

**TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS E DE RAIOS-X PARA O
MONITORAMENTO DE SÓLIDOS E GASES EM
MATERIAIS CERÂMICOS**

Rosane Toledo

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

Campos dos Goytacazes – RJ – Brasil

Agosto – 2003

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS E DE RAIOS-X PARA O MONITORAMENTO DE SÓLIDOS E GASES EM MATERIAIS CERÂMICOS

Rosane Toledo

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obter o título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: *Prof. Dr. Helion Vargas*

Co-orientadora: *Prof^a. Dr^a. Denise Ribeiro dos Santos*

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

Campos dos Goytacazes – RJ – Brasil

Setembro – 2003

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

31/2008

Toledo, Rosane

Técnicas fototérmicas e de raios-X para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos / Rosane Toledo. – Campos dos Goytacazes, 2003.

xxiii, 303 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2003.

Orientador: Helion Vargas.

Co-orientadora: Denise Ribeiro dos Santos.

Área de concentração: Caracterização e Síntese

Bibliografia: f. 254-272

1. Argila 2. Materiais cerâmicos 3. DRX 4. Técnicas fototérmicas e fotoacústicas 5. Propriedades térmicas I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.14

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS E DE RAIOS-X PARA O MONITORAMENTO DE SÓLIDOS E GASES EM MATERIAIS CERÂMICOS

Rosane Toledo

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obter o título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 09 de setembro de 2003.

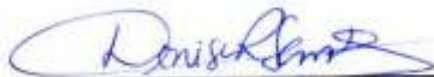
COMISSÃO EXAMINADORA:



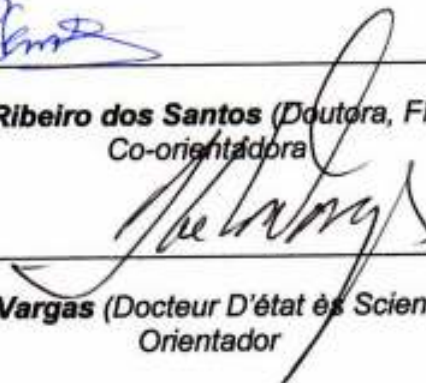
Prof. Luiz Carlos Moura de Miranda (Doctor of Philosophy) – INPE



Prof. Helena Polivanov (Doutora, Geologia) – UFRJ



Prof. Denise Ribeiro dos Santos (Doutora, Física) – UENF
Co-orientadora



Prof. Helion Vargas (Docteur D'état ès Sciences) – UENF
Orientador

**“A mente que se abre para novas idéias,
jamais retorna ao seu estado original”.**

(Atribuído a Albert Einstein)

**Aos meus queridos pais, Maria Odete Pereira da Silva Toledo e José Antonio Toledo, alicerces do meu SER...*

**Ao meu marido, José Cláudio da Silva Manhães e aos nossos filhos: Vinícius, Taíssa e Luana Toledo Manhães, minha maior conquista, meu amparo seguro, minha Vida...*

**Ao Prof. Helion Vargas, com a minha eterna gratidão, pelo apoio e incentivo relevantes para que eu retornasse aos meus estudos e pela estimulante orientação desta pesquisa.*

AGRADECIMENTOS

Agradecer... é a arte de reconhecer que com a Amizade, com a Solidariedade e com o Companheirismo, as metas são alcançadas com mais suavidade...

* Em especial, agradeço a Deus, pelo Dom da Vida e por tudo que me confiou.

**A todos, que de alguma forma contribuíram para o êxito deste trabalho;
principalmente:**

* à Prof^ª. Denise Ribeiro dos Santos, pela amizade e apoio neste desafio, além da sua presença em momentos difíceis, sobretudo na fase inicial da pesquisa;

* ao Prof. Luiz Telmo Auler, a quem dedico profunda admiração, pelas valiosas sugestões no campo experimental e a respeitosa convivência profissional;

* ao Prof. Jonas Alexandre, pelo incentivo freqüente e pela contribuição nas coletas de material, em jazidas da região;

* ao Prof. Roberto da Trindade Faria Jr., pelo constante estímulo e pelo auxílio na coleta de gases;

* ao Prof. Marcelo Shoey O. Massunaga, pela importante colaboração nas medidas de espectroscopia fotoacústica;

* aos Professores Marcelo Gomes da Silva e Marcelo da Silva Esthel, pelo apoio nas medidas de propriedades térmicas;

* ao Prof. Juan Garrido Carrió, pelas simulações de Rietveld;

* ao Prof. Edson Correa (Unicamp), pelas medidas de EPR;

* com carinho, aos Professores que me “iniciaram na Área de Argilas”: Prof. Josué Alves Barroso (Geologia), Prof. Ary Carlos Xavier Velloso (Química de Solos) e Prof^a. Helena Polivanov (Mineralogia de Argilas);

* ao amigo Nivaldo Luiz Mendes (*in memoriam*), pelo apoio incondicional e pela ajuda na confecção do forno para a coleta de gases;

* ao amigo Milton Pereira Soares, pelo incentivo, disposição e ajuda nas coletas de material, caracterização da matéria-prima e ensaios tecnológicos;

* aos colegas e técnicos do CCT André Luis Flor Manhães, Carlan Ribeiro Rodrigues e Luiz Antonio Miranda Meirelles, sempre generosos e prestativos;

* às secretárias do LCFis, Idamara Rizzo Gonçalves e Isabel Chistina de Souza Pinto Barreto, pela amizade e constante cordialidade;

* aos alunos de iniciação científica, Cíntia Dantés, Rodrigo Alvarez e Vanuzia Almeida, pela disposição e auxílio nas etapas mais laboriosas de preparação de amostras, caracterização granulométrica e acompanhamento dos tratamentos térmicos;

* ao aluno de iniciação científica, Márcio Ferreira Rodrigues, pela colaboração nas medidas de difusividade térmica;

* aos colegas de curso. Em especial, aos amigos e companheiros de estudo, José Augusto Pedro Lima e Márcia Giardinieri;

* a todos os colegas, funcionários e professores do CCT, pelo apoio e pela torcida positiva;

* ao Laboratório de Materiais Avançados, pelo curso em questão e pelos fornos programáveis;

* ao Laboratório de Ciências Físicas, pela disponibilidade dos equipamentos de medidas de raios-X e de medidas fotérmicas;

* ao Laboratório de Engenharia Civil, pelo apoio na caracterização granulométrica e nos ensaios tecnológicos;

* a todos, os que não foram citados nominalmente, além de parentes e amigos, pelo estímulo gratificante.

Rosane Toledo.

A cerâmica faz parte do diversificado espólio que caracteriza a história da Humanidade, desde os povos pré-históricos; mas sempre revelando propósitos artísticos e utilitários.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO xxii

ABSTRACT xxiii

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E APRESENTAÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS 24

1.2 – OBJETIVOS E METAS 27

1.3 – APRESENTAÇÃO DOS TÓPICOS ENVOLVIDOS 29

CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

2.1 – CONCEITO E PRINCÍPIOS FÍSICOS 32

2.1.1 – Efeito Fotoacústico 34

2.1.1.1 – Produção do Sinal Fotoacústico 35

2.2 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E PROPRIEDADES ÓPTICAS 38

2.2.1 – Mecanismos de Geração de Ondas Acústicas em Sólidos	39
2.2.1.1 – Expansão Térmica	40
2.2.1.2 – Flexão Termoelástica	41
2.2.1.3 – Difusão Térmica	41
2.2.2 – Modelo de Detecção Fotoacústica de Rosencwaig e Gersho Aplicado a Materiais Sólidos	42
2.2.2.1 – Casos Especiais Para o Modelo RG	48
2.2.3 – Experimental: o Espectrômetro Fotoacústico	52
2.3 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS	54
2.3.1 – Célula Fotoacústica Aberta – Medida de Difusividade Térmica	56
2.3.2 – Capacidade Térmica Volumétrica	61
2.4 – MEDIDAS FOTOTÉRMICAS E A DETECÇÃO DE GASES	64
2.5 – ALGUMAS APLICAÇÕES DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS	68

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS DE RAIOS-X APLICADAS A MATERIAIS CERÂMICOS

3.1 – FUNDAMENTOS BÁSICOS	71
3.2 – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X APLICADA À IDENTIFICAÇÃO ELEMENTAR DA AMOSTRA	72
3.2.1 – Experimental: o Espectrômetro	73
3.2.2 – Experimental: a Amostra	75
3.2.3 – Análise Quantitativa	76
3.3 – GENERALIDADES DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	79
3.3.1 – Aspectos Experimentais do Difrátmetro de Raios-X	82
3.3.2 – Análise de Solos e Argilas por DRX	85
3.3.2.1 – Métodos Preparatórios e Interpretativos na Identificação de Grupos de Argilominerais	89
3.3.3 – Análise Quantitativa por DRX	95
3.3.4 – O Método de Rietveld	97

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS CERÂMICOS: GENERALIDADES

4.1 – CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS	99
4.2 – MATÉRIAS-PRIMAS	101
4.2.1 – Argila: Características e Propriedades	103
4.2.1.1 – Argilominerais	106
4.2.1.2 – Algumas Propriedades das Argilas	117
4.3 – O PROCESSO CERÂMICO E TRANSFORMAÇÕES DA MATÉRIA-PRIMA	123
4.3.1 – Aspectos Gerais	123
4.3.2 – Etapas de Tratamentos Térmicos	126
4.3.2.1 – Secagem ou Pré-Queima dos Produtos Cerâmicos	126
4.3.2.2 – Queima dos Corpos Cerâmicos	128
4.3.2.3 – Resfriamento ou Pós-Queima dos Corpos Cerâmicos	129
4.3.3 – Comportamento e Transformações Térmicas de Algumas Matérias-Primas	130
4.3.3.1 – Evolução das Transformações Térmicas dos Principais Argilominerais	133
4.4 – EMISSÕES GASOSAS GERADAS DURANTE TRATAMENTOS TÉRMICOS	134
4.4.1 – Aspectos Ambientais	135
4.4.1.1 – Padrões de Qualidade do Ar	137
4.4.2 – Gases Envolvidos no Processo Cerâmico	138
4.4.2.1 – Monóxido de Carbono (CO)	140
4.4.2.2 – Dióxido de Carbono (CO₂)	141
4.4.2.3 – Óxidos de Nitrogênio (NO_x)	142
4.4.2.4 – Dióxido de Exofre (SO₂)	144
4.4.2.5 – Amônia (NH₃)	145
4.4.2.6 – Metano (CH₄)	145
4.4.3 – Influência na Saúde Humana	146

CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 – ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	151
5.1.1 – Etapas Para Obter a Amostra Solo Natural ou Terra Fina	154
5.2 – ABORDAGEM EXPERIMENTAL E CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DOS MÉTODOS UTILIZADOS	156
5.2.1 – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	156
5.2.2 – Espectroscopia Fotoacústica	158
5.2.3 – Medidas de EPR	159
5.2.4 – Descrição do Ciclo de Queima Para o Processo Cerâmico	159
5.2.5 – Análise por Difração de Raios-X (DRX)	162
5.2.6 – Medidas das Propriedades Térmicas	163
5.2.6.1 – Difusividade Térmica	163
5.2.6.2 – Capacidade Térmica Volumétrica (ρC)	164
5.2.7 – Medidas das Propriedades Cerâmicas	165
5.2.7.1 – Aspectos Gerais	165
5.2.7.2 – Contração Verde-Seco	166
5.2.7.3 – Retrações Linear e Volumétrica	167
5.2.7.4 – Absorção de Água, Porosidade Aparente e Densidade Aparente	168
5.2.7.5 – Tensão de Ruptura à Flexão	169
5.2.8 – Análise de Liberações Gasosas	170

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

6.1 – ABORDAGEM GERAL	176
6.2 – CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS USADOS COMO MATÉRIA-PRIMA	177

6.3 – ANÁLISE QUÍMICA: IDENTIFICAÇÃO ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	183
6.4 – ABSORÇÃO ÓPTICA E MEDIDAS DE EPR	188
6.5 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS	201
6.6 – COMPORTAMENTO CERÂMICO	217
6.7 – PROPRIEDADES TÉRMICAS	228
6.8 – ANÁLISE DE LIBERAÇÕES GASOSAS DURANTE O PROCESSO CERÂMICO	241

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

7.1 – ASPECTOS FINAIS	250
7.2 – PERSPECTIVAS	253

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	254
---	------------

APÊNDICE A – ALGUNS FUNDAMENTOS COMPLEMENTARES

A1 – CLASSIFICAÇÃO DOS SEGMENTOS DO SETOR CERÂMICO	273
A2 – FORMAÇÃO DE SOLOS E MINERAIS CONSTITUINTES	275
A3 – CAULIM: BREVE HISTÓRICO	284
A4 – GRANULOMETRIA: CLASSIFICAÇÃO DE PENEIRAS	286
A5 – CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS	288
A6 – ALGUMAS NORMAS TÉCNICAS APLICADAS AOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS	291
A7 – CONTROLE DA POLUIÇÃO DO AR (POLUIÇÃO, 2002)	293
A7.1 – Legislação Federal de Qualidade do Ar	295
A7.2 – Resolução / CONAMA / Nº 008 de 06 de Dezembro de 1990	295
A8 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	299
A9 – CASOS ESPECIAIS DO MODELO RG	316

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS ADICIONAIS ...	318
---	------------

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Pág.</i>
2.1 – Fenômenos Fototérmicos Resultantes da Interação Entre uma Radiação Modulada e uma Determinada Amostra	33
2.2 – Esquema do Processo de Formação do Sinal Fototérmico	36
2.3 – Representação Física do Comprimento de Difusão Térmica (μ) Pela Penetração de uma Onda Térmica em um Material Qualquer	38
2.4 – Corte Transversal Ilustrando os Principais Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico	40
a) Expansão Térmica	
b) Flexão Termoelástica	
c) Difusão Térmica	
2.5 – Geometria de uma Célula Fotoacústica Convencional	42
2.6 – Representação Fasorial do Sinal Fotoacústico	47
2.7 – Diagrama Esquemático do Arranjo Experimental de um Espectrômetro Fotoacústico, Adaptado de Lima (1999)	53
2.8 – Esquema Experimental da Célula Fotoacústica Aberta – Seção Reta	57
2.9 – Esboço Básico do Arranjo Experimental Para a Medida de ρC	62
2.10 – Ilustração da Evolução da Temperatura em Função do Aquecimento da Amostra e do Tempo – Medida de ρC	63
2.11 – Esquema Básico de um Analisador de Gases URAS	67
3.1 – Geometria de Detecção do Espectrômetro de Fluorescência VRA35	74
3.2 – Difração de raios-X (Representação da Lei de Bragg)	80
3.3 – Geometria de Focalização $\theta/2\theta$ Para a Difração de Raios-X	83
3.4 – Difração de Raios-X de uma Amostra Típica de Caulinita Orientada, em Condições Diferentes: não Tratada, Glicolada, Aquecida a 400 °C e 550 °C ..	92
3.5 – Difração de Raios-X de uma Amostra Típica de Ilita Orientada em Condições Diferentes: não Tratada, Glicolada, Aquecida a 400 °C e 550 °C ...	93

3.6 – Difração de Raios-X de uma Amostra Típica de Montmorilonita não Tratada, Glicolada, Aquecida a 400 °C e Aquecida a 550 °C, Respectivamente	94
4.1 – Esquema Típico de uma Camada 1:1 na Formação dos Argilominerais	109
4.2 – Representação Esquemática de uma Camada 2:1 Presente na Formação de Alguns Argilominerais	110
a) Com Carga Zero na Superfície da Camada	
b) Com Cátion na Intercamada Compensando a Carga da Camada	
4.3 – Representação Esquemática das Estruturas Cristalinas de Argilominerais e suas Distâncias Interplanares (001) Correspondentes (SOUZA SANTOS, 1989; POLIVANOV, 2000)	111
4.4 – Esquema Ilustrativo de Substituição Isomórfica (Al^{3+} por Mg^{2+}) em Argilas Montmoriloníticas	116
4.5 – Esquema Básico Típico de Processos de Fabricação de Cerâmicas: Blocos e Telhas (SEF/SP, 1992)	125
4.6 – Ilustração Básica Típica do Comportamento de um Material Cerâmico em Função da Matéria-Prima e da Temperatura	132
5.1 – Localizações Aproximadas dos Pontos de Coleta das Amostras	152
5.2 – Legenda da Constituição Geológica da Área de Interesse, Região Norte Fluminense	153
5.3 – Perfil de uma Jazida da Região da Baixada Campista	153
5.4 – Ciclo Típico de Queima e Resfriamento	161
a) Exemplo Para o Patamar de 1000 °C	
b) Exemplo Para o Patamar de 600 °C	
5.5 – Ciclo de Queima Para a Coleta de Gases: Curva Preta, Para Aquecimento Contínuo com Coleta na Passagem Pela Temperatura de Interesse e a Curva Vermelha com Patamar de 20 Minutos em Cada Temperatura Investigada, Coletando os Gases em Seguida	172
5.6 – Vista Frontal do URAS 14, Utilizado na Identificação dos Compostos Gasosos	173
5.7 – Montagem Experimental Utilizada para a Queima e Coleta de Gases (Temperatura Ambiente a 1100 °C)	175
6.1 – Distribuição Granulométrica das Partículas da Jazida J1, com Distinção Entre as 4 Camadas	178
6.2 – Distribuição Granulométrica das Partículas por Camada da Jazida J2	179
6.3 – Distribuição Granulométrica das Partículas de Cada uma das Camadas da Jazida J3	180
6.4 – Distribuição Granulométrica das Partículas de Cada uma das Camadas da Jazida J4	181

6.5	– Fluorescência de Raios-X da Amostra J11	184
	a) Elementos Fe, Ti, K, Ca e Mn	
	b) Cl, Fe, Si e Al	
6.6	– Espectros de Fluorescência de Raios-X Para uma Amostra Típica, Exemplificando as Três Faixas de Varredura, Para os Elementos Possíveis de Ser Detectados Pelo Equipamento VRA-35	186
	a) Elementos Zr e Zn	
	b) Fe, Mn, Ti, Ca e K	
	c) Cl, S, Fe, Ti, Si e Al	
6.7	– Espectros Fotoacústicos Para Todas as Amostras do Sítio J1, Obtidos na Frequência Modulada de 20 Hz	189
6.8	– Espectro Fotoacústico Típico Para uma das Amostras Analisadas (J13) na Frequência Modulada de 20 Hz. As Setas Indicam as Posições das Bandas de Absorção (nm) e as Curvas Coloridas Correspondem às Deconvoluções da Curva Experimental	190
6.9	– Amplitude do Sinal Fotoacústico em Função da Modulação de Frequência em 490 nm Para uma das Amostras de Solo (J13). A Linha Sólida Corresponde ao Ajuste de Dados Para f^{-1}	192
6.10	– Fase Fotoacústica em Função da Modulação de Frequência, Típica em 490 nm Para uma das Amostras (J13). A Linha Sólida Corresponde ao Ajuste da Equação (6.1) do Modelo Adotado	194
6.11	– Espectros de EPR Típicos, Obtidos Para as Quatro Camadas da Jazida J1, Exemplificando Tais Medidas	197
6.12	– Espectro Típico de EPR Mostrando as Componentes Lorentzianas de uma das Amostras Investigadas (J13)	198
6.13	– Difratoograma da Fração Argila de uma Amostra Típica, Sedimentada em Lâmina de Vidro	202
6.14	– Difratoogramas Típicos da Fração Argila de Amostras em Forma de Pó, no Estado Natural e Queimadas nas Temperaturas de 300, 400 e 500 °C	203
6.15	– Difratoograma da Fração Argila de uma Amostra J11, em Forma de Pó, Tratada Termicamente a 500 °C	204
6.16	– Análise de DRX de Amostras por Camada da Jazida J1, Extrudadas em Forma de Barras Prismáticas e Secas a 110 °C	205
6.17	– Análise de DRX de uma Amostra Natural, em Forma de Pó, da Camada J13, Refinada Pelo Método de Rietveld	207
6.18	– Monitoramento por DRX, das Transformações Cristalinas de Amostras Típicas de Terra Fina da Baixada Campista, Tratadas Termicamente Entre 110 e 1200 °C	209
6.19	– Análise por DRX de uma Amostra Típica de Terra Fina Queimada a 850 °C	210
6.20	– Análise por DRX de uma Amostra Típica de Terra Fina Queimada a 950 °C.	210

6.21 – Análise por DRX de um Material Cerâmico Resultante de uma Amostra Típica de Terra Fina Queimada a 1200 °C	211
6.22 – Difratogramas Típicos com Respectivos Ajustes Polinomiais de Fases Amorfas (Curvas Vermelhas) e Resoluções Cristalinas (Curvas Pretas) Para Estudos de Cristalinidade	215
6.23 – Comportamento Típico das Frações Volumétricas Cristalina e Amorfa, de um Material Cerâmico Proveniente da Baixada Campista, em Função da Temperatura de Queima	215
6.24 – Comportamento das Frações Volumétricas Cristalinas das Quatro Camadas da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima	216
6.25 – Absorção de Água por Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima	218
6.26 – Tensão de Ruptura à Flexão de Amostras da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima	219
6.27 – Porosidade Aparente de Amostras da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima	219
6.28 – Retração Linear por Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima	220
6.29 – Densidade Aparente por Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima	220
6.30 – Perda de Massa por Camada da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima	221
6.31 – Contração de Volume por Camada da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima	221
6.32 – Fases Cristalinas Presentes na Amostra J12, Queimada a 500 °C	223
6.33 – Comportamento da Perda de Massa Versus Densidade Aparente de Materiais de uma Típica Camada Argilosa da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima	225
6.34 – Evolução da Fração Cristalina Comparada à Resistência Mecânica de uma Típica Camada da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima	226
6.35 – Curva de Gresificação de uma Camada Típica da Jazida J1	227
6.36 – Dependência do Sinal Fotoacústico em Função da Freqüência de Modulação, de Amostras da Jazida J1, com Diferentes Tratamentos Térmicos	231
6.37 – Fase do Sinal Fotoacústico em Função da Raiz Quadrada da Freqüência de Modulação, Para a Amostra J12 Tratada a 1050 °C e Dependência do Sinal com a Freqüência	231
6.38 – Difusividades Térmicas de Amostras da Jazida J1, Tratadas Termicamente Entre 110 e 1200 °C	232
6.39 – Difusividades Térmicas de Amostras das Camadas J12 e J14 em Função da Temperatura	233

6.40 – Evolução com a Temperatura da Fração Cristalina Versus a Difusividade Térmica de uma Típica Camada Silte-Argilosa da Jazida J1	234
6.41 – Comportamento da Variação de Temperatura em Função do Tempo de uma Amostra Característica da Jazida J1, Para Cálculo de ρC	235
6.42 – Condutividades Térmicas de Amostras de uma Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura	236
6.43 – Comparação Entre as Propriedades Térmicas de Amostras de J13 em Função da Temperatura	237
6.44 – Liberações de CO e CO ₂ de uma Camada da Jazida J1 (J12), Comparando Diferentes Tipos de Amostras e de Ciclos de Queima	242
6.45 – Liberações de CH ₄ e NH ₃ de uma Camada Característica da Jazida J1 (J12), Comparando Diferentes Tipos de Amostras e de Ciclos de Queima	243
6.46 – Liberações de NO e N ₂ O de uma Típica Camada da Jazida J1 (J12), Comparando Diferentes Formas de Amostras e de Ciclos de Queima	244
6.47 – Representação Simultânea dos Gases Detectados de uma Amostra em pó, de uma Típica Camada da Jazida J1 (J12), Queimada e Coletada Segundo o Ciclo de Queima Denominado Contínuo	245
6.48 – Comparações Entre os Possíveis Gases Detectados de uma Amostra em Forma de Pó, de uma Típica Camada da Jazida J1 (J12), Queimada e Coletada Segundo o Ciclo de Queima Denominado Isócrono	245
A1 – Fatores Interdependentes na Formação dos Solos	276
A2 – Carta de Plasticidade Para Classificação de Solos Finos Pelo SUCS (PASTORE e FONTES, 1998)	291
B1 – Comparação das Distribuições Granulométricas Entre Todas as Amostras Naturais	318
B2 – Difrátogramas de Amostras J12 Calcinadas Entre 110 a 1200 °C	319
B3 – Difrátogramas de Amostras J13 Calcinadas Entre 110 a 1200 °C	320
B4 – Difrátogramas de Amostras J14 Calcinadas Entre 110 a 1200 °C	321
B5 – Difrátogramas de Amostras J12 Queimadas Entre 850 e 1050 °C	322
B6 – Difrátogramas de Amostras J13 Queimadas Entre 850 e 1050 °C	323
B7 – Difrátogramas de Amostras J14 Queimadas Entre 850 e 1050 °C	324
B8 – Comparação entre Difrátogramas de Todas as Camadas Tratadas a 900 °C ..	325
B9 – Comparação entre a Absorção de Água e a Retração Volumétrica de uma Amostra Típica em Função da Temperatura de Queima	326
B10 – Curva de Vitificação de uma Amostra Característica da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima	326

LISTA DE TABELAS

Tabela	Pág.
2.1 – Propriedades Térmicas Obtidas por Técnicas Fototérmicas	55
3.1 – Distâncias Aproximadas Entre Camadas da Estrutura de Grupos de Argilominerais	89
4.1 – Classificação dos Grupos de Argilominerais mais Frequentes na Composição das Argilas	114
4.2 – Superfícies Específicas de Alguns Argilominerais	118
4.3 – Principais Ocorrências e Reações Térmicas no Processo Cerâmico	131
4.4 – Padrões de Qualidade do Ar, Adotados no Brasil (Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90) e nos Estados Unidos (EPA)	138
4.5 – Principais Grupamentos Funcionais Encontrados nas Substâncias Húmicas da Matéria Orgânica (SPOSITO, 1989)	140
4.6 – Principais Poluentes Atmosféricos e Efeitos Provocados à Saúde Humana	149
4.7 – Limites TLV–TWA (HANDBOOK: LIDE, 1993 – 1994b)	150
5.1 – Concentrações dos Analitos na Adição Padrão	157
5.2 – Condições Experimentais da Análise Quantitativa Elementar	157
5.3 – Parâmetros Experimentais do URAS 14 Para a Análise de Gases	173
6.1 – Descrição das Camadas do Perfil Vertical da Jazida J1	178
6.2 – Descrição das Camadas do Perfil Vertical da Jazida J2	179
6.3 – Descrição das Camadas do Perfil Vertical da Jazida J3	180
6.4 – Descrição por Camada do Perfil Vertical da Jazida Denominada J4	181
6.5 – Resumo dos Ensaios de Caracterização Granulométrica, Limites de Atterberg ou Ensaios de Consistência de Todas as Amostras e as Referidas Classificações (SUCS)	182

6.6 – Análise Quantitativa dos Principais Óxidos, Obtida das Intensidades de Fluorescência de Raios-X Para as Diferentes Camadas das Jazidas J2, J3 e J4, Incluindo a Descrição de Traços de Outros Elementos	187
6.7 – Análise Quantitativa dos Principais Óxidos, Obtida das Intensidades de Fluorescência de Raios-X Para as Diferentes Camadas da Jazida J1, Incluindo a Perda ao Fogo e a Descrição de Traços de Outros Elementos	188
6.8 – Posição das Bandas de Absorção Óptica, Observadas na Figura 6.8	190
6.9 – Tempo de Relaxação Não-Radiativa (τ) e Tempo Característico de Difusão Térmica (τ_{β}), Obtidos dos Resultados Experimentais das Cinco Bandas de Absorção Óptica, Ajustadas Para as Jazidas J1, J2 e J3	195
6.10 – Parâmetros de EPR para as Ressonâncias Principais	199
6.11 – Padrões JCPDS Utilizados na Identificação Mineralógica	201
6.12 – Principais Fases Cristalinas e Frações Relativas de Massa Obtidas do Refinamento de Rietveld	207
6.13 – Comportamento Cerâmico da Camada J11 até 1200 °C	222
6.14 – Comportamento Cerâmico da Jazida J1 a 1200 °C	227
6.15 – Difusividades Térmicas da Jazida J1 em Função da Temperatura até 1200 °C	233
6.16 – Propriedades Térmicas da Camada J13 em Função da Temperatura	236
6.17 – Resumo dos Valores Obtidos, Comparando as Quatro Diferentes Formas de Medidas de CO e CO ₂ Adotadas	246
6.18 – Resumo dos Valores Obtidos, Comparando as Quatro Diferentes Formas de Medidas de CH ₄ e NH ₃ Adotadas	247
6.19 – Resumo dos Valores Obtidos, Comparando as Quatro Diferentes Formas de Medidas de NO e N ₂ O Adotadas	247
A1 – Minerais mais Comuns na Formação dos Solos	279
A2 – Reações de Intemperismos na Formação dos Solos	281
A3 – Ordem Decrescente da Resistência de Alguns Minerais ao Intemperismo Químico em Função da Razão Molar Si/O	283
A4 – Óxidos, Oxi-Hidróxidos e Hidróxidos Metálicos mais Comuns como Constituintes dos Solos	284
A5 – Exemplo Típico da Relação Entre a Composição de um Caulim e sua Granulometria	285
A6 – Caracterização de Alguns Caulins Brasileiros (WILSON <i>et al.</i> , 1998)	286
A7 – Designação de Peneiras e Tamanho Aproximado de partículas (HANDBOOK: LIDE, 1993 – 1994a)	287

A8 – Critérios do Sistema Unificado de Classificação de Solos (ASTM, 1983; PASTORE e FONTES, 1998)	290
A9 – Casos Especiais do Modelo RG: Dependência da Amplitude do Sinal Fotoacústico com as Propriedades Térmicas e Ópticas	317

RESUMO

TOLEDO, Rosane (2003) **Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF/CCT/LAMAV, 326 p.

Foi desenvolvido um estudo sistemático de materiais cerâmicos por Técnicas Fototérmicas e de Raios-X associadas a outros métodos analíticos. A pesquisa envolveu desde a caracterização da matéria-prima, proveniente de quatro jazidas em exploração por Cerâmicas da região da Baixada Campista / RJ, ao produto final. Caracterizou-se a matéria-prima, e as mudanças microestruturais foram monitoradas em função da temperatura (até 1200 °C), correlacionando o comportamento cerâmico com as propriedades termofísicas, além de avaliar a evolução das liberações gasosas envolvidas durante a etapa de queima do processo cerâmico. O conhecimento da influência que a composição da matéria-prima exerce sobre o produto cerâmico, das emissões gasosas e da dependência das várias propriedades físicas, mecânicas e térmicas pode permitir a definição de metas que busquem o controle e a otimização do processo cerâmico para os produtos industrializados atualmente, além de favorecer a busca de novas aplicações.

Palavras-chave: Argila, Materiais Cerâmicos, DRX, Técnicas Fototérmicas e Fotoacústicas, Propriedades Térmicas, Gases

ABSTRACT

TOLEDO, Rosane (2003) **Photothermal and X-Ray Techniques for Monitoring Solids and Gases in Ceramic Materials**. Thesis (Doctor in Engineering and Materials Science) Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF/CCT/LAMAV, 326 p.

A systematic study of ceramic materials from the region of Campos / RJ was undertaken using Photothermal and X-Ray techniques. After characterization of the raw material, microstructural changes were monitored in function of temperature up to 1200 °C and correlated to the ceramic behaviour with thermophysical properties. Gas emission during each burning phase was also followed and measured. The results obtained allow a better control of the industrial manufacturing process and may lead to new applications for these materials.

Keywords: Clay, Ceramic Materials, XRD, Photothermal and Photoacoustic Techniques, Thermal Properties, Gases.

1 – INTRODUÇÃO E APRESENTAÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

A principal motivação deste trabalho foi desenvolver um estudo sistemático de materiais cerâmicos por Técnicas Fototérmicas e de Raios-X, em função da temperatura de queima. Buscou contribuir para a otimização dos procedimentos adotados na indústria, para a melhoria da qualidade dos produtos cerâmicos atuais (tijolos e telhas); além de permitir o conhecimento da composição mineralógica da matéria-prima e a sua relação com as propriedades ópticas e térmicas, correlacionadas ao comportamento cerâmico; bem como, identificar as possíveis emissões gasosas. Vale evidenciar, que ao lado destes dois métodos de análise, outras metodologias foram empregadas, pois os perigos decorrentes da utilização somente de um ou de dois métodos para o estudo em questão são auto-evidentes.

Com a evolução tecnológica das últimas décadas, envolvendo novas áreas como eletrônica e informática, a maioria das técnicas analíticas foi impulsionada por novos equipamentos e acessórios, possibilitando avanços acentuados da Ciência. Muitas pesquisas puderam ser revisadas e novas investigações no desenvolvimento de materiais têm sido freqüentes.

Aliadas às inovações tecnológicas, as Técnicas Fototérmicas que se baseiam em fenômenos fototérmicos e fotoacústicos são importantes ferramentas aplicadas à Física. Tais fenômenos implicam na geração de ondas acústicas ou outros efeitos termoelásticos decorrentes de um feixe incidente de energia radiativa modulada, de uma ampla faixa do espectro eletromagnético (VARGAS e MIRANDA, 1988). As

aplicações das técnicas fototérmicas têm se constituído de maneira notável para o estudo de propriedades ópticas, térmicas e magnéticas em diversas categorias de materiais orgânicos e inorgânicos. Amostras sólidas, líquidas, completamente opacas e em forma de pós e géis, ao contrário das técnicas convencionais de transmissão ou de reflexão, são facilmente analisadas pelas técnicas fototérmicas.

Outras técnicas fundamentais são as Técnicas de Raios-X que envolvem a caracterização elementar e mineralógica, bem como a avaliação de possíveis alterações da estrutura cristalina de materiais submetidos a determinados tratamentos experimentais, tornando-se também valiosas para investigar materiais em geral, em especial, materiais cerâmicos.

Os bens minerais têm uma importância significativa para a sociedade, de tal forma que as fases de evolução da humanidade são divididas em função dos tipos de minerais utilizados, tais como, *idades da pedra, do bronze, do ferro*, etc.. Nenhuma civilização pode prescindir do uso dos bens minerais, pois estão intimamente ligados às necessidades básicas da humanidade. Por outro lado, são recursos não renováveis e a sua exploração deve provocar o mínimo de impacto possível através da compatibilização entre a mineração, aplicações industriais e o meio ambiente.

Os minerais de argila são, provavelmente em escala mundial, os mais importantes minerais utilizados em processos industriais. Porém, por envolverem materiais naturais, apesar de extensivamente investigados, sempre poderão apresentar comportamentos diversificados em função de tratamentos e propriedades desejáveis. Murray (1999) fez uma revisão na mineralogia de argila e previsões para futuras aplicações onde considerou, por exemplo, que a caulinita (já bastante conhecida), por ser o argilomineral mais comum na face da terra, ainda possibilita vasto campo de aplicações, podendo permitir novas pesquisas e direcionamentos, por ser uma matéria-prima de baixo custo e em geral de fácil exploração.

O solo da região Norte Fluminense onde se situa o município de Campos dos Goytacazes¹ mostrou-se particularmente propício à agricultura de cana-de-açúcar, onde o açúcar já expressou na Baixada Campista, um dos mais notáveis panoramas econômicos regionais (LAMEGO, 1974). Entretanto, com a crise açucareira e com a

¹ Uma breve descrição é apresentada no Apêndice A (Item A2).

abundância de depósitos argilosos (com predomínio de caulinita), bem como com as facilidades de extração e processamento deste material, esta região, aos poucos, teve a plantação da cana-de-açúcar substituída pelas jazidas de argilas das indústrias de cerâmica vermelha, uma das atividades econômicas que se destacam na região, tanto pelo baixo custo de produção quanto pela demanda da construção civil, sendo inserida no cenário nacional como o maior pólo cerâmico do Estado do Rio de Janeiro. Contudo, a qualidade do produto final das mais de cem cerâmicas, em geral, ainda é pouco satisfatória.

Técnicas fototérmicas, associadas a outros métodos físicos como raios-X e EPR, em aplicações cerâmicas, podem ser fortes instrumentos no monitoramento das transformações e comportamentos da massa cerâmica, bem como das emissões gasosas, desde a caracterização da matéria-prima ao produto resultante e conduzir à pesquisa altamente importante, não somente no que diz respeito à parte acadêmica em si do trabalho em questão, como também a importantes aplicações tecnológicas, como direcionar para novos produtos mais nobres. Além da busca pelo controle da qualidade, um dos requisitos de sobrevivência das indústrias no mundo, há ainda a preocupação com o meio ambiente pelo monitoramento das liberações gasosas, provenientes da queima do produto, convergindo para o equilíbrio do processo cerâmico industrial.

A difração de raios-X é também uma técnica de suporte na tecnologia de materiais sólidos, pois é a base para uma caracterização estrutural completa destes materiais, permitindo identificar as fases cristalinas e determinar os parâmetros de rede, bem como a proporção volumétrica de fases e o tamanho médio dos grãos cristalinos presentes no material. No caso particular do estudo de argilas, a difração de raios-X teve e continua tendo um papel importante, seja na identificação de sua composição mineralógica ou no desenvolvimento de modelos estruturais para as camadas de aluminossilicatos.

Uma boa caracterização da matéria-prima usada na formulação da massa cerâmica e o conhecimento das transformações mineralógicas, bem como o comportamento cerâmico pela avaliação das propriedades físicas e químicas é importante no sentido de melhorar a qualidade do produto final (tijolos, telhas, lajotas, etc.), além de orientar na metodologia de produção.

Mudanças nas propriedades físicas e químicas decorrentes da etapa de queima do processo cerâmico já são esperadas. Por exemplo, transições de fases cristalinas, redução de porosidade, perda de massa, retração volumétrica, etc.. Entretanto, as propriedades ópticas e térmicas necessitam ser melhores investigadas e correlacionadas ao comportamento cerâmico. São parâmetros de importância extrema para as aplicações na construção civil em regiões tropicais, onde há incidência direta dos raios solares nas edificações, apresentando temperaturas elevadas.

Uma nova exigência da sociedade moderna é a preocupação com o meio ambiente, que logo se refletiu numa postura mais atenta da indústria em geral. A variável ambiental passou a ser fundamental também para a sobrevivência da economia. Tratam-se da produção e do consumo com responsabilidade. No passado, a fumaça saindo de uma chaminé era um símbolo de desenvolvimento; o cidadão não se preocupava com o meio ambiente. Hoje, a percepção é muito diferente, uma vez que a ciência já mostrou ser necessário controlar as emissões de todos os tipos. A sociedade já percebeu que, além da necessidade de usar os bens de consumo, ela precisa da natureza para ter melhor qualidade de vida e até de sobrevivência.

1.2 – OBJETIVOS E METAS

Como já identificado no tópico anterior, o propósito deste estudo foi ampliar o conhecimento das propriedades estruturais, reológicas, ópticas, térmicas e cerâmicas, além das liberações gasosas, decorrentes da queima de materiais cerâmicos, associadas à avaliação das características da matéria-prima argilosa, procurando correlacioná-las em função da temperatura de queima até 1200 °C; em especial, das argilas extraídas da Baixada Campista. Espera-se colaborar para a melhoria da qualidade da produção cerâmica da região, bem como, com o conhecimento das possíveis liberações gasosas da massa cerâmica, possa permitir futuramente, combinadas às liberações de combustíveis utilizados na indústria cerâmica – já em estudo, identificar prováveis compostos responsáveis por

processos de corrosão em ambientes de fornos (partes metálicas, suportes metálicos para peças cerâmicas, etc.), além de questões ambientais e da saúde do trabalhador.

Como etapas desta pesquisa, destacam-se:

- caracterizar a granulometria e a reologia do material natural;
- identificar, através da espectrometria de fluorescência de raios-X, os elementos majoritários na composição química do solo das diversas camadas dos pontos de coleta, bem como detectar a presença de elementos minoritários (ou traços) que possam afetar a temperatura e/ou a velocidade de formação de novas fases cristalinas no material;
- quantificar, por adição de padrão, os principais óxidos;
- caracterizar as propriedades ópticas e paramagnéticas deste material, com base em medidas de espectroscopia fotoacústica e de ressonância paramagnética eletrônica;
- identificar e acompanhar a evolução mineralógica, as mudanças microestruturais e a cristalinidade (frações cristalina e amorfa) que ocorrem nas argilas com a variação da temperatura, na etapa de queima do processo cerâmico, por medidas de difração de raios-X;
- caracterizar as propriedades térmicas pelas medidas de difusividade térmica, capacidade térmica volumétrica e condutividade térmica em função da temperatura de queima, obtidas de técnicas fototérmicas, bem como correlacioná-las às alterações estruturais da massa cerâmica;
- avaliar o comportamento cerâmico pelas medidas das seguintes propriedades: absorção de água, resistência à flexão, porosidade aparente, densidade aparente, e com referência a 110 °C, retração linear de queima, percentagem de perda de massa de queima e contração volumétrica de queima;
- identificar, monitorar e medir os gases (CO, CO₂, CH₄, NH₃, NO, N₂O e SO₂) em função da temperatura, provenientes do produto cerâmico, contribuindo para processos futuros de controle das emissões.

1.3 – APRESENTAÇÃO DOS TÓPICOS ENVOLVIDOS

Deve-se evidenciar que os Capítulos 2, 3 e 4 são abordagens e descrições teóricas de métodos analíticos, propriedades e materiais cerâmicos, já conhecidos. Foram assim apresentados, por entendermos que tais informações reunidas em um mesmo contexto possam facilitar o desenvolvimento de futuros estudos, principalmente de caráter científico, pois estamos em uma universidade relativamente nova, localizada em uma região com depósitos de argila e um pólo cerâmico em desenvolvimento.

Os próximos capítulos são apresentados sucintamente a seguir:

- **CAPÍTULO 2** → é feita uma abordagem geral de Técnicas Fototérmicas, principalmente aplicadas a materiais sólidos e ao monitoramento de gases.
- **CAPÍTULO 3** → são descritas as Técnicas de Raios-X, aplicadas a materiais cerâmicos, envolvendo princípios fundamentais, aspectos experimentais e preparação de amostras para a espectrometria de fluorescência de raios-X e difração de raios-X.
- **CAPÍTULO 4** → integra uma revisão sobre materiais cerâmicos, incluindo matérias-primas (argilas), características e transformações que ocorrem no processo cerâmico e aspectos gerais de emissões gasosas, importantes para uma melhor interpretação dos resultados obtidos e apresentados no Capítulo 6.
- **CAPÍTULO 5** → são apresentados os procedimentos experimentais adotados na presente pesquisa, desde a coleta do material em cavas existentes na Baixada Campista, preparação de amostras, condições experimentais e ciclos de queima.

- **CAPÍTULO 6** → são mostrados os resultados obtidos para as propriedades investigadas e apontadas discussões procurando correlacioná-las em função da temperatura de queima.
- **CAPÍTULO 7** → são feitas conclusões e sugestões para futuros trabalhos.
- **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**
- **APÊNDICE A** → são abordados alguns aspectos teóricos complementares, como classificação do setor cerâmico, formação de solos, minerais constituintes, normas técnicas, padrões JCPDS de difração de raios-X e casos especiais do modelo RG (Rosencwaig-Gersho).
- **APÊNDICE B** → são exibidos alguns gráficos adicionais aos resultados obtidos.
- **O presente trabalho de tese deu origem às publicações seguintes, além de participações em Congressos nacionais e internacionais:**

1. Manhães, R.S.T., Auler, Sthel, M.S., Alexandre, J., Massunaga, M.S.O., Carrió, J.G., dos Santos, D.R., da Silva, E.C., Garcia-Quiroz, A. and Vargas, H. (2002) **Soil Characterisation Using X-ray Diffraction, Photoacoustic Spectroscopy, and Electron Paramagnetic Resonance**. Applied Clay Science. 21: 303 – 311.
2. dos Santos, D.R., Toledo, R., Faria Jr., R.T., Carrió, J.G., da Silva, M.G., Auler, L.T. and Vargas, H. (2003). **Evolved Gas Analysis of Clay Materials Using Photothermal Techniques**. Review of Scientific Instruments. 74 (1): 663 – 666.
3. dos Santos, D.R., Toledo, R., Massunaga, M.S.O., Carrió, J.G., Auler, L.T., da Silva, E.C., Garcia-Quiroz, A., Vargas, H. (2003) **Photoacoustic Spectroscopy Applied to the Study of Clay Soils**. Review of Scientific Instruments. 74 (1): 355 – 357.

4. Toledo, R., dos Santos, D.R., Faria Jr., R.T., Carrió, J.G., Auler, L.T. and Vargas, H. (2003) **Gases Released During Clay Firing and Evolution of the Ceramic Properties**. Applied Clay Science (*submetido em 2003*).
5. Toledo, R., Auler, L.T., Alexandre, J., Sthel, M.S., Massunaga, M.S.O., dos Santos, D.R. e Vargas, H. (2001) **Caracterização de Solos por Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia Fotoacústica – Um Estudo do Ferro Presente nas Amostras**. Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2202601 – 2202612, Florianópolis, SC, (*apresentação e publicação de trabalho completo*).
6. Toledo, R., dos Santos, D.R., Faria Jr., R.T. and Vargas, H. (2003) **Monitoring of Clay Materials. Part 2: Gaseous Releases During the Firing Process**. Anais do 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, Pb (*publicação de trabalho completo*).
7. Faria Jr., R.T., Toledo, R., dos Santos, D.R., Alexandre, J. and Vargas, H. (2003) **Ambient and Qualitative Vision of the Gases Emission in the Fuel Burning: Comparison Between Eucalyptus and BPF Oil**. Anais do 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, Pb (*publicação de trabalho completo*).

2 – TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

2.1 – CONCEITO E PRINCÍPIOS FÍSICOS

Fototérmica como ciência, abrange um conjunto de técnicas que se baseiam no *efeito fototérmico*, *fenômeno que resulta da interação de radiação com a matéria, cuja característica básica envolve a detecção do calor produzido na amostra, decorrente da absorção de uma radiação modulada* (VARGAS e MIRANDA, 1988; ALMOND e PATEL, 1996).

Técnicas Fototérmicas, das quais a Fotoacústica é a mais antiga, são largamente utilizadas em diversas áreas nos meios científicos, tais como médicas e biológicas, de engenharias, agrônomicas, ambientais, de alimentos, dentre outras. A sua aceitação deve-se principalmente por permitirem investigar e caracterizar propriedades estruturais, magnéticas, ópticas e térmicas, bem como pesquisar processos de relaxação não-radiativa numa variedade de materiais orgânicos e inorgânicos (sólidos, líquidos e gases) através de diagnósticos por métodos não-destrutivos (VARGAS e MIRANDA, 1988; ALMOND e PATEL, 1996; VARGAS e MIRANDA, 2003), complementares a métodos convencionais como EPR, inspeções por raios-X e investigações microscópicas, por exemplo.

As aplicações do efeito fototérmico basicamente encerram dois eventos distintos: um, onde há interesse de monitorar detalhes de um processo de absorção óptica através do calor resultante e o outro, onde uma fonte óptica é apenas utilizada como uma forma precisa e controlada de aquecimento (LIMA, 1999). Em linhas gerais, as caracterizações óptica e térmica de um material constituem-se em

ferramentas valiosas que direta ou indiretamente permitem interpretar ou correlacionar seus resultados com outros fenômenos ou propriedades intrínsecos ao material. A magnitude e a forma do sinal fototérmico gerado dependem de parâmetros da amostra investigada, tais como coeficiente de absorção óptica (β), eficiência da conversão de radiação em calor (η) e das suas propriedades termofísicas: difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e capacidade térmica por unidade de volume (ρC).

Todos os sistemas fototérmicos utilizam uma fonte modulada de radiação eletromagnética incidindo em uma amostra que produz calor modulado, cujo princípio baseia-se na absorção da energia eletromagnética pelo meio e a sua subsequente conversão em energia térmica. Este calor resultante provoca algumas alterações físicas na amostra e na sua vizinhança. A Figura 2.1 ilustra alguns destes fenômenos fototérmicos decorrentes da interação da radiação modulada que incide na superfície de um material, gerando ondas térmicas na região iluminada que se propagam pela própria amostra e pelo gás que a cerca (ALMOND e PATEL, 1996; LIMA, 1999; SALAZAR e SÁNCHEZ-LAVEGA, 1999).

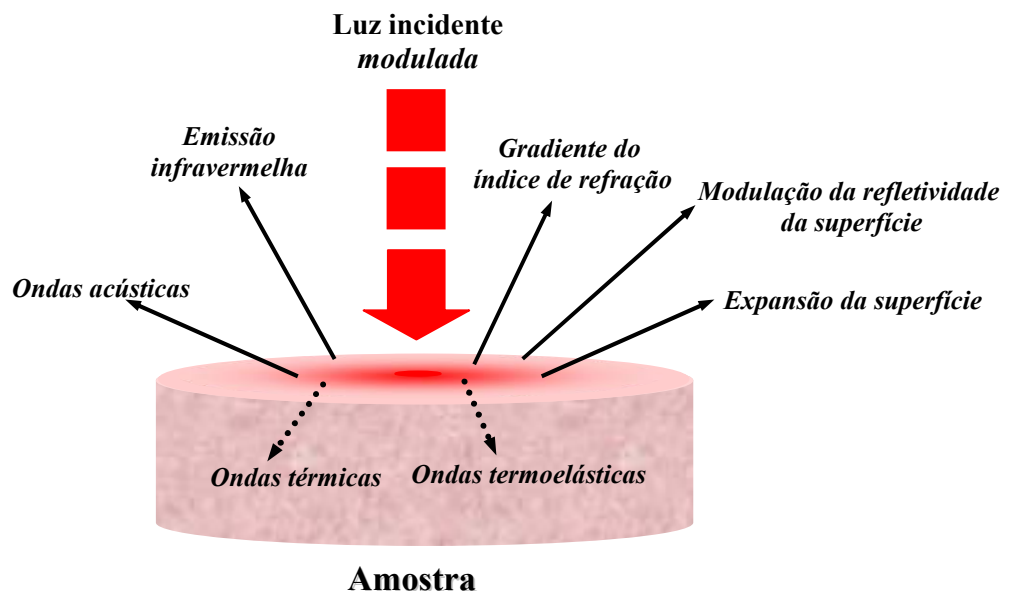


Figura 2.1 – Fenômenos Fototérmicos Resultantes da Interação Entre uma Radiação Modulada e uma Determinada Amostra

2.1.1 – Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico, considerado o mais antigo entre os fenômenos fototérmicos, foi descoberto em 1880 por Alexander G. Bell em suas pesquisas com o fotofone (VARGAS e MIRANDA, 1988).

O efeito fotoacústico é responsável pela geração de um sinal acústico dentro de uma célula hermeticamente fechada, que contém um gás (geralmente, o ar) em contato com uma amostra exposta a um feixe de luz modulada. É resultante da absorção intermitente da radiação por parte da amostra, cuja energia absorvida transformar-se-á (total ou parcialmente) em pulsos de calor, originando variações da pressão no gás, que oscila na frequência modulada. Bell detectou a flutuação de pressão do gás com um tubo auditivo acoplado à câmara. Atualmente o tubo auditivo foi substituído por um microfone sensível.

Devido às limitações práticas para a montagem experimental, principalmente porque o detector era o ouvido humano, o efeito fotoacústico foi abandonado por um longo tempo. Com a descoberta do microfone, Viengorov (1938 *apud* MANSANARES, 1991) iniciou a utilização de tal fenômeno em estudos de gases pela absorção de luz no infravermelho.

No entanto, salienta-se que a utilização da fotoacústica ficou restrita a aplicações em gases até o início da década de setenta, quando foi redescoberta e aplicada em materiais sólidos, com novos modelos teóricos e em particular, pelos recursos provenientes do desenvolvimento tecnológico, tais como o laser, a microeletrônica com amplificadores e transdutores mais sensíveis e a informática para a aquisição de dados e respectivos processamentos. Em 1976, Rosencwaig e Gersho apresentaram um modelo (RG) para aplicação do efeito fotoacústico em materiais sólidos dando um impulso nas aplicações da técnica fototérmica (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976; VARGAS e MIRANDA, 1988; MARQUEZINI, 1990; ALMOND e PATEL, 1996). É um método sensível tanto para materiais opacos quanto para materiais transparentes.

2.1.1.1 – Produção do Sinal Fotoacústico

Em um experimento fototérmico, a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência do fluxo periódico de calor do sólido para uma fina camada do gás. O sinal fotoacústico resultante depende não somente da quantidade de calor gerado na amostra (coeficiente de absorção óptica da amostra e sua eficiência de converter luz em calor), mas também de como o calor se distribui pela amostra, além de como é trocado com o gás da célula. Consideramos que uma amostra com espessura, l_a , é excitada por uma fonte de luz modulada ou pulsada (Figura 2.2), cuja absorção da radiação pela amostra pode ser caracterizada pelo comprimento de absorção óptica, l_β , que é função do comprimento de onda incidente e determinado pela expressão seguinte:

$$l_\beta(\lambda) = \frac{1}{\beta(\lambda)} \quad (2.1)$$

sendo β , o coeficiente de absorção óptica (m^{-1}) da amostra, onde parte da energia absorvida é liberada em forma de calor. É uma importante propriedade do material que responde pela penetração da radiação incidente e depende do comprimento de onda, λ , desta radiação.

A amostra tem os seus níveis internos de energia excitados, ao absorver a radiação incidente que provoca um aquecimento periódico local pelos decaimentos não radiativos. Através da difusão deste calor gerado, desenvolve-se um perfil de temperatura na amostra que se propaga alcançando uma superfície da mesma. A difusão do calor pode ser descrita pelo comprimento de difusão térmica, μ , ou profundidade de penetração do calor na amostra, em função da frequência de

modulação, f , representa a distância que a energia se propaga até a atenuação da onda, determinado pela Equação 2.2.

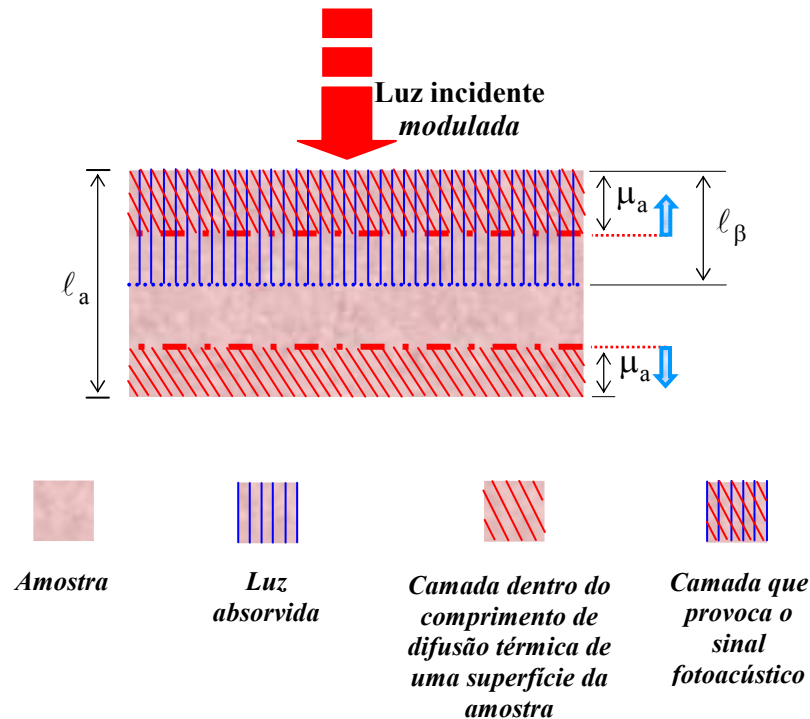


Figura 2.2 – Esquema do Processo de Formação do Sinal Fototérmico

$$\mu(f) = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi \rho C f}} \quad (2.2)$$

onde, κ denota a condutividade térmica e ρC , a capacidade térmica volumétrica, que são descritas no Item 2.3.

Com relação à classificação térmica, observa-se que μ não é uma propriedade intrínseca do material, já que depende também da frequência de modulação da luz incidente, além das propriedades térmicas da amostra.

A amplitude de uma onda térmica é atenuada por um fator de $1/e$, ao propagar-se por um comprimento de difusão térmica. Conseqüentemente, somente o calor gerado dentro de um comprimento de difusão térmica de uma superfície da amostra,

representado pela Figura 2.3, poderá alcançar esta superfície com um valor apreciável. Logo, nem toda luz absorvida pela amostra gera sinal fotoacústico; a principal contribuição do sinal é aquela proveniente da parcela absorvida dentro do comprimento de difusão térmica. Se a amostra estiver em contato com outro meio, ondas térmicas são refletidas e transmitidas na interface. A difusão do calor estende no segundo meio de acordo com a Equação 2.2, porém com os parâmetros materiais desse meio em lugar das propriedades da amostra.

Todos os esquemas de detecção da temperatura na superfície da amostra devem tratar direta ou indiretamente do caráter peculiar de ondas térmicas, que são criticamente amortecidas, considerando em síntese (COUFAL e McCLELLAND, 1988; ALMOND e PATEL, 1996):

- *o detector deve captar a temperatura dentro de um comprimento de difusão térmica da área excitada;*
- *somente o calor gerado dentro de um comprimento de difusão térmica, a partir de uma superfície da amostra, é eficaz na geração do sinal fototérmico e só é obtido um espectro de absorção, se a condição $\beta(\lambda)^{-1} > \mu_a(f)$ for satisfeita em um comprimento particular de onda.*

Para tais considerações, a detecção da onda térmica é completamente diferente da detecção óptica convencional e conduz a aspectos únicos da espectroscopia fototérmica.

É importante destacar que a onda acústica serve somente como um portador da informação térmica. A amplitude do sinal acústico observado dependerá da distribuição da temperatura no volume de amostra aquecido e no meio adjacente, ambos determinados também pelo comprimento de difusão térmica (μ) e pelo comprimento de absorção óptica (ℓ_β). Para a espectroscopia, portanto, a relação entre estes dois parâmetros tem que ser analisada.

A Figura 2.3 ilustra a penetração de uma onda térmica em uma amostra de espessura ℓ_a , que é fortemente atenuada com um comprimento de difusão térmica, onde, I_0 é a intensidade da fonte (LIMA, 1999).

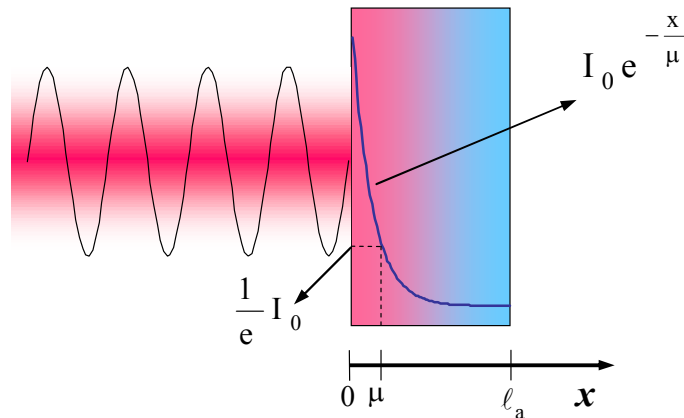


Figura 2.3 – Representação Física do Comprimento de Difusão Térmica (μ) Pela Penetração de uma Onda Térmica em um Material Qualquer

2.2 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E PROPRIEDADES ÓPTICAS

A espectroscopia fotoacústica (PAS) representa um ramo da espectroscopia de absorção onde, o calor, gerado pela absorção da amostra excitada por uma radiação modulada ou pulsada, é detectado por um microfone – *efeito fotoacústico* (ALMOND e PATEL, 1996). Esta técnica permite a caracterização óptica (e térmica, também) da amostra através da determinação do coeficiente de absorção óptica da mesma.

- **Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica em Relação à Espectroscopia Óptica Convencional**

A espectroscopia fotoacústica apresenta algumas vantagens que atraem a sua utilização em comparação à espectroscopia óptica convencional, tais como (VARGAS e MIRANDA, 1988; MARQUEZINI, 1990; ALMOND e PATEL, 1996; LIMA 1999):

- facilidades quanto à amostra: não há necessidade de preparação;
- possibilidade de aplicação em diversos tipos de materiais (sólidos, líquidos opacos ou transparentes, gases, pós, géis, filmes finos, etc.);
- permitir trabalhar em uma ampla faixa de coeficientes de absorção (-10^{-3} até 10^5 m^{-1});
- a absorção óptica pode ser medida diretamente, monitorando a radiação absorvida que relaxa em forma de calor;
- o detector de radiação é a própria amostra possibilitando que a medida possa ser feita em qualquer intervalo do espectro eletromagnético;
- permite estudar propriedades ópticas e térmicas;
- possibilita a análise do perfil de profundidade de uma amostra, de quase superficial a uma escala variável de profundidade de penetração (variando a frequência da luz incidente).

2.2.1 – Mecanismos de Geração de Ondas Acústicas em Sólidos

Após a absorção de radiação pelo material, ocorrem processos de transferência da energia térmica, gerada nos pontos da amostra onde houve a penetração da radiação, como descrito no Item 2.1.1.1, definindo mecanismos de geração do sinal fotoacústico com características específicas.

Os principais mecanismos que contribuem para a formação do sinal fotoacústico são: *expansão térmica*, *flexão termoelástica* e *difusão térmica*, além do *efeito fotobárico* que pode ocorrer em amostras fotoquimicamente ativas (folhas vegetais), com a troca gasosa entre a amostra e o gás da célula fotoacústica – evolução do oxigênio molecular. A Figura 2.4 apresenta o esquema simplificado dos três primeiros mecanismos, importantes para materiais sólidos. No entanto, deve-se salientar que tais mecanismos podem contribuir isoladamente ou de forma simultânea na geração do sinal fotoacústico, mas há condições experimentais que podem privilegiar um deles, tornando-o predominante sobre os demais (MARQUEZINI, 1990; MANSANARES, 1991; ALMOND e PATEL, 1996).

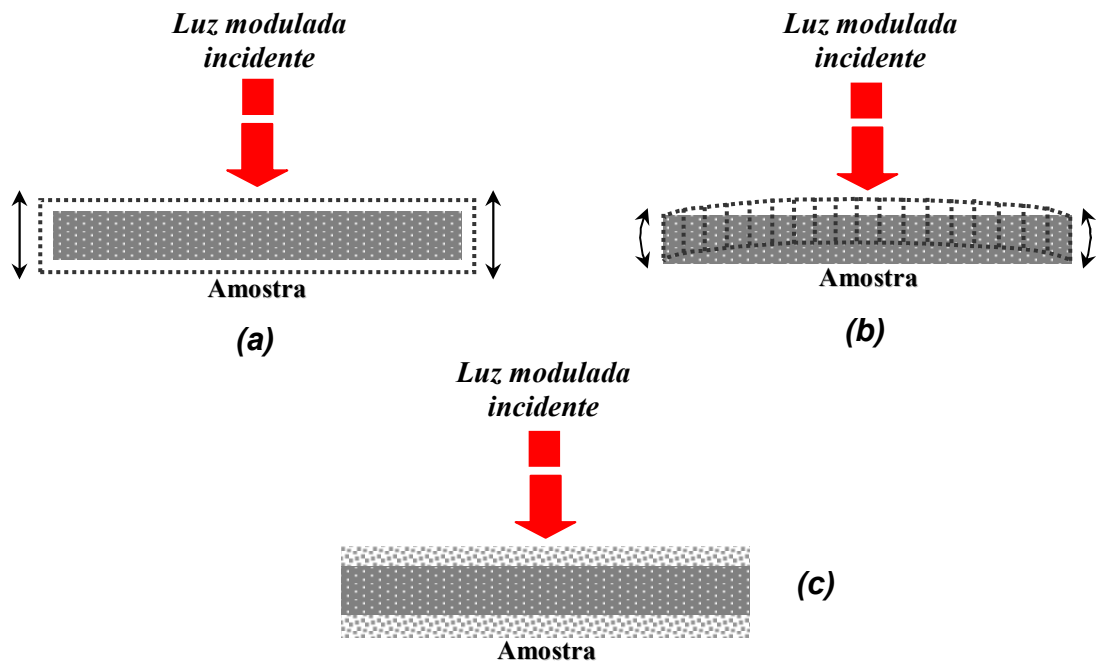


Figura 2.4 – Corte Transversal Ilustrando os Principais Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico

- a) *Expansão Térmica*
- b) *Flexão Termoelástica*
- c) *Difusão Térmica*

2.2.1.1 – Expansão Térmica

Na geração do sinal fotoacústico, baseada neste mecanismo, a amostra expande-se e contrai-se de forma intermitente em decorrência de um aquecimento periódico provocado pela absorção da radiação, alterando (oscilando) a sua temperatura média. A superfície da amostra em contato com o gás comporta-se como um pistão vibratório, que dá origem às ondas acústicas no gás. O mecanismo de expansão térmica pode ser dominante em amostras com baixos coeficientes de absorção óptica, submetidas a altas frequências de modulação (MANSANARES, 1991).

2.2.1.2 – Flexão Termoelástica

Esta contribuição responde pela formação de um gradiente de temperatura em toda a espessura da amostra, produzindo uma expansão diferenciada ao longo dos planos perpendiculares à direção de difusão da onda térmica, induzindo a flexão da amostra, se estiver com as bordas presas. Por ser também periódico, é semelhante à vibração da membrana de um tambor, gerando ondas acústicas no gás.

2.2.1.3 – Difusão Térmica

A onda térmica gerada pelo aquecimento periódico da amostra atinge a interface amostra-gás, transferindo o calor gerado na amostra para uma fina camada do gás nas proximidades da amostra, que responde termicamente pelas variações de temperatura na superfície da amostra, atuando como um pistão vibratório para o resto do gás, produzindo flutuações de pressão no gás.

O modelo desenvolvido por Rosencwaig e Gersho baseia-se no mecanismo de geração do sinal fotoacústico por difusão térmica. É um modelo unidimensional que permite, dependendo das condições experimentais, classificar a amostra termicamente e opticamente, reduzindo bastante a complexidade de resolução da equação geral para a difusão do calor, necessária para as medidas fototérmicas – fotoacústicas.

Rosencwaig e Gersho observaram que a expansão térmica, a flexão termoelástica e alguma vibração mecânica termicamente induzida em materiais sólidos são geralmente contribuições discretas na formação do sinal fotoacústico (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976).

2.2.2 – Modelo de Detecção Fotoacústica de Rosencwaig e Gersho Aplicado a Materiais Sólidos

Com base nos conceitos e na equação geral para a difusão térmica – que se constitui numa ferramenta matriz para a análise de condução de calor da amostra para o gás, Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo (RG) unidimensional para explicar o efeito fotoacústico em sólidos, descrito a seguir para uma célula fotoacústica convencional (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976; VARGAS e MIRANDA, 1988; ALMOND e PATEL, 1996).

O modelo RG foi desenvolvido para a célula da Figura 2.5, onde l_g é a espessura do gás (ar), l_a é a espessura da amostra e l_s é a espessura do suporte.

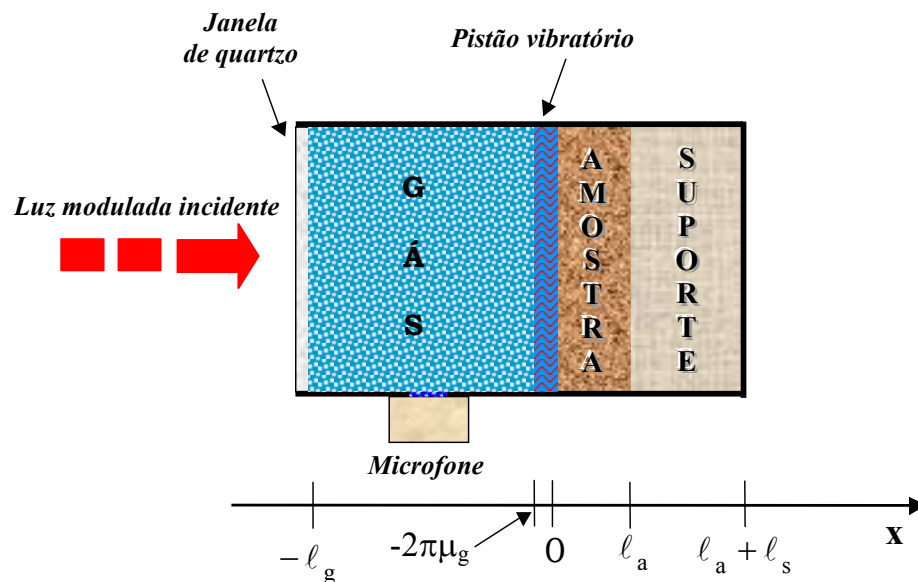


Figura 2.5 – Geometria de uma Célula Fotoacústica Convencional

A radiação incidente passa pela janela de quartzo (transparente), que fecha a célula. Um microfone é acoplado à câmara fotoacústica para detectar o sinal

fotoacústico provocado pelas ondas de pressão que são induzidas no ar da câmara. No desenvolvimento deste modelo, a radiação incidente é considerada monocromática, descrita pela Equação 2.3.

$$I(t) = \frac{I_0}{2}(1 + e^{-j\omega t}) \quad (2.3)$$

sendo, I_0 a intensidade do fluxo incidente (Wm^{-2}) e $\omega = 2\pi f$, a freqüência angular de modulação do feixe incidente. Uma parte da luz é absorvida pela amostra, em conseqüência, a intensidade do feixe luminoso decresce exponencialmente em função da profundidade de penetração no material, descrita pela lei de Beer (Equação 2.4).

$$I(x, t) = I_0(t) e^{-\beta_i x} \quad (2.4)$$

A radiação incidente absorvida pela amostra provoca uma excitação eletrônica (no caso de luz visível e ultravioleta) ou vibracional (no caso de luz infravermelha) nos átomos ou moléculas do material, ocorrendo em seguida a desexcitação, ou retorno ao estado fundamental. No processo de desexcitação, uma série de decaimentos radiativos ou não-radiativos pode ocorrer, dependendo do tipo de material e do comprimento de onda do feixe incidente. O resultado do decaimento não-radiativo é a geração de calor e um conseqüente aumento da temperatura na amostra. O modelo RG considera apenas o decaimento não-radiativo como único efeito que contribui para o sinal fotoacústico – só há relaxação térmica. Adotando tal hipótese, a densidade de calor por unidade de tempo em um ponto x qualquer da amostra pode ser obtida pela Equação 2.5.

$$s(x, t) = -\frac{dI(x, t)}{dx} = \frac{\beta_i I_0}{2} e^{-\beta_i x} (1 + e^{-j\omega t}) \quad (2.5)$$

onde x varia de 0 até ℓ_i , considerando $x = 0$, a superfície da amostra onde ocorre a incidência da radiação modulada. O modelo RG constitui-se da resolução da equação de difusão para o sistema amostra, gás e suporte, mostrado na Figura 2.5, onde a flutuação de pressão é determinada pela distribuição da temperatura neste sistema.

Algumas definições e convenções usadas nas equações, para o modelo RG:

- índices (i): a – amostra, g – gás, s – suporte;
- κ_i – condutividade térmica do meio i;
- α_i – difusividade térmica do meio i;
- $a_i = \pi / \sqrt{2\alpha_i}$ – coeficiente de difusão térmica do meio i (m^{-1});
- $\sigma_i = (1 + j)a_i$ – coeficiente complexo de difusão térmica do meio i (m^{-1});
- $\mu_i = 1/a_i$ – comprimento de difusão térmica do meio i (m);
- β_i – coeficiente de absorção óptica, um parâmetro que indica o grau de absorção do meio i (m^{-1});
- $\ell_{\beta_i} = 1/\beta_i$ – comprimento de absorção óptica do meio i (m);

onde o parâmetro (β_i) permite encontrar a distância (ℓ_{β_i}) percorrida pelo feixe dentro do meio i até que a sua intensidade seja reduzida de um fator $1/e$.

Aplicando-se a equação de difusão térmica aos três meios citados, obtêm-se:

- Amostra:
$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) + f(x,t) = 0, \quad 0 \leq x \leq \ell_a \quad (2.6)$$

- Gás:
$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) = 0, \quad -\ell_g \leq x \leq 0 \quad (2.7)$$

- Suporte:
$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0, \quad \ell_a \leq x \leq \ell_a + \ell_s \quad (2.8)$$

sendo
$$f(x,t) = \frac{s(x,t)}{\kappa_i} \Rightarrow f(x,t) = \frac{\beta_i I_o}{2\kappa_i} e^{-\beta_i x} (1 + e^{j\omega t}) \quad (2.9)$$

É possível adotar algumas hipóteses para facilitar a resolução das equações, tais como, considerar que não ocorra absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, conseqüentemente não haverá geração de calor nestes meios, o que leva o termo $f(x,t)$ das Equações 2.7 e 2.8 ser nulo. Além disto, supor que as espessuras do gás e do suporte sejam muito maiores do que os seus respectivos comprimentos de difusão térmica. Para determinar a variação de pressão na câmara fotoacústica, é preciso conhecer a distribuição de temperatura no gás, para que a expansão térmica da fina camada de gás seja obtida e, por conseguinte, a variação de pressão desejada. Das equações anteriores, aplicando as hipóteses adotadas e as condições de contorno para o modelo RG, *continuidade da temperatura e do fluxo térmico nas fronteiras*, onde a temperatura em $x = 0$ é $\theta(0)$ e que, em $x = \ell_g$, a amplitude de oscilação da temperatura é nula, obtém-se (MARQUEZINI, 1990; ALMOND e PATEL, 1996; LIMA 1999):

$$T_g = \theta(0) e^{-\sigma_g |x|} e^{j\omega t} \quad (2.10)$$

onde $\theta(0)$ é a temperatura na interface amostra-gás e σ_g é o coeficiente complexo de difusão térmica do gás. A expressão de $\theta(0)$ pode ser obtida pela Equação 2.11:

$$\theta(0) = \frac{\beta_a I_0}{2(\beta_a^2 - \sigma_a^2) \kappa_a} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\ell_a \sigma_a} - (r+1)(b-1)e^{\ell_a \sigma_a} + 2(b-r)e^{-\beta_a \ell_a}}{(g+1)(b+1)e^{\ell_a \sigma_a} - (g-1)(b-1)e^{-\ell_a \sigma_a}} \right] \quad (2.11)$$

$$\text{sendo,} \quad r = \frac{\beta_a}{\sigma_a}, \quad g = \frac{\kappa_g \sigma_g}{\kappa_a \sigma_a} \quad \text{e} \quad b = \frac{\kappa_s \sigma_s}{\kappa_a \sigma_a}.$$

Analisando a Equação 2.10, observa-se que o comportamento exponencial indica que a intensidade das flutuações de temperatura no gás tende a zero para pontos distantes da fronteira amostra-gás e sofre uma atenuação de $1/e$ a uma distância μ_g . No desenvolvimento deste modelo, Rosencwaig e Gersho consideraram que somente uma camada de gás com espessura, $2\pi\mu_g$, próxima à superfície da amostra, responde às flutuações de temperatura na superfície (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976; MARQUEZINI, 1990; LIMA, 1999). Tais flutuações térmicas provocam expansões e contrações periódicas no gás que atuam como se fossem um pistão acústico sobre o restante do gás.

Ao usar o perfil de temperatura no gás (Equação 2.10) para obter a temperatura média na camada fronteira e adotando a hipótese do gás ser ideal e com a resposta adiabática do restante do gás à ação deste pistão, obtém-se uma expressão para as variações da pressão do gás através da parte real da Equação 2.12:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} \ell_g a_g T_0} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.12)$$

sendo:

$\gamma = C_p / C_v$ – razão entre os calores específicos do gás (a pressão (C_p) e a volume (C_v) constantes);

P_0 – pressão ambiente e

T_0 – temperatura média na superfície da amostra.

A oscilação da variação de pressão na célula em função do tempo pode ser representada por um fasor. A Figura 2.6 apresenta um esboço da representação fasorial do sinal fotoacústico, \vec{S}_{PA} , que é a componente independente do tempo na expressão da variação de pressão na célula fotoacústica (com amplitude e fase).

$$\delta\vec{P}(t) = \vec{S}_{PA} e^{j\omega t} \quad \text{onde} \quad \vec{S}_{PA} = S_{PA} e^{j\phi} \quad (2.13)$$

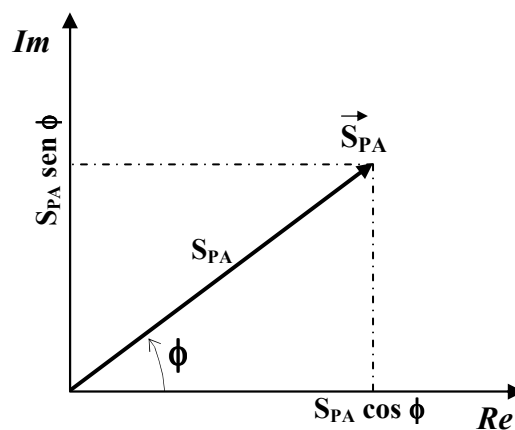


Figura 2.6 – Representação Fasorial do Sinal Fotoacústico

Da Equação 2.12 observa-se que o sinal fotoacústico apresenta uma forma fasorial e que também recebe a contribuição fasorial do fator $\theta(0)$ da Equação 2.11. Levando em consideração tal comportamento não temporal, o sinal fotoacústico pode ser obtido de forma geral, pela Equação 2.14:

$$\vec{S}_{PA} = \frac{\gamma P_0 |\theta_{(0)}|}{\sqrt{2} \ell_g a_g T_0} e^{j\phi}, \quad \phi = \varphi - \frac{\pi}{4} \quad (2.14)$$

sendo ϕ , a fase do sinal fotoacústico.

2.2.2.1 – Casos Especiais Para o Modelo RG

Observando as equações anteriores, em particular, a Equação 2.11, mesmo de forma resumida, pode-se perceber que não é trivial obter a expressão final que representa o sinal fotoacústico. No entanto, uma facilidade que atrai a utilização das técnicas fototérmicas é que, dependendo das propriedades ópticas e térmicas do material, simplificações significativas podem ser feitas. Tais simplificações transformam-se em casos especiais que dependem da forma como as amostras podem ser classificadas, obtendo o respectivo sinal fotoacústico (ROSECWAIG e GERSHO, 1976; VARGAS e MIRANDA, 1988; MARQUEZINI, 1990):

Classificação Óptica → a amostra pode ser classificada opticamente pela comparação de sua espessura (ℓ_a) com o comprimento de absorção óptica (ℓ_β):

- amostra opaca → $\ell_a \gg \ell_\beta$
- amostra absorvedora (translúcida) → $\ell_a \approx \ell_\beta$
- amostra opticamente transparente → $\ell_a < \ell_\beta$

Classificação Térmica → de forma similar, classifica-se termicamente a amostra pela comparação de sua espessura (ℓ_a) com o comprimento de difusão térmica (μ_a), parâmetro relevante nos experimentos fototérmicos, pois caracteriza a extensão efetiva de penetração da onda térmica no interior da amostra, como demonstrado anteriormente:

- amostra termicamente grossa $\rightarrow \ell_a \gg \mu_a$
- amostra termicamente fina $\rightarrow \ell_a \ll \mu_a$

Em uma amostra opticamente opaca, o aquecimento induzido pela radiação pode sempre ser observado do lado iluminado da amostra. No lado traseiro um aumento da temperatura está, entretanto, somente visível quando a luz é absorvida dentro de um comprimento de difusão térmica do lado traseiro, isto é, quando a condição $\ell_a - \ell_\beta < \mu_a$ é encontrada.

Esta condição é uma função de parâmetros da amostra tais como $\beta(\lambda)$, κ , ρC , mas também de uma variável experimental, a freqüência modulada, f . Os esquemas acústicos de detecção parecem superar este problema, desde que as ondas acústicas sejam essencialmente não atenuadas na faixa de freqüência adotada. Um detector acústico pode conseqüentemente estar distante da área iluminada da amostra. Porém, isto é somente possível para aquelas técnicas de detecção que detectam o som gerado em uma amostra volumétrica.

Como já discutido anteriormente, o comprimento de difusão térmica (μ) é função da freqüência de modulação da luz incidente e das propriedades térmicas da amostra. Uma mesma amostra submetida à variação da freqüência de modulação pode passar de termicamente fina a termicamente grossa e a freqüência que ocorre esta transição é denominada freqüência de corte (f_c), atendendo à condição $\mu_a = \ell_a$ e obtida pela Equação 2.15 (MARQUEZINI, 1990).

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi \ell_a^2} \quad (2.15)$$

Destaca-se ainda que os espectros de amostras com propriedades térmicas diferentes, mas ópticas idênticas devem ser completamente diferentes; o mesmo ocorre para amostras com absorções ópticas idênticas, mas de diferentes rendimentos da conversão de radiação em calor. A espectroscopia fotoacústica

requer assim o cuidado particular na seleção da freqüência de modulação; na consideração de parâmetros térmicos e na espessura da amostra e uma compreensão do processo de geração do sinal.

Pelas classificações ópticas e térmicas apresentadas anteriormente, estabelece-se a dependência da amplitude do sinal fotoacústico (S_{PA}) em função das propriedades ópticas e térmicas e da freqüência de modulação da radiação incidente através do modelo RG para alguns casos limites (VARGAS e MIRANDA, 1988; LIMA, 1999), vistos a seguir:

Caso I:

$$\begin{aligned} \beta_a l_a \ll 1, \quad l_a < \mu_a \\ l_a \ll \mu_a, \quad l_a < l_\beta \end{aligned} \quad S_{PA} \approx \frac{\beta_a l_a \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{\kappa_a f} \quad (2.16)$$

Caso II:

$$\beta_a l_a \ll 1, \quad l_a \gg \mu_a \quad S_{PA} \approx \frac{\beta_a \alpha_a \sqrt{\alpha_g}}{\kappa_a \sqrt{f^3}} \quad (2.17)$$

Caso III:

$$\begin{aligned} \beta_a l_a \gg 1, \quad l_a \ll \mu_a \\ \beta_a \mu_a \gg 1 \end{aligned} \quad S_{PA} \approx \frac{\sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{\kappa_a f} \quad (2.18)$$

Caso IV:

$$\begin{aligned} \beta_a l_a \gg 1, \quad l_a > \mu_a \\ \beta_a \mu_a > 1 \end{aligned} \quad S_{PA} \approx \frac{\sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{\kappa_a f} \quad (2.19)$$

Caso V:

$$\beta_a l_a \gg 1, \quad l_a \gg \mu_a$$

$$\beta_a \mu_a < 1$$

$$S_{PA} \approx \frac{\beta_a \sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{\kappa_a \sqrt{f^3}} \quad (2.20)$$

Os cinco casos limites são a base para a *espectroscopia fotoacústica* estabelecida pelo modelo RG para uma célula fotoacústica convencional, onde a radiação incidente atravessa o gás antes de incidir na superfície da amostra (considerada incidência dianteira). A Tabela A9 (do Apêndice A) apresenta um resumo dos casos especiais do modelo RG e a dependência do sinal com a frequência de modulação.

A expressão final que caracteriza um sinal fotoacústico na determinação de propriedades ópticas e térmicas é, em geral, muito complexa como já relatado, envolvendo não só a resolução da equação geral de difusão, bem como outros parâmetros intrínsecos ao próprio método de detecção, que às vezes são difíceis de serem medidos ou obtidos.

Tendo observado o caráter fasorial do sinal fotoacústico, lembrando que na interação de uma radiação modulada ou pulsada com uma amostra, vários fenômenos podem ocorrer, simultaneamente ou não, dependendo da natureza da amostra, da radiação incidente ou da frequência de modulação (ALMOND e PATEL, 1996), conclui-se que cada fenômeno ou conjunto de efeitos resultantes deve ser monitorado através de detector específico.

Tais detectores ou transdutores permitem a monitoração destes efeitos através de sinais de tensão ou de corrente elétrica, estabelecendo-se a inter-relação entre os mesmos. Contudo, mesmo com o avanço da eletrônica, produzindo sensores cada vez mais sensíveis, um outro problema ainda permanecia, decorrente da extrema sensibilidade destes sensores também aos ruídos.

Sendo os efeitos gerados na amostra de pequena amplitude, os sinais elétricos produzidos para avaliar as informações de interesse são de baixa intensidade, da ordem de $\mu V - mV$ (tensão elétrica). Tais sinais possuem uma

baixíssima relação sinal / ruído. A qualidade do sinal observado é degradada pelos ruídos que são provenientes de várias fontes, tais como: interferência eletromagnética através da rede de alimentação ou radiodifusão, instrumentos eletrônicos no mesmo ambiente, lâmpadas fluorescentes, e até mesmo vibrações e som ambiente nas proximidades do experimento (LIMA, 1999). O aumento da relação sinal / ruído, para possibilitar a medida de amplitude e fase de um sinal fototérmico, foi conseguido com o advento da técnica de amplificação sincronizada. O instrumento que funciona com base neste princípio denomina-se amplificador sincronizado ou sensível à fase (*lock-in amplifier*). O amplificador sincronizado é basicamente um voltímetro / amperímetro (a.c.), que mede a amplitude e a fase de um sinal exibindo-os em coordenadas polar ($R\angle\theta$), ou retangular ($X-Y$). Esta última representação permite visualizar tanto a parte real (em fase), quanto a imaginária (em quadratura), fornecendo assim informações que não ficam claras com o uso do modo polar. Este equipamento só é capaz de filtrar e amplificar sinais que estejam em sincronismo com um sinal de referência, que pode ser de origem interna ou externa ao instrumento. Sinais de interferência (ruído ou frequência) diferentes da frequência de modulação que é imposta à radiação através de um modulador mecânico, são rejeitados com uma grande relação sinal / ruído, possibilitando assim a medida do sinal fototérmico com precisão e estabilidade (VARGAS e MIRANDA, 1988; LIMA, 1999).

2.2.3 – Experimental: o Espectrômetro Fotoacústico

O arranjo experimental para estudos fototérmicos utilizando a espectroscopia fotoacústica na faixa do espectro eletromagnético do ultravioleta até as proximidades do infravermelho, cujo esquema básico é ilustrado na Figura 2.7, consiste de uma fonte de radiação, podendo ser uma lâmpada potente ou laser, um modulador mecânico para modular o feixe incidente, um monocromador e uma célula fotoacústica fechada ou convencional, que é constituída de uma câmara contendo um gás (ar), uma janela transparente por onde a luz pode incidir sobre a amostra e um microfone em comunicação com o gás aprisionado nesta câmara (LIMA, 1999).

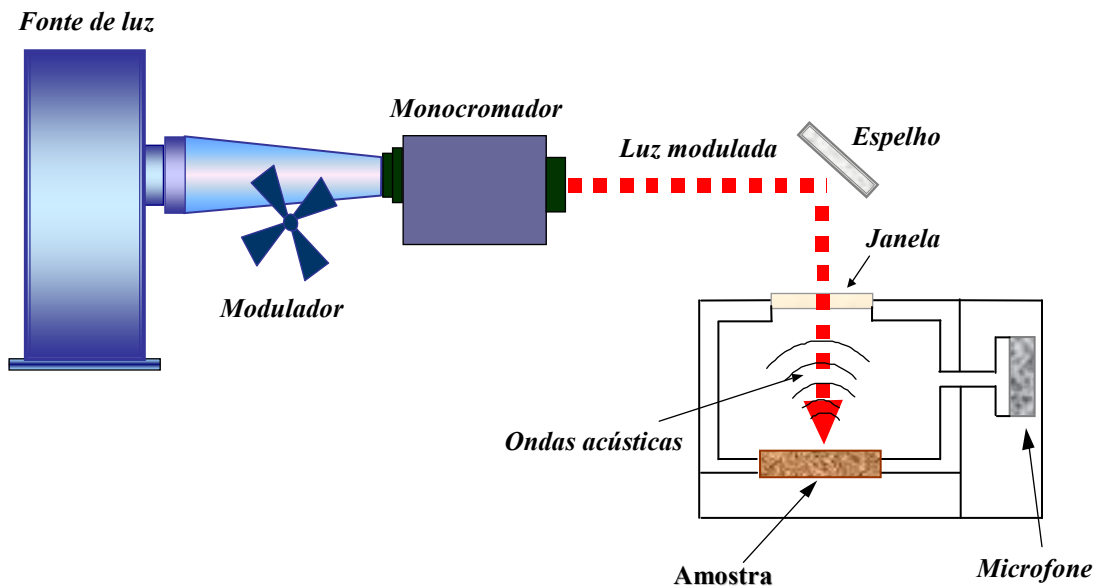


Figura 2.7 – Diagrama Esquemático do Arranjo Experimental de um Espectrômetro Fotoacústico, Adaptado de Lima (1999)

A função da célula fotoacústica é monitorar as variações de temperatura na amostra, que são produzidas pela absorção de energia óptica com comprimento de onda determinado pelo monocromador. Tais variações de temperatura na superfície da amostra causam variações de pressão no gás, produzindo ondas acústicas que são convertidas em um sinal elétrico pelo microfone. Nesta técnica, os espectros de absorção são obtidos para uma dada frequência de modulação, que é ajustada para a obtenção de uma relação ótima de sinal / ruído. Desta forma, o sinal fotoacústico obtido é caracterizado através da medida da amplitude e da fase e é função do comprimento de onda selecionado pelo monocromador. A técnica se baseia ainda numa normalização do espectro utilizando o espectro do carvão preto (radiador ideal) como referência, admitindo que haja uma absorção uniforme em toda a faixa do espectro de referência. Assim sendo, o espectro obtido para uma amostra qualquer será normalizado pelo espectro da amostra de referência eliminando as variações espectrais da fonte incidente (FAVIER *et al.*, 1993; LIMA, 1999).

- **A Amostra Para Espectroscopia Fotoacústica**

Para estudos de solos e argilas, a amostra necessária para a espectroscopia fotoacústica é uma pequena quantidade de pó (< 2 g) homogêneo e fino, depositado diretamente na cavidade da câmara fotoacústica.

2.3 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS

O processo de transferência de calor em materiais cerâmicos pode ser monitorado através de algumas propriedades termofísicas resumidas na Tabela 2.1. A medida destas grandezas envolve configurações específicas: a difusividade térmica e a capacidade térmica volumétrica são avaliadas experimentalmente por arranjos fototérmicos distintos, a condutividade térmica pode ser obtida da Equação 2.21 e a efusividade térmica pode ser determinada pela Equação 2.22. No entanto, os parâmetros fundamentais que governam a caracterização térmica completa do sistema são as únicas quantidades que efetivamente são medidas por técnicas fototérmicas: difusividade térmica e efusividade térmica (ALMOND e PATEL, 1996).

