71 | 28,13 |
| 3,10 | 33,02 | 33,05 | 33,48 |
| 3,70 | 38,94 | 39,02 | 39,46 |
| 4,30 | 44,43 | 44,55 | 45,01 |
| 5,00 | 50,24 | 50,4 | 50,88 |
| 6,00 | 57,41 | 57,6 | 58,12 |
| 7,50 | 65,8 | 66,01 | 66,58 |
| 9,00 | 71,98 | 72,22 | 72,83 |
| 10,50 | 76,47 | 76,75 | 77,38 |
| 12,50 | 80,97 | 81,3 | 81,97 |
| 15,00 | 85,47 | 85,87 | 86,6 |
| 18,00 | 89,56 | 90,02 | 90,8 |
| 21,00 | 92,37 | 92,9 | 93,69 |
| 25,00 | 94,56 | 95,13 | 95,92 |
| 30,00 | 96,18 | 96,77 | 97,5 |
| 36,00 | 97,44 | 97,99 | 98,62 |
| 43,00 | 98,44 | 98,93 | 99,39 |
| 51,00 | 99,2 | 99,57 | 99,85 |
| 61,00 | 99,74 | 99,91 | 100 |
| 73,00 | 99,96 | 100 | 100 |
| 87,00 | 100 | 100 | 100 |
| 103,00 | 100 | 100 | 100 |
| 123,00 | 100 | 100 | 100 |
| 147,00 | 100 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a03.6 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa medido (real) das misturas de matérias-primas fundentes com 7 horas de moagem com matérias-primas refratárias com 1,4 e 7 horas de moagem.

ANEXO 04 - Caracterização Granulométrica - Teste Industrial

| Diâmetro Equivalente (μm) | Moagem Industrial - Moinho 05 (Eliane II) | | |
|--|---|------------------------|------------------------|
| | % Acumulado | | |
| | Tempo de Moagem 1 h | Tempo de Moagem 2 h | Tempo de Moagem 3 h |
| 0,90 | 5,68 | 7,66 | 7,29 |
| 1,10 | 8,58 | 11,46 | 10,9 |
| 1,30 | 11,46 | 15,08 | 14,36 |
| 1,50 | 14,24 | 18,47 | 17,6 |
| 1,80 | 18,23 | 23,18 | 22,09 |
| 2,20 | 23,31 | 28,92 | 27,61 |
| 2,60 | 28,13 | 34,2 | 32,7 |
| 3,10 | 33,78 | 40,19 | 38,52 |
| 3,70 | 40,08 | 46,7 | 44,89 |
| 4,30 | 45,85 | 52,6 | 50,71 |
| 5,00 | 51,84 | 58,7 | 56,78 |
| 6,00 | 58,99 | 66,01 | 64,11 |
| 7,50 | 66,94 | 74,19 | 72,38 |
| 9,00 | 72,44 | 79,87 | 78,18 |
| 10,50 | 76,11 | 83,7 | 82,14 |
| 12,50 | 79,54 | 87,34 | 85,94 |
| 15,00 | 82,91 | 91,04 | 89,79 |
| 18,00 | 86,01 | 94,49 | 93,37 |
| 21,00 | 88,17 | 96,89 | 95,85 |
| 25,00 | 89,82 | 98,62 | 97,69 |
| 30,00 | 91,01 | 99,58 | 98,84 |
| 36,00 | 91,99 | 99,94 | 99,5 |
| 43,00 | 92,94 | 100 | 99,87 |
| 51,00 | 93,85 | 100 | 100 |
| 61,00 | 94,57 | 100 | 100 |
| 73,00 | 94,85 | 100 | 100 |
| 87,00 | 94,86 | 100 | 100 |
| 103,00 | 94,86 | 100 | 100 |
| 123,00 | 95,31 | 100 | 100 |
| 147,00 | 96,86 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a04.1 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa das moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 05

| Diâmetro Equivalente (10E-6 m) | Moagem Industrial - Moinho 16 (Eliane II) | | | |
|--------------------------------------|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| | % Acumulado | | | |
| | Tempo de Moagem 1 h | Tempo de Moagem 2 h | Tempo de Moagem 3 h | Tempo de Moagem 4 h |
| 0,90 | 6,28 | 7,72 | 7,08 | 7,5 |
| 1,10 | 9,44 | 11,54 | 10,61 | 11,23 |
| 1,30 | 12,51 | 15,2 | 14,01 | 14,8 |
| 1,50 | 15,44 | 18,62 | 17,21 | 18,15 |
| 1,80 | 19,56 | 20,37 | 21,69 | 22,82 |
| 2,20 | 24,68 | 29,18 | 27,22 | 28,53 |
| 2,60 | 29,44 | 34,51 | 32,35 | 33,79 |
| 3,10 | 34,91 | 40,58 | 38,26 | 39,78 |
| 3,70 | 40,86 | 47,16 | 44,74 | 46,3 |
| 4,30 | 46,23 | 53,12 | 50,67 | 52,2 |
| 5,00 | 51,73 | 59,27 | 56,84 | 58,3 |
| 6,00 | 58,24 | 66,62 | 64,26 | 65,61 |
| 7,50 | 65,43 | 74,79 | 72,61 | 73,81 |
| 9,00 | 70,38 | 80,42 | 78,42 | 79,51 |
| 10,50 | 73,7 | 84,17 | 82,34 | 83,36 |
| 12,50 | 76,88 | 87,71 | 86,04 | 86,99 |
| 15,00 | 80,17 | 91,3 | 89,74 | 90,66 |
| 18,00 | 83,32 | 94,63 | 93,18 | 94,07 |
| 21,00 | 85,61 | 96,93 | 95,56 | 96,41 |
| 25,00 | 87,51 | 98,55 | 97,32 | 98,08 |
| 30,00 | 89,08 | 99,47 | 98,4 | 99,08 |
| 36,00 | 90,53 | 99,88 | 99,05 | 99,63 |
| 43,00 | 91,98 | 99,99 | 99,53 | 99,91 |
| 51,00 | 93,41 | 100 | 99,88 | 100 |
| 61,00 | 94,73 | 100 | 100 | 100 |
| 73,00 | 95,62 | 100 | 100 | 100 |
| 87,00 | 95,99 | 100 | 100 | 100 |
| 103,00 | 96,04 | 100 | 100 | 100 |
| 123,00 | 96,38 | 100 | 100 | 100 |
| 147,00 | 97,56 | 100 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a04.2 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa das moagens industriais - evolução com o tempo de moagem no moinho 16

| Diâmetro | Moagem Industrial - Moinho 16 (Eliane II) | | | |
|-------------|--|--|--|--|
| | Tempo de moagem dos materiais plásticos - 1h | | | |
| Equivalente | % Acumulado | | | |
| | Tempo de Moagem dos Materiais não-plásticos 1 h | Tempo de Moagem dos Materiais não-plásticos 2 h | Tempo de Moagem dos Materiais não-plásticos 3 h | Tempo de Moagem dos Materiais não-plásticos 4 h |
| [10E-6 m] | | | | |
| 0,90 | 7,03 | 5,61 | 8,21 | 7,36 |
| 1,10 | 10,55 | 8,51 | 12,36 | 11,13 |
| 1,30 | 13,97 | 11,42 | 16,41 | 14,88 |
| 1,50 | 17,23 | 14,25 | 20,28 | 18,5 |
| 1,80 | 21,8 | 18,36 | 25,74 | 23,73 |
| 2,20 | 27,47 | 23,63 | 32,54 | 30,36 |
| 2,60 | 32,73 | 28,67 | 38,86 | 36,67 |
| 3,10 | 38,76 | 34,6 | 46,08 | 44,04 |
| 3,70 | 45,31 | 41,21 | 53,89 | 52,2 |
| 4,30 | 51,2 | 47,25 | 60,85 | 59,61 |
| 5,00 | 57,21 | 53,48 | 67,87 | 67,2 |
| 6,00 | 64,26 | 60,83 | 75,94 | 76,02 |
| 7,50 | 71,94 | 68,87 | 84,46 | 85,35 |
| 9,00 | 77,09 | 74,31 | 89,89 | 91,26 |
| 10,50 | 80,42 | 77,85 | 93,11 | 94,68 |
| 12,50 | 83,43 | 81,05 | 95,69 | 97,2 |
| 15,00 | 86,39 | 84,16 | 97,93 | 99,07 |
| 18,00 | 89,09 | 86,98 | 99,48 | 99,9 |
| 21,00 | 90,88 | 88,92 | 100 | 100 |
| 25,00 | 92,09 | 90,39 | 100 | 100 |
| 30,00 | 92,77 | 91,53 | 100 | 100 |
| 36,00 | 93,19 | 92,58 | 100 | 100 |
| 43,00 | 93,59 | 93,61 | 100 | 100 |
| 51,00 | 94 | 94,55 | 100 | 100 |
| 61,00 | 94,21 | 95,27 | 100 | 100 |
| 73,00 | 94,23 | 95,52 | 100 | 100 |
| 87,00 | 94,23 | 95,52 | 100 | 100 |
| 103,00 | 94,23 | 95,52 | 100 | 100 |
| 123,00 | 94,68 | 95,87 | 100 | 100 |
| 147,00 | 96,4 | 97,2 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a04.3 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora