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C} \quad (2.21)$$

$$e = \sqrt{\kappa \rho C} \quad (2.22)$$

Tabela 2.1 – Propriedades Térmicas Obtidas por Técnicas Fototérmicas

	Propriedade	Unidade	Conceito Físico
α	difusividade térmica	$(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	tempo de termalização do calor dentro do material
κ	condutividade térmica	$(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	transporte de energia térmica
e	efusividade térmica	$(\text{W s}^{1/2} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1})$	capacidade de troca de calor – impedância térmica
ρC	capacidade térmica volumétrica	$(\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1})$	armazenamento de calor

onde:

- α → é uma importante propriedade termofísica, um parâmetro que avalia a variação do calor através da amostra ou tempo de termalização do calor na amostra – uma característica intrínseca do material, determinando a velocidade e a atenuação de uma onda térmica que se propaga através do material. Ela não depende somente da condutividade térmica (κ), mas também de como a energia pode ser armazenada;
- κ → propriedade universal de conduzir energia térmica pelas interações e colisões tanto em níveis atômicos quanto em moleculares da matéria – é uma importante propriedade de transporte. É obtida da Equação 2.21, após as medidas de α e ρC ;
- e → é um dos parâmetros termofísicos mais importantes em processos de aquecimento e resfriamento, pois expressa a impedância térmica do material observado. Também pode ser entendida como a propriedade térmica que quantifica a capacidade que um material tem de trocar energia térmica com a sua vizinhança (Equação 2.22);
- ρC → propriedade que está associada ao armazenamento de calor; sendo ρ , a densidade e C , o calor específico do material, ambos à pressão constante. Vale ressaltar que o valor de ρC é obtido por medida única, através de técnica fototérmica.

2.3.1 – Célula Fotoacústica Aberta – Medida de Difusividade Térmica

No modelo RG apresentado anteriormente, considera-se que a luz incide na superfície da amostra em contato com o gás, adotada como origem do eixo x (Figura 2.5). Por isto, é denominada incidência dianteira. Uma das diferenças entre a técnica de detecção célula fotoacústica aberta (OPC) e a espectroscopia fotoacústica (PAS) é que a OPC pode ser classificada como incidência traseira: a luz modulada incidindo na superfície frontal da amostra – oposta à que está em contato com o gás (transmissão pela amostra) e monitorando-se o gradiente de temperatura resultante na parte posterior da mesma (VARGAS e MIRANDA, 1988). A base desta técnica também é a equação geral de difusão de calor, de forma similar à espectroscopia fotoacústica, adotando o mesmo princípio, mas com algumas modificações no esquema experimental tradicional da célula fotoacústica, obtendo um novo método para investigar a difusividade térmica de materiais (DA SILVA *et al.*, 1987; VARGAS e MIRANDA, 1988).

A Figura 2.8 (LIMA, 1999) mostra a configuração experimental básica para a célula fotoacústica aberta, onde o calor gerado na superfície, devido à absorção da radiação, difunde-se para dentro da amostra, alcançando o gás contido na câmara fotoacústica, que é formada no próprio microfone. Este tem a sua abertura fechada pela amostra, fixada através de uma graxa de silicone. Em geral, as amostras são preparadas de modo que a sua espessura e área não ultrapassem 500 μm e 1 cm^2 , respectivamente. As pequenas variações de pressão induzidas no ar da câmara, cuja altura é de aproximadamente 1 mm, são detectadas por um fino diafragma de eletreto metalizado com espessura de 12 μm (com camada de metal depositado de 500 a 1000 Å), apresentando uma eletrização permanente. A vibração desta membrana induz cargas em um disco metálico localizado logo abaixo da mesma, formando um sistema semelhante a um capacitor. Portanto, quando uma luz modulada incide sobre a amostra, com a absorção radiativa e a decorrente geração de calor, provocará uma flutuação periódica da temperatura que variará a pressão do ar na câmara fotoacústica, causando deflexões da membrana que resultam numa diferença de potencial (V_S) através de um resistor (R). As variações de carga

induzida são amplificadas por um transistor com alta impedância de entrada (FET), que é alimentado por uma bateria externa ligada a R. O sinal resultante é medido entre os terminais deste resistor. Tal configuração da célula fotoacústica é utilizada para a caracterização térmica ou óptica, como por exemplo, a medida da difusividade térmica ou espectro de absorção, respectivamente.

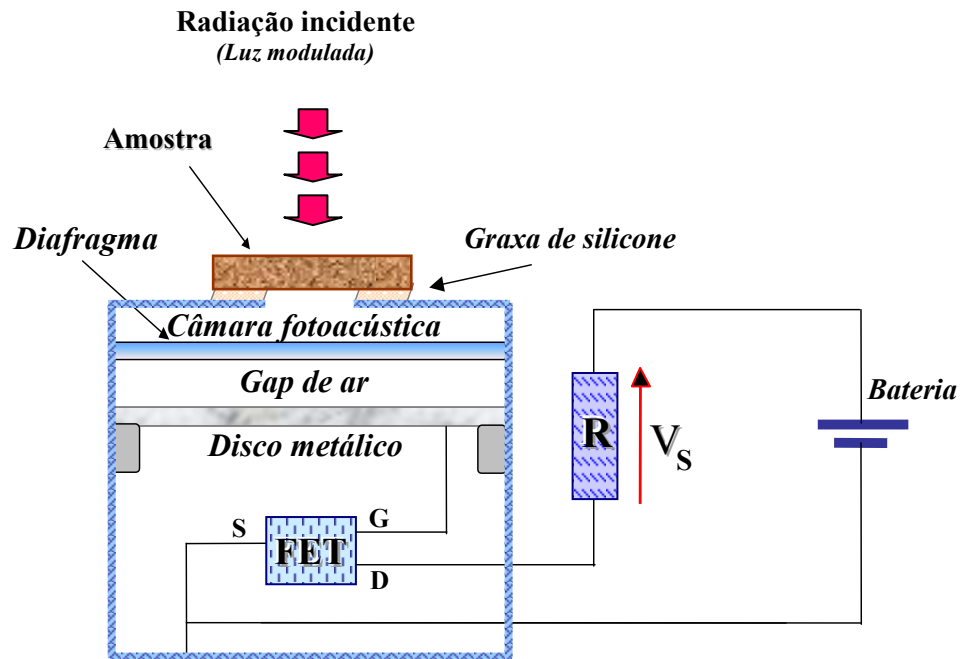


Figura 2.8 – Esquema Experimental da Célula Fotoacústica Aberta – Seção Reta

- **Algumas Vantagens da Técnica de Detecção OPC em Relação à Espectroscopia Fotoacústica (PAS) (MARQUEZINI, 1990; ALMOND e PATEL, 1996):**
 - dimensões mais compactas, permitindo inclusive medidas “in-vivo” e “in-situ”;
 - baixo custo;
 - facilidades na troca de amostras;
 - maior sensibilidade;

- esta técnica também pode ser aplicada a amostras líquidas, necessitando apenas de um porta-amostra adequado;
- eficaz para o controle de qualidade de materiais em geral.

Na medida da difusividade térmica pelo método OPC, o sinal fotoacústico (S_{PA}) é monitorado pela tensão de saída do microfone, V_s , através do resistor R , que se relaciona com a variação de pressão na câmara fotoacústica (δP) pela expressão da Equação 2.23. Esta flutuação de pressão é resultante da equação geral de difusão térmica, aplicada aos meios: amostra, gás e membrana, bem como feitas as simplificações teóricas e consideradas as condições de contorno para o modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho e com a configuração da face da amostra oposta à superfície de incidência do feixe de luz, exposta a seguir (MARQUEZINI, 1990; ALMOND e PATEL, 1996; ALEXANDRE *et al.*, 1999):

$$S_{PA} \approx \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{2\pi \ell_g T_0 \kappa_a f} \left\{ \frac{e^{j(\omega t - \pi/2)}}{\sinh[(1+j)\ell_a a_a]} \right\} \quad (2.23)$$

onde:

$\gamma = C_p / C_v$ – é a razão entre os calores específicos do gás (a pressão (C_p) e a volume (C_v)) constantes);

P_0 e T_0 – são, respectivamente, a pressão e a temperatura ambiente;

I_0 – intensidade da radiação;

f – frequência de modulação;

$a_a = \omega / \sqrt{2\alpha_i}$ ou $(\pi f / \alpha_a)^{1/2}$ – coeficiente de difusão térmica da amostra (m^{-1});

ℓ_i , κ_i e α_i – são, respectivamente, o comprimento, a condutividade térmica e a difusividade térmica do meio i (a – amostra e g – gás).

Segundo o modelo de Rosencwaig e Gersho (MARQUEZINI, 1990), na geração do sinal fotoacústico para o modelo OPC (S_{PA}), a flutuação de pressão na câmara fotoacústica é decorrente do fluxo de calor da amostra e / ou da membrana para o gás, diferente da detecção fotoacústica convencional que considera a amostra como a única fonte geradora de calor. Para amostras opticamente opacas, a única contribuição na produção do sinal fotoacústico é da amostra; por outro lado, para amostras opticamente transparentes, há contribuição da amostra e da membrana do microfone de eletreto – há absorção da luz transmitida também pela membrana. Assim, as deflexões no diafragma causadas pela variação de pressão na câmara, são decorrentes do aquecimento periódico da amostra e da própria membrana, ambas contribuindo na formação do sinal fotoacústico.

Assumindo que a amostra é opticamente opaca para a radiação incidente e que o fluxo de calor na interface com o gás da câmara é desprezado, para a Equação 2.23, podem ser feitas simplificações para dois casos limites em função da análise térmica, com predomínio de difusão térmica:

- Para uma amostra termicamente fina ($\ell_a \mu_a \ll 1$), a Equação 2.23 reduz-se a:

$$S_{PA} \approx \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{2\pi \ell_g T_0 \kappa_a \ell_a} \left\{ \frac{e^{j(\omega t - 3\pi/4)}}{f^{3/2}} \right\}, \quad (2.24)$$

onde o sinal fotoacústico exibe uma dependência de $f^{3/2}$, diminuindo com um aumento da frequência de modulação.

- Para uma amostra termicamente grossa ($\ell_a \mu_a \gg 1$), ou seja, onde a frequência de difusão é muito menor do que a frequência de modulação,

$$\left(\frac{\alpha}{\pi \ell_a^2} \ll f \right),$$

$$S_{PA} \approx \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{\pi \ell_g T_0 \kappa_a} \left\{ \frac{e^{[-\ell_a (\pi f / \alpha_a)^{1/2}]} }{f} \right\} e^{j(\omega t - \ell_a \mu_a - \pi/2)}, \quad (2.25)$$

observa-se que a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com a frequência de modulação como $f^{-1} e^{-bf^{1/2}}$,

sendo,

$$b = \ell_a \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_a}} \quad (2.26)$$

A difusividade térmica, α_a , pode ser determinada pelo ajuste dos dados correspondentes ao regime de classificação da amostra (Equações 2.24 e 2.25). Considerando, por exemplo, amostras termicamente grossas, α_a pode ser determinada a partir do ajuste dos dados experimentais da amplitude do sinal fotoacústico (Equação 2.27), para o modelo de difusão térmica:

$$S_{PA} = \frac{A}{f} e^{-bf^{1/2}} \quad (2.27)$$

Tendo obtido o valor de b pelo ajuste dos dados experimentais, subseqüentemente, o valor de α pode ser extraído da Equação 2.26, onde:

S_{PA} – é a intensidade do sinal fotoacústico;

A – é uma constante que está relacionada a fatores, tais como, intensidade da luz, geometria da célula e propriedades térmicas do gás, etc.

b – é o parâmetro de ajuste que permite determinar o valor de α , do material investigado, por detecção OPC.

Ainda para a configuração de iluminação traseira, ilustrada na Figura 2.8, se o material investigado, dependendo das condições experimentais, apresenta predominância da contribuição de expansão térmica, para amostras termicamente grossas ($S_{PA} \propto f^{-1}$), a difusividade térmica é determinada através do ajuste da fase, onde a fase do sinal é dada por (MANSANARES, 1991):

$$\phi = \phi_0 + \arctan\left(\frac{1}{b\sqrt{f} - 1}\right) \quad (2.28)$$

onde:

ϕ – é a fase do sinal fotoacústico;

b – é o parâmetro de ajuste que permite determinar o valor de α , do material investigado, por detecção OPC, aplicando a Equação 2.26.

Para frequências de modulação relativamente altas, este efeito é dominante e o ajuste numérico da Equação 2.29, permite obter o valor do parâmetro b e aplicá-lo na Equação 2.26 para determinar a difusividade térmica do material.

2.3.2 – Capacidade Térmica Volumétrica

A capacitância térmica por unidade de volume, ρC , é obtida pela monitoração do aumento de temperatura, que é provocado pela iluminação contínua de luz branca em uma das faces da amostra, que deve apresentar espessura inferior a 500 μm . O arranjo experimental é apresentado esquematicamente na Figura 2.9. A amostra que é pintada por uma fina camada de tinta preta (para garantir

emissividade igual a 1) em toda a sua superfície, onde se assume que uma face absorve a luz e que a transferência de calor é monitorada pela outra superfície, é suspensa adiabaticamente por uma haste isolada de nylon, dentro de um recipiente de *Dewar*, que é subseqüentemente vedado e produzido vácuo ($\approx 10^{-3} - 10^{-4}$).

Através de uma janela óptica, o feixe contínuo de luz branca é focado sobre uma das superfícies da amostra, causando o aquecimento. As variações da temperatura são monitoradas em função do tempo, através de um termopar tipo T, acoplado à amostra pela superfície oposta à iluminada, como ilustra a Figura 2.9. A radiação incidente sobre uma das faces negras é convertida em calor, elevando a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até um valor de saturação. Esta temperatura máxima é atingida quando a amostra alcança um regime de equilíbrio; ou seja, passa a emitir toda a energia que recebe. Ao atingir este estágio de saturação da amostra, a fonte de luz é desligada e, como conseqüência da emissão de calor da amostra, a temperatura reduz até retornar à temperatura ambiente (Figura 2.10). Aos resultados experimentais são ajustadas expressões teóricas que permitem obter a capacitância térmica volumétrica da amostra, quer seja pelo ajuste da curva de subida da temperatura ou de descida, distintamente, descritas pelas Equações 2.29 e 2.30 e ilustradas pela Figura 2.10 (MARQUEZINI, 1990; ALMOND e PATEL, 1996; ALEXANDRE *et al.*, 1999; LIMA, 1999).

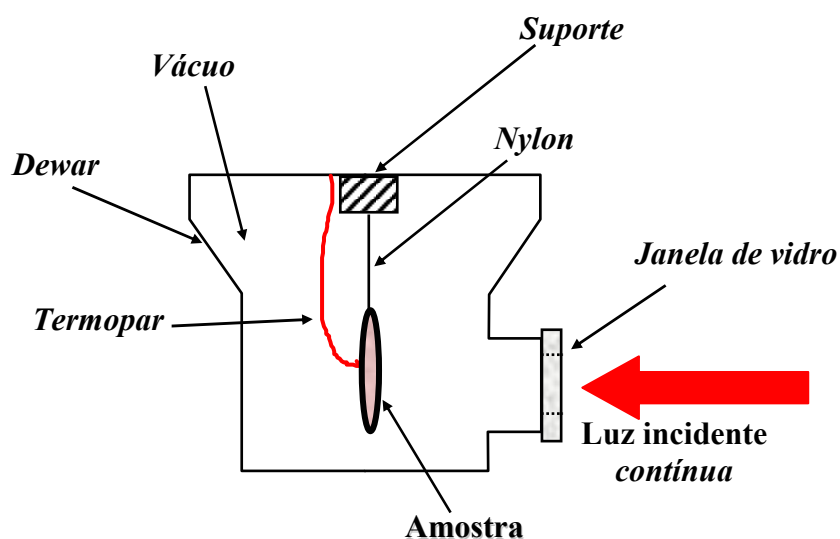


Figura 2.9 – Esboço Básico do Arranjo Experimental Para a Medida de ρC

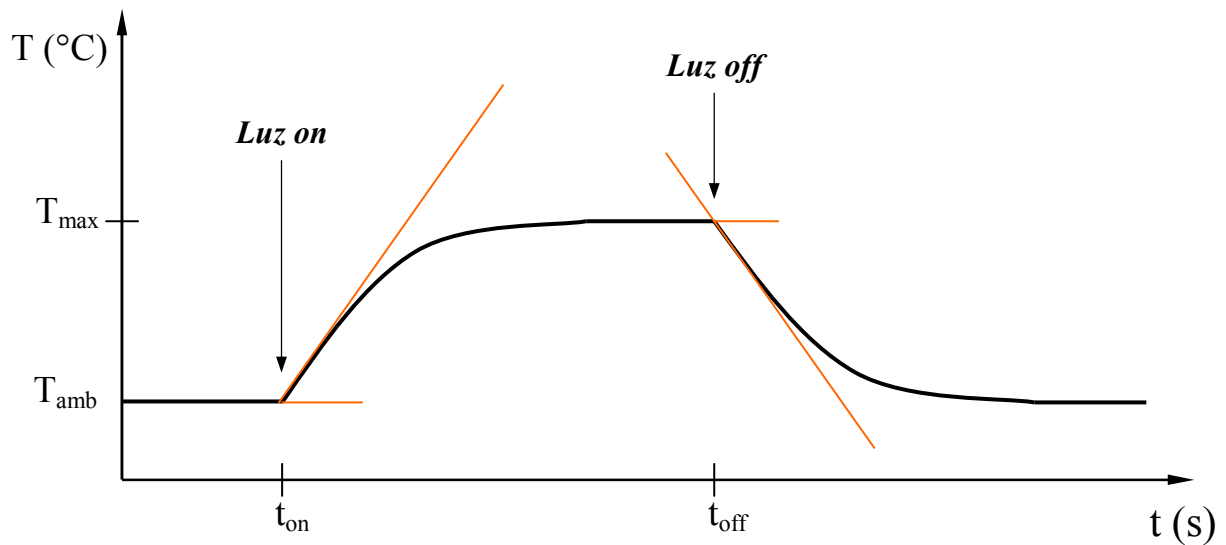


Figura 2.10 – Ilustração da Evolução da Temperatura em Função do Aquecimento da Amostra e do Tempo – Medida de ρC

Para o balanço de energia de uma amostra completamente absorvente (cuja espessura é muito menor do que as suas dimensões laterais), onde o mecanismo de perda de energia é a radiação – caso unidimensional, resolvendo a equação de difusão do calor da superfície não iluminada da amostra, a evolução do aumento de temperatura para tempos maiores do que o tempo de difusão térmica ($\approx \ell_a^2 / \alpha_a$) onde ℓ_a , é a espessura da amostra e α_a , a difusividade térmica, o ajuste é determinado por:

- Considerando a Curva de Subida da Temperatura, Tem-se:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad (2.29)$$

onde:

I_0 – intensidade da luz incidente;

$\tau = \frac{\ell_a \rho C}{2H}$ – constante de tempo de aumento da temperatura (subida da curva), de onde é extraído o valor de ρC ;

$H = 4S\varepsilon\sigma T_0^3$ – coeficiente de transferência de calor radiativo;

σ – constante de Stefan-Boltzmann;

T_0 – temperatura ambiente;

S – superfície da amostra.

- Adotando a curva de descida da temperatura, obtém-se:

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} e^{-t/\tau} \quad (2.30)$$

O parâmetro τ é determinado pelo ajuste dos dados experimentais, que, juntamente com a Equação 2.29 ou 2.30, determina o valor de ρC .

2.4 – MEDIDAS FOTOTÉRMICAS E A DETECÇÃO DE GASES

A detecção de gases representa uma tarefa difícil devido à diversidade de compostos relevantes e de suas concentrações, muitas vezes, baixas e heterogêneas. No caso ideal, segundo Sigrist (1995), uma técnica de detecção deve atender algumas das seguintes exigências:

- facilidade de medir compostos diferentes com um único instrumento;
- sensibilidade elevada permitindo a detecção das concentrações em ppb (10^{-9}) ou até mesmo em ppt (10^{-12});
- alta seletividade que permita a clara distinção entre compostos diferentes, particularmente entre compostos orgânicos voláteis (VOCs);

- larga escala dinâmica para medir baixas concentrações em áreas rurais e concentrações elevadas nas proximidades da fonte de emissão;
- boa resolução no tempo, permitindo medidas quase contínuas;
- portabilidade para medidas *in situ* ou monitoramento remoto, e
- operação automática.

No passado, muitos esquemas de detecção de gases foram introduzidos, cujas técnicas analíticas podem ser separadas em espectroscópica e não-espectroscópica. Um exemplo típico e bastante conhecido de um método não-espectroscópico é a cromatografia gasosa. A aplicação de técnicas espectroscópicas, baseadas geralmente em medidas de absorção, tem crescido substancialmente. O espectro de absorção é único para cada molécula, considerado como se fosse uma “impressão digital”, particularmente na região de comprimentos de onda no infravermelho (SIGRIST, 1995). Tais esquemas freqüentemente permitem a detecção simultânea de vários compostos, dependendo da tunabilidade e da largura da banda da fonte de radiação e da resolução espectral do detector de radiação.

Esquemas espectroscópicos incluem uma variedade de diferentes métodos, tais como espectroscopia de absorção óptica diferencial (DOAS), espectroscopia de transformada de Fourier convencional e infravermelha (FTIR), espectroscopia fotoacústica (PAS), etc.

Entretanto, em geral, a detecção fotoacústica de gases está relacionada com a aplicação de fontes de luz de laser, variando do infravermelho ao visível e incluindo ambos, modulados ou pulsados. Sendo o sinal fotoacústico proporcional à potência do laser, os lasers mais potentes são aplicados com mais vantagens. Os lasers de CO₂ e CO estão entre os mais usados (SIGRIST, 1995; HARREN *et al.*, 1997).

O sistema de detecção fotoacústica pode, em princípio, utilizar como fonte de iluminação da amostra, tanto um laser quanto uma lâmpada térmica que possa ser filtrada por um sistema múltiplo de filtros para obter a radiação de diferentes comprimentos de onda, na faixa espectral de interesse, que permita a distinção entre determinados componentes da amostra investigada.

A seleção do comprimento de onda ocorre pela espécie sob investigação própria, de tal forma que todos os comprimentos de onda em que ocorre absorção sejam simultaneamente ativos. Com este esquema inteligente, os limites de detecção na escala do ppm podem ser conseguidos para aproximadamente 25 C_xH_y , compostos gasosos no instrumento do caso URAS (HARREN *et al.*, 1997), usado nesta pesquisa.

O analisador URAS – Hartmann & Braun, é um equipamento comercial utilizado para a detecção de gases, também é considerado detector fotoacústico (Harren, 1997), que de acordo com especificações, pode inserir 20 filtros modulares diferentes consecutivamente no mesmo feixe de luz e detectar simultaneamente de 2 a 4 gases de um conjunto de 20 em níveis de $10^{-2} - 1$ ppmv.

A Figura 2.11 apresenta um esboço esquemático do instrumento URAS (Harren, 1997), onde:

- IR-S – corresponde à fonte térmica (infravermelha);
- SP – divisor do feixe de luz em 2 caminhos;
- CH – modulador mecânico;
- F – filtro que seleciona os comprimentos de onda necessários ao processo de detecção;
- M1 – representa a célula de medida por onde o gás (amostra) flui;
- M2 – serve como célula de referência;
- E – equalizador que pode ajudar antes de preencher as células M1 e M2;
- a última célula consiste de 2 compartimentos com a membrana M entre eles. Ambos os compartimentos são preenchidos com o gás em análise, de modo que todo comprimento de onda característico para este gás contribua para o sinal. Se em M1 a atenuação difere da de M2, a membrana M oscila na frequência de modulação. Esta oscilação (tipicamente em Hz) é detectada capacitivamente. Em R, o feixe de referência é absorvido.

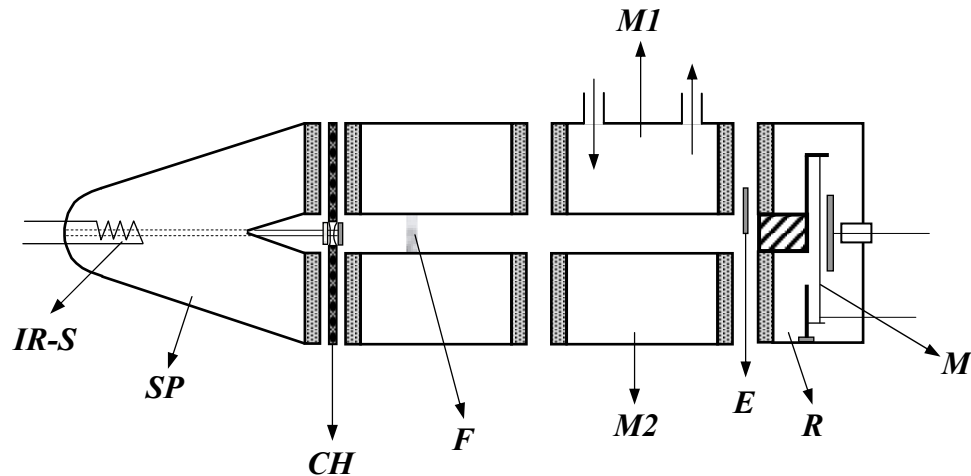


Figura 2.11 – Esquema Básico de um Analisador de Gases URAS

O analisador de gases URAS 14 (LCFis) consiste de uma célula dividida em 2 compartimentos: uma célula de medida, pela qual a amostra analisada flui e uma célula de referência preenchida com nitrogênio. A luz emitida pela fonte é modulada por um modulador mecânico e dividida por um divisor de feixe. Cada feixe atravessa simultaneamente a célula de medida e a célula de referência. O detector do analisador consiste de duas câmaras seladas separadas por um capacitor diafragma ou membrana. Ambas as câmaras são preenchidas com o gás puro da espécie química sob investigação. Os feixes de luz que saem da amostra e da célula de referência alcançam independentemente as duas câmaras do detector, provocando uma pressão diferencial que é proporcional à absorção de luz pela amostra. A diferença de pressão é convertida pelo capacitor do diafragma em um sinal elétrico.

Para amostras de cerâmicas, as concentrações investigadas foram de CO, CO₂, SO₂, NH₃, NO, N₂O, e CH₄, que foram analisadas simultaneamente para um fluxo do gás de 300 ml/min, usando as células de análises diferentes conectadas em série.

2.5 – ALGUMAS APLICAÇÕES DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

As aplicações das Técnicas Fototérmicas incluem além da medida de propriedades ópticas e térmicas de um espécime, outros aspectos deste espécime que modificam a distribuição da temperatura na amostra. Há diversos métodos de detecção disponíveis que diversificam tais técnicas. Por ex., sistemas fototérmicos convencionais (espectroscopia fotoacústica, detector fotoacústico célula aberta, efeito miragem), método de detecção piezoelétrica, detecção fotopiroelétrica, microscopia fototérmica ou perfil de profundidade, etc. (COUFAL e McCLELLAND, 1988; LIMA, 1999). Recentemente, a interferometria de ondas térmicas tem possibilitado avanços no controle da qualidade de combustíveis (LIMA, 1999).

A história da crescente utilização de técnicas fototérmicas, bem como os seus princípios físicos têm sido largamente divulgados na literatura pertinente (LIMA e BAESSO, 1987; VARGAS e MIRANDA, 1988; COUFAL e McCLELLAND, 1988; ALMOND e PATEL, 1996; VARGAS e MIRANDA, 2003; dentre tantos outros).

Apesar de numerosas aplicações em diversas áreas, a literatura ainda é limitada no campo de solos e argilas, mas é abrangente em alguns materiais cerâmicos (cerâmica avançada); também escassa em cerâmica vermelha e de revestimentos. A seguir serão listados alguns estudos, apenas como exemplo de aplicações variadas desta potencial técnica:

- Veleva *et al.* (1987) investigaram processos de corrosão em amostras metálicas expostas a ambientes tropicais, através das propriedades térmicas medidas por técnicas fotoacústicas (não-destrutivas).
- Yariv *et al.* (1994) analisaram quatro amostras de caulinita pura e caulinita com intercalação de CsCl, tratando termicamente duas amostras a 250 °C. Eles utilizaram difração de raios-X, espectroscopia fotoacústica e espectroscopia infravermelha de refletância difusa com o objetivo de avaliar o comportamento da água intercalada nas amostras.

- Lavega *et al.* (1997) utilizaram métodos fototérmicos (efeito miragem) para medir a difusividade térmica de materiais cerâmicos porosos. Especificamente investigaram a porosidade de três amostras diferentes de SiC em função da temperatura, numa faixa desde a temperatura ambiente até 1000 K.
- Toyoda e Shimamoto (1998) aplicaram a espectroscopia fotoacústica para a caracterização de estados eletrônicos e desordem estrutural de amostras de ZnO contendo 1 mol % de Bi₂O₃ em diferentes temperaturas de sinterização (700 a 1100 °C), na faixa de comprimento de onda de 320 – 800 nm com a frequência modulada de 33 Hz.
- Vargas *et al.* (1998a) aplicaram a espectroscopia fotoacústica à ciência médica investigando protozoários.
- Alexandre *et al.* (1999) utilizaram a técnica fotoacústica para caracterizar as propriedades térmicas de uma amostra de caulinita da Região Norte Fluminense, tratada termicamente, para investigarem a transição de fase da metacaulinita para o início de cristalização da mulita (a 950 °C), correlacionando com resultados obtidos por difração de raios-X.
- Bribiesca *et al.* (1999) pesquisaram as propriedades térmicas, em temperatura ambiente, de amostras de porcelana elétrica com diferentes adições de alumina, tratadas termicamente em temperaturas de 1270 a 1350 °C.
- Castaneda *et al.* (1999) investigaram uma transição de fase tetragonal para cúbica de uma cerâmica BaTiO₃, em 110 °C, por medidas fotoacústicas.
- Fournier *et al.* (2001) procuraram avaliar a qualidade de amostras de aço, correlacionando dureza com difusividade térmica.
- Vargas *et al.* (2001) investigaram concentrações de CO₂ no ar através de interferômetro de ondas térmicas.
- Vargas *et al.* (2001b) mediram as propriedades térmicas de misturas líquidas por interferômetro de ondas térmicas.

- Manhães *et al.* (2002) pesquisaram amostras caulínicas, observando por espectroscopia fotoacústica a presença de Fe^{3+} em sua estrutura cristalina, comprovada por EPR.
- Cardoso *et al.* (2003) pesquisaram o teor de ferro em leite comercial por fenômenos fototérmicos.
- da Silva *et al.* (2003) monitoraram emissões de etileno e CO_2 no amadurecimento do fruto mamão por processos fototérmicos.
- dos Santos *et al.* (2003a) investigaram liberações gasosas por processos fototérmicos, de materiais argilosos em função da temperatura de queima, utilizando um URAS comercial.
- dos Santos *et al.* (2003b) aplicaram a técnica de espectroscopia fotoacústica para estudos de solos.
- Lima *et al.* (2003) em contribuição para a proteção do meio ambiente, investigaram solos pelo monitoramento por janelas optotérmicas.
- Schramm *et al.* (2003) usaram a espectroscopia fotoacústica para o monitoramento de gases liberados por geradores movidos a diesel.

3 – TÉCNICAS DE RAIOS-X APLICADAS A MATERIAIS CERÂMICOS

3.1 – FUNDAMENTOS BÁSICOS

A descoberta dos raios-X em 1895, por Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923, Professor da *Wuerzburg University*), iniciou uma nova era com grande contribuição para o desenvolvimento da Ciência e Tecnologia, não só incluindo suas aplicações, mas também o surgimento de novas áreas e de tantas outras técnicas (BERTIN, 1984).

Raios-X podem ser definidos como radiações eletromagnéticas (com comprimento de onda muito inferior ao da luz visível – faixa entre 10^{-5} Å a 100 Å, cuja faixa de frequência varia entre 3×10^{16} Hz e 3×10^{23} Hz), produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou elétrons de transição das camadas internas dos átomos, quando um feixe destes elétrons acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts é freado ao atingir um alvo metálico (o anodo) (KLUG e ALEXANDER, 1974; BERTIN, 1984). Apresentam propriedades típicas de ondas como polarização, interferência e difração, da mesma forma que a luz visível e todas as outras radiações eletromagnéticas (BRAGG, 1992). São radiações muito penetrantes, pouco ionizantes e que podem atravessar, sem absorção apreciável, meios materiais com espessura bastante grande.

A difração de raios-X (DRX), descoberta por von Laue e seu grupo, em 1912, foi decisiva para a evolução da mineralogia de argilas, por ser uma importante

ferramenta analítica na caracterização de materiais cristalinos em geral. Segundo Grim (1988), talvez o início da mineralogia de argilas date do começo do século passado, por volta de 1906, com a primeira publicação americana especializada em argilas, feita pelo Professor de Geologia Econômica da *Cornell University*, *Henrich Ries*, enquanto Röntgen e von Laue faziam as suas descobertas.

Por volta de 1920 e 1930 surgiram vários questionamentos quanto à caracterização de argilas, tais como (MOORE e REYNOLDS, 1997):

- Eram materiais amorfos ou cristalinos?
- Eram uma mistura de óxidos de Si e Al, ou fases específicas, ou minerais?
- A caulinita era essencialmente o argilomineral constituinte das argilas, ou havia uma série de argilominerais?

A partir dessas dúvidas, com o auxílio de valiosas técnicas como as de raios-X e as de microscopia, as respostas foram surgindo e sendo extensivamente publicadas.

Mais recentemente, o avanço das técnicas analíticas de raios-X associadas à informática e aos seus recursos tem possibilitado obter um vasto conjunto de informações que favorecem diversas áreas, em particular, a caracterização mineralógica em estudos de argilominerais.

3.2 – ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X APLICADA À IDENTIFICAÇÃO ELEMENTAR DA AMOSTRA

Quando um determinado material é bombardeado por um feixe de radiação de alta energia (raios-X e γ), ele absorve os fótons que possuem energia suficiente para excitar principalmente os elétrons das camadas atômicas mais internas, que ao retornarem ao estado fundamental, emitem fótons de energia igual à diferença energética entre dois níveis atômicos (LACHANCE, 1993), denominada radiação característica.

A fluorescência é caracterizada pela emissão de luz por um átomo excitado por qualquer razão que não seja apenas de origem térmica e por um tempo de emissão de aproximadamente 10^{-8} segundos após a excitação (BLACK, 1965). A espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica de análise química, baseada na identificação dos raios-X característicos, emitidos pelos elementos químicos da amostra, ou seja: *a amostra é irradiada por uma fonte de raios-X de alta energia que provoca a emissão de fótons característicos dos elementos presentes na mesma*. Os espectros resultantes podem ser obtidos em função da dispersão de energia ou do comprimento de onda e suas intensidades medidas para a caracterização elementar da amostra.

É uma técnica geralmente utilizada para a análise de sólidos em volume com concentrações maiores que 1 mg/kg (dependendo do elemento de interesse analítico – analito). Pode também ser usada para micro-amostras, filmes finos, aerossóis e líquidos com limites de detecção de 2 a 20 ng/cm², para a maioria dos elementos (BUHRKE *et al.*, 1998).

É uma ferramenta largamente aplicada, além da análise elementar, para o controle de qualidade em vários campos de pesquisa, tais como: determinação da composição elementar de plantas (OMOTE *et al.*, 1995), estudo de quartzo em bauxita (FERET e ROY, 2002), análise de amostras cerâmicas (BOS *et al.*, 2000), determinação da concentração em níveis de ppm de metais em solos tratados com compostos orgânicos de lixo urbano (DOS ANJOS *et al.*, 2000), dentre tantos outros.

A principal vantagem desta técnica é que ela permite a análise não destrutiva e ainda é rápida.

3.2.1 – Experimental: o Espectrômetro

O espectrômetro VRA35 do LCFis/CCT/UENF utiliza o método de dispersão de comprimentos de onda, visualizado na Figura 3.1, onde destacam-se a fonte de raios-X (XT), a amostra (SP) e os detectores de fluxo (FC) e de cintilação (SC), cujas

posições relativas são fixas. Durante uma varredura $\theta/2\theta$ do goniômetro², os comprimentos de onda característicos emitidos pelos diferentes elementos que compõem a amostra são identificados com grande precisão pelas reflexões de Bragg no cristal analisador (CR).

Os raios-X primários são a radiação policromática produzida por um tubo selado com anodo de tungstênio (muito menos intensa do que a radiação característica utilizada para difratometria), que ilumina a amostra em análise provocando fluorescência nos elementos que a constituem. O feixe de raios-X fluorescente da amostra é colimado em direção a um cristal analisador orientado segundo um conjunto de planos cristalinos cujo espaçamento interplanar (d) é conhecido. Através do movimento do goniômetro, o cristal analisador realiza uma varredura $\theta/2\theta$, e o detector selecionado mede as reflexões de Bragg a cada ângulo θ . A lei de Bragg ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$), que é melhor descrita no Item 3.3, fornece diretamente o comprimento de onda, λ , dos raios-X característicos emitidos pela amostra, identificando os elementos que a constituem.

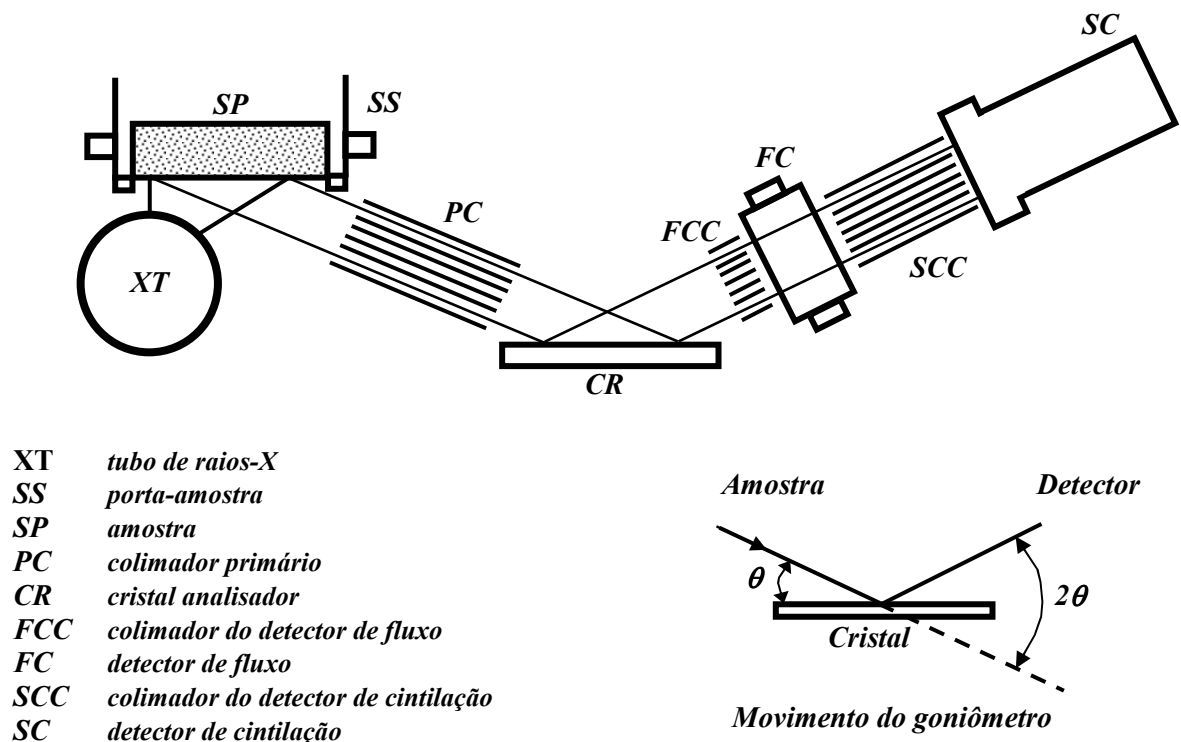


Figura 3.1 – Geometria de Detecção do Espectrômetro de Fluorescência VRA35

² No Item 3.3.1 há uma descrição da varredura $\theta/2\theta$.

3.2.2 – Experimental: a Amostra

A preparação da amostra para a espectroscopia de raios-X é um fator importante na precisão do método, extensamente discutida na literatura pertinente (BUHRKE *et al.*, 1998), mas sem uma regra rígida.

Em geral, as amostras se ajustam a uma das três categorias básicas:

- amostras que podem ser peletizadas ou transformadas em superfícies planas. Ex: pós, metais ou líquidos;
- amostras que requerem pré-tratamentos significativos. Ex: amostras heterogêneas, amostras que devem sofrer a diluição da matriz para evitar efeitos interelementos e amostras que exibem efeitos do tamanho de partícula;
- amostras que exigem tratamentos especiais. Ex: amostras de tamanho limitado, amostras que necessitam concentração ou separação prévia e amostras radioativas.

O método mais comum de preparar a amostra (adotado na presente pesquisa) é torná-la um pó fino e homogêneo, com os devidos cuidados para evitar contaminações e compactá-la por peletização em forma de disco (BUHRKE *et al.*, 1998). O efeito do tamanho de partícula pode ser minimizado pela pulverização (partículas inferiores a 0,074 mm) e peletização em alta pressão (200 – 300 MPa). Entretanto, com a presença de alguns compostos de maior dureza em uma matriz particular (tais como quartzo e outros óxidos de silícios, freqüentes em certos minerais), tais efeitos não são completamente removidos e podem produzir erros sistemáticos em uma análise quantitativa.

Uma forma mais efetiva de preparar estas amostras eliminando o efeito do tamanho de partícula seria adotar o método de fusão vítrea que utiliza a fusão da amostra (pó fino e homogêneo) com adição de tetraborato de sódio ou lítio em

temperaturas de 800 a 1000 °C³ (BLACK, 1965; BUHRKE *et al.*, 1998), que converte as fases presentes na amostra em vidro (boratos), permitindo homogeneidade e dimensões controladas.

3.2.3 – Análise Quantitativa

A análise química quantitativa fornece informações relevantes da composição de solos e argilas, mas deve ser feita após uma ampla varredura qualitativa ($\theta/2\theta$) para identificar os elementos presentes na amostra. Além de cuidados com a preparação da amostra também é necessário que haja padrões confiáveis dos elementos constituintes.

É comum incluir nos cálculos da análise quantitativa de materiais argilosos o efeito da perda de massa ao fogo, importante em especial, para investigações de materiais refratários. Serve para fazer uma medida aproximada de voláteis de matéria orgânica, H₂O, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes. Ocorre ainda, devido à perda de água intercalada ou de coordenação, de água dos processos de desidroxilação dos argilominerais e de hidróxidos como gibsite e goethita, por exemplo (SOUZA SANTOS, 1989). A amostra é calcinada em forno mufla por 1 ou 2 h na temperatura de 1000 ou 1100 °C – a intenção é que seja escolhida a temperatura que não ocorra mais variação de massa – onde a perda ao fogo é calculada pela percentagem da variação da massa com referência à massa a 110 °C.

Métodos gerais de análise quantitativa elementar por técnica espectrométrica de fluorescência de raios-X envolvem o uso de calibração de padrões além da preocupação de minimizar ou corrigir a intensificação da absorção entre elementos, conhecida como efeito matriz.

Dentre vários métodos analíticos quantitativos, tais como, diluição e adição de padrão, diluição de matriz, comparação de padrão, padronização interna, padronização com raios-X espalhados, correção experimental e correção

³ Foi testado na investigação presente e apresentou resultados semelhantes aos das amostras peletizadas.

matemática, adotou-se o método de diluição e adição de padrão por ser de fácil utilização, bem como pela sua completa correção do efeito matriz (BERTIN, 1984).

O método de adição padrão (ou adição do analito) é uma variante do método do padrão interno, cujo princípio é simples (BERTIN, 1984; LACHANCE e CLAISSE, 1994). São consideradas duas amostras: a amostra original (X), na qual o analito *i* está presente na concentração C_{xi} e uma alíquota da amostra original, onde será adicionada uma concentração conhecida do analito *i*, transformando-a na amostra com adição padrão (XS). Ambas as amostras devem ser preparadas nas mesmas condições e medidas pela fluorescência de raios-X. Medindo as intensidades da linha característica do analito *i* para as duas amostras, tem-se:

$$\frac{I_{xi}}{I_{xsi}} = \frac{C_{xi}}{C_{xsi}} \quad (3.1)$$

É evidente que as intensidades das linhas características medidas experimentalmente, não são função linear da concentração devido a processos de emissão e excitação secundárias – efeitos de matriz (JENKINS, 1988).

Considerando amostras homogêneas, espessas e planas para a análise quantitativa de fluorescência de raios-X, as expressões gerais das concentrações do analito *i* na amostra original (X) de composição desconhecida e na amostra com adição do padrão do analito (XS) podem ser expressas pelas Equações 3.2 e 3.3, respectivamente (LACHANCE e CLAISSE, 1994):

$$C_{xi} = K_i I_{xi} M_{xi} \quad (3.2)$$

$$C_{xsi} = K_i I_{xsi} M_{xsi} \quad (3.3)$$

sendo,

C_{xi} , C_{xsi} – concentração (fração peso) do elemento i nas amostras (X) e (XS), respectivamente;

K_i – é um fator de calibração, dependente das condições experimentais (tensão e corrente elétricas, colimador, cristal analisador, detector, etc.), que permanece constante para as mesmas condições, desde que sejam controladas;

I_{xi} , I_{xsi} – intensidades líquidas da linha característica que corresponde ao analito i , nas amostra (X) e (XS), respectivamente;

M_{xi} , M_{xsi} – termos que corrigem o efeito matriz no elemento i .

Os critérios ideais que governam o método de adição padrão são que a concentração adicionada seja aproximadamente igual à concentração C_{xi} e que a adição padrão seja em uma fração pequena da amostra original. Na aplicação deste método, deve-se ainda observar os seguintes fatores:

- embora a fração do material padrão adicionado (w_s) possa ser pequena, se comparada ao peso da amostra (w_x), sua relação deve ser considerada;
- o material padrão adicionado pode não ser o analito puro.

Já que o método fundamenta-se na premissa de que a fração peso do material de referência ou padrão adicionado (w_s) é uma pequena fração do peso da amostra (w_x), os termos M_{xi} e M_{xsi} podem ser considerados iguais para efeitos práticos. Adotando as hipóteses e fatores descritos anteriormente e com as intensidades medidas para a linha característica do analito i , para ambas as amostras, pode-se calcular a concentração do analito i na amostra desconhecida pela seguinte equação (BERTIN, 1984; LACHANCE e CLAISSE, 1994):

$$C_{xi} = \frac{\frac{I_{xi}}{I_{xsi}} C_s}{1 + \frac{w_x}{w_s} \left(1 - \frac{I_{xi}}{I_{xsi}}\right)} \quad (3.4)$$

onde,

w_x / w_s – é a razão entre pesos da amostra e do padrão adicionado;

C_s – é a concentração do elemento analito i no padrão.

O material padrão pode ser adicionado a uma matriz diferente da amostra investigada e uma amostra, com adição de um determinado analito, pode ser usada como referência padrão para várias amostras (BERTIN, 1984).

3.3 – GENERALIDADES DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Após a descoberta da difração de raios-X em 1912, os pesquisadores passaram a dispor de importante método para determinar as estruturas de muitas substâncias, iniciando pelas formas cristalinas, onde há repetição do arranjo de átomos distribuídos regularmente e distanciados de alguns angströms que difratam os raios-X. W. Henry Bragg e seu filho W. Lawrence Bragg são responsáveis pela introdução da técnica de difração de raios-X e as aplicações foram possíveis graças às propriedades dos raios-X descobertas por outros cientistas como Max von Laue em 1914 e P. Debye e P. Scherrer em 1915 (MOORE e REYNOLDS, 1997).

A difração de raios-X, método do pó (ou policristalino), tem sido responsável pelo desenvolvimento de vários ramos da Ciência e Tecnologia. É uma das técnicas mais eficazes nas análises qualitativa e quantitativa de compostos cristalinos em materiais orgânicos, inorgânicos, metálicos e cerâmicos, dentre outros, em várias aplicações. São análises não-destrutivas em amostras em forma de pó, seção plana de sólidos, filmes finos em substratos, precipitados, resíduos, etc.. Das informações

obtidas incluem natureza e tipos das fases cristalinas presentes, grau de cristalinidade, quantidade das substâncias amorfas, microtensões, tamanho e orientação de cristalitos, distinção entre misturas, medidas precisas dos parâmetros da rede cristalina e expansão térmica (POOJARY, 1997).

O conhecimento da estrutura cristalina de materiais é essencial na investigação de suas propriedades, podendo monitorar o seu comportamento sob várias condições, bem como, desenvolver novos materiais a partir de matrizes conhecidas. No caso de materiais cerâmicos, as mudanças estruturais que ocorrem em função da temperatura podem ser acompanhadas e correlacionadas com o comportamento de outras propriedades importantes, tais como, difusividade térmica, resistência à flexão, retração volumétrica, porosidade aberta, absorção de água, etc..

Raios-X interagem com os átomos (mais precisamente com os seus elétrons) presentes na rede cristalina do material irradiado. O fenômeno da difração de raios-X pelos cristais resulta de processos de espalhamento, onde os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudanças no comprimento de onda (espalhamento coerente ou de Bragg ou interferência construtiva). O feixe difratado é produzido por tal espalhamento somente quando certas condições geométricas são satisfeitas, expressas pela Lei de Bragg (Figura 3.2 e Equação 3.5) ou por equações de Laue.

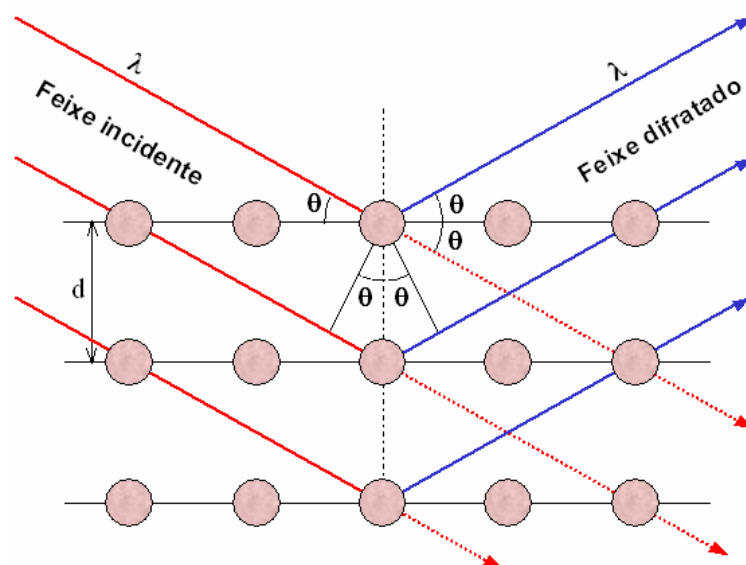


Figura 3.2 – Difração de Raios-X (Representação da Lei de Bragg)

O difratograma resultante para o material analisado, apresenta posições e intensidades dos efeitos da difração, servindo não somente para a identificação das fases cristalinas presentes, mas para uma completa elucidação de sua estrutura. Vale notar que a análise dos picos de difração permite ainda o conhecimento do tamanho, tipo e orientação da cela unitária, bem como uma avaliação qualitativa e quantitativa das fases presentes na amostra (KLUG e ALEXANDER, 1974).

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios-X, em um difratômetro de raios-X convencional, a sua rede atômica age como se fosse uma grade tridimensional difratando o feixe de raios-X em ângulos específicos. Esta intensidade difratada (I) a cada ângulo 2θ é registrada por um contador de fótons posicionado simetricamente ao tubo com relação à superfície da amostra. Em decorrência, a condição para a existência de raios-X difratados por um conjunto de planos cristalinos com distância interplanar (d) é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.5)$$

sendo:

n – a ordem de reflexão – um número inteiro positivo;

λ – o comprimento de onda incidente (que geralmente é a radiação característica do metal-alvo utilizado no tubo de raios-X);

d – a distância interplanar (entre planos paralelos) da estrutura cristalina;

θ – o ângulo de incidência e de reflexão dos raios-X (ângulo de Bragg).

3.3.1 – Aspectos Experimentais do Difratômetro de Raios-X

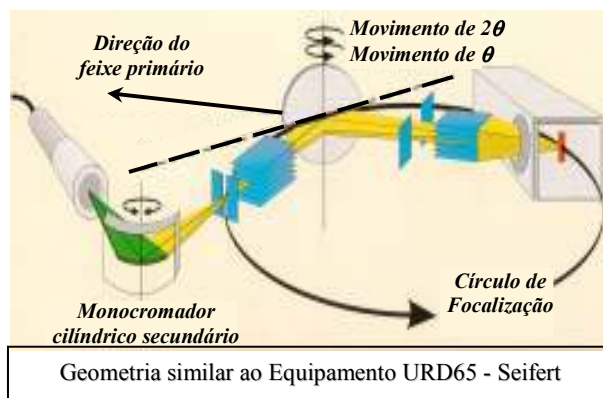
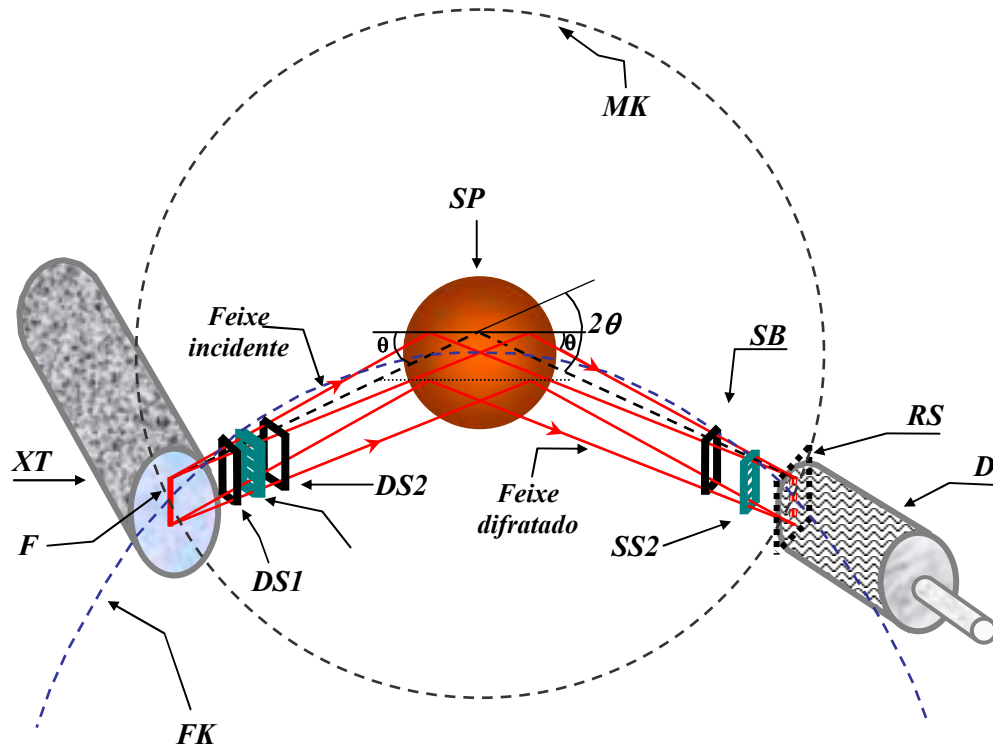
Geralmente os difratômetros operam de acordo com a geometria de focalização de Bragg-Brentano, também conhecida como geometria $\theta/2\theta$, representada esquematicamente pela Figura 3.3, onde o detector de raios-X (D) e a amostra (SP) movem-se sobre o círculo de focalização (FK) simultaneamente e com velocidades sincronizadas, enquanto o tubo de raios-X (XT) permanece fixo.

O círculo de focalização é tangente à superfície da amostra e de raio variável: altera o raio com a amostra, pelo ângulo θ e com o detector, pelo ângulo 2θ . O tubo ou fonte de raios-X, através do foco de emissão (F), e o detector (geralmente de cintilação), pela fenda de recepção dos raios-X difratados (RS) estão situados na circunferência de um círculo graduado centrado na amostra, que possui raio fixo e é conhecido como círculo do goniômetro (MK). Alguns autores preferem chamá-lo de círculo do difratômetro, por ser mais específico para DRX, já que goniômetro é um instrumento para medir ângulo (MOORE e REYNOLDS, 1997).

Fendas divergentes, situadas entre a fonte de raios-X e a amostra, e anti-espalhamento coletoras entre a amostra e o detector, reduzem o ruído de fundo, limitam a radiação espalhada, e colimam a radiação. O detector e o porta-amostra são acoplados mecanicamente com um goniômetro, de modo que uma rotação do detector com ângulos 2θ ocorra conjuntamente com a rotação da amostra com ângulos θ , uma relação fixa de 2:1.

Usualmente utiliza-se um monocristal monocromador cilíndrico de grafite para assegurar que a radiação detectada seja monocromática. Quando posicionado corretamente em frente ao detector, somente a radiação $K\alpha$ é dirigida ao detector, descartando a radiação $K\beta$ pela eliminação de ângulos ligeiramente próximos de $K\alpha$. Os sinais do detector de cintilação são filtrados pela análise da altura do pulso, escalados para proporções medidas e emitidas a um contador linear para a

conversão em corrente contínua. Os dispositivos de saída comuns incluem registradores, impressoras, computador e arquivos gráficos.



- XT** tubo de raios-X
- F** foco de emissão de raios-X
- FK** círculo de focalização
- DS1 / DS2** fendas divergentes primárias
- SP** amostra
- SB** fenda anti-espalhamento secundária
- RS** fendas de recepção ou do detector
- D** detector
- MK** círculo do goniômetro
- SS1 / SS2** fendas Soller

Figura 3.3 – Geometria de Focalização $\theta/2\theta$ Para a Difração de Raios-X

Em linhas gerais, a análise por DRX no difratômetro URD65 do LCFis/CCT/UENF, que utilizou a linha $K\alpha$ de um alvo de cobre, ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), ocorre quando um feixe de raios-X que deixa o tubo, (Figura 3.3) passa pelo

“*shutter*” que se abre para uma fenda divergente (DS1), segue por um colimador Soller⁴ (SS1), e por outra fenda anti-espalhamento, que juntas com o Soller, colimam, limitam e direcionam o feixe incidente. O feixe encontra a superfície plana da amostra que deve estar presa e girando em sincronismo em torno do eixo do difratômetro, pois qualquer desalinhamento da amostra provocará deslocamentos dos picos difratados.

A fenda divergente controla, em parte, a área da amostra exposta ao feixe de raios-X, que tende a diminuir com o aumento do ângulo de varredura. A distância do tubo de raios-X à amostra é igual a distância da amostra à fenda de recepção (raio fixo do círculo do goniômetro). A fenda de recepção do feixe difratado é colocada no círculo do goniômetro e em frente ao detector ou monocromador, eliminando os raios espalhados. Os raios difratados são focados aproximadamente no círculo de focalização, emitindo-os ao monocromador.

O feixe difratado (refletido) passa por fenda secundária anti-espalhamento, por outro colimador Soller (SS2) e passa por uma fenda coletora (RS), e finalmente, por um monocristal monocromador de grafite antes de alcançar o detector. As fendas, que podem ter abertura horizontal ou vertical, podem ser colocadas em qualquer posição do percurso do feixe entre o foco e o detector ou entre o foco e o monocromador, caso este esteja instalado.

Uma vez que o comprimento de onda, λ , é conhecido e o ângulo θ é determinado experimentalmente, os valores das distâncias interplanares, d_{hkl} , são obtidos através da Lei de Bragg e comparados com valores tabelados pelo *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e assim identificados os argilominerais ou outras fases cristalinas presentes na amostra em análise.

A distância interplanar (d) correspondente a cada pico difratado, fornece informações do arranjo atômico do composto (cela unitária). A intensidade do pico (I) distingue tipo e natureza dos átomos. A determinação dos parâmetros da rede favorece o conhecimento amplo da solução sólida; por exemplo, se houve substituição de um elemento por outro na rede (comum em argilominerais). A largura

⁴ Consiste de placas metálicas espaçadas paralelamente, em geral de molibdênio ou tântalo, altamente absorvedoras, que dividem o feixe de raios-X, permitindo a passagem da parte plana perpendicular ao eixo do goniômetro.

do pico difratado pode ser usada para determinar o tamanho do cristalito e se há microtensões na amostra. Os parâmetros experimentais (d e I) ainda podem ser usados para estimar quantitativamente o total da fase na amostra policristalina.

3.3.2 – Análise de Solos e Argilas por DRX

Nas aplicações em argilas e materiais cerâmicos é comum a utilização de tubo de raios-X com alvo de cobre (BLACK, 1965).

A caracterização de solos e argilas pela DRX requer cuidados especiais quanto à preparação da amostra, que é uma das tarefas mais importantes na análise de pós (MOORE e REYNOLDS, 1997). Isto é especialmente verdade para amostras que contenham partículas finamente divididas (colóides) que apresentem baixa intensidade de difração, bem como a presença de materiais como óxidos de ferro e matéria orgânica que agem como cimentantes e coberturas de partículas de argilominerais (BRINDLEY e BROWN, 1980). Portanto, a preparação da amostra não se encerra nos cuidados em depositá-la no porta-amostra, mas também envolve cuidados especiais como tratamentos para a remoção de substâncias indesejáveis, técnicas apropriadas para a separação de partículas, orientação, espessura, etc.. É conveniente planejar e executar procedimentos apropriados que dependam das características da amostra e do objetivo da análise. Vários pesquisadores têm se ocupado com o detalhamento de técnicas que abrangem a preparação de amostras. Dentre eles, destacam-se Black (1965), Brindley e Brown (1980), Alves (1987), Moore e Reynolds (1997) que se dedicaram com profundidade a desenvolver e testar métodos de preparação de amostras e procedimentos analíticos para a análise de solos e argilas por DRX. No entanto, novos tipos de equipamentos, novos programas computacionais e facilidades nos laboratórios minimizam algumas dificuldades; além do mais, cada pesquisa deve seguir um roteiro próprio de uma rotina adequada.

Os procedimentos mais comuns para a preparação de amostras de argilas, oriundas de sedimentos, para análises por DRX dividem-se em dois grupos:

- um, quando o interesse é só pela identificação dos argilominerais presentes na amostra, cujo objetivo é que haja orientação preferencial dos grãos do argilomineral, pondo em evidência e intensificando as reflexões basais (00ℓ) dos filossilicatos;
- e o outro grupo, onde se busca a orientação randômica dos grãos (minerais e argilominerais não orientados), com maior dificuldade na identificação dos picos difratados, mas com chances iguais para todos os constituintes difratarem, onde há interesse em investigar as espécies mineralógicas e a cristalinidade da amostra.

Os minerais não argilosos, quando presentes na amostra, dificultam a identificação das reflexões (00ℓ) dos argilominerais devido a sobreposições de intensidades, já que os minerais argilosos em seu estado natural apresentam intensidades mais fracas (MOORE e REYNOLDS, 1997).

Após alguns estudos, saber-se-á o bastante para eliminar a verificação por DRX das amostras randômicas e proceder diretamente à separação dos argilominerais. Os minerais não argilosos mais comuns que interferem a análise de argilas por DRX são: quartzo, feldspatos, carbonatos, gesso, pirita, zeólitas e óxidos de ferro (sendo amorfos ou cristalinos). As amostras podem ainda conter matéria orgânica que também pode interferir nas intensidades. A maioria destes minerais pode ser separada dos argilominerais pela extração de partículas com tamanho suficientemente pequeno (fração argila $\leq 2 \mu\text{m}$) deixando os minerais não argilosos nos resíduos. Nem sempre é eficiente.

A boa orientação dos argilominerais requer que os minerais não pastosos tais como o quartzo, sejam removidos, para que não haja interferência das suas formas cristalinas na identificação das intensidades dos argilominerais.

Geralmente, não há regras rígidas, pré-estabelecidas a serem seguidas para a preparação das amostras de solos e argilas. O bom senso deve imperar acompanhado de alguns critérios mencionados a seguir.

As amostras devem estar destorroadas e secas antes de iniciar o processo de separação de partículas.

A extração de argilominerais de uma amostra poliminerálica se inicia com a dispersão em meio aquoso dos seus componentes mineralógicos, seguida do fracionamento granulométrico e da concentração dos argilominerais.

A seqüência de procedimentos pode ser aproximadamente:

- **Fragmentação, Separação e Concentração de Argilominerais**

Inicialmente separa-se a areia de uma mistura de silte e argila. Essa mistura de silte e argila poderá ser reservada, para que também sejam separadas e analisadas individualmente.

- **Dispersão Mineralógica**

Amostras de solos requerem diferentes tratamentos, dependendo da sua classificação. Por exemplo, no caso de materiais não consolidados e sedimentos modernos ou solos que apresentem cimentação, a desagregação deve ser continuada utilizando um dos procedimentos, quando necessário:

- separar argilominerais de rochas clásticas;
- separar argilominerais de carbonatos;
- separar argilominerais de sulfatos;
- separar argilominerais de materiais não consolidados;
- remoção de agentes flocculantes (sais solúveis);
- remoção de óxidos de ferro;
- remoção de matéria orgânica;
- saturação catiônica.

- **Fracionamento Granulométrico**

É a separação de partículas por tamanho. Como descrito no Capítulo 2 e Apêndice A, os argilominerais em geral, ocorrem com dimensões inferiores a 2 μm . Para separá-los dos demais minerais, normalmente utiliza-se o processo de sedimentação diferencial de partículas em um meio aquoso por ação da gravidade ou centrifugação (agentes dispersantes e densímetro).

- **Preparação de Lâminas Para Análise Pela DRX**

- a) Material Orientado**

- Material em suspensão aquosa

Gotejamento, sedimentação, decantação ou pipetagem
Centrifugação

- Material precipitado

Drenagem
Evaporação

- Material pastoso

Besuntado
Moldagem

- Material seco

Prensagem

b) Material não Orientado

- Preenchimento de cavidades rasas de lâminas de alumínio ou de vidro (método de Debye-Scherrer).
- Peneiramento do pó sobre uma lâmina plana besuntada com graxa ou um bálsamo amorfo.
- Compactação randômica de pós (úmidos ou secos).

3.3.2.1 – Métodos Preparatórios e Interpretativos na Identificação de Grupos de Argilominerais

Em geral, o que distingue os grupos de argilominerais entre si é o espaçamento intercamada de suas unidades estruturais ou distância interplanar (d) obtido pela medida de DRX. A Tabela 3.1 mostra um resumo dos grupos de argilominerais e respectivas distâncias interplanares.

Tabela 3.1 – Distâncias Aproximadas Entre Camadas da Estrutura de Grupos de Argilominerais

Grupo de Argilominerais		Distâncias Interplanares Aproximadas (Å)
Caulinitas ^(a)		7
Ilitas		10
Esmectitas		15
Cloritas		14
Vermiculitas		14
Minerais fibrosos	paligorsquita	10,4
	sepiolita	12,1

^(a) Com exceção para a halloysita que apresenta espaçamento intercamada da ordem de 10 Å.

Em amostras poliminerálicas, é freqüente a ocorrência da superposição de picos de difração para argilominerais diferentes. Ex.: cloritas, vermiculitas e esmectitas. Para os constituintes de menor concentração, pode ser difícil identificar a sua presença.

Alguns argilominerais têm a característica de variar a sua dimensão (00ℓ), alterando a sua estrutura cristalina por processos de desidratação, umidade, solvatação com poliálcoois, tratamentos térmicos, tipos de cátions nas intercamadas, tratamentos ácidos, etc.. No entanto, outros permanecem inalteráveis diante de qualquer dos tratamentos citados. Desta forma, é possível analisar os argilominerais antes e depois da aplicação de alguns tratamentos auxiliares, realizados sob condições controladas e padronizadas, e procurar identificá-los e distingui-los. Os espaçamentos hk não sofrem alterações apreciáveis com tais tratamentos.

Há diversos tratamentos auxiliares ao método de DRX discutidos na literatura (BLACK, 1965; BRINDLEY e BROWN, 1980; MOORE e REYNOLDS, 1997) e empregados em muitos laboratórios, para a análise de argilas, com o objetivo de identificar os argilominerais presentes, realçando as principais diferenças entre os grupos, tais como:

- **Remoção de Matéria Orgânica**

A presença de matéria orgânica, que causa um alargamento de picos em difração de raios-X, pode obscurecer os picos máximos do difratograma de argilominerais. Qualquer tratamento adotado para facilitar a análise mineralógica de argilas envolve algum risco. Com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na remoção de matéria orgânica por oxidação, o perigo é estar oxidando o ferro octaédrico e estar alterando a carga da camada. Isto é mais provável de ocorrer com clorita e vermiculita. Entretanto, algo tem que ser feito para resolver picos de argila em algumas amostras ricas em matéria orgânica. A regra geral (se há uma) é ir adiante com o tratamento do peróxido (BLACK, 1965; MOORE e REYNOLDS, 1997); mas se

apresentar picos estranhos na interpretação do difratograma, a principal suspeita é que tenha ocorrido oxidação do ferro. Sob circunstâncias normais e adotando os devidos cuidados, não é comum.

- **Solvatação com Poliálcoois**

Em geral, utiliza-se etilenoglicol ou glicerol com o objetivo de provocar a expansão da estrutura de argilominerais do grupo das esmectitas, ou de interestratificados que contenham algum componente deste grupo de argilominerais. Quando se usa o glicerol, as esmectitas apresentam espaçamento basal após tratamento, da ordem de 17,7 Å. O tratamento com o etilenoglicol desloca o pico para um espaçamento basal de 16,9 – 17,1 Å (MOORE e REYNOLDS, 1997). O tratamento de solvatação com poliálcoois pode ser realizado de diversas maneiras em lâmina com o material orientado seco ao ar ou na própria suspensão (BLACK, 1965; MOORE e REYNOLDS, 1997).

- **Tratamentos Térmicos**

Os tratamentos térmicos em várias temperaturas também são usados para ajudar na identificação dos argilominerais, revelando mudanças em afastamentos da distância interplanar da estrutura cristalina ou em perda da estrutura. Dependendo da temperatura e da espécie mineralógica, estes tratamentos podem deslocar a estrutura cristalina pela desidratação, ou em outros casos, destruí-la por processos de desidroxilação, por exemplo. Entretanto, é importante ressaltar que algumas das mudanças causadas pelos tratamentos térmicos podem ser reversíveis e que a reidratação parcial ou completa pode ocorrer durante o resfriamento. Portanto, deve-se ter o cuidado de resfriar e manter a amostra no dessecador até o momento da análise por DRX. No que segue, observa-se que o aquecimento provoca a retração dos espaçamentos basais de alguns

argilominerais como esmectitas e vermiculitas, em consequência da desidratação da intercamada. Já as caulinitas sofrem uma transformação amorfa (metacaulinita), até em torno de 550 °C, perdendo as reflexões do difratograma. As cloritas sofrem rearranjos, modificando as relações de intensidade de suas reflexões basais (BRINDLEY e BROWN, 1980, MOORE e REYNOLDS, 1997).

Para a distinção entre esmectitas ou vermiculitas e cloritas, Alves (1987) recomenda fazer o aquecimento em temperaturas pré-fixadas de 490 – 500 °C e 550 °C, por 5 h. No entanto, distinguir caulinitas da presença de cloritas, em uma mesma amostra, é complexo, pois o desaparecimento das reflexões de ambos os argilominerais com o aquecimento é função de suas cristalinidades (BRINDLEY e BROWN, 1980). A Figura 3.4 apresenta difratogramas típicos de tratamentos para identificar a presença de caulinita.

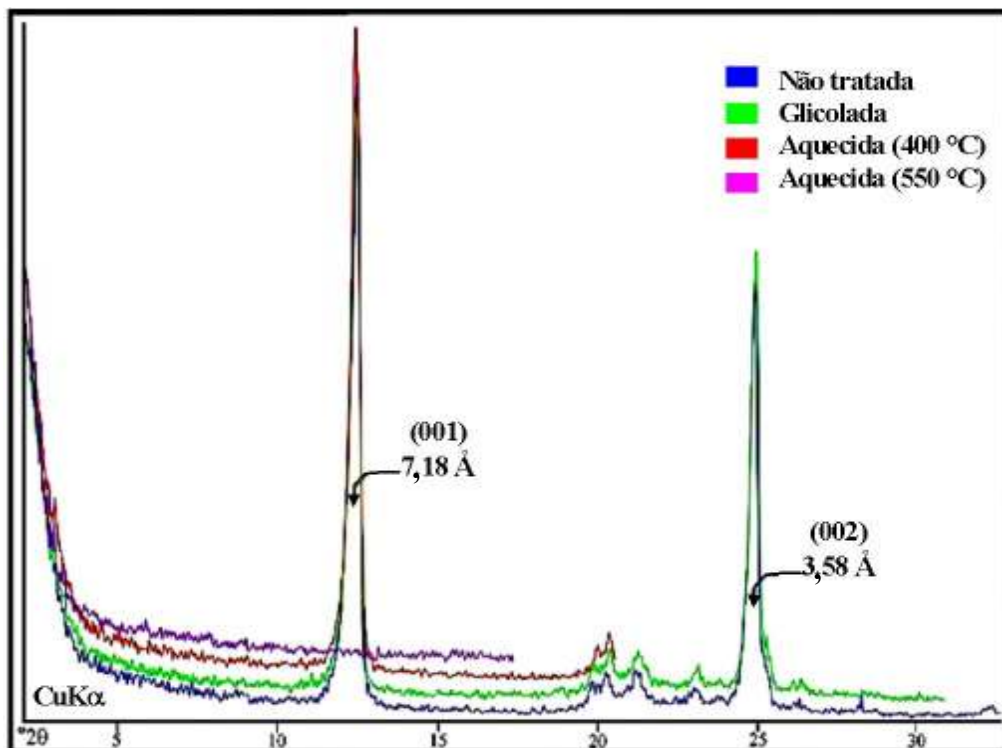


Figura 3.4 – Difração de Raios-X de uma Amostra Típica de Caulinita Orientada, em Condições Diferentes: não Tratada, Glicolada, Aquecida a 400 °C e 550 °C

Em amostras mono-minerálicas ou com predomínio do grupo das caulinitas, as espécies dioctaédricas deste grupo são facilmente identificadas, porque se tornam amorfas aos raios-X após aquecidas a 550 °C, desaparecendo os picos do difratograma. A caulinita, a dickita, a nacrita, e a halloysita podem ser diferenciadas da clorita por comparações do pico de 3,58 Å do grupo caulinita com o pico da clorita de 3,54 Å.

A comparação apresentada na Figura 3.4, entre difratogramas de uma fração argila orientada não tratada e alguns tratamentos como saturação com etilenoglicol, aquecida a 400 °C e aquecida a 550 °C, permitiu identificar, com segurança, a predominância de caulinita (USGS, 2002).

Os membros do grupo das ilitas são caracterizados por picos intensos em 10 Å (001) e pelos picos de 3,3 Å (003) que permanecem inalterados pela solvatação com etilenoglicol ou com glicerol, pela saturação do K, e pelo aquecimento a 550 °C. A Figura 3.5 ilustra difratogramas para uma típica amostra ilítica.

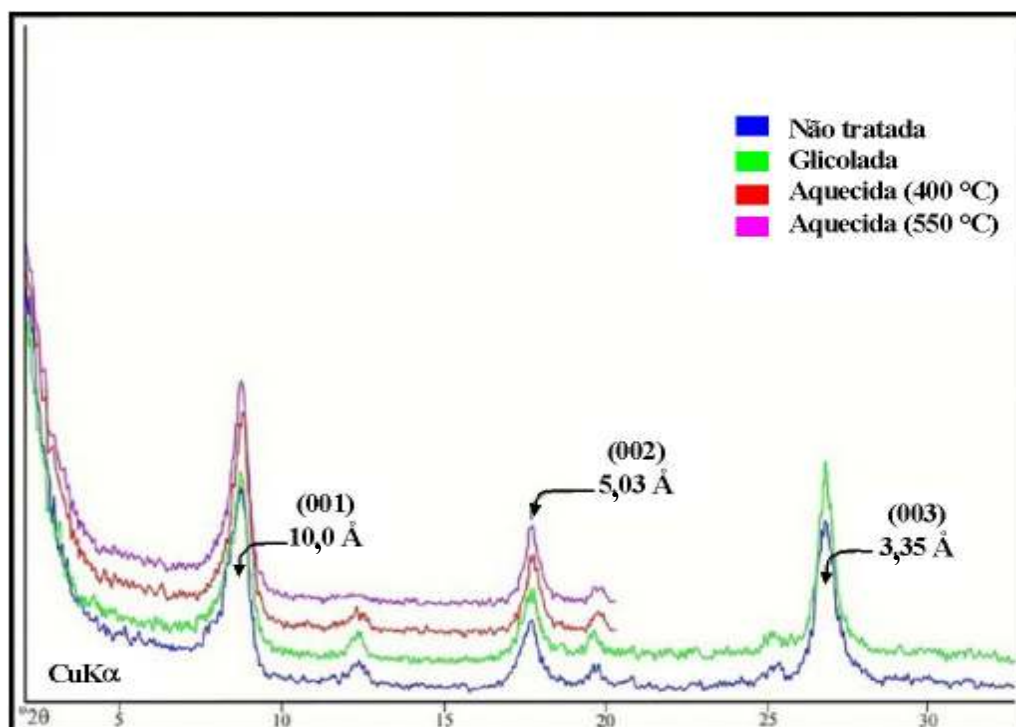


Figura 3.5 – Difração de Raios-X de uma Amostra Típica de Ilita Orientada em Condições Diferentes: não Tratada, Glicolada, Aquecida a 400 °C e 550 °C

Glaucionita pode ser diferenciada do argilomineral illita pelo pico (060) – 1,5 Å, para illita e 1,52 Å, para a glauconita e pela presença somente de um pico (002) muito fraco em 5,5 Å. A Figura 3.5 mostra a identificação de uma argila ilítica pela comparação entre difratogramas típicos de uma fração argila orientada não tratada e alguns tratamentos como saturação com etilenoglicol, aquecida a 400 °C e aquecida a 550 °C (USGS, 2002).

A Figura 3.6 ilustra difratogramas da fração argila, orientada para uma determinada montmorilonita (grupo das esmectitas), exemplificando alguns tratamentos adotados (USGS, 2002).

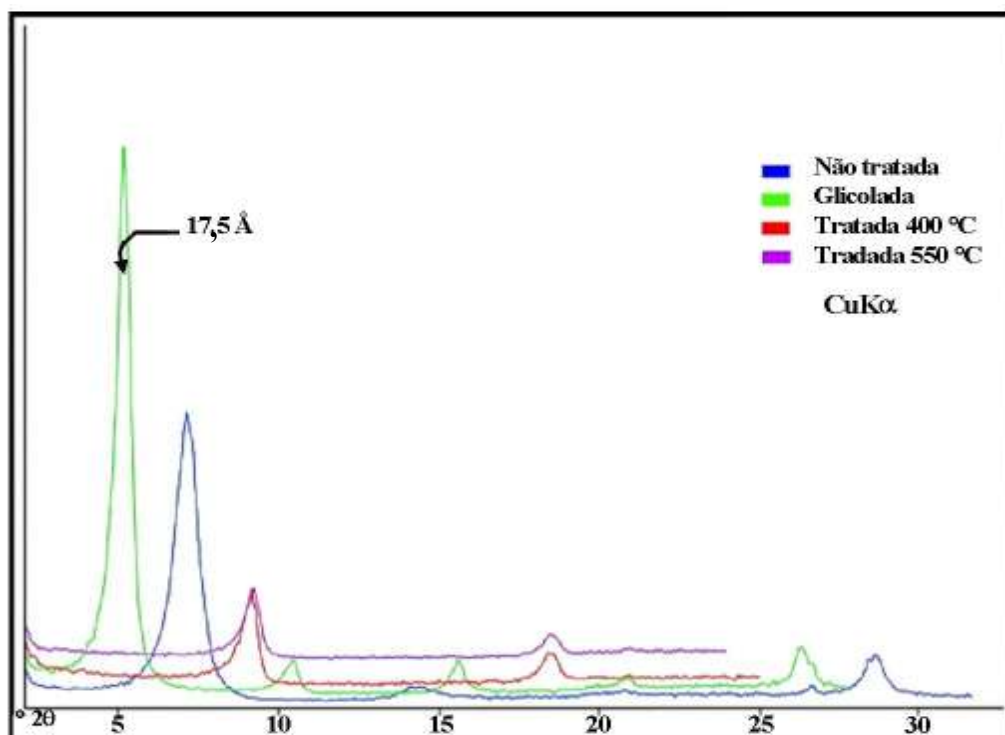


Figura 3.6 – Difração de Raios-X de uma Amostra Típica de Montmorilonita não Tratada, Glicolada, Aquecida a 400 °C e Aquecida a 550 °C, Respectivamente

A difração de raios-X das esmectitas é caracterizada pelas reflexões basais que variam com a umidade, a exposição a determinadas moléculas orgânicas, a tratamentos térmicos, e a cátions trocáveis (ALVES, 1987). Quando saturadas com etilenoglicol, a reflexão (001) da maioria das esmectitas expandirá a aproximadamente 17 Å (aproximadamente 17,7 Å com glicerol); quando aquecida a 400 °C, a reflexão (001) retrai a aproximadamente 10 Å (a quantidade exata de

colapso é relacionada freqüentemente à presença de cátions trocáveis e à própria esmectita). As esmectitas individuais podem, às vezes, ser diferenciadas por seus picos de maior ordem ou pelo cátion de saturação. Por exemplo, esmectitas dioctaédricas têm reflexões (060) em 1,50 – 1,52 Å; já as esmectitas trioctaédricas têm reflexões (060) em 1,53 – 1,54 Å. A saturação de Li pode ser usada para diferenciar algumas montmorilonitas de beidelitas.(MOORE e REYNOLDS, 1997).

Após cada tratamento padrão, a amostra deve ser analisada por DRX e os difratogramas mostram os efeitos, facilitando a identificação de alguns argilominerais. Como não há um método padrão a ser seguido, são as dificuldades na caracterização de cada amostra que direcionam adotar ou não alguns tratamentos auxiliares.

3.3.3 – Análise Quantitativa por DRX

A análise quantitativa de materiais compostos polifásicos pode ser obtida somente se a composição química dos componentes da fase é conhecida e se o sistema é suficientemente estável. A quantificação é essencial para o conhecimento destes materiais. As propriedades químicas e físicas de materiais polifásicos dependem fortemente da composição quantitativa de fase. A intensidade de um pico de difração de um mineral particular parece ser relacionada simplesmente à quantidade deste mineral em uma mistura, mas a análise quantitativa por DRX é um processo lento e complicado que requer atenção e muitos detalhes.

A quantificação da composição mineralógica de uma argila é muito importante para uma variedade de problemas geológicos, tecnológicos e econômicos. Entretanto, um dos problemas principais na análise quantitativa de argila deriva dos diferentes métodos analíticos usados, da aplicação ou não de um pré-tratamento, de métodos da preparação de amostras e de procedimentos para avaliação qualitativa dos seus constituintes como óxidos e argilominerais.

A composição mineralógica de um dado material é definida pelo tipo e quantidades de minerais que constituem tal material. A combinação de análises

química quantitativa e mineralógica qualitativa pode permitir obter informações satisfatórias para resolver o problema da determinação quantitativa de fases mineralógicas. Este conceito é usualmente denominado de Análise Mineralógica Racional (SOUZA SANTOS, 1989; MOORE e REYNOLDS, 1997).

A técnica DRX tem sido usada para a identificação e a quantificação das fases cristalinas que constituem uma amostra. Vários métodos associados à técnica DRX têm sido propostos e sucessivamente usados para quantificar fases cristalinas em misturas. Eles incluem (BLACK, 1965; PIETROLUONGO, 1982; MOORE e REYNOLDS, 1997; HILLIER, 2001):

- medida direta da altura ou área de um pico de uma reflexão particular e comparação com uma curva pré-calibrada;
- método de adição seqüencial do mineral de interesse na amostra e extrapolação dos resultados para adição ZERO. Há a necessidade de uma análise semi-quantitativa da fase e que o mineral adicionado seqüencialmente contenha características químicas e estruturais similares às do mineral já presente na amostra;
- métodos do padrão externo. Um mineral padrão puro tem sua intensidade comparada com o mesmo mineral na amostra em análise. Este método exige a determinação do coeficiente de absorção de massa da amostra;
- método do padrão interno ou método da relação intensidade – referência (RIR). O mineral a ser determinado na amostra é também comparado (razão em peso e intensidade) com um padrão deste mineral puro. Sendo que uma substância cristalina pura e conhecida (o padrão interno) é adicionada tanto à amostra quanto ao padrão do mineral puro. O padrão interno deve apresentar coeficiente de absorção de massa da mesma ordem de grandeza da matriz;
- método de Rietveld, que é um método de simulação matemática, onde se faz simulação e ajuste do espectro experimental completo e é uma técnica de refinamento por mínimos quadrados. Apresenta grandes vantagens e confiabilidade na quantificação e caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos.

Em uma comparação de métodos analíticos quantitativos na mineralogia de argila, duas amostras de argila de composições diferentes foram analisadas por 19 laboratórios, principalmente por métodos de DRX. Os participantes usaram métodos diferentes de pré-tratamentos, de preparação de amostra, de análise e de avaliação dos resultados. Apesar da diversidade de métodos analíticos aplicados, foi obtida uma razoável conformidade nos resultados quantitativos para os minerais acessórios como quartzo, calcita e dolomita. Por outro lado, a identificação qualitativa dos argilominerais mostrou consideráveis divergências, provocando fortes desvios dos dados quantitativos. Os métodos de avaliação dos diferentes participantes foram examinados para determinar se os métodos similares forneceram os resultados que mais facilmente poderiam ser comparados. Além do mais, os autores calcularam a composição mineralógica das argilas de acordo com três métodos reconhecidos e diferentes, usando os mesmos difratogramas e as mesmas condições experimentais e de preparação da amostra. Apesar disto, foram obtidos resultados diferentes (OTTNER *et al.*, 2000).

3.3.4 – O Método de Rietveld

A difração de raios-X talvez seja o método analítico mais importante para obter a informação quantitativa e microestrutural de materiais policristalinos.

Como algumas argilas de tipos diferentes compartilham quase dos mesmos afastamentos da rede cristalina, apesar de simetrias cristalinas diferentes, a análise quantitativa é dificultada por causa da sobreposição significativa das reflexões de Bragg destes politipos, tornando os métodos quantitativos tradicionais insatisfatórios. Por outro lado, o método de Rietveld apresenta grandes vantagens, pois todas as reflexões do difratograma são incluídas para cada fase, minimizando então o problema de picos sobrepostos. Já os procedimentos tradicionais empregam reflexões individuais selecionadas a fim de estimar as frações peso ou intensidades integradas de picos individuais, onde a presença de orientação preferencial constitui um inconveniente sério para obter resultados de confiança na análise quantitativa.

Ainda no método de Rietveld, os efeitos da textura podem ser considerados no processo de ajuste, conduzindo a uma quantidade mais exata da fase relativa proporcionalmente. Além do mais, a quantidade de informação necessária para a análise quantitativa pelo método de Rietveld é pequena e é relacionada à estrutura cristalina das fases, não precisando de um padrão.

O método de Rietveld é relativamente novo, mas já tem se fixado como uma técnica poderosa na análise estrutural (estrutura atômica) de muitos materiais cristalinos não disponíveis na forma de monocristais de interesse técnico (RIETVELD, 2001a). Atrai grande interesse de aplicações em diversas áreas, tais como: Física, Química, Medicina, Ciência dos Materiais, Geologia e Engenharias. Estudos da estrutura de supercondutores, materiais magnéticos, zeólitas, argilas, etc., já são representativos das inúmeras aplicações importantes deste método.

No Capítulo 6 (Item 6.5), é apresentada uma importante aplicação deste método através da simulação de substituições de íons de alumínio por íons de ferro em folhas tetraédricas de caulinita, além da quantificação de fases cristalinas de uma amostra típica desta pesquisa.

A aplicação do método de Rietveld permite extrair informações detalhadas (refinamento / modelagem) de estruturas cristalinas de materiais policristalinos, bem como fazer análise quantitativa de fases presentes na amostra, a partir de dados experimentais obtidos por técnicas de difração de raios-X, difração de nêutrons ou técnicas similares. Outro campo em que a aplicação deste método vem crescendo é o de análise de tamanho de cristalito e microtensões na amostra.

Este método baseia-se na simulação teórica do espectro completo de DRX a partir de um modelo, onde são assumidas a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. O espectro simulado é ajustado ao espectro experimental num procedimento numérico onde são refinados vários parâmetros estruturais tais como, parâmetros de rede, orientação preferencial, fator de ocupação atômica, fator de absorção e fator de temperatura. Considera também as condições experimentais que envolvem a geometria utilizada, posicionamento incorreto da amostra, dentre outras (RIETVELD, 2001a, 2001b). Tem sido bastante recomendado para análise quantitativa de fases cristalinas, por ser mais confiável do que os métodos tradicionais.

4 – MATERIAIS CERÂMICOS: GENERALIDADES

4.1 – CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS

Nesta seção, são apresentadas algumas considerações históricas sobre os materiais cerâmicos, com o intuito de registrar a sua importância evolutiva, para uma melhor compreensão dos resultados obtidos e analisados.

A palavra cerâmica deriva do termo grego keramikos ou de keramos que significa "louça de barro". A louça de argila é a forma mais antiga de cerâmica, de origem pré-histórica (BURST, 1991; LAROUSSE CULTURAL, 1998; CERAMIC HISTORY, 2001; BRYANT, 2001).

A história da cerâmica pode ter início há mais de 30000 anos – período da história conhecido como Idade Paleolítica ou Idade da Pedra (500000 a.C. a 10000 a.C.). Evidências arqueológicas recentes mostram que em algumas partes do mundo, como exemplo no Leste Europeu, nossos antepassados da Idade da Pedra tinham descoberto como usar o fogo para queimar figuras de argila. Os primeiros trabalhos de argila registrados historicamente eram imagens de animais pintadas em coberturas de cavernas. A descoberta do fogo, provavelmente, marca o surgimento da cerâmica, permitindo que um material leve como a argila, pudesse ser transformado em formas permanentes e resistentes. É aparente que tenha ocorrido na Idade da Pedra, mas quando e onde o Homem primeiro descobriu que pudesse fazê-la, é um mistério difícil de ser esclarecido. No entanto, arqueólogos já encontraram objetos de cerâmica que datam de mais de 10000 anos (BRYANT, 2001; CERAMIC HISTORY, 2001, 2002).

Segundo Bryant (2001), a descoberta ou invenção da cerâmica aconteceu independentemente em diferentes partes do mundo como Europa e Ásia Oriental e Ocidental. É certo que possam surgir surpresas arqueológicas que modifiquem aspectos da história da cerâmica, assim que o avanço das técnicas em datação permitir uma exploração mais ampla e estudos mais detalhados na África, nas Américas e no Pacífico.

O emprego dos produtos cerâmicos iniciou-se em lugares em que a pedra era escassa e os materiais argilosos abundantes. Primeiramente o cozimento das argilas era feito ao sol e depois em fogueiras, e por fim em fornalhas, ou fornos simples e longos. A técnica de prensar, extrudar e queimar vasos de argila em simples fogueira talvez tenha ocorrido primeiro em vilas da Ásia Oriental por volta de 7000 – 6500 a.C. (LAROUSSE CULTURAL, 1998; BRYANT, 2001).

Os materiais cerâmicos, por usarem matéria-prima abundante na natureza, logo se tornaram algo essencial na história da humanidade. Os assírios e caldeus talvez tenham sido os primeiros povos a produzir tijolos cerâmicos e os registros desta utilização encontram-se na própria Bíblia. No Egito, a pedra sobrepujou o tijolo; porém, os povos romanos levaram juntamente com o seu domínio sobre o mundo, seus conhecimentos cerâmicos a todas as partes. Entretanto, foram os árabes que extraordinariamente valorizaram este material, a ponto de seu uso caracterizar a arquitetura maometana. Na Espanha há vários registros da utilização de tijolos pelos árabes, em obras importantes e de grande beleza. Em Londres, por exemplo, um grande incêndio em 1666 que destruiu inúmeras casas de madeira, alertou a população para a reconstrução da cidade, utilizando tijolos (LAROUSSE CULTURAL, 1998; BRYANT, 2001; CERAMIC HISTORY, 2002).

Com o aparecimento das estruturas metálicas e do concreto armado, o tijolo foi relegado da sua função estrutural para a utilização como elemento de vedação. Todavia, os materiais cerâmicos tiveram um avanço considerável nas últimas décadas e em muitas aplicações ainda são absolutos (devido ao custo, à durabilidade, à estética e à resistência mecânica).

Materiais cerâmicos são polifásicos, envolvem materiais inorgânicos, contendo elementos metálicos e não metálicos, constituindo muitos arranjos estruturais, que permitem obter produtos para uma larga aplicação tecnológica

(SOUZA SANTOS, 1989). Sua matéria-prima básica, quase na totalidade, é argila, sendo eleita pela propriedade de ligar-se com água, constituindo-se em uma pasta plástica, fácil de moldar e que endurece ao secar, que resulta em um produto sólido e inalterável após a queima.

Dependendo do produto a ser obtido e das propriedades desejadas, as matérias-primas são selecionadas e submetidas a uma série de operações, sendo que pelo menos em uma delas, ocorre tratamento térmico em temperaturas elevadas. Nesta operação, pode ocorrer um conjunto de mudanças nas características das matérias-primas, principalmente das naturais, tais como perda de massa, alterações da composição química e da estrutura cristalina, formação de fase vítrea e surgimento de novas fases cristalinas. Logo, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas são obtidos produtos para as mais variadas aplicações.

As principais etapas do processamento dos materiais cerâmicos incluem, em linhas gerais, a seleção das matérias-primas, a preparação da massa, a conformação, o processamento térmico e o acabamento.

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo, dividido em segmentos em função de diversos fatores, tais como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização⁵.

4.2 – MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas mais comuns e mais utilizadas desde o tempo pré-histórico são, sem dúvida, as *argilas*.

As matérias-primas podem ser classificadas em naturais e sintéticas. As naturais são obtidas de rochas e/ou de solos e as mais utilizadas industrialmente são: *argilas, quartzo, feldspatos, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafite e zirconita*. As sintéticas incluem, entre outras, *alumina* (óxido de alumínio) sob diferentes formas (calcinação, eletrofundida e tabular), *carbeto de silício*

⁵ No Apêndice A (A1) é apresentada uma classificação geral do setor cerâmico, que é adotada com frequência.

e uma variedade de *produtos químicos inorgânicos*. As matérias-primas também podem ser identificadas como plásticas e não-plásticas. Ambas têm importância em todo o processo produtivo, mas as plásticas são primordiais na etapa de conformação das peças cerâmicas, enquanto as não-plásticas são relevantes no processamento térmico dos produtos cerâmicos, facilitando a secagem, reduzindo a retração das peças e, principalmente, controlando as transformações, deformações e a sinterização do processo cerâmico (GRIM, 1988, SOUZA SANTOS, 1989, MOTTA *et al.*, 2002).

As principais matérias-primas plásticas são compostas de argilas cauliníticas, ilíticas com teores de esmectita, matéria orgânica, micas e outros filossilicatos. Na composição da massa, além da plasticidade, fornecem trabalhabilidade, resistência mecânica a cru e refratariedade, após a queima. Dentre os materiais não-plásticos, destacam-se os fundentes que podem atuar tanto na fase inicial quanto na fase final do processo cerâmico, provocando efeitos tais como:

- redução da plasticidade e facilidade de defloculação da barbotina⁶;
- aumento do tamanho de poro, provocando maior permeabilidade da peça cerâmica → favorecendo a secagem da peça e a liberação gasosa na etapa de pré-queima;
- possibilidade da presença de óxidos, que podem reagir durante a queima com os demais componentes da massa cerâmica, ou permanecerem inertes, conferindo diferentes propriedades ao produto final. Por exemplo, os óxidos oriundos da decomposição de carbonatos podem reagir com a sílica e/ou alumina provenientes da desidroxilação dos argilominerais, resultando em fases cristalinas estáveis;
- na fase final de queima, os fundentes aceleram a formação de materiais vítreos, recobrando uma certa quantidade de poros, permitindo melhores características cerâmicas do produto; como exemplo, menor absorção de água, maior resistência mecânica, dentre outras propriedades desejáveis.

Os materiais fundentes mais comuns são: feldspatos (sódicos e/ou potássicos), feldspatóides, carbonatos (calcário e dolomítico), quartzo, talcos e filitos. O quartzo é um componente não-plástico que está geralmente incorporado a outras

⁶ Suspensão do sistema argila-água.

substâncias mineralógicas (como argilas, outros fundentes, etc.). Atua como material inerte, aumentando a refratariedade da peça e o coeficiente de dilatação da mesma e diminuindo a contração de queima.

Nos próximos tópicos será feita uma abordagem ampla, mas resumida, das argilas. Para um melhor conhecimento geológico, no Apêndice A (Item A2) há uma descrição básica da formação de solos e minerais constituintes – precursores de algumas argilas.

4.2.1 – Argila: Características e Propriedades

Desde tempos imemoriais, a argila foi usada nas edificações (BURST, 1991). Era umedecida e às vezes misturada com folhas, sob a forma de tijolos – secos ao sol. Em alguns casos, com mais de 4000 anos, perduram até hoje tijolos deste tipo. Destaca-se que o uso de fornos para a queima de tijolos de argila está identificado aproximadamente há sete milênios a.C. e que tanto os gregos, quanto os romanos distinguiram a argila comum de cor preta, cinzenta, castanha ou avermelhada da argila branca ou argila pura (BRYANT, 2001).

O termo argila é usado com vários sentidos e apresenta classificações diversificadas. Assim, para o ceramista, a argila é um material natural que, misturado com água, se converte numa pasta plástica; para o geólogo, a argila é uma rocha, isto é, um agregado de partículas minerais muito finas não identificáveis; para o mineralogista, argila designa mineral ou mistura de minerais em que predominem os chamados minerais argilosos ou argilominerais que são silicatos hidratados em que podem participar cátions, tais como Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ e outros. Importa ainda referir pela sua validade e para os propósitos deste trabalho, o conceito mais difundido de argilas para fins cerâmicos (SOUZA SANTOS, 1989; WILSON, 1999; NADEAU, 1999): são materiais terrosos de granulação fina; constituídos essencialmente, de argilominerais, óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, podendo conter matéria orgânica, carbonatos, sais solúveis e, não muito freqüentes, minerais primários. A quantidade de cada componente determinará o comportamento das argilas.

As argilas apresentam características, já lardeadas nos tópicos anteriores, que as tornam matérias-primas imprescindíveis para os produtos cerâmicos e com amplas possibilidades de aplicações industriais: *quando pulverizadas e umedecidas, apresentam plasticidade que facilita o processo de conformação ou moldagem das peças; tornam-se consistentes e rígidas quando secas, e após queima, em temperaturas que variam conforme a aplicação desejada, podem até obter dureza semelhante ao aço.*

O termo argila não tem significado genético. É também usado para designar uma faixa granulométrica dos constituintes do solo (em geral, com partículas menores do que 2 μm) (GRIM, 1963; SOUZA SANTOS, 1989; WILSON, 1999). Elas representam um dos materiais mais tradicionais com aplicações variadas que acompanham a evolução da humanidade, além de serem abundantes e, geralmente de fácil exploração.

As argilas podem ser classificadas de diferentes formas, considerando a sua constituição e propriedades. Pode-se adotar uma divisão que distingue argilas puras de impuras, tal como outra que separa argilas “gordas” de argilas “magras”; que se referem à maior ou menor plasticidade dos materiais argilosos. As argilas denominadas puras são utilizadas na produção de porcelanas, sendo a mais tradicional, o caulim⁷. A argila refratária também se inclui neste grupo e é usada basicamente como matéria-prima para produtos refratários. Às argilas impuras, são incluídas argilas fusíveis ou terracotas que contêm óxido de ferro (que lhes atribui a cor avermelhada, assim como reduz o ponto de fusão da massa) e por vezes o enxofre (que as torna acinzentadas). Estas argilas são utilizadas na produção de telhas e tijolos.

As argilas vitrificáveis contêm maior percentagem de sílica e dão origem a produtos cerâmicos impermeáveis, desde que tratados a temperaturas entre 1200 a 1300 °C. Com a contribuição de fundentes, respondem pela formação da fase vítrea. Ainda fazem parte deste grupo, as bentonitas, que têm uma grande capacidade aglomerante e plastificante.

Os feldspatos são constituintes de um grande número de rochas primitivas, particularmente do granito, estando por isso presentes nas argilas. A sua ação, já

⁷ Descrição no Apêndice A (Item A3).

discutida no tópico anterior, assim como a dos carbonatos, é a de auxiliar na formação de uma fase vítrea da massa cerâmica, a temperaturas suficientemente baixas, que funciona como matriz aglutinadora das fases cristalinas presentes em alta temperatura (mulita, espinélio, cristobalita e outras), permitindo o aparecimento de peças mecanicamente resistentes e impermeáveis.

O quartzo – uma forma cristalina da sílica livre, presente nas argilas como impurezas, provoca redução não somente da plasticidade, como atenua as variações volumétricas dos corpos queimados. Quanto à refratariedade, segundo Souza Santos (1989), o efeito da sílica livre (que também possui formas amorfas como opala e ácidos silícicos amorfos) é variável: argilas que contêm concentrações elevadas de agentes fundentes (Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O e K_2O) e de sílica livre, apresentam ponto de fusão mais alto em comparação às argilas de mesma composição química, mas contendo sílica combinada (na forma de silicatos – argilominerais, feldspatos e micas).

- **Principais Aplicações das Argilas (SOUZA SANTOS, 1989; PRASADA *et al.*, 1991; MURRAY, 1991; FOSSUM, 1999; WILSON, 1999; POLIVANOV, 2000; MURRAY, 2000)**

As argilas têm grande importância em diversas áreas além das cerâmicas, como por exemplo: em prospecções geológicas, em agricultura, em mecânica dos solos, modificações reológicas, medicina, alimentos, catálise e tantas outras aplicações conforme as listadas a seguir:

- cerâmicas, inúmeras áreas;
- petróleo – fluido de perfuração de poços;
- metalúrgica;
- borracha – argilas cauliníticas;
- papel – celulose e argila para cobertura;
- alimentos;
- cimento – mistura de calcário e argila;
- agregado leve – utilizado na construção civil;

- refratários – utiliza argila caulínica com baixo teor de ferro e alcális;
- pozolanas – caulinita e montmorilonita na fabricação de cimento;
- plásticos e tintas;
- lamas de sondagem – montmorilonita;
- explosivos para mineração de rocha – bentonita;
- produtos de beleza;
- inseticidas;
- purificação de óleo;
- isolantes;
- catalisadores;
- aplicações em proteção ambiental; etc..

Atualmente, a argila na indústria cerâmica está associada a diversos aspectos da vida moderna, tais como: telecomunicação, meio ambiente, saúde, energia e transporte, etc., além das aplicações tradicionais.

4.2.1.1 – Argilominerais

A literatura é vasta em se tratando de investigações de argilas e de seus principais constituintes, os argilominerais. Muitos pesquisadores têm contribuído, mesmo que, com algumas divergências filosóficas. Mas, de uma forma geral, autores como Grim (1963); Jackson (1963); Brindley e Brown (1980); Cases *et al.* (1982); Grim (1988); Souza Santos (1989); Prasada *et al.* (1991); Moore e Reynolds (1997); Fossum (1999); Nadeau (1999); Wilson (1999); entre outros, apresentam semelhanças em seus trabalhos com grande contribuição ao meio acadêmico. Buscando um alicerce nesta literatura, busca-se apresentar uma visão geral dos argilominerais com características, classificações e comportamento.

Por definição, argilominerais são os minerais característicos que constituem as argilas, compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter íons Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Li^+ , Ba^{++} , etc., cujas formações são discutidas posteriormente, neste mesmo tópico. Geralmente são cristalinos, apresentando rede cristalina lamelar (em camadas) e eventualmente com estrutura

fibrosa. São formados pelo empilhamento de duas unidades básicas: uma folha tetraédrica de silício (SiO_4) e uma folha octaédrica de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ – gibsita) ou de magnésio ($\text{Mg}_2(\text{OH})_6$ – brucita), que ligadas, formam as camadas do mineral. Tais ligações ocorrem pelos oxigênios apicais, mas sempre produzindo uma pequena distorção no arranjo final da estrutura da camada, porque os íons oxigênios apicais da folha tetraédrica não podem ser diretamente alinhados aos vértices apicais (íons oxigênio ou hidroxilas) da folha octaédrica. Nas ligações entre tetraedros, tenta-se preservar um plano hexagonal ideal, causando a distorção no “encaixe” dos vértices entre folhas. A distorção pode ainda ser afetada por substituições isomórficas⁸ que ocorrem eventualmente tanto nas unidades tetraédricas quanto nas octaédricas (consequência de diferenças de raios atômicos entre cátions substituídos), diminuindo a espessura da camada e alterando a superfície basal (GRIM, 1988). Na grande maioria, crescem em relação ao eixo *ab* e apresentam eixo *c* curto (direção do acamamento), indicando difratogramas com planos cristalinos (00ℓ); sendo (001) mais intensos.

Quimicamente e estruturalmente, os argilominerais são um número relativamente pequeno de minerais que ocorrem em abundância na superfície terrestre. Entretanto o pequeno tamanho das partículas e/ou a grande relação entre a área superficial e o volume, permitem aos argilominerais um conjunto único de propriedades como *superfícies altamente reativas, alta capacidade de troca iônica, atividade catalítica e plasticidade*, uma das propriedades mais propícias à tecnologia das argilas.

• Folha Tetraédrica

É composta por poliedros de ânions (em geral, oxigênio) nos vértices, com um cátion no centro. O cátion dominante é o Si^{4+} , mas Al^{3+} aparece com frequência substituindo o silício e, eventualmente, o Fe^{3+} (SOUZA SANTOS, 1989; MOORE e REYNOLDS, 1997). As unidades tetraédricas juntam-se de tal forma que os oxigênios da base são compartilhados por tetraedros vizinhos resultando numa rede

⁸ Definidas neste item (descrição específica).

hexagonal contínua (folha tetraédrica). O crescimento, como enfatizado anteriormente, é bidimensional nas direções *a* e *b* e o acamamento é feito pelo oxigênio apical na direção *c*.

- **Folha Octaédrica**

A folha octaédrica é formada por dois planos compactos de íons oxigênios, com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre estes planos. As unidades octaédricas ligam-se compartilhando arestas, estendendo-se infinitamente em duas direções. Os cátions mais comuns são Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , mas outros elementos de transição podem ocorrer. As estruturas macroscópicas dos minerais gibsita e brucita poderiam ser descritas por folhas octaédricas (SOUZA SANTOS, 1989; MOORE e REYNOLDS, 1997), exceto porque elas são formadas por dois planos compactos de hidroxilas em lugar de íons oxigênios. Como os diâmetros dos íons hidroxila e oxigênio são similares, estes dois hidróxidos são usados para representar as folhas octaédricas e diferenciá-las quanto à natureza: *dioctaédrica* ou *trioctaédrica*. Nas camadas de silicatos, as folhas octaédricas apresentam três sítios octaédricos por cela unitária. Se o cátion é trivalente (ex., Al^{3+}), ocupa 2/3 dos sítios octaédricos, então a folha octaédrica é dita *dioctaédrica*. Se o cátion é divalente (ex., Mg^{2+} ou Fe^{2+}), ele ocupa todos os sítios octaédricos. Neste caso, a folha octaédrica da cela unitária é conhecida como *trioctaédrica* e é mais compacta do que a forma dioctaédrica.

Gibsita – $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ – *folha dioctaédrica*

Brucita – $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ – *folha trioctaédrica*

- **Camada ou Lamela**

Os argilominerais são, em geral, classificados por três tipos distintos de camadas, formadas pelas combinações de folhas tetraédricas e octaédricas

favorecendo a formação principalmente dos cinco grupos mais comuns e cujas espécies diferenciam-se pelos tipos de substituições isomórficas sofridas.

A camada 1:1 consiste do empilhamento de uma folha tetraédrica com uma octaédrica. Um exemplo é apresentado na Figura 4.1. Geralmente este tipo de camada não apresenta carga na superfície ou, se possuir carga, é muito pequena, pois usualmente os sítios tetraédricos estão ocupados pelo cátion Si^{4+} e os sítios octaédricos pelos cátions Al^{3+} ou Mg^{2+} . Se houver substituição isomórfica na folha de uma camada de silicatos 1:1, sempre a carga residual decorrente desta substituição é compensada pela outra folha, mantendo a neutralidade da camada.

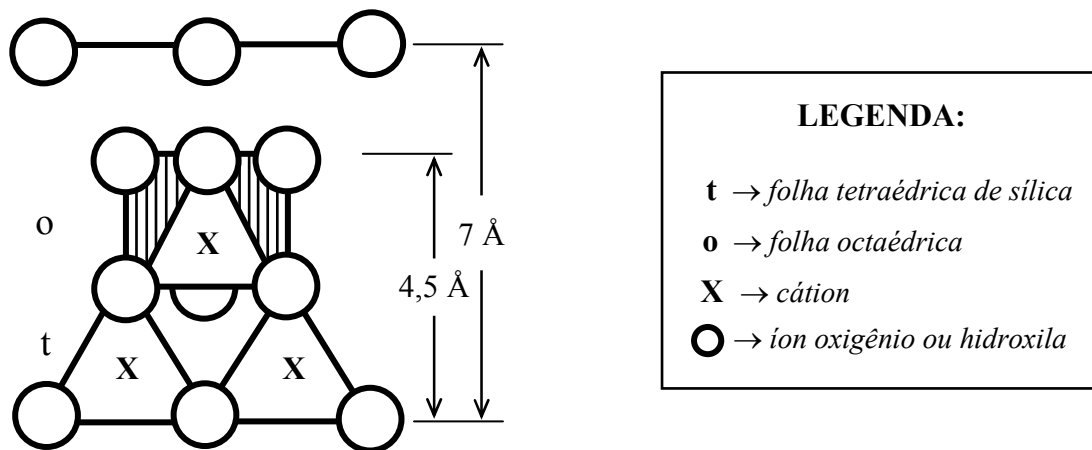


Figura 4.1 – Esquema Típico de uma Camada 1:1 na Formação dos Argilominerais

A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion aí situado e com a quantidade de água disponível.

Arranjos diferentes entre as duas unidades básicas (folhas tetraédrica e octaédrica) são responsáveis pela formação de estruturas cristalinas distintas, originando tipos variados de argilominerais.

Os íons dentro das folhas estão mais fortemente ligados – ligações iônicas (*quantidade maior*) e covalentes. As folhas ligam-se entre si mais fracamente. As ligações fracas entre camadas facilitam a clivagem paralela à direção perpendicular ao eixo *c*, origem do hábito lamelar.

O tipo de camada 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas formando um “sanduíche” com uma folha octaédrica, ilustrada na Figura 4.2.

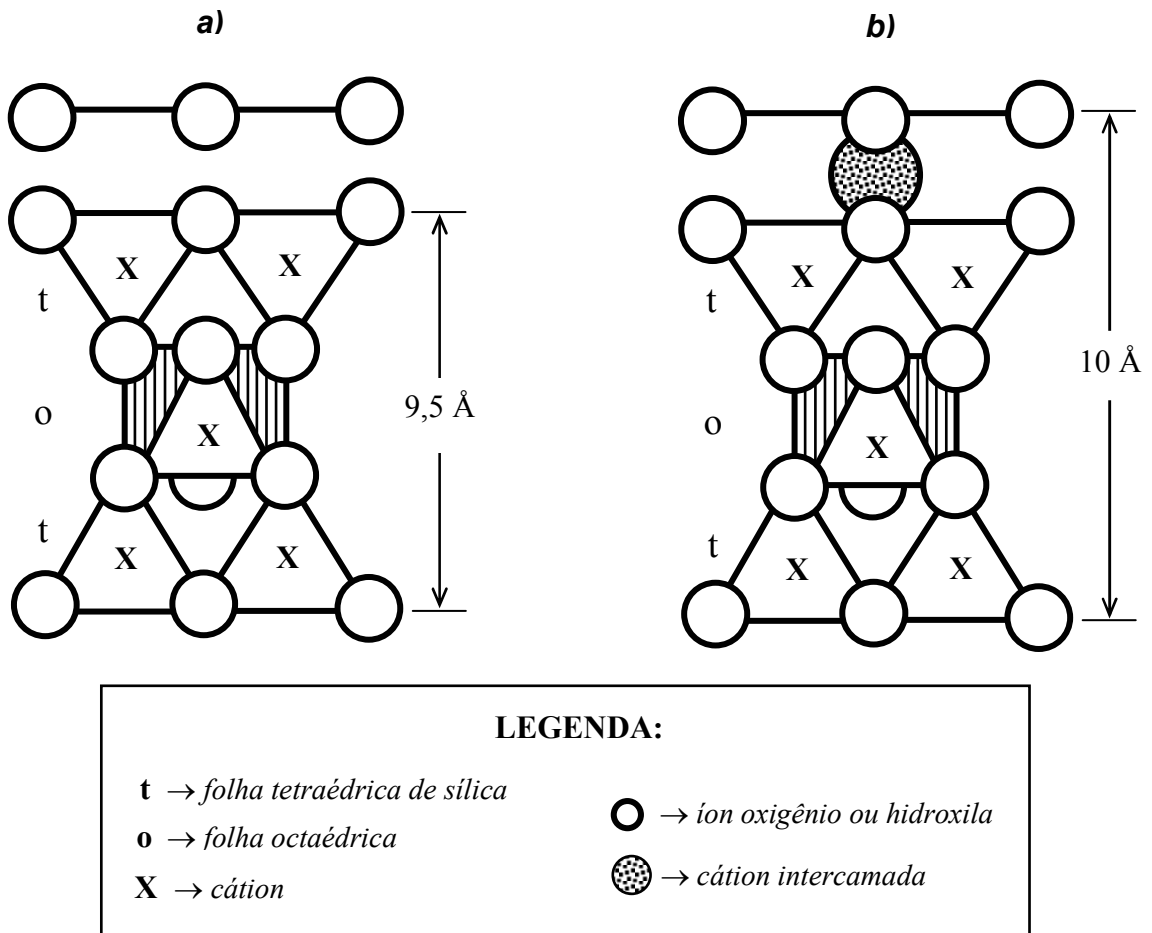


Figura 4.2 – Representação Esquemática de uma Camada 2:1 Presente na Formação de Alguns Argilominerais

- a) **Com Carga Zero na Superfície da Camada**
 b) **Com Cátion na Intercarnada Compensando a Carga da Camada**

Há ainda as camadas 2:2 ou 2:1:1, formadas por duas folhas tetraédricas, fazendo um “sanduíche” com uma folha octaédrica de alumínio mais outra folha octaédrica de magnésio. É o caso do grupo das cloritas apresentado na Figura 4.3.

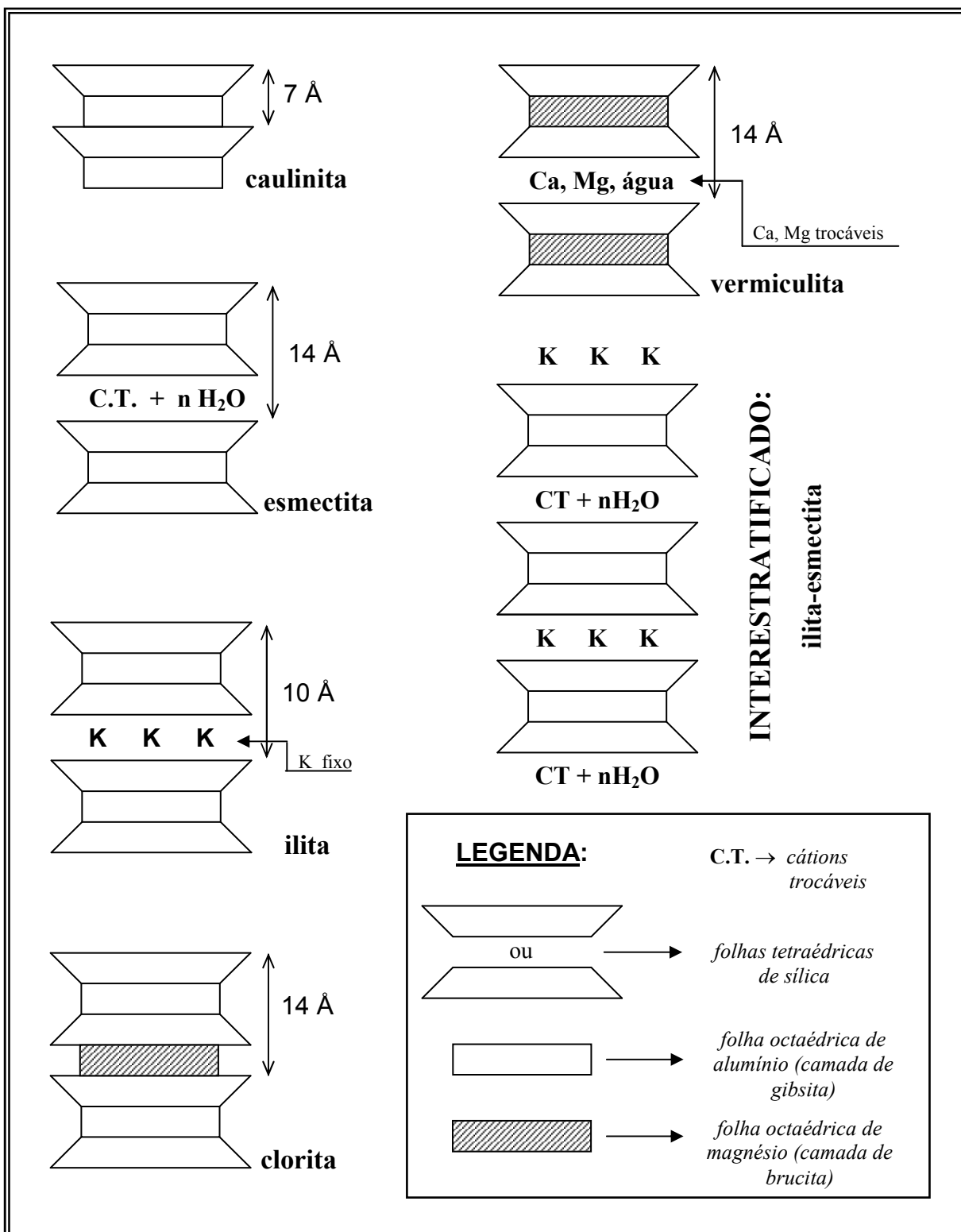


Figura 4.3 – Representação Esquemática das Estruturas Cristalinas de Argilominerais e suas Distâncias Interplanares (001) Correspondentes (SOUZA SANTOS, 1989; POLIVANOV, 2000)

- **Formação e Classificação dos Argilominerais**

Os materiais que servem como base para a formação dos argilominerais são *minerais primários, argilominerais pré-existentes* (transformam-se em outro tipo de argilomineral), *suspensões coloidais e íons em solução aquosa*. A partir destes componentes fundamentais, a formação dos argilominerais ocorre em duas categorias distintas: *in situ* e por transporte ou sedimentar.

Os minerais de argila formados *in situ* ocorrem no mesmo local da rocha mãe e apresentam pouca influência dos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, são pouco plásticos, porém de grande pureza e possuem alto nível de fusão. Por exemplo, há caulinita deste tipo (neste caso, são citados por alguns autores como argilominerais primários).

Argilominerais sedimentares são os que foram transportados para mais longe da rocha mãe, pela água, pelo vento e até por degelo. A água especialmente tritura as partículas em diferentes tamanhos, levando as mais pesadas a se depositarem primeiro; as outras vão se depositando, de acordo com o seu peso, pelo decorrer do caminho. As mais leves se depositam onde a água pára. Os argilominerais formados por transporte apresentam granulometria mais fina e comportamento mais plástico do que os formados *in situ*; podendo, no entanto, conter impurezas ao se misturarem com outros materiais e matérias orgânicas. Ressalta-se que podem ser formados por alterações provenientes de processos de intemperismo, hidrotermalismo e diagenético⁹. O material utilizado nesta pesquisa é um material intempérico.

Transformações por Processos de Intemperismos → onde os argilominerais são resultantes de modificações físicas, químicas e biológicas de minerais pré-existentes, por mecanismos parcialmente ácidos. (BRINDLEY e BROWN, 1980; SOUZA SANTOS, 1989, SPOSITO, 1989; WILSON, 1999). São discutidos no Apêndice A (Tabela A2).

⁹ Envolvem adição e remoção de material, transformação por dissociação e recristalização ou troca, ou ambas e por alterações de fases (Moore e Reynolds, 1997).

Todas as estruturas primárias (olivinas, piroxênios, anfibólios, micas, feldspatos e quartzo), por intemperismos, podem formar filossilicatos, também conhecidos como minerais secundários ou argilas silicatadas. A denominação dos filossilicatos é dependente da quantidade de Si dos tetraedros, das composições mineralógicas e dos íons entre camadas.

A distinção entre os argilominerais ou minerais secundários é feita principalmente pela distância entre as camadas (estruturalmente, distância interplanar) ilustradas na Figura 4.3. A classificação em grupos ainda utiliza como principal critério para estabelecer as divisões, os tipos de camadas 1:1 e 2:1. Dentro de cada divisão, a carga da camada ou a carga por fórmula unitária é usada como critério de classificação. A identificação dos subgrupos obedece à classificação se dioctaédrica ou trioctaédrica e, em alguns casos, a outros critérios específicos.

A Tabela 4.1 resume um esquema atualizado e aceito por grande parte da literatura para a classificação dos principais grupos de argilominerais (BRINDLEY e BROWN, 1980; SPOSITO, 1989; MOORE e REYNOLDS, 1997). Tais conjuntos de critérios desconsideram os argilominerais de camadas mistas ou interestratificados, vistos como transições entre micas e ilitas, ilitas e vermiculitas, vermiculitas e cloritas e vermiculitas e esmectitas; por falta de padrões específicos e universais.

No grupo das *caulinitas*, embora as espécies tenham a mesma estrutura básica – dioctaédrica, a seqüência de empilhamento das camadas é diferente para estes minerais (MOORE e REYNOLDS, 1997). A caulinita, a dickita e a nacrita ocorrem como plaquetas hexagonais e a halloysita, que pode ter uma única camada de água entre suas folhas apresenta-se em forma tubular enrolada, para aliviar as tensões internas entre suas folhas, devido ao desajuste das três camadas.

À caulinita, estão associados quatro nomes de materiais argilosos: “*ball clay*”, “*fireclay*”, “*flint clay*” e “*underclay*”. Tais nomes são usados por mineradores e para fins comerciais (MOORE e REYNOLDS, 1997).

Todos os membros do grupo da caulinita são formados durante alterações hidrotermal (caulinitas primárias), menos comum, ou por processos de intemperismos, em geral, dos feldspatos sob condições ácidas; mas a caulinita e a halloysita são, provavelmente, as únicas espécies formadas nos solos (GRIM, 1963).

Caulinitas são constituintes abundantes em solos de superfícies geomórficas antigas, ou solos em fase avançada de intemperismos.

Tabela 4.1 – Classificação dos Grupos de Argilominerais mais Frequentes na Composição das Argilas

Grupo	Fórmula Química Típica	Tipo de Camada	Espécies
Caulinita	$[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=0 ou 4)	1:1	Caulinita, dickita, nacrita, haloysita
Ilita	$M_x[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Ilita, glauconita
Vermiculita	$M_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Vermiculita
Esmectita	$M_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita
Clorita	$(\text{Al}(\text{OH})_{2.55})_4 \cdot [\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1 com hidróxido na intercamada	Nomes baseados na composição: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}

Wilson (1999), numa revisão da literatura quanto à formação de argilominerais dos solos, ressalta a importância de rever conceitos difundidos há mais de cinquenta anos, considerando o surgimento de novas técnicas analíticas que possibilitam identificar, por exemplo, ferro em caulinitas, por substituição isomórfica, íons NH_4^+ substituindo potássio em micas e ilitas, etc..

A *ilita*¹⁰ é essencialmente um nome de grupo para argilominerais não-expandíveis, dioctaédricos e de origem micácea. Alguns autores como Moore e Reynolds (1997) e Polivanov (2000) a consideram também trioctaédrica; mas, de ocorrência rara. A ilita perde K^+ e ganha água, enquanto a mica (mineral primário) tem mais K^+ e menos água estrutural. Portanto, as ilitas são formadas por processos de intemperismos dos silicatos (feldspatos, na maior parte), por alterações de outros

¹⁰ O nome ilita (de Illinois) foi introduzido em 1937, por Grim e outros para um mineral de granulometria de argila, semelhante à mica e comum em rochas argilosas (Moore e Reynolds, 1997).

argilominerais e pela dissociação da muscovita (mica). A sua formação também pode ser favorecida por condições alcalinas e pela alta concentração de Al^{3+} e K^+ . Apresentam estrutura similar à da muscovita, cuja unidade básica é formada por uma camada composta de duas folhas tetraédricas de silício e com uma folha octaédrica central. Entretanto, a illita tem em média, ligeiramente mais Si^{4+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e água e menos Al^{3+} tetraédrico e K^+ intercamada do que a muscovita. As forças mais fracas da intercamada, provocadas por poucos cátions intercamada na illita, permitem também mais variações na forma de empilhamento (GRIM, 1963). Refletindo as variações e natureza heterogênea deste material, a illita já recebeu denominações como: *mica degradada*, *hidromica*, *hidromuscovita*, *illita hídrica*, *mica hídrica*, *K-mica*, *argila micácea* e *sericita*. Tais variedades de nomes têm origem, muitas vezes, por diferentes tipos de processos de alterações e propostas diferentes de pesquisadores (MOORE e REYNOLDS, 1997). Glauconita é a espécie deste grupo rica em ferro (verde) e forma-se autigenicamente em ambientes marinhos.

Os membros do grupo esmectita incluem além dos argilominerais dioctaédricos: montmorilonita, beidelita, e nontronita, os trioctaédricos: hectorita (rica em Li^+), saponita (rica em Mg^{2+}) e sauconita (rica em Zn^{2+}). A unidade estrutural básica é uma camada que consiste de duas folhas tetraédricas apontadas para dentro com uma folha central octaédrica de alumina. As camadas são contínuas nos sentidos dos eixos *a* e *b*, mas as ligações entre camadas são fracas e têm excelentes clivagens, permitindo que a água e outras moléculas penetrem entre as camadas que causam a expansão no sentido do eixo *c* (GRIM, 1963).

Esmectitas são geralmente, resultantes de intemperismos de rochas básicas. A sua formação é favorecida por ambientes mal drenados e suavemente alcalinos (como ambientes marinhos), e têm concentrações elevadas de Si^{4+} e de Mg^{2+} . Outros fatores que contribuem para a formação das esmectitas incluem a disponibilidade de Ca^{2+} e a escassez de K^+ . A drenagem pobre é necessária para que a água não lixivie íons livres nas reações de alteração (por exemplo, Mg^{2+}). Por apresentarem partículas das mais finas entre os argilominerais, são as espécies com mais chances de chegarem ao estado coloidal¹¹, além de oferecer maior superfície específica e maior plasticidade (caso, por ex., da bentonita, por ser sódica). (GRIM, 1963).

¹¹ As partículas coloidais são < 1 μm . Como as argilas podem atingir 2 μm , nem todas as argilas são coloidais.

• Estruturas Isomórficas

Em algumas argilas, em especial as do tipo 2:1, como as montmorilonitas, alguns átomos de Al^{3+} dos octaedros são substituídos por átomos de Mg^{2+} . Cada substituição desse tipo gera uma valência (carga) negativa livre, decorrente da substituição de um átomo trivalente (Al^{3+}) por um divalente (Mg^{2+}).

Da mesma forma, ocorre a substituição de átomo tetravalente (Si^{4+}) dos tetraedros por átomo trivalente (Al^{3+}), permitindo uma valência negativa, por exemplo em ilitas.

As cargas geradas pelo processo de substituição isomórfica são permanentes, pois não dependem do pH do solo para ocorrerem. Em solos com predomínio deste tipo de argila, tal processo natural é responsável pela principal parcela de sua capacidade de adsorção ou capacidade de troca catiônica (CTC). É possível ocorrer substituição dentro da estrutura cristalina de íons de mesma afinidade química e de raios iônicos semelhantes. Essa substituição não afeta a estrutura cristalina. Isomorfismo é a propriedade de variar a composição mineralógica sem alterar a estrutura cristalina. A Figura 4.4 ilustra um esquema típico de substituição isomórfica.

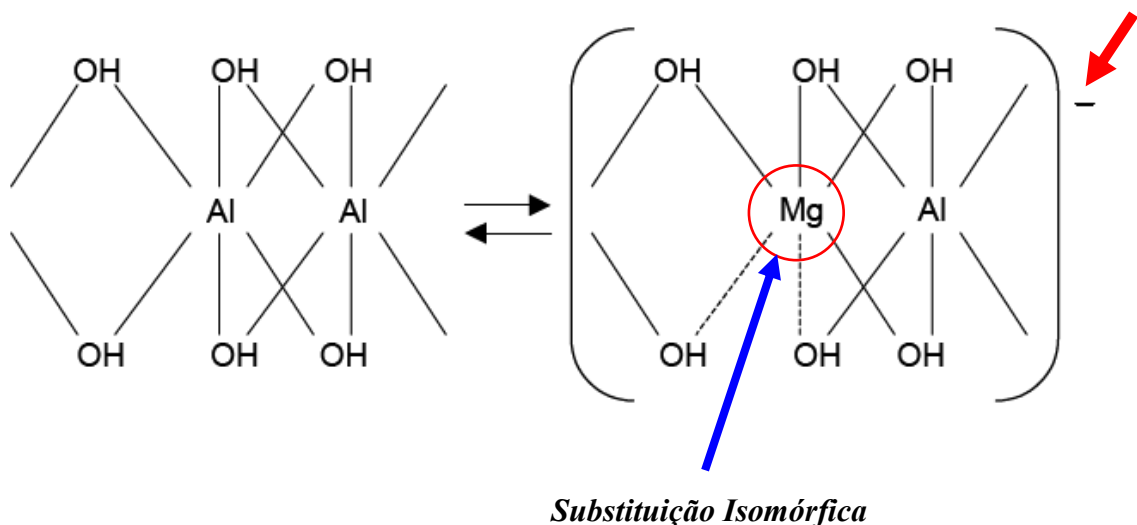


Figura 4.4 – Esquema Ilustrativo de Substituição Isomórfica (Al^{3+} por Mg^{2+}) em Argilas Montmoriloníticas

A substituição isomórfica preserva a estrutura cristalina do material, provocando apenas variações em sua composição pela substituição de íons de sua estrutura, muito freqüente de ocorrer em solos. Nas micas, são típicas as substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , de Al^{3+} por Fe^{3+} e de Mg^{2+} por Fe^{2+} ou Al^{3+} .

A troca de íons¹² é uma importante propriedade dos argilominerais, podendo influir nas características físico-químicas e tecnológicas destes materiais, como por exemplo, na plasticidade e na reologia do sistema argila-água, dentre outras.

No caso dos argilominerais, predominam as substituições iônicas (principalmente as catiônicas). Os argilominerais apresentam íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro do retículo cristalino. Estes íons podem ser trocados por outros provenientes de um ambiente saturado (ex.: Na^+ por K^+). Normalmente, a troca de íons pode ocorrer por três razões principais: carga líquida negativa na superfície dos argilominerais; ligações partidas nas arestas das partículas e substituição do hidrogênio das hidroxilas.

4.2.1.2 – Algumas Propriedades das Argilas

Importantes propriedades das argilas, observadas na sua forma natural, são abordadas a seguir (GRIM, 1963; BLACK, 1965; GRIM, 1988; SOUZA SANTOS, 1989; PRASADA *et al.*, 1991; VELHO, 1998; PAVLOVA e WILSON, 1999; SEIDEL *et al.*, 1999; POLIVANOV, 2000). Já as propriedades adquiridas no processo cerâmico em função da temperatura de queima, que conferem aos produtos finais as suas qualidades tecnológicas, são brevemente apresentadas na descrição experimental do Capítulo 5.

¹² No próximo item será melhor detalhado o conceito de CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

• Granulometria e Superfície Específica

Devido às diminutas dimensões dos cristais (partículas < 2 μm) dos argilominerais, argilas, dispersas em água, proporcionam suspensões estáveis ou instáveis (defloculadas ou floculadas). A estabilidade das suspensões é condicionada à grandeza da carga elétrica negativa intrínseca dos cristais, aos seus hábitos cristalinos anisométricos e à natureza e teor dos cátions permutáveis adsorvidos à sua superfície. A granulometria é uma das características mais importantes dos argilominerais condicionando muitas das suas propriedades. Na cerâmica à base de argila, estão francamente dependentes da dimensão do grão, da distribuição dimensional do grão e da sua forma, propriedades, tais como plasticidade das pastas e textura, permeabilidade, resistência em verde e em seco dos corpos cerâmicos, etc..

A superfície específica de uma argila é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna (caso esta exista), das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em m^2/g . A Tabela 4.2 evidencia as superfícies específicas próprias de alguns argilominerais. Argilas com superfícies específicas iguais ou semelhantes podem proporcionar diferenças apreciáveis na resistência mecânica dos corpos elaborados com as mesmas, dependendo da distribuição dimensional dos grãos; pois só o valor da superfície específica não oferece uma representação ou uma imagem da dispersão dimensional dos grãos.

Tabela 4.2 – Superfícies Específicas de Alguns Argilominerais

Argilomineral	Superfície Específica (m^2/g)
Caulinita de elevada cristalinidade	Até 15 m^2/g
Caulinita de baixa cristalinidade	Até 50 m^2/g
Halloysita $2\text{H}_2\text{O}$	Até 60 m^2/g
Ilita	50 – 100 m^2/g
Montmorilonita	150 – 800 m^2/g

- **Troca ou Permuta de Íons**

Os argilominerais possuem as propriedades de troca de íons (cátions e ânions) fixados na superfície exterior dos seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou localizados em outros espaços interiores das estruturas; desde que acessíveis, por outros existentes em soluções aquosas envolventes.

A capacidade de troca iônica, isto é, a quantidade de íons, particularmente cátions, ou capacidade de troca catiônica (CTC) que um mineral argiloso ou argila pode adsorver e trocar, é uma propriedade importante dos argilominerais e argilas que resulta do desequilíbrio das suas cargas elétricas devido particularmente a substituições isomórficas e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas. O processo de troca de íons é um processo estequiométrico segundo o qual, cada equivalente de um íon adsorvido pelo argilomineral ou argila provoca a liberação de um equivalente do cátion anteriormente fixado. Porém, a CTC é uma propriedade reversível dos argilominerais, pela qual, íons retidos na superfície da fase sólida são substituídos por outros no processo isomórfico. A CTC é a quantificação desta característica das argilas.

Portanto, cátions retidos (adsorvidos) nos colóides do solo podem ser substituídos por outros cátions. Em termos práticos, isto significa que eles são trocáveis. O cálcio pode ser trocado por hidrogênio e, ou, potássio, ou vice-versa. O número total de cátions trocáveis que um solo pode reter (a quantidade de carga negativa) é chamado de sua Capacidade de Troca (adsorção) de Cátions ou CTC. Quanto maior a CTC do solo, maior o número de cátions que este solo pode reter. Logo, a CTC é uma característica físico-química fundamental aos solos.

Outra maneira de se definir CTC é que este parâmetro indica a quantidade de íons positivos (cátions) que o solo é capaz de reter em determinadas condições e permutar por quantidades estequiométricas equivalentes de outros cátions (íons de mesmo sinal), e é função da intensidade de cargas negativas que se manifesta nos colóides.

- **Reologia do Sistema Argila-Água**

A reologia se ocupa do estudo das equações de estado que relacionam a fluência e a deformação da matéria às tensões. O modo como o sistema argila-água flui sob a ação de uma força é uma característica relevante na indústria cerâmica. A moldagem ou conformação dos corpos cerâmicos através de processos variados: extrusão, pressão, trabalho, etc. requer bons conhecimentos das propriedades reológicas da pasta ou barbotina.

A natureza da água e os fatores que influenciam na formação da *camada de água adsorvida* à superfície dos argilominerais são parâmetros determinantes nas características reológicas do sistema.

- **Viscosidade de um Fluido** → é a resistência que ele oferece à fluência. No sistema argila-água, as partículas de argila dispersas em água têm hábitos lamelares. O respectivo comportamento reológico assemelha-se ao de um fluido contendo um número infinito de moléculas lamelares que, quando em movimento, deslizam umas sobre as outras. A viscosidade do fluido representa a medida da fricção interna das suas moléculas e a fluidez é o recíproco da viscosidade.
- **Plasticidade** → compreende a propriedade que um corpo sólido apresenta quando sofre uma deformação por aplicação de uma carga qualquer, permanecendo deformado mesmo após a retirada desta carga. Do ponto de vista reológico, massas ou pastas plásticas de argila diferem de suspensões de argila, pela presença de resistência ou tensão mais elevada e por manifestarem a propriedade de retenção de formas após serem sujeitas a deformações. A plasticidade de uma argila é a propriedade que se manifesta na mudança de forma sem ruptura de uma massa feita com argila e água, por aplicação de uma força exterior e pela retenção da forma quando a força é removida ou reduzida abaixo de um

certo valor correspondente ao "*yield stress*". O termo trabalhabilidade, às vezes, também é usado como sinônimo de plasticidade. O grau de deformação de uma pasta de argila, até ela entrar em ruptura, aumenta progressivamente até determinado valor em função do teor de água. O conteúdo ótimo de água para qualquer trabalho plástico representa a quantidade adequada que forma em torno das partículas de argila, filmes, com efeitos lubrificantes que facilitam o deslizamento das partículas umas sobre as outras, sempre que uma tensão superficial é aplicada. A água, neste caso, pode apresentar-se sob duas formas: água coordenada ou ligada que se apresenta como filmes que envolvem as partículas de argila e água livre que é a água em excesso que não participa daqueles filmes.

- **Limites de Atterberg ou Limites de Consistência** → permitem, através da Carta de Plasticidade (Figura A2), estimar algumas propriedades do solo. A plasticidade de argilas geralmente é avaliada pelos limites de Atterberg: limite de plasticidade (LP) e limite de liquidez (LL) e pelo índice de plasticidade (IP).

Limite de Plasticidade → expresso em percentagem, em relação à massa de argila seca a 110 °C. Representa o teor de água de uma massa plástica argilosa, acima do qual a massa começa a se fraturar quando se tenta enrolar cilindros de 3 a 4 mm de diâmetro e de 10 a 15 cm de comprimento. O ensaio segue os procedimentos apresentados por norma (ABNT, 1984c). Pode ser definido como a quantidade mínima de água, onde a massa plástica perde sua plasticidade tornando-se sem coesão; ou seja, é a umidade de transição entre os estados plástico e semi-sólido do solo. Determina-se este parâmetro visando:

- verificar se as argilas são suficientemente plásticas para serem utilizadas na fabricação de produtos, pelo processo de extrusão;
- verificar se as argilas apresentam plasticidade adequada para serem usadas como barbotinas, empregadas na produção cerâmica por processo de colagem;
- comparar os resultados com os de uma argila padrão.

Limite de Liquidez → expresso em relação à massa de argila seca a 110 °C. Representa o teor de água (em percentagem) acima do qual a massa, quando agitada ligeiramente, flui como líquido – obtido pelo ensaio de Casagrande. Por definição, o LL do solo argiloso é o teor de umidade para o qual o sulco se fecha com 25 golpes (ABNT, 1984b). Portanto, representa a umidade abaixo da qual o solo se comporta como material plástico – umidade de transição entre os estados líquido e plástico do solo.

Índice de Plasticidade → define o estado plástico de um solo; é máximo para solos argilosos e nulo para solos arenosos. É obtido pela Expressão 4.1:

$$IP = LL - LP \quad (4.1)$$

Os principais responsáveis pela plasticidade das argilas são os argilominerais, bem como a presença de matéria orgânica na sua composição. Granulometria fina e clivagem lamelar fácil proporcionam maior superfície específica e, por conseguinte, maior plasticidade. Já a presença de minerais acessórios não plásticos (quartzo, feldspatos, etc.) reduz a plasticidade global das mesmas.

Em argilas do mesmo tipo, quanto maior for o teor de argilominerais, maior será a sua plasticidade. Os diferentes argilominerais conferem às massas cerâmicas argilosas, níveis distintos de plasticidades. Em geral, os argilominerais mais plásticos são os esmectínicos, e os menos plásticos são os caulínínicos. Isto ocorre devido à presença de íons adsorvidos e moléculas de água entre as camadas estruturais das esmectitas.

É importante observar que os cátions presentes influenciam na plasticidade das argilas e nos limites de Atterberg (SOUZA SANTOS, 1989). A natureza do cátion de troca influi fortemente na plasticidade em função da carga e do raio iônico. Por exemplo, uma argila que contém Na^+ é mais plástica e requer menos água para fluir do que as que contêm Ca^{2+} ou Mg^{2+} que são menos plásticas.

Outras propriedades associadas ao comportamento reológico das argilas são a tixotropia (propriedade de endurecer sem água e amolecer com água), resistência mecânica a verde (úmido) e retração linear de secagem.

Em síntese, as propriedades reológicas são desenvolvidas pelas argilas em presença de água.

4.3 – O PROCESSO CERÂMICO E TRANSFORMAÇÕES DA MATÉRIA-PRIMA

4.3.1 – Aspectos Gerais

Como justificado no Item 4.1, aqui também, julga-se importante fazer uma abordagem geral sobre o processo cerâmico em si, dando enfoque às possíveis transformações sofridas pela matéria-prima em decorrência da etapa de queima, para que os resultados desta pesquisa sejam interpretados com mais facilidades.

O processo cerâmico se inicia com a seleção da matéria-prima. A formulação da massa cerâmica busca de forma empírica uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade, para propiciar trabalhabilidade e resistência mecânica após a queima.

A preparação da massa cerâmica é feita geralmente através da mistura de uma argila "gorda" com uma argila "magra". No senso prático, a argila "gorda" é caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição basicamente de argilominerais. Já a argila "magra" é menos plástica e é rica em quartzo, sendo também conhecida como material redutor de plasticidade na mistura cerâmica (MOTTA *et al.*, 2001).

Uma maior quantidade de água adicionada à argila, facilita a homogeneização, aumenta a plasticidade e favorece a moldagem. Porém, além de uma maior retração, se gasta mais energia para secagem e queima, duas etapas em função da temperatura, importantes para o processo cerâmico. Deste ponto de vista,

é sempre importante buscar o equilíbrio do processo: minimizar custos, garantindo qualidade e alcançando um retorno merecido.

O processo cerâmico segue uma seqüência de etapas que são basicamente: a massa é umedecida (dependendo do tipo de processo adotado, a massa pode ser seca), é processada por misturadores e homogeneizadores rústicos, sendo a seguir conformada em extrusoras (marombas), adquirindo as suas formas finais (blocos, lajes, lajotas) ou seguem para prensagem (telhas) ou tornearia (vasos ornamentais). A seqüência continua com os tratamentos térmicos, seleção e armazenamento dos produtos finais. Este é um processo básico para cerâmica vermelha.

O tempo de secagem das argilas varia também em função do argilomineral predominante. Argilominerais como as caulinitas “secam” perdendo a umidade e a água adsorvida mais rapidamente do que as esmectitas, já que estas têm a presença de água nas intercamadas estruturais.

Cada indústria adota uma rotina na elaboração dos seus produtos cerâmicos. Dependem de parâmetros tais como, matérias-primas, produtos fabricados, combustíveis utilizados, ciclos de queima adotados, etc..

A Figura 4.5 ilustra a seqüência básica característica dos processos de fabricação de blocos cerâmicos e telhas.

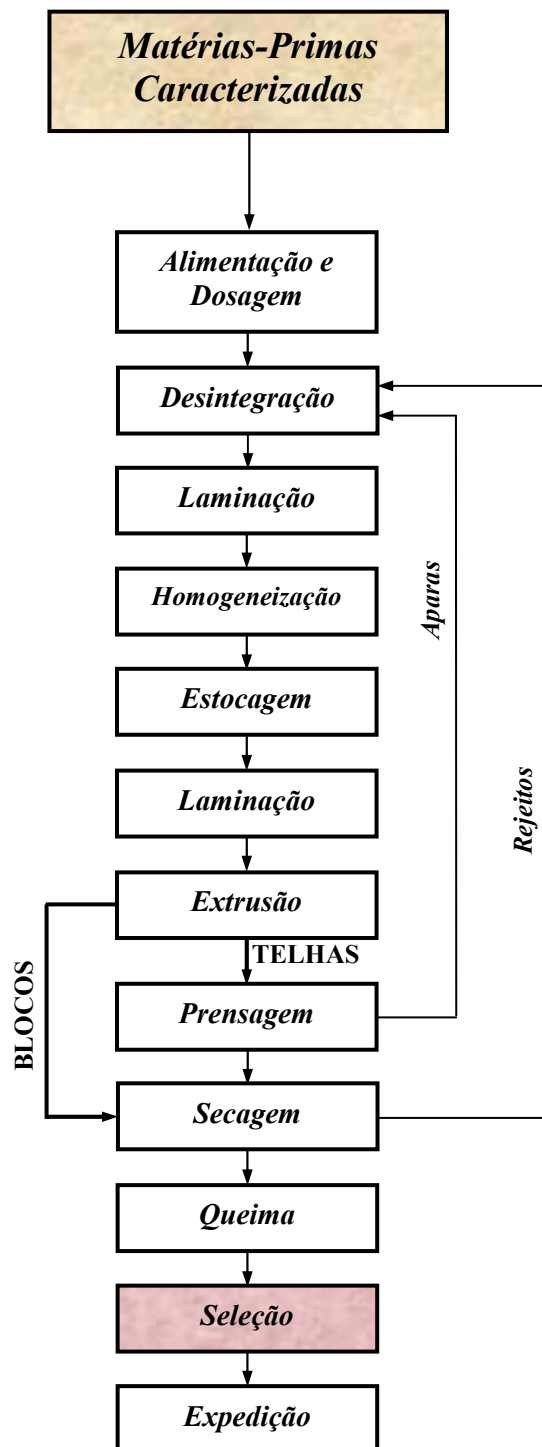


Figura 4.5 – Esquema Básico Típico de Processos de Fabricação de Cerâmicas: Blocos e Telhas (SEF/SP, 1992)

4.3.2 – Etapas de Tratamentos Térmicos

Em geral, o processo cerâmico envolve três etapas de tratamentos térmicos que se dividem em secagem, queima ou cozedura e resfriamento das peças. Não há um padrão a ser seguido. É importante ter conhecimentos prévios que envolvam o comportamento da matéria-prima e suas principais transformações, eficiência de combustíveis adotados, características do forno, etc., para que se busque equacionar o ciclo de queima-resfriamento, otimizando o processo produtivo e minimizando perdas.

A seguir, é feita uma descrição hipotética das três etapas citadas (BARDIN, 1988; FERRARI *et al.*, 2000; BOSHI, 2002; FIRING, 2002).

4.3.2.1 – Secagem ou Pré-Queima dos Produtos Cerâmicos

Após o corpo cerâmico ser moldado por qualquer um dos processos de conformação, é necessário realizar a sua secagem, como uma das primeiras etapas de preparação para a queima. Durante a secagem ocorrem contrações de volume que tornam a operação um processo tecnologicamente importante. Mas, contração excessiva, se particularmente rápida e não uniforme, pode ocasionar o desenvolvimento de trincas ou fendas no corpo cerâmico, tornando essencial que se encontre condições apropriadas de temperatura, umidade e tempo.

Quando um corpo cerâmico seca, a água evapora-se mais rapidamente nas superfícies exteriores e as partículas de argila vão procurando estabelecer os melhores contatos entre si, à medida que os filmes de água que as envolvem vão desaparecendo, resultando na contração do produto. Se as superfícies estabelecem bons contatos entre si, mesmo que permaneça água em poros ou vazios situados

entre as partículas, não se verifica mais contração das peças e esta água dos poros desaparece no prosseguimento da secagem.

Em geral, faz-se uma secagem prévia em temperatura ambiente até levar as peças à pré-queima, que consiste de um aquecimento inicial e gradual que vai da temperatura ambiente aos 200 / 250 °C – valor de referência, que pode variar. Esta etapa é a preparação inicial para o ciclo de queima; caso contrário, a cerâmica em contato direto com temperaturas elevadas, sofreria trincas e fendas. É essencial, portanto, que se tenha um correto conhecimento e controle das condições de secagem, antes de iniciar o processo.

Na pré-queima, em geral, reaproveita-se a energia térmica proveniente da queima, podendo haver necessidade de complementação de aquecimento com uso de combustível.

Nota-se que no processo de secagem, o material ainda é desprovido de qualquer tipo de resistência, onde o contato com o calor e a posição que o produto possui quando o enfrenta sejam determinantes em relação ao problema da contração. A secagem deve ser lenta e gradual com o movimento da peça em direção ao calor; onde a evaporação se dá parcial e homoganeamente. Se a peça estivesse estática e recebendo calor de todos os lados, as suas extremidades exteriores secariam mais rapidamente que o centro; esta secagem heterogênea provocaria contração.

No entanto, a possibilidade de uma secagem uniforme depende também da espessura e da forma do suporte. Quanto menos elementos estiverem em contato com a peça cerâmica, há mais possibilidades da mesma ser ventilada de forma conveniente, considerando que esteja mais exposta ao calor. Pela mesma razão é aconselhável o espaçamento do material, evitando heterogeneidade de secagem com subsequente variação de contrações das peças.

A água adsorvida na superfície dos argilominerais é constituída por moléculas de água "orientadas" na forma de hidroxilas, não tendo as propriedades da água líquida comum; mesmo sendo considerada rígida, pode ser eliminada a temperaturas relativamente baixas (100 – 150 °C) (SOUZA SANTOS, 1989).

Quando a água se converte em vapor, aumenta fortemente o seu volume. A evaporação pode ser mais ou menos rápida e as quantidades de vapor são facilmente expelidas ou não, em função da porosidade e da espessura dos produtos. No caso de acumulação excessiva de vapor, originam-se esfoliações e escamas na superfície.

O secador constitui um túnel de grande comprimento (aproximadamente 80 m, variando de fábrica para fábrica), onde o material permanece entre 12 a 48 horas. Pode estar alinhado com o forno (zona inicial) ou separado do mesmo.

Outro fator importante a ser considerado é o material do suporte da cerâmica. Se o produto úmido for muito deformável, é conveniente que o suporte de secagem não seja propício a deformações, pois a cerâmica adquire os “vícios” do suporte. A madeira já foi o material eleito para este fim, pela sua facilidade de preparação; a porosidade da madeira era considerada importante para absorver a umidade excedente das superfícies da peça. No entanto, as temperaturas altas provocavam diversos empenos e, conseqüentemente malformações dos produtos. Em seguida, a madeira foi substituída por madeiras tropicais e, por fim, por metal. O aço foi escolhido em função de sua maior resistência mecânica e facilidades na montagem de suportes de grandes dimensões. Estes suportes são em forma de grelhas, que permitem o melhor acesso do ar quente à peça, favorecendo uma melhor secagem da mesma.

Após a secagem, as peças são selecionadas, retirando as que apresentam trincas, empenamentos e malformações. O material aproveitado é então disposto em vagões (estruturas que constituem o plano de apoio para a queima). Os vagões são formados por placas de material refratário, que são organizados de modo a permitirem a passagem fácil dos gases.

4.3.2.2 – Queima dos Corpos Cerâmicos

O processo de transformação da matéria-prima em produto cerâmico requer a utilização de calor, exigindo cuidados relevantes, grande consumo de energia e

conhecimentos técnicos, além de considerar os eventos térmicos envolvendo a matéria-prima, tais como secagem, desidroxilação, decomposição, inversão e vitrificação, para adotar o ciclo de queima adequado à aplicação cerâmica desejada.

A queima é a etapa pela qual, materiais cerâmicos são consolidados em corpos coesos, densos e compostos de grãos finos e uniformes. Este processo também pode ser referido como de sinterização ou densificação, permitindo que a cerâmica adquira a resistência mecânica necessária para a sua utilização. É a etapa posterior à secagem, onde as peças são submetidas a altas temperaturas que, dependendo do produto, vão dos 900 aos 1200 °C ou mais, fornecidas por combustíveis variados, tais como: lenha, óleo combustível, óleo BPF, gás natural, etc.. Contudo, somente uma parte da energia é utilizada para as transformações de ordem química e física, a restante constitui uma quantidade passiva de calor.

Durante o processo de queima, a massa passa por variadas transformações, com liberações de vapores e gases, além de reações com modificações da estrutura cristalina. Há perda de massa, provocando variações do volume original e conseqüentes mudanças no comportamento cerâmico em função da temperatura de queima, como por exemplo, variações da porosidade interna e da resistência mecânica, além das transformações de fases cristalinas de certos componentes. Esta etapa pode ser dividida em níveis de diferentes taxas de aquecimento, levando em consideração ocorrências específicas durante o processo cerâmico. No Capítulo 5 (Item 5.2.4), há uma descrição do ciclo de queima-resfriamento adotado nesta pesquisa, justificando as taxas escolhidas, quanto à oxidação de matéria orgânica, se presente na matéria-prima, inversão polimorfa do quartzo $\alpha \Leftrightarrow \beta$. (aproximadamente 573 °C), etc..

4.3.2.3 – Resfriamento ou Pós-Queima dos Corpos Cerâmicos

Assim, como é nociva a entrada direta para a cozedura também é desaconselhável a saída direta do forno, após a queima das peças. Em geral, o forno possui sistemas de refrigeração que provocam um resfriamento lento e

gradual. O arrefecimento é, em grande parte, o responsável pela resistência mecânica do produto final.

O cuidado especial no processo de resfriamento é a passagem pelos pontos de inversão do quartzo ($\approx 573 \text{ }^\circ\text{C}$) gradualmente, quando sílica faz parte da composição da matéria-prima, pois provoca alterações de volume das peças. Em outras faixas de temperatura a velocidade de resfriamento não é afetada, podendo até ser aumentada para reduzir o período de queima.

4.3.3 – Comportamento e Transformações Térmicas de Algumas Matérias-Primas

As transformações térmicas do processo cerâmico ocorrem basicamente nos seguintes níveis: evaporação da água livre, desidroxilação, oxidação, vitrificação e sinterização da peça cerâmica.

Em geral, há algumas oscilações do comportamento da massa cerâmica perante as transformações térmicas, principalmente, por envolverem matérias-primas naturais, cujas composições apresentam heterogeneidade e diversidade de concentrações de seus constituintes, além de impurezas variadas.

A Tabela 4.3 resume as principais transformações em função da temperatura de queima. São temperaturas e faixas aproximadas de temperaturas apresentadas na literatura pertinente (TODOR, 1976; SOUZA SANTOS, 1989; BOSHI, 2002; FIRING, 2003) e com algumas ilustrações teóricas e esquematizadas na Figura 4.6.

Tabela 4.3 – Principais Ocorrências e Reações Térmicas no Processo Cerâmico

Temperatura (°C)	Efeitos Térmicos
Até ≈ 150	Evaporação de águas de plasticidade, de amassamento e de capilaridade – águas não ligadas, presentes nos poros e preenchendo vazios.
≈ 100 – 400	Liberação contínua da água zeolítica (presente entre as moléculas de alguns tipos de argilas).
≈ 280	A gibsita [Al(OH) ₃] sofre desidroxilação.
320 – 360	Reação de desidroxilação da goethita [FeO(OH)], considerando: <ul style="list-style-type: none"> • 320 °C – com substituição isomórfica por Al³⁺ (muito próximo da gibsita); • 360 °C – sem substituição por Al³⁺.
200 – 600	Oxidação da matéria orgânica
450 – 600	Em caulinitas ocorre uma rápida saída de água, processo de desidroxilação, transformando-a na fase amorfa metacaulinita. Nesta etapa, os gases formados a partir de outros materiais são liberados. É importante que a atmosfera do forno seja oxidante para que ocorram reações completas das liberações gasosas.
≈ 573	inversão polimorfa do quartzo (SiO ₂) α ↔ β; provoca alterações de volume ± 2 % (expande no aquecimento).
≈ 600 – 800	Impurezas solúveis (sais) que se precipitam dos interstícios das partículas fundem-se formando um filme líquido preenchendo poros capilares, estabelecendo pontos de contato entre partículas (uma espécie de pseudosinterização das argilas).
700 – 950	Ocorre a desidratação química contínua (perda da água de constituição das moléculas pelos processos de desidroxilação) dos minerais micáceos (muscovita), cujo efeito máximo ocorre em torno de 850 °C.
≈ 675 – 950	Decomposição da calcita: CaCO ₃ = CaO + CO ₂ – óxido não reage até alcançar temperaturas acima de 1000 °C. Há liberação de CO ₂ .
≈ 800 – 900	Argilas reagem com fluxos tais como impurezas tipo carbonatos (ex.: K ₂ CO ₃) para formarem uma fase líquida viscosa nos interstícios das partículas.
> 950	Ocorre a vitrificação seguida da cristalização
980	Nucleação da mulita
1050	Sílica amorfa proveniente dos argilominerais inicia a formação da cristobalita
1050 – 1200	Feldspatos presentes na massa iniciam fusão, dissolvem a sílica e alguns outros materiais, favorecem a formação de uma fase vítrea da cerâmica com o fechamento de poros e rápido decréscimo da porosidade. Presença de mulita e cristobalita, dependendo da matéria-prima.

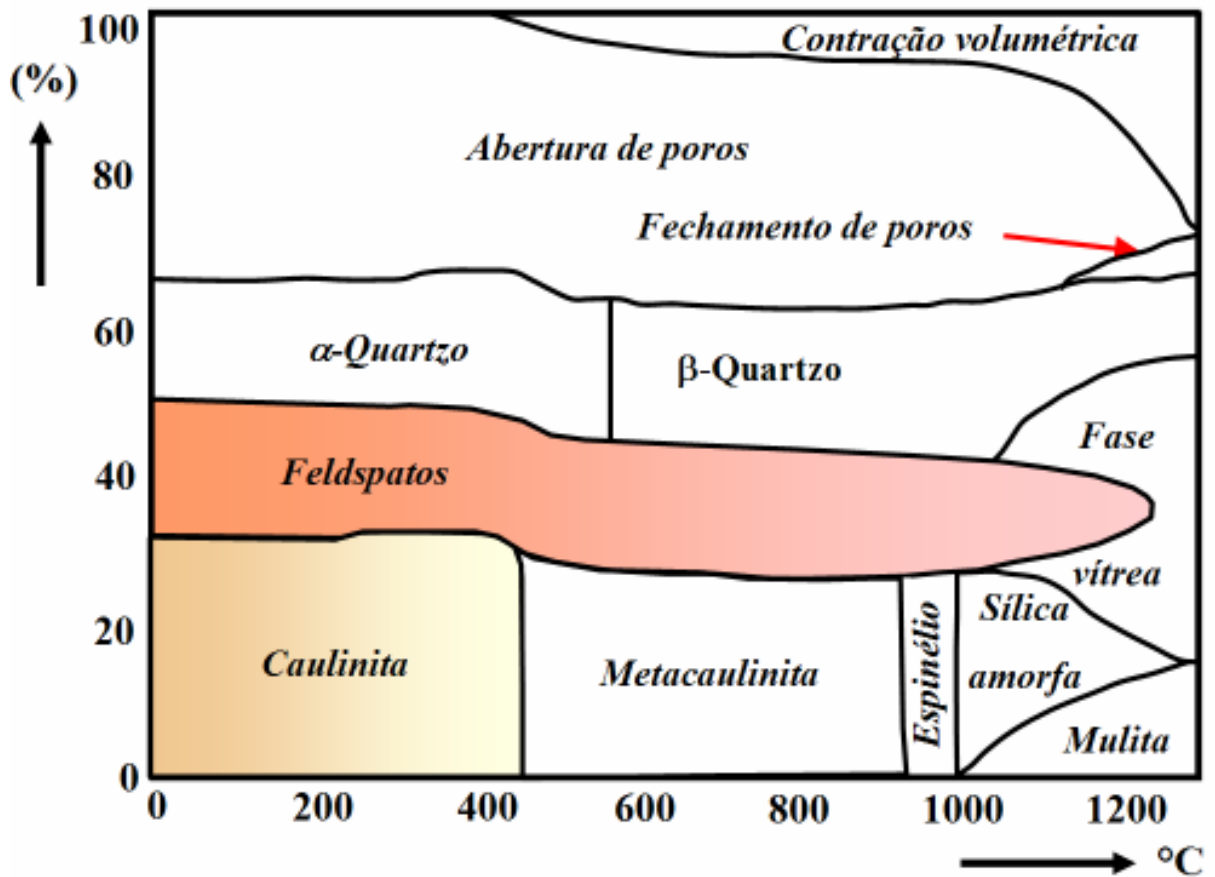


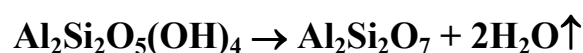
Figura 4.6 – Ilustração Básica Típica do Comportamento de um Material Cerâmico em Função da Matéria-Prima e da Temperatura

A qualidade de um objeto cerâmico depende, acima de tudo, da quantidade de fase vítrea formada. Esta é a diferença básica entre os tijolos (quantidade ínfima de vidro) e as porcelanas (grande quantidade de vidro).

4.3.3.1 – Evolução das Transformações Térmicas dos Principais Argilominerais

Com base em estudos como os de Todor (1976), Brindley (1978) e Souza Santos (1989), são apresentadas as principais transformações térmicas de alguns argilominerais, mas é importante considerar que tais transições podem variar das temperaturas citadas; por envolver materiais naturais, com constituição sempre diferente da ideal, além da freqüente presença de impurezas, bem como de substituições isomórficas que podem interferir no comportamento da massa cerâmica diante dos tratamentos térmicos, já observado na seção anterior. Vale ressaltar ainda que os tratamentos térmicos (ciclos de queima) também podem interferir na quantidade e qualidade das transformações, além da literatura, em geral, basear-se em técnicas convencionais de análise térmica com taxa de aquecimento padrão de 10 °C / min.

- **Caulinitas** → a 100 °C perdem umidade e água adsorvida. De 450 a 600°C, elas sofrem desidroxilação (*perda das hidroxilas*), formando a metacaulinita, fase amorfa, expressa pela equação:



Caulinita → *metacaulinita*

A 950 °C, a caulinita exibe uma liberação de energia (pico exotérmico na ATD) com máximo em 975 °C, e aumento da difusividade térmica, transformando-se num estado mais cristalino e menos poroso (ALEXANDRE *et al.*, 1999) podendo ser devido à nucleação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Em 1050 °C ocorre o início da formação da cristobalita (fase de alta temperatura do SiO_2). Em 1225 °C, o espinélio presente transforma-se em mulita, com liberação de sílica. Em 1470 °C ocorre a cristalização da cristobalita, seguida de fusão completa do sistema a 1750 °C.

- **Ilitas** → em torno de 100 a 200 °C (com máximo em 150 °C), elas perdem água, provavelmente, intercalada entre camadas ou água adsorvida. Entre 400 e 900 °C, elas perdem continuamente água de hidroxilas, com o máximo (entre 400 e 600 °C)¹³ em torno dos 550 °C, mas no caso das ilitas dioctaédricas, sem a perda de estrutura cristalina até ≈ 850 °C. Acima de 600 °C as ilitas sofrem continuamente pequena expansão térmica. Entre 850 e 900 °C, ocorre perda da estrutura cristalina (pico endotérmico) e em 910 °C (pico exotérmico) ocorre formação de espinélio alumínio-silício (TODOR, 1976).
- **Esmectitas** → perdem água adsorvida entre 100 e 250 °C e perdem hidroxilas entre 400 e 700 °C. As esmectitas dioctaédricas mantêm a cristalinidade até 800 °C. Acima desta temperatura, ocorre em 880 °C, destruição do reticulado cristalino. Em 930 °C surge a formação de quartzo-β ou mulita-α, conforme a natureza da esmectita. Entre 1400 e 1500 °C ocorre a sua completa fusão. As argilas esmectíticas não são consideradas refratárias.
- **Cloritas** → apresentam perda de água adsorvida entre 100 e 200 °C. Entre 500 e 600 °C, perdem hidroxilas lentamente. Em 850 °C ocorre a destruição da estrutura cristalina, e a 900 °C ocorre a nucleação da forsterita ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$), formando-se gradualmente até 1200 °C, sem a presença de pico endotérmico.

4.4 – EMISSÕES GASOSAS GERADAS DURANTE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Atividades humanas, principalmente de caráter industrial envolvendo tratamentos térmicos ou processos de combustão, resultam na geração de produtos particulados e gasosos que provocam riscos ambientais e à saúde humana. As sociedades primitivas produziam impactos locais e reduzidos; entretanto, em larga

¹³ Ilitas trioctaédricas, nesta faixa de temperatura, sofrem destruição da estrutura cristalina em decorrência do processo de desidroxilação.

escala, o desenvolvimento tecnológico e o crescimento populacional fizeram as perturbações ambientais tomarem proporções globais (MITRA *et al.*, 2002).

Denomina-se *impacto ambiental*: “qualquer alteração significativa no meio ambiente – em um ou mais de seus componentes – provocada por uma ação antrópica; ou seja, qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetem: a saúde, a segurança e o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais” (RESOLUÇÃO N° 001, de 23/01/1986 – CONAMA).

4.4.1 – Aspectos Ambientais

A poluição do meio ambiente é assunto de interesse público e mundial. Tanto os países desenvolvidos quanto os países em desenvolvimento vêm sendo afetados pelos problemas ambientais, decorrentes do rápido crescimento econômico e industrial associado à exploração de recursos naturais.

A proteção da atmosfera e do meio ambiente é uma questão urgente de ordem política e de cidadania, que neste século deverá alcançar interesse global; envolvendo políticas energéticas, de transportes e de zoneamento de territórios, pois um dos elementos que mais tem sido agredido pelo homem é o ar – indispensável à vida.

Em 1967, o Conselho Europeu definiu a poluição do ar nos seguintes termos: a poluição do ar ocorre quando a presença de uma substância estranha e/ou a variação relevante na quantidade de seus constituintes possam provocar efeitos prejudiciais ao meio ambiente ou à saúde. Tais substâncias estranhas são os denominados agentes poluentes; são de várias origens e classificados em cinco grupos principais: *monóxido de carbono*, *partículas*, *óxidos de enxofre*, *hidrocarbonetos* e *óxidos de nitrogênio*. Encontram-se suspensos na atmosfera, em estado sólido ou gasoso (POLUIÇÃO, 2002).

As causas mais comuns de poluição do ar são as atividades industriais, combustões de todo tipo, emissões de resíduos de combustíveis por veículos automotivos e emissões de rejeitos químicos, muitas vezes tóxicos, por fábricas e laboratórios. As fontes antrópicas de poluição do ar mais freqüentes são provenientes dos processos de combustão; no mínimo, com respeito às emissões de SO₂, NO_x e CO (BOCOLA e CIRILLO, 1989; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2001).

As altas concentrações destes gases e os poluentes que deles surgem através de reações químicas na atmosfera ou no solo são prejudiciais à saúde humana, provocam corrosão em vários materiais, danificam a vegetação, interferem nos ecossistemas e prejudicam a produção agrícola.

No caso da indústria cerâmica, o processo de fabricação envolve etapas iniciais associadas ao beneficiamento da matéria-prima como seleção, classificação granulométrica, cominuição dos grãos, transferência e armazenamento que geram poluentes primários¹⁴, tais como materiais particulados classificados como PM-10 (*partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm*) e PM-2.5 (*partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm*). No processamento térmico, etapas como a secagem e a queima das peças podem liberar uma faixa de compostos gasosos, alguns com quantidades consideráveis. Ocorrem pelas transformações sofridas da matéria-prima em função da temperatura de queima, bem como, são provenientes de combustíveis utilizados no aquecimento dos fornos, ou por novas reações que surgem em função da temperatura (EPA, 1994, 1997).

Tanto pelas questões ambientais, quanto pela saúde do trabalhador e populações vizinhas e até pela preservação de equipamentos – evitando processos corrosivos – os gases liberados devem ser identificados e ter as suas concentrações monitoradas, bem como, é imprescindível que os valores máximos estabelecidos pela legislação sejam conhecidos, para que o processo produtivo seja controlado, com medidas corretivas que assegurem a redução do impacto ambiental, buscando sempre atingir a adequação das especificações legais.

¹⁴ Poluentes primários – liberados diretamente pelas fontes emissoras.

Poluentes secundários – formados na atmosfera, decorrentes de reações químicas entre poluentes primários e os constituintes naturais da atmosfera.

4.4.1.1 – Padrões de Qualidade do Ar

Os padrões de qualidade do ar são determinados pelas máximas concentrações de poluentes permitidas no ar, a 1,50 m de altura. Sua manutenção constitui-se no objetivo específico da política de controle da poluição aérea.

Os padrões de qualidade, embora regulem a poluição global de uma área, não consideram a contribuição de cada fonte poluidora, dificultando a fiscalização, pois a concentração de poluentes na atmosfera é o somatório das várias fontes emissoras (BRAGA *et al.*, 2002).

No Brasil, a *Resolução CONAMA 003/90*, de 28/06/1990 (CONAMA, 1994a), estabeleceu padrões primários e secundários de qualidade do ar, para materiais particulados totais e inaláveis, SO₂, fumaça, CO, NO₂ e ozônio, bem como *níveis de atenção, alerta e emergência de poluição do ar*, para o dióxido de enxofre, materiais particulados inaláveis e totais, monóxido de carbono e oxidantes fotoquímicos.

Os padrões de qualidade do ar são classificados em primários, para proteção da saúde humana e secundários, para o bem-estar da população, que deverão ser atendidos, como limites máximos para áreas de classe III e II, respectivamente, enquanto, que para as áreas de classe I, as concentrações naturais deverão ser mantidas, sem influência da ação antrópica¹⁵ (POLUIÇÃO, 2002).

A Tabela 4.4 apresenta alguns padrões de qualidade para os principais poluentes suportados no ar, vigentes no Brasil e nos E.U.A. (EPA – *Environmental Protection Agency*), com concentrações (em microgramas por m³ de ar ou ppm) e respectivos tempos de amostragem (CONAMA, 1994a, 1994b).

No entanto, não há legislação em âmbito federal, estadual ou municipal, que determine limites para a emissão de poluentes de fontes fixas. O Paraná, através da Resolução-SEMA – 06/92, estabelece que a eficiência de redução dos poluentes deve ser de no mínimo 85 % (MINEROPAR, 2002).

¹⁵ O Apêndice A (A7.2) apresenta uma cópia, na íntegra, da resolução CONAMA (Nº 08, de 06/12/90), que também define as áreas de classes I, II e III.

Tabela 4.4 – Padrões de Qualidade do Ar, Adotados no Brasil (Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90) e nos Estados Unidos (EPA)

Poluente	Padrão Brasil		Padrão EUA (EPA)	Tempo de Amostragem
	Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Partículas totais em suspensão	240	150		24 h ^(a)
	80	60		MGA ^(b)
Dióxido de enxofre	365	100	365	24 h ^(a)
	80	40	80	MAA ^(c)
Monóxido de carbono	40000 (35 ppm)	40000 (35 ppm)	40000 (35 ppm)	1 h ^(a)
	10000 (9 ppm)	10000 (9 ppm)	10000 (9 ppm)	8 h ^(a)
Ozônio	160	160	235 (0,12 ppm)	1 h ^(a)
			157 (0,08 ppm)	8 h ^(a)
Fumaça	150	100		24 h ^(a)
	60	40		MAA ^(c)
Partículas inaláveis (MP10)	150	150	150	24 h ^(a)
	50	50	50	MAA ^(c)
Dióxido de nitrogênio	320	190		1 h ^(a)
	100	100	100	MAA ^(c)

^(a) Não deve ser ultrapassado mais do que uma vez ao ano.

^(b) MGA – média geométrica anual.

^(c) MAA – média aritmética anual.

4.4.2 – Gases Envolvidos no Processo Cerâmico

No último século, as ações antrópicas intensificaram-se no planeta, devido ao surgimento dos motores a combustão, à queima de combustíveis fósseis e ao crescimento industrial. Tais processos não foram monitorados para que o seu impacto sobre o meio ambiente pudesse ser avaliado, bem como a toxicidade dos resíduos produzidos ou os prováveis danos à saúde fossem identificados. Em consequência, os efeitos deletérios para o planeta e seus habitantes foram substanciais nas últimas décadas.

Como outros setores industriais, as indústrias cerâmicas também provocam impactos ambientais; principalmente, pela emissão de pós e gases na atmosfera, além da descarga de águas residuais e da geração de rejeitos e resíduos sólidos (EPA, 1994; FERRARI e De FIGUEIREDO F^o, 2001).

Os fatores que podem afetar as emissões em indústrias cerâmicas envolvem o índice da composição e de umidade do material cru, o tipo de combustível utilizado, parâmetros operacionais do forno e ciclo de queima (EPA, 1997).

Os principais poluentes gasosos, oriundos dos processos de secagem e queima dos produtos cerâmicos incluem os produtos de combustão, tais como (EPA, 1994, 1997):

- monóxido de carbono (CO),
- dióxido de carbono (CO₂),
- óxidos de nitrogênio (NO_x),
- óxidos de enxofre (SO_x),
- amônia (NH₃),
- metano (CH₄),
- clorina (Cl₂),
- fluorina (F₂),
- compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos associados à matéria-prima e ao combustível também podem ser emitidos durante o processo cerâmico.

A matéria orgânica, muitas vezes presente nas argilas naturais, inclui na sua composição os ácidos húmicos e fúlvicos que têm uma larga faixa de grupos orgânicos funcionais que podem interagir com os vapores liberados pelos processos de desidratação e de desidroxilação das argilas (300 a 600 °C), bem como, com o oxigênio da atmosfera do forno e gases dos combustíveis e contribuir para as liberações de CO, CO₂, NO_x, SO₂, NH₃ e CH₄.

A Tabela 4.5 apresenta os principais grupamentos encontrados nas substâncias húmicas que permitem a compreensão das possíveis reações que envolvem os gases gerados (SPOSITO, 1989).

Tabela 4.5 – Principais Grupos Funcionais Encontrados nas Substâncias Húmicas da Matéria Orgânica (SPOSITO, 1989)

Grupo Funcional	Fórmula Estrutural
Carboxila	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Quinona e carbonila cetônica	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$
OH – fenólico	Anel aromático – OH
OH – alcoólico	— OH
Amino	— NH₂
Imidazola	Anel aromático – NH
Sulfidril	— SH

Na presente pesquisa foram investigados os seis primeiros poluentes oriundos dos processos cerâmicos, listados anteriormente, seguidos de uma breve descrição.

4.4.2.1 – Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono é indicador de combustão incompleta. É principalmente produzido pelos automóveis, pela indústria siderúrgica, pelas refinarias de petróleo e pelas indústrias em geral, incluindo a indústria cerâmica, neste caso, provenientes da matéria-prima (matéria orgânica e carbonatos, por exemplo) e de combustíveis. É um gás incolor, inodor e extremamente tóxico.

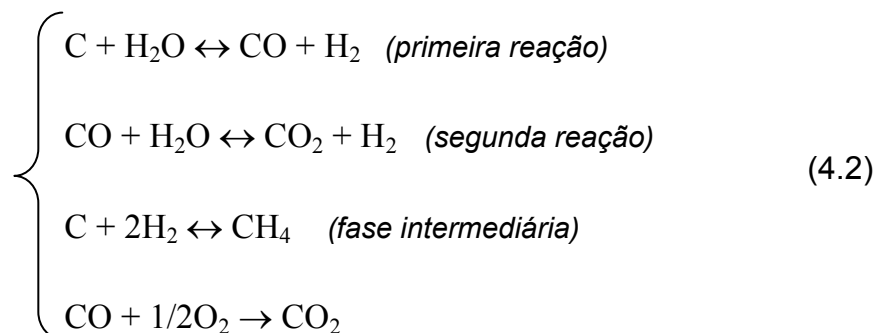
A liberação de CO pode ser utilizada como um dos parâmetros controladores do ciclo de queima. Deficiência de oxigênio aumenta a emissão de CO e resulta em baixa eficiência de combustão (WEBER *et al.*, 2002).

4.4.2.2 – Dióxido de Carbono (CO₂)

Sob condições ideais, a combustão completa do carbono (presente em matéria orgânica, impurezas da matéria-prima, carbonatos e combustíveis) deveria resultar somente na geração de CO₂ e vapor de água. No entanto, outros produtos provenientes desta queima como material particulado e gases são denominados de produtos de combustão incompleta (MITRA *et al.*, 2002).

O dióxido de carbono, ou gás carbônico, importante regulador da atmosfera, se tiver a sua concentração alterada, pode causar modificações climáticas relevantes. É considerado o mais importante gás antrópico do efeito estufa, em que a concentração excessiva desse gás pode provocar danos ao planeta, sendo responsável pela maior quantidade de emissões provenientes dos processos de combustão (KORHONER *et al.*, 2001; BRAGA *et al.*, 2002).

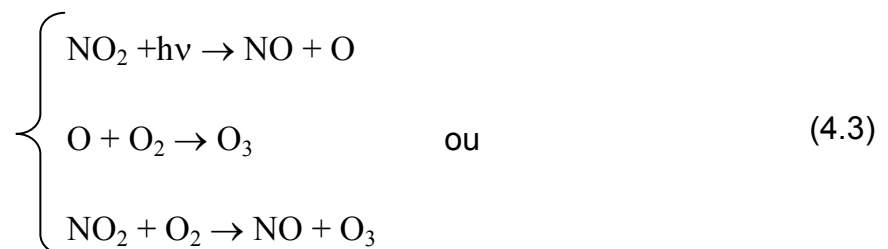
A Equação 4.2 ilustra uma possível seqüência de reações que explicariam as liberações de CO, CH₄ e CO₂ num processo de queima envolvendo carbono (WEBBER *et al.*, 2000).



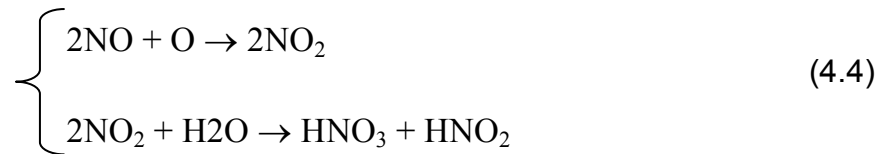
4.4.2.3 – Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

As principais fontes de óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂) são os motores dos automóveis. As indústrias que utilizam combustíveis fósseis contribuem em menor escala. O óxido nitroso (N₂O) é gerado por atividades como a deposição de lixo, a pecuária e o uso de fertilizantes – contaminantes de solos e argilas. Durante a combustão sob elevadas temperaturas, o oxigênio reage com o nitrogênio formando óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e outros óxidos de nitrogênio (NO_x). Estes compostos são extremamente reativos e na presença de oxigênio (O₂), ozônio e hidrocarbonetos, o NO se transforma em NO₂. Por sua vez, NO₂ na presença de luz do sol, reage com hidrocarbonetos e oxigênio formando ozônio (O₃), sendo um dos principais precursores deste poluente na troposfera – uma contribuição indireta para o aquecimento global (Equação 4.3). Ao contrário de outros poluentes, as concentrações de NO₂ nos ambientes internos estão intimamente relacionadas com as concentrações externas, uma vez que este poluente se difunde com muita facilidade de fora para dentro das edificações através de mecanismos de ventilação (MITRA *et al.*, 2002).

As reações para a formação e redução de NO_x e N₂O são complicadas e pouco conhecidas e dependem das condições de operação, especialmente da temperatura e da atividade catalítica do material mineral (KORHONER *et al.*, 2001). Nos processos de combustão e queima, os compostos orgânicos voláteis oxidam o NO a NO₂, que em presença da luz solar, é um precursor de O₃:

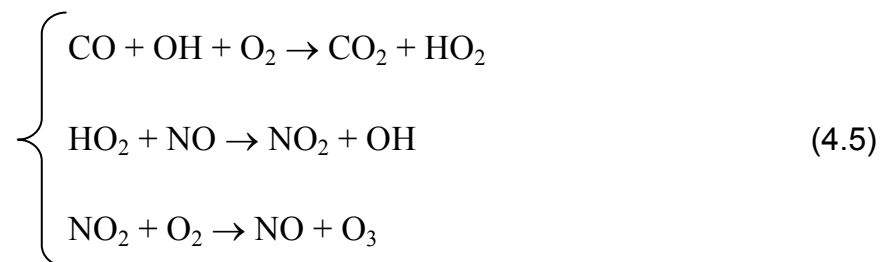


Os poluentes NO_x também promovem um dos principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida – o ácido nítrico, cujas reações ocorrem em presença de umidade (Equação 4.4).



Sendo HNO_3 , um ácido forte que em conjunto com o ácido sulfúrico, formam as chuvas ácidas.