| Diâmetro | Moagem Industrial - Moinho 16 (Eliane II) | | | |
|-------------------------|---|---|---|---|
| | Tempo de moagem dos materiais plásticos - 2h | | | |
| Equivalente (10E-6m) | % Acumulado | | | |
| | Tempo de Moagem dos Materiais não- plásticos 1 h | Tempo de Moagem dos Materiais não- plásticos 2 h | Tempo de Moagem dos Materiais não- plásticos 3 h | Tempo de Moagem dos Materiais não- plásticos 4 h |
| 0.90 | 6,31 | 6,13 | 7,6 | 8,17 |
| 1.10 | 9,56 | 9,28 | 11,47 | 12,32 |
| 1.30 | 12,81 | 12,41 | 15,29 | 16,41 |
| 1.50 | 15,98 | 15,45 | 18,97 | 20,35 |
| 1.80 | 20,58 | 19,84 | 24,25 | 25,97 |
| 2.20 | 26,47 | 25,47 | 30,9 | 33,03 |
| 2.60 | 32,14 | 30,86 | 37,17 | 39,66 |
| 3.10 | 38,85 | 37,28 | 44,47 | 47,32 |
| 3.70 | 46,39 | 44,5 | 52,5 | 55,66 |
| 4.30 | 53,35 | 51,21 | 59,76 | 63,13 |
| 5.00 | 60,6 | 58,25 | 67,17 | 70,65 |
| 6.00 | 69,23 | 66,7 | 75,78 | 79,21 |
| 7.50 | 78,72 | 76,13 | 84,91 | 87,98 |
| 9.00 | 85,11 | 82,61 | 90,72 | 93,3 |
| 10.50 | 89,18 | 86,87 | 94,09 | 96,19 |
| 12.50 | 92,62 | 90,64 | 96,6 | 98,18 |
| 15.00 | 95,68 | 94,08 | 98,53 | 99,53 |
| 18.00 | 98,12 | 96,92 | 99,68 | 100 |
| 21.00 | 99,47 | 98,63 | 100 | 100 |
| 25.00 | 99,96 | 99,59 | 100 | 100 |
| 30.00 | 100 | 99,94 | 100 | 100 |
| 36.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 43.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 51.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 61.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 73.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 87.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 103.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 123.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 147.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 175.00 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a04.4 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 2 horas

| Diâmetro Equivalente [10E-6m] | Moagem Industrial - Moinho 16 (Eliane II) | | |
|-------------------------------------|---|-----------|--------|
| | % Acumulado | | |
| | Amostra 1 | Amostra 2 | Padrão |
| 0,90 | 6,2 | 9,3 | 8,14 |
| 1,10 | 8,36 | 13,9 | 12,27 |
| 1,30 | 10,98 | 18,29 | 16,31 |
| 1,50 | 13,95 | 22,41 | 20,18 |
| 1,80 | 18,22 | 28,09 | 25,68 |
| 2,20 | 23,69 | 35,02 | 32,57 |
| 2,60 | 29,01 | 41,37 | 39,02 |
| 3,10 | 33,98 | 48,54 | 46,45 |
| 3,70 | 42,01 | 56,29 | 54,57 |
| 4,30 | 45,67 | 63,25 | 61,87 |
| 5,00 | 55,49 | 70,37 | 69,27 |
| 6,00 | 60,51 | 78,73 | 77,85 |
| 7,50 | 68,97 | 87,69 | 86,89 |
| 9,00 | 73,32 | 93,39 | 92,58 |
| 10,50 | 76,91 | 96,6 | 95,81 |
| 12,50 | 80,46 | 98,7 | 98,06 |
| 15,00 | 83,69 | 99,75 | 99,51 |
| 18,00 | 86,99 | 100 | 100 |
| 21,00 | 88,45 | 100 | 100 |
| 25,00 | 91,76 | 100 | 100 |
| 30,00 | 92,30 | 100 | 100 |
| 36,00 | 92,46 | 100 | 100 |
| 43,00 | 92,71 | 100 | 100 |
| 51,00 | 94,34 | 100 | 100 |
| 61,00 | 94,98 | 100 | 100 |
| 73,00 | 95,04 | 100 | 100 |
| 87,00 | 95,43 | 100 | 100 |
| 103,00 | 95,97 | 100 | 100 |
| 123,00 | 96,53 | 100 | 100 |
| 147,00 | 98,45 | 100 | 100 |
| 175,00 | 100 | 100 | 100 |

Tabela a04.5 - Distribuição granulométrica de partículas acumulativa de moagens industriais com classes separadas de matérias-primas - tempo de moagem dos materiais plásticos = 1 hora - tempo de moagem dos materiais não-plásticos = 2 horas

ANEXO 05 - Análise dos Resultados

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | | | | | | |
|--|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | | | | | | |
| | df Effect | MS Effect | df Error | MS Error | F | p-level |
| Materiais Plásticos | 2 | 0,006707767 | 27 | 0,000122974 | 54,54637146 | 3,28578E-10 |
| Materiais Não Plásticos | 2 | 0,000332095 | 27 | 0,000122974 | 2,700540781 | 0,085282013 |
| Efeito Combinado | 4 | 0,001219776 | 27 | 0,000122974 | 9,919005394 | 4,52548E-05 |

Tabela a05.1 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos | |
|--|--------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | |
| F(2,27)=54.55; p<.0000 | |
| Tempo de Moagem [h] | Dap Média [g/cm ³] |
| 1 | 1,858702898 |
| 4 | 1,82376945 |
| 7 | 1,813637614 |

Tabela a05.2 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Não Plásticos | |
|---|--------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | |
| F(2,27)=2.70; p<.0853 | |
| Tempo de Moagem [h] | Dap Média [g/cm ³] |
| 1 | 1,828442931 |
| 4 | 1,829592347 |
| 7 | 1,838074803 |

Tabela a05.3 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | | |
|--|---|-------------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 | | |
| F(4,27)=9.92; p<.0000 | | |
| Tempo de Moagem [h] | | Dap Média [g/cm³] |
| 1 | 1 | 1,858466029 |
| 1 | 4 | 1,861945391 |
| 1 | 7 | 1,855697393 |
| 4 | 1 | 1,83663559 |
| 4 | 4 | 1,81275475 |
| 4 | 7 | 1,821918011 |
| 7 | 1 | 1,790227056 |
| 7 | 4 | 1,814076781 |
| 7 | 7 | 1,836609125 |

Tabela a05.4 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | | | | | | |
|---|--------|---------------|-------|------------|------------|------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | | | | | | |
| | df | MS | df | MS | F | p-level |
| | Effect | Effect | Error | Error | | |
| Materiais Plásticos | | 2, 0,00356045 | 27 | 0,00041325 | 8,61576176 | 0,00127653 |
| Materiais Não Plásticos | | 2, 0,00092048 | 27 | 0,00041325 | 2,22743559 | 0,12724011 |
| Efeito Combinado | | 4, 0,00161364 | 27 | 0,00041325 | 3,90475917 | 0,01253416 |