Entretanto, nos processos de queima, aumenta a formação de O_3 , em parte pela emissão de CO e de NO_x , já que o CO também é um precursor de NO_2 , através das reações seguintes (Equação 4.5):



De acordo com a literatura (KILPINEN, 1995; LECKENER, 1998), o tipo de combustível e o teor de nitrogênio no combustível e na matéria-prima e as condições de combustão (temperatura e teor de oxigênio), são fatores relevantes para determinar as concentrações relativas dos gases N_2O e NO emitidos durante a queima. Vale observar que N_2O , como um dos gases do efeito estufa, oferece contribuição em volume muito inferior à contribuição do CO_2 (KORHONER *et al.*, 2001).

4.4.2.4 – Dióxido de Enxofre (SO₂)

O dióxido sulfúrico (SO₂) é resultante da combustão de elementos fósseis, como carvão e petróleo; tem como fontes principais os automóveis e indústrias que utilizam tais elementos como combustíveis. É o principal poluente atmosférico produzido pelo homem, formado pela oxidação do enxofre em altas temperaturas (ALZUETA *et al.*, 2001). Na indústria cerâmica, pode ser proveniente tanto de combustíveis quanto de algumas matérias-primas que contêm enxofre em suas composições.

Uma vez lançado na atmosfera, o SO₂ é oxidado, formando ácido sulfúrico (H₂SO₄). Esta transformação (Equação 4.6) depende do tempo de permanência no ar, da presença de luz solar, temperatura, umidade e adsorção do gás na superfície das partículas. A permanência de SO₂ e seus derivados (aerossóis ácidos) no ar por um longo período de tempo permite que sejam transportados para regiões distantes das fontes primárias de emissão, aumentando a área de atuação destes poluentes.

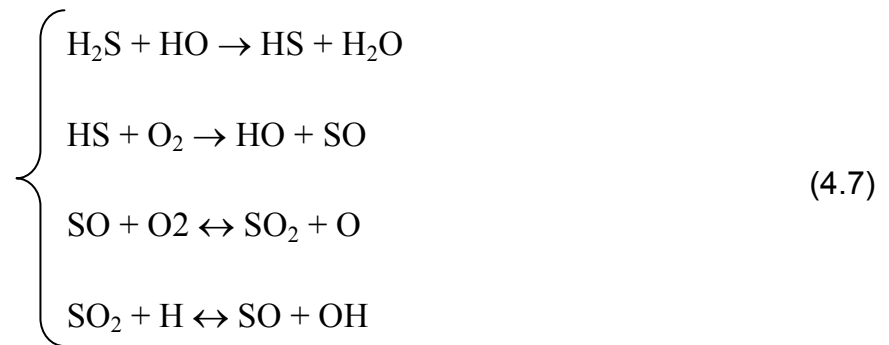
O SO₂ é altamente solúvel em água, aproximadamente a 30 °C. Dissolvido nas gotas de água presentes na atmosfera, gera os aerossóis ácidos mais comuns: sulfato (SO₄²⁻) e bissulfato (HSO₄⁻). O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é o aerossol ácido mais irritante para o trato respiratório, apresentando pH menor do que um (BRAGA *et al.*, 2002).

Outro efeito relacionado ao dióxido de enxofre refere-se ao fato de ser um dos poluentes precursores da chuva ácida, efeito global de poluição atmosférica responsável pela deterioração de diversos materiais – provocando processos corrosivos, acidificação de corpos d'água e destruição de ecossistemas.



Em altas temperaturas, dependendo das condições, os processos industriais de combustão podem provocar importantes reações químicas do enxofre,

apresentando o SO₂ como o principal produto, que pode inibir ou promover oxidação do combustível e interagir com o nitrogênio. Uma seqüência de reações pode ser exemplificada pela Equação 4.7. A reação inicial envolve a abstração do íon hidrogênio pelo radical hidroxila, seguida de outras reações em torno do SO₂ (ALZUETA *et al.*, 2001).



4.4.2.5 – Amônia (NH₃)

A liberação de amônia nos processos cerâmicos pode ser proveniente de combustíveis fósseis, lenha e da matéria-prima com presença de matéria-orgânica ou com substituição isomórfica de K pelo grupamento NH₄, detectado em minerais micáceos e ilíticos (INGLETHORPE e MORGAN, 1993; MOORE and REYNOLDS, 1997).

4.4.2.6 – Metano (CH₄)

A matéria orgânica (presente na matéria-prima), combustíveis fósseis, lenha e combustão incompleta respondem pelas liberações de metano e compostos orgânicos voláteis na indústria cerâmica. O metano é um dos gases do efeito estufa. Porém, a magnitude de suas emissões é extremamente menor do que das emissões de CO₂ (KORHONER *et al.*, 2001).

Os produtos da combustão incompleta dividem-se em dois grupos principais: monóxido de carbono (já alertado anteriormente) e hidrocarbonetos (C_xH_y), tais como metano (CH_4). Em linhas gerais, pode-se afirmar que as emissões de hidrocarbonetos ocorrem em processos de combustão de temperaturas mais baixas e com misturas ineficientes de combustível e ar – carência de oxigênio. Tais características são raras em fornos amplos, mas comuns em fornos pequenos e aquecedores ou secadores. Condições de combustão que resultem em baixa emissão de monóxido de carbono, geralmente produzirão baixas concentrações de hidrocarbonetos não queimados (particulados e fuligens) (HENDRIKS e JAGER, 1999; KORHONER *et al.*, 2001). Uma típica reação de liberação de metano pode ser vista na Equação 4.2 (fase intermediária).

4.4.3 – Influência na Saúde Humana

A poluição excessiva do ar provocou episódios trágicos, seguidos de mortes em algumas cidades da Europa e Estados Unidos. Por exemplo, o primeiro fato ocorreu em 1930, no vale de Meuse, Bélgica, entre as cidades de Huy e Liège, uma região com grande concentração de indústrias, numa faixa linear de aproximadamente vinte quilômetros. Nos cinco primeiros dias do mês de dezembro, condições meteorológicas desfavoráveis, como a ausência de ventos, impediram a dispersão dos poluentes, que permaneceram estacionados sobre a região. Logo foi registrado um aumento do número de doenças respiratórias acompanhado de mortes (60 mortes) até dois dias após o início do episódio.

Alguns anos após, ocorreu outra catástrofe semelhante, durante os últimos cinco dias do mês de outubro de 1948 na cidade de Donora, Pensilvânia. Os produtos da combustão das indústrias locais permaneceram sobre a cidade devido à ocorrência de inversões térmicas que impediram a dispersão daqueles poluentes. Durante tal período foram observadas 20 mortes ao invés de duas mortes prováveis em uma comunidade de 14000 pessoas. Ressalta-se que o mais grave dos episódios envolvendo os efeitos deletérios dos poluentes do ar aconteceu em Londres: durante o inverno de 1952, também uma inversão térmica impediu a

dispersão de poluentes, gerados então pelas indústrias e pelos aquecedores domiciliares que utilizavam carvão como combustível. Uma nuvem, composta principalmente por material particulado e enxofre (em concentrações até nove vezes maiores do que a média de ambos), pairou sobre a cidade por aproximadamente três dias, elevando o número de mortes para mais de 4000 em relação à média de óbitos em períodos semelhantes. Estes trágicos acontecimentos despertaram pesquisadores para a necessidade de se buscar o controle da emissão de poluentes do ar (BRAGA *et al.*, 2002).

Na década de 60, os Estados Unidos estabeleceram padrões de qualidade do ar, especificando os seis poluentes atmosféricos que seriam controlados, quais sejam: partículas totais, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e chumbo (Pb). A fim de efetivar esse controle, criou-se a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA). Várias medidas de controle foram, então, implantadas, visando não só atingir as fontes de emissão móveis, como também as fixas. Em 1990, foram conferidos à EPA poderes para determinar os critérios técnicos de controle das substâncias tóxicas, com base nos seus efeitos à saúde. Vários estudos epidemiológicos e experimentais contribuíram consideravelmente para a implantação desses controles, bem como para a elaboração de manuais de orientação. Porém, ainda que aprimoradas ao longo dos anos, tais medidas de controle não foram suficientes. Em 1991, aproximadamente oitenta e sete milhões de pessoas nos Estados Unidos permaneciam expostas a níveis superiores aos padrões de qualidade do ar estabelecidos pela legislação norte americana.

Aos poucos, também países europeus foram desenvolvendo ações regulamentadoras e controladoras das emissões de poluentes e pesquisando as conseqüências da poluição atmosférica à saúde humana.

Por exemplo, em grandes cidades da Inglaterra, as concentrações dos poluentes foram reduzindo; tanto em função de um controle social mais efetivo, quanto pelo ingresso da Inglaterra no Mercado Comum Europeu. A Comunidade Européia, já no início dos anos 70, demonstrou através de propostas e discussões de medidas de controle, estar suficientemente convencida da existência de danos à saúde, causados pelas altas concentrações de poluentes atmosféricos.

Em 1976, uma comissão de países europeus (*Comission of the European Communities-CEC*), estabeleceu padrões de qualidade do ar para SO₂, CO, NO₂, material particulado e oxidantes foto-químicos. Tais padrões foram aos poucos sendo aprimorados pelo conhecimento científico, que influenciou o aperfeiçoamento das ações controladoras, subsidiando e uniformizando as legislações dos diversos países europeus.

A convivência dos seres vivos, em especial a do homem, com a poluição do ar, é motivo de grande preocupação, pois tem trazido conseqüências sérias para a saúde.

A determinação da influência da poluição do ar na saúde humana é extremamente complexa e difícil. Exige uma avaliação qualitativa e quantitativa de um grande número de fatores, tais como a concentração de poluente, duração da exposição, localização da sua atuação, efeitos sinérgicos ou antagônicos; aliados à influência de fatores meteorológicos. Os efeitos sobre a saúde humana podem ser avaliados em quatro níveis:

- ausência de efeitos biológicos apreciáveis pelos métodos atuais de investigação;
- irritação dos órgãos sensoriais;
- efeitos adversos sobre função biológica, podendo chegar a doenças crônicas;
- doença aguda e "morte".

Em linhas gerais, as emissões gasosas e de particulados que poluem o ar são responsáveis por distúrbios cardíacos e pulmonares (obstrução respiratória crônica, alergias e asma), lesões degenerativas no sistema nervoso e em órgãos vitais, câncer.e ainda morte prematura. Em cidades muito poluídas, tais distúrbios agravam-se no inverno com a inversão térmica, quando uma camada de ar frio forma uma redoma na parte mais alta da atmosfera, aprisionando o ar quente e impedindo a dispersão dos poluentes (MORAWSKA e ZHANG, 2002, BRAGA *et al.*, 2002).

Na Tabela 4.6 são listados alguns poluentes e os respectivos distúrbios provocados à saúde humana (RAUB *et al.*, 2000; BRAGA *et al.*, 2002).

Tabela 4.6 – Principais Poluentes Atmosféricos e Efeitos Provocados à Saúde Humana

Poluente	Efeitos Sobre a Saúde
CO	<p>Fatal em grandes doses; agrava males cardíacos e pode afetar o sistema nervoso central, dificulta o transporte de oxigênio pelo sangue, ocasiona falhas de percepção, reflexos retardados e sonolência. Afeta a capacidade de trabalho e de exercício físico em indivíduos saudáveis.</p> <p>A determinação dos níveis de carboxihemoglobina no sangue pode avaliar a exposição individual, uma vez que pessoas saudáveis e não fumantes, residentes em áreas de grande concentração ambiental de CO, apresentam um aumento de até 100 % nos níveis de carboxihemoglobina, quando comparados a pessoas saudáveis e não fumantes que não estão expostas aos níveis de CO dos grandes centros urbanos. O monóxido de carbono apresenta afinidade pela hemoglobina 240 vezes maior que a do oxigênio, levando uma pequena quantidade de CO a saturar uma grande quantidade de moléculas de hemoglobina, diminuindo a capacidade do sangue de transportar O₂.</p> <p>Também atua, desviando a curva de dissociação da hemoglobina para a esquerda levando a uma redução da liberação de O₂ nos tecidos.</p>
NO_x	<p>Irrita o aparelho respiratório, reduz a função pulmonar (pode causar enfisema) e aumenta os riscos de infecções virais. Nos pulmões, é precursor de substâncias cancerígenas. Transferido ao sangue, pode causar grave anemia.</p> <p>O NO₂, quando inalado, atinge as porções mais periféricas do pulmão devido à sua baixa solubilidade. Seu efeito tóxico está relacionado ao fato de ser um agente oxidante.</p>
SO₂	<p>A maior parte de SO₂ inalado por uma pessoa em repouso é absorvido pelas vias aéreas superiores. Atividade física leva a um aumento da ventilação, com conseqüente aumento da absorção nas regiões mais distais do pulmão. Sua eliminação se faz, basicamente, de dois modos: pela expiração, principalmente através das narinas, e pela urina, com a eliminação na forma de sulfato e éster sulfato, de uma parte do SO₂ inalado.</p>
Ozônio (O₃)	<p>Irrita os olhos, nariz e garganta, reduz as funções pulmonares, inibe o sistema imunológico, pode provocar náusea, dor de cabeça, fadiga e envelhecimento precoce da pele. Os riscos são maiores para asmáticos, crianças e pessoas que praticam exercícios pesados.</p>
Material Particulado	<p>As partículas menores, inaláveis, atingem o pulmão, provocam alergia, asma e bronquite. Algumas são cancerígenas e provocam mutações genéticas. Reduzem a função respiratória em crianças.</p>

A Tabela 4.7 mostra valores limites de exposição ao ar. Os dados são derivados da maioria de publicações existentes, onde **TLV-TWA**¹⁶ – *Limite de tolerância: média ponderada pelo tempo*; representa os limites de poluentes (**ppm de volume em ar a 25 °C e 1 atm, para uma jornada de 8 h/dia ou 40 h/semana**) que trabalhadores podem se expor diariamente, sem efeitos prejudiciais à saúde.

Tabela 4.7 – Limites TLV-TWA (HANDBOOK: LIDE, 1993 – 1994b)

Substância	Fórmula Molecular	TLV-TWA (ppm)	Nota
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	10	–
Amônia	NH ₃	25	–
Dióxido de carbono	CO ₂	5000	–
Monóxido de carbono	CO	25	–
Clorina	Cl ₂	0,5	–
Dióxido de clorina	ClO ₂	0,1	–
Trifluoreto de clorina	ClF ₃	0,1	Valor limite
Fluorina	F ₂	1	–
Metano	CH ₄	–	Asfixiante ^(a)
Óxido nítrico	NO	25	–
Ácido nítrico	HNO ₃	2	–
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	3	–
Ozônio	O ₃	0,1	–
Dióxido de enxofre	SO ₂	2	–

^(a) Indica um composto que não provoca efeito fisiológico significativo, mas que é asfixiante, quando presente em grandes concentrações.

Como limites letais, ressaltam-se, ainda:

- **SO₂** – gases ou vapores cujas concentrações da ordem de 0,5 a 1 % por um período de exposição de 5 minutos são letais ou produzem sérios danos à saúde (HANDBOOK: LIDE, 1993 – 1994b).
- **NH₃** – gases ou vapores cujas concentrações da ordem de 0,5 a 1 % por um período de exposição de 30 minutos são letais ou produzem sérios danos à saúde (HANDBOOK: LIDE, 1993 – 1994b).

¹⁶ TLV-TWA → Threshold Limit Values for airborne contaminants – Time Weighted Average Tabulated.

5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 – ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O objetivo deste capítulo é descrever as características experimentais envolvendo as amostras desde a coleta até a preparação específica para cada método analítico adotado, os aspectos e condições experimentais utilizadas, além dos ciclos de queima empregados para investigar o comportamento cerâmico e as emissões gasosas.

A matéria-prima utilizada nesta tese é proveniente de jazidas exploradas pelas indústrias cerâmicas da região Norte Fluminense, município de Campos dos Goytacazes / RJ. Tais jazidas atingem, em geral, cerca de 3 a 4 m de profundidade antes de alcançar o lençol freático.

As amostras foram coletadas de quatro jazidas diferentes e identificadas, para os propósitos deste trabalho, como J1, J2, J3 e J4, localizadas na região denominada Baixada Campista. A Figura 5.1 apresenta as localizações aproximadas destes pontos, cuja legenda de identificação da formação geológica encontra-se na Figura 5.2.

Estas jazidas possuem entre duas a cinco camadas bem delineadas, que apresentam texturas distintas – correspondentes à proporção relativa das frações granulométricas (areia, silte e argila). A Figura 5.3 mostra um exemplo típico de cava ou jazida da região.

Na realização da coleta por jazida, foram obtidas quantidades de material respeitando as camadas do perfil em diferentes profundidades pela mudança de coloração e textura observada através da análise tátil-visual (Figura 5.3). Foram

medidas as espessuras das camadas e verificadas as suas características táteis e visuais, descritas nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 do Capítulo de Resultados, além de identificadas individualmente. O número de camadas para cada perfil das jazidas J1, J2, J3 e J4 foi, respectivamente, 4, 2, 5 e 5; totalizando 16 amostras naturais diferentes.

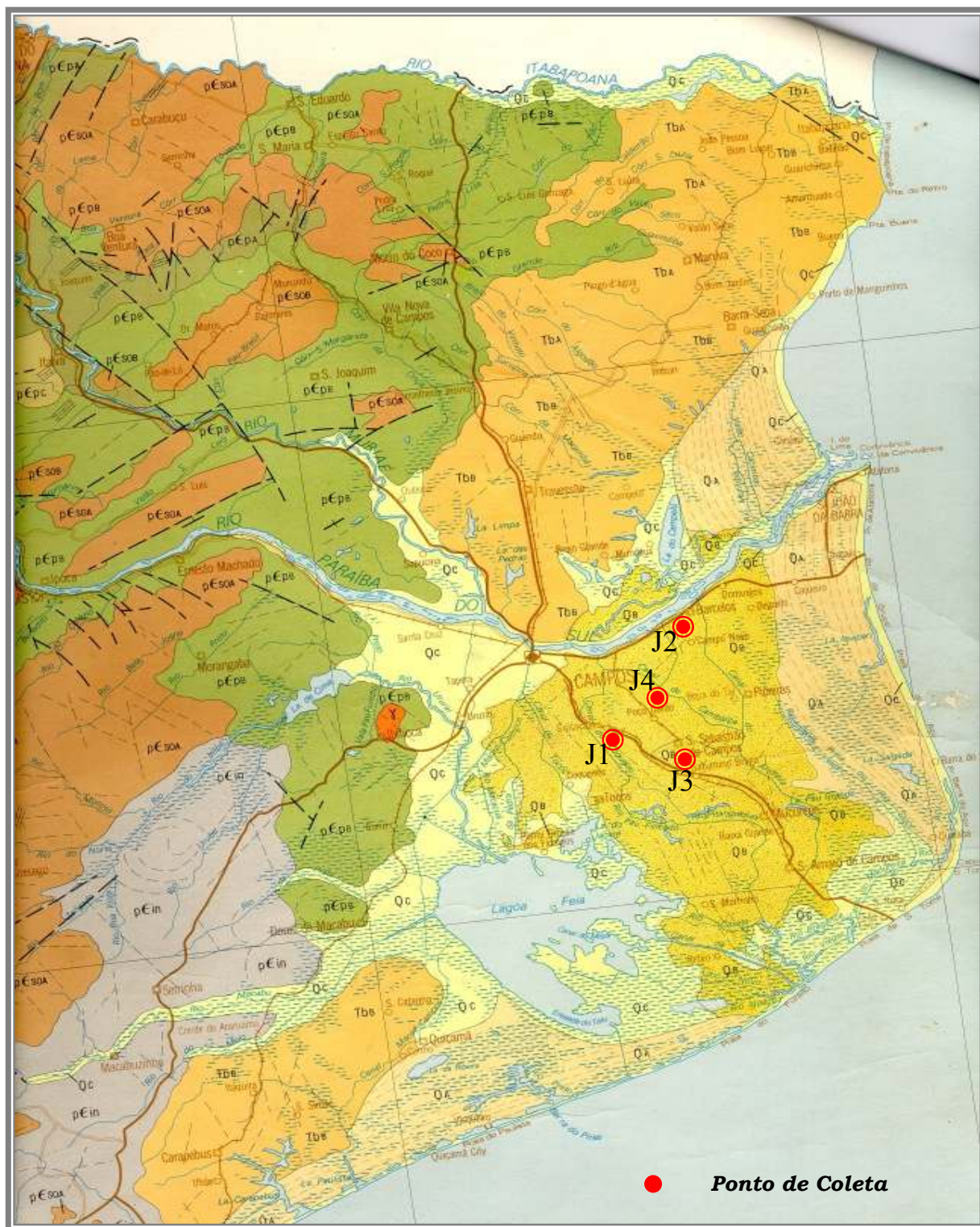


Figura 5.1 – Localizações Aproximadas dos Pontos de Coleta das Amostras

Q_c	<i>Sedimentos atuais e sub-atuais depositados em planície de inundação e junto à costa</i>
Q_b	<i>Depósitos flúvio lacustres</i>
Q_a	<i>Cordões litorâneos</i>
T_b	<i>Formação barreiras</i>
γ	<i>Granitos</i>
pεp	<i>Gnaisses bandados e/ou laminados</i>
pεpa	<i>Charnockitos predominantes, associados a kintzigitos migmatitos e gnaisses</i>
pεin	<i>Associação de biotita gnaisses, gnaisses granitóides, gnaisses facoidais, gnaisses porfiroblásticos e migmatitos</i>

Figura 5.2 – Legenda da Constituição Geológica da Área de Interesse, Região Norte Fluminense



Figura 5.3 – Perfil de uma Jazida da Região da Baixada

5.1.1 – Etapas Para Obter a Amostra Solo Natural ou Terra Fina

Foi feita uma avaliação preliminar da região, com a preocupação de escolher os locais de coleta do material de forma representativa da área em exploração. Foram adotadas as seguintes etapas na preparação da amostra em forma de pó (*solo natural ou terra fina*):

1) *Coleta da amostra*

Fez-se a coleta no campo, tomando o cuidado de colher o material após uma limpeza do perfil da cava, muitas vezes exposto a intempéries e ação antrópica. Cada camada foi identificada pela mudança de coloração e textura, realizando uma análise tátil-visual. Foram também medidas as espessuras das camadas. As coletas foram feitas apenas para cavas existentes, com o auxílio de pá e picareta (considerando o nível de água do lençol freático que limita a coleta). O material coletado, aproximadamente 10 kg por camada, foi colocado em saco plástico devidamente vedado e identificado.

2) *Todo o material foi seco ao ar, mantendo um pouco de umidade e, em seguida, passou por destorroamento grosseiro e manual.*

3) *As amostras mais duras foram trituradas em máquina marca Mimoso, para destorroamento médio e homogeneização.*

4) *A matéria-prima pulverizada, para eliminar o excesso de água existente, foi inicialmente seca ao sol e em estufa a 60 °C, por 24 h.*

5) *Fez-se o destorroamento fino no almofariz com pistilo recoberto por borracha (Lab. de Solos do LECIV/CCT/UENF).*

6) *Todo o material passou por peneira ABNT 10 (abertura de 2 mm).*

7) *Do pó resultante de cada camada, foi retirada uma quantidade suficiente para fazer ensaios¹⁷ de caracterização granulométrica (análise do*

¹⁷ Alguns aspectos teóricos dos ensaios de caracterização do material natural são apresentados no Apêndice A.

tamanho de partículas, que quantifica as proporções relativas de faixas do solo) por peneiramento e sedimentação (ABNT, 1984a) e reológicos como os limites de Atterberg: limite de liquidez (LL) (ABNT, 1984b) e limite de plasticidade (LP) (ABNT, 1984c), índice de plasticidade (IP) e medidas de densidade das partículas – massa específica real dos grãos (ABNT, 1984d). Todos estes ensaios preliminares de caracterização da matéria-prima foram realizados no Laboratório de Geotecnia do LECIV/CCT/UENF.

- 8) *O restante do material foi passado em peneira ABNT 20 (0,85 mm) e reservado.*
- 9) *Uma quantidade de aproximadamente 1 kg foi passada em peneira ABNT 100 (para obter grãos com diâmetros inferiores a 0,15 mm), para análises posteriores. Este procedimento foi repetido, peneirando e destorroando até que todo o material possível fosse peneirado, (em geral, estes solos são muito finos). Não havendo sobra no peneiramento ou apenas uma quantidade ínfima, o material foi então considerado solo natural ou terra fina, para o desenvolvimento desta pesquisa.*
- 10) *O pó resultante foi acomodado em saco plástico devidamente fechado (para manter a umidade natural) e identificado.*

As etapas de preparação das amostras pertinentes a cada método experimental utilizado são descritas nos próximos tópicos, cujos critérios são próprios da rotina de procedimentos usuais de preparação de amostras.

5.2 – ABORDAGEM EXPERIMENTAL E CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DOS MÉTODOS UTILIZADOS

5.2.1 – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A amostra para a análise de fluorescência de raios-X foi preparada com 4 g do material homogeneizado e seco (partículas $\leq 0,074$ mm – ABNT 200), compactada a 15 ton por 1 min (226 MPa)¹⁸, em forma circular, apresentando diâmetro de 32 mm e espessura de 3 mm, em prensa tipo Charlott Ltda. (LCFis/CCT/UENF). Cada pastilha foi analisada no espectrômetro de fluorescência de raios-X (modelo Seifert VRA35, Freiberg, Alemanha) do LCFis, que utiliza o método de dispersão de comprimentos de onda, obtendo as intensidades líquidas (cps) da fluorescência dos raios-X, $K_{\alpha 1}$, dos elementos detectados na amostra.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em vácuo, utilizando um tubo selado de tungstênio e tendo como detector uma câmara de ionização gasosa de fluxo contínuo. Para as análises qualitativas, o software fez a seleção automática da potência do tubo, do cristal analisador e do detector em função da faixa de elementos que se queria investigar (totalizando três faixas de varredura – ilustradas na Figura 6.6 do Capítulo de Resultados).

Na análise quantitativa¹⁹ dos elementos Fe, Ti, Ca, K, Si e AL, a amostra J33 foi adotada como matriz para a adição de 10 % em peso dos padrões Merck (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO, KCl, SiO_2 e Al_2O_3). Para cada analito (concentrações resumidas na Tabela 5.1), como adição padrão, foram acrescentados 0,4 g do padrão ao solo (J33), feita uma mistura homogênea (partículas $\leq 0,074$ mm) e compactada em forma circular, utilizando as mesmas condições citadas para as amostras originais de solo. Cada amostra das jazidas J1, J2, J3 e J4 (índice x_i)² e cada amostra com

¹⁸ Aspectos da preparação de amostra apresentados no Capítulo 3 (Item 3.2.2).

¹⁹ Fundamentos teóricos apresentados no Capítulo 3 (Item 3.2.3).

adição padrão (índice x_{si})² foram medidas por fluorescência de raios-X, nas condições experimentais ilustradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Concentrações dos Analitos na Adição Padrão

Analito	Concentração (C _s)	Composto Padrão
Fe	0,70	Fe ₂ O ₃
Ti	0,50	TiO ₂
Ca	0,71	CaO
K	0,53	KCL
Si	0,56	SiO ₂
Al	0,52	Al ₂ O ₃

A concentração quantitativa por analito de cada camada de uma jazida foi calculada a partir das intensidades de raios-X substituídas na Equação 3.4. Ressalta-se que a matriz de referência para a adição dos analitos (J33) foi adotada, após observar que as camadas de todas as jazidas apresentavam constituições qualitativas semelhantes e por ser uma camada intermediária de perfil.

Tabela 5.2 – Condições Experimentais da Análise Quantitativa Elementar

Elemento	Cristal	Detector	kV	mA	2θ _{Kα1} (graus)	2θ _i (graus)	2θ _f (graus)
Fe	LiF(220)	FD	30	30	85,70°	84,40°	86,90°
Ti	LiF(200)	FD	30	30	86,08°	84,70°	87,40°
Ca	LiF(200)	FD	30	30	113,05°	111,50°	114,00°
K	LiF(200)	FD	30	30	136,60°	135,10°	138,00°
Si	PET	FD	40	40	109,02°	108,40°	109,60°
Al	PET	FD	40	40	144,80°	143,90°	145,80°

5.2.2 – Espectroscopia Fotoacústica

Do mesmo material que as amostras para espectroscopia de raios-X foram preparadas, foi reservada uma pequena quantidade (da ordem de 2 g) por camada do perfil, para as medidas de absorção óptica pela espectroscopia fotoacústica, suficiente para preencher a cavidade da célula fotoacústica.

Os experimentos fotoacústicos foram realizados utilizando um espectrômetro (LCFis) que consistia de uma lâmpada a arco de xenônio, com 1000 W de potência, cujo feixe foi modulado por um *chopper* variável (SRS, modelo SR540). Para a seleção dos comprimentos de onda entre 300 e 800 nm (isto é, indo do ultra-violeta, passando pelo visível e chegando até próximo do infra-vermelho) foi usado um monocromador e ainda um filtro para os comprimentos de onda acima de 500 nm, a fim de eliminar as reflexões de segunda ordem. O feixe de saída do monocromador passou por lentes de focalização que o direcionaram para a entrada de uma célula fotoacústica convencional com microfone sensível de 1,27 cm de diâmetro (Bruel e Kjaer, modelo 4165) montado em uma de suas paredes e que continha a amostra. A luz absorvida aquecia a amostra que em consequência emitia ondas intermitentes de som, detectadas pelo microfone. O sinal proveniente do microfone pré-amplificado constituiu o sinal de entrada de um amplificador *lock-in* (SRS, modelo SR830).

Os sinais fotoacústicos analisados em frequência, detectados em fase e amplitude em função do comprimento de onda incidente na faixa entre 300 e 800 nm foram normalizados pelo espectro de absorção de uma amostra de referência (pó de carvão). Os espectros resultantes foram armazenados em um microcomputador conectado à saída do amplificador *lock-in*, para análises posteriores.

5.2.3 – Medidas de EPR

Do mesmo material usado para as medidas de absorção óptica (espectroscopia fotoacústica), uma alíquota foi enviada à UNICAMP para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

As medidas de EPR foram realizadas utilizando um espectrômetro Varian E-12 (UNICAMP), operado em banda X ($\nu = 9,5$ GHz – frequência de microondas), com potência de 5 mW, no intervalo de varredura de 0 a 10 kgauss, em temperatura ambiente e amostras com mesmo volume.

5.2.4 – Descrição do Ciclo de Queima Para o Processo Cerâmico

Dentro do processo cerâmico, a operação de queima ou cozedura se constitui numa das etapas mais importantes e requer cuidados especiais e conhecimentos do comportamento da matéria-prima, do combustível utilizado e das características do forno em função da temperatura, para que seja feita a escolha adequada do ciclo de queima.

A temperatura, tempo e atmosfera do forno têm por finalidade desencadear um complexo conjunto de reações químicas e o desenvolvimento microestrutural dos corpos cerâmicos, que devem conferir ao produto final as características e propriedades a que se destinam e são determinantes do seu desempenho e qualidade. É essencial optar por um ciclo de queima-resfriamento que considere as transformações da matéria-prima, dando condições para que as reações esperadas possam ocorrer sem prejuízo para o material cerâmico final, além dos cuidados descritos. Devem ser avaliados os diferentes fenômenos envolvendo materiais argilosos, tais como:

- a possibilidade da matéria-prima conter matéria-orgânica que deve ser removida por oxidação (literalmente queimada) durante o processo de queima (200 a 600 °C), para evitar a formação de coração negro no interior das peças – adota-se um ciclo lento de queima e atmosfera oxidante. Bardin (1988) recomenda que a temperatura seja elevada até aproximadamente 600 °C, à taxa constante entre 1,5 a 2 °C/min;
- dada a frequência com que o quartzo ocorre em massas cerâmicas tradicionais e a intensidade de sua transformação polimorfa ($\alpha \leftrightarrow \beta$), que ocorre teoricamente a 573 °C, apresentando variação de volume (BARDIN, 1988; MARINO e BOSHI, 2000; BALDO e DOS SANTOS, 2002), indica-se também optar por um ciclo de queima lento até aproximadamente 600 °C, permitindo que tal transformação ocorra sem prejuízos para as peças cerâmicas, como o aparecimento de trincas, por exemplo. Tal cuidado também deve ser adotado no resfriamento, pois a peça torna-se mais sensível à formação de trincas, por apresentar menor porosidade do que no início da queima, além de não suportar alterações volumétricas;
- as transformações físicas e químicas desencadeadas pelos processos de desidratação e desidroxilação dos componentes argilosos da massa cerâmica (até \approx 600 °C, caso de caulinitas) indicam taxa de aquecimento lenta até a ocorrência de tais eventos.

A queima dos corpos cerâmicos à base de argila processa-se normalmente entre 110 °C a 1450 °C (varia em função do produto cerâmico a ser obtido e de características da própria indústria). As reações provocadas neste intervalo de temperaturas são, em geral, dependentes da natureza e proporções dos argilominerais, também da ação que a presença de uns pode exercer sobre outros e ainda do efeito de impurezas de minerais não argilosos. Os produtos destes eventos e as temperaturas a que eles ocorrem, diferem naturalmente de composição para composição (GRIM, 1963).

Nesta pesquisa foram empregados 13 patamares de tratamentos térmicos, simulando um processo de queima até 1200 °C. São eles: 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C e

1200 °C. Além destes, todas as propriedades foram investigadas em amostras tratadas em forno mufla a 110 °C, por 24 h.

As características do ciclo de queima utilizado são mostradas na Figura 5.4 que exemplifica a evolução da curva de queima-resfriamento para patamares de 1000 °C (a) e de 600 °C (b). O objetivo foi criar condições análogas às queimas da indústria, além de considerar as ocorrências das transformações da matéria-prima descritas anteriormente, convergindo os possíveis fenômenos.

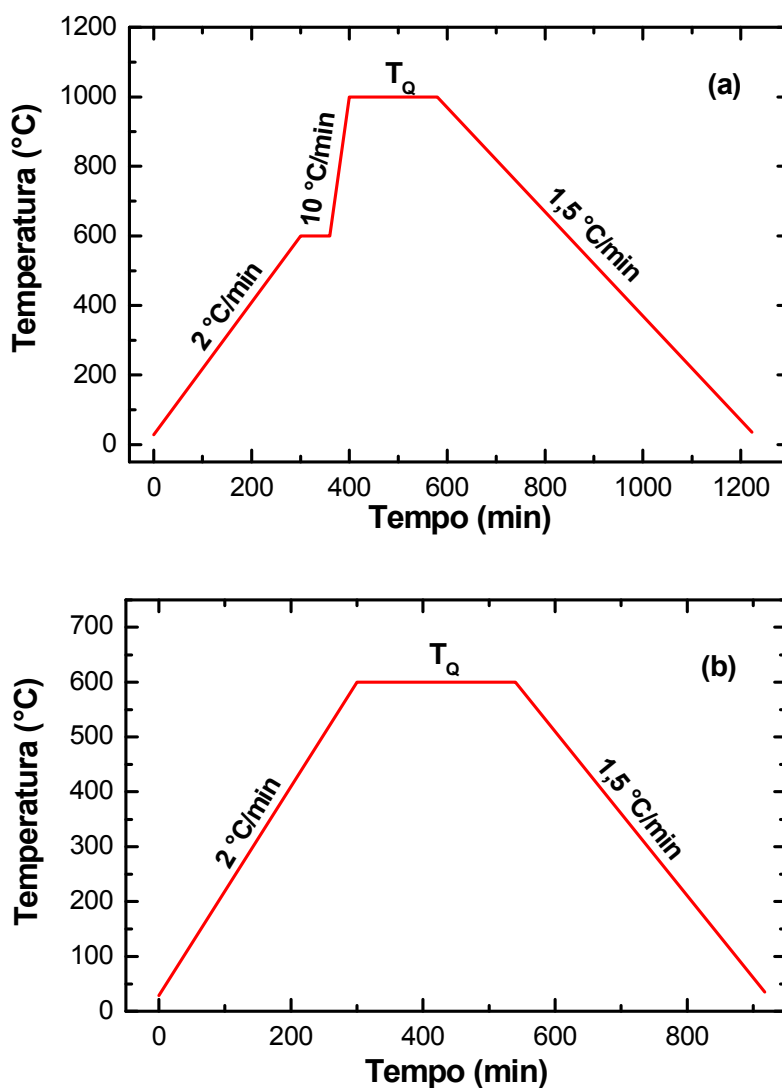


Figura 5.4 – Ciclo Típico de Queima e Resfriamento
c) Exemplo Para o Patamar de 1000 °C
d) Exemplo Para o Patamar de 600 °C

Os tratamentos térmicos foram feitos através de um forno elétrico programável (LAMAV/CCT/UENF), cuja programação foi de uma taxa de aquecimento constante de 2 °C/min, na faixa entre a temperatura ambiente e 600 °C, com um patamar de 1h nesta temperatura, garantindo todas as ocorrências citadas. De 600 °C até cada patamar de queima, foi considerada uma taxa constante de aquecimento de 10 °C/min. O patamar de queima (T_Q) ocorreu à temperatura constante por 3 h e o resfriamento foi controlado do patamar de queima à temperatura ambiente pela taxa constante de 1,5 °C/min.

Salienta-se, no entanto, que para os patamares de queima até 600 °C (300, 400 e 500 °C), a taxa de aquecimento foi constante de 2 °C/min até cada patamar, 3 h no patamar de queima e a taxa de resfriamento de 1,5 °C/min.

Todas as medidas e ensaios, mesmo após a queima, foram realizados em temperatura ambiente de laboratório (≈ 25 °C).

5.2.5 – Análises por Difração de Raios-X (DRX)

As análises pela DRX pelo método do pó foram realizadas no difratômetro (modelo Seifert URD65, Freiberg, Alemanha) do LCFis. A radiação empregada foi a linha $K\alpha$ de um anodo de cobre ($\lambda = 1,5418$ Å). Foi utilizado um monocromador de grafite e o equipamento foi operado a 35 kV e 40 mA. A varredura (2θ de 3 a 75°) foi feita na forma de passo de 0,03° (2θ) por 3 s de tempo de acumulação. Sendo o comprimento de onda λ conhecido e o ângulo θ determinado experimentalmente, os valores das distâncias interplanares d_{hkl} foram obtidos através da Lei de Bragg e comparados com valores tabelados pelo *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Desta forma, foram identificados os argilominerais e outras fases cristalinas presentes em cada amostra analisada.

A amostra considerada solo natural em pó (partículas < 0,074 mm), não tratada, foi depositada em lâmina de vidro com cavidade retangular (35X22X1,5

mm³) e analisada. A fração argila da amostra J11, separada por sedimentação, também foi analisada em forma de pó, para uma melhor identificação dos argilominerais presentes. As medidas foram realizadas de acordo com os procedimentos apresentados na literatura pertinente e discutidos no Capítulo 3.

As amostras tratadas termicamente nas temperaturas investigadas foram analisadas diretamente por DRX (em forma sólida) nas mesmas condições experimentais das amostras naturais.

5.2.6 – Medidas das Propriedades Térmicas

As amostras utilizadas nas medidas das propriedades térmicas consistiram de um pó fino (partículas inferiores a 0,074 mm), com mesma quantidade de massa (0,05 g). Foram prensadas a 2 ton/min na forma de diminutas pastilhas (ao natural: diâmetro igual a 10 mm e espessura inferior a 500 µm), tratadas termicamente em conjunto com as amostras prismáticas (ensaios tecnológicos), em todos os patamares de queima selecionados.

5.2.6.1 – Difusividade Térmica

As medidas de difusividade térmica foram realizadas utilizando uma célula fotoacústica aberta (LCFis), detalhada no Capítulo 2 (Item 2.3.1), correspondente à configuração de transmissão de calor e que se caracteriza pelo fato de um microfone de eletreto comercial ser a própria câmara fotoacústica. O arranjo experimental consistiu de um laser de argônio (Série 543 – AP, Omnichrome), sendo a linha 514 nm selecionada, com 90 mW de potência, cujo feixe foi modulado mecanicamente e focado na amostra, considerado incidência traseira de radiação e varredura entre 100 e 250 Hz. A amostra, antes de cada análise, teve a sua espessura medida e foi fixada na abertura do microfone com graxa de vácuo. O sinal do microfone foi

conectado a um amplificador *lock-in* (PAR, modelo 5210 (EG&G – Princeton Applied Research, Princeton, NJ, EUA), utilizado para registrar o sinal em amplitude e fase, em função da frequência de modulação. Os dados experimentais foram enviados e armazenados em um microcomputador interligado, para tratamentos posteriores. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

5.2.6.2 – Capacidade Térmica Volumétrica (ρC)

Os procedimentos experimentais para a medida de ρC foram baseados nos fundamentos teóricos expressos no Capítulo 2 (Item 2.3.2), que adota o método de subida ou de descida da temperatura da amostra sob iluminação contínua.

As amostras, após os devidos tratamentos térmicos, receberam uma fina camada de tinta preta em ambos os lados, para garantir uma boa absorção superficial, bem como reduzir um parâmetro dos cálculos, a emissividade (ε) – tornando-se conhecida e igual a um. Todas as amostras, após este procedimento, tiveram as espessuras medidas.

Para cada temperatura investigada, a amostra em temperatura ambiente, foi suspensa adiabaticamente em um frasco de *Dewar*, onde foi produzido vácuo. A amostra foi iluminada através de uma janela óptica de vidro do *Dewar*, por um laser de argônio (Série 543 – AP, Omnichrome), com a linha 514 nm selecionada, com 50 mW de potência. As variações de temperatura na amostra foram monitoradas em função do tempo através de um termopar tipo T – Barnant, com fator de calibração de 217 g/mW, colocado do lado oposto à iluminação e estabelecendo o contato com a amostra através de uma pasta térmica. Utilizou-se um pré-amplificador interligando o termopar (escala – μV) e o *lock-in* (escala – mV); este, conectado a um microcomputador que registrou os dados experimentais para futuros ajustes teóricos a fim de obter o valor de ρC .

5.2.7 – Medidas das Propriedades Cerâmicas

5.2.7.1 – Aspectos Gerais

O comportamento cerâmico das amostras foi avaliado pelas propriedades físicas (*retrações linear e volumétrica, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e resistência à flexão*) medidas em função da temperatura de queima, no Laboratório de Geotecnia do LECIV/CCT/UENF.

Tais propriedades foram estudadas em escala de laboratório usando o mesmo procedimento para todas as amostras (SOUZA SANTOS, 1989; MINEROPAR, 2000), recomendado pelas normas da ABNT. As amostras, por serem argilosas foram extrudadas conforme processos cerâmicos (telhas e tijolos).

Foi adicionada água suficiente²⁰ (teor > LP da Tabela 6.5 – *em termos práticos, este teor é em torno de 16 a 25 % do material úmido que vai alimentar a maromba* ou ainda, *a água de amassamento pode ser aproximadamente igual a $(LL/2 + 2 \%)$*), onde LP – limite de plasticidade e LL – limite de liquidez) ao pó passado em peneira de abertura de 0,85 mm (ABNT 20), para ficar o mais próximo da granulometria utilizada na indústria local, que bem homogeneizado, foi laminado e conformado em uma coluna extrusora manual a 3 ton / 2 min. A massa plástica foi forçada a passar pela seção retangular produzindo um longo prisma que foi cortado em pequenas barras de dimensões aproximadas de 100X20X10 mm³. Cada barra foi marcada com um código de identificação. De todas as barras “verdes” (úmidas) foram obtidos os valores dimensionais, usando micrômetro digital Digitess, graduado para leitura em 0,001 mm e foram realizadas as medidas de massa em balança com sensibilidade de 0,001 g. As amostras foram secas em temperatura ambiente de laboratório ($\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$) por 15 dias. Em seguida, antes de executar cada ciclo de queima, as amostras foram colocadas em forno mufla ($110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h. Foram medidas

²⁰ A água de plasticidade é a quantidade de água necessária para tornar uma argila suficientemente plástica para ser moldada.

novamente massa (m_0) e dimensões, e calculado o volume aparente (V_0) pelo produto das 3 dimensões. Estas são as medidas à temperatura de 110 °C que serviram de referência para as medidas após queima.

Os corpos de prova (jazida J1) foram levados em lotes de 8 unidades para cada ciclo de queima específico, detalhado no Item 5.2.4 e apresentado na Figura 5.4. Todas as amostras foram queimadas em forno elétrico com ciclo de queima e resfriamento programável, marca Maitec (LAMAV/CCT/UENF), em atmosfera oxidante.

Levando em consideração a heterogeneidade de materiais sedimentares, duas barras retangulares foram extrudadas manualmente e queimadas em cada temperatura investigada. Os resultados registrados neste estudo representam o valor médio das medidas para as propriedades cerâmicas, em função da temperatura.

Para cada temperatura do conjunto selecionado (300 a 1200 °C) foi feita uma programação prévia de queima e resfriamento obedecendo às taxas apresentadas na Figura 5.3.

Todas as amostras após os tratamentos térmicos e resfriamentos, tiveram as suas dimensões e massa seca (m_Q) medidas e o volume aparente (V_Q) determinado pelo produto das 3 dimensões medidas.

5.2.7.2 – Contração Verde-Seco

A contração que ocorre quando um corpo cerâmico argiloso é seco em estufa a 110 °C (após ser seco previamente ao natural), a partir da sua consistência normal para trabalho é denominada contração verde-seco e é expressa em percentagem do comprimento original em verde (L_0) ou do comprimento final em seco (L_{110}), visto na Equação 5.1.

$$\frac{L_0 - L_{110}}{L_0} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad \text{ou} \quad \frac{L_0 - L_{110}}{L_{110}} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (5.1)$$

A velocidade de secagem depende da forma do corpo cerâmico. Quanto maior for a sua superfície em relação ao seu volume, mais rápido secará. A orientação das partículas constituintes afeta o grau de contração na secagem. Assim os processos de conformação: extrusão, moldagem plástica e pressão provocam a orientação das partículas argilosas de modo a disporem as suas faces maiores paralelas à direção da força exercida. Deste modo, a contração é menor na direção paralela à força e maior na direção perpendicular a ela. O alinhamento das partículas também aumenta com a intensidade da força aplicada, com o teor em argila e com a plasticidade desta.

5.2.7.3 – Retrações Linear e Volumétrica

As variações dimensionais, linear (RL_Q) e volumétrica (RV_Q), de cada peça, em função da temperatura de queima, foram obtidas pela Equação 5.2. Tais retrações foram determinadas com referência às medidas a 110 °C.

$$RL_Q = \frac{L_0 - L_Q}{L_0} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad RV_Q = \frac{V_0 - V_Q}{V_0} \cdot 100 \text{ (\% vol)} \quad (5.2)$$

onde, neste caso, os índices $(_0)$ referem-se às medidas à temperatura de 110 °C;

L – comprimento;

V – volume.

5.2.7.4 – Absorção de Água, Porosidade Aparente e Densidade Aparente

Para o conjunto de amostras queimadas (faixa de temperatura de 500 – 1200 °C, das temperaturas investigadas) foram determinados os valores de absorção de água (AA_Q), porosidade aparente (PA_Q) e densidade aparente (ρ_Q) para cada amostra, seguindo as recomendações da norma (ABNT, 1984e).

O procedimento envolveu obter o valor da massa seca (m_Q), bem como da massa imersa em água (m_i), para cada amostra, seguida do acondicionamento de um conjunto de amostras selecionadas em um béquer de capacidade de 2000 ml e preenchê-lo com água destilada, onde as peças permaneceram sempre imersas e em posição vertical durante o ensaio. Este conjunto foi então aquecido e mantido em ebulição por 2 horas; sendo retirado da ação do calor e reservado até alcançar a temperatura ambiente, onde as amostras tiveram as massas medidas novamente (m_u).

A absorção de água foi obtida pela Equação 5.3. A Equação 5.4 permitiu obter a porosidade aparente das peças queimadas, enquanto a densidade aparente de cada amostra foi obtida pela Equação 5.5.

$$AA_Q = \frac{m_u - m_Q}{m_Q} \cdot 100 \quad (\%) \quad (5.3)$$

$$PA_Q = \frac{m_u - m_Q}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (\% \text{ vol}) \quad (5.4)$$

$$\rho_Q = \frac{m_Q}{m_u - m_i} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (5.5)$$

sendo,

m_u – massa da amostra removida rapidamente da água, sendo retirado levemente o excesso de água das suas superfícies – *massa úmida ou saturada* (g);

m_i – massa da amostra imersa em água (g);

m_Q – massa da amostra após queima e seca, mantida em dessecador (g).

Para as amostras tratadas nas temperaturas de 110 °C, 300 °C e 400 °C, tais propriedades foram obtidas utilizando o método clássico do picnômetro (ABNT, 1984d), pois neste estágio de queima, as peças apresentam maior porosidade e baixa coesão das partículas, que poderiam sofrer desintegração diante da imersão prolongada em água.

A densidade aparente também foi calculada pela Equação 5.6, apresentando valores similares.

$$\rho_Q = \frac{m_Q}{V_Q} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (5.6)$$

5.2.7.5 – Tensão de Ruptura à Flexão

Os ensaios de tensão de ruptura à flexão, cujo principal objetivo foi determinar a máxima tensão que os corpos de prova, queimados nas diferentes temperaturas, poderiam suportar, foram conduzidos de acordo com a norma (ABNT, 1984f), que utiliza o método dos 3 pontos na direção longitudinal da amostra investigada.

Todas as amostras permaneceram em dessecador até o momento do ensaio. Cada amostra teve as suas dimensões medidas e foi ensaiada por uma prensa de compressão axial, onde uma carga foi aplicada em direção à profundidade da amostra, no meio da peça e na superfície superior.

Neste ensaio, procura-se assegurar a distribuição uniforme da carga entre os cutelos, bem como uma aplicação de carga progressiva e sem golpes, controlando os dispositivos de regulação e comando que permitem observar as condições relativas à velocidade de aplicação da carga.

Após os ensaios, a tensão de ruptura à flexão (TR_Q) foi calculada pela Equação 5.7.

$$TR_Q = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{MPa}) \quad (5.7)$$

onde,

P – carga máxima indicada no teste (N);

L – distância entre os suportes ou cutelos que prendem a amostra (mm),

b – largura da barra (mm);

d – altura ou profundidade da amostra (mm).

5.2.8 – Análise de Liberações Gasosas

O procedimento experimental para a medida e identificação dos gases (CO, NO, CO₂, CH₄, NH₃, SO₂ e N₂O) liberados da matéria-prima durante a etapa de queima do processo cerâmico pode ser dividido nos seguintes tópicos:

- **Preparação da Amostra**

Para esta série de medidas foram utilizadas amostras de dois tipos:

- um, em forma de barra prismática, obtida através de extrusão, do mesmo conjunto de amostras confeccionadas para os ensaios tecnológicos. Apenas, apresentavam menor comprimento (da ordem de 50 mm) e foram secas só em temperatura ambiente por 15 dias. Para as medidas com este tipo de amostra foram utilizadas 4 barras alinhadas e centralizadas no forno. O conjunto continha 50 g.
- outro, em forma de pó (com a mesma granulometria da barra), equivalente em massa, distribuído em 4 cadinhos baixos de porcelana (capacidade de 50 ml), alinhados e centralizados no forno.

• **Ciclo de Queima e Forno Utilizado**

Foram utilizados dois ciclos de queima, ilustrados na Figura 5.5, onde:

- um, apresentou taxa contínua de aquecimento de 4 °C/min (curva preta), sendo os gases coletados na passagem pela temperatura de interesse;
- outro, considerado isócrono, também com taxa de aquecimento de 4 °C/min; porém, alcançando a temperatura estabelecida, permanecia neste patamar por 20 min, sendo os gases coletados em seguida (curva vermelha).

O forno elétrico utilizado neste procedimento experimental foi confeccionado no LAMAV, cujas características principais consistiram de:

- potência de 5500 W;
- resistência *Kanthal*, enrolada em um tubo de alumina (700 mm de comprimento e 60 mm de diâmetro interno);
- isolamento térmico com manta de argila;
- termopar tipo K no interior do forno para o controle de temperatura;
- Resfriamento forçado;
- Controlador até 1200 °C, tipo GMP – COEL;
- O forno também continha um orifício na parte traseira para a entrada de ar ambiente, nestes experimentos (ou utilização de atmosfera controlada).

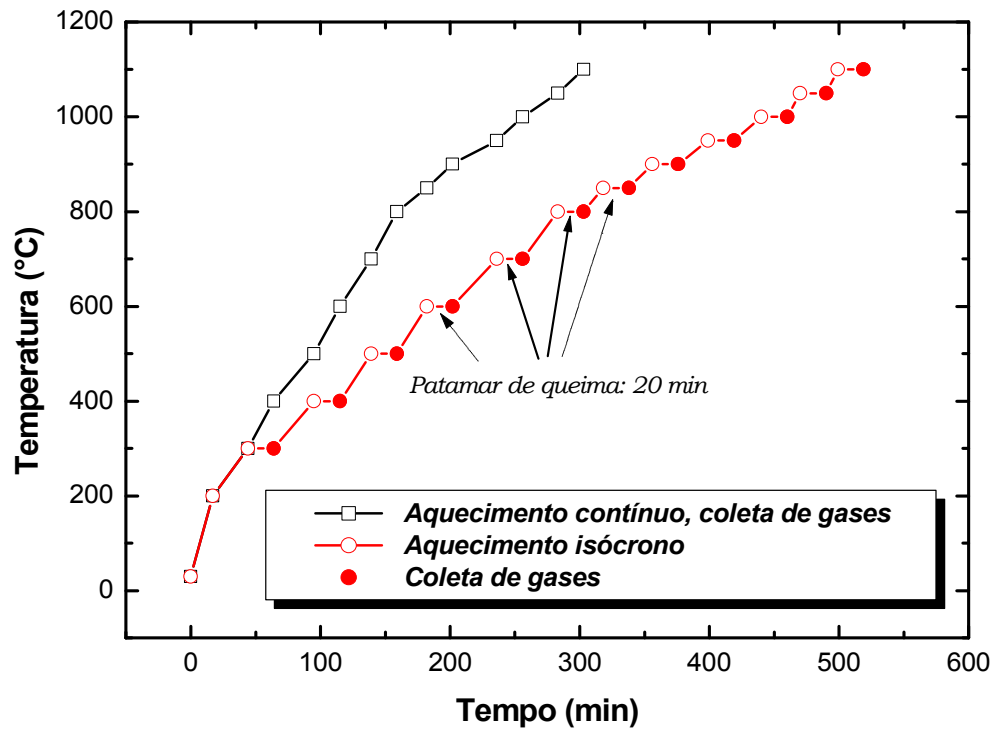


Figura 5.5 – Ciclo de Queima Para a Coleta de Gases: Curva Preta, Para Aquecimento Contínuo com Coleta na Passagem Pela Temperatura de Interesse e a Curva Vermelha com Patamar de 20 Minutos em Cada Temperatura Investigada, Coletando os Gases em Seguida

- **Analizador de Gases**

O analisador de gases utilizado para a identificação quantitativa dos gases citados anteriormente, foi descrito no Capítulo 2 (Item 2.4, Figura 2.11). Trata-se de um equipamento comercial denominado URAS 14, LCFis, cuja face frontal está apresentada na Figura 5.6. A Tabela 5.3 resume as condições experimentais do URAS 14 durante as análises.



Figura 5.6 – Vista Frontal do URAS 14, Utilizado na Identificação dos Compostos Gasosos

Tabela 5.3 – Parâmetros Experimentais do URAS 14 Para a Análise de Gases

Gás detectado	Escala	Unidade	Analizador
CO	0 ————— 1	% vol	1
NO	0 ————— 5000	ppm	1
CO ₂	0 ————— 30	% vol	1
CH ₄	0 ————— 500	ppm	3
NH ₃	0 ————— 2500	ppm	3
SO ₂	0 ————— 3000	ppm	4
N ₂ O	0 ————— 1800	ppm	4

- **Desenvolvimento Experimental**

A faixa de temperaturas envolvidas na queima de materiais cerâmicos para a coleta de gases consistiu da temperatura ambiente até 1100 °C. As coletas foram feitas de 100 em 100 °C, a partir de 300 °C (o termopar tipo K apresenta menor precisão em temperaturas inferiores) para os dois ciclos de queima adotados.

Para coletar as amostras gasosas diretamente do forno em cada temperatura investigada, foram utilizados um controle de fluxo de 2,0 litros/min e uma bomba de sucção especial. A bomba coletava os gases em uma sacola adequada que continha uma válvula de controle (sacola coletora *Tedlar* com válvula *Roberts*).

Inicialmente foram coletados os gases produzidos da queima em vazio do forno, com o objetivo de se ter uma referência sobre as possíveis influências das características do forno no experimento. Tais concentrações foram subtraídas das medidas envolvendo a queima do material cerâmico.

Cada sacola de gás coletado foi levada ao URAS 14 para a análise individual de cada espécie gasosa liberada na queima e possível de ser identificada.

A Figura 5.7 mostra o arranjo experimental utilizado na coleta de gases.

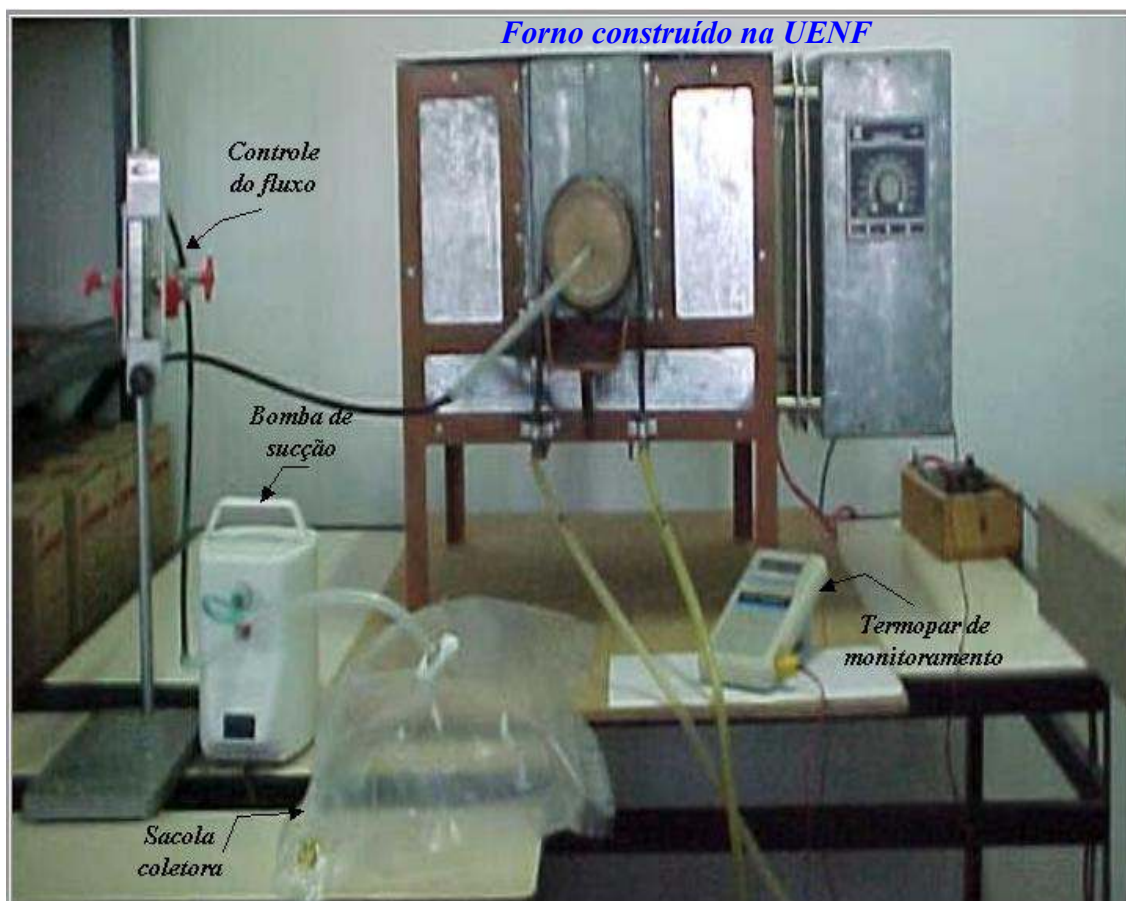


Figura 5.7 – Montagem Experimental Utilizada para a Queima e Coleta de Gases (Temperatura Ambiente a 1100 °C)

6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

6.1 – ABORDAGEM GERAL

Em linhas gerais, esta pesquisa envolveu 16 amostras naturais, coletadas de quatro jazidas diferentes, do município de Campos dos Goytacazes. Todas as amostras foram caracterizadas por análise tátil e visual no local da coleta, cujas observações são descritas no próximo tópico.

Em laboratório, todas as amostras naturais foram caracterizadas por:

- ensaios de granulometria;
- reologia, considerando os limites de Atterberg, índice de plasticidade e massa específica real dos grãos;
- análise química elementar por FRX;
- análise química quantitativa dos principais óxidos constituintes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO e TiO_2);
- espectroscopia fotoacústica pela absorção de luz visível (300 a 800 nm);
- medidas de ressonância paramagnética eletrônica em banda X (9,5 GHz);

Após uma análise abrangente dos resultados obtidos, apesar de diferenças visíveis na análise de cada perfil por jazida, foram observadas características semelhantes quanto à composição química e ao comportamento para os estudos fotoacústicos e de EPR. Em seguida, optou-se pela concentração dos tratamentos

térmicos (110 a 1200 °C) para as amostras da jazida denominada J1. Para tais amostras, em função da temperatura de queima, foram analisados:

- fases cristalinas, bem como as transformações de fases sofridas;
- comportamento cerâmico pelos ensaios tecnológicos (absorção de água, resistência à flexão, porosidade aparente, retração linear, contração volumétrica, densidade aparente e perda de massa);
- propriedades térmicas (difusividade, condutividade e capacidade térmica volumétrica);
- liberações gasosas durante o processo de queima (neste caso, para as amostras J12 e J14).

A partir do próximo item os resultados são apresentados em forma de gráficos típicos ou tabelas dos valores obtidos, buscando correlacioná-los para um melhor conhecimento do material estudado, bem como do potencial de algumas técnicas utilizadas.

6.2 – CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS USADOS COMO MATÉRIA-PRIMA

Coletamos amostras representativas dos horizontes de 4 locais distintos (J1, J2, J3 e J4) com as respectivas descrições táteis e visuais, apresentadas nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4, sendo criada uma descrição básica e histórica de cada amostra. O material devidamente homogeneizado foi caracterizado pela distribuição granulométrica – percentagem em peso de partículas passantes por peneiramento ou sedimentação (ABNT, 1984a) e classificado em laboratório (SUCS)²¹. Os resultados destes ensaios são apresentados pelos gráficos das Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 e o resumo geral está contido na Tabela 6.5, com as respectivas classificações.

²¹ Aspectos teóricos de granulometria e SUCS são apresentados no Apêndice A.

Tabela 6.1 – Descrição das Camadas do Perfil Vertical da Jazida J1

Profundidade	Descrição Tátil	Descrição Visual	Denominação
0,00 m ↓	–	Camada vegetal (desprezada)	–
0,30 m ↓	Argila siltosa com pouca areia fina	Marrom mosqueada	J11
1,80 m ↓	Areia fina, muito siltosa, pouco argilosa e com presença de mica	Amarela e cinza	J12
2,00 m ↓	Argila muito siltosa com pouca areia fina e mica	Marrom mosqueada	J13
3,50 m ↓	Argila siltosa com pouca areia fina	Cinza e cinza escura	J14
4,30 m ↓	Lençol freático		

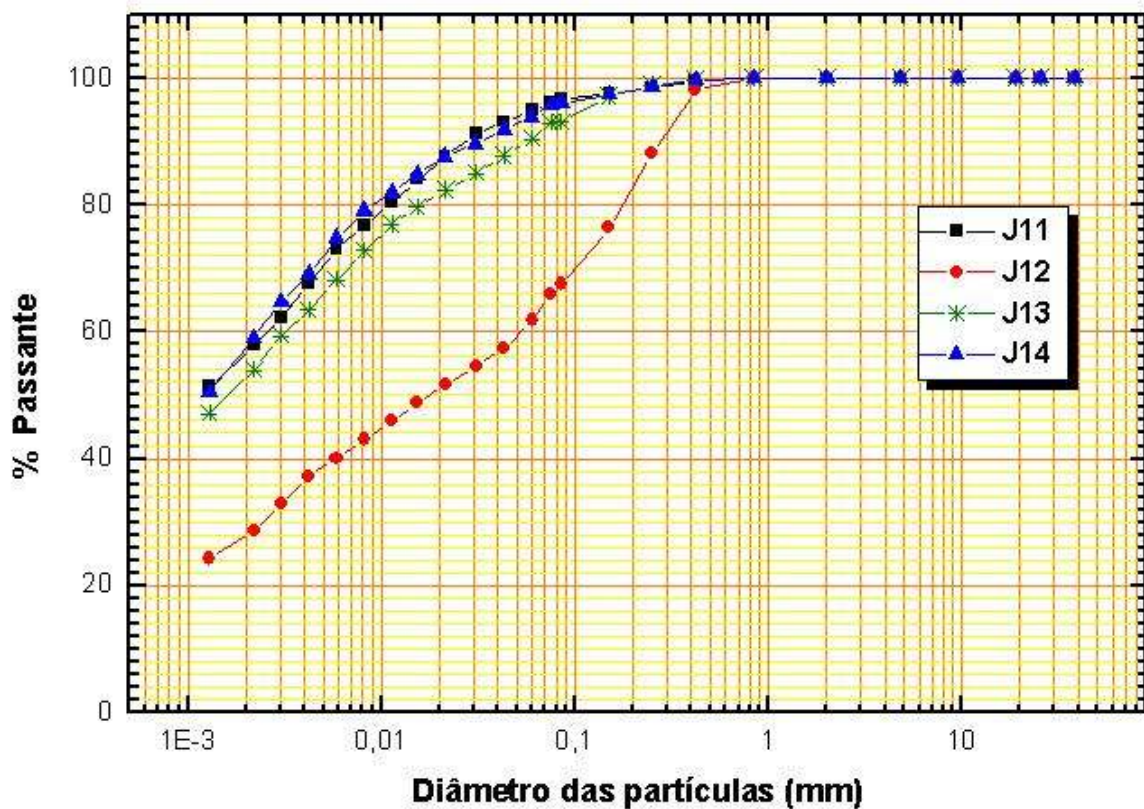


Figura 6.1 – Distribuição Granulométrica das Partículas da Jazida J1, com Distinção Entre as 4 Camadas

Tabela 6.2 – Descrição das Camadas do Perfil Vertical da Jazida J2

Profundidade	Descrição Tátil	Descrição Visual	Denominação
–	–	Superfície limpa (sem camada vegetal)	–
0,00 m ↓	Argila siltosa, com areia fina e presença de mica	Marrom e cinza com tons mosqueados	J21
1,40 m ↓	Silte arenoso, com presença de mica e de matéria orgânica	Cinza e cinza escura	J22
2,10 m ↓	Lençol freático		

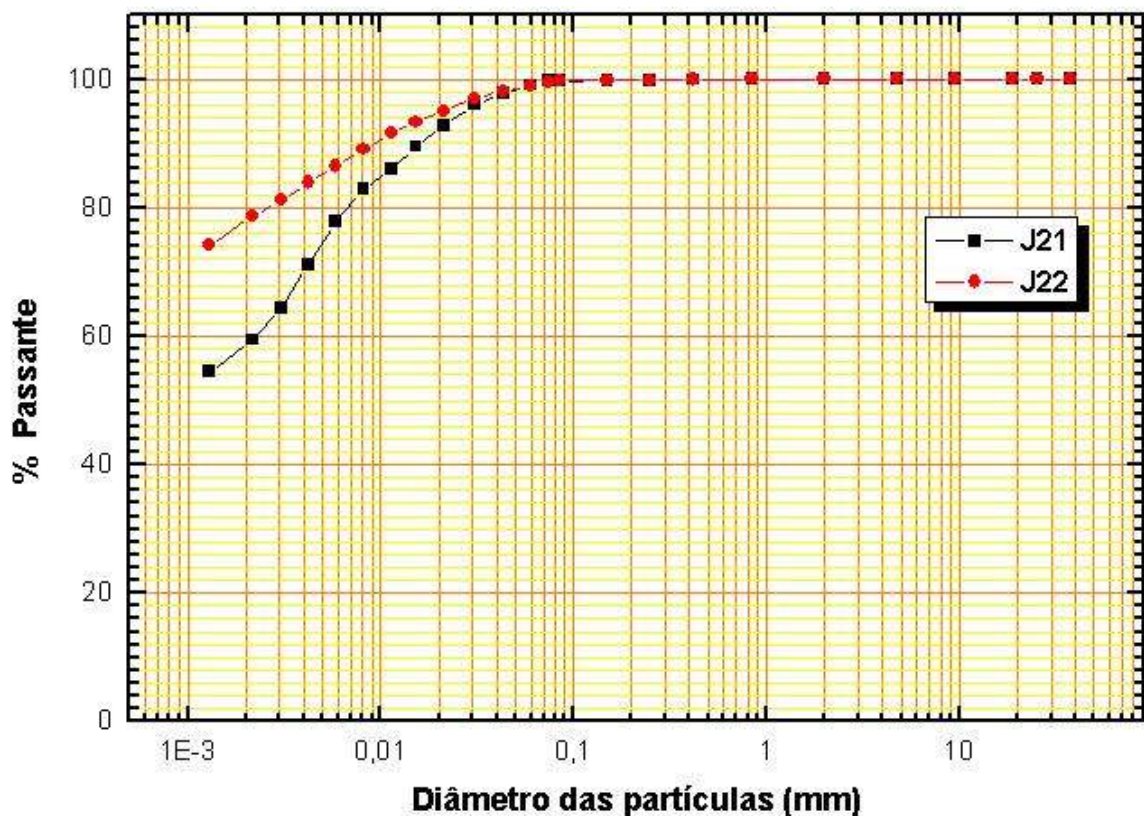


Figura 6.2 – Distribuição Granulométrica das Partículas por Camada da Jazida J2

Tabela 6.3 – Descrição das Camadas do Perfil Vertical da Jazida J3

Profundidade	Descrição Tátil	Descrição Visual	Denominação
–	–	Superfície limpa (sem camada vegetal)	–
0,00 m ↓	Argila siltosa contendo pouca areia fina e raízes vegetais	Preta para marrom escura	J31
0,60 m ↓	Argila siltosa com presença de areia fina, mica e raízes vegetais	Marrom escura	J32
2,00 m ↓	Argila siltosa contendo pouca areia fina e mica	Cinza mosqueada	J33
2,50 m ↓	Areia fina, muito siltosa, pouco argilosa e micácea	Cinza mosqueada	J34
2,90 m ↓	Argila siltosa contendo areia fina, apresentando matéria orgânica e mica	Cinza escura	J35
3,30 m ↓	Lençol freático		

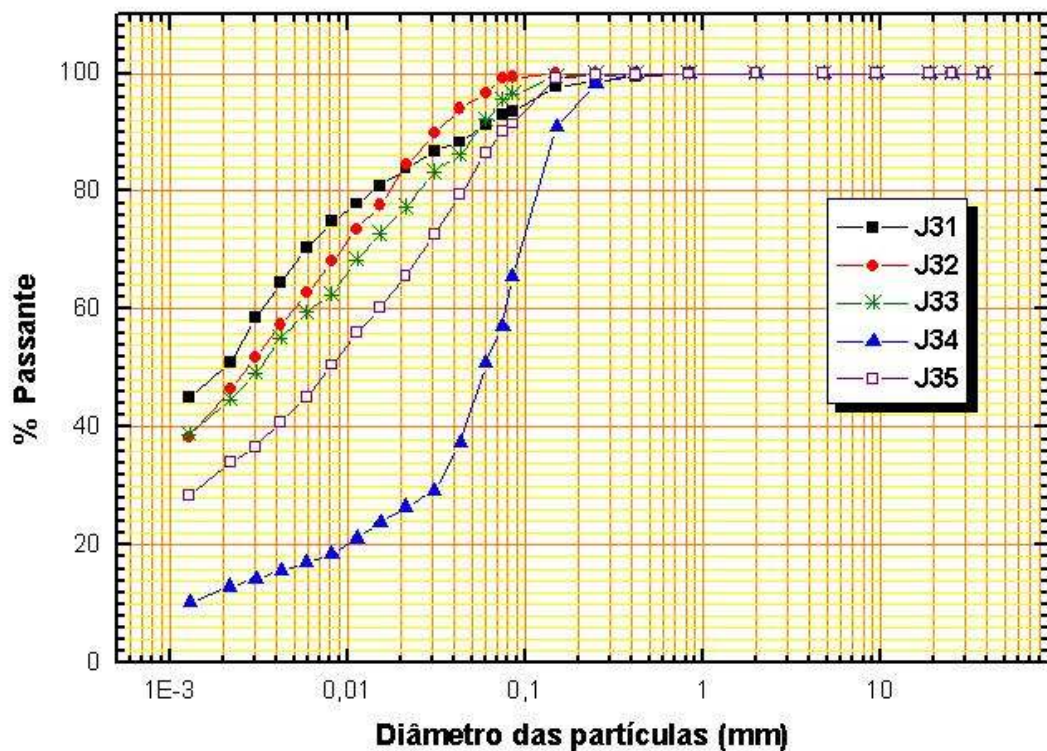


Figura 6.3 – Distribuição Granulométrica das Partículas de Cada uma das Camadas da Jazida J3

Tabela 6.4 – Descrição por Camada do Perfil Vertical da Jazida Denominada J4

Profundidade	Descrição Tátil	Descrição Visual	Denominação
0,00 m ↓	–	Camada vegetal (desprezada)	–
0,20 m ↓	Argila siltosa com presença de areia fina e contendo raízes vegetais	Marrom escura	J41
0,70 m ↓	Argila siltosa, com areia fina e com presença de raízes vegetais e de mica	Amarela mosqueada	J42
1,90 m ↓	Argila siltosa com presença de areia fina e mica	Cinza mosqueada ou marrom avermelhada	J43
2,20 m ↓	Silte argiloso com areia fina e grande quantidade de mica	Cinza clara mosqueada	J44
2,50 m ↓	Areia fina, micácea, muito siltosa, contendo argila e com presença de matéria orgânica	Cinza escura	J45
3,40 m ↓	Lençol freático		

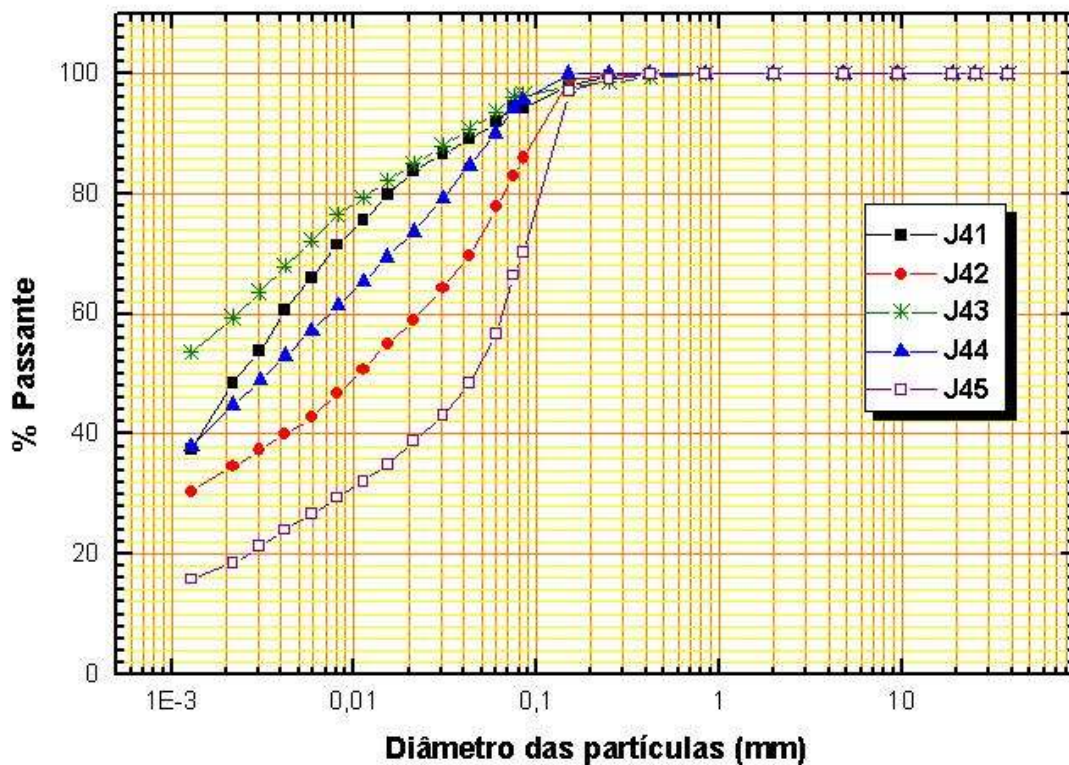


Figura 6.4 – Distribuição Granulométrica das Partículas de Cada uma das Camadas da Jazida J4

A Tabela 6.5 resume os resultados obtidos dos ensaios de caracterização granulométrica e ensaios reológicos: limites de Atterberg (limite de liquidez – LL e de plasticidade – LP), índice de plasticidade – IP, bem como os valores de massa específica real dos grãos, obtidos utilizando o método do picnômetro. A classificação das amostras pelo SUCS²² também é apresentada nesta tabela.

Tabela 6.5 – Resumo dos Ensaios de Caracterização Granulométrica²³, Limites de Atterberg ou Ensaios de Consistência de Todas as Amostras e as Referidas Classificações (SUCS)

Amostra	Distribuição Granulométrica – MIT (%)				Limites de Atterberg (%)				Classificação
	Argila < 2 μ m	Silte 2–60 μ m	Areia		LL	LP	IP	Massa esp. real dos grãos	
			Fina 60–200 μ m	Média 200–600 μ m					SUCS
J11	56	40	2	2	65	30	35	2,66	CH
J12	28	34	21	17	47	20	27	2,67	CL
J13	53	38	7	2	63	30	33	2,68	CH
J14	57	37	4	2	55	31	34	2,54	CH
J21	59	40	1	0	71	41	30	2,64	CH
J22	79	20	1	0	74	33	41	2,55	CH
J31	51	40	7	2	73	32	41	2,58	OH
J32	46	50	4	0	57	30	27	2,71	MH
J33	44	48	8	0	58	30	28	2,68	CH
J34	12	35	48	5	37	28	9	2,67	ML
J35	33	52	14	1	51	32	19	2,64	MH
J41	47	46	6	1	62	31	31	2,71	CH
J42	34	44	22	0	58	30	28	2,69	OH
J43	58	35	5	2	77	33	38	2,59	CH
J44	44	47	9	0	57	31	26	2,64	OH
J45	18	40	41	1	48	31	17	2,67	ML

Observa-se a coerência entre os resultados obtidos nos ensaios granulométricos e as análises táteis e visuais feitas no campo. Por exemplo, para a jazida J1, as camadas denominadas J11, J13 e J14 apresentaram características

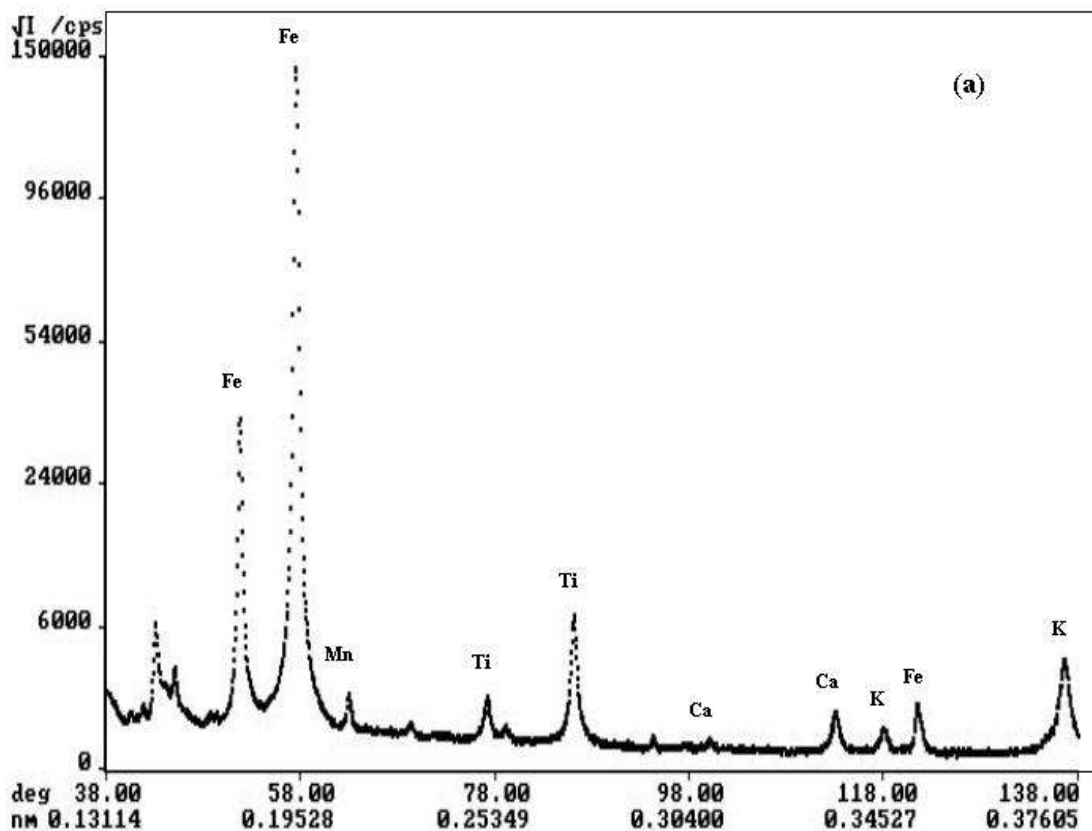
²² O sistema de classificação (SUCS) encontra-se no Apêndice A (Tabela A6).

²³ No Apêndice B é mostrada uma figura que compara a distribuição granulométrica entre as 4 jazidas caracterizadas.

semelhantes quanto à textura, na coleta, de. Na análise granulométrica, mostraram quantidades bem próximas para as frações argila, silte e areia, ilustradas no gráfico da Figura 6.1 e quantificadas na Tabela 6.5. J12 foi descrita como uma camada silte-arenosa, corroborada pelos resultados experimentais. Tais correlações foram observadas para todas as 16 amostras.

6.3 – ANÁLISE QUÍMICA: IDENTIFICAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise química por fluorescência de raios-X dos principais elementos na composição química das amostras foi realizada utilizando o espectrômetro SEIFERT modelo VRA-35. Espectros típicos de uma camada da jazida J1 são ilustrados na Figura 6.5.



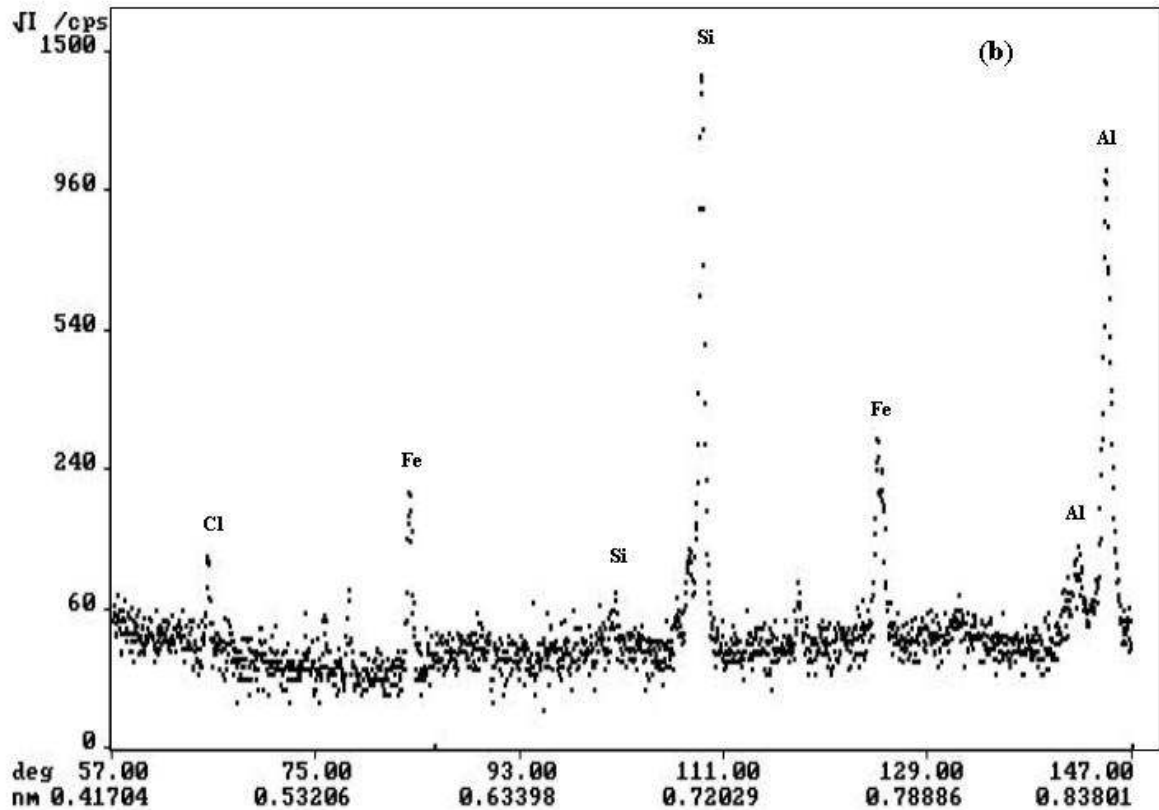
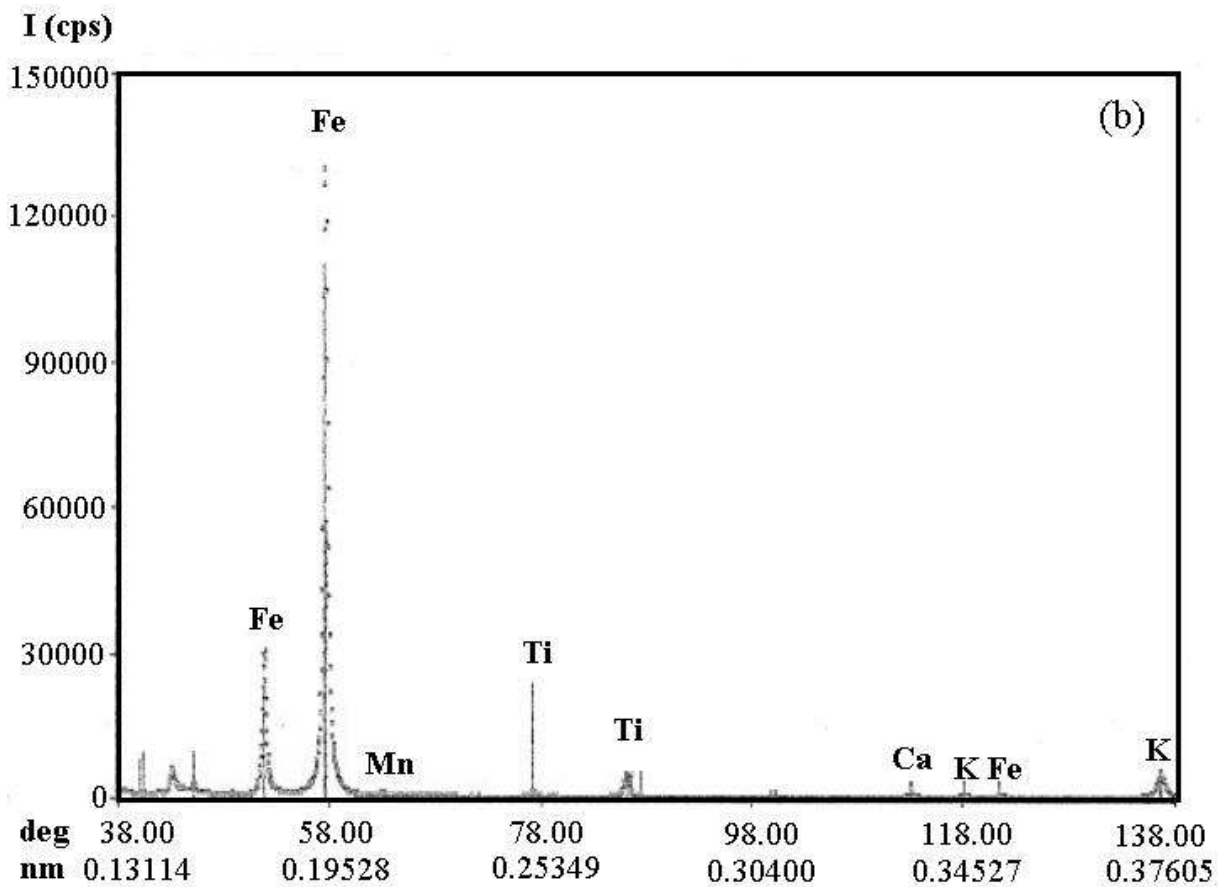
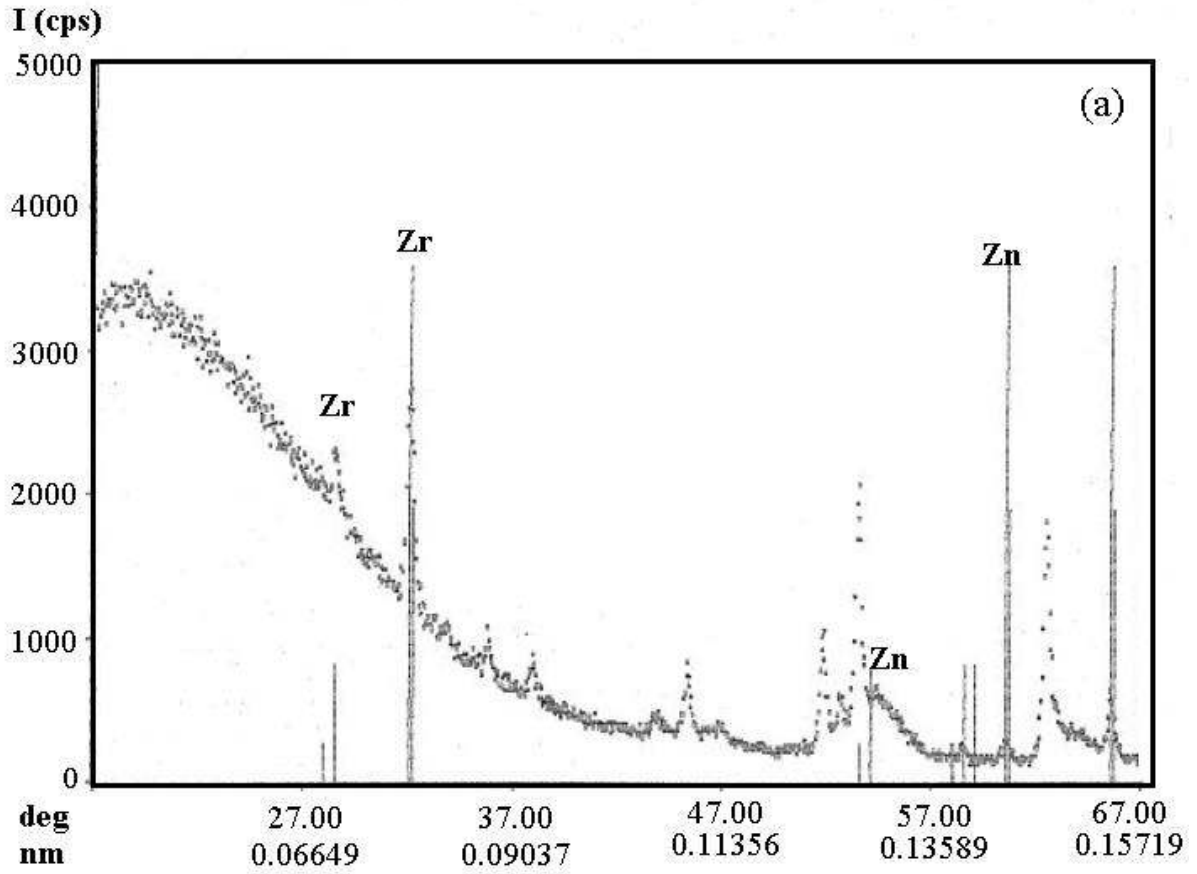


Figura 6.5 – Fluorescência de Raios-X da Amostra J11

- c) Elementos Fe, Ti, K, Ca e Mn**
d) Cl, Fe, Si e Al

Na análise qualitativa de todas as amostras, como era de se esperar para o tipo de material em estudo, a fluorescência de raios-X mostra claramente a presença majoritária de Si, Al e Fe, além de outros elementos em menor quantidade, como Ti, Ca e K. Às vezes com baixa intensidade ou na forma de traço, foi ainda identificada na maioria das amostras, a presença de Cl, Mn, Zn, Zr e, em algumas amostras, S, Ni e Cr.

A Figura 6.6 exemplifica para uma amostra típica, as três faixas de varredura (em função de $\theta/2\theta$) permitidas pelo equipamento.



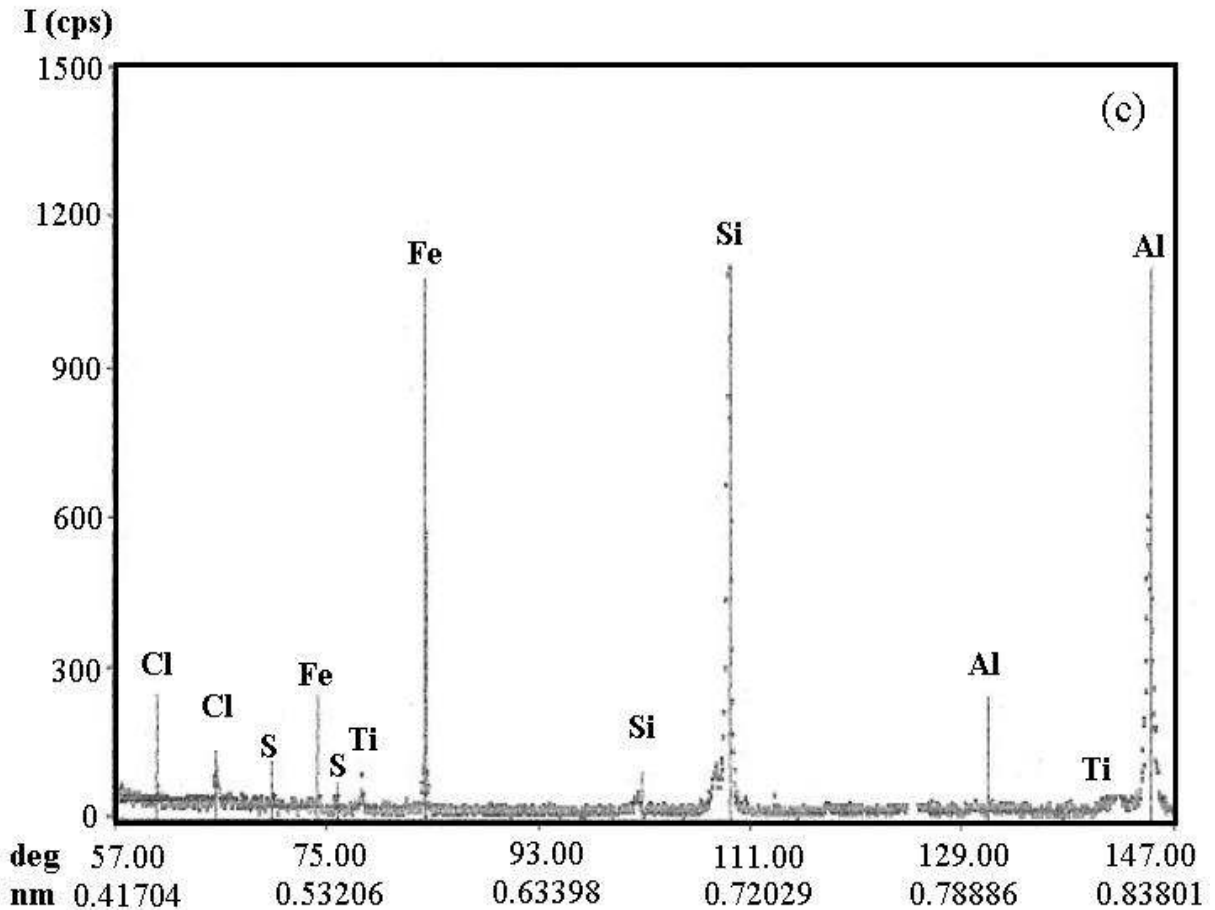


Figura 6.6 – Espectros de Fluorescência de Raios-X Para uma Amostra Típica, Exemplificando as Três Faixas de Varredura Para os Elementos Possíveis de Ser Detectados Pelo Equipamento VRA-35

- d) Elementos Zr e Zn
- e) Fe, Mn, Ti, Ca e K
- f) Cl, S, Fe, Ti, Si e Al

• Análise Quantitativa dos Principais Óxidos Por FRX

A análise quantitativa foi feita pelo método de adição padrão para os principais analitos: Si, Al, Fe, K, Ca e Ti, apresentado no Item 3.2.3. Na Tabela 6.6 são mostrados os resultados obtidos para tais elementos investigados, em forma de porcentagem em massa de óxidos, além da descrição de traços de elementos identificados por camada de jazida pesquisada, para as jazidas J2, J3 e J4.

Tabela 6.6 – Análise Quantitativa dos Principais Óxidos, Obtida das Intensidades de Fluorescência de Raios-X Para as Diferentes Camadas das Jazidas J2, J3 e J4, Incluindo a Descrição de Traços de Outros Elementos

Amostra	Óxidos em Peso (%)							Elementos (traço)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Total	
J21	46,47	38,59	9,71	2,53	0,13	2,26	99,69	Mn, Zn, Zr, S, Cl
J22	52,76	36,62	7,00	1,20	0,11	2,00	99,69	Mn, Zn, Zr, S, Cl, Cr, Ni
J31	49,42	36,36	10,71	1,17	0,43	1,62	99,71	Mn, Zn, Zr, Cl
J32	43,34	37,74	14,71	1,85	0,24	1,82	99,70	Mn, Zr, Cl
J33	48,13	37,66	9,42	2,49	0,29	1,70	99,69	Mn, Zn, Zr, Cl
J34	51,83	33,57	9,00	3,45	0,58	1,58	100,01	Mn, Zn, Zr, Cl
J35	47,13	36,33	11,00	2,98	0,55	1,70	99,69	Mn, Zn, Zr, S
J41	51,92	35,85	7,36	2,30	0,51	1,70	99,64	Mn, Zn, Zr, S
J42	49,44	35,25	9,55	3,28	0,44	1,78	99,74	Mn, Zn, Zr
J43	53,62	34,04	9,34	1,16	0,27	1,51	99,94	Zr
J44	49,53	39,48	6,11	2,59	0,38	1,77	99,86	Zn, Zr
J45	49,13	34,46	9,08	3,34	0,88	1,98	98,87	Mn, Zn, Zr, S

Para a jazida J1, adotada como base desta pesquisa, a análise quantitativa dos principais óxidos foi feita considerando a perda ao fogo. A perda ao fogo, expressa em percentagem, corresponde à perda de massa por ignição, devida, principalmente, às águas intercaladas, de coordenação e da desidroxilação de argilominerais e hidróxidos. Ainda são incluídos nesta determinação, os componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes na amostra (SOUZA SANTOS, 1989).

A perda ao fogo foi determinada pela diferença de massas entre a obtida a 1100 °C, por três horas, e a 110 °C, também por três horas, com referência à massa a 110 °C. A Tabela 6.7 mostra os valores obtidos para a análise quantitativa da jazida J1.

Tabela 6.7 – Análise Quantitativa dos Principais Óxidos, Obtida das Intensidades de Fluorescência de Raios-X Para as Diferentes Camadas da Jazida J1, Incluindo a Perda ao Fogo e a Descrição de Traços de Outros Elementos

Amostra	Óxidos em Peso (%)							Elementos (traço)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	PF (%)	
J11	37,70	32,77	11,80	2,28	0,24	1,96	13,04	Mn, Zn, Zr
J12	42,68	31,80	10,76	3,25	0,32	1,82	9,16	Mn, Zn, Zr, S, Cl
J13	39,33	32,21	11,87	2,41	0,37	1,87	11,57	Mn, Zn, Zr, S, Cl
J14	42,40	33,69	5,19	0,97	0,45	1,62	15,44	Mn, Zn, Zr, S, Cl, Cr

6.4 – ABSORÇÃO ÓPTICA E MEDIDAS DE EPR

A absorção de luz visível foi analisada em função do comprimento de onda incidente utilizando um espectrômetro fotoacústico de câmara fechada (LCFis/CCT/UENF). Foram obtidos espectros fotoacústicos para todas as amostras naturais, utilizando o carvão como material de referência. As condições experimentais incluíram modulação de frequência de 20 Hz, temperatura ambiente e condições normais de pressão.

A Figura 6.7 ilustra espectros típicos observados; neste caso, para as amostras da jazida J1.

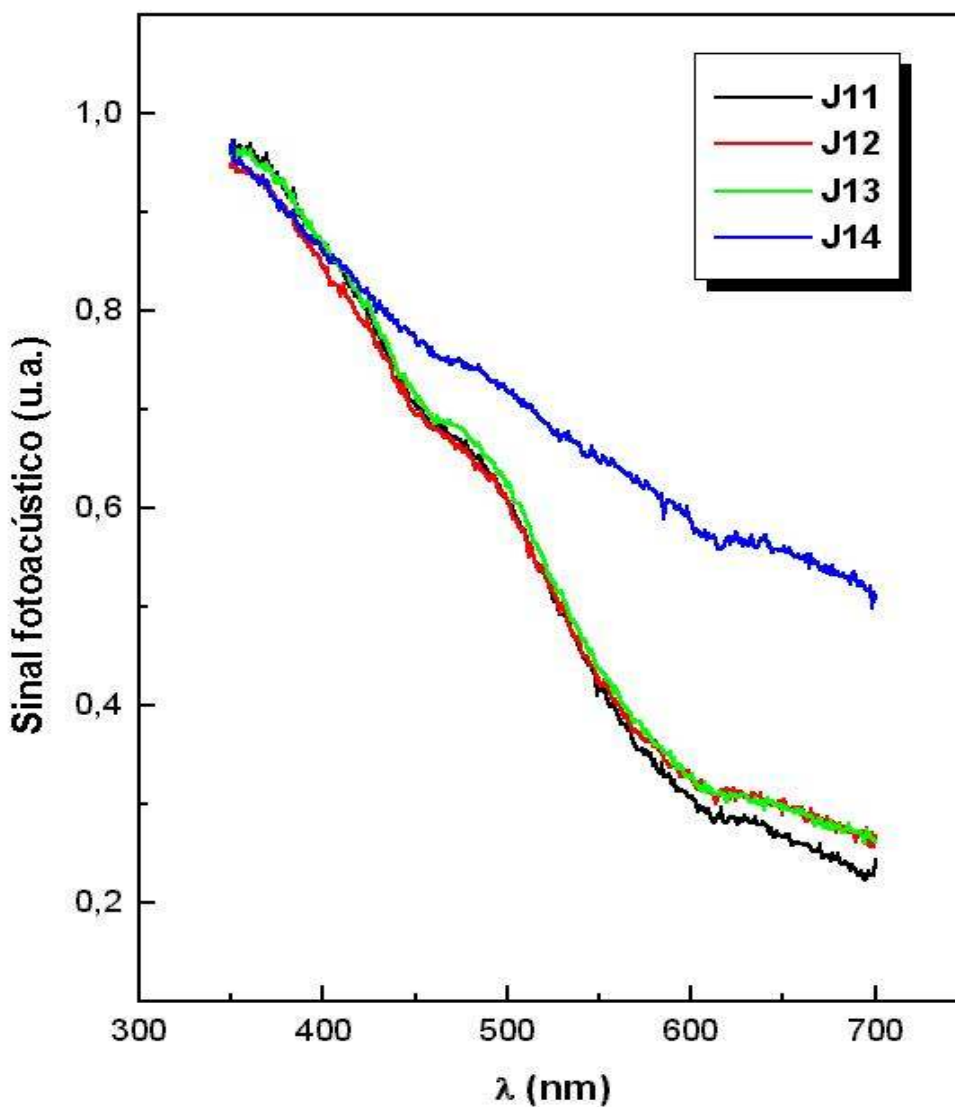


Figura 6.7 – Espectros Fotoacústicos Para Todas as Amostras do Sítio J1, Obtidos na Frequência Modulada de 20 Hz

Os resultados apresentam cinco bandas de absorção na faixa de 300 a 800 nm que são indicadas na Figura 6.8 e são associadas às transições do Fe^{3+} , listadas na Tabela 6.8.

A análise dos espectros fotoacústicos foi realizada com base na teoria do campo ligante (TANABE e SUGANO, 1954), partindo das deconvoluções da curva experimental em curvas gaussianas correspondentes às bandas de absorção óptica, onde cada nível de transição está associado a um comprimento de onda específico.

Tabela 6.8 – Posição das Bandas de Absorção Óptica, Observadas na Figura 6.8

Banda	1	2	3	4	5
Posição (nm)	370	430	490	540	650

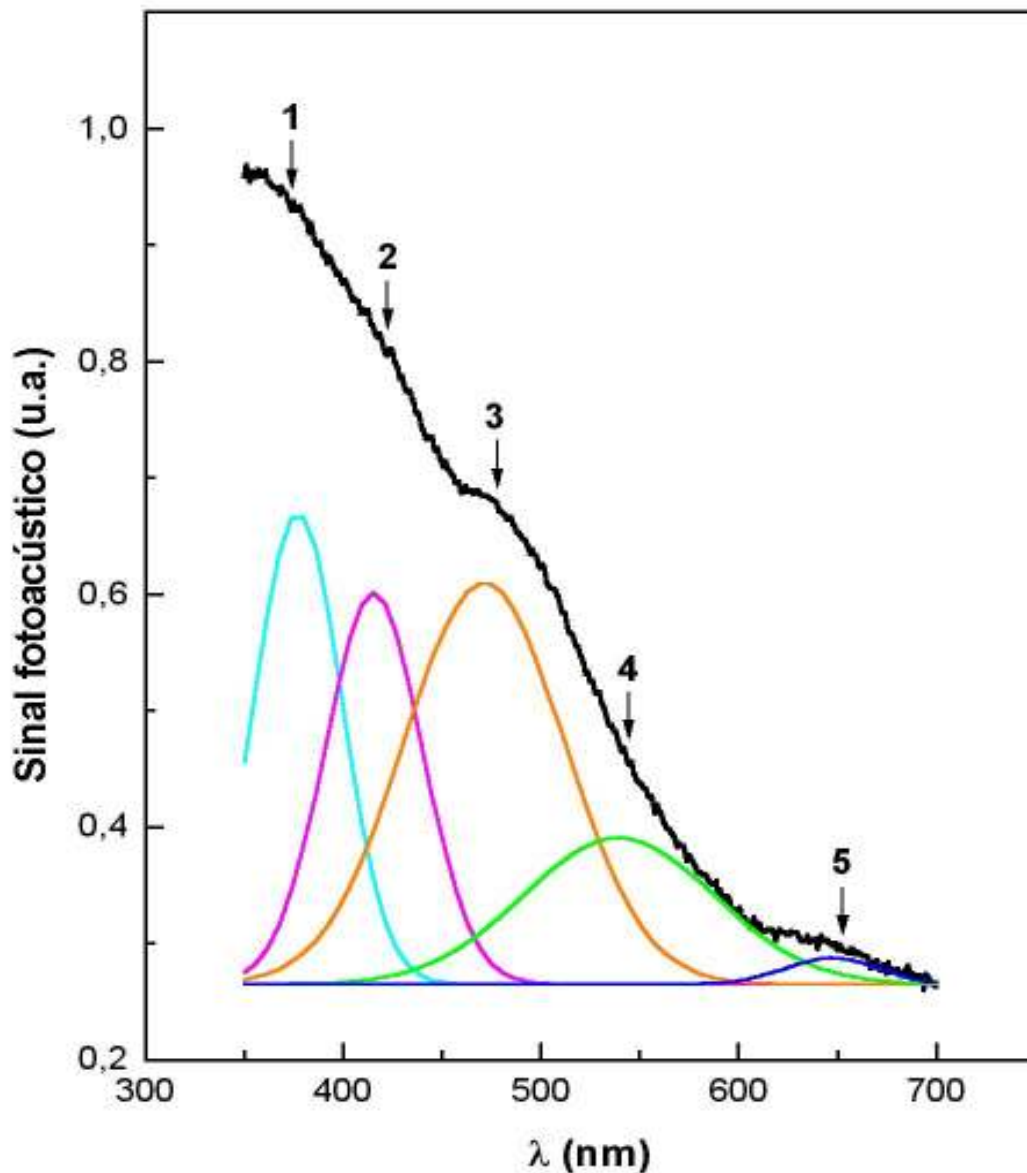


Figura 6.8 – Espectro Fotoacústico Típico Para uma das Amostras Analisadas (J13) na Frequência Modulada de 20 Hz. As Setas Indicam as Posições das Bandas de Absorção (nm) e as Curvas Coloridas Correspondem às Deconvoluções da Curva Experimental

De acordo com a teoria de campo ligante, tais bandas de absorção são associadas às transições eletrônicas do Fe^{3+} do nível ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ para os níveis respectivamente, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$; ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$; ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$; ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ e ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ e são esperadas quando íons estão em uma simetria octaédrica ou tetraédrica, onde cada uma destas gaussianas refere-se à transição de níveis de energia que se desdobrou pela ação do campo ligante sobre os níveis de energia degenerados de um íon de Fe^{3+} , o que indica a possível ocorrência de sítios de Fe^{3+} nas amostras pesquisadas.

As cinco bandas de absorção foram observadas em todas as amostras investigadas, embora amostras com maior teor de ferro tenham apresentado maior amplitude do sinal fotoacústico. Os resultados são fortemente similares aos de estudos prévios (ABRITA e DE SOUZA BARROS, 1988; SOSMAN *et al.*, 1998), sendo também corroborados por medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), já que os sítios de Fe^{2+} não são paramagnéticos (ANGEL *et al.*, 1974; AMBIKADEVI e LALITHAMBIKA, 1999, MANHÃES *et al.*, 2002) e por simulação de Rietveld (Item 6.5).

Algumas posições das bandas de absorção não são facilmente identificadas, só reveladas após as deconvoluções gaussianas, como por exemplo, na Figura 6.8, a posição 4 (540 nm).

É válido ressaltar que na espectroscopia de fluorescência de raios-X não é possível distinguir a valência do ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), pois estes espectros não dependem do campo cristalino dos sítios do ferro. Na espectroscopia fotoacústica, entretanto, esta informação pode ser claramente obtida, pois os sítios de Fe^{2+} não apresentam bandas de absorção na região espectral do visível (MANSANARES, 1991).

Observando a Figura 6.7 e confrontando-a com a Tabela 6.7, verifica-se que a amostra J14 que apresentou menor quantidade de ferro (3,6 % Fe) pela espectroscopia de raios-X, revela tal comportamento na espectroscopia fotoacústica. Conclusão semelhante pode ser obtida quanto às amostras J11, J12 e J13 que apresentaram teores de ferro (8,3, 7,5 e 8,3 % Fe, respectivamente) e valores das absorções ópticas (Figura 6.7) próximos entre si.

A partir dos espectros fotoacústicos, foram usados os procedimentos descritos por Lima *et al.* (1987) para obter o tempo de relaxação não-radiativa (τ) e o tempo característico de difusão térmica (τ_{β}) para cada banda de absorção.

A Figura 6.9 apresenta o sinal fotoacústico típico, em função da modulação de frequência para a banda de 490 nm (amostra J13). O sinal exibe uma dependência com o inverso da modulação de frequência (f^{-1}), sendo também verificado e observado para as outras bandas de absorção. Tal dependência de modulação de frequência contrasta com uma dependência de frequência ($f^{-1,5}$), apresentada pelo modelo RG (ROSENCWAIG e GERSHO, 1976) para uma amostra termicamente grossa e opticamente transparente (não-saturada); mas concorda com o esperado, se o mecanismo dominante responsável pelo sinal fotoacústico for a expansão térmica. Neste caso, o sinal fotoacústico é proporcional à temperatura média na amostra.

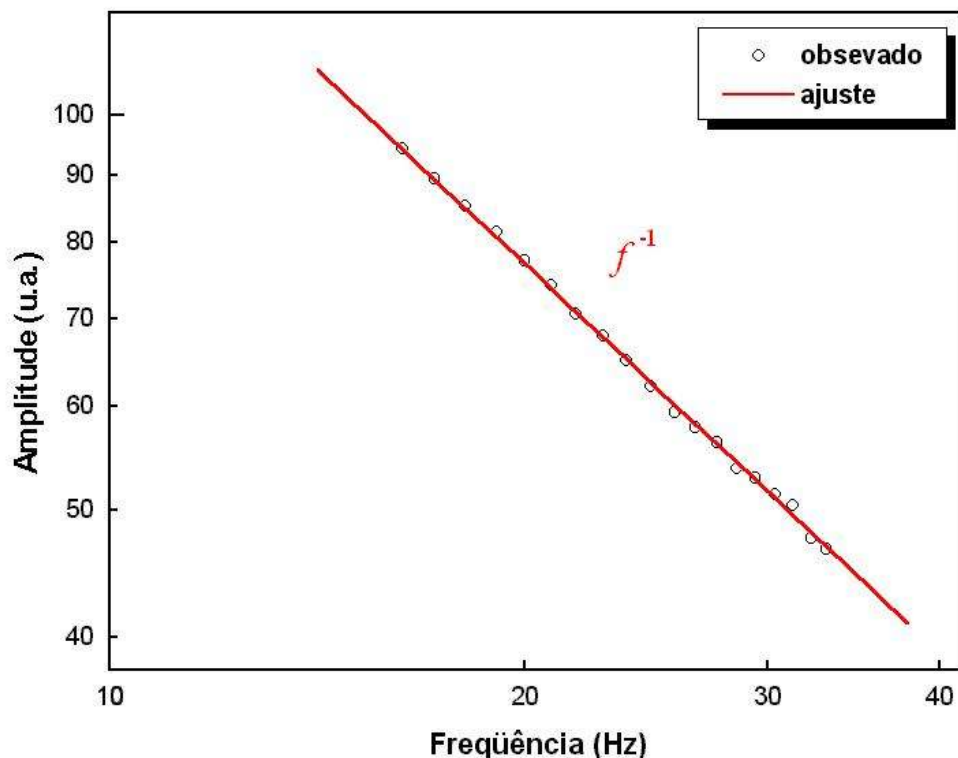


Figura 6.9 – Amplitude do Sinal Fotoacústico em Função da Modulação de Frequência em 490 nm Para uma das Amostras de Solo (J13). A Linha Sólida Corresponde ao Ajuste de Dados Para f^{-1}

Empregando a teoria modificada de Rosencwaig e Gersho para incluir o efeito de um tempo finito de desexcitação não-radiativa, a flutuação de pressão na célula fotoacústica é descrita por Manhães *et al.* (2002), permitindo obter os parâmetros τ e τ_β a partir das medidas do ângulo de fase (ϕ) do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para cada banda de absorção do íon Fe^{3+} e ajustando os parâmetros à expressão teórica da fase (Equação 6.1). Considerando o caso especial da amostra termicamente grossa, a fase do sinal fotoacústico, além de depender dos tempos τ e τ_β , varia com a frequência de acordo com a Equação 6.1.

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - \text{tg}^{-1}(\omega\tau) - \text{tg}^{-1}\left(\frac{1}{(2\omega\tau_\beta)^{1/2} - 1}\right) \quad (6.1)$$

onde,

τ – tempo de relaxação não-radiativa, refere-se ao tempo de vida do nível de energia excitado, gerado pelo campo ligante;

$\tau_\beta = (\beta^2 \alpha)^{-1}$ – tempo característico de difusão térmica dentro de um comprimento de absorção óptica ($\ell_\beta(\lambda) = \frac{1}{\beta(\lambda)}$);

β – coeficiente de absorção óptica;

$\omega = 2\pi f$ – frequência de modulação.

A Figura 6.10 apresenta um ajuste típico de dados obtidos para a fase do sinal fotoacústico. Esta figura refere-se aos dados em 490 nm (amostra J13).

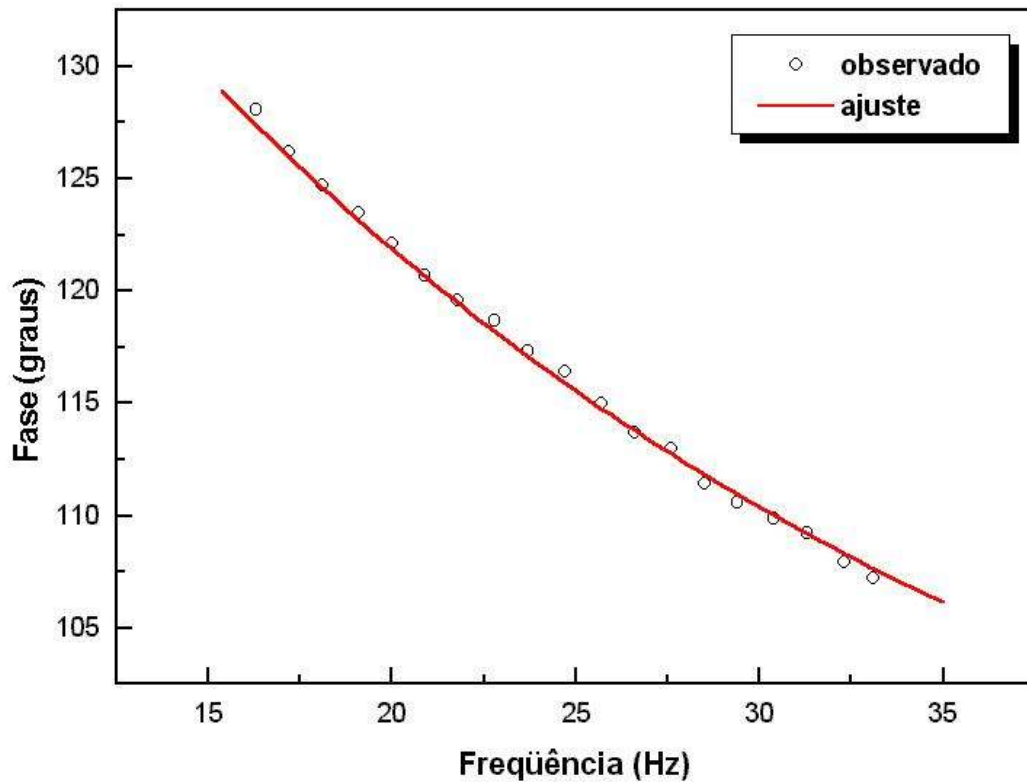


Figura 6.10 – Fase Fotoacústica em Função da Modulação de Frequência, Típica em 490 nm Para uma das Amostras (J13). A Linha Sólida Corresponde ao Ajuste da Equação (6.1) do Modelo Adotado

Os valores de τ e τ_{β} foram obtidos do ajuste de dados, Equação 6.1, da fase do sinal fotoacústico em função da frequência modulada. Tal procedimento foi repetido para cada uma das cinco bandas de absorção por amostra investigada. A Tabela 6.9 lista o tempo de relaxação não-radiativa e o tempo característico de difusão térmica, com erro estatístico de ($\tau \pm 0,1$ ms) e ($\tau_{\beta} \pm 0,02$ μ s), respectivamente, obtidos dos ajustes para os resultados experimentais das 5 bandas de absorção óptica para todas as amostras naturais das jazidas J1, J2 e J3.

Tabela 6.9 – Tempo de Relaxação Não-Radiativa (τ) e Tempo Característico de Difusão Térmica (τ_{β}), Obtidos dos Resultados Experimentais das Cinco Bandas de Absorção Óptica, Ajustadas Para as Jazidas J1, J2 e J3

Amostra	Banda de Absorção Óptica									
	370 nm		430 nm		490 nm		540 nm		650 nm	
	τ (ms)	τ_{β} (μ s)	τ (ms)	τ_{β} (μ s)	τ (ms)	τ_{β} (μ s)	τ (ms)	τ_{β} (μ s)	τ (ms)	τ_{β} (μ s)
J11	6,7	0,11	6,9	0,18	6,5	0,11	6,8	0,14	9,2	0,23
J12	5,6	0,12	6,0	0,12	6,3	0,13	6,6	0,14	6,9	0,12
J13	5,6	0,13	6,0	0,10	6,3	0,10	8,1	0,11	7,5	0,12
J14	5,5	0,14	6,1	0,11	6,3	0,10	6,4	0,14	7,8	0,21
J21	6,7	0,13	7,0	0,18	7,8	0,10	6,5	0,13	7,9	0,16
J22	5,5	0,17	5,9	0,11	6,2	0,12	6,3	0,11	6,6	0,17
J31	5,7	0,15	6,4	0,11	6,6	0,10	6,6	0,50	7,4	0,10
J32	5,9	0,14	6,2	0,15	6,2	0,15	6,6	0,13	6,8	0,11
J33	5,8	0,10	6,2	0,14	6,4	0,15	6,4	0,14	6,4	0,11
J34	6,6	0,14	6,0	0,11	6,9	0,13	6,7	0,13	5,8	–
J35	5,1	0,12	5,8	0,14	6,2	0,15	6,3	0,11	6,6	0,71

Dos resultados obtidos, vale destacar que o tempo de relaxação τ , medido por fotoacústica, não é necessariamente apropriado para o nível excitado inicialmente nos processos de absorção, mas é associado ao tempo médio de vida de uma variedade de estados excitados, antes que a energia seja perdida como calor.

Além disto, para amostras em forma de pó, como para as do estudo presente, τ também contém um tempo de contribuição da troca de calor entre as partículas de pó e o gás da célula fotoacústica. Este tempo de troca de calor não depende somente do tipo de partículas, mas também do seu tamanho. O fato é que os resíduos dos valores ajustados de τ para todas as bandas sugerem que este tempo de troca de calor é predominantemente proveniente do processo de desexcitação não-radiativa (MANHÃES *et al.*, 2002).

Comparando os valores de τ e τ_β obtidos do ajuste de dados da fase de frequência modulada foi observada uma larga discrepância para os valores de τ_β , justificada pela falta de sensibilidade do ângulo de fase em relação a τ_β . Baesso *et al.* (1989) descrevem que a variação do ângulo de fase obtida pela equação usada no ajuste dos dados é totalmente insensível para o valor de τ_β na região de baixa modulação de frequência, levando à baixa precisão do seu valor; porém, não inviabilizando o estudo presente, inclusive pela importância na identificação do Fe^{3+} em possíveis simetrias octaédricas ou tetraédricas.

• Resultados das Medidas de EPR

Para todas as amostras naturais em forma de pó fino foram obtidos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (UNICAMP). Como exemplo, a Figura 6.11 mostra as curvas obtidas para as amostras da jazida J1.

Todas as amostras apresentaram resultados similares, identificados como curvas típicas de Fe^{3+} ocupando diferentes sítios no material, confirmados pelas deconvoluções dos espectros.

As ressonâncias principais foram ajustadas por derivadas lorentzianas para fins de determinação de g , largura e amplitude das linhas.

Pela análise dos espectros das diversas amostras, observa-se que as concentrações de ferro nas mesmas estão correlacionadas às intensidades de EPR. Voltando ao caso da amostra J14, discutida no tópico de espectroscopia fotoacústica, ela apresenta comportamento semelhante na análise de EPR. Como visto pela FRX é a amostra da jazida J1 que possui menor teor de ferro, cuja distinção foi observada tanto na absorção óptica quanto na análise de EPR (Figura 6.11).

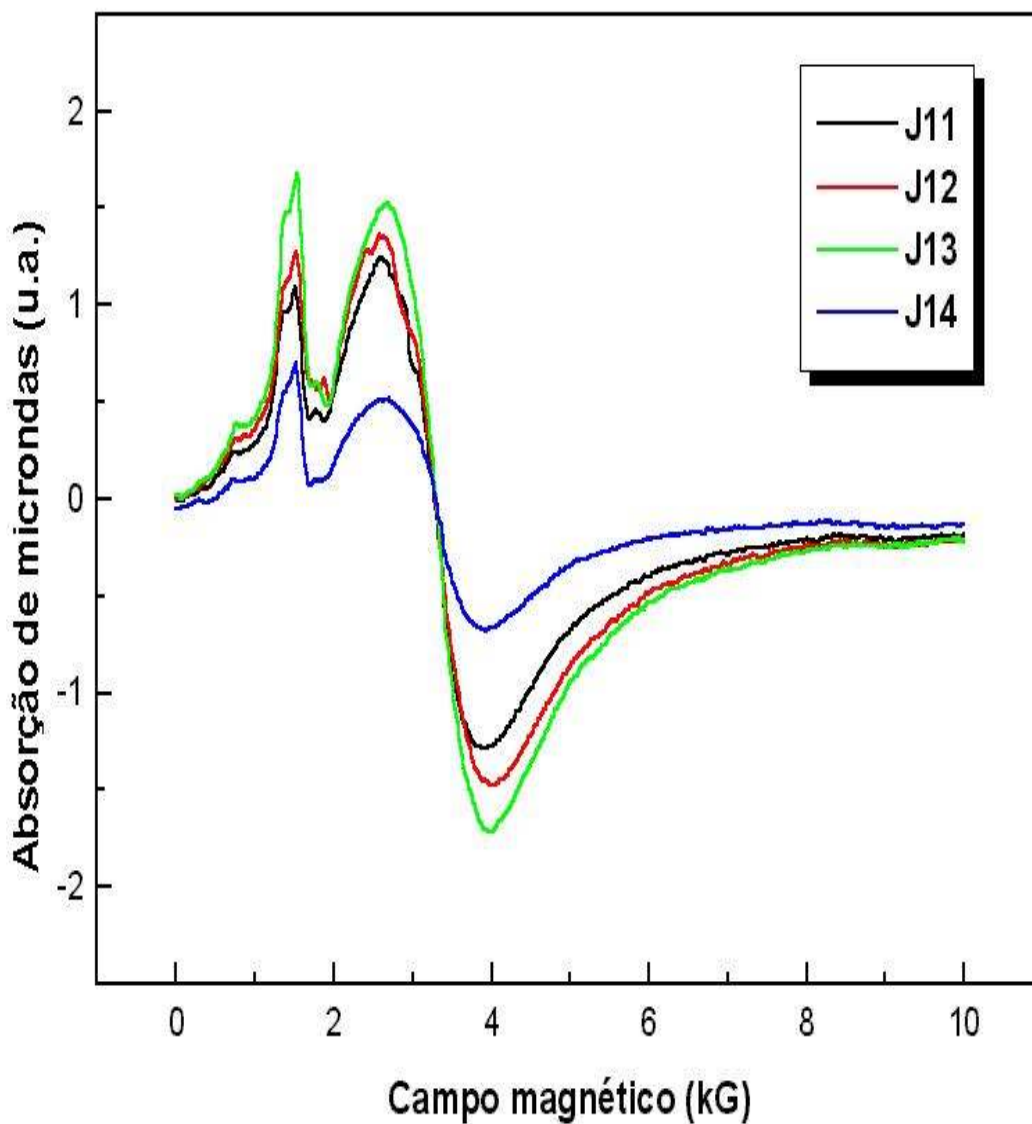


Figura 6.11 – Espectros de EPR Típicos, Obtidos Para as Quatro Camadas da Jazida J1, Exemplificando Tais Medidas

Ajustes típicos para uma determinada medida (amostra J13) e as correspondentes curvas lorentzianas são ilustrados pela Figura 6.12.

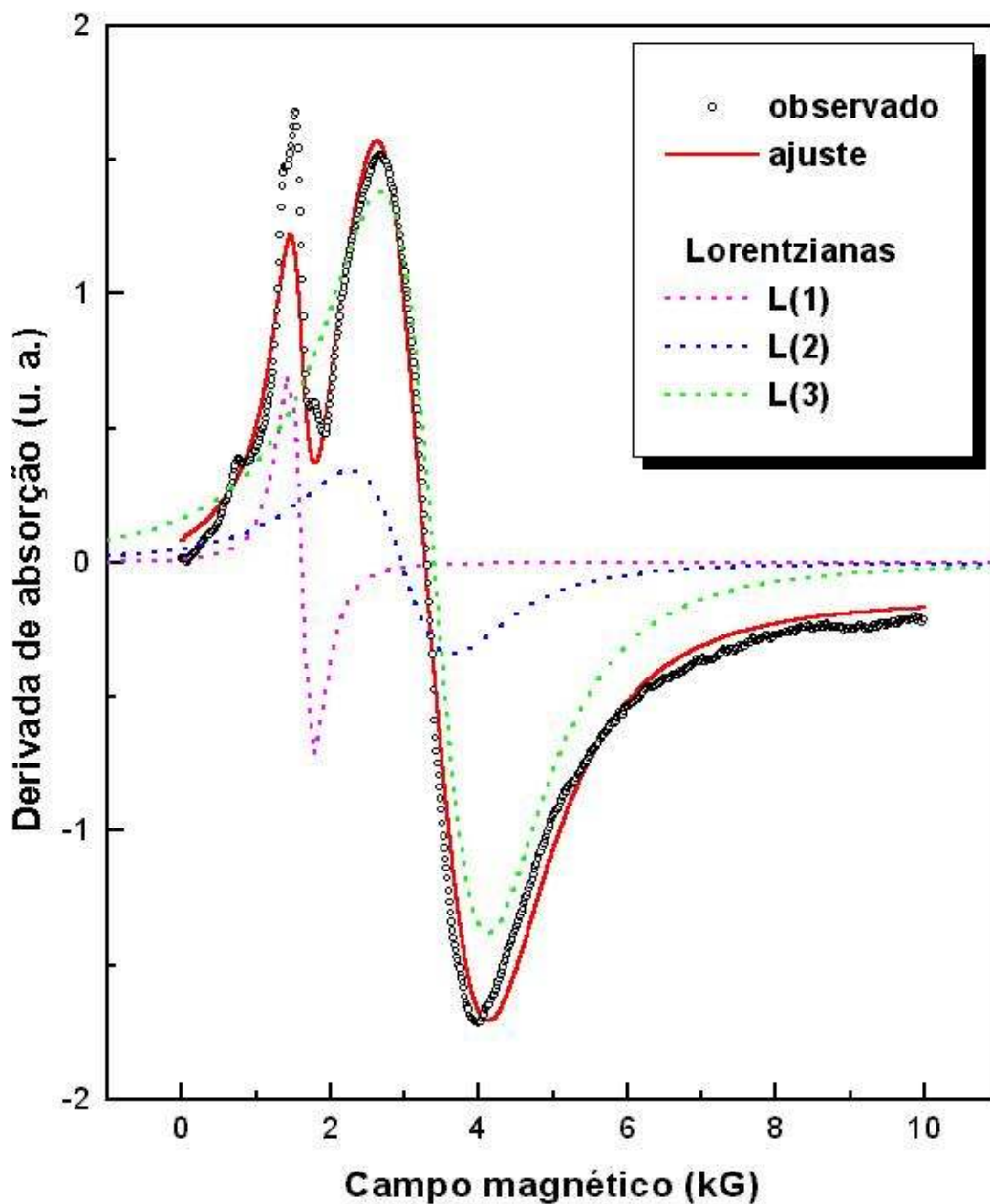


Figura 6.12 – Espectro Típico de EPR Mostrando as Componentes Lorentzianas de uma das Amostras Investigadas (J13)

A Tabela 6.10 resume os ajustes obtidos para a jazida J1, com erro estatístico de $(DH \pm 50 \text{ G})$, $(g \pm 0,1)$ e $(I \pm 30 \%)$.

Tabela 6.10 – Parâmetros de EPR para as Ressonâncias Principais

Amostra	g_1	DH ₁ (Gauss)	I ₁ (u.a.)	g_2	DH ₂ (Gauss)	I ₂ (u.a.)	g_3	DH ₃ (Gauss)	I ₃ (u.a.)
J11	4,2	586	6,5	2,3	2281	812	2,0	2233	3614
J12	4,2	584	6,8	2,3	2112	735	2,0	2639	6979
J13	4,2	567	9,0	2,3	2387	1349	2,0	2485	6398
J14	4,2	586	6,5	2,3	1895	559	2,0	2433	4289

Os resultados experimentais foram ajustados por duas linhas simétricas na região de campo magnético alto, cujos fatores observados foram aproximadamente $g = 2,0$ e $g = 2,3$; associados a sítios cúbicos não distorcidos – sítios isotrópicos usuais para os íons de Fe^{3+} . Para linhas de campo magnético baixo, observou-se o fator $g \approx 4,2$; provavelmente, devido a íons de Fe^{3+} ocupando sítios distintos substitucionais, desde que a distorção de simetria tetraédrica ou octaédrica tenha sido suficiente para produzir termos do campo cristalino relativamente largos (ANGEL *et al.*, 1974; JONES *et al.*, 1974; MANSANARES *et al.*, 1989; MANHÃES *et al.*, 2002).

Vários estudos têm apontado para a possibilidade de ajustes do espectro de EPR em $g \approx 2,0$ e uma linha simétrica estarem associados ao Fe^{3+} em estrutura amorfa. No entanto, o Fe^{3+} em estrutura cristalina apresenta fator $g > 2,0$ e uma linha mais larga e assimétrica (ANGEL *et al.*, 1974; JONES *et al.*, 1974; MANSANARES *et al.*, 1989).

Tais indicações extrapolam a conclusão de que as amostras caulínicas (fases cristalinas são discutidas no próximo item) investigadas nesta pesquisa podem apresentar:

1. para o fator $g \approx 2$ (EPR), onde os íons Fe^{3+} devem estar em estruturas amorfas – forte possibilidade de ocorrência em posições intersticiais ou como cobertura de partículas;

2. para o fator $g \approx 2,3$, os íons Fe^{3+} estão associados a sítios cúbicos não distorcidos e em estruturas de baixa cristalinidade – forte possibilidade da presença de goethita (óxi-hidróxido de Fe^{3+}) na composição do material;
 3. Fe^{3+} cristalino ($g \approx 4,2$) – seria explicado pela probabilidade de modificações na estrutura da caulinita, de formação geológica sedimentar, através de impurezas de ferro em sítios substitucionais pela troca de íons (Al^{3+} por Fe^{3+}) de folhas octaédricas ou (Si^{4-} por Fe^{3+}) de folhas tetraédricas, em substituições isomórficas. A hipótese de substituições isomórficas em folhas octaédricas foi simulada e confirmada pelo método de Rietveld, cujos resultados são discutidos no próximo tópico.
- Apesar de na literatura clássica (GRIM, 1963; JACKSON, 1963, 1969; SOUZA SANTOS, 1989) a caulinita ser classificada como um dos argilominerais menos prováveis de ocorrência de substituição isomórfica, é compreensivo: se fizer uma comparação entre as técnicas disponíveis há muitas décadas e as atuais – percebem-se diferenças potenciais que justificariam novos conceitos. Na literatura atual a presença de impurezas por substituições isomórficas na caulinita é bastante discutida (CUTTLER, 1980; MESTDAGH *et al.*, 1980; CASES *et al.*, 1982; DELINEAU *et al.*, 1994) e com comprovação de substituições de Fe^{3+} , como por exemplo, Angel *et al.* (1974) que partiram de uma caulinita sintética pura e a doparam com ferro, concluindo por estudos de EPR, que houve provavelmente substituição isomórfica para o fator $g \approx 4,0$. Observaram sinais irrelevantes em $g \approx 2,0$; diferentes de uma caulinita natural onde há ocorrência de tal parâmetro, o que sugerem que para fator $g \approx 2,0$ em caulinitas naturais, o ferro esteja em ambiente levemente distorcido de simetria cúbica ou preso em centros de defeitos. Como nos resultados desta pesquisa, o teor de ferro é alto (em média de J1, J2 e J3, $\text{Fe} \approx 8\%$) e há contribuição de sinal na região aproximada de $g = 2,0$ e $2,3$; com simetria e sítios cúbicos não distorcidos, justifica-se atribuí-los à ocupação intersticial ou cobertura de partículas na estrutura da caulinita, bem como à ocorrência de goethita, respectivamente, mantendo a hipótese de que em $g \approx 4,0$, atribui-se à substituição isomórfica em folhas tetraédricas da caulinita.

6.5 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

A caracterização mineralógica, enfatizada no Capítulo 3, é um importante instrumento na avaliação do comportamento da matéria-prima no processo cerâmico. As principais fases cristalinas das amostras naturais da jazida denominada J1, bem como as transformações da estrutura cristalina, decorrentes dos processos de queima destas amostras, foram analisadas por medidas de difração de raios-X, cujos procedimentos experimentais são descritos no Capítulo 5 (Item 5.2.5). A identificação das fases mineralógicas consistiu das seguintes análises, com auxílio dos padrões JCPDS listados na Tabela 6.11:

Tabela 6.11 – Padrões JCPDS Utilizados²⁴ na Identificação Mineralógica

Mineral	Fórmula Química	Número do PDF
Caulinita-1A	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	14-0164
Ilita-2M1	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	26-0911
Ilita-1M (amônia)	$[(\text{NH}_4), \text{K}](\text{Si}, \text{Al})_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	46-1344
Muscovita-2M1	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	06-0263
Muscovita-2M (amônia)	$(\text{K}, \text{NH}_4, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	46-1311
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	33-0018
α -Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	78-1253
α -Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	33-1161
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	29-0713
Anatásio	TiO_2	21-1272
γ -Alumina	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10-0425
Espinélio	MgAl_2O_4	77-0438
Mulita	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	15-0776
Cristobalita	SiO_2	39-1425
Hematita	Fe_2O_3	33-0664

²⁴ São apresentados no Apêndice A.

- **Fração Argila**

A fração argila foi analisada na forma sedimentada em lâmina de vidro, com orientação preferencial e na forma de pó natural e tratada termicamente em 300, 400 e 500 °C.

- **Orientação Preferencial**

A fração argila foi sedimentada em uma lâmina de vidro com o objetivo de evidenciar os planos (00 ℓ) através da orientação preferencial, facilitando a identificação dos argilominerais presentes na amostra. A Figura 6.13 mostra um típico difratograma resultante (amostra J11), onde ocorreu a presença majoritária de caulinita, seguida de ilita e gibsita.

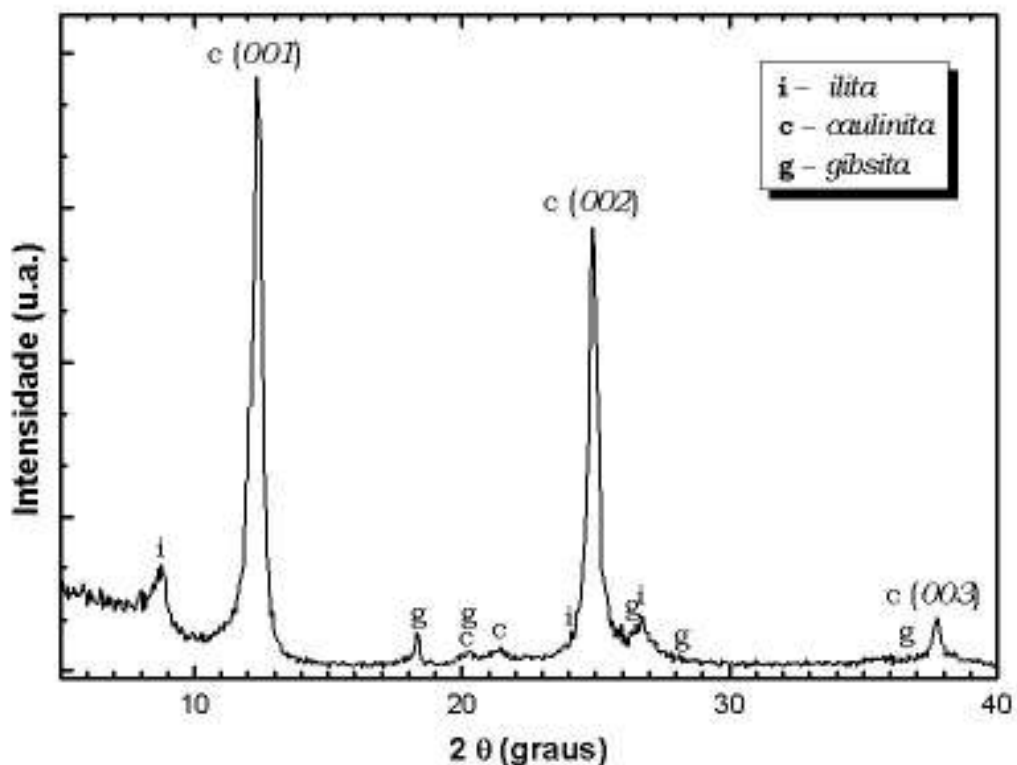


Figura 6.13 – Difratograma da Fração Argila de uma Amostra Típica, Sedimentada em Lâmina de Vidro

➤ **Em Forma de Pó – Amostras Natural e Tratadas a 300, 400 e 500 °C**

Amostras na forma de pó da fração argila de J11 também foram analisadas com orientação randômica para complementar a identificação anterior. A caracterização mineralógica envolveu amostras nas condições de estado natural e tratadas termicamente nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C, que obedeceram aos mesmos critérios de queima das amostras extrudadas, cujo ciclo de queima foi descrito no Capítulo 5, e os respectivos difratogramas são apresentados na Figura 6.14.

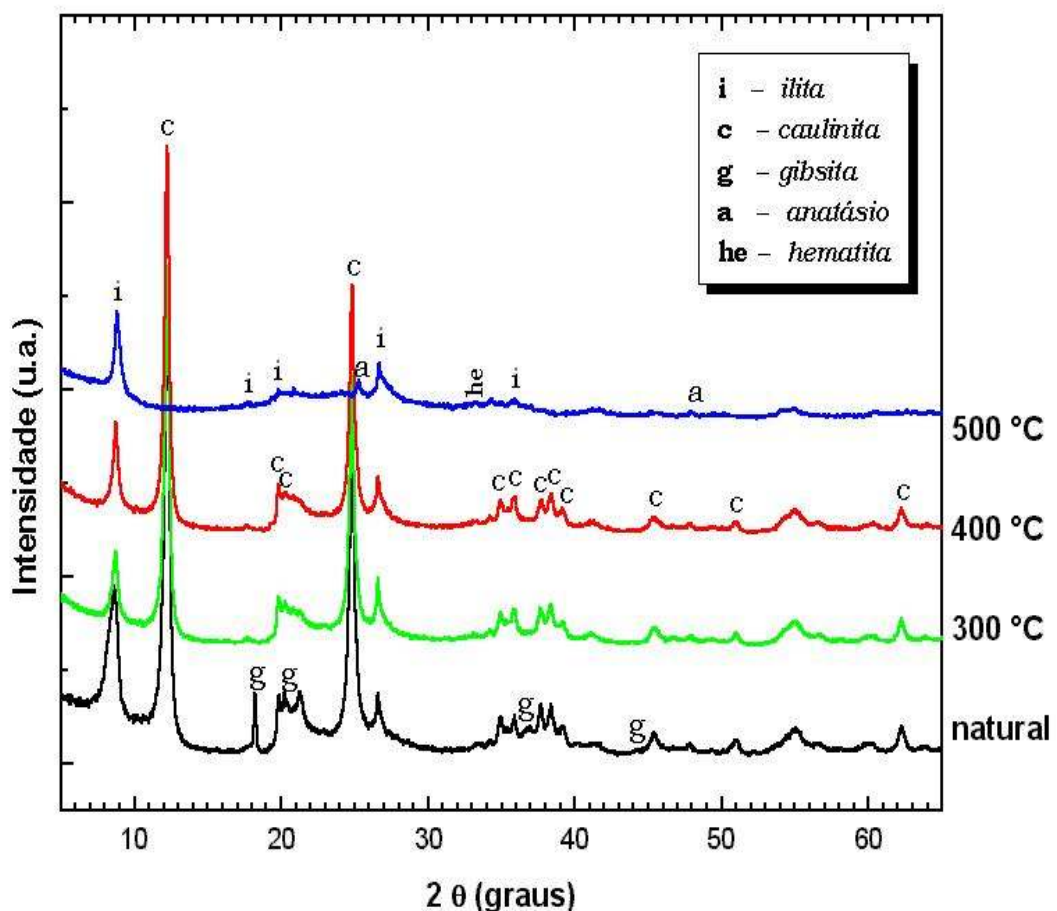


Figura 6.14 – Difratogramas Típicos da Fração Argila de Amostras em Forma de Pó, no Estado Natural e Queimadas nas Temperaturas de 300, 400 e 500 °C

Nos difratogramas da Figura 6.14, confirmou-se a identificação feita na amostra sedimentada da Figura 6.13 (caulinita, ilita e gibsita) sendo complementada pela presença segura de anatásio, além da forte possibilidade da existência de goethita; ambas presenças, melhor reveladas na Figura 6.15, após a desidroxilação da caulinita. Pela Figura 6.14, percebe-se também que a gibsita sofreu desidroxilação em temperatura inferior a 300 °C (\approx 280 °C, por Moore e Reynolds (1997)).

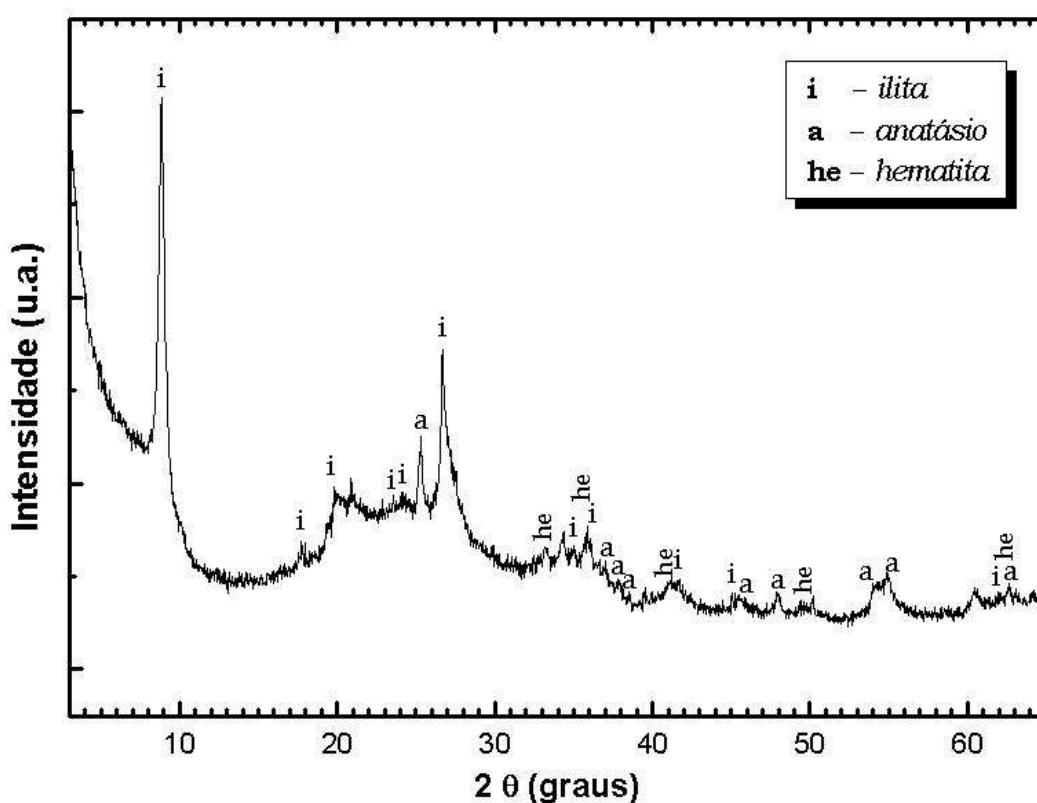
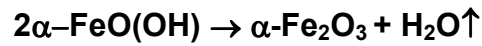


Figura 6.15 – Difratograma da Fração Argila de uma Amostra J11, em Forma de Pó, Tratada Termicamente a 500 °C

Ressalta-se que a goethita, um óxi-hidróxido de ferro, é bastante estável (quimicamente) na natureza e comum em solos tropicais; porém tratada termicamente, sofre desidroxilação acima de 300 °C²⁵ (MOORE e REYNOLDS, 1997), passando pela reação:

²⁵ (320 – 360 °C)



goethita → *hematita*,

cuja presença de hematita foi identificada na Figura 6.15, após a queima a 500 °C. Sem a forte presença da caulinita (que perdeu a cristalinidade pelo processo de desidroxilação), a ilita foi evidenciada, apesar de ser esperada uma leve redução em sua intensidade a 500 °C, segundo Todor (1976); já que a desidroxilação da ilita acontece continuamente de 400 a 900 °C, seguida de reorganização estrutural, porém sem perder a estrutura cristalina básica até aproximadamente 850 °C.

- **Material Denominado Terra Fina**

- **Caracterização da Jazida J1 a 110 °C**

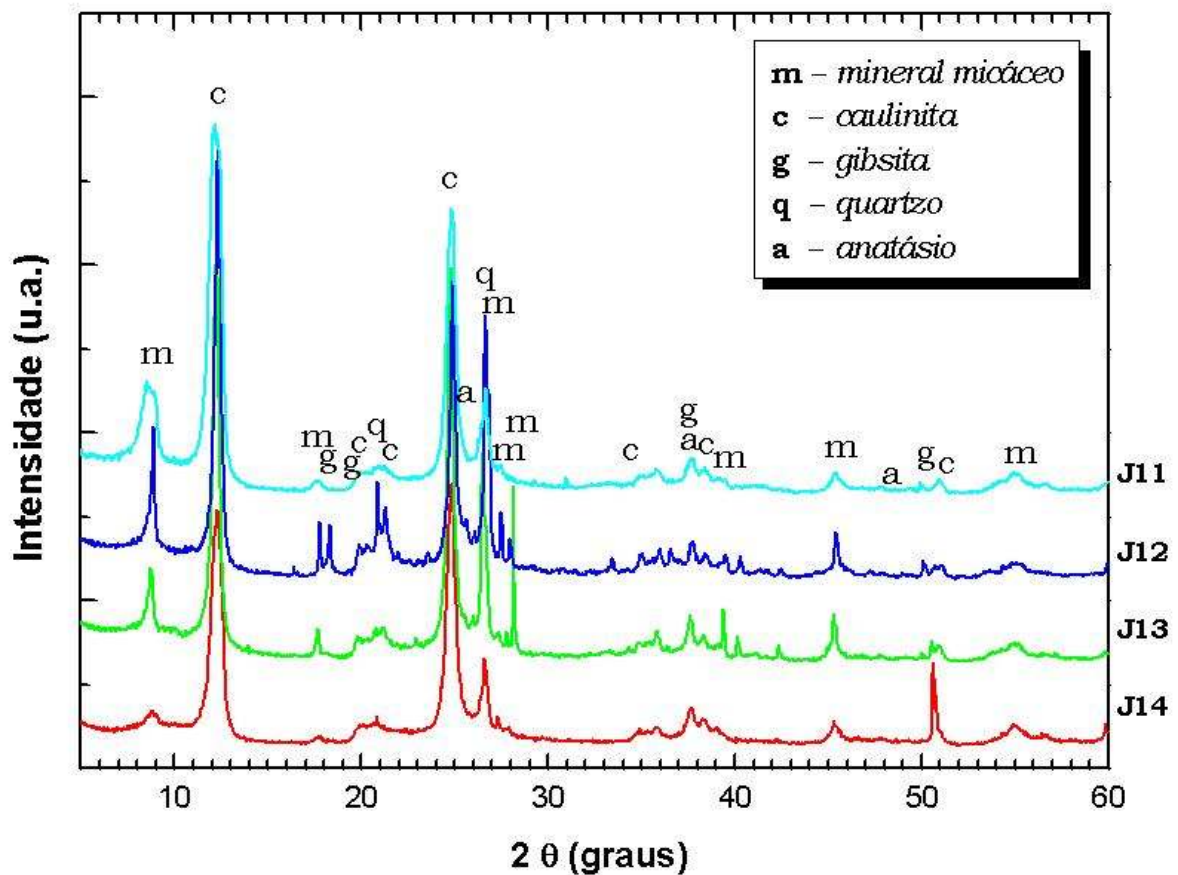


Figura 6.16 – Análise de DRX de Amostras por Camada da Jazida J1, Extrudadas em Forma de Barras Prismáticas e Secas a 110 °C

Além de caulinita, gibsitita e anatásio, todas as amostras apresentaram minerais micáceos, provavelmente muscovita, superpostos com a ilita, vista anteriormente na fração argila, além de quartzo e certamente goethita. Pela análise química apresentada na Tabela 6.7, feldspatos (representados pela fórmula química $[Me(AlSi_3O_8)]$, onde Me pode ser Li, Na, K, Ca, etc.) podem estar presentes na forma de minerais acessórios, mas difíceis de serem identificados por DRX. Neste caso, entre 700 e 900 °C podem apresentar efeitos de transformações polimórficas entre seus compostos, além de fundirem acima de 1050 °C (TODOR, 1976).

➤ **Aplicação do Método de Rietveld**

Para uma análise de DRX típica de uma amostra natural (J13 – pó), com orientação aleatória, varredura (2θ de 3 a 75°) realizada na forma de passo de 0,02° ($\Delta 2\theta$) por 5 s de tempo de acumulação, com as mesmas condições experimentais adotadas para as demais medidas de DRX, descritas no Item 5.2.5, o método de Rietveld foi especialmente utilizado para o refinamento da caulinita (2θ de 10 a 70°), simulando a substituição isomórfica de metade do Al^{3+} por Fe^{3+} em alguns sítios octaédricos, através do programa computacional DBWS e código GSAS (YOUNG *et al.*, 1995) com o intuito de corroborar os resultados obtidos pelas análises de espectroscopia fotoacústica e de EPR, discutidos em tópicos anteriores. Para tal refinamento, os minerais micáceos (muscovita e ilita) e a goethita não foram incluídos, principalmente pelas dificuldades em encontrar parâmetros necessários à simulação matemática. Sugere-se que talvez estes minerais sejam os principais responsáveis pela diferença entre as intensidades observadas experimentalmente por DRX e as obtidas pelo ajuste matemático apresentada no gráfico da Figura 6.17. O refinamento de Rietveld gerou os seguintes resíduos: $R_{Bragg} = 7,36 \%$, $R_p = 13,21 \%$ e $R_{WP} = 16,71 \%$, com significativa qualidade do ajuste, permitindo quantificar as principais fases cristalinas simuladas (caulinita, quartzo, gibsitita e anatásio) que são mostradas na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 – Principais Fases Cristalinas e Frações Relativas de Massa Obtidas do Refinamento de Rietveld

Fase Cristalina	Fração Massa (%)
caulinita	$85,75 \pm 0,74$
quartzo	$5,45 \pm 2,97$
anatásio	$5,16 \pm 4,95$
gibbsita	$3,64 \pm 6,36$

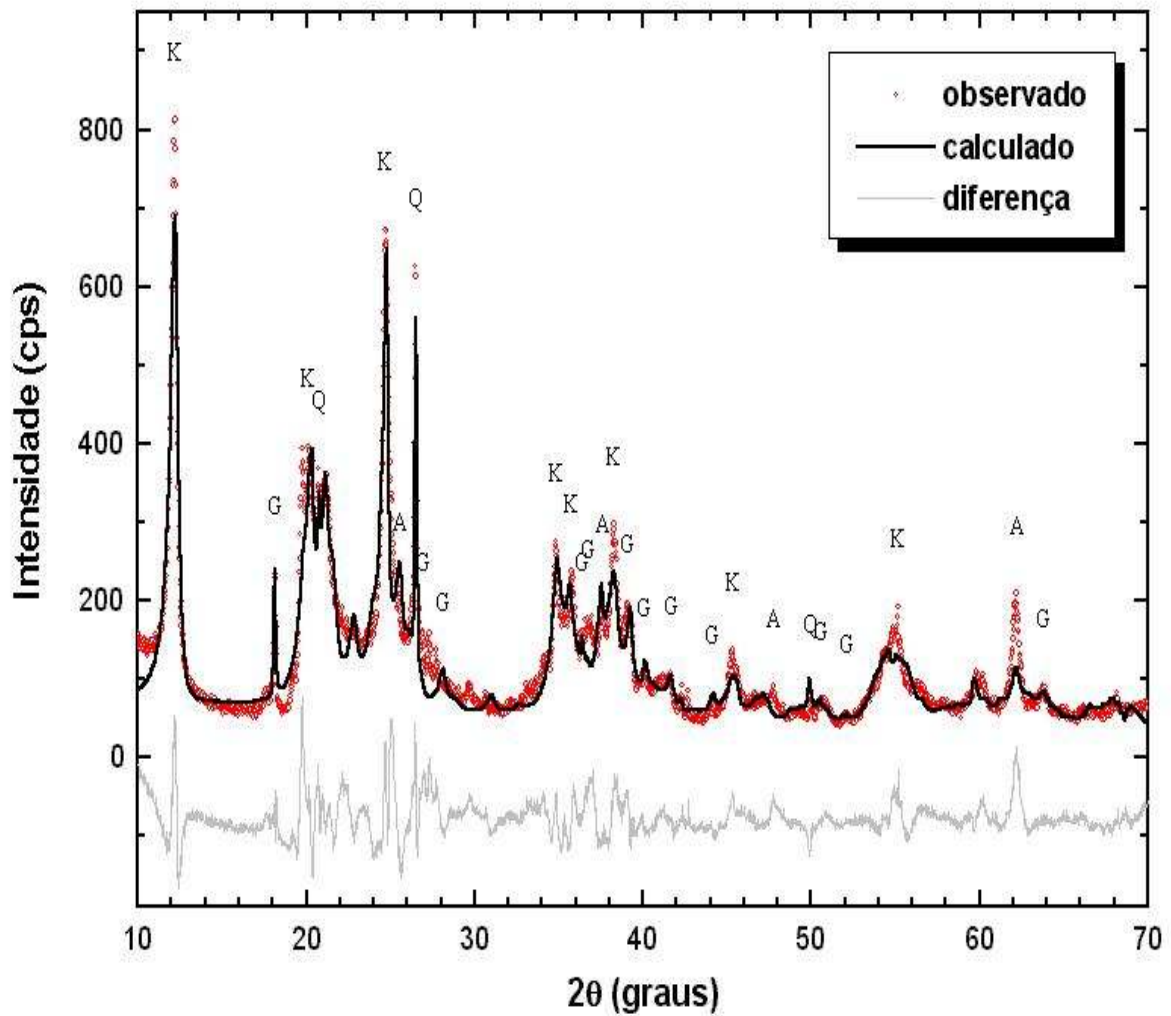


Figura 6.17 – Análise de DRX de uma Amostra Natural, em Forma de Pó, da Camada J13, Refinada Pelo Método de Rietveld

- **Transformações da Estrutura Cristalina em Decorrência da Queima**

Já é bastante difundido que os minerais que contêm grupamentos (OH) associados ao ânion $(\text{SiO}_4)^{4-}$, simples ou complexos, com presença de cátions metálicos, diante de tratamentos térmicos, sofrem remoção das hidroxilas; bem como na maioria dos casos, apresentam uma reorganização estrutural em temperaturas superiores a tais eventos. As medidas por DRX de todas as amostras da jazida J1, tratadas termicamente em cada temperatura do conjunto de temperaturas apresentado no Capítulo 5, permitiram monitorar²⁶ a evolução das transformações da estrutura cristalina deste material até 1200 °C.

Como já caracterizada anteriormente, a matéria-prima básica é constituída de caulinita, gibsita, minerais micáceos (incluindo ilita), goethita, anatásio e quartzo.

A Figura 6.18 apresenta uma seqüência de difratogramas característicos que ilustra as transformações estruturais da matéria-prima de uma típica camada²⁷ da jazida J1, queimada em temperaturas na faixa de 110 a 1200 °C. Alguns destes difratogramas são evidenciados nas Figuras 6.19 (850 °C), 6.20 (950 °C) e 6.21 (1200 °C).

²⁶ Vale destacar mais uma vez, que todas as medidas efetuadas nesta pesquisa ocorreram em temperatura ambiente de laboratório (≈ 23 °C).

²⁷ Difratogramas completos das demais camadas encontram-se no Apêndice B.

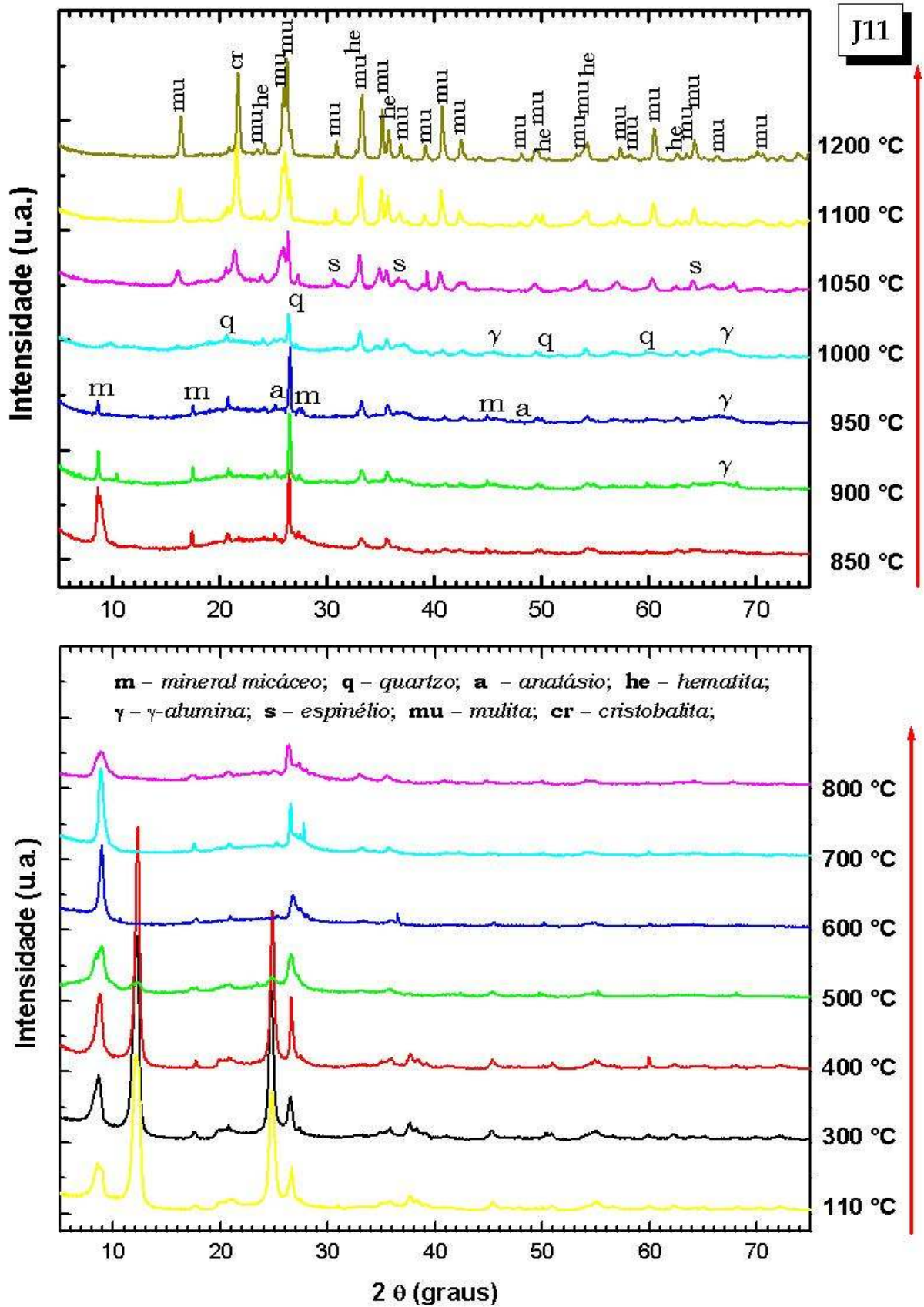


Figura 6.18 – Monitoramento por DRX, das Transformações Cristalinas de Amostras Típicas de Terra Fina da Baixada Campista, Tratadas Termicamente Entre 110 e 1200 °C

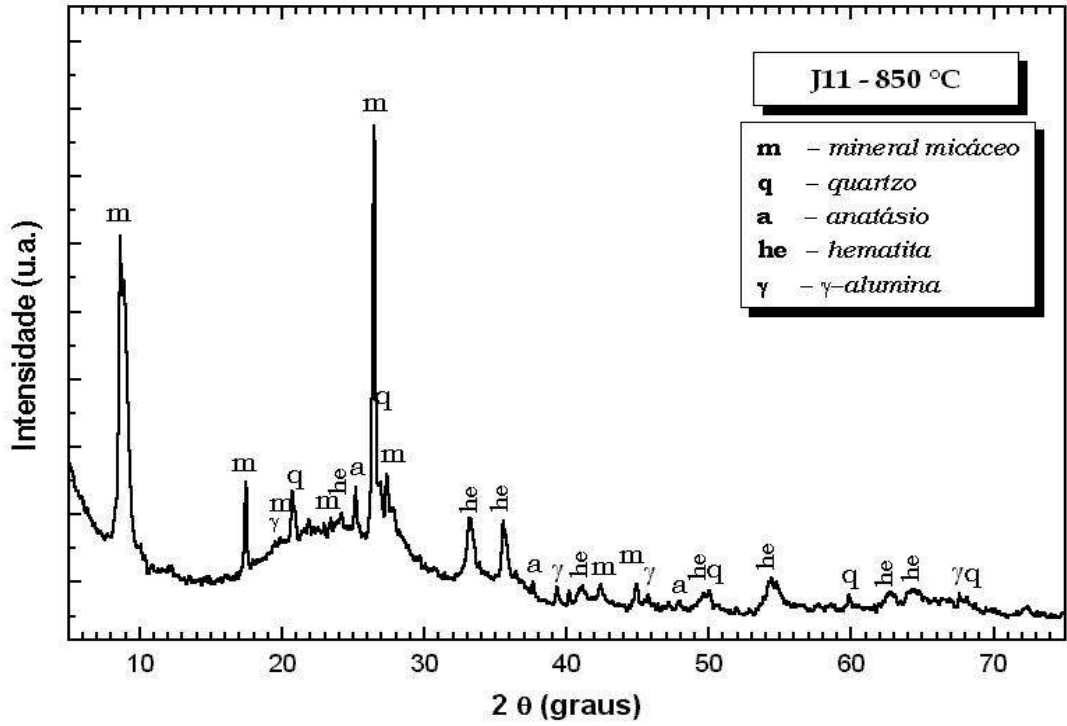


Figura 6.19 – Análise por DRX de uma Amostra Típica de Terra Fina Queimada a 850 °C

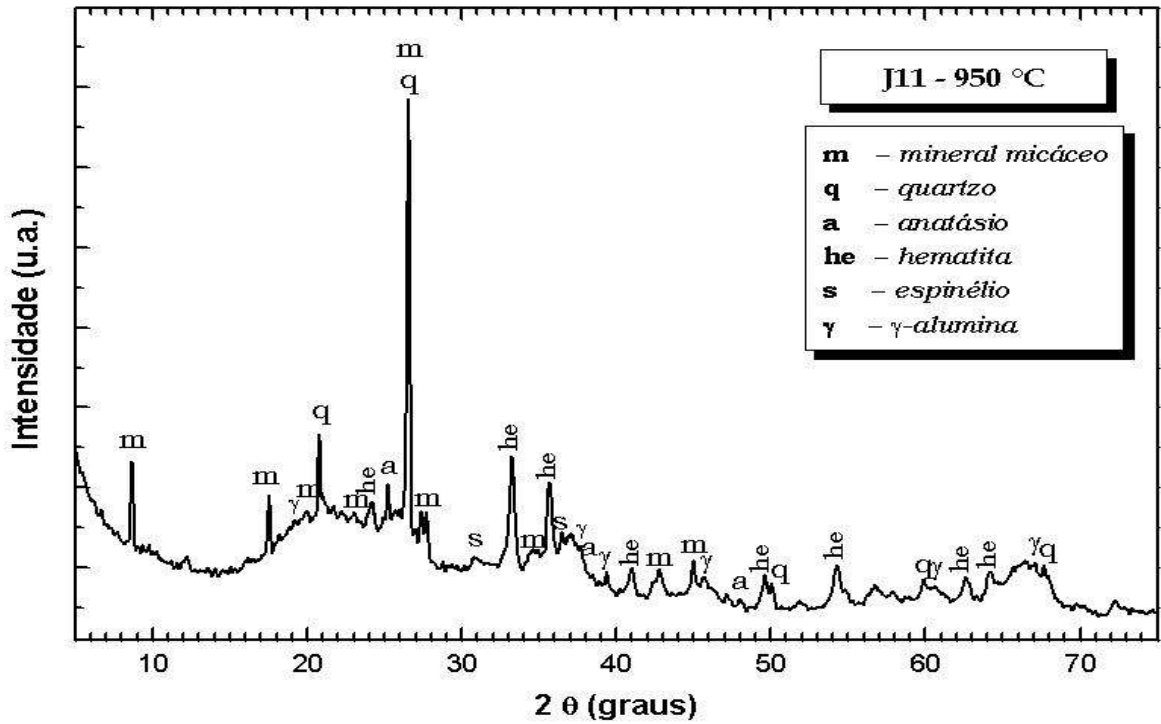


Figura 6.20 – Análise por DRX de uma Amostra Típica de Terra Fina Queimada a 950 °C

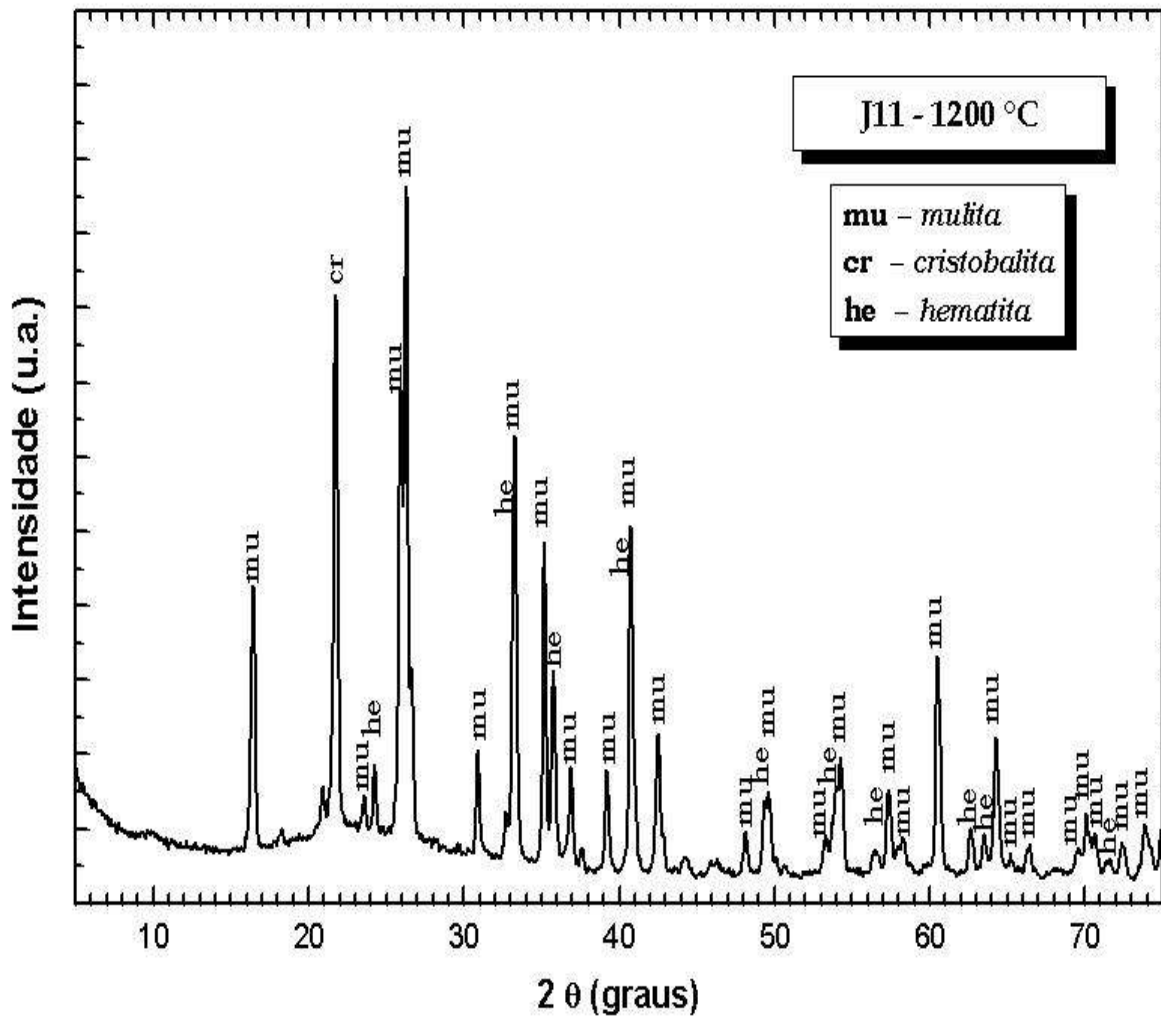
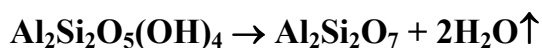


Figura 6.21 – Análise por DRX de um Material Cerâmico Resultante de uma Amostra Típica de Terra Fina Queimada a 1200 °C

Pela análise dos difratogramas apresentados na Figura 6.18, sendo alguns ampliados nas Figuras 6.19, 6.20 e 6.21, obtidos de amostras da Baixada Campista, tratadas termicamente até 1200 °C, podem ser feitas as seguintes observações, além de serem confirmadas pela evolução volumétrica cristalina apresentada na Figura 6.24:

- até 400 °C a caulinita apresentou-se em forma cristalina, perdendo a cristalinidade entre 400 e 500 °C (a partir de 500 °C já não mostrou intensidade), onde ocorreu a formação de estrutura amorfa, cuja reação é normalmente acompanhada por significativa perda de massa, vista na

Figura 6.30, devido ao processo de desidroxilação ou perda de OH estrutural, expresso por:



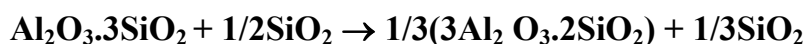
Caulinita → *Metacaulinita*

O cátion Al^{3+} que estava em coordenação octaédrica na caulinita passou para coordenação tetraédrica na metacaulinita (entre 500 e 600 °C), em espécies Si–Al, reestruturando-se em coordenação octaédrica (em torno dos 900 a 950 °C) na cristalização de uma fase espinélio Al–Si como precursora da mulita (BRINDLEY, 1978; ARTIOLI, 1997; CARTY e SENAPATI, 1998). A transformação da metacaulinita também envolve a formação de sílica livre amorfa (950 – 1000 °C), cuja reação é representada como segue:



Metacaulinita → *Espinélio Al–Si* + *Sílica livre*

- a mulita ocorre frequentemente do resultado de reações térmicas de outros aluminossilicatos, cuja nucleação inicia-se em torno de 980 °C (TODOR, 1976; CARTY e SENAPATI, 1998). Entre 1000 e 1200 °C, as reações químicas para a formação da mulita, onde o excesso de sílica tende a formar cristobalita, podem ser aproximadamente ilustradas por (MAYORAL *et al.*, 2001):



Estrutura espinélio ou pseudomulita → *cristalização da mulita e formação da cristobalita*

- a presença de uma fase gama-alumina foi revelada entre 850 e 1050 °C (Figuras 6.18 e 6.19), coexistindo com a fase espinélio; podendo, ambas serem resultantes da metacaulinita, bem como da mica e da gibsita, que constituem a matéria-prima natural;
- a hematita manteve-se na estrutura até 1200 °C, desde que surgiu (entre 300 e 400 °C) como transformação da goethita, acrescentada provavelmente, de parte proveniente do ferro ligado aos argilominerais;

- o quartzo presente persistiu sem alteração para formar a cristobalita, dissolvendo-se em uma fase vítrea a 1050 °C, podendo uma fração ter permanecido na estrutura β -quartzo até 1200 °C, o que no resfriamento, como extensivamente alertado, em torno dos 573 °C, sofreria uma reversão para a fase α -quartzo;
- as micas, do ponto de vista químico, formam um grupo distinto de aluminossilicatos. São estáveis em função do aquecimento até a temperatura que ocorre a máxima desidroxilação (TODOR, 1976). Dependendo do mineral, as hidroxilas são expelidas em faixas distintas de temperatura. A illita, durante a desidroxilação perdeu água “estrutural” com máximo entre 400 e 600 °C (\approx 550 °C), mantendo as suas características essenciais de mica, mas assumindo uma forma modificada e anídrica – uma estrutura espinélio que responde por um aumento de 1 a 2 % da cela unitária (BRINDLEY, 1978), que intensificou a linha (004), ($2\theta = 17,65^\circ$), a partir de 850 °C – comparada com o grupo normal das illitas, com OH intactos (Figura 6.19). Ainda em 850 °C, as intensidades das micas apresentaram picos mais estreitos, o que também aponta para uma forma mais anídrica destes minerais, já que esta é a temperatura esperada para o máximo de desidroxilação da muscovita. As micas persistiram na massa até 950 °C (Figura 6.20), seguida de contribuição para a formação da fase espinélio e uma fase vítrea subsequente (BRINDLEY, 1978; CARTY e SENAPATI, 1998);
- em 1200 °C, as principais fases identificadas na formação do material cerâmico foram mulita, hematita e cristobalita (Figura 6.21).

A estrutura exata da fase espinélio proveniente dos argilominerais tem apresentado divergências e conflitos de interpretação, não sendo ainda claramente estabelecida (SONUPARLAK et al., 1987; CARTY e SENAPATI, 1998), mas bastante difundida. O fato é que nas amostras investigadas, foram observadas tanto a presença da gamma-alumina, quanto a de uma provável estrutura espinélio (Al-Si). Como a matéria-prima também contém gibsita, ela pode estar contribuindo para a formação da gamma-alumina e os argilominerais (caulinita e illita) e a mica devem

contribuir, principalmente, para a formação da fase espinélio e sílica livre, precursoras da mulita.

• **Cristalinidade em Função da Temperatura**

O estudo da cristalinidade – frações volumétricas, cristalina e amorfa das espécies mineralógicas, em função da temperatura de queima, foi feito a partir de medidas de DRX de amostras não orientadas. Os cálculos foram determinados com base na integral da intensidade total (curvas pretas do gráfico da Figura 6.22) e integral do correspondente amorfo (ajuste polinomial – curvas vermelhas do referido gráfico), onde a fração cristalina foi obtida pela razão entre a diferença das integrais²⁸ e a integral total. A fração amorfa foi calculada pela razão entre a integral do ajuste polinomial e a integral total, representando um gráfico simétrico da fração cristalina (Figura 6.23).

A Figura 6.22 ilustra dois típicos difratogramas e seus respectivos ajustes para o cálculo de frações cristalina e amorfa de dois estados distintos do processo cerâmico: a 1000 °C, mais amorfo e a 1200 °C, mais cristalino.

A Figura 6.23 exemplifica o comportamento da cristalinidade em função da temperatura, para uma massa cerâmica deste estudo (J11), apresentando as frações volumétricas cristalina e sua recíproca amorfa, onde as frações amorfas foram maiores do que 50 % em todas as temperaturas, e a maior cristalinidade (43 %) ocorreu em 110 °C.

A Figura 6.24 apresenta as frações volumétricas cristalinas, de 110 a 1200 °C, para as quatro camadas da jazida J1, confirmando as alterações da estrutura cristalina apresentadas nos difratogramas das Figuras 6.18 a 6.21 e discutidas anteriormente.

²⁸ A diferença entre a integral total e a integral do ajuste polinomial.