Tabela a05.5 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos | |
|--|-------------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | |
| F(2,27)=8.62; p<.0013 | |
| Tempo de Moagem [h] | DAP Média [g/cm³] |
| 1 | 1,917533278 |
| 4 | 1,893737793 |
| 7 | 1,884061456 |

Tabela a05.6 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Não Plásticos | |
|---|--------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 | |
| F(2,27)=2.23; p<.1272 | |
| Tempo de Moagem [h] | DAP Média [g/cm ³] |
| 1 | 1,89915359 |
| 4 | 1,889352798 |
| 7 | 1,906826138 |

Tabela a05.7 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | |
|---|--------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 | |
| F(4,27)=3.90; p<.0125 | |
| Tempo de Moagem [h] | DAP Média [g/cm ³] |
| 1 1 | 1,928253651 |
| 1 4 | 1,895659685 |
| 1 7 | 1,9286865 |
| 4 1 | 1,900070548 |
| 4 4 | 1,900452137 |
| 4 7 | 1,880690575 |
| 7 1 | 1,869136453 |
| 7 4 | 1,871946454 |
| 7 7 | 1,911101341 |

Tabela a05.8 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | | | | | | |
|--|-----------|------------|----------|------------|------------|------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | | | | | | |
| | df Effect | MS Effect | df Error | MS Error | F | p-level |
| Materiais Plásticos | 2 | 0,00171892 | 27 | 3,8651E-05 | 44,4724617 | 2,8577E-09 |
| Materiais Não Plásticos | 2 | 0,00884515 | 27 | 3,8651E-05 | 228,844971 | 1,1739E-17 |
| Efeito Combinado | 4 | 0,00102586 | 27 | 3,8651E-05 | 26,5415173 | 5,1833E-09 |

Tabela a05.9 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes Propriedade: Densidade Aparente Seco Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 F(2,27)=44.47; p<.0000 | |
|--|-------------------------------------|
| Tempo de Moagem [h] | Dap Média [g/cm³] |
| 1 | 1,820880413 |
| 4 | 1,823421121 |
| 7 | 1,842763543 |

Tabela a05.10 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Refratários Propriedade: Densidade Aparente Seco Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 F(2,27)=228.84; p<.0000 | |
|---|-------------------------------------|
| Tempo de Moagem [h] | Dap Média [g/cm³] |
| 1 | 1,852746844 |
| 4 | 1,799412727 |
| 7 | 1,834905386 |

Tabela a05.11 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários Propriedade: Densidade Aparente Seco Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 F(4,27)=26.54; p<.0000 | |
|--|-------------------------------------|
| Tempo de Moagem [h] | Dap Média [g/cm³] |
| 1 1 | 1,861325979 |
| 1 4 | 1,790892839 |
| 1 7 | 1,810422182 |
| 4 1 | 1,832607269 |
| 4 4 | 1,792316556 |
| 4 7 | 1,845339298 |
| 7 1 | 1,864307404 |
| 7 4 | 1,815028787 |
| 7 7 | 1,848954439 |

Tabela a05.12 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | | | | | | |
|---|--------|------------|-------|------------|------------|------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | | | | | | |
| | df | MS | df | MS | F | p-level |
| | Effect | Effect | Error | Error | | |
| Materiais Plásticos | 2 | 0,00309327 | 27 | 3,1622E-05 | 97,8187103 | 4,274E-13 |
| Materiais Não Plásticos | 2 | 0,0101591 | 27 | 3,1622E-05 | 321,262451 | 1,4982E-19 |
| Efeito Combinado | 4 | 0,00095891 | 27 | 3,1622E-05 | 30,3236752 | 1,2414E-09 |

Tabela a05.13 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes | |
|--|--------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | |
| F(2,27)=97.82; p<.0000 | |
| Tempo de Moagem [h] | DAP Média [g/cm ³] |
| 1 | 1,881661415 |
| 4 | 1,889352083 |
| 7 | 1,912505865 |

Tabela a05.14 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Refratários | |
|--|--------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | |
| F(2,27)=321.26; p<.0000 | |
| Tempo de Moagem [h] | DAP Média [g/cm ³] |
| 1 | 1,919279933 |
| 4 | 1,862465262 |
| 7 | 1,901774168 |