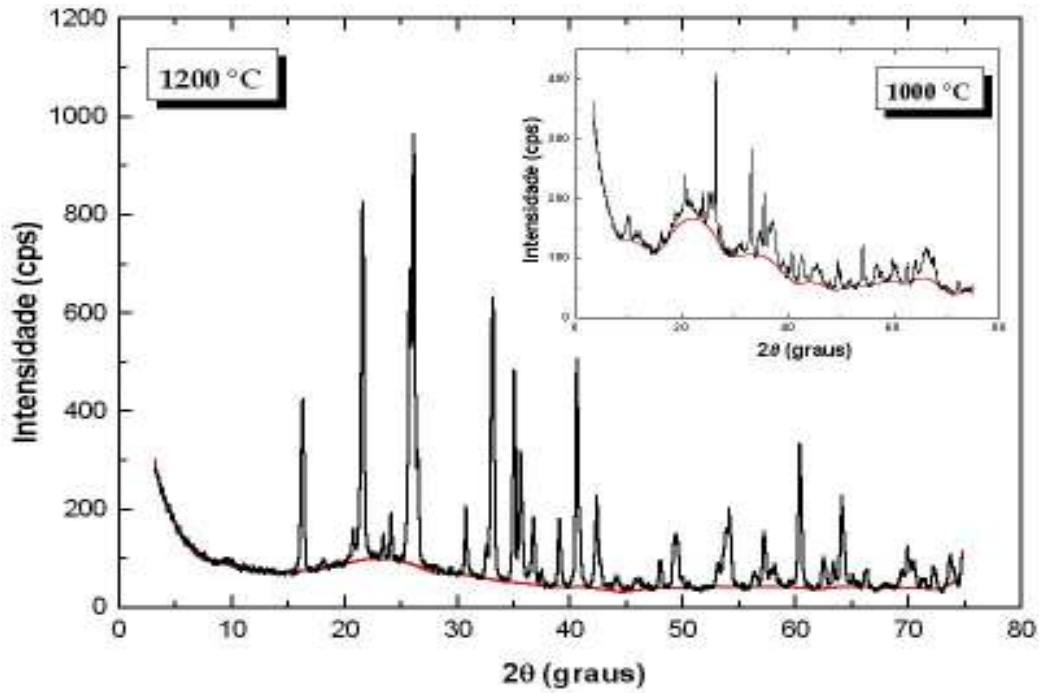


Figura 6.22 – Difrátogramas Típicos com Respetivos Ajustes Polinomiais de Fases Amorfas (Curvas Vermelhas) e Resoluções Cristalinas (Curvas Pretas) Para Estudos de Cristalinidade

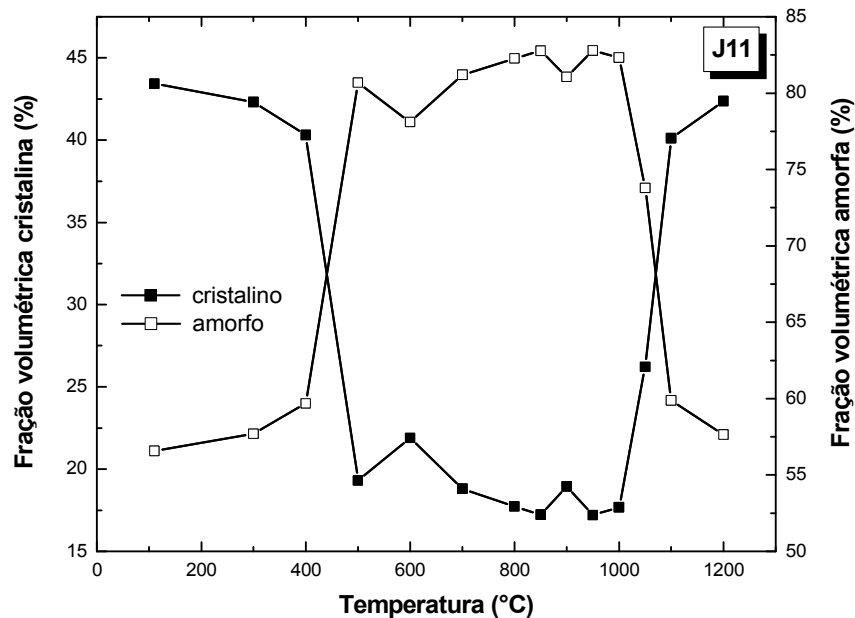


Figura 6.23 – Comportamento Típico das Frações Volumétricas Cristalina e Amorfa, de um Material Cerâmico Proveniente da Baixada Campista, em Função da Temperatura de Queima

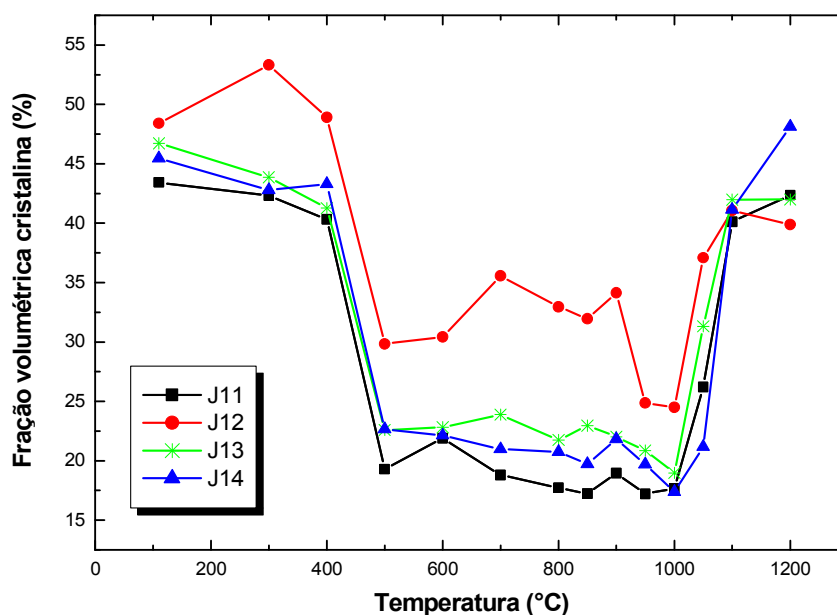


Figura 6.24 – Comportamento das Frações Volumétricas Cristalinas das Quatro Camadas da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima

O comportamento cristalino das quatro camadas da jazida J1, em função da temperatura de queima, na faixa entre 110 e 1200 °C, ilustrado na Figura 6.24, permite observar que:

- as amostras com características granulométricas semelhantes, J11, J13 e J14, que apresentaram valores das frações argila e silte bem próximos (Tabela 6.5), também tiveram o mesmo perfil de comportamento cristalino em função da temperatura;
- a amostra J12, por ser mais silte-arenosa, com forte presença de quartzo cristalino, comportou-se com maior fração volumétrica cristalina em relação às outras amostras até 1100 °C, reduzindo em 1200 °C, pela menor formação de mulita, principal responsável pela fração cristalina nesta temperatura;
- para as amostras J11, J13 e J14, entre 110 e 400 °C, a fração cristalina sofreu pouca alteração, porque a caulinita que é o mineral principal

responsável pela cristalinidade nesta faixa de temperatura, também é o componente majoritário da matéria-prima (Tabela 6.12);

- de 400 a 600 °C, houve redução da fração cristalina para todas as amostras, extremamente acentuada entre 400 e 500 °C, decorrente do intenso processo de desidroxilação da caulinita;
- entre 600 e 1000 °C, houve predominância da fase amorfa metacaulinita nas três amostras similares (J11, J13 e J14), deixando a fração cristalina pouco alterada;
- entre 1000 e 1100 °C, houve um acentuado aumento da cristalinidade para todas as amostras, decorrentes da formação das novas fases cristalinas mulita e cristobalita, resultantes dentre outros efeitos, da formação de fase vítrea e da sinterização, mantendo a presença da hematita;
- entre 1100 e 1200 °C, com a consolidação das novas fases cristalinas (mulita e cristobalita) além da hematita, a cristalinidade sofreu um acréscimo discreto, sendo maior somente para a amostra mais argilosa, J14, alcançando 48 %. Alexandre *et al.* (1999) obtiveram para uma fração argila desta região, queimada a 1200 °C, uma fração volumétrica cristalina de 47,76 %, corroborando os resultados obtidos nesta pesquisa.

É provável que em temperaturas superiores a 1200 °C, com a total cristalização da mulita e da cristobalita, com o fim do processo de sinterização e redução maior de poros, a fração cristalina possa apresentar valores superiores aos obtidos até 1200 °C.

6.6 – COMPORTAMENTO CERÂMICO

As propriedades cerâmicas foram estudadas em escala de laboratório utilizando procedimentos similares aos industriais, descritos no Capítulo 5. O comportamento foi avaliado pelas medidas das seguintes características de todas as

amostras²⁹ tratadas termicamente (110 a 1200 °C): absorção de água (%), resistência à flexão (MPa), porosidade aparente (%), retração linear de queima com referência a 110 °C (%), densidade aparente (g/cm³), percentagem de perda de massa de queima com referência a 110 °C e contração volumétrica de queima com referência a 110 °C (%), ilustradas, respectivamente, pelas Figuras 6.25 a 6.31, onde são comparadas entre as quatro camadas da jazida J1, cujos valores obtidos são mostrados na Tabela 6.13 para uma típica camada (J11).

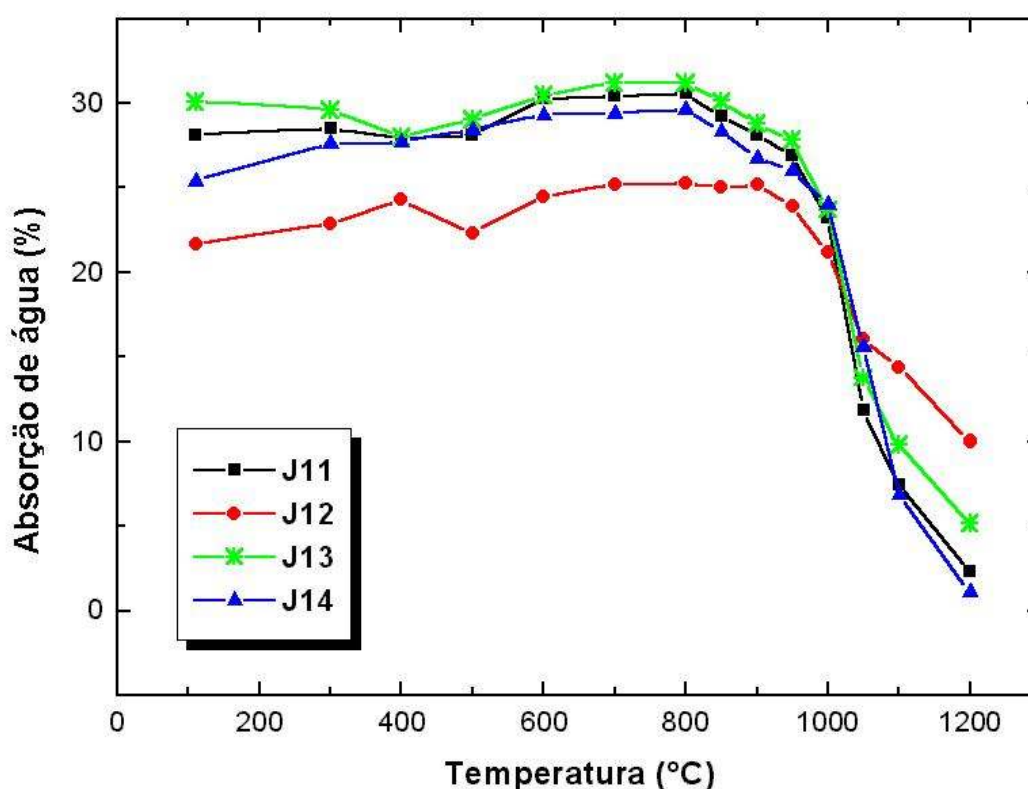


Figura 6.25 – Absorção de Água por Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima

²⁹ Deve ser lembrado que para cada temperatura, um lote de 8 amostras foi queimado em ciclo de queima programado (descrição no Capítulo 5) e ainda que todos os ensaios foram realizados, após a queima, em temperatura ambiente.

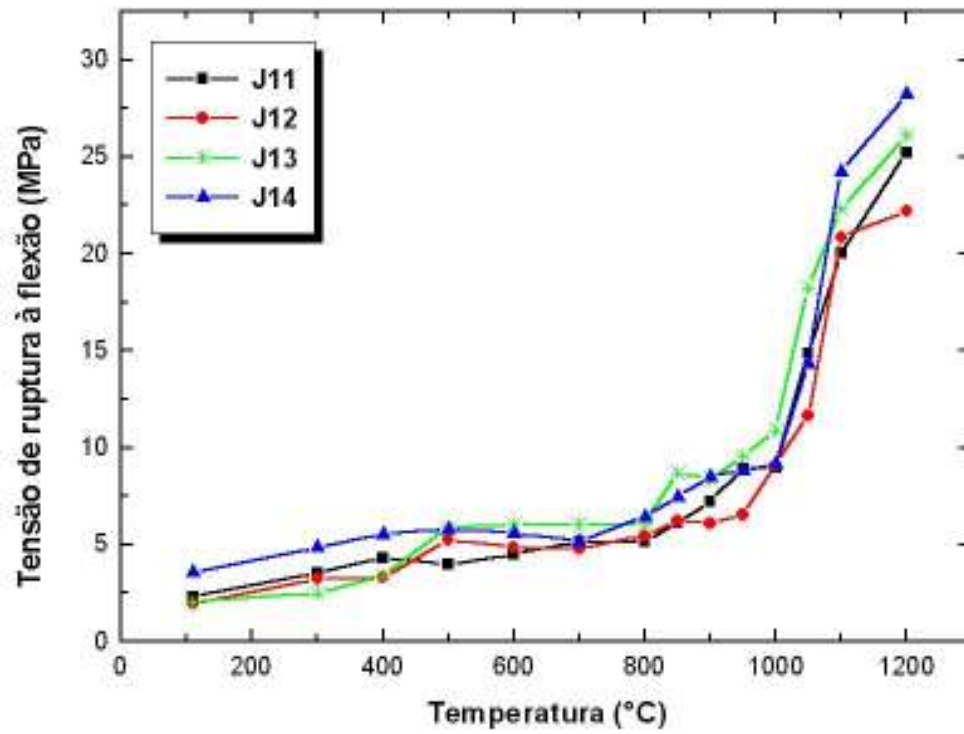


Figura 6.26 – Tensão de Ruptura à Flexão de Amostras da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima

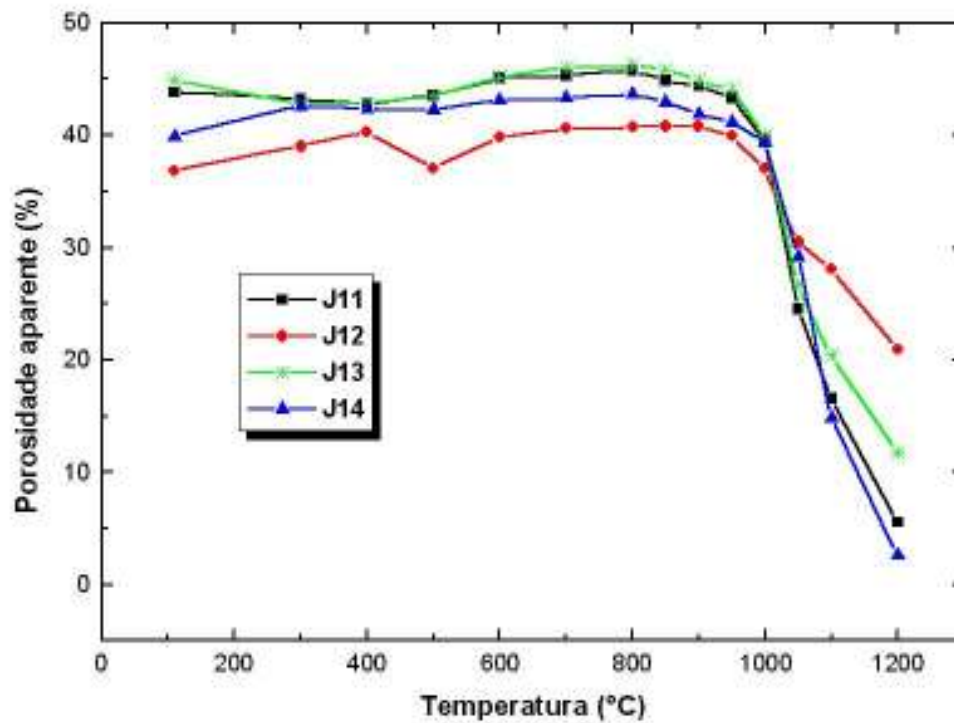


Figura 6.27 – Porosidade Aparente de Amostras da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima

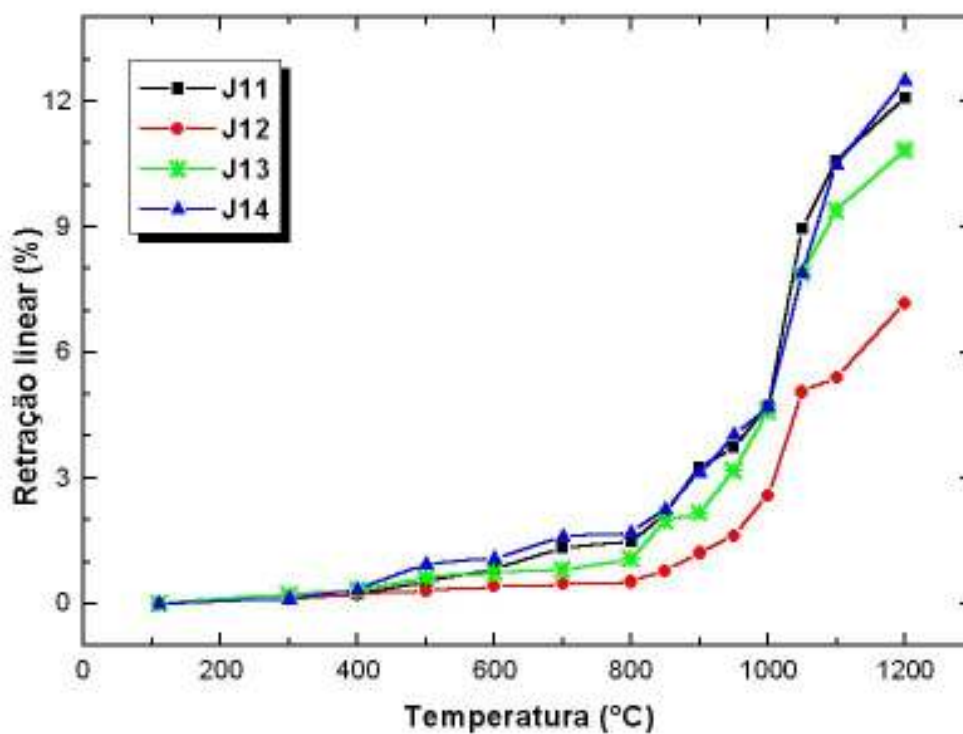


Figura 6.28 – Retração Linear por Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima

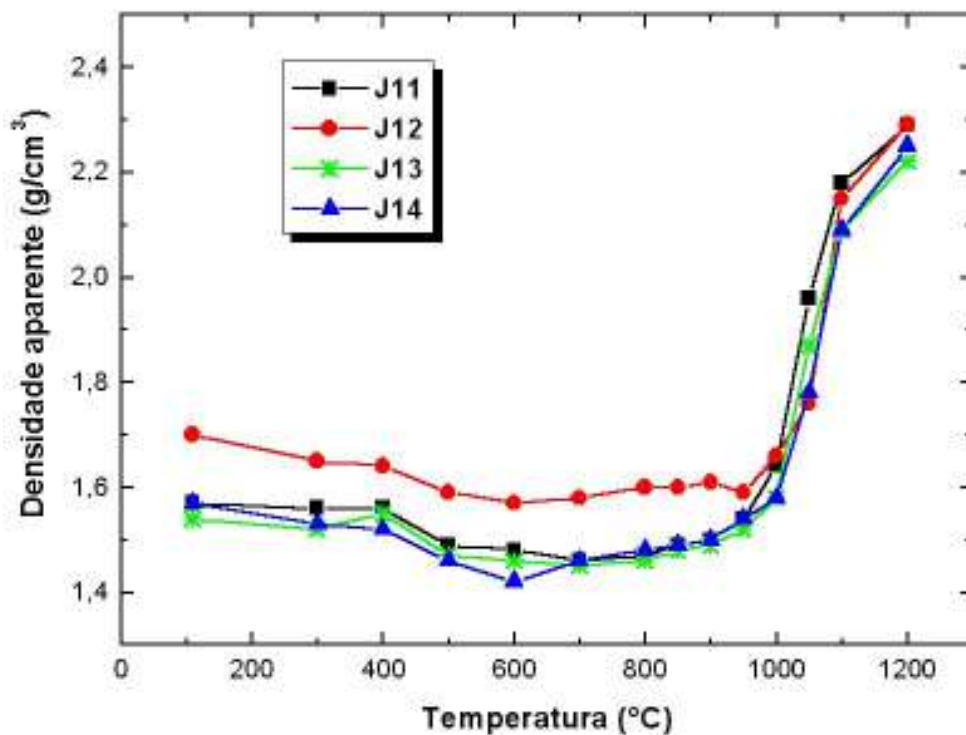


Figura 6.29 – Densidade Aparente por Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima

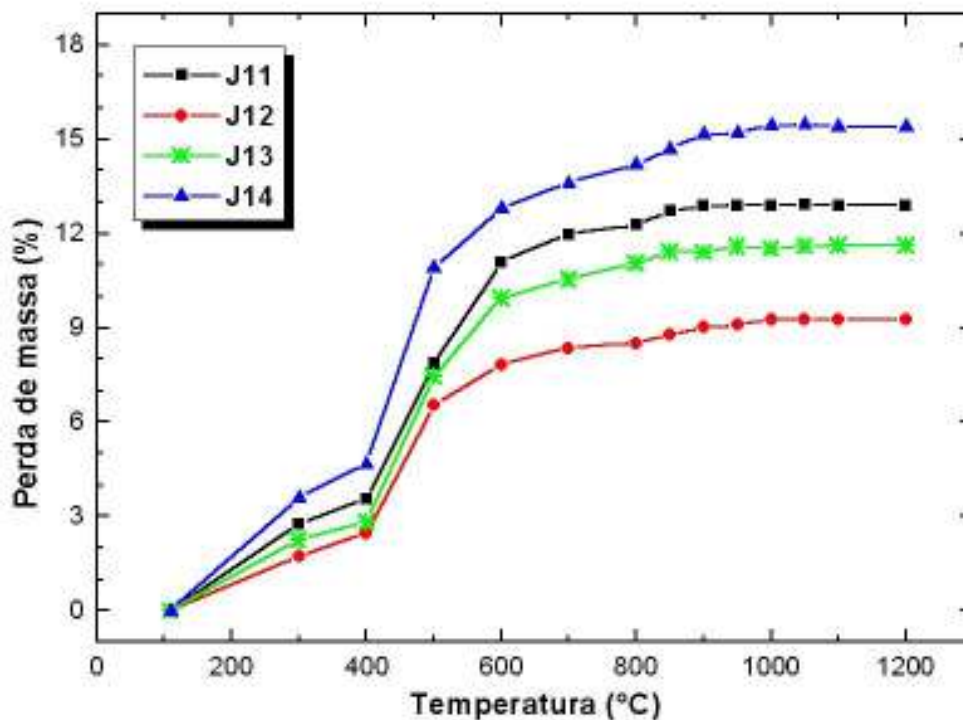


Figura 6.30 – Perda de Massa por Camada da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima

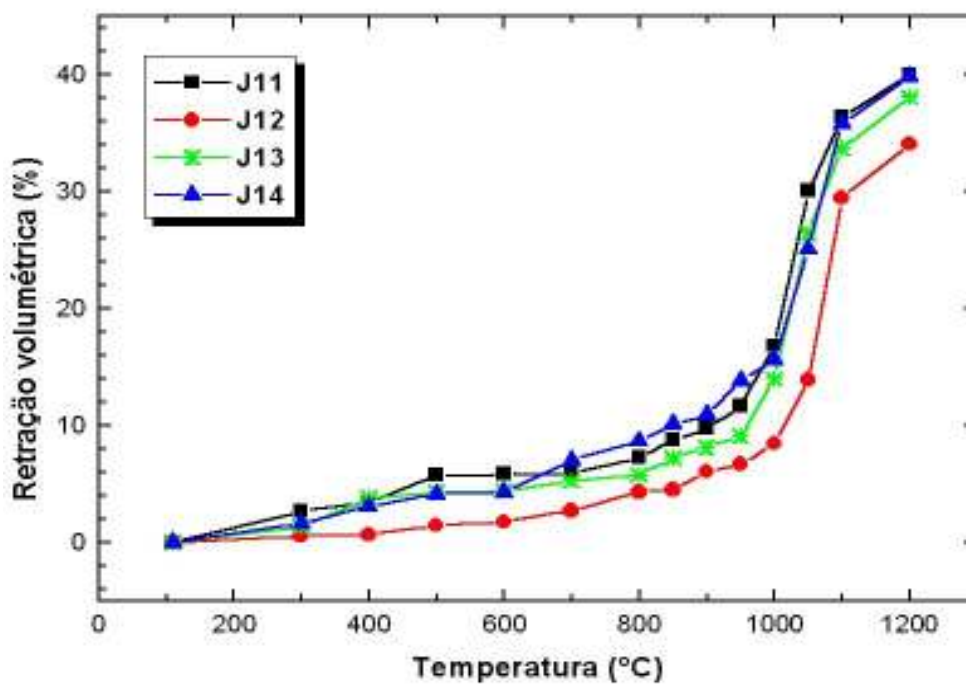


Figura 6.31 – Contração de Volume por Camada da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima

Tabela 6.13 – Comportamento Cerâmico da Camada J11 até 1200 °C³⁰

°C	AA (%)	TRF (MPa)	PA (%)	RL (%)	DA (g/cm ³)	PM (%)	RV (%)
110	28,1 ± 0,25	2,27 ± 0,11	43,8 ± 0,12	0 ± 0	1,57 ± 0,02	0 ± 0	0 ± 0
300	28,5 ± 0,17	3,55 ± 0,09	43,16 ± 0,09	0,11 ± 0,02	1,56 ± 0,01	2,76 ± 0,13	2,66 ± 0,01
400	27,86 ± 0,15	4,32 ± 0,13	42,77 ± 0,15	0,21 ± 0,01	1,56 ± 0,02	3,55 ± 0,18	3,45 ± 0,01
500	28,1 ± 0,17	3,97 ± 0,12	43,53 ± 0,18	0,52 ± 0,01	1,49 ± 0,01	7,86 ± 0,29	5,74 ± 0,02
600	30,26 ± 0,03	4,49 ± 0,059	45,06 ± 0,20	0,83 ± 0,01	1,48 ± 0,01	11,09 ± 0,25	5,90 ± 0,01
700	30,42 ± 0,25	5,14 ± 0,75	45,31 ± 0,29	1,32 ± 0,01	1,46 ± 0,01	11,97 ± 0,21	5,88 ± 0,02
800	30,57 ± 0,15	5,18 ± 0,38	45,73 ± 0,11	1,48 ± 0,01	1,47 ± 0,01	12,27 ± 0,04	7,27 ± 0,18
850	29,22 ± 0,19	6,11 ± 0,63	44,91 ± 0,10	2,15 ± 0,22	1,51 ± 0,02	12,71 ± 0,04	8,79 ± 1,45
900	28,1 ± 0,29	7,21 ± 0,71	44,4 ± 0,30	3,26 ± 0,20	1,50 ± 0,01	12,88 ± 0,07	9,76 ± 0,33
950	26,89 ± 0,04	8,92 ± 0,09	43,3 ± 0,05	3,72 ± 0,06	1,54 ± 0,02	12,89 ± 0,11	11,66 ± 2,59
1000	23,22 ± 0,97	8,99 ± 0,82	39,59 ± 1,19	4,73 ± 0,18	1,64 ± 0,01	12,9 ± 0,20	16,81 ± 0,16
1050	11,87 ± 0,99	14,90 ± 0,59	24,53 ± 1,59	8,95 ± 0,42	1,96 ± 0,05	12,91 ± 0,05	30,04 ± 1,49
1100	7,46 ± 0,43	20,01 ± 0,43	16,56 ± 0,86	10,58 ± 0,30	2,18 ± 0,03	12,9 ± 0,04	36,36 ± 0,10
1200	2,32 ± 0,40	25,23 ± 3,20	5,58 ± 0,95	12,08 ± 0,01	2,29 ± 0,04	12,9 ± 0,08	39,98 ± 1,12

Pela análise das propriedades apresentadas nas Figuras 6.25 a 6.31, em conjunto com a Tabela 6.13, a avaliação do comportamento cerâmico do material proveniente das distintas camadas da jazida J1, submetidas às diversas temperaturas de queima selecionadas nesta pesquisa, permitiu observar que:

- as camadas J11, J13 e J14, em geral, apresentaram comportamentos similares, devido às semelhanças entre as características granulométricas da matéria-prima, principalmente entre J11 e J14;
- J12, por ser um material menos argiloso (mais silte-arenoso) apresentou comportamento esperado quanto à variação menor entre valores mínimos e máximos de absorção de água, porosidade aparente, retração linear e perda de massa com referência a 110 °C. Destaca-se ainda o seu comportamento à temperatura de 500 °C, comparado com as demais

³⁰ Siglas adotadas: **AA** – absorção de água, **TRF** – tensão de ruptura à flexão, **PA** – porosidade aparente, **RL** – retração linear, **DA** – densidade aparente, **PM** – perda de massa e **RV** – retração volumétrica.

camadas da jazida explorada. Neste caso, sem água adsorvida, além da desidroxilação da gibsita e da goethita (reduzindo impurezas cimentantes), o quartzo e a fase micácea foram intensificados, reduzindo a absorção de água e a porosidade aparente e resultando em maior resistência à flexão. A Figura 6.32 mostra as fases cristalinas presentes na amostra J12 queimada a 500 °C, para fortalecer tal discussão;

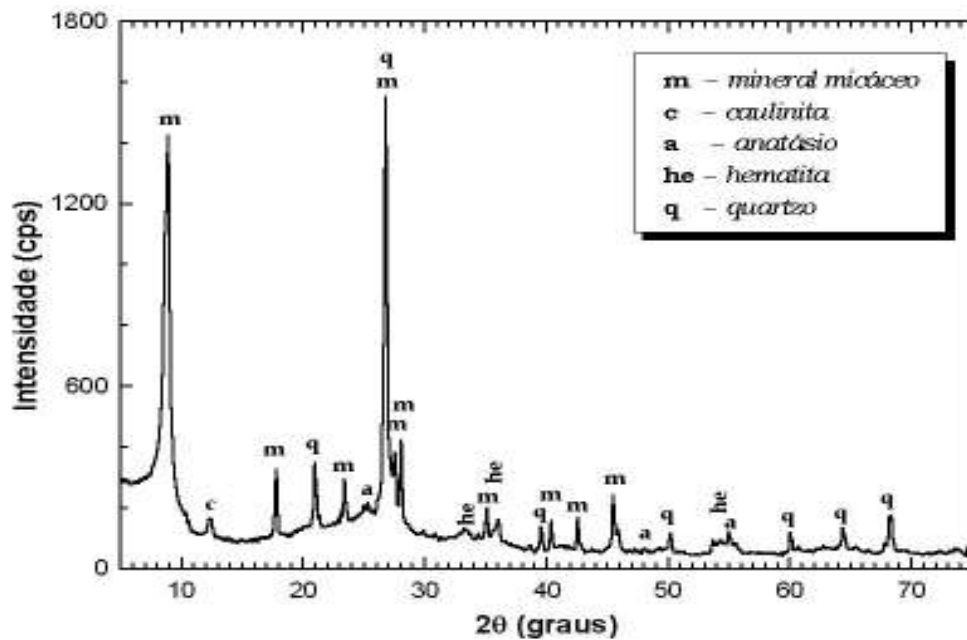


Figura 6.32 – Fases Cristalinas Presentes na Amostra J12, Queimada a 500 °C

- considerando faixas características de comportamento do material cerâmico obtido, em função da temperatura de queima, associadas às transformações estruturais apresentadas anteriormente, para as camadas similares (J11, J13 e J14), destacam-se:
 - **até 400 °C** – com a forte presença da caulinita, ilustrada nos difratogramas das Figuras 6.16 e 6.18, resultaram em suaves reduções da AA (Figura 6.25) e da PA (Figura 6.27), e aumentos discretos da TRF (Figura 6.26), da DA (Figura 6.29), da RL (Figura 6.28), da PM (Figura 6.30) e da RV (Figura 6.31);

- **entre 400 e 600 °C** – com o intenso processo de desidroxilação da caulinita e conseqüente desestruturação cristalina, ocorreram perda substancial de massa (principalmente entre 400 e 500 °C), aumentos discretos da AA, da PA, da RL e da RV; já a TRF apresentou um discreto comportamento oscilatório;
- **entre 600 e 800 °C** – apesar da desordem cristalina – metacaulinita, presente nesta faixa de temperaturas (Figura 6.18), do ponto de vista cerâmico, foram observados aumentos extremamente discretos da AA e da PA, levemente moderados da DA, e RV, e moderado da PM, além de comportamento oscilatório e discreto da TRF com suave aumento em 800 °C, provavelmente em decorrência de uma possível espécie de sinterização da argila, pela fusão de pequenas impurezas solúveis, discutida no tópico de DRX, que culmina com a produção de uma mistura de partículas cristalinas em uma matriz vítrea resultando em pequena retração da peça e aumento da resistência mecânica. Vale destacar que a perda de massa foi mais intensa até aproximadamente 800 °C, devido às liberações de vapores provenientes dos diversos processos de desidroxilação dos hidróxidos e dos aluminossilicatos hidratados presentes na massa cerâmica;
- **entre 800 e 950 °C** – houve o colapso da estrutura micácea e início da nucleação de uma fase intermediária entre a metacaulinita e a mulita, uma estrutura espinélio (Al – Si), que provocou um decréscimo moderado da AA e da PA, comportamento oscilatório da TRF com aumento discreto em 850 °C, devido à forma anídrica da ilita e a também conseqüente formação de espinélio; bem como, aumentos moderados da RL, da RV e da DA e discretos da perda de massa, como já era esperado;
- **entre 950 e 1000 °C** – as transformações cristalinas evidenciaram a formação de espinélio (de origem da metacaulinita, ilita e micas) e nucleação da mulita com a máxima fração amorfa da massa cerâmica tendo ocorrido aproximadamente a 1000 °C, revelando uma fase transitória para uma fase vítrea. Nesta faixa, ocorreram alterações tais como, reduções discretas da AA e da PA, aumentos moderados da RL,

e da RV, razoável da DA e discretíssimo da PM, além de alterações discretas e oscilatórias da TRF;

- **entre 1000 e 1100 °C** – como já enfatizado anteriormente, houve um aumento acentuado da cristalinidade com a formação de mulita e de cristobalita, resultantes dentre outros efeitos, da formação de fase vítrea e de sinterização subsequente. Houve uma abrupta densificação dos corpos cerâmicos, seguida de intensas reduções da AA, e da PA e conseqüentes aumentos substanciais da resistência mecânica, da retração linear e da contração volumétrica da peça, sem praticamente alterar a perda de massa;
- **entre 1100 e 1200 °C** – já identificadas novas fases cristalinas formadas (mulita e cristobalita), além da hematita, o comportamento cerâmico apresentou alterações moderadas mantendo as tendências da faixa anterior.

A Figura 6.33 apresenta, em função da temperatura, o comportamento de uma camada tipicamente argilosa (J14) quanto à perda de massa e à densidade aparente.

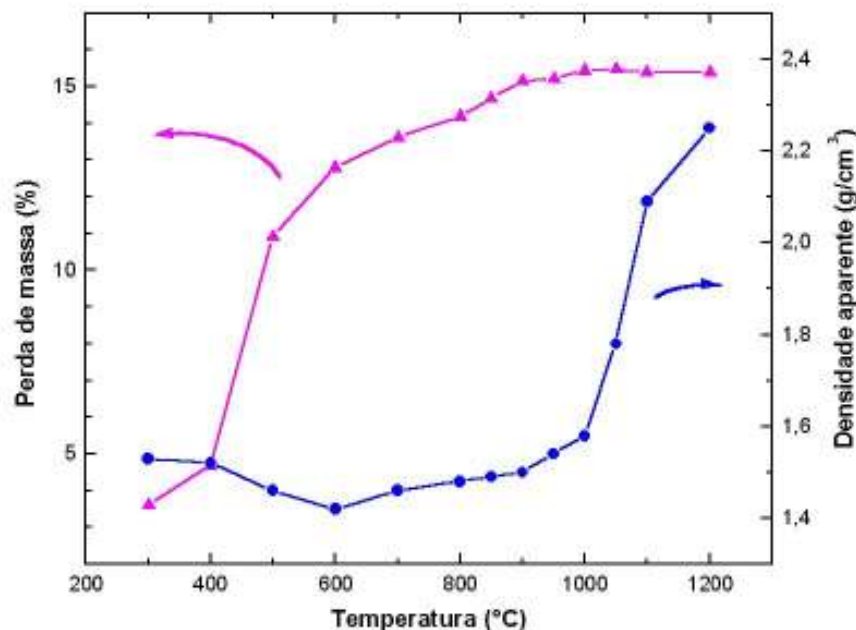


Figura 6.33 – Comportamento da Perda de Massa Versus Densidade Aparente de Materiais de uma Típica Camada Argilosa da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima

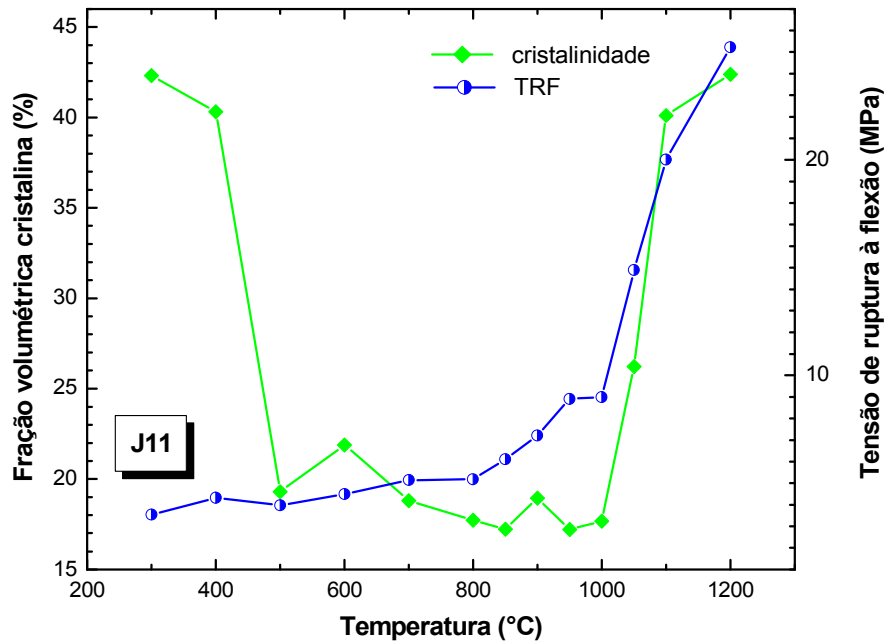


Figura 6.34 – Evolução da Fração Cristalina Comparada à Resistência Mecânica de uma Típica Camada da Jazida J1, em Função da Temperatura de Queima

Uma comparação do comportamento entre a tensão de ruptura à flexão e a fração cristalina da camada J11 em função da temperatura é mostrada na Figura 6.34, fortalecendo as discussões apresentadas para as distintas faixas de temperatura, enquanto a Figura 6.35 ilustra uma curva de gresificação. Em termos práticos, a curva de gresificação direciona para a escolha do patamar de queima, através da seleção de dois pares coordenados (temperatura do patamar, AA) e (temperatura do patamar, RL), atendendo exigências das normas relacionadas ao material cerâmico produzido. Salienta-se que cada formulação de massa cerâmica, que determina as quantidades dos constituintes em função da aplicação desejada, fornecerá características próprias de gresificação.

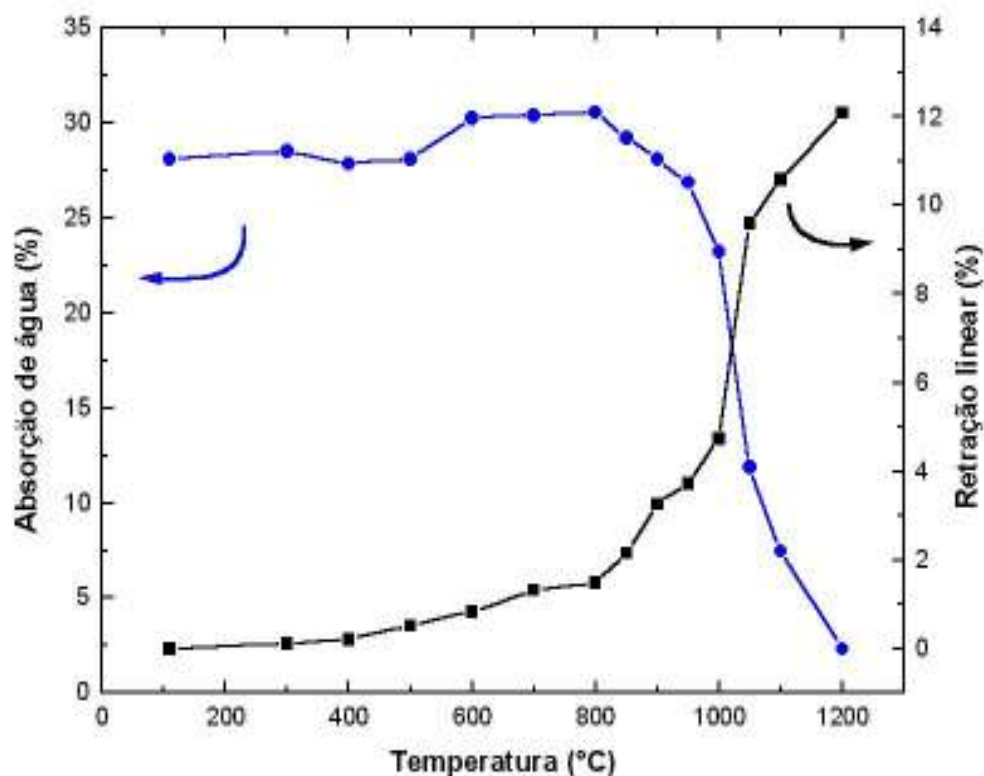


Figura 6.35 – Curva de Gresificação³¹ de uma Camada Típica da Jazida J1

A Tabela 6.14 resume os valores atingidos pelas propriedades investigadas a 1200 °C, na avaliação do comportamento cerâmico da jazida J1 e ilustradas nas figuras anteriores.

Tabela 6.14 – Comportamento Cerâmico da Jazida J1 a 1200 °C

1200 °C	AA (%)	TRF (MPa)	PA (%)	RL (%)	DA (g/cm ³)	PM (%)	RV (%)
J11	2,32	25,23	5,58	12,08	2,29	12,90	39,98
J12	10,04	22,20	20,94	7,18	2,29	9,28	34,09
J13	5,21	26,10	11,80	10,84	2,22	11,63	38,07
J14	1,12	27,94	2,64	12,49	2,25	15,38	39,80

³¹ É a representação gráfica que correlaciona as variações da absorção de água (AA) e da retração linear (RL) do material cerâmico em função da temperatura de queima. Permite estabelecer uma faixa aceitável de AA e a variação admissível do tamanho do produto final, associando-os à respectiva temperatura de queima (MELCHIADES *et al.*, 1996). No Apêndice B, encontra-se um gráfico semelhante substituindo a retração linear pela volumétrica.

Do comportamento decorrente da queima a 1200 °C, pode-se considerar:

- baixa porosidade aparente (tendo alcançado 2,64 %, para J14) e conseqüente redução da absorção de água (1,12 %). A fase líquida preencheu poros, o que reduziu acentuadamente a porosidade;
- alta resistência mecânica (27,94 %, para J14) em função da baixa porosidade e densificação do produto;
- alta retração linear de queima (12,49 %, para J14), resultante da densificação da peça. Fundamentalmente, a retração linear depende da densidade aparente, da composição de massa e das condições de queima. Nestas amostras, a composição argilosa foi a principal responsável por tal comportamento;
- a perda de massa variou entre (9,28 e 15,38 %), em função, principalmente da quantidade de argilomineral presente na camada.

Em linhas gerais, pode-se afirmar que as características cerâmicas foram consistentes com a composição mineralógica, embora não apresentem a sensibilidade encontrada na aplicação da fração cristalina, onde as transformações estruturais são refletidas pela análise de DRX ou encontrada nas medidas térmicas apresentadas no próximo item.

6.7 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

As medidas das propriedades térmicas foram realizadas no Laboratório de Fototérmica / Fotoacústica do LCFis. As condições experimentais são descritas no Item 5.2.6, além de incluir temperatura ambiente e condições normais de pressão para todas as medidas fototérmicas³². Os aspectos teóricos são abordados na seção 2.3.

³² Para avaliar o comportamento da amostra em função da temperatura, ela primeiro foi tratada termicamente em conjunto com as amostras prismáticas, em cada temperatura determinada. As medidas fototérmicas destas amostras também foram realizadas em temperatura ambiente de laboratório.

O comportamento térmico foi monitorado pelos seguintes parâmetros, obtidos das amostras tratadas termicamente (110 a 1200 °C): *difusividade térmica* (α), *condutividade térmica* (k) e *capacidade térmica volumétrica* (ρC).

A discussão dos resultados em função da temperatura é efetuada no final desta seção, correlacionando as propriedades térmicas estudadas.

• Difusividade Térmica (α)

As difusividades térmicas de todas as amostras tratadas na faixa das temperaturas discriminadas, foram obtidas utilizando a técnica fotoacústica, método da célula aberta, com incidência traseira de radiação e varredura entre 100 e 250 Hz. Inicialmente foram realizados testes com amostras de todas as camadas da jazida, em algumas temperaturas específicas e diversas faixas de frequência, até 300 Hz, obedecendo a sensibilidade do microfone, onde todas as amostras comportaram-se como opticamente opacas e termicamente grossas; neste caso, atendendo à condição ($\ell_a > \mu_a$), sendo ℓ_a e μ_a ³³, respectivamente, a espessura e o comprimento de difusão térmica da amostra. Nas análises da dependência do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação, todas apresentaram comportamento aproximado de f^{-1} , caracterizando contribuição dominante de expansão térmica.

Como apresentado no Capítulo 2, para a configuração de iluminação traseira, quando a amostra é termicamente grossa e o comportamento do sinal fotoacústico com a frequência de modulação é do tipo ($S_{PA} \propto f^{-1}$), a difusividade térmica é determinada através do ajuste da fase, onde a fase do sinal é dada pela Equação 2.28, rerepresentada na Equação 6.2, onde o mecanismo dominante para as amostras aqui investigadas foi a expansão térmica (ABRITA *et al.*, 1989).

³³ $\mu_a = (\alpha/\pi f)^{1/2}$, onde f é a frequência de modulação.

$$\phi = \phi_0 + \arctan\left(\frac{1}{b\sqrt{f} - 1}\right) \quad (6.2)$$

sendo:

ϕ – a fase do sinal fotoacústico;

b – um parâmetro de ajuste teórico aos dados experimentais da fase do sinal fotoacústico³⁴, que permite determinar o valor de α , de cada amostra investigada por detecção OPC, aplicando-o à Equação 2.26, reescrita pela Equação 6.3.

$$b = \ell_a \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_a}} \quad (6.3)$$

A Figura 6.36 ilustra curvas logarítmicas da dependência de frequência, onde a amplitude do sinal fotoacústico (mV) é plotada em função da frequência de modulação para algumas amostras investigadas. As curvas sólidas representam os ajustes para os valores experimentais observados. Todas as amostras comportaram-se como termicamente grossas, apresentando ajustes similares, com dependência de frequência f^{-1} , configurando processos de expansão térmica para a faixa de frequência adotada.

A espessura de cada amostra foi medida antes de cada experimento fotoacústico e, após obter o parâmetro b , pelo ajuste dos dados experimentais da fase (Equação 6.2), exemplificada pela Figura 6.37, a difusividade térmica da amostra, α_a , foi determinada pela Equação 6.3.

³⁴ O sinal fotoacústico, medido na faixa de frequência selecionada, foi registrado em arquivo computacional pela amplitude (mV) e pela fase (graus) em função da frequência modulada.

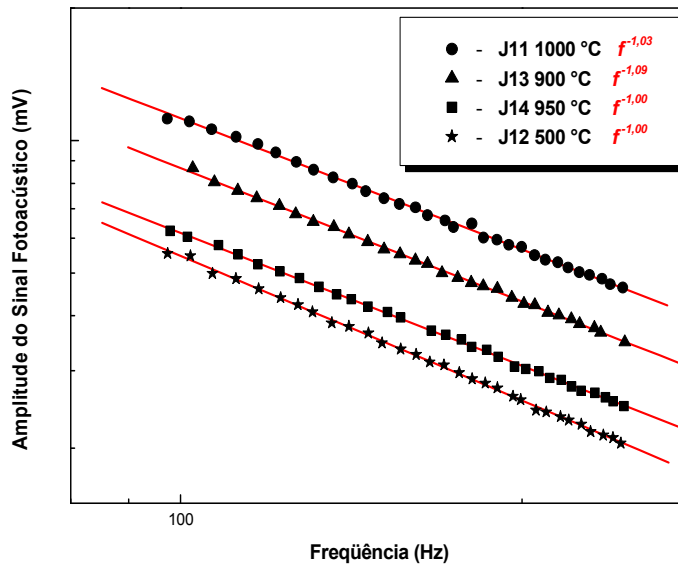


Figura 6.36 – Dependência do Sinal Fotoacústico em Função da Frequência de Modulação, de Amostras da Jazida J1, com Diferentes Tratamentos Térmicos

A Figura 6.37 ilustra um ajuste típico (linha contínua) de dados obtidos para a fase do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência para a amostra J12, tratada termicamente por três horas na temperatura de 1050 °C.

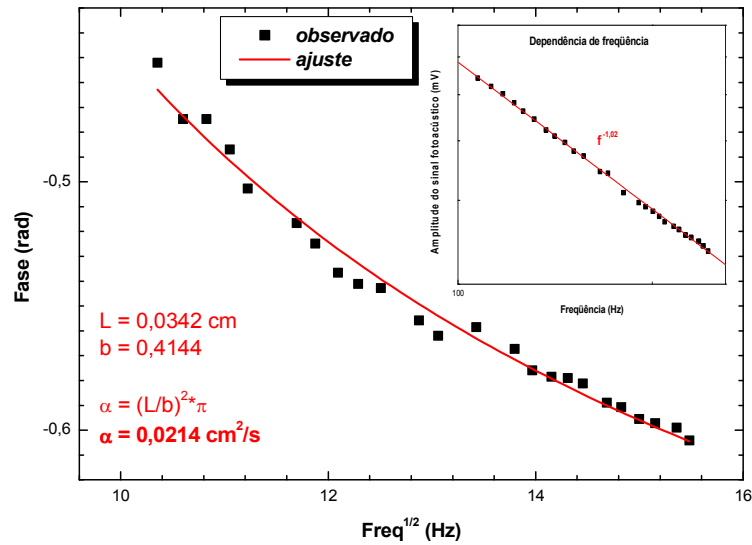


Figura 6.37 – Fase do Sinal Fotoacústico em Função da Raiz Quadrada da Frequência de Modulação, Para a Amostra J12 Tratada a 1050 °C e Dependência do Sinal com a Frequência

A Figura 6.38 e a Tabela 6.15 apresentam as difusividades térmicas de todas as camadas da jazida J1, em função da temperatura entre 110 e 1200 °C.

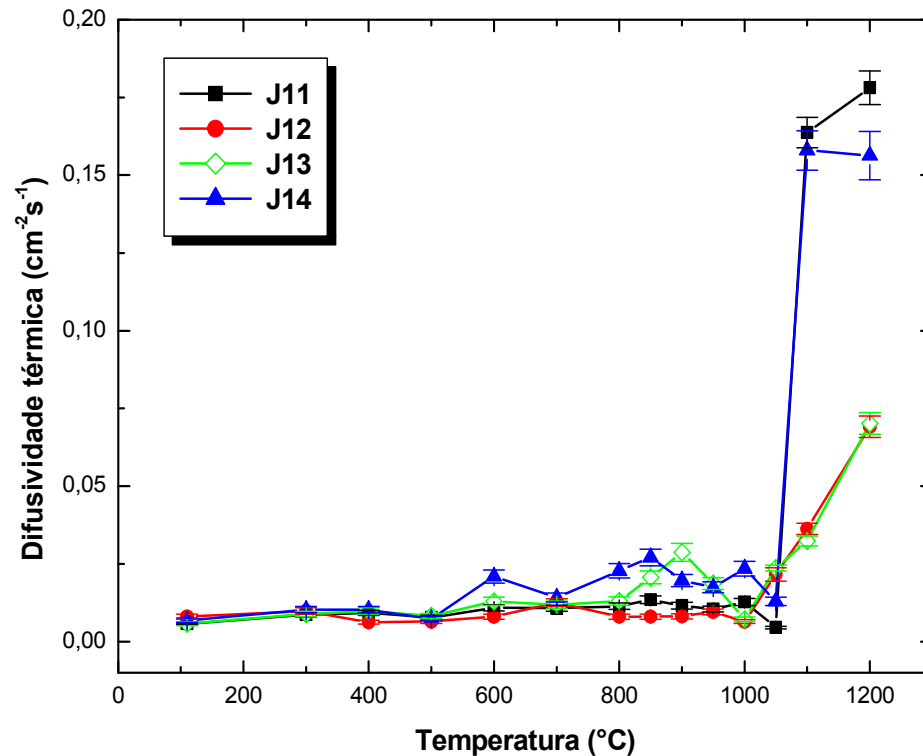


Figura 6.38 – Difusividades Térmicas de Amostras da Jazida J1, Tratadas Termicamente Entre 110 e 1200 °C

A Figura 6.39 mostra uma comparação entre as difusividades térmicas de duas camadas: a mais argilosa (J14) e a mais arenosa (J12). Já a Figura 6.40 ilustra uma comparação característica entre o comportamento cristalino e a difusividade térmica de uma camada silte-argilosa, decorrentes da queima em processo cerâmico.

As discussões dos resultados, como destacado no início deste tópico, são feitas após a apresentação de todas as propriedades investigadas.

Tabela 6.15 – Difusividades Térmicas³⁵ da Jazida J1 em Função da Temperatura até 1200 °C

°C	α (cm ² s ⁻¹)			
	J11	J12	J13	J14
110	0,0058 ± 0,0002	0,0081 ± 0,0008	0,0058 ± 0,0005	0,0069 ± 0,0007
300	0,0087 ± 0,0008	0,0099 ± 0,0009	0,0089 ± 0,0008	0,0103 ± 0,0009
400	0,0093 ± 0,0008	0,0063 ± 0,0006	0,0099 ± 0,0009	0,0103 ± 0,0009
500	0,0078 ± 0,0007	0,0065 ± 0,0006	0,0083 ± 0,0006	0,0074 ± 0,0006
600	0,0109 ± 0,0009	0,0081 ± 0,0008	0,0130 ± 0,0011	0,0210 ± 0,0005
700	0,0108 ± 0,0009	0,0126 ± 0,0013	0,0119 ± 0,0009	0,0142 ± 0,0014
800	0,0114 ± 0,0010	0,0081 ± 0,0008	0,0131 ± 0,0012	0,0228 ± 0,0020
850	0,0135 ± 0,0012	0,0081 ± 0,0008	0,0207 ± 0,0019	0,0271 ± 0,0023
900	0,0116 ± 0,0010	0,0082 ± 0,0008	0,0288 ± 0,0026	0,0197 ± 0,0011
950	0,0105 ± 0,0009	0,0096 ± 0,0008	0,0187 ± 0,0016	0,0175 ± 0,0008
1000	0,0128 ± 0,0011	0,0065 ± 0,0006	0,0072 ± 0,0007	0,0235 ± 0,0013
1050	0,0046 ± 0,0004	0,0214 ± 0,0019	0,0237 ± 0,0009	0,0130 ± 0,0011
1100	0,1637 ± 0,0049	0,0363 ± 0,0018	0,0324 ± 0,0016	0,1580 ± 0,0012
1200	0,1781 ± 0,0054	0,0691 ± 0,0034	0,0702 ± 0,0033	0,1563 ± 0,0073

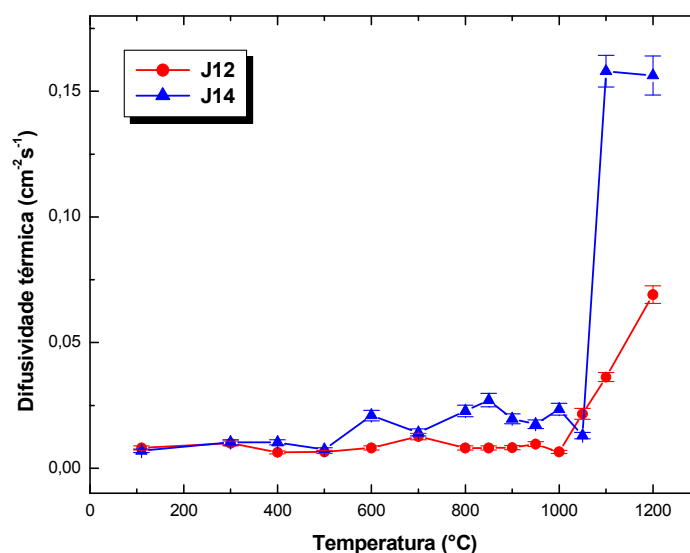


Figura 6.39 – Difusividades Térmicas de Amostras das Camadas J12 e J14 em Função da Temperatura

³⁵ Segundo Almond e Patel (1996), a difusividade térmica para o **quartzo (SiO₂)** é **0,0087 cm²s⁻¹** e para o **óxido de alumínio (Al₂O₃)** é **0,1515 cm²s⁻¹**. Os resultados aqui tabelados, estão com valores compatíveis.

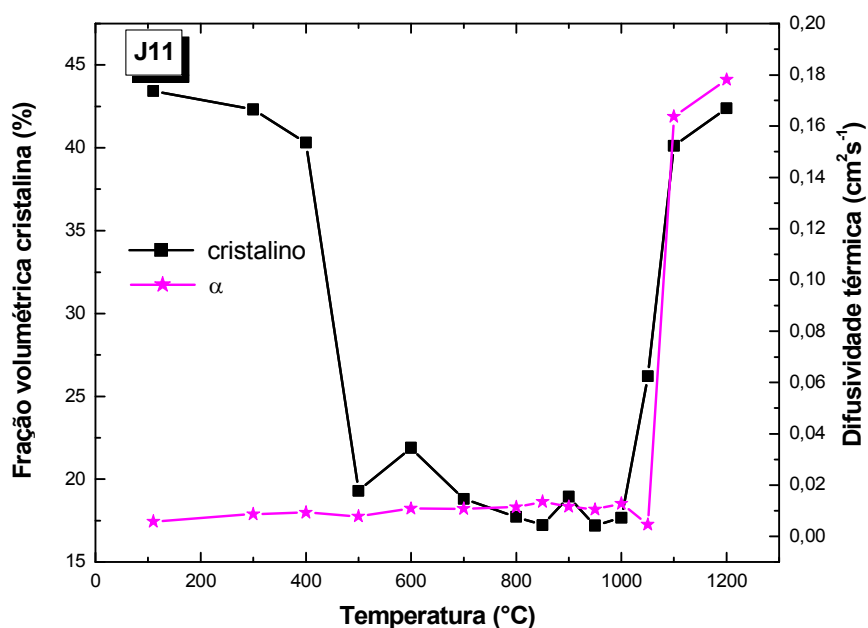


Figura 6.40 – Evolução com a Temperatura da Fração Cristalina Versus a Difusividade Térmica de uma Típica Camada Silte-Argilosa da Jazida J1

- **Capacidade Térmica Volumétrica**

A seguir, são mostrados os resultados obtidos da capacidade térmica volumétrica para amostras de uma camada da jazida J1. Tais medidas foram realizadas utilizando o método de subida (e descida) da temperatura da amostra, decorrente de iluminação contínua, descrito no Item 2.3.2. A Figura 6.41 ilustra típicas curvas de variação da temperatura em função do tempo, obtidas para uma amostra da camada J13, onde a curva crescente representa o aumento de temperatura da amostra devido à iluminação e a decrescente é relativa ao comportamento da amostra, depois de cessada a iluminação.

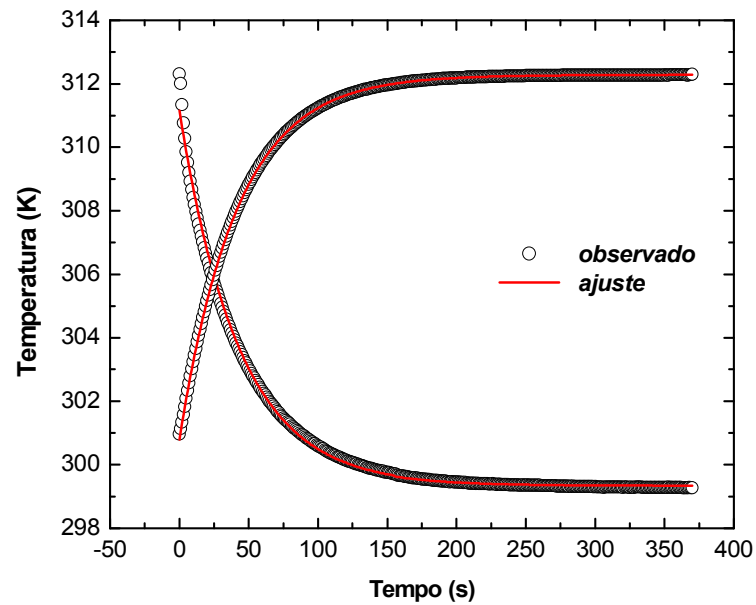


Figura 6.41 – Comportamento da Variação de Temperatura em Função do Tempo de uma Amostra Característica da Jazida J1, Para Cálculo de ρC

Ajustando-se os valores da temperatura em função do tempo de iluminação (curva de subida) pela Equação 2.28 ou (curva de descida) pela Equação 2.29, o valor de ρC foi extraído da expressão da constante de tempo e registrado na Tabela 6.16, para amostras da camada J13, calcinadas em cada temperatura pesquisada.

• Condutividade Térmica

Conhecendo-se os valores de ρC e da difusividade térmica, α , de cada amostra, a condutividade térmica, κ , foi determinada a partir da Equação 2.21 ($\kappa = \alpha \cdot \rho C$).

A evolução da condutividade térmica em função da temperatura, de amostras da camada J13, é ilustrada na Figura 6.42.

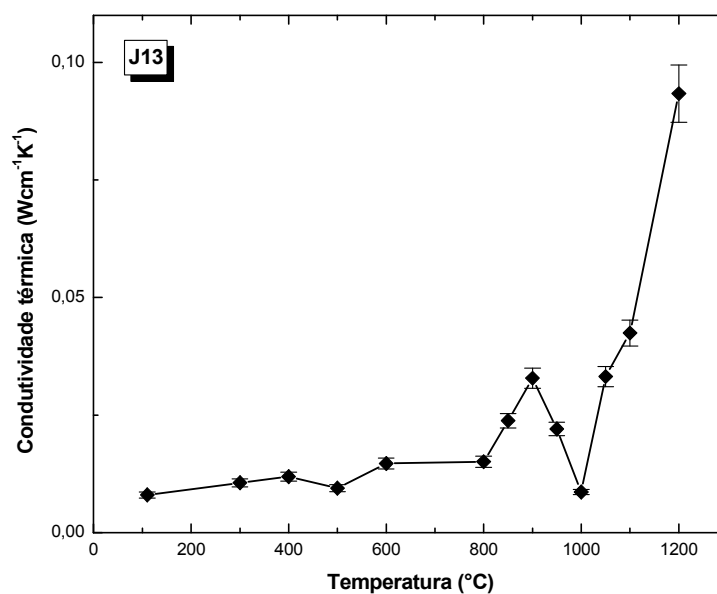


Figura 6.42 – Condutividades Térmicas de Amostras de uma Camada da Jazida J1 em Função da Temperatura

Tabela 6.16 – Propriedades Térmicas da Camada J13 em Função da Temperatura

J13	α (cm ² s ⁻¹)	ρC (Jcm ⁻³ K ⁻¹)	κ (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)
110	0,0058	1,38	0,008
300	0,0089	1,19	0,011
400	0,0099	1,20	0,012
500	0,0083	1,14	0,009
600	0,0131	1,13	0,015
800	0,0207	1,15	0,024
850	0,0288	1,15	0,033
900	0,0187	1,14	0,008
950	0,0072	1,18	0,008
1000	0,0237	1,20	0,028
1050	0,0324	1,40	0,045
1100	0,0702	1,31	0,091
1200	0,0131	1,33	0,017

Os valores obtidos das propriedades térmicas para a camada J13 em função da temperatura até 1200 °C são listados na Tabela 6.16 e representados pelas curvas da Figura 6.43.

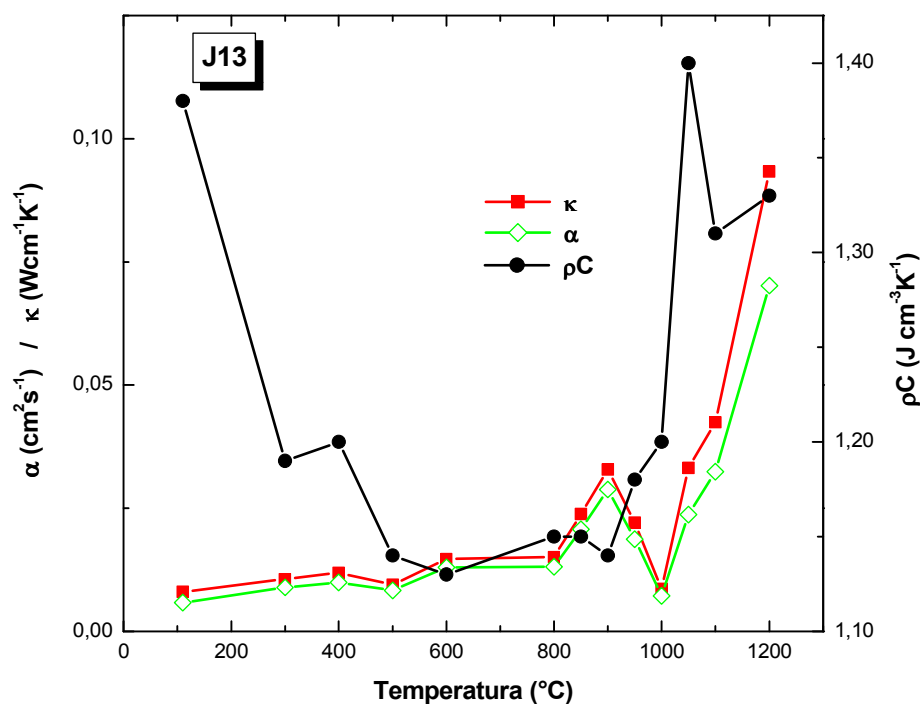


Figura 6.43 – Comparação Entre as Propriedades Térmicas de Amostras de J13 em Função da Temperatura

• Correlações do Comportamento das Propriedades Térmicas

Os resultados obtidos para as propriedades térmicas da jazida J1 em função da temperatura podem ser confrontados com as mudanças estruturais observadas pelas medidas de DRX, cujas discussões apresentadas são extremamente válidas para a compreensão do comportamento destas propriedades (α , ρC e κ). Podem, inclusive, ser correlacionados às análises feitas na avaliação do comportamento cerâmico, destacando-se (com base nas Figuras 6.38, 6.40 e 6.43 e Tabelas 6.15 e 6.16), segundo as seguintes interpretações:

- o aumento da difusividade térmica entre 110 e 300 °C para todas as amostras é justificado pela eliminação de água adsorvida e água

intercalada (entre camadas), sem alteração estrutural, além de ser compatível com o aumento da cristalinidade. A amostra J14 apresentou maior difusividade térmica por ser a mais argilosa e a que apresentou maior resistência à flexão (Figura 6.26);

- a composição mineralógica da matéria-prima tornou-se determinante na sensibilidade das propriedades térmicas a partir das transformações estruturais ocorridas, devido aos tratamentos térmicos das amostras, o que se pôde observar:
 - **entre 300 e 400 °C** – as amostras J11 e J13 apresentaram aumento da difusividade térmica, proveniente do processo de desidroxilação dos óxi-hidróxidos de ferro, partículas cimentantes, (entre 320 e 360 °C), pois tais amostras, além de argilosas (56 e 53 % de fração argila, respectivamente), apresentaram maior teor de ferro (11,80 e 11,87 % de Fe_2O_3 , respectivamente), enquanto J14, a mais argilosa das camadas, mas a que apresentou menor quantidade de Fe_2O_3 (5,19 %), não sofreu alteração na difusividade térmica nesta faixa de temperatura;
 - **entre 400 e 500 °C** – apesar da intensa desidroxilação da caulinita, mas como todas as amostras apresentaram quartzo e minerais micáceos, houve redução insignificante da difusividade térmica. Ressalta-se que pela Figura 6.26, a amostra J12 apresentou uma redução de poros em 500 °C, refletindo em um valor de difusividade térmica levemente maior do que a 400 °C;
 - **entre 500 e 600 °C** – a difusividade térmica aumentou razoavelmente para todas as amostras, com um aumento mais intenso para as amostras mais argilosas (J11, J13 e J14); provavelmente pela contribuição da illita, que iniciou o processo de desidroxilação contínua em torno dos 400 °C, mas sem a perda da estrutura cristalina, passou pela máxima desidroxilação, seguida por leve expansão da estrutura cristalina na direção do eixo c, tendo ficado mais anídrica e mais intensa, mantendo as suas características principais de mica (TODOR, 1976). Outra pequena contribuição pode ter sido da caulinita, que após

a perda substancial de massa e quebra da estrutura, reorganizou-se, apesar de ser em uma fase mais amorfa, denominada metacaulinita, além de uma possível redução de poros até 600 °C;

- **entre 500 e 1000 °C** – as amostras apresentaram comportamento com valores similares de difusividades térmicas, onde J14, a amostra mais argilosa do conjunto, apresentou valores discretamente maiores do que às demais camadas;
- **entre 800 e 850 °C** – houve aumento da difusividade térmica para todas as amostras argilosas (J11, J13 e J14), mais pronunciado para a camada J14 ($0,0271 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), provavelmente por ser a camada mais argilosa, que pode conter mais minerais micáceos e como discutido na seção de DRX, em tal temperatura pode ter ocorrido um aumento de 1 a 2 % da cela unitária da ilita com máxima modificação anídrica (BRINDLEY, 1978) que deixou o corpo cerâmico levemente mais denso e mais resistente;
- **entre 850 e 1050 °C** – como visto em todas as discussões dos resultados obtidos, ocorrem reações complexas e fortemente dependentes da composição mineralógica da amostra (ilustradas pelas Figuras 6.18 a 6.21 e B5 a B7), levemente percebidas e reveladas pelo comportamento das difusividades térmicas (Figura 6.37 e Tabela 6.15);
- **analisando a Figura 6.39** – observa-se que, em função da temperatura, a amostra mais argilosa (J14) apresentou valores de α superiores aos obtidos para a amostra mais arenosa (J12) e ainda a formação de fase vítrea que caracteriza uma redução da difusividade, provavelmente ocorreu primeiro para a amostra J12 ($\approx 1000 \text{ °C}$), favorecida pela maior quantidade de sílica, enquanto para J14 ocorreu em torno de 1050 °C.
- **entre 850 e 950 °C** – as camadas mais argilosas (J11 e J14) apresentaram redução de α , concordante com a transição de fase provocada pela nucleação de espinélio proveniente da metacaulinita [$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$] e ainda, pela forte tendência ao colapso da estrutura micácea (que finaliza a 950 °C);

- **entre 950 e 1000 °C** – o discreto aumento da cristalinidade foi revelado mais acentuadamente pela evolução da difusividade térmica (Figura 6.40), em decorrência da formação da estrutura espinélio oriunda da illita com contribuição da metacaulinita e, principalmente pela nucleação da mulita;
 - **entre 1000 e 1050 °C** – ocorreu redução da difusividade térmica para as amostras mais argilosas (J11 e J14), enquanto para as mais arenosas (J12 e J13), este comportamento foi percebido entre 950 e 1000 °C. provavelmente oriundo da formação de fase vítrea, sendo antecipada para as amostras mais ricas em sílica;
 - **entre 1050 e 1100 °C** – ocorreram: intenso aumento da fração cristalina, e redução da porosidade aparente, bem como aumento significativo de α , principalmente das camadas argilosas (J11 e J14), decorrentes de processo de sinterização e formação de novas fases cristalinas;
 - **entre 1100 e 1200 °C** – com as novas fases (mulita, cristobalita e hematita) consolidadas, houve um aumento das difusividades térmicas das amostras arenosas (J12 e J13), sendo que J11 apresentou o maior valor ($0,1781 \pm 0,0054 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), seguida de J14 ($0,1563 \pm 0,0073 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), J13 ($0,0702 \pm 0,0033 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e J12 ($0,0691 \pm 0,0034 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).
- a capacidade térmica volumétrica (da camada J13) apresentou comportamento dependente dos eventos supra citados, sendo principalmente sensível à faixa de transição entre fase vítrea e sinterização ($\approx 1050 \text{ °C}$), onde ocorreu intensa densificação das peças (vista no comportamento cerâmico) refletindo em aumento acentuado de ρC (Figura 6.43);
- a condutividade térmica (da camada J13) apresentou comportamento muito similar ao da difusividade, o que era esperado pelo fato do valor da capacidade térmica volumétrica ser próximo da unidade. Portanto, as observações feitas para a difusividade são extensivas à condutividade térmica.

Dentre as várias propriedades físicas investigadas, as propriedades térmicas demonstraram ser sensíveis à composição da massa cerâmica e às transformações microestruturais ocorridas durante a etapa de queima em processos cerâmicos, como foi avaliado nas discussões anteriores. Analisando a Figura 6.38, salienta-se, em especial, a forma marcante da evolução das difusividades térmicas, quanto às transições decorrentes dos processos cerâmicos a partir de 900 °C, com o “onset” de sinterização a 1000 °C, para as amostras mais arenosas e a 1050 °C, para as amostras mais argilosas. Entretanto, ressalta-se a necessidade de mais pesquisas sistemáticas, pois há escassez de estudos com aplicações para estes tipos de materiais cerâmicos (cerâmica vermelha e de revestimentos) na literatura.

6.8 – ANÁLISE DAS LIBERAÇÕES GASOSAS DURANTE O PROCESSO CERÂMICO

Diferentes gases são liberados da matéria-prima durante a etapa de queima do processo cerâmico, devido à oxidação da matéria orgânica e à decomposição térmica dos constituintes da matéria-prima, bem como provenientes dos combustíveis usados. O embasamento teórico foi apresentado no Item 4.4.2.

Nesta pesquisa, com o objetivo de acompanhar as possíveis emissões gasosas da massa cerâmica, foram investigados CO, NO, CO₂, CH₄, NH₃, SO₂ e N₂O para as amostras J12 e J14 em forma de pó e de barra prismática, além de considerar dois ciclos distintos de queima³⁶ (contínuo e isócrono). Tais liberações foram analisadas e quantificadas em um analisador (URAS 14) do LCFis, para temperaturas entre 300 e 1100 °C, respeitando os critérios experimentais descritos no Capítulo 5 (Item 5.2.8).

A seguir, são apresentadas por composto gasoso detectado, quatro curvas por gráfico, para a amostra J12 (*pó, barra, ciclo contínuo e ciclo isócrono*), que apresentou liberações semelhantes às de J14, Figuras 6.44 – 6.48.

³⁶ Descritos no Capítulo 5, onde: contínuo → a coleta dos gases foi realizada no instante em que o forno alcançou cada temperatura selecionada, e isócrono → os gases foram coletados após aguardar por 20 min. no patamar alcançado pelo forno (em cada temperatura selecionada).

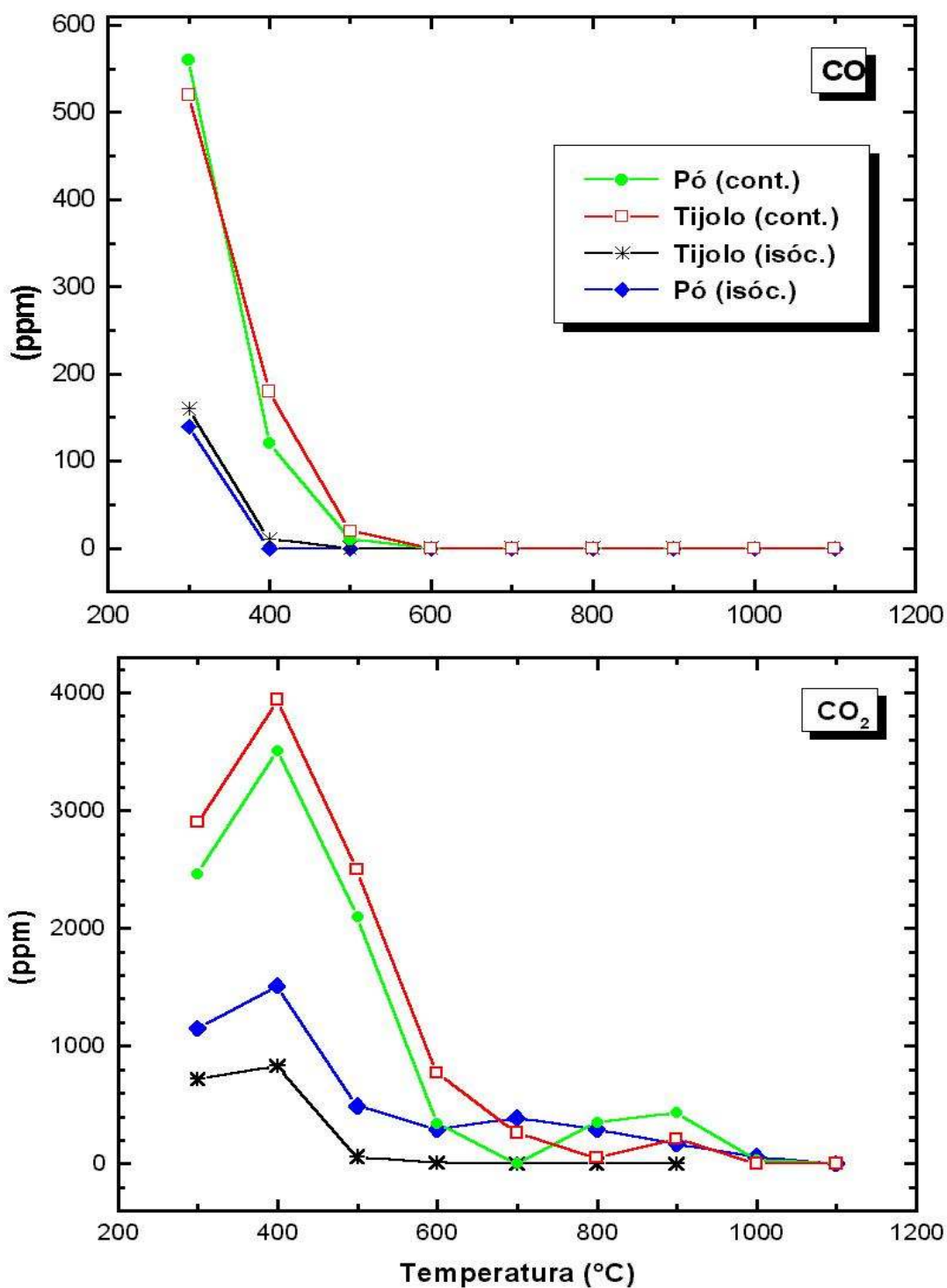


Figura 6.44 – Liberações de CO e CO₂ de uma Camada da Jazida J1 (J12), Comparando Diferentes Tipos de Amostras e de Ciclos de Queima

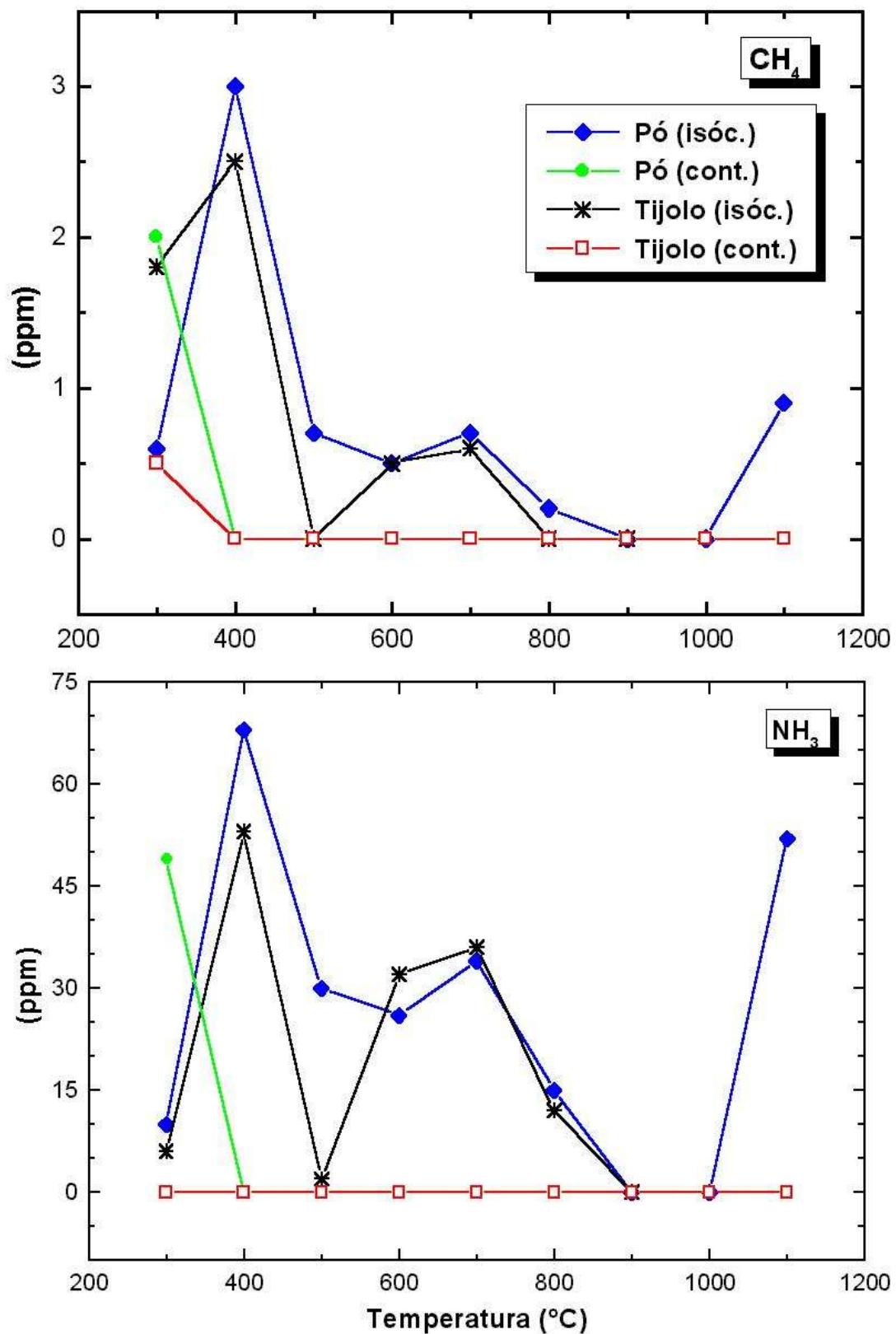


Figura 6.45 – Liberações de CH_4 e NH_3 de uma Camada Característica da Jazida J1 (J12), Comparando Diferentes Tipos de Amostras e de Ciclos de Queima

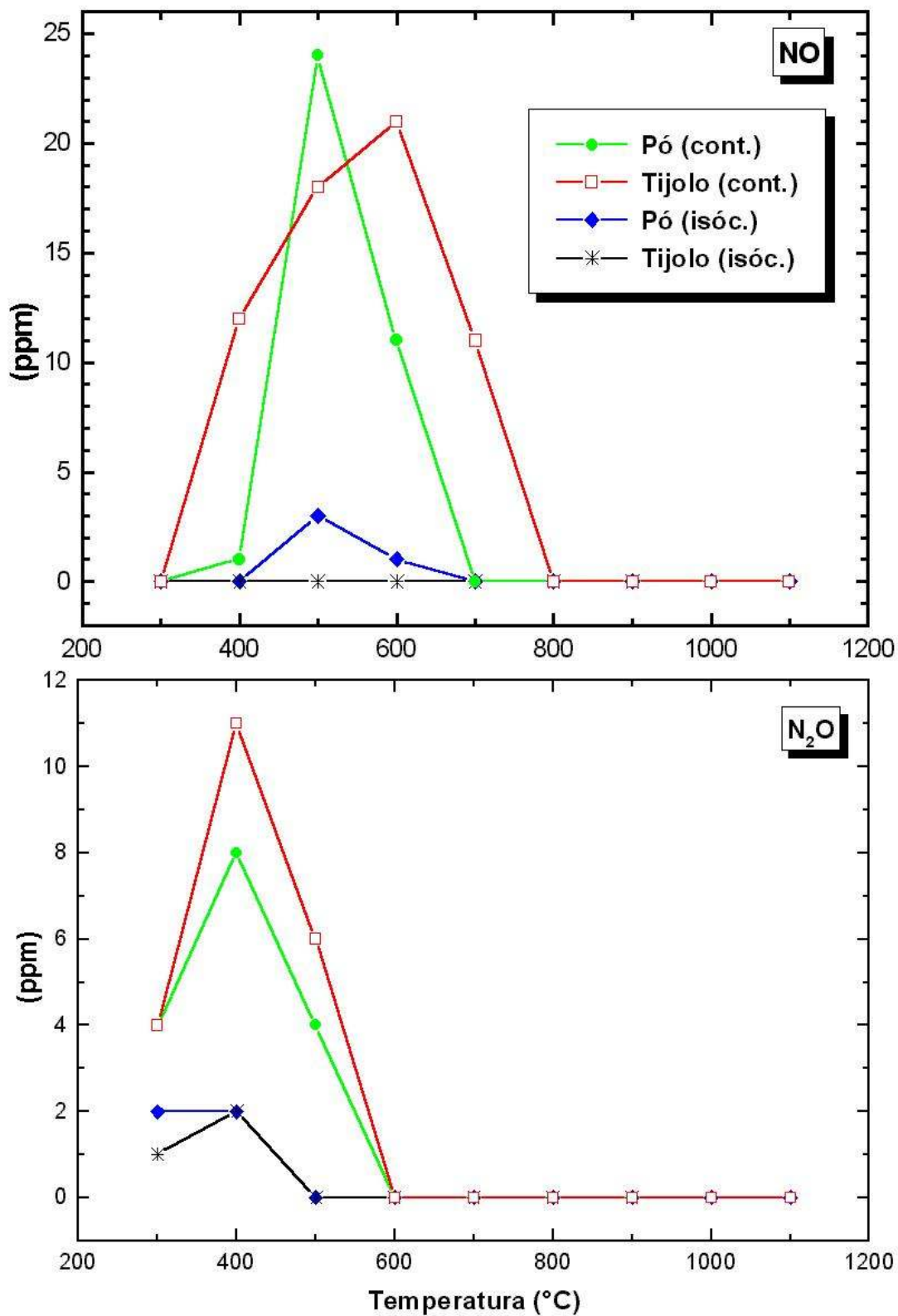


Figura 6.46 – Liberações de NO e N₂O de uma Típica Camada da Jazida J1 (J12), Comparando Diferentes Formas de Amostras e de Ciclos de Queima

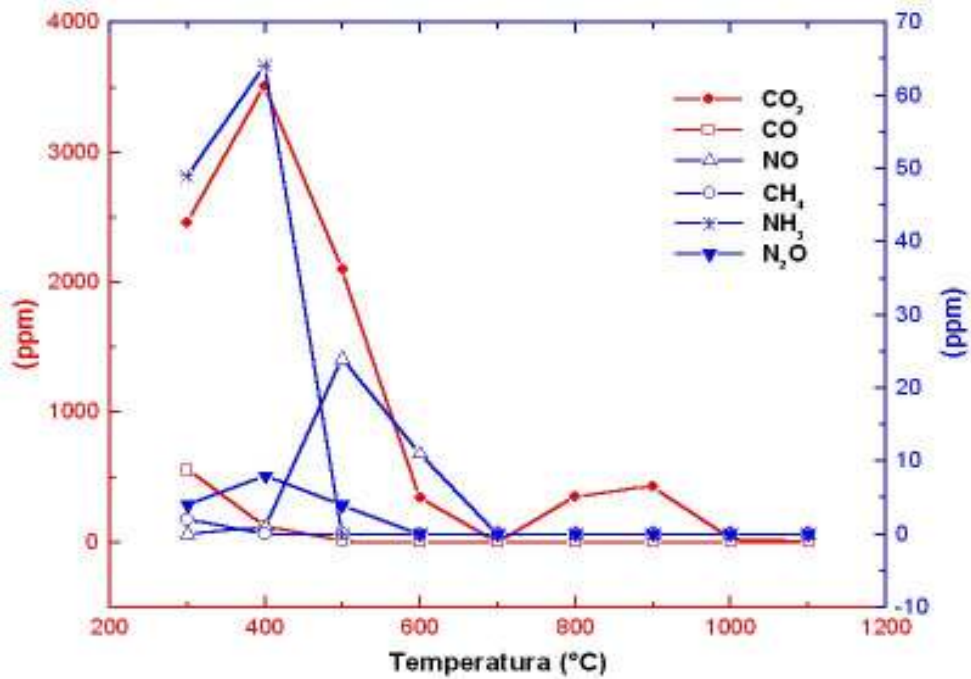


Figura 6.47 – Representação Simultânea dos Gases Detectados de uma Amostra em pó, de uma Típica Camada da Jazida J1 (J12), Queimada e Coletada Segundo o Ciclo de Queima Denominado Contínuo

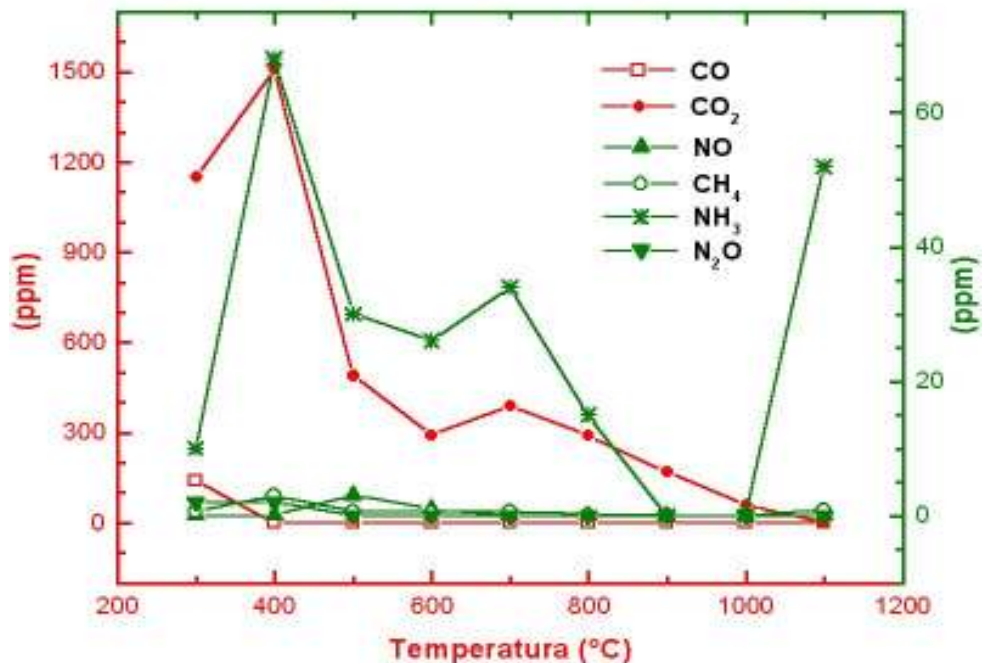


Figura 6.48 – Comparações Entre os Possíveis Gases Detectados de uma Amostra em Forma de Pó, de uma Típica Camada da Jazida J1 (J12), Queimada e Coletada Segundo o Ciclo de Queima Denominado Isócrono

Ao acompanhar a evolução dos gases liberados, foram avaliadas as temperaturas características de diferentes eventos térmicos, além das concentrações (ppm) em volume dos gases detectados. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A seguir é feita uma análise dos resultados obtidos para as liberações gasosas em função da temperatura de queima.

• Evolução e Análise dos Gases Liberados

As liberações de CO e CO₂, para amostras J12, indicadas pelos gráficos da Figura 6.44, têm os valores listados na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 – Resumo dos Valores Obtidos, Comparando as Quatro Diferentes Formas de Medidas de CO e CO₂ Adotadas

(°C)	CO (ppm)				CO ₂ (ppm)			
	contínuo		isócrono		contínuo		isócrono	
	<i>pó</i>	<i>barra</i>	<i>pó</i>	<i>barra</i>	<i>pó</i>	<i>barra</i>	<i>pó</i>	<i>barra</i>
300	560	520	140	160	2460	2900	1150	720
400	120	180	0	10	3510	3940	1510	830
500	10	20	0	0	2100	2500	490	60
600	0	0	0	0	340	770	290	10
700	0	0	0	0	0	260	390	0
800	0	0	0	0	350	50	290	0
900	0	0	0	0	430	210	170	0
1000	0	0	0	0	30	0	60	0
1100	0	0	0	–	0	0	0	–

As emissões de CH₄ e NH₃, para amostras J12, ilustradas pela Figura 6.45 são resumidas na Tabela 6.18, enquanto a Figura 6.46 e a Tabela 6.19 apontam as evoluções das liberações de NO e N₂O, para as mesmas amostras.

Tabela 6.18 – Resumo dos Valores Obtidos, Comparando as Quatro Diferentes Formas de Medidas de CH₄ e NH₃ Adotadas

(°C)	CH ₄ (ppm)				NH ₃ (ppm)			
	contínuo		isócrono		contínuo		isócrono	
	pó	barra	pó	barra	pó	barra	pó	barra
300	2	0,5	0,6	1,8	49	0	10	6,1
400	0	0	3	2,5	0	0	68	53
500	0	0	0,7	0	0	0	30	2
600	0	0	0,5	0,5	0	0	26	32
700	0	0	0,7	0,6	0	0	34	36
800	0	0	0,2	0	0	0	15	12
900	0	0	0	0	0	0	0	0
1000	0	0	0	0	0	0	0	0
1100	0	0	0,9	–	0	0	52	–

Tabela 6.19 – Resumo dos Valores Obtidos, Comparando as Quatro Diferentes Formas de Medidas de NO e N₂O Adotadas

(°C)	NO (ppm)				N ₂ O (ppm)			
	contínuo		isócrono		contínuo		isócrono	
	pó	barra	pó	barra	pó	barra	pó	barra
300	0	0	0	0	4	4	2	1
400	1	12	0	0	8	11	2	2
500	24	18	3	0	4	6	0	0
600	11	21	1	0	0	0	0	0
700	0	11	0	0	0	0	0	0
800	0	0	0	0	0	0	0	0
900	0	0	0	0	0	0	0	0
1000	0	0	0	0	0	0	0	0
1100	0	0	0	–	0	0	0	–

Na avaliação dos resultados obtidos e apresentados, comparando os quatro tipos de experimentos realizados, podem ser feitas as seguintes observações:

- **evolução de CO** – ocorreu entre 300 e 500 °C, tornando-se nula em seguida. Apresentou um ponto máximo para a temperatura de 300 °C (560

ppm), relativo à medida com amostra em pó e ciclo de queima contínuo. A liberação do monóxido de carbono, por ser um produto da combustão incompleta, está associada à oxidação da matéria orgânica, quando O_2 é insuficiente (INGUANZO *et al.*, 2002);

- **evolução de CO_2** – ocorreu entre 300 e 900 °C, porém para as amostras em pó, alcançou 1000 °C. Produziu pontos máximos a 400 °C (3940 ppm – contínuo, barra), a 700 °C (390 ppm – isócrono, pó) e a 900 °C (430 ppm – contínuo, pó). A liberação de CO_2 entre 300 e 700 °C, provavelmente, é proveniente da oxidação da matéria orgânica. Também sugere-se que substâncias orgânicas carbonizadas entre 300 e 500 °C estão sujeitas à oxidação em torno dos 800 °C, fenômeno conhecido como remoção de “fuligem” (FIRING, 2003). Para remover completamente este resíduo (liberação de CO_2 ou CH_4), é recomendado utilizar atmosfera oxidante nesta faixa de temperatura, até aproximadamente 900 °C, favorecido pela reabertura dos poros, proveniente da desidroxilação dos minerais micáceos;
- **evolução de CH_4** – ocorreu entre 300 e 800 °C, demonstrou dependência com o ciclo de queima: *contínuo*, só apresentou valores diferentes de zero para 300 °C. Para o ciclo *isócrono* e pó, apresentou dois pontos de máximo: a 500 °C (0,7 ppm) e a 700 °C (0,7 ppm). Provenientes de compostos orgânicos (MORGAN, 1993) ou como produto de combustão incompleta, como descrito no Item 4.4.2;
- **evolução de NH_3** – ocorreu entre 300 e 800 °C, também revelou influência do ciclo de queima, apresentando valores próximos para os dois tipos de amostra e ciclo isócrono, mostrando dois pontos de máximo, 400 °C (68 ppm – pó) e a 700 °C (36 ppm – barra). As liberações de NH_3 coincidem com a faixa de desidroxilação da illita e de minerais micáceos sugerindo a possibilidade da troca de K^+ por NH_4^+ em substituição isomórfica na estrutura destes minerais já investigados por outros pesquisadores, que apresentaram faixas semelhantes de temperatura (MORGAN, 1993; INGLETHORPE e MORGAN, 1993);

- **evolução de NO** – até 700 °C, com ponto máximo em 500 °C (24 ppm – pó, contínuo). Para a amostra em barra e ciclo de queima isócrono, não houve detecção;
- **evolução de N₂O** – até 500 °C, com máximo em 400 °C (11 ppm – barra, contínua);
- substâncias orgânicas, quando queimadas, reagem com o oxigênio do ar e formam dióxido de carbono e água, podendo resultar em outros compostos como CH₄, N₂O, NO e NH₃ (INGUANZO *et al.*, 2002);
- pelas Figuras 6.47 e 6.48, as maiores liberações observadas ocorreram até 900 °C, concomitantes com os processos de desidroxilação dos aluminossilicatos presentes, onde os poros são abertos até 500 °C, favorecendo as liberações, principalmente para as amostras em forma de pó. Os poros reabrem subseqüentemente entre 600 e 900 °C para a desidroxilação das micas, sendo acompanhados de significativas liberações de NH₃. O fato da reabertura de poros pode, inclusive, ter favorecido à liberação de outros gases que ficaram aprisionados;
- por volta dos 600 °C, houve uma certa redução das emissões, com forte indício de que o fim do processo de desidroxilação da caulinita tenha acarretado um discreto fechamento de poros dificultando as liberações dos gases. A partir de 700 °C, com a desidroxilação dos minerais micáceos, os poros devem ter sido reabertos;
- SO₂ não foi detectado para as amostras investigadas.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que os diferentes gases liberados durante a queima de argila e de produtos cerâmicos são devido: à combustão da matéria orgânica (liberações de CO, CO₂, CH₄), pois as substâncias orgânicas presentes nas argilas reagem com o oxigênio do ar e formam dióxido de carbono e vapor de água e como produtos da combustão incompleta, geram CO e CH₄, enquanto outros compostos são formados; e devido, por exemplo, às substituições isomórficas de K por NH₄ em ilitas e micas, provocando liberação de NH₃.

7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

7.1 – ASPECTOS FINAIS

Este trabalho foi desenvolvido com a utilização de diversos métodos físicos, para fortalecer as possíveis interpretações dos resultados, pois a utilização de apenas uma ou duas metodologias pode induzir a erros de interpretação.

Os produtos cerâmicos são resultantes de materiais argilosos, especialmente submetidos à queima, cujos processos envolvem estruturas policristalinas e polifásicas, com reações bastante complexas. Conhecer o comportamento destes constituintes, bem como as liberações gasosas provocadas, facilitaria um melhor entendimento do comportamento cerâmico, bem como indicações para futuros ajustes da formulação de massa dependendo da aplicação desejada.

Este trabalho teve como proposta monitorar o comportamento cerâmico através de alterações estruturais, bem como as liberações gasosas ocorridas durante o processo de queima de matérias-primas argilosas (110 a 1200 °C) através de técnicas analíticas poderosas e avançadas tais como, Técnicas Fototérmicas e Técnicas de Raios-X, associadas a medidas de EPR e ensaios tecnológicos, podendo contribuir para uma perspectiva realista da indústria cerâmica nacional.

A pesquisa em questão teve, inegavelmente, o interesse positivo que fundamenta a busca incessante do melhor aproveitamento das riquezas naturais, ainda considerando a crescente preocupação com o meio ambiente, em busca de

identificar algumas possíveis ameaças e alguns desafios interligados ao processo cerâmico industrial.

Enquanto, por exemplo, é verdade que a caulinita seja essencialmente formada por uma folha tetraédrica de silício e uma folha octaédrica de alumínio, os minerais, na natureza, não são normalmente como aprendemos do ponto de vista teórico. As técnicas avançadas correlacionadas a análises diversificadas nos permitem identificar possíveis alterações, bem como monitorar o seu comportamento diante de determinados tratamentos experimentais que se fizerem necessários, como as transformações estruturais devido a tratamentos térmicos. Ressalta-se ainda que foi possível identificar, com a utilização de técnicas sensíveis, a presença de Fe^{3+} na estrutura da caulinita, importante no sentido de que óxidos livres de ferro (Fe_2O_3) atuam de forma diferente dos ligados a alguma estrutura mineralógica, quer no comportamento cerâmico ou na utilização de algum processo de remoção dos óxidos, indesejáveis em algumas aplicações.

Portanto, a combinação de métodos analíticos, além de caracterizar a matéria-prima, permitiu acompanhar a dinâmica das transformações físico-químicas que ocorrem na massa cerâmica, buscando determinar os fatores mais influentes na constituição, que possam controlar a qualidade do produto final ou indicar novas aplicações.

Com base nos resultados obtidos e apresentados no Capítulo 6, são formuladas algumas conclusões:

- os resultados deste estudo mostram que o fato de pesquisar materiais naturais e de composição variada, sempre pode apresentar diferentes graus de cristalinidade, morfologia e pureza, que possam interferir no comportamento em função da temperatura de queima;
- técnicas analíticas sensíveis como Técnicas Fototérmicas associadas a técnicas clássicas como as de Raios-X, acompanhadas da avaliação do comportamento cerâmico, que envolve os tradicionais ensaios tecnológicos, puderam monitorar mudanças ocorridas, bem como liberações gasosas do produto cerâmico diante das reações que surgiram no processamento térmico até 1200 °C. Dos resultados obtidos, por exemplo, para a evolução da difusividade térmica, observam-se as

características a 1050 °C, tornando um ponto de queima que deve ser evitado (caso da queima de telhas); por ser uma forte zona de transição e ao interromper as reações provenientes, quando este é o patamar de queima, alguns efeitos indesejáveis ocorrem, como o empenamento da peça. A difusividade térmica sinalizou com uma brusca redução dos seus valores. São alguns aspectos ilustrativos. É certo que, com o conhecimento e o controle dos fatores que interferem no comportamento cerâmico, um estudo sistemático como o desenvolvido nesta tese, é possível caracterizar e monitorar o material cerâmico desde a matéria-prima ao produto final. Com os conhecimentos adquiridos, algumas observações podem ser apontadas:

- ponto ótimo de queima, que depende do tipo de produto desejado, das características intrínsecas e da temperatura de queima;
 - necessidade da adição de outros materiais que possam, por exemplo, controlar a retração de queima ou outra propriedade qualquer;
 - direcionar para aplicações em novos produtos, etc.;
- a forte correlação entre várias propriedades físicas investigadas enfatiza a importância de combinar técnicas analíticas que possam prever comportamentos que permitam controlar sistematicamente diversos parâmetros cerâmicos, como porosidade, absorção de água, retração volumétrica e resistência mecânica além de otimizar o processo cerâmico, sejam pelo controle da qualidade, associando características ideais de constituintes da massa e condições de queima e/ou pelo controle ambiental, através do monitoramento das liberações gasosas. Ainda, a sensibilidade das técnicas fototérmicas utilizadas quanto às transformações estruturais sofridas pelo corpo cerâmico em função da temperatura, pode torná-las meios consistentes de monitorar o processo cerâmico e direcionar escolhas, como: de temperatura que defina ponto ótimo de queima, pela formação de fase vítrea; densificação do corpo cerâmico, associada à redução da porosidade e ao aumento da difusividade térmica.

7.2 – PERSPECTIVAS

As propriedades térmicas são parâmetros sensíveis às transformações da massa cerâmica em etapa de queima no processo cerâmico. Uma possibilidade de continuar a pesquisa seria pela aplicação de técnicas fototérmicas e de raios-X (sempre combinadas a outros métodos analíticos) no monitoramento do comportamento dos principais constituintes dos argilominerais, através de experimentos com amostras do tipo padrões de sílica e de óxidos: de alumínio, de ferro, de titânio, de potássio, de cálcio e de magnésio; bem como, de caulinita pura, dentre outros argilominerais, em função da temperatura de queima, para um melhor conhecimento da influência individual que cada um exerce no sistema.

Outra possibilidade é investir na análise de liberações gasosas associadas às técnicas analíticas tradicionais, além das técnicas fototérmicas, na pesquisa de materiais cerâmicos com adição de resíduos – uma tendência mundial de reciclagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABC – Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_5.asp>. Acesso em: 31/10/2002.
- Abritta, T. and de Souza Barros, F. (1988) Luminescence and Photoacoustic Measurements of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$. **J. Luminescence**. 40: 187 –188.
- Abritta, T., Cella, N. and Vargas, H. (1989) A Photoacoustic Study of LiAl_2O_8 Doped with Several Percent of Iron (III). **Chem. Phys. Lett.** 161: 12 –15.
- Alexandre, J., Saboya, F., Marques, B.C., Ribeiro, M.L.P., Salles, C., Silva, M.G. da, Sthel, M.S., Auler, L.T. and Vargas, H. (1999) Photoacoustic Thermal Characterization of Kaolinite Clays. **The Analyst**. 124: 1209 –1214.
- Almond, D.P. and Patel, P.M. (1996) **Photothermal Science and Techniques**. 1. ed. London: Chapman & Hall. Public. 241p.
- Alves, D.B. (1987) Desenvolvimento da Metodologia de Preparação de Amostras para Análise Difratométrica de Argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. Rio de Janeiro. 1(2): 157 – 175.
- Alzueta, M.U., Bilbao, R. and Glarborg, P. (2001) Inhibition and Sensitization of Fuel Oxidation by SO_2 . **Combustion and Flame**. 127 (4): 2234 – 2251.

- Ambikadevi, V.R. and Lalithambika, M. (1999) Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-Stained Kaolinite. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 16: 133 – 145.
- Angel, B.R., Jones, P.E. and Hall, P.L. (1974) Electron Spin Resonance Studies of Doped Synthetic Kaolinite. **Clay Minerals**. 10: 247 – 255.
- Artioli, G. (1997) In Situ Powder Diffraction Studies of Temperature Induced Transformations in Minerals. **Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B**. 133: 45 – 49.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984a) Solo – Análise Granulométrica: **NBR – 7181**. Rio de Janeiro, RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984b) Solo – Determinação do Limite de Liquidez: **NBR – 6549**. Rio de Janeiro, RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984c) Solo – Determinação do Limite de Plasticidade: **NBR – 7180**. Rio de Janeiro, RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984d) Solo – Determinação da Massa Específica Real dos Grãos: **NBR – 6221**. Rio de Janeiro, RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984e) Piso Cerâmico – Determinação da Absorção de Água: **NBR – 6480**. Rio de Janeiro, RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984f) Piso Cerâmico – Determinação da Tensão de Ruptura à Flexão: **NBR – 9451**. Rio de Janeiro, RJ.
- Bacoccoli, G. (1971) Os Deltas Marinhos Holocênicos Brasileiros: uma Tentativa de Classificação. **Boletim Técnico da Petrobrás**. Rio de Janeiro, RJ. 14: 5 – 38.

- Baesso, M.L., Mansanares, A.M., da Silva, E.C. and Vargas, H. (1989) Phase Resolved Photoacoustic Spectroscopy and EPR Investigation of MnO_2^- and CoO – Doped Soda – Lime Glasses. **Phys. Rev. B.** 40: 1880 – 1884.
- Baldo, J.B. e dos Santos, W.N. (2002) Phase Transitions and Their Effects on the Thermal Diffusivity Behaviour of Some SiO_2 Polymorphs. **Cerâmica.** 48 (307): 172 – 177.
- Baran, B., Ertürk, T., Sarikaya, Y. and Alemdaroglu, T. (2001) Workability Test Method for Metals Applied to Examine a Workability Measure (Plastic Limit) for Clays. **Applied Clay Science.** Elsevier Science. 20: 53 – 63.
- Bardin, C. (1988) Le Comportement des Matières Premières à la Cuisson – Sélection des Conditions Optimales de Cuisson. **Report of the Centre Technique des Teules et des Briques.** Paris, France.
- Bertin, E.P. (1984) **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.** New York – London: Plenum Press. Second Edition. 1079p.
- Black, C.A. (1965) **Methods of Soil Analysis.** Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy. Inc., Publisher. 770p.
- Bocola, W. and Cirillo, M.C. (1989) Air Pollutant Emissions by Combustion Process in Italy. **Atmospheric Environment.** 23 (1): 17 – 24.
- Bos, M., Vrielink, J.A.M. and van der Linden, W.E. (2000) Non-destructive Analysis of Small Irregularly Shaped Homogenous Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Analytica Chimica Acta.** 412: 203 – 211.
- Boshi, A. (2002) **Queima de Corpos Cerâmicos.** Disponível em: <<http://www.centraldaceramica.com.br/web/informa/dicas/queima.htm>>. Acesso em: 04/09/2002.

- Braga, A., Pereira, L.A.A. e Saldiva, P.H.N. (2002) **Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana**. Faculdade de Medicina da USP. Disponível em: <http://www.cgu.unicamp.br/energia2020/papers/paper_Saldiva.pdf>. Acesso em: 05/04/2003.
- Bragg, L. (1992) **The Development of X-Ray Analysis**. New York: Dover Publications. INC. 270p.
- Bribiesca, S., Equihua, R. and Villaseñor, L. (1999) Photoacoustic Thermal Characterization of Electrical Porcelains: Effect of Alumina Additions on Thermal Diffusivity and Elastic Constants. **Journal of the European Ceramic Society**. 19: 1979 – 1985.
- Brindley, G.W. (1978) Thermal Reactions of Clay and Clay Minerals. **Cerâmica**. 24(102): 217 – 224.
- Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) **Crystal Structures of Clay Minerals and Their Identification**. Mineralogical Society Monograph. No. 5. London: Mineralogical Society. 495p.
- Bryant, V. (2001) **Ceramic Web Page Tutorial – Prehistoric Origins**. Disponível em: <<http://www.victor.bryant.hemscott.net/>>. Acesso em: 31/03/2003.
- Buhrke, V.E., Jenkins, R. and Smith, D.K. (1998) **A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis**. USA: John Wiley & Sons. Inc.. 333p.
- Burst, J.F. (1991) The Application of Clay Minerals in Ceramics. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 5: 421 – 443.
- Bustamante, G.M. e Bressiani, J.C. (2000) A Indústria Cerâmica Brasileira. **Cerâmica Industrial**. 5 (3): 31 – 36.

- Cardoso, S.L., Dias, C.M.F., Massunaga, M.S.O., da Silva, M.G. and Vargas, H. (2003) On the Use of the Optothermal Window Technique for the Determination of Iron (II) Content in Fortified Commercial Milk. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 712 – 715.
- Carty, W.M. and Senapati, U. (1998) Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **J. Am. Ceram. Soc.** 81(1): 3 – 20.
- Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J., Delon, J.F. (1982) Etude de Proprietes Cristallographiques, Morphologiques, Superficiales de Kaolinites Desordonnees. **Bull. Mineral.** 105: 439 – 455.
- Castaneda, G.R., Villagran, M.M., Saniger, B.J.M., Perez, M.O., Gomez, E., Villar, L.M. and Macho, E. (1998) Photoacoustic Phase Transition of the Ceramic BaTiO₃. **Applied Physics Letters**. 73 (5): 623 – 625.
- Ceramic History (2001) **Ceramic Art History: 11.000 – 323 B.C.** Disponível em: <<http://www.perseus.tufts.edu/art%26arch.html>>. Acesso em: 30/10/2002.
- Ceramic History (2002) Disponível em: <<http://www.claystation.com/resources/history.html>>. Acesso em: 03/01/2003.
- CONAMA (1990a) Resolução Nº 003, de 28 de junho de 1990 – **Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar)**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/pronar.htm>. Acesso em: 30/06/2003.
- CONAMA (1990b) Resolução Nº 008, de 06 de dezembro de 1990 – **Padrões de Emissão para Processos de Combustão de Fontes Fixas**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/res0890.htm>. Acesso em: 30/06/2003.
- Coufal, H. and McClelland, J.F. (1988) Photothermal and Spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**. 173: 129 – 140.

- Cuttler, A.H. (1980) The Behaviour of a Synthetic Fe-Doped Kaolin: Mössbauer and Electron Paramagnetic Resonance Studies. **Clay Minerals**. 15: 429 – 444.
- da Silva, M.D., Santos, Bandeira, I.N. and Miranda, L.C.M. (1987) Open-cell Photoacoustic Radiation Detector. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**. 20: 1476 – 1478.
- da Silva, M.G., Santos, E.O., Sthel, M.S., Cardoso, S.L., Cavalli, A., Monteiro, A.R., Pereira, M.G. and Vargas, H. (2003) Effect of Heat Treatment on Ethylene and CO₂ Emission Rates During Papaya Fruit Ripening. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 703 – 705.
- da Silva, S.P. (2001) Caulim. Balanço Mineral Brasileiro. **DNPM-PA**. 1:1 – 13.
- Delineau, T., Allard, T., Muller, J.P., Barres, O., Yvon, J. and Cases, J.M. (1994) FTIR Reflectance vs. EPR Studies of Structural Iron in Kaolinities. **Clays and Clay Minerals**. 42 (3): 308 – 320.
- Dias, G.T.M. e Gorini, M.A. (1980) A Baixada Campista: Estudo Morfológico dos Ambientes Litorâneos. **Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia**. Camboriú, SC. 1: 588 – 602.
- Dias, G.T.M. (1981) O Complexo Deltaico do Rio Paraíba. **IV Simpósio do Quaternário no Brasil** (CTCQ / SBG) Rio de Janeiro, RJ. Public. Esp. 2: 58 – 79.
- Dominguez, J.M.L., Bittencourt, A.C.S.P. e Martin, L. (1981) Esquema Evolutivo da Sedimentação Quaternária e Feições Deltaicas dos Rios São Francisco (SE/AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba do Sul (RJ). **Revista Brasileira de Geociências**. São Paulo. 11 (4): 227 – 237.
- dos Anjos, M.J., Lopes, R.T., de Jesus, E.F.O., Assis, J.T., Cesareo, R. e Barradas, C.A.A. (2000) Quantitative Analysis of Metals in Soil Using X-Ray Fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**. 55: 1189 – 1194.

dos Santos, D.R., Toledo, R., Massunaga, M.S.O., Carrió, J.G., Auler, L.T., da Silva, E.C., Garcia-Quiroz, A. and Vargas, H. (2003a) Photoacoustic Spectroscopy Applied to the Study of Clay Soils. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 355 – 357.

dos Santos, D.R., Toledo, R., Faria Jr., R.T., Carrió, J.G., da Silva, M.G., Auler, L.T. and Vargas, H. (2003b) Evolved Gas Analysis of Clay Materials Using Photothermal Techniques. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 663 – 666.

DRM – Departamento de Recursos Minerais (1981) – **Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro**.

EPA – Environmental Protection Agency (1994) Emission Factor Documentation for AP-42: Clay Processing. **EPA Contract 68-D2-0159 (Project 4601-01)**. U.S.A.: 1 – 45.

EPA – Environmental Protection Agency (1997) Emission Factor Documentation for AP-42: Brick and Structural Clay Product Manufacturing. **EPA Contract 68-D2-0159 (Project 4604-02)**. U.S.A.: 1 – 91.

Favier, J.P., Miklós, A. and Bicanic, D. (1993) New and Versatile Photoacoustic Cell for Studies of Powdered Specimens Across Broad Spectral Range. **Acta Chimica Slovenica**. 40: 115 – 122.

Fernández-Martínez, G., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D. and Fernández-Fernández, E. (2001) Distribution of Volatile Organic Compounds During the Combustion Process in Coal-fired Power Stations. **Atmospheric Environment**. 35: 5823 – 5831.

Ferrari, K.R., Figueiredo F^o, P.M., Machado, L.A. e Paschoal, J.O.A. (2000) Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico. **Cerâmica Industrial**. 5 (2): 53 – 58.

- Ferrari, K.R. e de Figueiredo F^o, P.M. (2001) Normas Técnicas e Legislações Ambientais para a Indústria de Revestimentos Cerâmicos Brasileira. Parte II: Legislação Ambiental. **Cerâmica Industrial**. 6 (1): 40 – 42.
- Feret, F.R. and Roy, D. (2002) Determination of Quartz in Bauxite by a Combined X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence Method. **Spectrochimica Acta Part B**. 57: 551 – 559.
- Firing (2002) Disponível em: <<http://www.digitalfire.com/magic/firing.htm>>. Acesso em: 31/10/2002.
- Firing (2003) Disponível em: <http://www.u.arizona.edu/ic/mse257/class_notes/firing.html>. Acesso em: 24/06/2003.
- Fournier, D., Roger, J.P., Bellouati, A., Boué, C., Stamm, H. and Lakestani, F. (2001) Correlation Between Hardness and Thermal Diffusivity. **Analytical Sciences (Special Issue)**. 17: s158 – s160.
- Fossum, J. O. (1999) Physical Phenomena in Clays. **Physica A**. 270: 270 – 277.
- Grim, R.E. (1963) Gênese das Argilas. **Revista Cerâmica**. São Paulo. IX (35): 11 – 17.
- Grim, R.E. (1988) The History of Development of Clay Mineralogy. **Clays and Clay Minerals**. 36 (2): 97 – 101.
- Harren, F. and Reuss, J. (1997) Spectroscopy Photoacoustic. **Encyclopedia of Applied Physics**. 19: 413 – 435.
- Hendriks, C.A. and Jager, D. de (1999) Global Methane and Nitrous Oxide Emissions: Options and Potential for Reduction. **Second International Symposium Non-CO2 Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation**. The Netherlands. Noordwykerhout. 13p.

- Hillier, S. – **Quantification of Soil Clay Minerals**. Disponível em: <http://www.mail-archive.com/rietveld_l@ill.fr/msg01620.html>. Acesso em: 01/10/2001.
- Hinckley, D.N. (1963) Variability in "Crystallinity" Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. **Clays Clay Mineral**. 11: 229 – 235.
- Inglethorpe, S. and Morgan, D.J. (1993) Detection of Ammonium in Geological Materials by Evolved Gas Analysis. **Journal of Thermal Analysis**. 40: 29 – 40.
- Inguanzo, M., Domínguez, A., Menéndez, J.A., Blanco, C.G. and Pis, J.J. (2002) On the Pyrolysis of Sewage Sludge: The Influence of Pyrolysis Conditions on Solid, Liquid and Gas Fractions. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**. 63: 209 – 222.
- Jackson, M. L. and Sherman, G. D. (1953) Chemical Weathering of Minerals in Soil. **Adv. Agron..** 5: 219 – 318.
- Jackson, M. L. (1963) Clay Transformation in Soil Genesis During the Quaternary. **Soil Sci..** 99: 15 – 22.
- Jackson, M. L. (1969) **Soil Chemical Analysis-Advanced Course**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 895p.
- Jenkins, R. (1988) **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 175p.
- Jones, J.P.E., Angel, B.R. and Hall, P.L. (1974) Electron Spin Resonance Studies of Doped Synthetic Kaolinite. II. **Clay Minerals**. 10: 257 – 270.
- Klugg, H.P. and Alexander, L.E. (1974) **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: John Wiley &. 417p.
- Korhoner, S., Fabritius, M. and Hoffen, H. (2001) **Methane and Nitrous Oxide Emissions in the Finnish Energy Production**. Finland: Fortum Technology. 38p.

- Lachance, G.R. (1993) Correction Procedures Using Influence Coefficients in X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Spectrochimica Acta**. Great Britain: 48B (3): 343 – 357.
- Lachance, G.R. and Claisse, F. (1994) **Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis**. New York: John Wiley & Sons. 402p.
- Lamego, A.R. (1974) **O Homem e a Restinga**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Editora Lidor Ltda.. 307p.
- Larousse Cultural (1998) **Grande Enciclopédia**. Ed. Nova Cultural, 6: 1241 – 1494.
- Lide, D.R. (ed.) (1993 – 1994a) **Handbook of Chemistry and Physics**. 74th Ed. Boca Raton: CRC Press, INC. 15: 37 – 38.
- Lide, D.R. (ed.) (1993 – 1994b) **Handbook of Chemistry and Physics**. 74th Ed. Boca Raton: CRC Press, INC. 16: 16 – 23.
- Lima, G.A.R., Baesso, M.L., Arguello, Z.P., Silva, E.C., Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1987) Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy: Application to Metallic-ion-Doped Glasses. **Phys. Rev. B**. 36: 9812 – 9815.
- Lima, J.A.P. (1999) **Desenvolvimento e Performance de Detectores para o Estudo das Propriedades Térmicas e Ópticas de Líquidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF/CCT/LAMAV. 113p.
- Lima, J.A.P., Massunaga, M.S.O., Cardoso, S.L., Vargas, H., Monte, M.B.M., Duarte, A.C.P., do Amaral Jr., M.R. and Barros, F.S. (2003) Contributions for Soil Treatment: the Controlled Release of Biological Phosphate Monitored by the Optothermal Window Technique. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 773 – 775.

- Manhães, R.S.T., Auler, Sthel, M.S., Alexandre, J., Massunaga, M.S.O., Carrió, J.G., dos Santos, D.R., da Silva, E.C., Garcia-Quiroz, A. and Vargas, H. (2002) Soil Characterisation Using X-Ray Diffraction, Photoacoustic Spectroscopy, and Electron Paramagnetic Resonance. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 21: 303 – 311.
- Mansanares, A.M. (1991) **Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade**. Tese (Doutorado em Ciências). Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas. 147p.
- Marquezini, M.V. (1990) **Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao Estado "in Vivo" da Toxicidade Metálica em Plantas** – Dissertação (Mestrado em Física). Campinas, SP. UNICAMP. 89p.
- Martin, L., Suguio, K., Flexor, J.M., Tessler, M.G. e Eichler, B.B. (1984) Significado Geológico das Variações dos Graus de Arredondamento das Areias Holocênicas da Planície Costeira do Rio Paraíba do Sul. **Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia**. Rio de Janeiro. 119 – 132.
- Mayoral, M.C., Izquierdo, M.T., Andrés, J.M. and Rubio, B. (2001) Aluminosilicates Transformations in Combustion Followed by DSC. **Thermochimica Acta**. 373: 173 – 180.
- Melchiades, F.G., Quinteiro, E., Boshi, A.O. (1996) A Curva de Gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**. 01 (1): 30 – 31.
- Mestdagh, M.M, Vielvoyel, L., Herbillion, A.J. (1980) Iron in Kaolinite: II. The Relationship Between Kaolinite Crystallinity and Iron Content. **Clay Minerals**. 15: 1 – 13.
- Mineropar (2000) **Caracterização Tecnológica – Materiais Cerâmicos**. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/mineropar/ctmatcer.html>>. Acesso em: 09/10/2001.

- Mineropar (2002) **Meio Ambiente**. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/mineropar/recurint.html>. Acesso em: 21/11/2002.
- Ministério de Ciência e Tecnologia (1988) **Emissões de Gases do Efeito Estufa**. Brasil. 285p.
- Mitra, A.P., Morawska, L., Sharma, C. and Zhang, J. (2002) Chapter Two: Methodologies for Characterisation of Combustion Sources and for Quantification of their Emissions. **Chemosphere**. 49: 903 – 922.
- Moore, D.M. and Reynolds Jr., D.C. (1997) **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Second edition. New York: Oxford University Press. 378p.
- Morawska, L. and Zhang, J. (2002) Combustion Sources of Particles. 1– Health Relevance and Source Signatures. **Chemosphere**. 49: 1045 – 1058.
- Morgan, D.J. (1993) Thermal Analysis – Including Evolved Gas Analysis – of Clay Raw Materials. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 8: 81 – 89.
- Motta, J.F.M., Zanardo, A. e Cabral Jr., M. (2001) As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e seus Produtos. **Cerâmica Industrial**. 6 (2): 28 – 39.
- Motta, J.F.M., Cabral Jr., M., Tanno, L.C. e Zanardo, A (2002) As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**. 7 (1): 33 – 40.
- Murray, H.H. (1991) Overview – Clay Mineral Applications. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 5: 379 – 395.
- Murray, H.H. (1999) Applied Clay Mineralogy Today and Tomorrow. **Clay Minerals**. 34: 39 – 49.

- Murray, H.H. (2000) Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: a General Overview. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 17: 207 – 221.
- Mussulo – **A História do Desafio da Qualidade**. Disponível em: <http://www.terravista.pt/mussulo/2633/hist_qualidade.html>. Acesso em: 05/10/2001.
- Nadeau, P.H. (1999) Fundamental Particles: an Informal History. **Clay Minerals**. 34: 185 – 191.
- Omote, J., Kohno, H. and Toda, K. (1995) X-Ray Fluorescence Analysis Utilizing the Fundamental Parameter Method for the Determination of the Elemental Composition in Plant Samples. **Analytica Chimica Acta**. 307: 117 – 126.
- Ottner, F., Gier, S., Kuderna, M. and Schwaighofer, B. (2000) Results of in Inter-laboratory Comparison of Methods for Quantitative Clay Analysis. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 17: 223 – 243.
- Pandurangi, R.S. and Seehra, M.S. (1992) Quantitative-Analysis of Silica in Silica-Kaolin Mixtures by Photoacoustic and Diffuse Reflectance Spectroscopies. **Applied Spectroscopy**. 46 (11): 1719 – 1723.
- Pastore, E.L. e Fontes, R.M. (1998) Caracterização e Classificação de Solos. *In*: Oliveira, A.M.S. e Brito, S.N.A., **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 197 – 226.
- Pavlova, L.A. and Wilson, M.J. (1999) Colloid Chemical Control of Kaolinite Properties Related to Ceramic Processing. **Clays and Clay Minerals**. 47 (1): 36 – 43.
- Pietroluongo, L.R.V. e Veiga, M.M. da (1982) Análise Quantitativa de Minerais por Difração de Raios X. **Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Recife, RN.

Plançon, A., Giese, R.F. and Snyder, R. (1988) An The Hinckley Index for Kaolinities. **Clay Minerals**. 23: 249 – 260.

Plançon, A. and Zacharie, C. (1990) An Expert System for the Structural Characterization of Kaolinities. **Clay Minerals**. 25: 249 – 260.

Polivanov, H. (2000) **Mineralogia das Argilas**. Apostila (Curso Ministrado na Pós-Graduação do Centro de Ciências e Tecnologia). Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF/CCT/LECIV. 57p.

Poluição. Disponível em: <<http://www.poluicaoofb.hpg.ig.com.br>>. Acesso em: 20/11/2002.

Poojary, D.M. & Clearfield, A. (1997) Application of X-Ray Powder Diffraction Techniques to the Solution of Unknown Crystal Structures. **Accounts of Chemical Research**. 30: 414 – 422.

Prasada, M.S., Reid, K.J. and Murray, H.H. (1991) Kaolin: Processing, Properties and Applications. **Applied Clay Science**. Elsevier Science. 6: 87 – 119.

Raub, J.A., Mathieu-Nolf, M., Hampson, N.B. and Thom, S.R. (2000) Carbon Monoxide Poisoning – A Public Health Perspective. **Toxicology**. 145: 1 – 14.

Rietveld, H.M. – **The Rietveld Method**. Disponível em: <http://home.planet.nl/~rietv025/>. Acesso em: 20/09/2001(a).

Rietveld, H.M. – **The Rietveld Method. The Early Days: a Retrospective View**. Disponível em: <<http://crystal.tau.ac.il/xtal/paper3/paper3.html>>. Acesso em: 27/09/2001(b).

Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976) Theory of the Photoacoustic Effect with Solids. **J. Appl. Phys.** 47 (1): 64 – 69.

- Salazar, A. and Sánchez-Lavega (1999) Low Temperature Thermal Diffusivity Measurements of Gases by the Mirage Technique. **Review of Scientific Instruments**. 70 (1): 98 – 103.
- Salomão, F.X. e Antunes, F.S. (1998) Solos. *In*: Oliveira, A.M.S. e Brito, S.N.A., **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 87 – 99.
- Sánchez-Lavega, A., Salazar, A., Ocariz, A., Pottier, L., Gomez, E., Villar, L.M. and Macho, E. (1997) Thermal Diffusivity Measurements in Porous Ceramics by Photothermal Methods. **Applied Physics A. – Materials Science & Processing**. New York. 65 (1): 15 – 22.
- Sanchez, R.M.T., Basaldella, E.I. and Marco J.F. (1999) The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**. 315 (2): 339 – 344.
- Schaller, H. (1973) Estratigrafia da Bacia de Campos. **Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Geologia**. 3: 247 – 258.
- SEF/SP (1992) **Cerâmica: Manual de Conhecimentos**. São Paulo: Secretaria de Estado de Fazenda. 57p.
- Seidel, O., Bagusat, F. and Mogel, H.J. (1999) Time Periodic Viscosity of Concentrated Kaolin Suspensions at Constant Shear Rates. **Rheologica ACTA**. 38 (4): 305 – 310.
- Schramm, D.U., Sthel, M.S., da Silva, M.G., Carneiro, L.O., Souza, A.P. and Vargas, H. (2003) Diesel Engines Gas Emissions Monitored by Photoacoustic Spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 513 – 515.
- Smith, B.F.L. and Mitchell, B.D. (1984) Characterization of X-Ray Amorphous Material in a Scottish Soil by Selective Chemical Techniques. **Clay Minerals**. 19: 737 – 744.

- Soldner, J. and Stephan, K. (1999) Measurement of Thermal Diffusivities with the Photoacoustic Effect. **Chemical Engineering and Processing**. 38: 585 – 591.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. and Aksay, I.A. (1987) Spinel Phase Formation During 980 °C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. **J. Am. Ceram. Soc.**. 70(11): 837 – 842.
- Souza Santos, P. de (1989) **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2^a ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.. Vol. 1. 451p.
- Sosman, L.P., Abritta, T., Amaral Jr., M.R., Cella, N. and Vargas, H. (1998) Optical Properties of $\text{LiGaTiO}_4:\text{Fe}^{3+}$. **Solid State Communications**. 105 (2): 135 – 138.
- Sposito. G. (1989) **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 277p.
- Strehler, A. (2000) Technologies of Wood Combustion. **Ecological Engineering**. 16: 525 – 540.
- Tanabe, Y, and Sugano, S. (1954) On the Absorption Spectra of Complex Ions. **J. Phys. Soc. Japan**. 9: 753 – 766.
- Tijolos – Antigüidade de Utilização**. Disponível em: <http://www.fa.utl.pt/materiais/ceramicos/1/TIJOLOS/introducao.htm>. Acesso em: 22/11/2002.
- Tharmarajah, R. (2000) The De-Nox System. **Better Air Quality Motor Vehicle Control & Technology Workshop**.
- Todor, D.N. (1976) **Thermal Analysis of Minerals**. Inglaterra: Abacus Press. 256p.
- Toledo, R., Auler, L.T., Massunaga, M.S.O., Carrio, J.A.G., Santos, D.R. dos, Sthel, M.S., Silva, E.C. da, Garcia-Quiroz, A. Vargas, H. (2001a) Quantitative Analysis of

Clay Minerals and Iron Oxides in Soil Samples. **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. São Lourenço, MG. p 270.

Toledo, R., Auler, L.T., Alexandre, J., Sthel, M.S., Massunaga, M.S.O., Santos, D.R. dos, Vargas, H. (2001b) Caracterização de Solos por Fluorescência de Raios X e Espectroscopia Fotoacústica – Um Estudo do Ferro Presente nas Amostras. **Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis, SC. 22 (02): 601 – 612.

Toyoda, T. and Shimamoto, S. (1998) Photoacoustic Spectroscopy of Ceramic ZnO Doped with Bi₂O₃. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**. 54 (1 – 2): 29 – 32.

USGS. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/flow/>. Acesso em: 12/10/2002.

Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1988) Photoacoustic and Related Photothermal Techniques. **Physics Reports (Review Section of Physics Letters)**. North Holland / Amsterdam 161 (2): 43 – 101.

Vargas, H., Acosta-Avalos, J.J. and Gil, H.A. (1998) Photoacoustic Spectroscopy of Man Infecting Protozoans. **Medical Physics**. CP 440: 149 – 156.

Vargas, H., Lima, J.A.P., Marin, E., Silva, M.G., Sthel, M.S. and Cardoso, S.L. (2001a) Application of the Thermal Wave Interference Sensor for Measurement of CO₂ Concentrations in Air. **Review of Scientific Instruments**. 72 (2): 1580 – 1582.

Vargas, H., Lima, J.A.P., Massunaga, M.S.O., Correa, O., Cardoso, S.L. and Miranda, L.C.M. (2001b) Measurement of the Thermal Properties of Liquids Mixtures Using a Thermal Wave Interferometer. **Appl. Phys. B – Lasers O**. Estados Unidos: 151 – 155.

- Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (2003) Photothermal Techniques Applied to Thermophysical Properties Measurements – Plenary. **Review of Scientific Instruments**. 74 (1): 794 – 799.
- Veleva, L., Tomás, S.A., Marín, E., Cruz-Orea, A., Delgadillo, I., Alvarado-Gil, J.J., Quintana, P., Pomés, R., Sánchez, F., Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1997) On the Use of the Photoacoustic Technique for Corrosion Monitoring of Metals: Cu and Zn Oxides Formed in Tropical Environments. **Corrosion Science**. 39 (9): 1641 – 1655.
- Velho, J., Gomes, C. e Romariz, C. (1998) **Minerais Industriais: Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Produções e Mercados**. Coimbra: Gráfica de Coimbra Ltda. 591p.
- Velloso, A.C.X. (1997) **Química do Solo**. Apostila (Pós-graduação do Centro de Ciências e Técnicas Agropecuárias). Campos dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF/CCTA. 188p.
- Yariv, S., Nasser, A., Michaelian K. H., Lapidés, I., Deutsch Y. and Lahav, N. (1994) Thermal-Treatment of the Kaolinite/CsCl/H₂O Intercalation Complex. **Thermochimica ACTA**. Amsterdam. 234: 275 – 285.
- Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paiva-Santos, C.O. (1995) DBWS-9411 – an Upgrade of the DBWS*. Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers. **Journal of Applied Crystallography**. 28: 366 – 367.
- Webber, M.E., Wang, J., Sanders, S.T., Baer, D.S. and Hanson, R.K. (2000) In Situ Combustion Measurements of CO, CO₂, H₂O and Temperature Using Diode Laser Absorption Sensors. **Proceedings of the Combustion Institute**. 28: 407 – 413.
- Weber, R., Sakurai, T., Ueno, S. and Nishino, J. (2002) Correlation of PCDD/PCDF and CO Values in a MSW Incinerator – Indication of Memory Effects in the High Temperature / Cooling Section. **Chemosphere**. 49: 127 – 134.

Wilson, I.R., Souza Santos, H. e Souza Santos, P. (1998) Caulins Brasileiros: Alguns Aspectos da Geologia e da Mineralogia. **Revista Cerâmica**, São Paulo. V. 44, Nº 287 – 288.

Wilson, M.J. (1999) The Origin and Formation of Clay Minerals in Soils: Past, Present and Future Perspectives. **Clay Minerals**. 34: 7 – 25.

Zandonadi, A.R. (1996) Cerâmica Estrutural. **Anuário Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: ABC. 54p.

Apêndice A – ALGUNS FUNDAMENTOS COMPLEMENTARES

A1 – CLASSIFICAÇÃO DOS SEGMENTOS DO SETOR CERÂMICO

O setor cerâmico em geral, pode ser classificado pelos seguintes segmentos (SOUZA SANTOS, 1989; VELHO, 1998; LAROUSSE CULTURAL, 1998; ABC, 2002):

- **cerâmica vermelha** → compreende aqueles materiais que possuem coloração avermelhada, empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas e tubos cerâmicos / manilhas, etc.), como argila expandida (agregado leve), como utensílios domésticos e adorno. As lajotas, em algumas circunstâncias, são enquadradas neste grupo, e em outras, em cerâmicas ou materiais de revestimento;
- **cerâmica ou materiais de revestimento** → são materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos e bancadas tais como azulejos, placas ou ladrilhos para pisos e pastilhas;
- **cerâmica branca** → é um grupo bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recoberto por uma camada vítrea transparente. Portanto, o grupo é denominado pela cor branca da massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Pode ser subdividido em função da utilização dos produtos em: louça sanitária, louça de mesa, isoladores elétricos para linhas de transmissão e de distribuição,

utensílios domésticos, adorno e cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico;

- **materiais refratários** → produtos que têm por finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, envolvendo em geral, esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar tais solicitações e em função de características específicas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Todavia, os produtos refratários podem ser classificados, quanto à matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílica-aluminosa, aluminosa, mulita, magnésiana-cromítica, carbetos de silício, grafite, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros;
- **isolantes térmicos** → podem ser classificados em: refratários isolantes, que também se enquadram no segmento de refratários, isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos, tais como vermiculita expandida, diatomito, silicato de cálcio, sílica diatomácea, lã de vidro, lã de escória e lã cerâmica, obtidos por processos distintos e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto, até 1100 °C e fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes às citadas acima, mas apresentam composições como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000 °C ou mais;
- **abrasivos** → os mais conhecidos são o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetos de silício;
- **fritas e corantes** → são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos, cujos produtos requerem determinados acabamentos. Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. Este pó é aplicado na superfície do corpo cerâmico, que adquire aspecto vítreo após a queima. A finalidade técnica deste acabamento é tornar a peça impermeável, aumentar a resistência

mecânica e melhorar ou proporcionar outras características e ainda aprimorar a estética. Corantes são constituídos de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir de mistura de óxidos ou de seus compostos. Os corantes são adicionados aos vidrados (cru, frita ou híbrido) ou aos corpos cerâmicos para lhes conferir colorações de diversas tonalidades e efeitos especiais desejados;

- **cimento, cal e vidro** → importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica;
- **cerâmica avançada ou cerâmica de alta tecnologia** → materiais desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são classificados de acordo com suas aplicações, em: eletroeletrônica, magnética, óptica, química, térmica, mecânica, biológica e nuclear. Os produtos deste ramo são de uso intenso e, com a dinâmica atual da Ciência e Tecnologia, tendem a se ampliar e modernizar com muita frequência. Alguns exemplos podem ser citados: naves espaciais, satélites, usina nuclear, implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc..

A2 – FORMAÇÃO DE SOLOS E MINERAIS CONSTITUINTES

O conceito de solos, segundo Salomão e Antunes (1998), difere por área de atuação. Para a Geologia, são *produtos de intemperismos físico e químico das rochas*; para a Engenharia Civil, são *materiais escaváveis que perdem a resistência em contato com a água* e para a Agronomia, os solos são *a camada superficial de terra arável com vida microbiana*. Em linhas gerais, os solos são definidos como *materiais porosos da superfície terrestre que resultam de processos de intemperismos decorrentes da ação de agentes biológicos, geológicos e hidrológicos*, representados por um sistema aberto, dinâmico e heterogêneo por

trocar energia e matéria com a vizinhança (SPOSITO, 1989).

Os solos são constituídos principalmente de silicatos de alumínio hidratados que representam o maior volume de outros minerais silicatados intemperizados. Do ponto de vista da Pedologia (ciência que estuda os solos nas camadas superficiais) a dinâmica de formação dos solos ocorre conforme esquematizada na Figura A1, onde vários fatores se combinam:

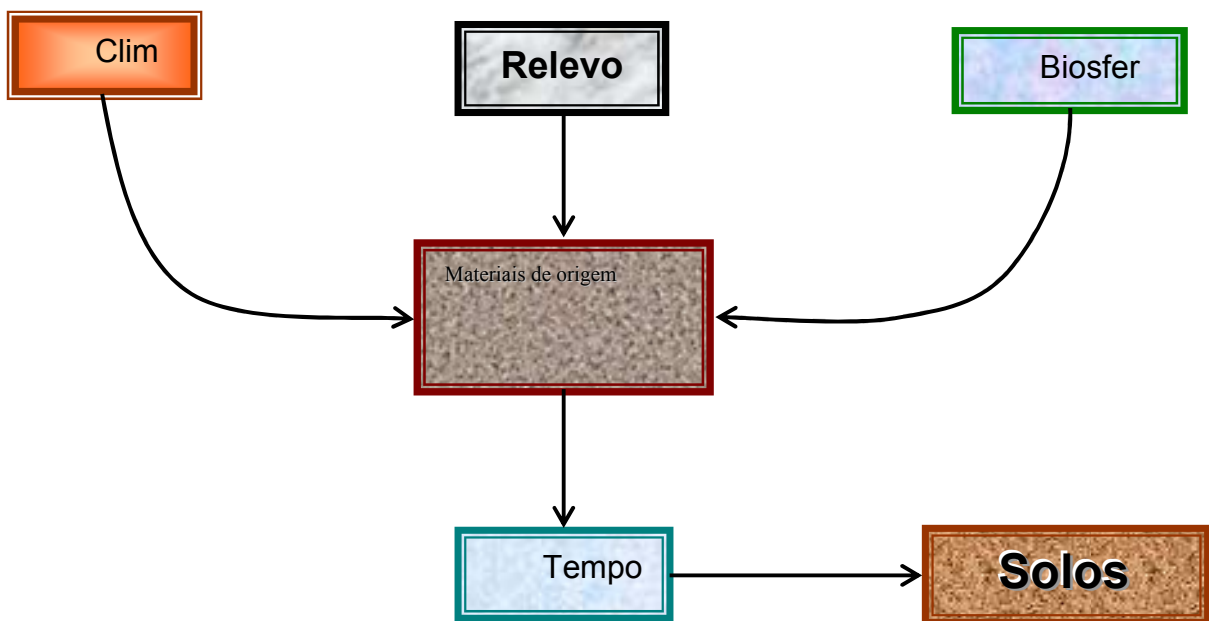


Figura A1 – Fatores Interdependentes na Formação dos Solos

- **clima** → a ação da chuva e da temperatura interferem no desenvolvimento pedogenético alterando a produção e acúmulo de matéria orgânica: solos em regiões tropicais e intertropicais são em geral, pobres em matéria orgânica, enquanto que em regiões temperadas e frias concentram maior quantidade de matéria orgânica;
- **relevo** → interfere principalmente na dinâmica da água e nos processos de erosão e sedimentação;
- **biosfera** → responde pela interferência de organismos, vegetais e animais, formando elementos orgânicos e minerais, modificando as características físicas e químicas dos solos;

- **materiais de origem** → (rocha-matriz) condicionam a dinâmica de circulação interna da água, a composição e o conteúdo mineral, dependendo da sua composição mineralógica e química e do estado original de fraturamento da rocha;
- **tempo transcorrido** → é o fator que correlaciona todos os demais.

Entretanto, pode-se afirmar que a água é o principal agente na dinâmica de desenvolvimento dos solos, desempenhando papel importante de circulação interna nos intemperismos físicos e químicos e também no transporte de soluções (SALOMÃO e ANTUNES, 1998).

Em função da granulometria (diâmetro das partículas), os solos são classificados pelas suas frações: *areia*, *silte* e *argila*. A caracterização granulométrica de cada uma destas componentes apresenta dimensões diferentes para diversas áreas da ciência. Não há uma classificação universal a ser seguida (algumas classificações são apresentadas neste anexo, em item específico). Solos argilosos são considerados de textura fina; siltosos, de textura média e solos arenosos, de textura grosseira.

Os solos têm extratificação aproximadamente vertical denominada *horizontes* (perfil em camadas), bem definidos por suas características morfológicas, físicas e biológicas. Diferenciam-se pela cor e pela composição química. Quando os horizontes não expressam a ação da pedogênese podem ser denominados por *camadas*. Na presente pesquisa, apenas foram consideradas camadas, as que apresentam diferenças táteis e visuais no perfil, sem a preocupação pedogenética de definir horizontes.

- **Planície Campista – Bacia Sedimentar (BACOCOLI, 1971; SCHALLER, 1973; DIAS e GORINI, 1980; DIAS, 1981; DOMINGUEZ et al., 1981)**

A maior parte do solo do município de Campos dos Goytacazes, situado na região Norte Fluminense, é constituída por uma imensa planície costeira quaternária,

formada na desembocadura do rio Paraíba do Sul. Dentre os aspectos que conferem à Geologia um espírito reconstrutivo de hipóteses que permitam tratamento científico, a teoria mais provável da formação desta planície se sustenta nos estudos geológicos de que há cerca de 100 milhões de anos, as variações climáticas (glaciações) e/ou tectonismos vêm definindo os limites da costa brasileira. Segundo Martin *et al.* (1984), a planície campista é constituída por terraços marinhos arenosos de idade pleistocênica (após 120.000 A.P.³⁷) e de sedimentos lagunares e fluviais de idade holocênica (após 5.100 A.P.). O rio Paraíba do Sul, que nasce no estado de São Paulo com cerca de 950 km de extensão é um agente importante na formação da bacia de Campos dos Goytacazes, sendo responsável por grandes depósitos naturais de sedimentos no oceano Atlântico. Estes depósitos foram e são retrabalhados e redistribuídos pelas ondas do mar ao longo da costa formando a planície sedimentar da Baixada Campista (ou planície de inundação costeira do rio Paraíba do Sul), com limites definidos pelos morros que a cercam, proporcionando os únicos tratos de terreno plano de extensão razoável numa área de relevo recortado.

• **Minerais Constituintes dos Solos**

Oxigênio e silício são os elementos mais abundantes na constituição dos solos. Eles se combinam quimicamente para formarem os silicatos mais comuns listados na Tabela A1. Os seis primeiros silicatos são denominados de minerais primários, tipicamente de formação da rocha-matriz. Já os minerais listados da caulinita ao gesso, incluindo os óxidos, são considerados minerais secundários, por serem, geralmente, produtos de transformações intempéricas dos minerais primários (SPOSITO, 1989; MOORE e REYNOLDS, 1997).

³⁷ Antes do presente.

Tabela A1 – Minerais mais Comuns na Formação dos Solos

Mineral	Fórmula Química	Importância	
Quartzo	SiO_2	Extremamente comum e em grande quantidade nas frações areia e silte	
Feldspatos	$(\text{Na,K})\text{AlO}_2[\text{SiO}_2]_3$ $\text{CaAl}_2\text{O}_4[\text{SiO}_2]_2$	Abundantes em solos pouco lixiviados	
Mica	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_5[\text{Si}_2\text{O}_5]_3\text{Al}_4(\text{OH})_4$ $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_5[\text{SiO}_5]_3(\text{Mg,Fe})_6(\text{OH})_4$	Fonte de K na maioria dos solos de zona temperada	
Anfibólio	$(\text{Ca,Na,K})_{2,3}(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{OH})_2[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]_2$	Facilmente intemperizado para argilominerais e óxidos	
Piroxênio	$(\text{Ca,Mg,Fe,Ti,Al})(\text{Si,Al})\text{O}_3$	Intemperiza-se com facilidade	
Olivina	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Facilmente intemperizado	
Epidote	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Altamente resistentes ao intemperismo químico; são usados como “minerais índices” em estudos pedológicos	
Turmalina	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH,F})_4$		
Zircônia	ZrSiO_4		
Rutilo	TiO_2		
Caulinita	$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Freqüentes em argilas como produtos de intemperismos	
Esmeclita Vermiculita Clorita	$\text{M}_x(\text{Si,Al})_8(\text{Al,Fe,Mg})_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, onde M é o cátion intercambiada	Comuns em argilas como produtos de intemperismos; considerados fontes de cátions trocáveis em solos	
Alofana		$\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Comuns em solos derivados de depósitos de cinzas vulcânicas
Imogolita		$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Freqüente e abundante em solos lixiviados	
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	Óxido de ferro mais comum de ser encontrado na composição dos solos	
Hematita	Fe_2O_3	Abundante em regiões quentes	
Ferri-hidrita	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Encontrado, em maior quantidade, em horizontes orgânicos	
Birnessita	$(\text{Na,Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	Óxido de Mn mais freqüente na constituição dos solos	
Calcita	CaCO_3	Carbonato mais abundante	
Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Comum em regiões áridas	

Os solos, por serem sistemas abertos, interagem continuamente em processos dinâmicos com a vizinhança através da água de percolação, da biomassa e da energia solar, que os transformam com a passagem do tempo. Tais alterações são fortemente responsáveis pelo desenvolvimento morfológico do perfil dos solos através de transformações dos minerais em função do tempo (SPOSITO, 1989; VELLOSO, 1997), que são conhecidas como processos de intemperismos e se dividem em três etapas de formação, resumidas na Tabela A2, identificadas como (JACKSON and SHERMAN, 1953; JACKSON, 1963): fase inicial, fase intermediária e fase avançada.

- **fase inicial** → onde são formados os sulfatos, os carbonatos e os silicatos primários, com exceção da muscovita e do quartzo. Estes minerais só permanecerão nos solos se os mesmos estiverem a maior parte do tempo muito secos, ou muito frios, ou muito úmidos, caracterizando um bloqueio dos mecanismos de intercâmbio de água, ar e energia térmica, próprios dos sistemas abertos naturais;
- **fase intermediária** → onde há predominância de quartzo, muscovita e aluminossilicatos secundários que podem permanecer nos solos, resistindo às condições de lixiviação que não esgotem a sílica e os macroelementos³⁸ sem a ocorrência de oxidação completa do ferro ferroso (Fe^{2+}) que é incorporado pelas illitas e esmectitas;
- **fase avançada** → associada à lixiviação intensa e a fortes condições de oxidação de forma que só persistam óxidos e hidróxidos de alumínio, de ferro férrico (Fe^{3+}) e titânio. Se a sílica não for totalmente removida pela lixiviação ou se houver uma invasão de água rica em sílica (ocorrência, por exemplo, através da lixiviação do topo do perfil para baixo, movendo-se lateralmente), a caulinita aparecerá como mineral importante.

³⁸ Espécies iônicas, cujas concentrações nos solos não contaminados permanecem acima de $1,0 \text{ mmol m}^{-3}$.

Tabela A2 – Reações de Intemperismos na Formação dos Solos

Minerais Característicos na Fração Argila	Características Químicas e Condições Físicas
<u>Fase Inicial</u>	
1 – Gesso	Baixo teor de água e matéria orgânica
2 – Carbonatos	Lixiviação muito limitada
3 – Olivinas / piroxinênios / anfibólios	Ambientes reduzidos
4 – Micas contendo Fe ²⁺	Tempo limitado para o intemperismo
5 – Feldspatos	
<u>Fase Intermediária</u>	
6 – Quartzo	Retenção de Na, K, Ca, Mg, Fe ²⁺ e sílica:
7 – Dioctaédricas ³⁹ : mica / illita	lixiviação e alcalinidade inefetivas
8 – Vermiculita / clorita	Rochas ígneas ricas em Ca, Mg e Fe ²⁺ ; mas,
9 – Esmectitas	não como óxidos de ferro (II) Silicatos facilmente hidrolizados Floculação de sílica, transporte de sílica na zona de intemperismo
<u>Fase Avançada</u>	
10 – Caulinita	Remoção de Na, K, Ca, Mg, Fe ²⁺ e sílica:
11 – Gibsita	efetiva lixiviação, água corrente
12 – Óxidos de ferro (goethita, hematita)	Oxidação do Fe ²⁺ Compostos ácidos, baixo pH
13 – Óxidos de titânio (anatásio, rutilo, ilmenita)	Dispersão de sílica Hidróxi-polímeros de Al

³⁹ Definição no Capítulo 4 (Item 4.2.1.1).

É válido ressaltar que o Si é mais facilmente lixiviado do que Al, Fe ou Mn, justificando a tendência dos óxidos e hidróxidos persistirem nos solos por mais tempo do que os minerais silicatados secundários.

O clima tropical torna o intemperismo químico atuante na dissolução dos elementos dos minerais constituintes do solo, lixiviando-os e removendo-os, tendo como fatores fundamentais água e temperatura e sendo responsável pelo baixo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos na fração argila (deixando o solo mais ácido) – *fenômeno da laterização*: lixiviação de bases e sílica, acumulação de sesquióxidos (oxi-hidróxidos) de ferro e alumínio e produção predominante dos argilominerais do grupo caulínítico.

Já o intemperismo físico, comum em climas frios, favorece a maior concentração de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, com baixa lixiviação. Atua pela desintegração física e mecânica das rochas, aumentando a superfície específica das partículas minerais, mas sem alterar a sua estrutura cristalina.

Destaca-se que na formação dos solos, o tamanho das partículas é função dos processos de intemperismos. Rochas dissociam-se em areia, silte e argilas. Areias e siltes desenvolvem argilas e óxidos. *As argilas são a fração constituinte dos solos que rege as suas aplicações tecnológicas.*

Alguns minerais são relativamente mais resistentes ao intemperismo por suas ligações Si – O serem consideradas 50 % de caráter iônico e 50 % de caráter covalente, comparando com ligações típicas metal – oxigênio (SPOSITO, 1989; MOORE and REYNOLDS, 1997). Desta forma, a razão molar Si/O da cela unitária do mineral (unidade estrutural silicatada) está relacionada com a sua resistência à decomposição durante o processo de intemperismo químico nas suas frações areia e silte para formar os solos. A Tabela A3 ilustra alguns minerais e as suas respectivas razões Si/O.

Tabela A3 – Ordem Decrescente da Resistência de Alguns Minerais ao Intemperismo Químico em Função da Razão Molar Si/O

Mineral	Razão Molar Si/O
Quartzo / feldspato (SiO ₂)	0,50
Mica (Si ₂ O ₅)	0,40
Anfibólio (Si ₄ O ₁₁)	0,36
Piroxênio (SiO ₃)	0,33
Olivina (SiO ₄)	0,25

- **Óxidos, Oxi-Hidróxidos e Hidróxidos dos Solos**

Os elementos Fe, Al e Mn por apresentarem baixa solubilidade na faixa de pH normal dos solos, formam os óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos mais freqüentes na composição dos solos. Os mais conhecidos são listados na Tabela A4 (SPOSITO, 1989; VELLOSO, 1997).

Considerando os compostos de ferro presentes nos solos, a goethita é o óxido de ferro mais facilmente encontrado, independente do clima da região. Dentre os minerais de alumínio, a gibbsita é o mais importante formador dos solos. Sua estrutura é constituída de lâminas dioctaédricas ligadas entre si por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila opostos. Para os minerais de manganês participantes da composição dos solos, a birnessita é o mais comum de ser encontrado. No entanto, a lithiophorita é extremamente restrita aos solos ácidos.

A formação destes minerais pode estar diretamente relacionada a intemperismos dos minerais primários ou como produtos da hidrólise e dessilificação de argilas silicatadas como as esmectíticas e as cauliníticas.

Tabela A4 – Óxidos, Oxi-Hidróxidos e Hidróxidos Metálicos mais Comuns como Constituintes dos Solos

Nome	Fórmula Química ^(a)	Nome	Fórmula Química
Anatásio	TiO ₂	Hematita	α-Fe ₂ O ₃
Birnessita	Na _{0,7} Ca _{0,3} Mn ₇ O ₁₄ · 2H ₂ O	Ilmenita	FeTiO ₃
Boemita	γ-AlOOH	Lepidocrocita	γ-FeOOH
Ferri-hidrita	Fe ₁₀ O ₁₅ · 9H ₂ O	Lithiophorita	(Al,Li)MnO ₂ (OH) ₂
Gibbsite	γ-Al(OH) ₃	Maghemita	γ-Fe ₂ O ₃
Goethita	α-FeOOH	Magnetita	FeFe ₂ O ₄

^(a) γ denota empacotamento cúbico fechado de ânions, enquanto α denota empacotamento hexagonal fechado.

A3 – CAULIM: BREVE HISTÓRICO

Caulim é uma argila que, após queima, apresenta cor branca e é muito refratária. Quando beneficiada, é constituída essencialmente por caulinita podendo conter halloysita associada. O termo caulim é derivado da expressão chinesa “*Kao ling*”, que significa morro alto, nome de uma colina da China Central, perto da qual tal material era explorado para a fabricação de porcelana, há vários séculos (MOORE e REYNOLDS, 1986).

O caulim é utilizado principalmente nas indústrias de cerâmica, de papel e de refratários, além de aplicações em indústrias de borracha, de tintas, plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios, farmacêuticos, fertilizantes, dentre outras (DA SILVA, 2001). A indústria de papel responde pelo consumo mundial de 45 % de caulim, que é usado como carga na produção de papel para impressão e escrita e como revestimento de papéis especiais para impressão – *light weight coated* (LWC), cuchê e de papel cartão.

Além da caulinita como principal constituinte, na forma bruta pode apresentar partículas mais grossas e estruturas cristalinas menos degradadas, com presença de quartzo, feldspatos, micas e outros minerais menores ou acessórios, tais como

gibbsita, montmorilonita, clorita, turmalina, fluorita, topázio, hematita, limonita e pirita. A composição química e a mineralogia do caulim estão estreitamente relacionadas com a granulometria. Os requisitos básicos impostos pela indústria cerâmica ao caulim lavado de primeira qualidade são os seguintes: cor branca após queima a 1400 °C, teor de $\text{Al}_2\text{O}_3 > 36\%$ ($> 34\%$ para caulim de segunda qualidade) e teor de $\text{TiO}_2 < 1,1\%$ ($< 1,5\%$ para caulim de segunda qualidade).

A Tabela A5 ilustra uma típica relação entre a composição de um caulim e as suas faixas granulométricas, enquanto a Tabela A6 apresenta um resumo de análises químicas e mineralógicas de alguns caulins brasileiros pesquisados por Wilson *et al.* (1998).

Tabela A5 – Exemplo Típico da Relação Entre a Composição de um Caulim e sua Granulometria

Óxidos	Granito Caulinizado	< 38 μm	< 10 μm	< 2 μm
SiO_2	66,60	49,15	47,92	47,01
TiO_2	0,26	0,32	0,36	0,40
Al_2O_3	19,96	34,50	35,80	36,98
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	1,15	0,78	0,77	0,75
MgO	0,30	0,38	0,36	0,35
CaO	0,18	0,15	0,07	0,03
Na_2O	0,38	0,45	0,40	0,38
K_2O	3,90	2,65	1,95	1,48
P.F.	4,86	12,25	12,85	13,10
Total	99,89	100,63	100,48	99,48

Tabela A6 – Caracterização de Alguns Caulins Brasileiros (WILSON et al., 1998)

Type of deposit	Morphology	Locality	Refining level for sample	Chemical Analyses (wt % XRF)								Mineralogical Analyses (wt % XRD)							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	NaO	LOI	Kaolin	MICA	Feldspar	Quartz	Anatase	Rutile	Gilbste
Sedimentary	L Jari River, Para	(Prod)-1µm	45	37	2.2	1.3	0.03	0.03	0.01	0.08	14.4	99	tr	-	tr	1	-	-	-
	L Berenice Plateau	-3	45	38	2.1	1.4	0.04	0.01	0.01	0.07	14.0	99	tr	-	tr	1	-	-	-
	L Capim																		
	T Registro, SP	-15	47	37	0.80	0.70	0.05	0.06	0.04	0.11	14.5	93	5	-	-	tr	-	-	-
Pegmatites	T Marilac, MG	-15	46	40	0.05	0.50	0.04	0.03	0.53	0.05	13.8	95	4	tr	tr	-	-	tr	-
	T Bicas, MG	-15	46	40	0.06	0.05	0.03	0.08	0.24	0.06	13.8	95	4	-	-	-	-	tr	-
	T S. Antonio, Rio	-15	46	39	0.26	0.09	0.08	0.26	0.84	0.29	13.1	95	4	-	tr	-	-	-	-
	T Conceição, MG	-15	46	39	0.05	0.01	0.03	0.05	0.21	0.12	14.0	94	6	-	-	-	-	-	-
	L Junco, PB	-15	46	39	0.26	0.02	0.05	0.11	0.54	0.08	13.7	93	6	-	1	-	-	-	-
Granites	L Jundiapéba, SP	-15	46	39	0.71	0.05	0.04	0.12	1.25	0.12	13.0	90	7	-	1	-	-	-	-
	T Embu, SP	-15	46	39	0.36	0.01	0.07	0.09	0.74	0.43	13.6	96	4	-	-	-	-	-	-
	T Piracaia, SP	-15	49	35	1.40	0.14	0.05	0.16	2.40	0.08	12.1	82	7	9	2	-	-	-	-
Anorthosite	T Encruzilhada, RS	-5	45	40	0.34	0.01	0.24	0.44	1.10	0.18	13.1	85	15	-	tr	-	-	-	-
Volcanic	T S. Bento(Turvo) SC	-15	52	34	0.53	0.74	0.05	0.21	0.28	0.07	12.1	93	-	-	7	tr	-	-	-
	T S. Bento(Kovalski)	-15	57	30	0.98	0.25	0.05	0.26	1.20	0.06	11.1	89	-	-	11	-	-	-	-

(1) Morphology - L = (Kaolinite) / T= Tubular (halloysite)

A4 – Granulometria: Classificação de Peneiras

A análise granulométrica dos solos permite a determinação das dimensões das partículas, para faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, definindo a distribuição percentual em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra analisada.

Esta caracterização granulométrica pode ser realizada por peneiramento, para solos granulares como pedregulhos e areias, por sedimentação, no caso de solos argilosos ou pela combinação de ambos os processos. Para o caso de peneiramento, a Tabela A7, baseada no Handbook: Lide (1993 – 1994a), mostra uma correlação por peneira, de abertura das malhas com diâmetro máximo de partículas passantes e identificação da peneira.

Tabela A7 – Designação de Peneiras e Tamanho Aproximado de partículas (HANDBOOK: LIDE, 1993 – 1994a)

Abertura Nominal de Peneira – Padrão (mm)	Identificação		Diâmetro Máximo Aproximado de Partículas (mm)
	Peneira n ^o	("mesh size")	
4,750	4		4,760
4,000	5		–
3,350	6		3,360
2,800	7		2,830
2,360	8		2,380
2,000	10		–
1,700	12		1,680
1,400	14		1,410
1,180	16		1,190
1,000	18		–
0,850	20		0,840
0,710	25		–
0,600	30		0,590
0,500	35		–
0,425	40		0,420
0,355	45		–
0,300	50		0,297
0,250	60		0,250
0,212	70		0,210
0,180	80		0,177
0,150	100		0,149
0,125	120		–
0,106	140		0,105
0,090	170		–
0,075	200		0,074
0,063	230		0,062
0,053	270		0,053
0,045	325		0,044
0,038	400		0,037
–	600		0,025
–	625		0,020
–	1000		0,012
–	1250		0,010
–	2500		0,005

A5 – CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

As classificações convencionais para determinar o estado dos solos devem obedecer a uma seqüência de procedimentos, assim determinados: **descrição**, configurada pela análise tátil-visual feita durante a coleta do material no campo; **caracterização**, obtida pela classificação granulométrica ou de textura, em função dos agrupamentos por tamanho de partículas através dos ensaios de granulometria em laboratório por peneiramento e/ou sedimentação e **classificação**, que se baseia nos ensaios de granulometria e limites de Atterberg (limite de liquidez, LL e limite de plasticidade, LP).

Não existe uma concordância universal quanto ao intervalo de variação dos diâmetros de cada uma das frações que compõem os solos. As escalas granulométricas mais usadas para a caracterização textural dos solos são as elaboradas pelo MIT/1931, USBS e pela ABNT. A escala granulométrica da ABNT (NBR 6502) divide os solos nas seguintes frações:

- **Argila**: partícula com diâmetro inferior a 0,005 mm;
- **Silte**: partícula com diâmetro entre 0,005 mm e 0,05 mm;
- **Areia fina**: partícula com diâmetro entre 0,05 mm e 0,42 mm;
- **Areia média**: partícula com diâmetro entre 0,42 mm e 2,00 mm;
- **Areia grossa**: partícula com diâmetro entre 2,00 mm e 4,80 mm;
- **Pedregulho**: partícula com diâmetro entre 4,80 mm e 76 mm.

No presente trabalho foi utilizada a escala MIT – *Massachusetts Institute of Technology* (SOUZA SANTOS, 1989), que divide o solo nas faixas seguintes:

- **Argila**: partícula com diâmetro inferior a 0,002 mm;
- **Silte**: partícula com diâmetro entre 0,002 mm e 0,06 mm;
- **Areia fina**: partícula com diâmetro entre 0,06 mm e 0,20 mm;
- **Areia média**: partícula com diâmetro entre 0,20 mm e 0,60 mm;
- **Areia grossa**: partícula com diâmetro 0,60 mm e 2,00 mm;
- **Pedregulho**: partícula com diâmetro entre 2,00 mm e 60 mm.

Uma das classificações de solos mais utilizada é a do SUCS – *Sistema Unificado de Classificação de Solos* que os divide em solos grossos e solos finos, em 14 grupos identificados por duas letras, da seguinte forma:

- **Solos grossos:** GW, GP, GM, GC, SW, SP, SM e SC
- **Solos finos:** CL, ML, OL, CH, MH, OH e PT.

A primeira letra significa:

- **G:** *gravel* (pedregulho)
- **S:** *sand* (areia)
- **C:** *clay* (argila)
- **M:** *mö* (silte em sueco)
- **O:** *organic* (orgânico)
- **PT:** *peat* (turfa)

E o significado da segunda letra:

para os **solos grossos** (indicando granulometria):

- **W:** *well* (bem graduada)
- **P:** *poor* (mal graduada)
- **M:** *mö* (silte em sueco)
- **C:** *clayey* (argiloso)

para os **solos finos** (indicando plasticidade):

- **L:** *low* (baixa plasticidade)
- **H:** *high* (alta plasticidade)

A Tabela A8 ilustra os critérios do Sistema Unificado de Classificação de Solos e a Figura A2 apresenta a Carta de plasticidade, que também é necessária para os solos finos, solos com mais de 50 % (em massa) de partículas passando em peneira de abertura 0,075 mm (ASTM 200), para efetuar a classificação dos mesmos.

Tabela A8 – Critérios do Sistema Unificado de Classificação de Solos (ASTM, 1983; PASTORE e FONTES, 1998)

CRITÉRIOS PARA DETERMINAÇÃO DOS SUBGRUPOS E NOMES DOS GRUPOS				CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS		
Ensaio de Laboratório				Símbolo	Nome	
Solos Grossos (% retida na peneira 0,074 mm maior que 50 %)	Pedregulhos (mais que 50 % da fração grossa é retida na peneira 4,8 mm)	Pedregulhos limpos: < 5 % passa na peneira 0,074mm	Cu > 4 , 1 < Cc < 3	GW	Pedregulho bem graduado	
			Cu < 4 e/ou Cc > 3	GP	Pedregulho mal graduado	
		Pedregulhos com finos: > 12 % passa na peneira 0,074 mm	Finos classificados como	ML MH CL CH	GM	Pedregulho siltoso
					GC	Pedregulho argiloso
		Areias (mais que 50 % da fração passa na peneira 4,8 mm)	Areias limpas: < 5 % passa na peneira 0,074 mm	Cu > 6 , 1 < Cc < 3	SW	Areia bem graduada
				Cu < 6 e/ou Cc < 3	SP	Areia mal graduada
Areias com finos: > 12 % passa na peneira 0,074 mm			Finos classificados como	ML MH CL CH	SM	Areia siltosa
				SC	Areia argilosa	
Solos Finos (% passada na peneira 0,074 mm maior que 50 %)	Siltes e Argilas LL < 50 %	Inorgânicos	IP > 7, pontos sobre ou acima da linha A	CL	Argila pouco plástica	
			IP < 4, pontos abaixo da linha A	ML	Silte	
		Orgânicos	LL seco < 0,75 LL natural	OL	Argila siltosa orgânica Silte orgânico	
	Siltes e Argilas LL > 50 %	Inorgânicos	Pontos sobre ou acima da linha A	CH	Argila muito plástica	
			Pontos abaixo da linha A	MH	Silte elástico	
		Orgânicos	LL seco < 0,75 LL natural	OH	Argila orgânica Silte orgânico	
Solos Altamente Orgânicos	Principalmente matéria orgânica, cor escura e cheiro			PT	Turfa	

Obs.: Cu = D60 / D10

Cc = (D30)² / (D10xD60)

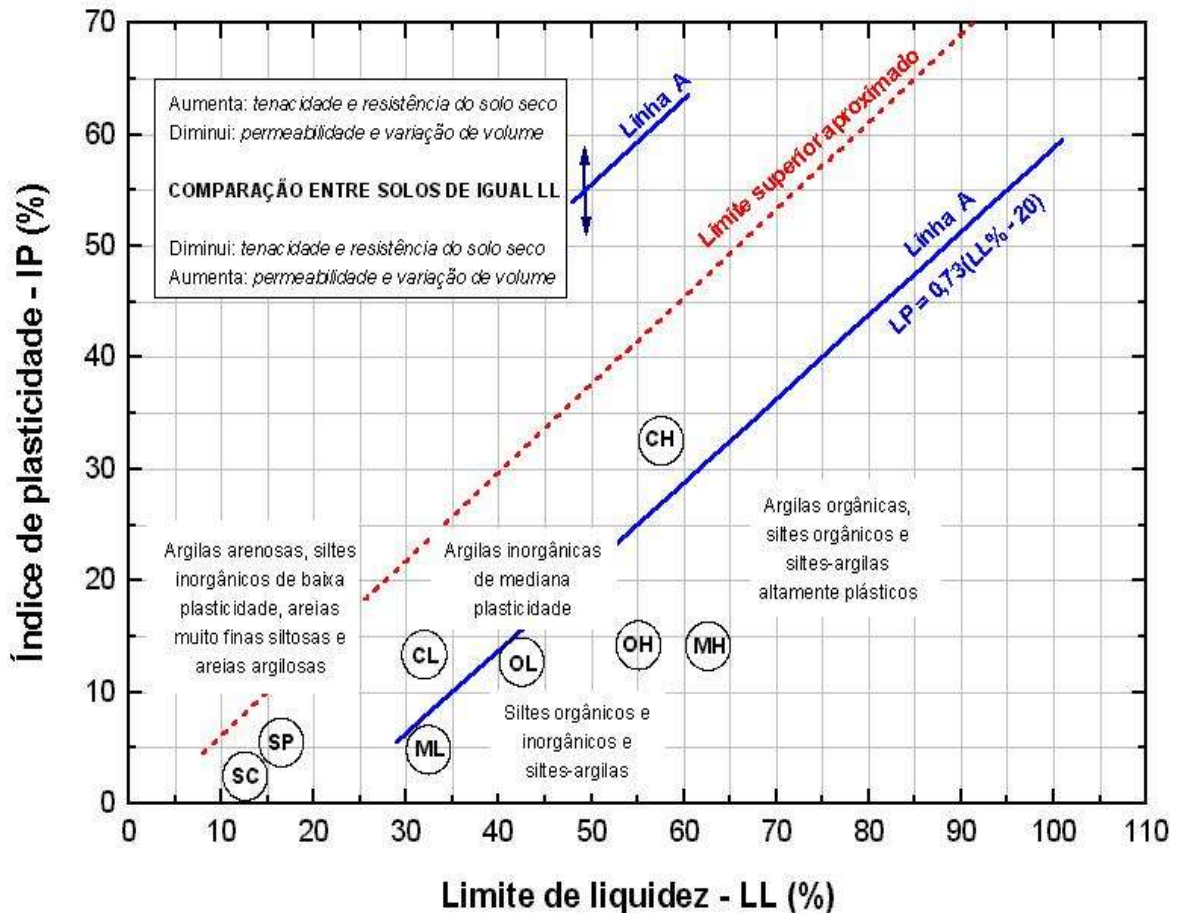


Figura A2 – Carta de Plasticidade Para Classificação de Solos Finos Pelo SUCS (PASTORE e FONTES, 1998)

A6 – ALGUMAS NORMAS TÉCNICAS APLICADAS AOS ENSAIOS TECNOLÓGICOS

As características de qualidade de um produto cerâmico devem ser avaliadas e atenderem às especificações das normas nacionais, NBR, emitidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

A seguir são apresentadas algumas normas disponíveis:

NBR – 6221 → Solo – determinação da massa específica real dos grãos;

NBR – 6460 → Tijolo maciço cerâmico para alvenaria – verificação da resistência à compressão;

- NBR – 6461** → Bloco cerâmico para alvenaria – resistência à compressão;
- NBR – 6462** → Telha cerâmica tipo francesa – determinação da carga de ruptura à flexão;
- NBR – 6480** → Piso cerâmico – determinação da absorção de água;
- NBR – 6508** → Solo – massa específica real dos grãos;
- NBR – 6549** → Solo – determinação do limite de liquidez;
- NBR – 7170** → Tijolo maciço cerâmico para alvenaria;
- NBR – 7171** → Bloco cerâmico para alvenaria;
- NBR – 7172** → Telha cerâmica tipo francesa;
- NBR – 7180** → Solo – determinação do limite de plasticidade;
- NBR – 7181** → Solo – análise granulométrica;
- NBR – 8038** → Telha cerâmica tipo francesa – forma e dimensões;
- NBR – 8039** → Projeto e execução de telhados com telhas cerâmicas tipo francesa;
- NBR – 8041** → Tijolo maciço para alvenaria – formas e dimensões;
- NBR – 8042** → Bloco cerâmico para alvenaria – formas e dimensões;
- NBR – 8043** → Bloco cerâmico portante para engenharia;
- NBR – 8545** → Execução de alvenaria sem função estrutural de tijolos e blocos cerâmicos;
- NBR – 8947** → Telha cerâmica - determinação da massa e da absorção de água;
- NBR – 8948** → Telha cerâmica – verificação de impermeabilidade;
- NBR – 8949** → Paredes de alvenaria estrutural – ensaio à compressão simples;
- NBR – 9451** → Piso cerâmico – determinação da tensão de ruptura à flexão;
- NBR – 9598** → Telha cerâmica de capa e canal tipo paulista – dimensões;
- NBR – 9599** → Telha cerâmica de capa e canal tipo plana – dimensões;
- NBR – 9600** → Telha cerâmica de capa e canal tipo colonial – dimensões;

NBR – 9601 → Telha cerâmica de capa e canal;

NBR – 9602 → Telha cerâmica de capa e canal – determinação da carga de ruptura à flexão;

NBR – 13582 → Telha cerâmica tipo romana.

A7 – CONTROLE DA POLUIÇÃO DO AR (POLUIÇÃO, 2002)

Para controlar a poluição do ar, os instrumentos legais básicos são os padrões de qualidade do ar, o zoneamento ambiental, os padrões de incremento e os padrões de emissão de poluentes aéreos.

A legislação brasileira referente ao controle da poluição do ar está constituída de três Resoluções do CONAMA:

- **nº 05/89**, que institui o PRONAR – Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar;
- **nº 03/90**, que estabelece novos Padrões de Qualidade do Ar;
- **nº 08/90**, que estabelece Padrões de Emissão de Poluentes do Ar para novas fontes fixas de poluição.

No Brasil, a Resolução CONAMA 005/89, de 15/06/1989 instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR, como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem-estar das populações e melhoria da qualidade da vida.

A função do PRONAR é permitir o desenvolvimento econômico e social do país, de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes atmosféricos, com os seguintes objetivos:

- melhoria da qualidade do ar;
- atendimento dos padrões estabelecidos;
- não comprometimento da qualidade do ar e áreas consideradas não degradadas.

São definidas como estratégias do PRONAR:

- fixação de limites máximos de emissão;
- adoção de padrões nacionais de qualidade do ar (primários e secundários);
- prevenção da deterioração significativa da qualidade do ar (por classificação de usos pretendidos por zonas);
- criação de uma Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade do Ar;
- gerenciamento do licenciamento de fontes de poluição do ar;
- inventário nacional de fontes e poluentes do ar;
- gestões políticas junto a órgãos da administração pública e entidades privadas;
- desenvolvimento nacional na área de poluição do ar;
- ações de curto, médio e longo prazo (destacando-se dentro das ações de curto prazo, a definição dos limites de emissão para fontes prioritárias, entre as quais constam as fontes de combustão externa).

Como a legislação brasileira tem se baseado na americana, a cronologia desta última é apresentada a título comparativo.

Em 1970, a Lei do Ar Limpo – "*Clean Air Act*" (criada em 1963), recebeu emendas que criaram os padrões nacionais de qualidade do ar e os padrões de emissão para alguns tipos de fontes estacionárias.

Em 1977, uma nova emenda ao "*Clean Air Act*" estabeleceu "Prevenção da Deterioração Significativa da Qualidade do Ar" ("*Prevention of Significant Deterioration*" – PSD), que definiu os incrementos que cada nova fonte poluidora pode acrescentar à concentração já existente em áreas que atendem aos padrões nacionais de qualidade do ar. Para áreas que não atendem aos padrões de qualidade do ar, foram criadas as "*Emissions Offset*"; as quais permitem que novas fontes se instalem em regiões já comprometidas desde que exista um balanço positivo nas emissões globais.

Dando continuidade à política das "*Emissions Offset*", no final de 1979 e início de 1980, surgiram dois eventos significativos que são, respectivamente, o "*Bubble Policy*" (estratégia da bolha) e o "*Emission Reduction Credits*" – ERCs, que são alternativas para negociações de redução das emissões em áreas já saturadas.

A7.1 – Legislação Federal de Qualidade do Ar

- **Lei nº 6.938/1981** e seu decreto regulamentador nº 88.821/1983 → define as regras gerais para políticas ambientais, para o sistema de licenciamento e cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que tem a responsabilidade de estabelecer padrões e métodos ambientais.

- **Portaria nº 231/1976** → Ministério do Interior estabelece os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar para material particulado, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e oxidantes. Os padrões de emissão serão propostos pelos Estados.

- **Resolução CONAMA nº 003/90** de 28/06/90 → na qual o IBAMA estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar.

- **Resolução CONAMA nº 008/90** de 06/12/90 → que estabelece limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa em fontes novas fixas, com potências nominais até 70 MW e superiores.

A7.2 – Resolução / CONAMA / Nº 008 de 06 de Dezembro de 1990

Publicada no D.O.U., de 28/12/1990, Seção I, Pág. 25.539

Esta Resolução do CONAMA estabelece padrões de emissão para dióxido de enxofre e material particulado, para fontes fixas, cuja combustão seja realizada nos seguintes equipamentos: caldeiras, geradores de vapor, centrais para geração de eletricidade, fornos, fornalhas, estufas e secadores para a geração e uso de energia térmica, incineradores e gaseificadores. Tal Resolução é descrita a seguir.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, no uso das atribuições que lhe são conferidas pela Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, alterada pela Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990, regulamentadas pelo Decreto nº

99.274, de 06 de junho de 1990, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando o previsto na Resolução/CONAMA/nº 05, de 15 de junho de 1989, que instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar PRONAR;

Considerando a necessidade do estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) em fontes fixas de poluição;

Considerando, que o estabelecimento deste mecanismo, em nível nacional, constitui-se no mais eficaz instrumento de controle da poluição atmosférica, em conjunto com os limites máximos de emissão veiculares, já fixados pelo PROCONVE,

Considerando que, entre toda a tipologia industrial, os processos de combustão externa constituem-se no maior contingente de fontes fixas de poluentes atmosféricos, o que justifica ser a primeira atividade a ter emissões regulamentadas em nível nacional, RESOLVE:

Art. 1º – Estabelecer, em nível nacional, limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) para processos de combustão externa em fontes novas fixas de poluição com potências nominais totais até 70 MW (setenta megawatts) e superiores.

§ 1º – A definição de limites máximos de emissão é aquela dada pela Resolução CONAMA nº 05, de 15.06.89, que instituiu o PRONAR.

§ 2º – Para os efeitos desta Resolução fontes novas de poluição são aquelas pertencentes a empreendimentos cujas LP venha a ser solicitada aos órgãos licenciadores competentes após a publicação desta Resolução.

§ 3º – Entende-se por processo de combustão externa em fontes fixas toda a queima de substâncias combustíveis realizada nos seguintes equipamentos: caldeiras; geradores de vapor; centrais para a geração de energia elétrica; fornos, fornalhas, estufas e secadores para a geração e uso de energia térmica incineradores e gaseificadores.

Art 2º – Para efeitos desta Resolução, ficam definidos os seguintes limites máximos de emissão para particulados totais e dióxido de enxofre (SO₂), expressos em peso de poluentes por poder calorífico superior ao do combustível e densidade

calorimétrica, consoante a classificação de usos pretendidos, definidos pelo PRONAR.

2.1 – Para novas fontes fixas com potência nominal total igual ou inferior a 70 MW (setenta megawatts).

2.1.1 – Áreas Classe I

2.1.1.1 – Áreas a serem atmosféricamente preservadas (Unidades de Conservação com exceção das APA'S).