Tabela a05.15 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | | |
|--|---|-------------------------------------|
| Propriedade: Densidade Aparente Seco | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | | |
| F(4,27)=30.32; p<.0000 | | |
| Tempo de Moagem [h] | | DAP Média [g/cm³] |
| 1 | 1 | 1,924882531 |
| 1 | 4 | 1,84669137 |
| 1 | 7 | 1,873410106 |
| 4 | 1 | 1,899946809 |
| 4 | 4 | 1,860846519 |
| 4 | 7 | 1,907262802 |
| 7 | 1 | 1,933010578 |
| 7 | 4 | 1,879857779 |
| 7 | 7 | 1,924649358 |

Tabela a05.16 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: densidade aparente a seco - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | | | | | | |
|---|--------|------------|-------|------------|------------|------------|
| Propriedade: Absorção de Água | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 | | | | | | |
| | df | MS | df | MS | F | p-level |
| | Effect | Effect | Error | Error | | |
| Materiais Plásticos | 2 | 1,59317672 | 9 | 0,22750467 | 7,00283098 | 0,01464991 |
| Materiais Não Plásticos | 2 | 1,35453451 | 9 | 0,22750467 | 5,95387554 | 0,02252726 |
| Efeito Combinado | 4 | 1,98352528 | 9 | 0,22750467 | 8,71861362 | 0,00367038 |

Tabela a05.17 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos | |
|--|---------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 | |
| F(2,9)=7.00; p<.0146 | |
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 | 3,315713644 |
| 4 | 2,491778612 |
| 7 | 3,439877272 |

Tabela a05.18 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Não Plásticos | |
|---|-------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | |
| F(2,9)=5.95; p<.0225 | |
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 | 2,706038237 |
| 4 | 2,924995661 |
| 7 | 3,61633563 |

Tabela a05.19 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | | |
|---|---|-------------|
| Propriedade: Absorção de Água | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | | |
| F(4,9)=8.72; p<.0037 | | |
| | | AA_35 |
| 1 | 1 | 2,264971733 |
| 1 | 4 | 2,768748999 |
| 1 | 7 | 4,913419724 |
| 4 | 1 | 1,907894731 |
| 4 | 4 | 2,458613873 |
| 4 | 7 | 3,108826876 |
| 7 | 1 | 3,945248127 |
| 7 | 4 | 3,547623873 |
| 7 | 7 | 2,826759815 |

Tabela a05.20 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos | | | | | | |
|--|-----------|--------------|----------|--------------|------------|------------|
| Propriedade: Absorção de Água | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 | | | | | | |
| | df Effect | MS Effect | df Error | MS Error | F | p-level |
| Materiais Plásticos | | 2 4,07969332 | | 9 0,05411728 | 75,3861542 | 2,3897E-06 |
| Materiais Não Plásticos | | 2 1,16533673 | | 9 0,05411728 | 21,5335426 | 0,00037116 |
| Efeito Combinado | | 4 3,28037167 | | 9 0,05411728 | 60,6159744 | 1,6573E-06 |

Tabela a05.21 - Sumário estatístico - ensaio: 01 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos Propriedade: Absorção de Água Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 F(2,9)=75.39; p<.0000 | |
|--|-------------|
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 | 3,087166548 |
| 4 | 2,795166731 |
| 7 | 1,53550005 |

Tabela a05.22 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Não Plásticos Propriedade: Absorção de Água Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 F(2,9)=21.53; p<.0004 | |
|--|-------------|
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 | 2,795333385 |
| 4 | 1,970499992 |
| 7 | 2,65199995 |

Tabela a05.23 - Efeito do tempo de moagem dos materiais não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Plásticos e Não Plásticos Propriedade: Absorção de Água Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 F(4,9)=60.62; p<.0000 | | |
|--|---|-------------|
| Tempo de Moagem [h] | | AA [%] |
| 1 | 1 | 2,076999903 |
| 1 | 4 | 2,662499905 |
| 1 | 7 | 4,521999836 |
| 4 | 1 | 4,465499878 |
| 4 | 4 | 1,73300004 |
| 4 | 7 | 2,187000036 |
| 7 | 1 | 1,843500018 |
| 7 | 4 | 1,516000032 |
| 7 | 7 | 1,246999979 |

Tabela a05.24 - Efeito do tempo de moagem dos materiais plásticos e não-plásticos - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | | | | | | |
|---|--------------|--------------|-------------|-------------|------------|------------|
| Propriedade: Absorção de Água | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 | | | | | | |
| | df Effect | MS Effect | df Error | MS Error | F | p-level |
| Materiais Plásticos | 2 | 4,44499779 | 9 | 0,08528826 | 52,1173401 | 1,1251E-05 |
| Materiais Não Plásticos | 2 | 5,47659922 | 9 | 0,08528826 | 64,2128143 | 4,7075E-06 |
| Efeito Combinado | 4 | 0,46537757 | 9 | 0,08528826 | 5,45652533 | 0,01643521 |

Tabela a05.25 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes | |
|--|-----------------------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 | |
| F(2,9)=52.12; p<.0000 | |
| Tempo de Moagem [h] | Absorção de Água [%] |
| 1 | 4,171787262 |
| 4 | 2,673793077 |
| 7 | 2,688277245 |

Tabela a05.26 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Refratários | |
|--|-----------------------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 350 | |
| F(2,9)=64.21; p<.0000 | |
| Tempo de Moagem [h] | Absorção de Água [%] |
| 1 | 2,770812035 |
| 4 | 4,2694664 |
| 7 | 2,493579149 |

Tabela a05.27 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | | |
|---|---|----------------------|
| Propriedade: Absorção de Água | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 350 | | |
| F(4,9)=5.46; p<.0164 | | |
| Tempo de Moagem [h] | | Absorção de Água [%] |
| 1 | 1 | 3,426648378 |
| 1 | 4 | 5,026140213 |
| 1 | 7 | 4,062572956 |
| 4 | 1 | 2,408603907 |
| 4 | 4 | 4,107540131 |
| 4 | 7 | 1,505235553 |
| 7 | 1 | 2,477183819 |
| 7 | 4 | 3,674719334 |
| 7 | 7 | 1,9129287 |

Tabela a05.28 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 350 kgf/cm²

| Sumário Estatístico do Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | | | | | | |
|--|--------|------------|-------|------------|------------|------------|
| Propriedade: Absorção de Água | | | | | | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 | | | | | | |
| | df | MS | df | MS | F | p-level |
| | Effect | Effect | Error | Error | | |
| Materiais Plásticos | 2 | 2,5079639 | 9 | 0,09921506 | 25,2780571 | 0,00020273 |
| Materiais Não Plásticos | 2 | 7,18625307 | 9 | 0,09921506 | 72,4310684 | 2,8314E-06 |
| Efeito Combinado | 4 | 1,52767015 | 9 | 0,09921506 | 15,397562 | 0,00046479 |

Tabela a05.29 - Sumário estatístico - ensaio: 02 - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes | |
|--|-------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm ²]: 450 | |
| F(2,9)=25.28; p<.0002 | |
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 | 3,716589451 |
| 4 | 2,870239735 |
| 7 | 2,446803093 |

Tabela a05.30 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Refratários | |
|--|---------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | |
| F(2,9)=72.43; p<.0000 | |
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 | 2,459548235 |
| 4 | 4,271653652 |
| 7 | 2,302430391 |

Tabela a05.31 - Efeito do tempo de moagem dos materiais refratários - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²

| Efeito do Tempo de Moagem dos Materiais Fundentes e Refratários | |
|--|---------------|
| Propriedade: Absorção de Água | |
| Pressão de Compactação [kgf/cm²]: 450 | |
| F(4,9)=15.40; p<.0005 | |
| Tempo de Moagem [h] | AA [%] |
| 1 1 | 2,275263786 |
| 1 4 | 4,919854164 |
| 1 7 | 3,95465064 |
| 4 1 | 2,688148022 |
| 4 4 | 4,550960541 |
| 4 7 | 1,371610403 |
| 7 1 | 2,415232897 |
| 7 4 | 3,344146252 |
| 7 7 | 1,581030369 |

Tabela a05.32 - Efeito do tempo de moagem dos materiais fundentes e refratários - propriedade: absorção de água - pressão de compactação: 450 kgf/cm²