Nestas áreas fica proibida qualquer atividade econômica que gere poluição do ar.

2.1.1.2 – Áreas a serem atmosféricamente conservadas (lazer, turismo, estâncias climáticas, hidrominerais e hidrotérmicas)

a) Partículas Totais

– 120 (cento e vinte) gramas por milhão de quilocalorias.

b) Densidade Calorimétrica

– Máximo de 20 % (vinte por cento), equivalente a Escala de Ringelmann nº 01, exceto na operação de ramonagem e na partida do equipamento.

c) Dióxido de Enxofre (SO₂)

– 2.000 (dois mil) gramas por milhão de quilocalorias.

d) O limite de consumo de óleo combustível por fonte fixa, (correspondente à capacidade nominal total do(s) equipamento(s)), será de 3.000 toneladas por ano. Consumos de óleo superiores ao ora estabelecido, ou o uso de outros combustíveis estarão sujeitos à aprovação do órgão Estadual do Meio Ambiente por ocasião do licenciamento ambiental.

2.1.2 – Áreas Classe II e III

a) Partículas Totais

– 350 (trezentos e cinquenta) gramas por milhão de quilocalorias (para óleo combustível).

– 1.500 (hum mil e quinhentos) gramas por milhão de quilocalorias (para carvão mineral).

b) Densidade Calorimétrica

– Máximo de 20 % (vinte por cento), equivalente a Escala de Ringelmann nº 01, exceto na operação de ramonagem e na partida do equipamento.

c) Dióxido de Enxofre (SO₂)

– 5.000 (cinco mil) gramas por milhão de quilocalorias (para óleo combustível e carvão mineral).

2.2 – Para novas fontes fixas com potência nominal total superior a 70MW (setenta megawatts).

2.2.1 – Áreas Classe I

Nestas áreas não será permitida a instalação de novas fontes fixas com este porte.

2.2.2 – Áreas Classe II e III

a) Partículas Totais

– 120 (cento e vinte) gramas por milhão de quilocalorias (para óleo combustível).

– 800 (oitocentos) gramas por milhão de quilocalorias (para carvão mineral).

b) Densidade Calorimétrica

– Máximo de 2 % (vinte por cento), equivalente a Escala de Ringelmann nº 01, exceto na operação de ramonagem ou na partida do equipamento.

c) Dióxido de Enxofre (SO₂)

– 2.000 (dois mil) gramas por milhão de quilocalorias para óleo combustível e carvão mineral).

Art 3º – Para outros combustíveis, exceto óleo combustível e carvão mineral, caberá aos Órgãos Estaduais de Meio Ambiente o estabelecimento de limites máximos de emissão para partículas totais, dióxido e enxofre e, se for o caso, outros poluentes, quando do licenciamento ambiental do empreendimento.

Art 4º – Cabe aos órgãos Estaduais de Meio Ambiente propor aos governos de seus respectivos estados o enquadramento de suas áreas Classe I e III,

conforme já previsto na Resolução/CONAMA/nº 05/89 e Resolução/CONAMA/nº 05/89 e Resolução/CONAMA/nº 03/90.

Art. 5º – O atendimento aos limites máximos de emissão aqui estabelecidos, não exime o empreendedor do atendimento a eventuais exigências de controle complementares, conforme a legislação vigente.

Art 6º – A verificação do atendimento aos limites máximos de emissão fixados através desta Resolução, quando do fornecimento da LO - Licença de Operação, poderá ser realizada pelo órgão ambiental licenciador ou pela Empresa em Licenciamento, desde que com acompanhamento do referido órgão ambiental licenciador.

Art 7º – Os limites máximos de emissão aqui fixados são passíveis de uma 1ª. revisão dentro de dois anos, e em seguida a cada 05 (cinco) anos, quando também poderão ser, eventualmente, acrescentados outros poluentes gerados nos processos de combustão externa em fontes fixas.

Art 8º – Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

A8 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Padrões PDF⁴⁰ utilizados nesta pesquisa para a identificação de fases cristalinas, segundo o JCPDS – *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards*:

⁴⁰ *Powder Diffraction File* – Sistema de identificação.

- **Caulinita – 1A**

14-0164	Quality: I	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
CAS Number:		Aluminum Silicate Hydroxide
Molecular Weight: 258.16		Ref: Goodyear, Duffin, Mineral. Mag., 32, 902 (1961)
Volume[CD]: 330.43		
Dx: 2.595 Dm: 2.645		
Sys: Anorthic		
Lattice: End-centered		
S.G.: C1		
Cell Parameters:		
a 5.155 b 8.959 c 7.407		
α 91.68 β 104.9 γ 89.94		
SS/FQM: F30=35(0.022, 38)		
I/cor:		
Rad: CuKα		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: other		
Mineral Name:		
Kaolinite-1A		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	
12.344	100	0	0	1	40.018	20	1	3	2	50.417	20	2	2	3	
19.826	35	0	2	0	40.316	5	0	4	0	51.051	25	0	0	4	
20.340	60	1	1	0	40.677	10	2	2	1	53.592	25	2	2	2	
21.225	45	1	1	1	41.083	20	1	3	2	54.313	25	1	1	5	0
21.468	35	1	1	1	41.299	20	2	0	1	54.593	25	1	1	5	1
23.120	40	0	2	1	41.558	5	2	2	0	55.019	40	2	4	0	
23.758	25	0	2	1	42.003	10	0	4	1	55.343	40	2	4	0	
24.877	80	0	0	2	42.374	20	0	2	3	55.488	10	0	4	3	
26.054	5	1	1	1	42.731	10	0	4	1	55.744	40	3	3	1	2
26.400	35	1	1	1	43.224	10	2	2	2	56.338	30	3	1	0	
28.286	20	1	1	2	43.508	5	0	2	3	56.831	70	1	3	3	
28.732	20	1	1	2	43.863	20	2	2	2	57.333	30	0	4	3	
32.511	20	0	2	2	45.415	35	2	0	3	57.845	10	1	1	5	2
34.967	35	2	0	1	45.657	35	1	3	2	58.165	60	1	3	4	
35.151	25	1	3	0	45.975	20	2	2	1	58.733	10	2	4	1	
35.408	35	1	3	1	46.523	20	2	2	1	59.523	30	2	2	4	
35.641	10	1	1	2	46.853	35	1	3	2	59.863	40	1	1	4	
35.995	45	2	0	0	47.319	20	0	4	2	60.207	40	2	0	3	
37.717	25	0	0	3	47.715	5b	1	1	3	61.219	5	3	3	1	1
38.351	40	2	0	2	47.955	25	1	3	3	61.624	5	2	4	3	
38.504	40	1	3	1	48.692	20	0	4	2	62.360	90b	3	3	1	
39.078	5	1	1	3	49.396	25	1	3	3						
39.291	35	1	3	1	49.596	35	2	2	3						

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	
7.1700	100	0	0	1	2.2530	20	1	3	2	1.8100	20	2	2	3	
4.4780	35	0	2	0	2.2370	5	0	4	0	1.7890	25	0	0	4	
4.3660	60	1	1	0	2.2180	10	2	2	1	1.7100	25	2	2	2	
4.1860	45	1	1	1	2.1970	20	1	3	2	1.6890	25	1	1	5	0
4.1390	35	1	1	1	2.1860	20	2	0	1	1.6810	25	1	1	5	1
3.8470	40	0	2	1	2.1730	5	2	2	0	1.6690	40	2	4	0	
3.7450	25	0	2	1	2.1510	10	0	4	1	1.6600	40	2	4	0	
3.5790	80	0	0	2	2.1330	20	0	2	3	1.6560	10	0	4	3	
3.4200	5	1	1	1	2.1160	10	0	4	1	1.6490	40	3	3	1	2
3.3760	35	1	1	1	2.0930	10	2	2	2	1.6330	30	3	1	0	
3.1550	20	1	1	2	2.0800	5	0	2	3	1.6200	70	1	3	3	
3.1070	20	1	1	2	2.0640	20	2	2	2	1.6070	30	0	4	3	
2.7540	20	0	2	2	1.9970	35	2	0	3	1.5940	10	1	1	5	2
2.5660	35	2	0	1	1.9870	35	1	3	2	1.5860	60	1	3	4	
2.5530	25	1	3	0	1.9740	20	2	2	1	1.5720	10	2	4	1	
2.5350	35	1	3	1	1.9520	20	2	2	1	1.5530	30	2	2	4	
2.5190	10	1	1	2	1.9390	35	1	3	2	1.5450	40	1	1	4	
2.4950	45	2	0	0	1.9210	20	0	4	2	1.5370	40	2	0	3	
2.3850	25	0	0	3	1.9060	5b	1	1	3	1.5140	5	3	3	1	1
2.3470	40	2	0	2	1.8970	25	1	3	3	1.5050	5	2	4	3	
2.3380	40	1	3	1	1.8700	20	0	4	2	1.4890	90b	3	3	1	
2.3050	5	1	1	3	1.8450	25	1	3	3						
2.2930	35	1	3	1	1.8380	35	2	2	3						

• **Ilita – 2M1**

26-0911 Quality: I	(K, H3 O) Al2 Si3 Al O10 (OH)2														
CAS Number:	Potassium Aluminum Silicate Hydroxide														
Molecular Weight: 398.31	Ref: Sekino et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 189 (1973)														
Volume[CD]: 937.83															
Dx: 2.820 Dm: 2.790															
Sys: Monoclinic															
Lattice: End-centered															
S.G.: C2/c(15)															
Cell Parameters:															
a 5.19 b 9.00 c 20.16															
α β 95.18 γ															
SS/FOM: F18=2(0.082,148)															
I/Icor:															
Rad: CoKα	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
Lambda: 1.7902	8.836	90	0	0	2	25.726	14b	$\bar{1}$	1	4	35.050	12b	1	3	1
Filter: Fe	17.653	50	0	0	4	26.667	100	0	0	6	35.758	8	0	0	8
d-sp:	19.801	16	$\bar{1}$	1	0	27.857	16	1	1	4	36.449	8	$\bar{1}$	3	3
Mineral Name:	19.981	14	$\bar{1}$	1	1	29.878	18b	0	2	5	40.208	4	2	2	0
Illite-2M1	22.842	8b	$\bar{1}$	1	3	31.170	12b	1	1	5	45.186	50	1	3	6
	23.901	12	0	2	3	31.948	12	$\bar{1}$	1	6	61.843	14	$\bar{3}$	3	1

Valores de 2θ
convertidos para
radiação Cu-Kα.

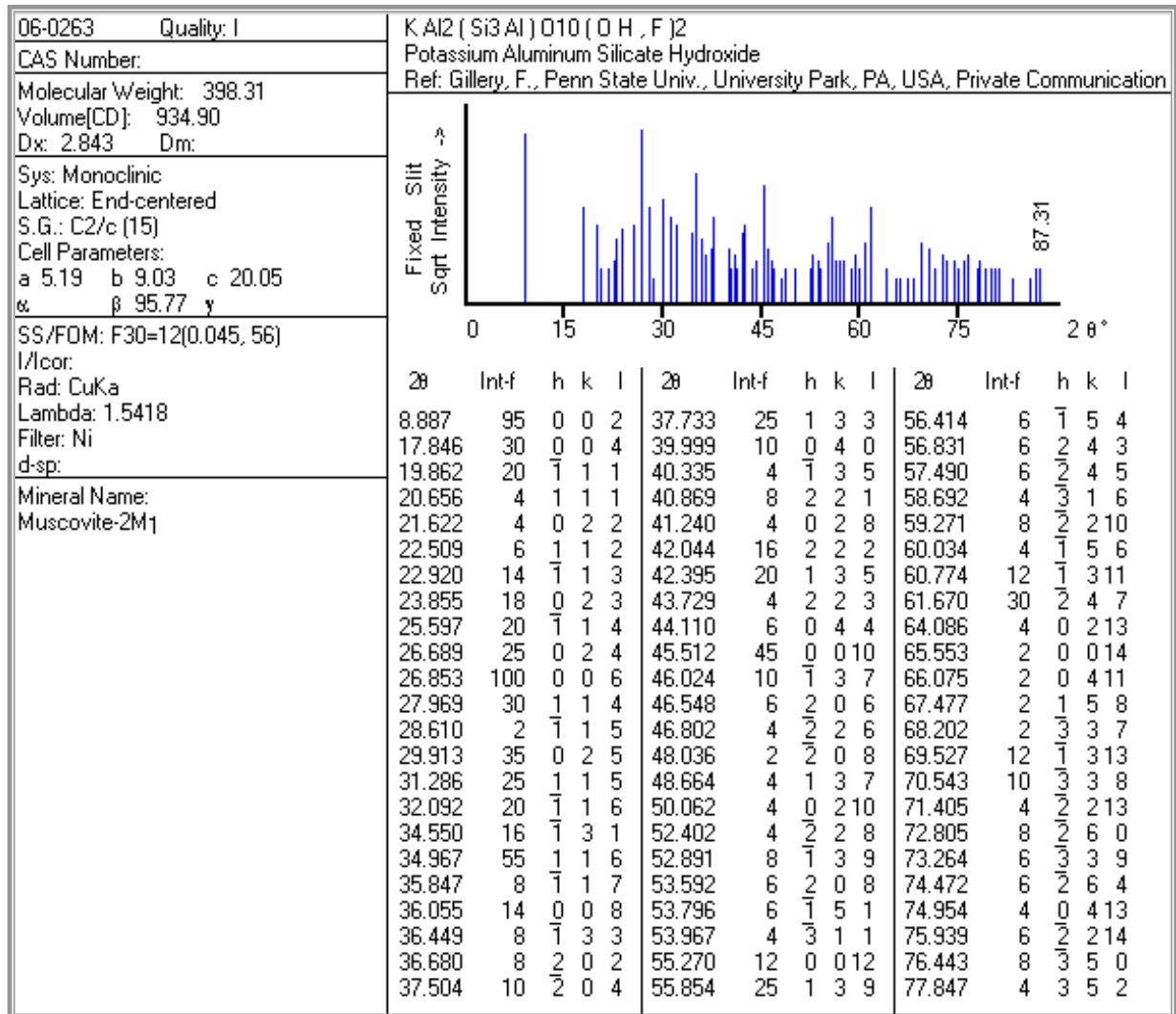
d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
10.000	90	0	0	2	3.4600	14b	$\bar{1}$	1	4	2.5580	12b	1	3	1
5.0200	50	0	0	4	3.3400	100	0	0	6	2.5090	8	0	0	8
4.4800	16	$\bar{1}$	1	0	3.2000	16	1	1	4	2.4630	8	$\bar{1}$	3	3
4.4400	14	$\bar{1}$	1	1	2.9880	18b	0	2	5	2.2410	4	2	2	0
3.8900	8b	$\bar{1}$	1	3	2.8670	12b	1	1	5	2.0050	50	1	3	6
3.7200	12	0	2	3	2.7990	12	$\bar{1}$	1	6	1.4990	14	$\bar{3}$	3	1

• **Ilita – 1M (amônia)**

46-1344 Quality: I	[(NH ₄), K](Si, Al) ₄ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂																																																																																																																																																																	
CAS Number:	Potassium Ammonium Aluminum Silicon Oxide Hydroxide																																																																																																																																																																	
Molecular Weight: 378.35	Ref: Daniels, E., Altaner, S., Am. Mineral., 75, 825 (1990)																																																																																																																																																																	
Volume[CD]: 481.24																																																																																																																																																																		
Dx: Dm:																																																																																																																																																																		
Sys: Monoclinic	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>8.585</td> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>32.954</td> <td>17</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>44.201</td> <td>12</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>17.285</td> <td>42</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>34.911</td> <td>75</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>46.123</td> <td>8</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>19.773</td> <td>100</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>36.040</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>47.371</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>20.368</td> <td>55</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>36.664</td> <td>17</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>49.396</td> <td>5</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>21.569</td> <td>21</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>37.327</td> <td>20</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>54.244</td> <td>19</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>24.118</td> <td>72</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>37.964</td> <td>9</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>61.715</td> <td>31</td> <td>0</td> <td>6</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>26.132</td> <td>58</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>40.073</td> <td>9</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>61.715</td> <td>31</td> <td>2</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>28.799</td> <td>55</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>40.601</td> <td>8</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>30.088</td> <td>9</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>41.618</td> <td>12</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>3</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>												2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	8.585	100	0	0	1	32.954	17	0	2	3	44.201	12	0	0	5	17.285	42	0	0	2	34.911	75	1	3	1	46.123	8	1	3	3	19.773	100	0	2	0	36.040	8	2	0	2	47.371	4	2	2	2	20.368	55	1	1	1	36.664	17	1	3	1	49.396	5	2	2	4	21.569	21	0	2	1	37.327	20	1	3	2	54.244	19	1	3	5	24.118	72	1	1	2	37.964	9	2	0	1	61.715	31	0	6	0	26.132	58	0	0	3	40.073	9	0	4	0	61.715	31	2	4	4	28.799	55	1	1	2	40.601	8	1	3	2						30.088	9	1	1	3	41.618	12	1	3	3					
2θ													Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																								
8.585													100	0	0	1	32.954	17	0	2	3	44.201	12	0	0	5																																																																																																																																								
17.285													42	0	0	2	34.911	75	1	3	1	46.123	8	1	3	3																																																																																																																																								
19.773													100	0	2	0	36.040	8	2	0	2	47.371	4	2	2	2																																																																																																																																								
20.368	55	1	1	1	36.664	17	1	3	1	49.396	5	2	2	4																																																																																																																																																				
21.569	21	0	2	1	37.327	20	1	3	2	54.244	19	1	3	5																																																																																																																																																				
24.118	72	1	1	2	37.964	9	2	0	1	61.715	31	0	6	0																																																																																																																																																				
26.132	58	0	0	3	40.073	9	0	4	0	61.715	31	2	4	4																																																																																																																																																				
28.799	55	1	1	2	40.601	8	1	3	2																																																																																																																																																									
30.088	9	1	1	3	41.618	12	1	3	3																																																																																																																																																									
SS/FOM: F24=8(0.035, 85)																																																																																																																																																																		
l/lcor:																																																																																																																																																																		
Rad: CuKα																																																																																																																																																																		
Lambda: 1.5418																																																																																																																																																																		
Filter:																																																																																																																																																																		
d-sp: diffractometer																																																																																																																																																																		
Mineral Name:																																																																																																																																																																		
Illite-1M, ammonian																																																																																																																																																																		

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
10.300	100	0	0	1	2.7180	17	0	2	3	2.0490	12	0	0	5
5.1300	42	0	0	2	2.5700	75	1	3	1	1.9680	8	1	3	3
4.4900	100	0	2	0	2.4920	8	2	0	2	1.9190	4	2	2	2
4.3600	55	1	1	1	2.4510	17	1	3	1	1.8450	5	2	2	4
4.1200	21	0	2	1	2.4090	20	1	3	2	1.6910	19	1	3	5
3.6900	72	1	1	2	2.3700	9	2	0	1	1.5030	31	0	6	0
3.4100	58	0	0	3	2.2500	9	0	4	0	1.5030	31	2	4	4
3.1000	55	1	1	2	2.2220	8	1	3	2					
2.9700	9	1	1	3	2.1700	12	1	3	3					

• **Mica Muscovita – 2M1**



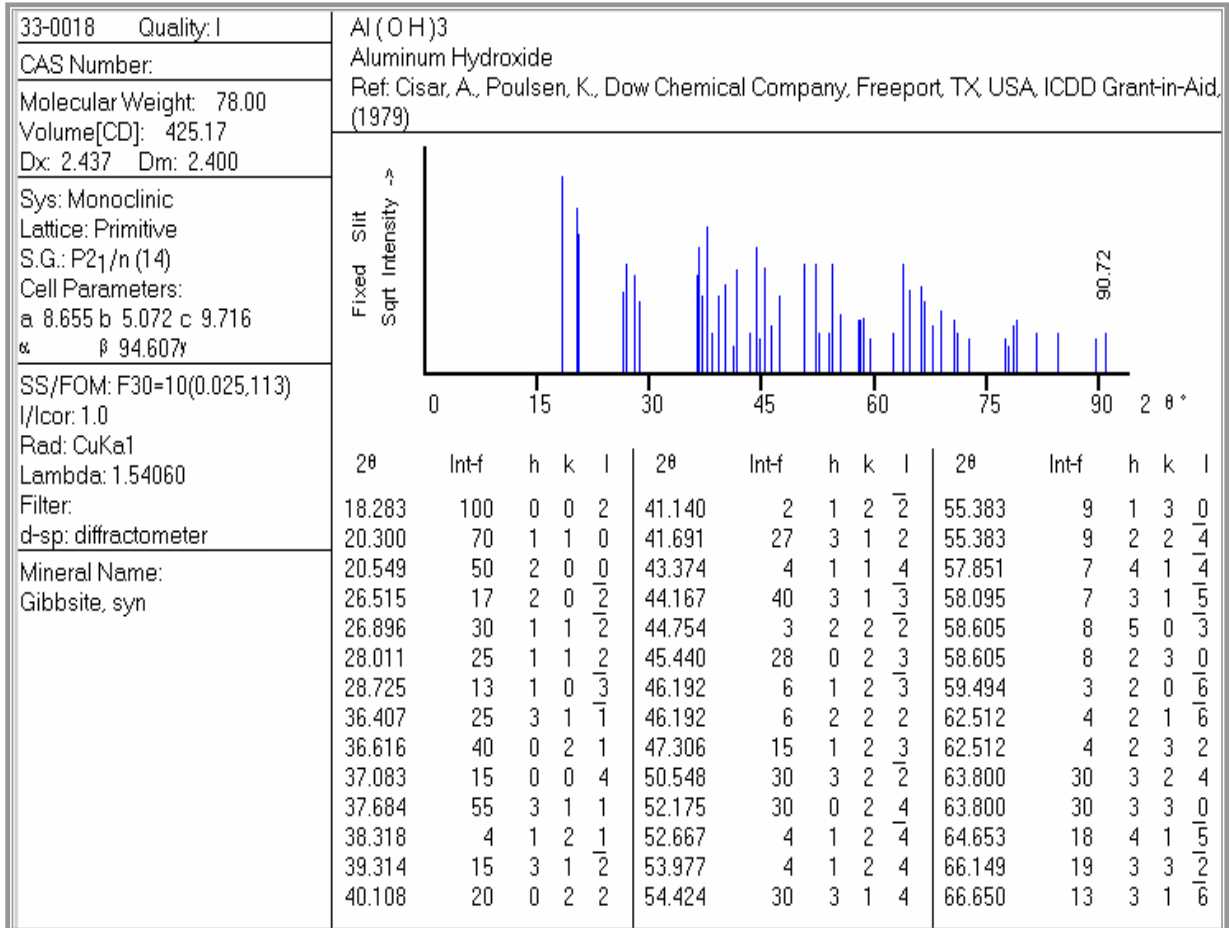
d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	
9.9500	95	0	0	2	2.3840	25	1	3	3	1.6310	6	1	5	4	
4.9700	30	0	0	4	2.2540	10	0	4	0	1.6200	6	2	4	3	
4.4700	20	1	1	1	2.2360	4	1	3	5	1.6030	6	2	2	4	5
4.3000	4	1	1	1	2.2080	8	2	2	1	1.5730	4	3	3	1	6
4.1100	4	0	2	2	2.1890	4	0	2	8	1.5590	8	2	2	2	10
3.9500	6	1	1	2	2.1490	16	2	2	2	1.5410	4	1	5	6	
3.8800	14	1	1	3	2.1320	20	1	3	5	1.5240	12	1	1	3	11
3.7300	18	0	2	3	2.0700	4	2	2	3	1.5040	30	2	4	7	
3.4800	20	1	1	4	2.0530	6	0	4	4	1.4530	4	0	2	13	
3.3400	25	0	2	4	1.9930	45	0	0	10	1.4240	2	0	0	14	
3.3200	100	0	0	6	1.9720	10	1	3	7	1.4140	2	0	4	11	
3.1900	30	1	1	4	1.9510	6	2	0	6	1.3880	2	1	5	8	
3.1200	2	1	1	5	1.9410	4	2	2	6	1.3750	2	3	3	7	
2.9870	35	0	2	5	1.8940	2	2	0	8	1.3520	12	1	1	3	13
2.8590	25	1	1	5	1.8710	4	1	3	7	1.3350	10	3	3	8	
2.7890	20	1	1	6	1.8220	4	0	2	10	1.3210	4	2	2	2	13
2.5960	16	1	3	1	1.7460	4	2	2	8	1.2990	8	2	6	0	
2.5660	55	1	1	6	1.7310	8	1	3	9	1.2920	6	3	3	9	
2.5050	8	1	1	7	1.7100	6	2	0	8	1.2740	6	2	6	4	
2.4910	14	0	0	8	1.7040	6	1	5	1	1.2670	4	0	4	13	
2.4650	8	1	3	3	1.6990	4	3	1	1	1.2530	6	2	2	14	
2.4500	8	2	0	2	1.6620	12	0	0	12	1.2460	8	3	5	0	
2.3980	10	2	0	4	1.6460	25	1	3	9	1.2270	4	3	5	2	

• **Mica Muscovita – 2M (amônia)**

46-1311 Quality:	(K, NH ₄ , Na) Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂														
CAS Number:	Potassium Sodium Ammonium Aluminum Silicate Hydroxide														
Molecular Weight: 399.41	Ref: Kawano, M., Tomita, K., Clay Sci., 7, 161 (1988)														
Volume[CD]: 926.87															
Dx: Dm:															
Sys: Monoclinic															
S.G.:															
Cell Parameters:															
a 5.16 b 8.99 c 20.06															
α β 95.1 γ															
SS/FOM: F22= 1 (0.077,323)															
I/I _{cor} :															
Rad: CuKα															
Lambda: 1.5418															
Filter:															
d-sp: diffractometer															
Mineral Name:															
Muscovite-2M, ammonian															
	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
	8.677	100	0	0	2	27.800	3	1	1	4	37.684	9	[2	1	$\bar{3}$]]
	17.703	35	0	0	4	29.019	5	[1	2	$\bar{3}$]]	40.129	2	[0	4	0]]
	19.822	21	1	1	0	29.852	8	[0	3	0]]	42.250	8	[2	2	2]]
	21.611	2	0	2	2	31.185	7	1	1	5	45.248	27	[1	4	2]]
	22.962	4	1	1	$\bar{3}$	34.702	3	[1	3	$\bar{1}$]]	55.634	13	[2	4	2]]
	24.071	8	0	2	3	34.995	18	[0	3	4]]	61.807	8	0	6	0
	25.508	3	1	1	4	35.817	2	1	2	5					
	26.697	52	[0	2	4]]	36.602	6	1	3	$\bar{3}$					

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
10.190	100	0	0	2	3.2090	3	1	1	4	2.3870	9	[2	1	$\bar{3}$]]
5.0100	35	0	0	4	3.0770	5	[1	2	$\bar{3}$]]	2.2470	2	[0	4	0]]
4.4790	21	1	1	0	2.9930	8	[0	3	0]]	2.1390	8	[2	2	2]]
4.1120	2	0	2	2	2.8680	7	1	1	5	2.0040	27	[1	4	2]]
3.8730	4	1	1	$\bar{3}$	2.5850	3	[1	3	$\bar{1}$]]	1.6520	13	[2	4	2]]
3.6970	8	0	2	3	2.5640	18	[0	3	4]]	1.5010	8	0	6	0
3.4920	3	1	1	4	2.5070	2	1	2	5					
3.3390	52	[0	2	4]]	2.4550	6	1	3	$\bar{3}$					

• **Gibbsite**



d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.8486	100	0	0	2	2.1924	2	1	2	$\bar{2}$	1.6576	9	1	3	0
4.3711	70	1	1	0	2.1647	27	3	1	2	1.6576	9	2	2	$\bar{4}$
4.3187	50	2	0	0	2.0845	4	1	1	4	1.5926	7	4	1	$\bar{4}$
3.3590	17	2	0	$\bar{2}$	2.0489	40	3	1	$\bar{3}$	1.5865	7	3	1	$\bar{5}$
3.3122	30	1	1	$\bar{2}$	2.0234	3	2	2	$\bar{2}$	1.5739	8	5	0	$\bar{3}$
3.1829	25	1	1	2	1.9944	28	0	2	3	1.5739	8	2	3	0
3.1054	13	1	0	$\bar{3}$	1.9637	6	1	2	$\bar{3}$	1.5525	3	2	0	$\bar{6}$
2.4658	25	3	1	$\bar{1}$	1.9637	6	2	2	2	1.4846	4	2	1	$\bar{6}$
2.4522	40	0	2	1	1.9200	15	1	2	3	1.4846	4	2	3	2
2.4224	15	0	0	4	1.8042	30	3	2	$\bar{2}$	1.4577	30	3	2	4
2.3851	55	3	1	1	1.7517	30	0	2	$\bar{4}$	1.4577	30	3	3	0
2.3471	4	1	2	1	1.7365	4	1	2	$\bar{4}$	1.4405	18	4	1	$\bar{5}$
2.2899	15	3	1	$\bar{2}$	1.6974	4	1	2	4	1.4115	19	3	3	$\bar{2}$
2.2464	20	0	2	2	1.6845	30	3	1	4	1.4021	13	3	1	$\bar{6}$

• α -Quartzo

78-1253 Quality: C	Si O ₂																																																																																																																																																																					
CAS Number:	Silicon Oxide																																																																																																																																																																					
Molecular Weight: 60.08	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)																																																																																																																																																																					
Volume[CD]: 112.88	Ref: Ogata, K., Takeuchi, Y., Kudoh, Y., Z. Kristallogr., 179, 403 (1987)																																																																																																																																																																					
Dx: 2.652 Dm:																																																																																																																																																																						
Sys: Hexagonal Lattice: Primitive S.G.: P3 ₁ 21 (152) Cell Parameters: a 4.912 b c 5.402 α β γ																																																																																																																																																																						
I/lor: 3.34 Rad: CuK α 1 Lambda: 1.54060	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20.865</td> <td>167</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>55.360</td> <td>11</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>77.700</td> <td>9</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>26.651</td> <td>999 *</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>57.252</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>79.925</td> <td>18</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>36.557</td> <td>50</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>59.982</td> <td>48</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>80.074</td> <td>13</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>39.489</td> <td>50</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>64.071</td> <td>11</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>81.223</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>40.307</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>65.809</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>81.521</td> <td>18</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>42.466</td> <td>39</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>67.773</td> <td>29</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>83.870</td> <td>10</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>45.812</td> <td>13</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>68.181</td> <td>46</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>85.008</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>50.164</td> <td>125</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>68.339</td> <td>35</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>87.112</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>50.654</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>73.516</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>87.491</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>54.900</td> <td>22</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>75.693</td> <td>6</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	20.865	167	1	0	0	55.360	11	0	1	3	77.700	9	2	2	0	26.651	999 *	0	1	1	57.252	1	2	1	0	79.925	18	2	1	3	36.557	50	1	1	0	59.982	48	1	2	1	80.074	13	2	2	1	39.489	50	1	0	2	64.071	11	1	1	3	81.223	10	1	1	4	40.307	10	1	1	1	65.809	3	3	0	0	81.521	18	3	1	0	42.466	39	2	0	0	67.773	29	2	1	2	83.870	10	3	1	1	45.812	13	0	2	1	68.181	46	2	0	3	85.008	3	2	0	4	50.164	125	1	1	2	68.339	35	3	0	1	87.112	2	2	2	2	50.654	4	0	0	3	73.516	10	1	0	4	87.491	2	3	0	3	54.900	22	2	0	2	75.693	6	3	0	2					
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																								
20.865	167	1	0	0	55.360	11	0	1	3	77.700	9	2	2	0																																																																																																																																																								
26.651	999 *	0	1	1	57.252	1	2	1	0	79.925	18	2	1	3																																																																																																																																																								
36.557	50	1	1	0	59.982	48	1	2	1	80.074	13	2	2	1																																																																																																																																																								
39.489	50	1	0	2	64.071	11	1	1	3	81.223	10	1	1	4																																																																																																																																																								
40.307	10	1	1	1	65.809	3	3	0	0	81.521	18	3	1	0																																																																																																																																																								
42.466	39	2	0	0	67.773	29	2	1	2	83.870	10	3	1	1																																																																																																																																																								
45.812	13	0	2	1	68.181	46	2	0	3	85.008	3	2	0	4																																																																																																																																																								
50.164	125	1	1	2	68.339	35	3	0	1	87.112	2	2	2	2																																																																																																																																																								
50.654	4	0	0	3	73.516	10	1	0	4	87.491	2	3	0	3																																																																																																																																																								
54.900	22	2	0	2	75.693	6	3	0	2																																																																																																																																																													
Filter:																																																																																																																																																																						
d-sp: calculated																																																																																																																																																																						
ICSD # : 062405																																																																																																																																																																						
Mineral Name: Quartz alpha, syn																																																																																																																																																																						

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.2539	167	1	0	0	1.6582	11	0	1	3	1.2280	9	2	2	0
3.3420	999 *	0	1	1	1.6078	1	2	1	0	1.1993	18	2	1	3
2.4560	50	1	1	0	1.5410	48	1	2	1	1.1974	13	2	2	1
2.2801	50	1	0	2	1.4521	11	1	1	3	1.1833	10	1	1	4
2.2357	10	1	1	1	1.4179	3	3	0	0	1.1798	18	3	1	0
2.1269	39	2	0	0	1.3815	29	2	1	2	1.1526	10	3	1	1
1.9790	13	0	2	1	1.3743	46	2	0	3	1.1401	3	2	0	4
1.8171	125	1	1	2	1.3715	35	3	0	1	1.1178	2	2	2	2
1.8006	4	0	0	3	1.2871	10	1	0	4	1.1140	2	3	0	3
1.6710	22	2	0	2	1.2554	6	3	0	2					

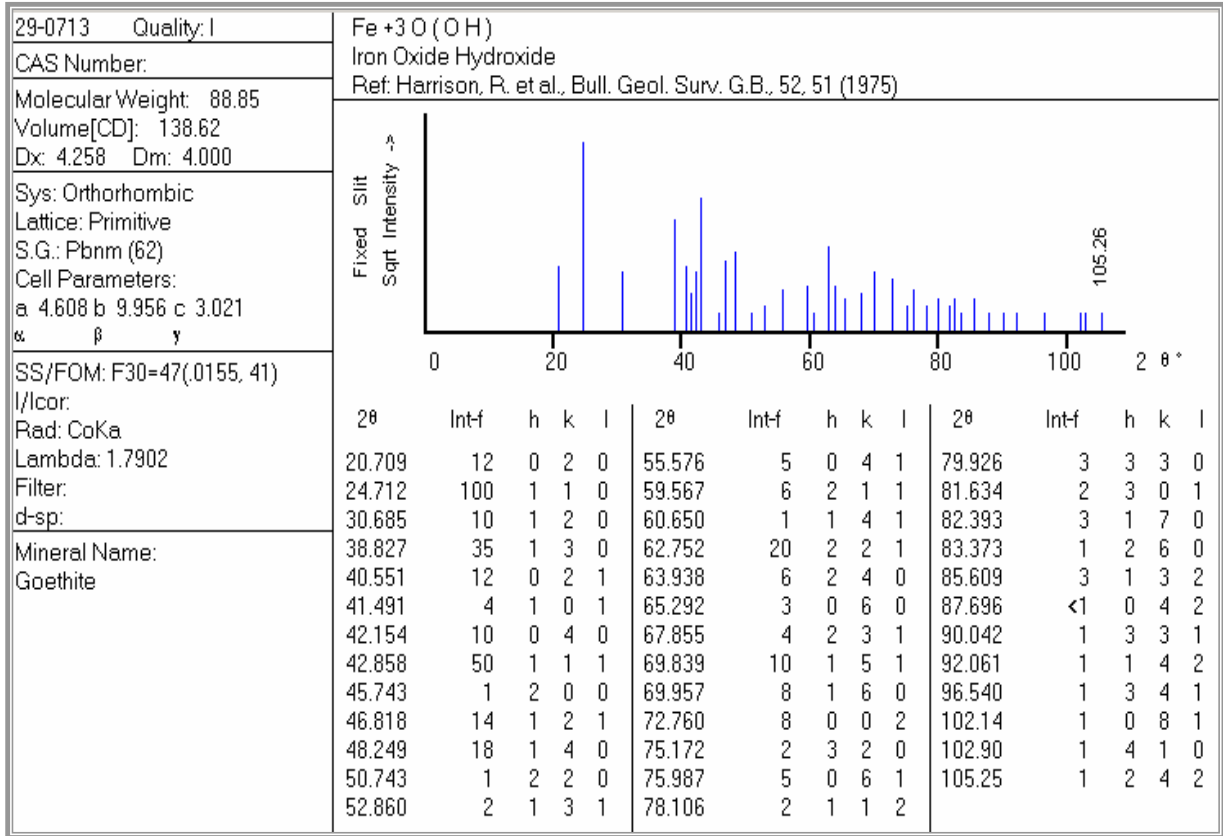
- α -Quartzo

(Padrão mais antigo e comum na literatura)

33-1161 (Deleted)	Si O ₂																																																																																																																																																																																																																													
CAS Number:	Silicon Oxide																																																																																																																																																																																																																													
Molecular Weight: 60.08	Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 61 (1981)																																																																																																																																																																																																																													
Volume[CD]: 113.01																																																																																																																																																																																																																														
Dx: 2.649 Dm: 2.656																																																																																																																																																																																																																														
Sys: Hexagonal	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>20.850</td><td>22</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>64.001</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>84.971</td><td><1</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>26.652</td><td>100</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>65.760</td><td><1</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>87.464</td><td><1</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>36.542</td><td>8</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>67.750</td><td>6</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td><td>90.858</td><td>2</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>39.456</td><td>8</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>68.130</td><td>7</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td><td>92.822</td><td><1</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>40.284</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>68.323</td><td>8</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>94.665</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>5</td></tr> <tr><td>42.465</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>73.462</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>95.119</td><td><1</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>45.809</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>75.671</td><td>2</td><td>3</td><td>0</td><td>2</td><td>96.227</td><td><1</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>50.141</td><td>14</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>77.662</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>98.737</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>50.611</td><td><1</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>79.878</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>102.19</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>54.869</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>80.046</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>102.55</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>55.328</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>81.147</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td>103.88</td><td><1</td><td>3</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>57.238</td><td><1</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>81.472</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>104.19</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>59.948</td><td>9</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>83.821</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>106.14</td><td><1</td><td>2</td><td>0</td><td>5</td></tr> </tbody> </table>												2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	20.850	22	1	0	0	64.001	1	1	1	3	84.971	<1	2	0	4	26.652	100	1	0	1	65.760	<1	3	0	0	87.464	<1	3	0	3	36.542	8	1	1	0	67.750	6	2	1	2	90.858	2	3	1	2	39.456	8	1	0	2	68.130	7	2	0	3	92.822	<1	4	0	0	40.284	4	1	1	1	68.323	8	3	0	1	94.665	1	1	0	5	42.465	6	2	0	0	73.462	2	1	0	4	95.119	<1	4	0	1	45.809	4	2	0	1	75.671	2	3	0	2	96.227	<1	2	1	4	50.141	14	1	1	2	77.662	1	2	2	0	98.737	1	2	2	3	50.611	<1	0	0	3	79.878	2	2	1	3	102.19	1	4	0	2	54.869	4	2	0	2	80.046	1	2	2	1	102.55	1	3	1	3	55.328	2	1	0	3	81.147	3	1	1	4	103.88	<1	3	0	4	57.238	<1	2	1	0	81.472	3	3	1	0	104.19	1	3	2	0	59.948	9	2	1	1	83.821	1	3	1	1	106.14	<1	2	0	5
2 θ													Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																				
20.850													22	1	0	0	64.001	1	1	1	3	84.971	<1	2	0	4																																																																																																																																																																																																				
26.652	100	1	0	1	65.760	<1	3	0	0	87.464	<1	3	0	3																																																																																																																																																																																																																
36.542	8	1	1	0	67.750	6	2	1	2	90.858	2	3	1	2																																																																																																																																																																																																																
39.456	8	1	0	2	68.130	7	2	0	3	92.822	<1	4	0	0																																																																																																																																																																																																																
40.284	4	1	1	1	68.323	8	3	0	1	94.665	1	1	0	5																																																																																																																																																																																																																
42.465	6	2	0	0	73.462	2	1	0	4	95.119	<1	4	0	1																																																																																																																																																																																																																
45.809	4	2	0	1	75.671	2	3	0	2	96.227	<1	2	1	4																																																																																																																																																																																																																
50.141	14	1	1	2	77.662	1	2	2	0	98.737	1	2	2	3																																																																																																																																																																																																																
50.611	<1	0	0	3	79.878	2	2	1	3	102.19	1	4	0	2																																																																																																																																																																																																																
54.869	4	2	0	2	80.046	1	2	2	1	102.55	1	3	1	3																																																																																																																																																																																																																
55.328	2	1	0	3	81.147	3	1	1	4	103.88	<1	3	0	4																																																																																																																																																																																																																
57.238	<1	2	1	0	81.472	3	3	1	0	104.19	1	3	2	0																																																																																																																																																																																																																
59.948	9	2	1	1	83.821	1	3	1	1	106.14	<1	2	0	5																																																																																																																																																																																																																
Cell Parameters: a 4.913 b c 5.405 α β γ																																																																																																																																																																																																																														
SS/FOM: F30=77(.0126, 31)																																																																																																																																																																																																																														
I/Cor: 3.6																																																																																																																																																																																																																														
Rad: CuK α 1																																																																																																																																																																																																																														
Lambda: 1.540598																																																																																																																																																																																																																														
Filter:																																																																																																																																																																																																																														
d-sp: diffractometer																																																																																																																																																																																																																														
Mineral Name:																																																																																																																																																																																																																														
Quartz, syn																																																																																																																																																																																																																														
Also called:																																																																																																																																																																																																																														
silica																																																																																																																																																																																																																														
low quartz																																																																																																																																																																																																																														

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.2570	22	1	0	0	1.4536	1	1	1	3	1.1405	<1	2	0	4
3.3420	100	1	0	1	1.4189	<1	3	0	0	1.1143	<1	3	0	3
2.4570	8	1	1	0	1.3820	6	2	1	2	1.0813	2	3	1	2
2.2820	8	1	0	2	1.3752	7	2	0	3	1.0635	<1	4	0	0
2.2370	4	1	1	1	1.3718	8	3	0	1	1.0476	1	1	0	5
2.1270	6	2	0	0	1.2880	2	1	0	4	1.0438	<1	4	0	1
1.9792	4	2	0	1	1.2558	2	3	0	2	1.0347	<1	2	1	4
1.8179	14	1	1	2	1.2285	1	2	2	0	1.0150	1	2	2	3
1.8021	<1	0	0	3	1.1999	2	2	1	3	.98980	1	4	0	2
1.6719	4	2	0	2	1.1978	1	2	2	1	.98730	1	3	1	3
1.6591	2	1	0	3	1.1843	3	1	1	4	.97830	<1	3	0	4
1.6082	<1	2	1	0	1.1804	3	3	1	0	.97620	1	3	2	0
1.5418	9	2	1	1	1.1532	1	3	1	1	.96360	<1	2	0	5

• Goethita



d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.9800	12	0	2	0	1.9200	5	0	4	1	1.3936	3	3	3	0
4.1830	100	1	1	0	1.8020	6	2	1	1	1.3694	2	3	0	1
3.3830	10	1	2	0	1.7728	1	1	4	1	1.3590	3	1	7	0
2.6930	35	1	3	0	1.7192	20	2	2	1	1.3459	1	2	6	0
2.5830	12	0	2	1	1.6906	6	2	4	0	1.3173	3	1	3	2
2.5270	4	1	0	1	1.6593	3	0	6	0	1.2921	<1	0	4	2
2.4890	10	0	4	0	1.6037	4	2	3	1	1.2654	1	3	3	1
2.4500	50	1	1	1	1.5637	10	1	5	1	1.2437	1	1	4	2
2.3030	1	2	0	0	1.5614	8	1	6	0	1.1994	1	3	4	1
2.2530	14	1	2	1	1.5091	8	0	0	2	1.1506	1	0	8	1
2.1900	18	1	4	0	1.4675	2	3	2	0	1.1445	1	4	1	0
2.0890	1	2	2	0	1.4541	5	0	6	1	1.1263	1	2	4	2
2.0110	2	1	3	1	1.4207	2	1	1	2					

• **Anatásio**

21-1272	Quality: *	TiO ₂																																																																																																																																																																																																																		
CAS Number:		Titanium Oxide																																																																																																																																																																																																																		
Molecular Weight: 79.90		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)																																																																																																																																																																																																																		
Volume[CD]: 136.31																																																																																																																																																																																																																				
Dx: 3.893 Dm:																																																																																																																																																																																																																				
Sys: Tetragonal																																																																																																																																																																																																																				
Lattice: Body-centered																																																																																																																																																																																																																				
S.G.: I4 ₁ /amd (141)																																																																																																																																																																																																																				
Cell Parameters:																																																																																																																																																																																																																				
a 3.785 b c 9.513																																																																																																																																																																																																																				
α β γ																																																																																																																																																																																																																				
SS/FDM: F30=74(.0116, 35)																																																																																																																																																																																																																				
I/Icor: 3.3																																																																																																																																																																																																																				
Rad:		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>25.281</td><td>100</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>76.020</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>112.84</td><td><2</td><td>3</td><td>0</td><td>7</td></tr> <tr><td>36.947</td><td>10</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>80.727</td><td><2</td><td>0</td><td>0</td><td>8</td><td>113.86</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>37.801</td><td>20</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>82.139</td><td>2</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td><td>114.90</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>38.576</td><td>10</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>82.662</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>118.43</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>9</td></tr> <tr><td>48.050</td><td>35</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>83.149</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>2</td><td>120.10</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>8</td></tr> <tr><td>53.891</td><td>20</td><td>1</td><td>0</td><td>5</td><td>93.220</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>7</td><td>121.72</td><td><2</td><td>4</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>55.062</td><td>20</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>94.181</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td><td>5</td><td>122.33</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>62.121</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>95.143</td><td>4</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td><td>131.03</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>62.690</td><td>14</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>98.319</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>9</td><td>135.99</td><td><2</td><td>3</td><td>2</td><td>7</td></tr> <tr><td>68.762</td><td>6</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td><td>99.804</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>8</td><td>137.39</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>70.311</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>101.22</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td><td>3</td><td>143.88</td><td>2</td><td>3</td><td>0</td><td>9</td></tr> <tr><td>74.031</td><td><2</td><td>1</td><td>0</td><td>7</td><td>107.44</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td>6</td><td>150.03</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>75.032</td><td>10</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td><td>108.96</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>152.63</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>12</td></tr> </tbody> </table>	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	25.281	100	1	0	1	76.020	4	3	0	1	112.84	<2	3	0	7	36.947	10	1	0	3	80.727	<2	0	0	8	113.86	2	3	2	5	37.801	20	0	0	4	82.139	2	3	0	3	114.90	2	4	1	1	38.576	10	1	1	2	82.662	6	2	2	4	118.43	4	2	1	9	48.050	35	2	0	0	83.149	4	3	1	2	120.10	2	2	2	8	53.891	20	1	0	5	93.220	2	2	1	7	121.72	<2	4	1	3	55.062	20	2	1	1	94.181	4	3	0	5	122.33	2	4	0	4	62.121	4	2	1	3	95.143	4	3	2	1	131.03	2	4	2	0	62.690	14	2	0	4	98.319	2	1	0	9	135.99	<2	3	2	7	68.762	6	1	1	6	99.804	2	2	0	8	137.39	4	4	1	5	70.311	6	2	2	0	101.22	2	3	2	3	143.88	2	3	0	9	74.031	<2	1	0	7	107.44	4	3	1	6	150.03	4	4	2	4	75.032	10	2	1	5	108.96	4	4	0	0	152.63	2	0	0	12
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																						
25.281	100	1	0	1	76.020	4	3	0	1	112.84	<2	3	0	7																																																																																																																																																																																																						
36.947	10	1	0	3	80.727	<2	0	0	8	113.86	2	3	2	5																																																																																																																																																																																																						
37.801	20	0	0	4	82.139	2	3	0	3	114.90	2	4	1	1																																																																																																																																																																																																						
38.576	10	1	1	2	82.662	6	2	2	4	118.43	4	2	1	9																																																																																																																																																																																																						
48.050	35	2	0	0	83.149	4	3	1	2	120.10	2	2	2	8																																																																																																																																																																																																						
53.891	20	1	0	5	93.220	2	2	1	7	121.72	<2	4	1	3																																																																																																																																																																																																						
55.062	20	2	1	1	94.181	4	3	0	5	122.33	2	4	0	4																																																																																																																																																																																																						
62.121	4	2	1	3	95.143	4	3	2	1	131.03	2	4	2	0																																																																																																																																																																																																						
62.690	14	2	0	4	98.319	2	1	0	9	135.99	<2	3	2	7																																																																																																																																																																																																						
68.762	6	1	1	6	99.804	2	2	0	8	137.39	4	4	1	5																																																																																																																																																																																																						
70.311	6	2	2	0	101.22	2	3	2	3	143.88	2	3	0	9																																																																																																																																																																																																						
74.031	<2	1	0	7	107.44	4	3	1	6	150.03	4	4	2	4																																																																																																																																																																																																						
75.032	10	2	1	5	108.96	4	4	0	0	152.63	2	0	0	12																																																																																																																																																																																																						
Filter:																																																																																																																																																																																																																				
d-sp:																																																																																																																																																																																																																				
Mineral Name:																																																																																																																																																																																																																				
Anatase, syn																																																																																																																																																																																																																				

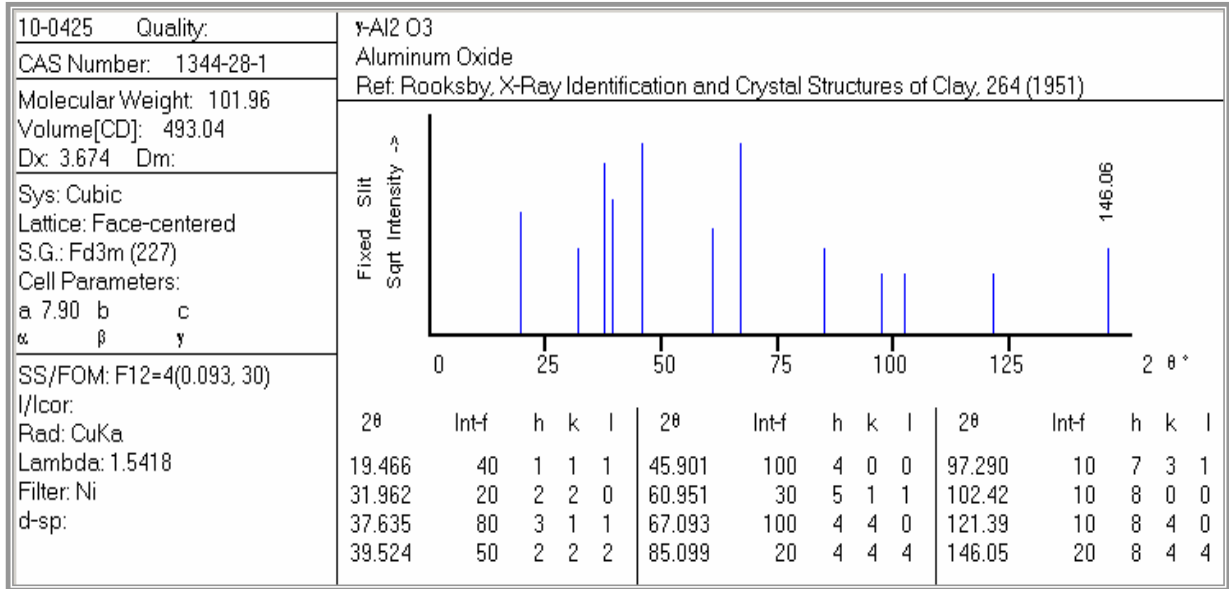
d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
3.5200	100	1	0	1	1.2509	4	3	0	1	.92460	<2	3	0	7
2.4310	10	1	0	3	1.1894	<2	0	0	8	.91920	2	3	2	5
2.3780	20	0	0	4	1.1725	2	3	0	3	.91380	2	4	1	1
2.3320	10	1	1	2	1.1664	6	2	2	4	.89660	4	2	1	9
1.8920	35	2	0	0	1.1608	4	3	1	2	.88900	2	2	2	8
1.6999	20	1	0	5	1.0600	2	2	1	7	.88190	<2	4	1	3
1.6665	20	2	1	1	1.0517	4	3	0	5	.87930	2	4	0	4
1.4930	4	2	1	3	1.0436	4	3	2	1	.84640	2	4	2	0
1.4808	14	2	0	4	1.0182	2	1	0	9	.83080	<2	3	2	7
1.3641	6	1	1	6	1.0070	2	2	0	8	.82680	4	4	1	5
1.3378	6	2	2	0	.99670	2	3	2	3	.81020	2	3	0	9
1.2795	<2	1	0	7	.95550	4	3	1	6	.79740	4	4	2	4
1.2649	10	2	1	5	.94640	4	4	0	0	.79280	2	0	0	12

• Rutile

21-1276 Quality: *	TiO ₂														
CAS Number:	Titanium Oxide														
Molecular Weight 79.90	Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)														
Volume[CD]: 62.43															
Dx: 4.250 Dm: 4.230															
Sys: Tetragonal															
Lattice: Primitive															
S.G.: P4 ₂ /mnm (136)															
Cell Parameters:															
a 4.593 b c 2.959															
α β γ															
SS/FOM: F30=107(.0088, 32)															
l/lcor: 3.40															
Rad: CuKα1	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
Lambda: 1.54056	27.446	100	1	1	0	74.409	1	[3	2	0]	106.01	2	1	0	3
Filter:	36.085	50	1	0	1	76.508	4	2	0	2	109.40	2	1	1	3
d-sp:	39.187	8	2	0	0	79.819	2	2	1	2	116.22	4	4	0	2
Mineral Name:	41.225	25	1	1	1	82.333	6	3	2	1	117.52	4	5	1	0
Rutile, syn	44.050	10	2	1	0	84.258	4	4	0	0	120.05	8	2	1	3
Also called:	54.322	60	2	1	1	87.461	2	4	1	0	122.78	8	4	3	1
titania	56.640	20	2	2	0	89.555	8	2	2	2	123.65	8	3	3	2
	62.740	10	0	0	2	90.705	4	3	3	0	131.84	6	4	2	2
	64.038	10	3	1	0	95.272	6	4	1	1	136.54	8	3	0	3
	65.478	2	2	2	1	96.014	6	3	1	2	140.04	12	5	2	1
	69.008	20	3	0	1	97.173	4	4	2	0	143.10	2	4	4	0
	69.788	12	1	1	2	98.511	<1	[3	3	1]	155.85	2	5	3	0
	72.408	2	3	1	1	105.09	2	4	2	1					

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
3.2470	100	1	1	0	1.2739	1	[3	2	0]	.96440	2	1	0	3
2.4870	50	1	0	1	1.2441	4	2	0	2	.94380	2	1	1	3
2.2970	8	2	0	0	1.2006	2	2	1	2	.90720	4	4	0	2
2.1880	25	1	1	1	1.1702	6	3	2	1	.90090	4	5	1	0
2.0540	10	2	1	0	1.1483	4	4	0	0	.88920	8	2	1	3
1.6874	60	2	1	1	1.1143	2	4	1	0	.87740	8	4	3	1
1.6237	20	2	2	0	1.0936	8	2	2	2	.87380	8	3	3	2
1.4797	10	0	0	2	1.0827	4	3	3	0	.84370	6	4	2	2
1.4528	10	3	1	0	1.0425	6	4	1	1	.82920	8	3	0	3
1.4243	2	2	2	1	1.0364	6	3	1	2	.81960	12	5	2	1
1.3598	20	3	0	1	1.0271	4	4	2	0	.81200	2	4	4	0
1.3465	12	1	1	2	1.0167	<1	[3	3	1]	.78770	2	5	3	0
1.3041	2	3	1	1	.97030	2	4	2	1					

• γ -Alumina



d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.5600	40	1	1	1	1.9770	100	4	0	0	1.0270	10	7	3	1
2.8000	20	2	2	0	1.5200	30	5	1	1	.98900	10	8	0	0
2.3900	80	3	1	1	1.3950	100	4	4	0	.88400	10	8	4	0
2.2800	50	2	2	2	1.1400	20	4	4	4	.80600	20	8	4	4

- **Espinélio**

77-0438 Quality: C	Mg Al ₂ O ₄																																																																																																									
CAS Number:	Magnesium Aluminum Oxide																																																																																																									
Molecular Weight: 142.27	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)																																																																																																									
Volume[CD]: 552.68	Ref: Yamanaka, T., J. Miner. Soc. Jpn., 16, 221 (1983)																																																																																																									
Dx: 3.420 Dm:																																																																																																										
Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227) Cell Parameters: a 8.206 b c α β γ																																																																																																										
I/lcor: 1.55 Rad: CuK α 1 Lambda: 1.54060 Filter: d-sp: calculated	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>18.713</td> <td>358</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>54.754</td> <td>73</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>75.978</td> <td>55</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>30.792</td> <td>317</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>58.384</td> <td>306</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>77.016</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>36.277</td> <td>999 *</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>64.143</td> <td>460</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>81.130</td> <td>32</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>37.950</td> <td>9</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>67.464</td> <td>19</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>84.185</td> <td>9</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>44.105</td> <td>488</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>68.553</td> <td>1</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>89.243</td> <td>17</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>48.302</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>72.833</td> <td>19</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	18.713	358	1	1	1	54.754	73	4	2	2	75.978	55	5	3	3	30.792	317	2	2	0	58.384	306	5	1	1	77.016	5	6	2	2	36.277	999 *	3	1	1	64.143	460	4	4	0	81.130	32	4	4	4	37.950	9	2	2	2	67.464	19	5	3	1	84.185	9	5	5	1	44.105	488	4	0	0	68.553	1	4	4	2	89.243	17	6	4	2	48.302	1	3	3	1	72.833	19	6	2	0					
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l																																																																																												
18.713	358	1	1	1	54.754	73	4	2	2	75.978	55	5	3	3																																																																																												
30.792	317	2	2	0	58.384	306	5	1	1	77.016	5	6	2	2																																																																																												
36.277	999 *	3	1	1	64.143	460	4	4	0	81.130	32	4	4	4																																																																																												
37.950	9	2	2	2	67.464	19	5	3	1	84.185	9	5	5	1																																																																																												
44.105	488	4	0	0	68.553	1	4	4	2	89.243	17	6	4	2																																																																																												
48.302	1	3	3	1	72.833	19	6	2	0																																																																																																	
ICSD #: 039164																																																																																																										
Mineral Name: Spinel																																																																																																										
Non-Ambient Temperature																																																																																																										

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.7380	358	1	1	1	1.6751	73	4	2	2	1.2514	55	5	3	3
2.9014	317	2	2	0	1.5793	306	5	1	1	1.2371	5	6	2	2
2.4743	999 *	3	1	1	1.4507	460	4	4	0	1.1845	32	4	4	4
2.3690	9	2	2	2	1.3871	19	5	3	1	1.1491	9	5	5	1
2.0516	488	4	0	0	1.3677	1	4	4	2	1.0966	17	6	4	2
1.8827	1	3	3	1	1.2975	19	6	2	0					

- **Mullita**

15-0776 Quality: I	Al6 Si2 O13														
CAS Number:	Aluminum Silicate														
Molecular Weight: 426.05	Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 3 (1964)														
Volume[CD]: 167.35															
Dx: 3.171 Dm: 3.000															
Sys: Orthorhombic															
Lattice: Primitive															
S.G.: Pbam (55)															
Cell Parameters:															
a 7.545 b 7.689 c 2.884															
α β γ															
SS/FOM: F30=60(.0135, 37)															
I/Icor:															
Rad: CuKα1	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
Lambda: 1.54056	16.432	50	1	1	0	47.227	2	0	4	0	63.054	<2	2	4	1
Filter: Ni	23.554	8	2	0	0	48.184	8	4	0	0	63.661	8	4	2	1
d-sp:	25.971	95	1	2	0	48.845	<2	1	4	0	64.571	18	0	0	2
Mineral Name:	26.267	100	2	1	0	49.468	10	3	1	1	65.494	4	2	5	0
Mullite, syn	30.960	20	0	0	1	50.812	<2	3	3	0	66.514	8	5	2	0
	33.228	40	2	2	0	53.462	6	2	4	0	67.130	<2	1	1	2
	35.278	50	1	1	1	53.883	14	3	2	1	69.616	6 _u	2	0	2
	36.993	14	1	3	0	54.093	10	4	2	0	69.806	u	4	4	0
	37.554	<2	3	1	0	57.561	20	0	4	1	70.442	12	1	5	1
	38.992	4	0	2	1	58.412	12	4	0	1	70.844	5 _u	1	2	2
	39.276	20	2	0	1	58.994	2	1	4	1	70.991	u	2	1	2
	40.874	60	1	2	1	59.763	2	4	1	1	71.576	4	5	1	1
	42.590	25	2	3	0	60.711	35	3	3	1	71.904	3	3	5	0
	42.908	8	3	2	0	61.492	<2	1	5	0	72.647	4	5	3	0
	46.059	2	2	2	1	62.674	<2	5	1	0	73.901	7	0	6	0

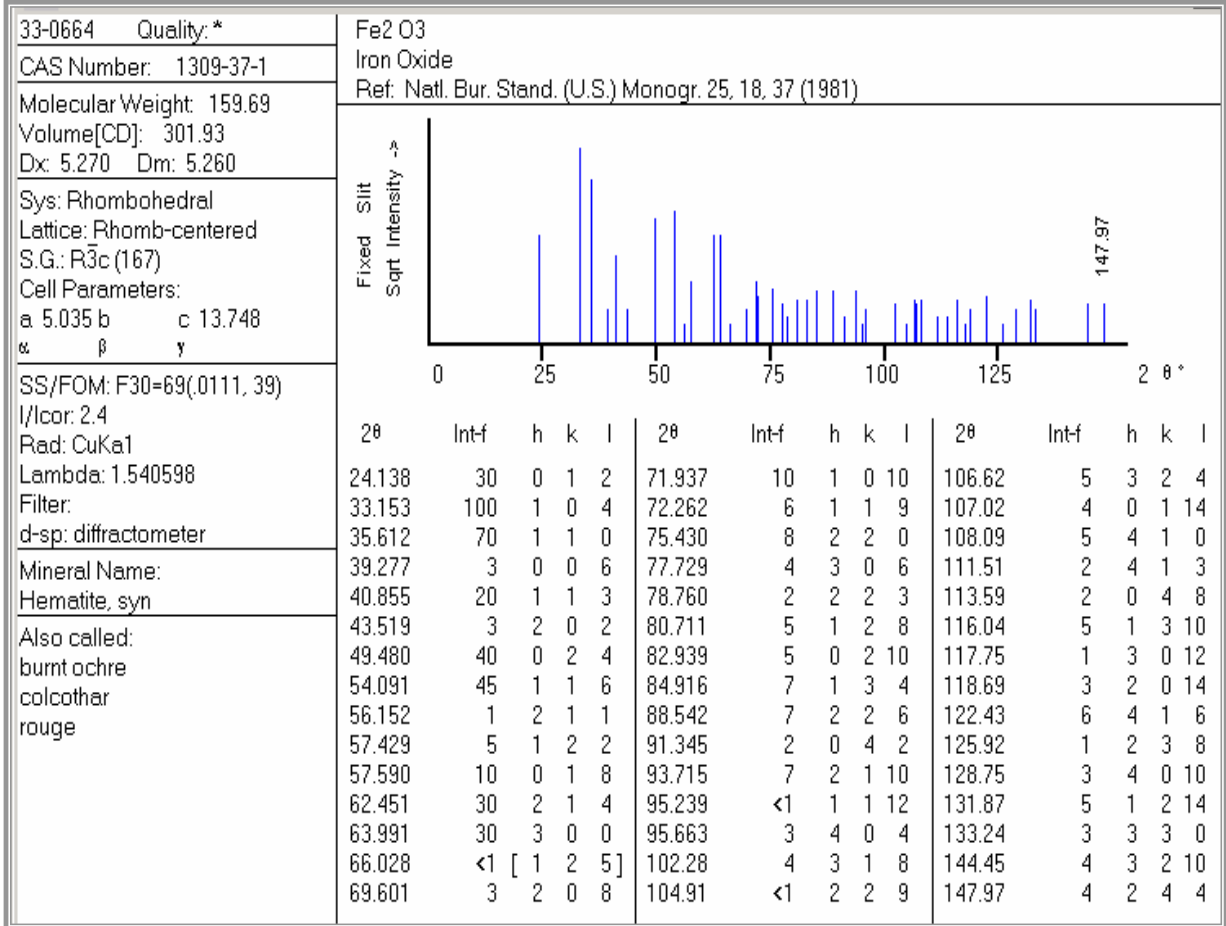
d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
5.3900	50	1	1	0	1.9230	2	0	4	0	1.4731	<2	2	4	1
3.7740	8	2	0	0	1.8870	8	4	0	0	1.4605	8	4	2	1
3.4280	95	1	2	0	1.8630	<2	1	4	0	1.4421	18	0	0	2
3.3900	100	2	1	0	1.8410	10	3	1	1	1.4240	4	2	5	0
2.8860	20	0	0	1	1.7954	<2	3	3	0	1.4046	8	5	2	0
2.6940	40	2	2	0	1.7125	6	2	4	0	1.3932	<2	1	1	2
2.5420	50	1	1	1	1.7001	14	3	2	1	1.3494	6 _u	2	0	2
2.4280	14	1	3	0	1.6940	10	4	2	0	1.3462	u	4	4	0
2.3930	<2	3	1	0	1.5999	20	0	4	1	1.3356	12	1	5	1
2.3080	4	0	2	1	1.5786	12	4	0	1	1.3290	5 _u	1	2	2
2.2920	20	2	0	1	1.5644	2	1	4	1	1.3266	u	2	1	2
2.2060	60	1	2	1	1.5461	2	4	1	1	1.3172	4	5	1	1
2.1210	25	2	3	0	1.5242	35	3	3	1	1.3120	3	3	5	0
2.1060	8	3	2	0	1.5067	<2	1	5	0	1.3004	4	5	3	0
1.9690	2	2	2	1	1.4811	<2	5	1	0	1.2814	7	0	6	0

• **Cristobalita**

39-1425 Quality:*	Si O2														
CAS Number:	Silicon Oxide														
Molecular Weight: 60.08	Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS, Gaithersburg MD, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1988)														
Volume[CD]: 171.24															
Dx: 2.331 Dm:															
Sys: Tetragonal															
Lattice: Primitive															
S.G.: P4 ₁ 2 ₁ 2 (92)															
Cell Parameters:															
a 4.973 b c 6.923															
α β γ															
SS/FOM: F30=84(0100, 36)															
I/Icor:															
Rad: CuKα1	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
Lambda: 1.5405981	21.985	100	1	0	1	56.220	<1	1	0	4	72.690	1	3	1	3
Filter: Graph	25.320	<1	1	1	0	57.084	3	3	0	1	73.908	1	3	2	2
d-sp: diffractometer	28.439	8	1	1	1	57.507	1	2	1	3	77.312	<1	2	2	4
Mineral Name:	31.462	9	1	0	2	58.680	<1	3	1	0	78.020	<1	4	0	1
Cristobalite, syn	36.080	13	2	0	0	58.870	<1	2	2	2	79.394	1	4	1	0
	36.381	4	1	1	2	60.304	2	3	1	1	81.150	1	3	2	3
	38.410	<1	2	0	1	62.019	2	3	0	2	81.862	<1	2	1	5
	42.656	2	2	1	1	65.102	2	3	1	2	82.884	<1	3	1	4
	44.843	2	2	0	2	65.650	1	2	0	4	83.620	<1	3	3	1
	47.063	4	1	1	3	66.813	1	2	2	3	87.840	<1	3	3	2
	48.611	4	2	1	2	68.676	2	2	1	4	89.120	1	4	2	1
	51.940	<1	2	2	0	69.420	<1	3	2	1	89.280	1	1	1	6
	52.869	<1	0	0	4	69.790	<1	3	0	3					
	54.156	2	2	0	3	70.542	1	1	0	5					

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
4.0397	100	1	0	1	1.6348	<1	1	0	4	1.2997	1	3	1	3
3.5147	<1	1	1	0	1.6121	3	3	0	1	1.2813	1	3	2	2
3.1359	8	1	1	1	1.6013	1	2	1	3	1.2331	<1	2	2	4
2.8411	9	1	0	2	1.5720	<1	3	1	0	1.2237	<1	4	0	1
2.4874	13	2	0	0	1.5674	<1	2	2	2	1.2059	1	4	1	0
2.4675	4	1	1	2	1.5335	2	3	1	1	1.1842	1	3	2	3
2.3417	<1	2	0	1	1.4952	2	3	0	2	1.1757	<1	2	1	5
2.1179	2	2	1	1	1.4316	2	3	1	2	1.1638	<1	3	1	4
2.0195	2	2	0	2	1.4210	1	2	0	4	1.1554	<1	3	3	1
1.9293	4	1	1	3	1.3990	1	2	2	3	1.1105	<1	3	3	2
1.8714	4	2	1	2	1.3656	2	2	1	4	1.0978	1	4	2	1
1.7590	<1	2	2	0	1.3527	<1	3	2	1	1.0962	1	1	1	6
1.7303	<1	0	0	4	1.3465	<1	3	0	3					
1.6922	2	2	0	3	1.3339	1	1	0	5					

• Hematita



d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
3.6840	30	0	1	2	1.3115	10	1	0	10	.96060	5	3	2	4
2.7000	100	1	0	4	1.3064	6	1	1	9	.95810	4	0	1	14
2.5190	70	1	1	0	1.2592	8	2	2	0	.95160	5	4	1	0
2.2920	3	0	0	6	1.2276	4	3	0	6	.93180	2	4	1	3
2.2070	20	1	1	3	1.2141	2	2	2	3	.92060	2	0	4	8
2.0779	3	2	0	2	1.1896	5	1	2	8	.90810	5	1	3	10
1.8406	40	0	2	4	1.1632	5	0	2	10	.89980	1	3	0	12
1.6941	45	1	1	6	1.1411	7	1	3	4	.89540	3	2	0	14
1.6367	1	2	1	1	1.1035	7	2	2	6	.87890	6	4	1	6
1.6033	5	1	2	2	1.0768	2	0	4	2	.86480	1	2	3	8
1.5992	10	0	1	8	1.0557	7	2	1	10	.85430	3	4	0	10
1.4859	30	2	1	4	1.0428	<1	1	1	12	.84360	5	1	2	14
1.4538	30	3	0	0	1.0393	3	4	0	4	.83920	3	3	3	0
1.4138	<1	[1 2 5]			.98920	4	3	1	8	.80890	4	3	2	10
1.3497	3	2	0	8	.97150	<1	2	2	9	.80140	4	2	4	4

- **α -Alumina**
(Corundum)


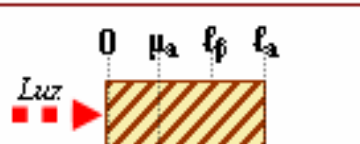
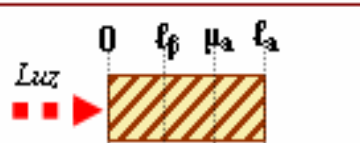



46-1212 Quality: *	α -Al ₂ O ₃														
CAS Number:	Aluminum Oxide														
Molecular Weight: 101.96	Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)														
Volume[CD]: 254.81															
Dx: 3.987 Dm:															
Sys: Rhombohedral															
Lattice: Rhomb-centered															
S.G.: R3c (167)															
Cell Parameters:															
a 4.758 b c 12.992															
α β γ															
SS/FOM: F25=358(.0028, 25)															
I/lor:															
Rad: CuK α 1	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
Lambda: 1.540562	25.578	45	0	1	2	61.117	2	1	2	2	80.698	2	2	2	0
Filter:	35.152	100	1	0	4	61.298	14	0	1	8	83.215	1	3	0	6
d-sp: diffractometer	37.776	21	1	1	0	66.519	23	2	1	4	84.356	3	2	2	3
Mineral Name:	41.675	2	0	0	6	68.212	27	3	0	0	85.140	<1	1	3	1
Corundum, syn	43.355	66	1	1	3	70.418	1	1	2	5	86.360	2	3	1	2
	46.175	1	2	0	2	74.297	2	2	0	8	86.501	3	1	2	8
	52.549	34	0	2	4	76.869	29	1	0	10	88.994	9	0	2	10
	57.496	89	1	1	6	77.224	12	1	1	9					
	59.739	1	2	1	1	80.419	1	2	1	7					

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
3.4797	45	0	1	2	1.5150	2	1	2	2	1.1897	2	2	2	0
2.5508	100	1	0	4	1.5110	14	0	1	8	1.1600	1	3	0	6
2.3794	21	1	1	0	1.4045	23	2	1	4	1.1472	3	2	2	3
2.1654	2	0	0	6	1.3737	27	3	0	0	1.1386	<1	1	3	1
2.0853	66	1	1	3	1.3359	1	1	2	5	1.1256	2	3	1	2
1.9643	1	2	0	2	1.2755	2	2	0	8	1.1241	3	1	2	8
1.7400	34	0	2	4	1.2391	29	1	0	10	1.0990	9	0	2	10
1.6015	89	1	1	6	1.2343	12	1	1	9					
1.5466	1	2	1	1	1.1931	1	2	1	7					

A9 – CASOS ESPECIAIS DO MODELO RG

A Tabela A9 ilustra os casos especiais do modelo desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (RG), descrito no Capítulo 2.

Tabela A9 – Casos Especiais do Modelo RG: Dependência da Amplitude do Sinal Fotoacústico com as Propriedades Térmicas e Ópticas

Propriedades Térmicas	Propriedades Ópticas	Representação Esquemática	Amplitude Aproximada do Sinal Fotoacústico	Dependência com a Freqüência	
Termicamente grosso $l_a \gg \mu_a$	Transparente $l_a < l_\beta$		$S_{PA} \approx \frac{\beta_a \alpha_a \sqrt{\alpha_g}}{\kappa_a \sqrt{f^3}}$	$S_{PA} \propto f^{-\frac{3}{2}}$	
	Opaco $l_a \gg l_\beta$	$l_a \gg l_\beta \gg \mu_a$		$S_{PA} \approx \frac{\beta_a \sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{\kappa_a \sqrt{f^3}}$	$S_{PA} \propto f^{-\frac{3}{2}}$
		$l_a \gg \mu_a \gg l_\beta$		$S_{PA} \approx \frac{\sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{\kappa_a f}$	$S_{PA} \propto f^{-1}$
Termicamente fino $l_a \ll \mu_a$	Transparente $l_a < l_\beta$	$l_a \ll l_\beta \ll \mu_a$		$S_{PA} \approx \frac{\beta_a l_a \sqrt{\alpha_g \alpha_a}}{\kappa_a f}$	$S_{PA} \propto f^{-1}$
		$l_a \ll \mu_a \ll l_\beta$			
	Opaco $l_a \gg l_\beta$	$l_\beta \ll l_a \ll \mu_a$		$S_{PA} \approx \frac{\sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{\kappa_a f}$	$S_{PA} \propto f^{-1}$

Apêndice B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS ADICIONAIS

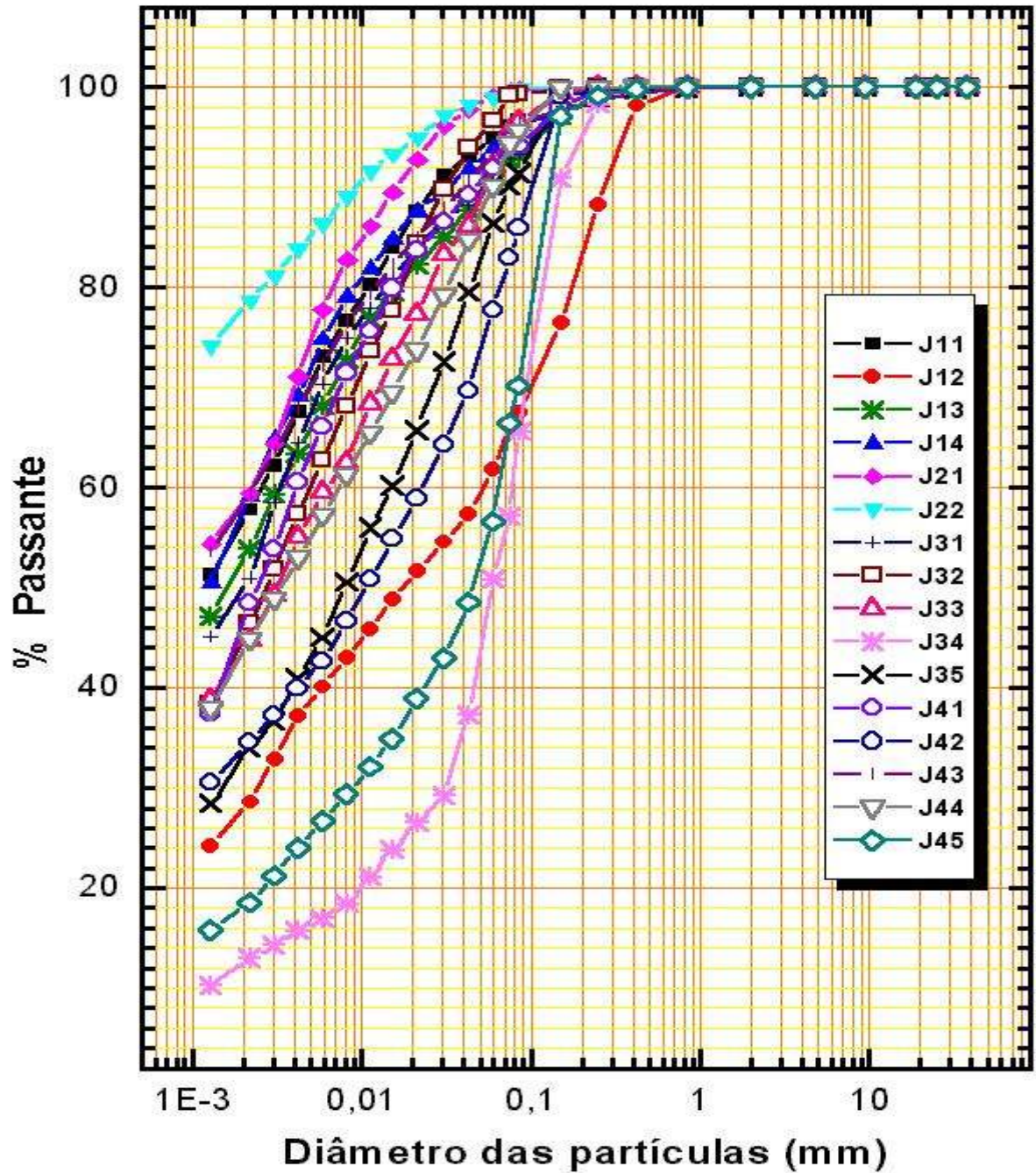


Figura B1 – Comparação das Distribuições Granulométricas Entre Todas as Amostras Naturais

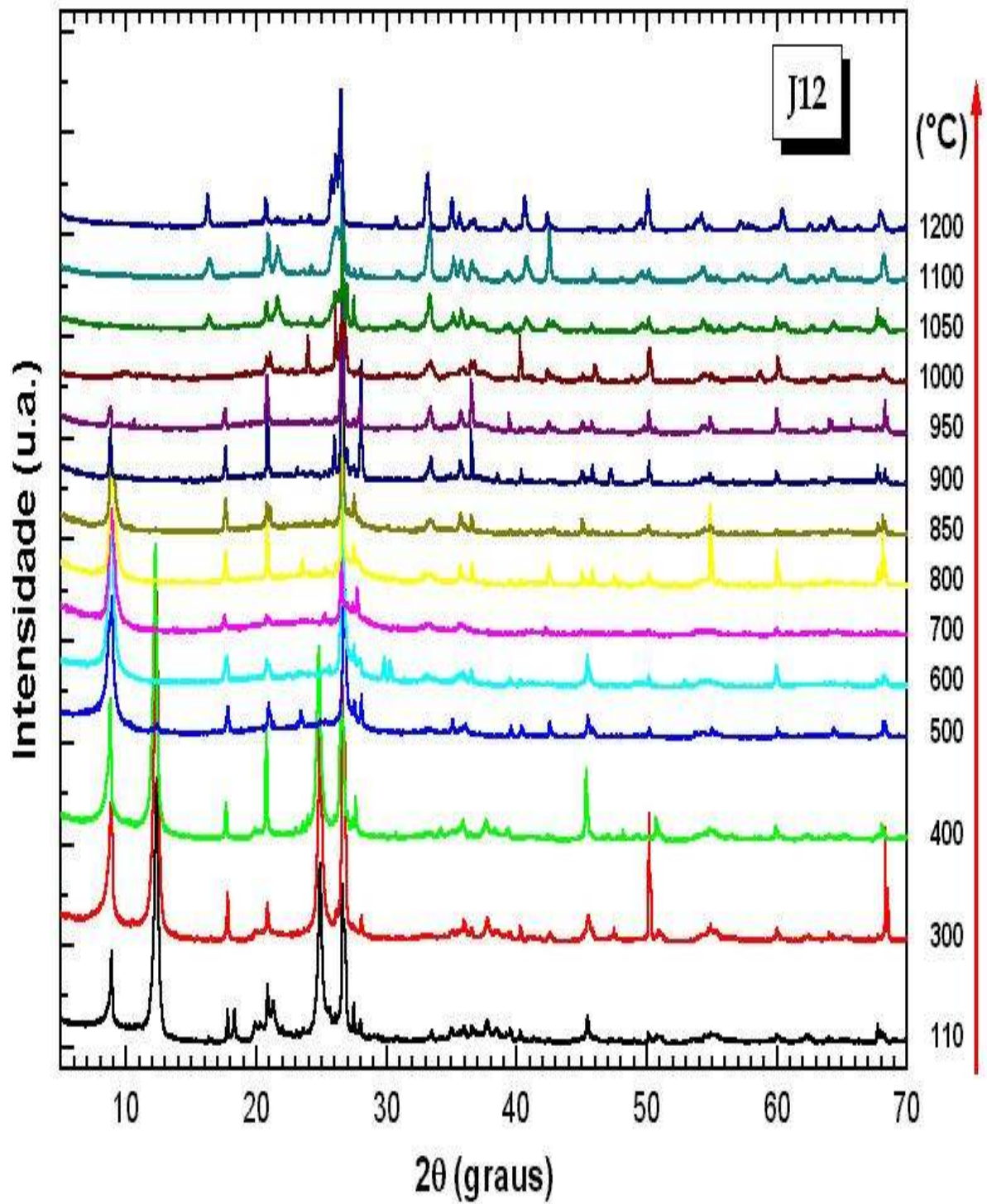


Figura B2 – Difrátogramas de Amostras J12 Calcinadas Entre 110 a 1200 $^{\circ}\text{C}$

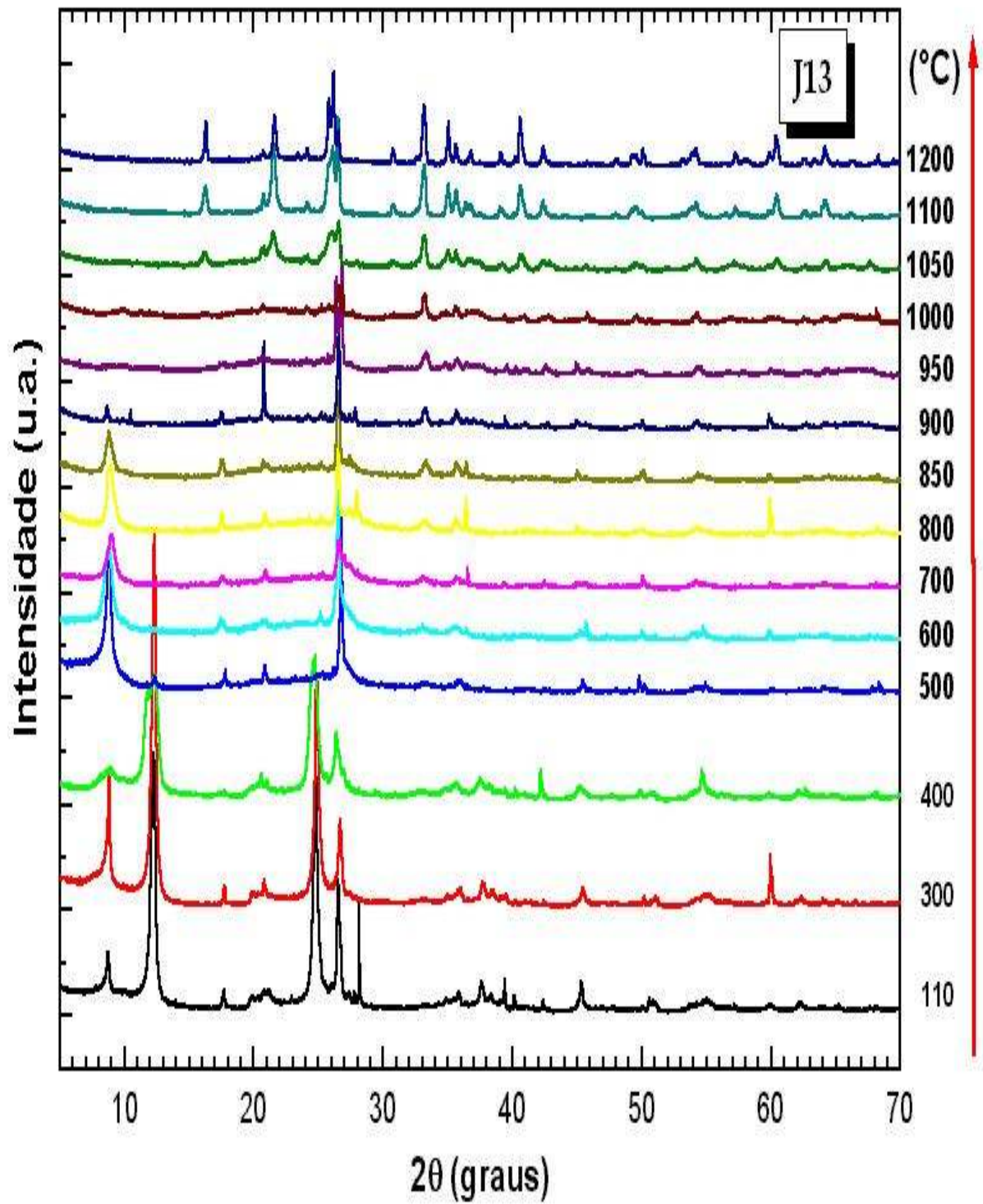


Figura B3 – Difractogramas de Amostras J13 Calcinadas Entre 110 a 1200 °C

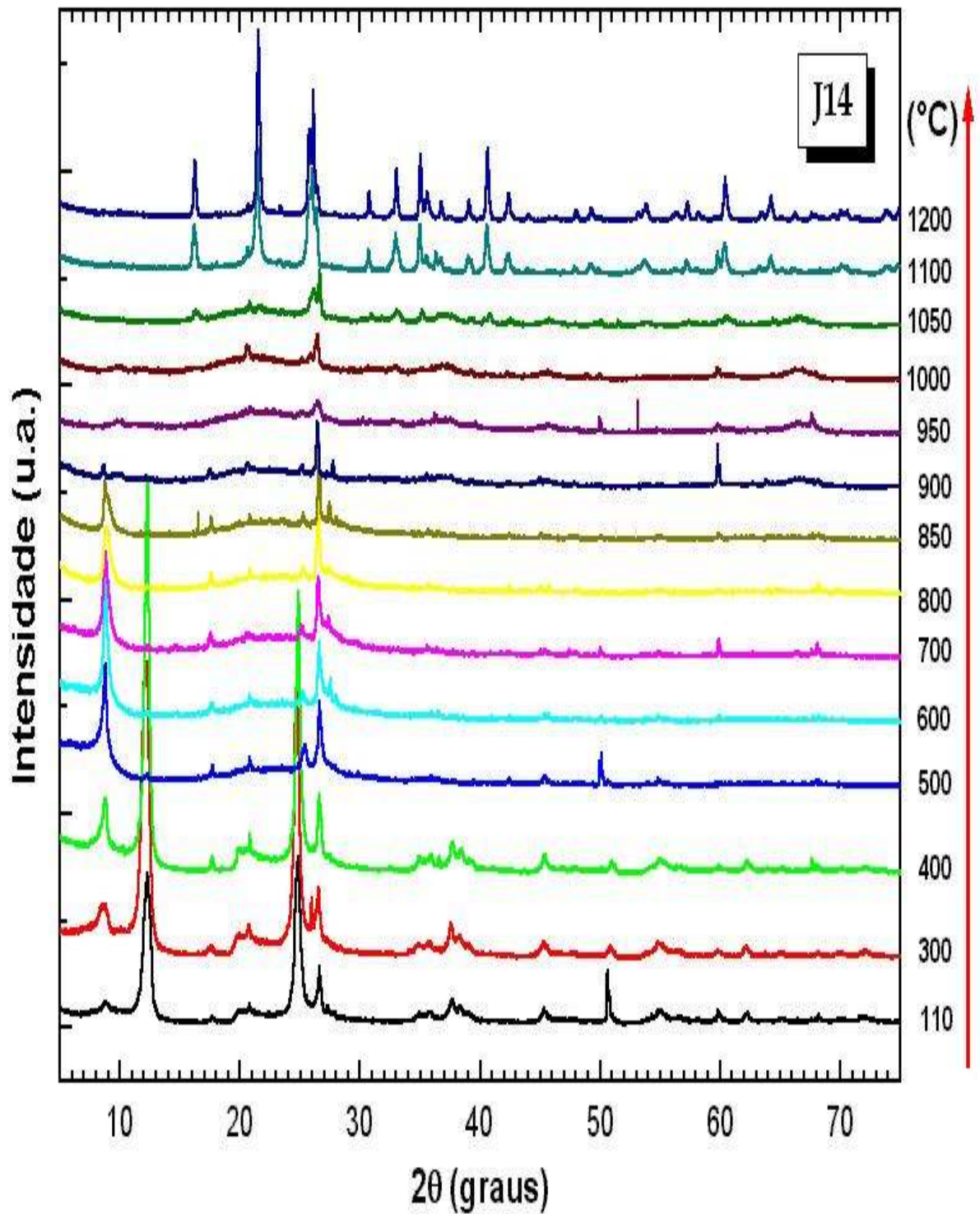


Figura B4 – Difractogramas de Amostras J14 Calcinadas Entre 110 a 1200 °C

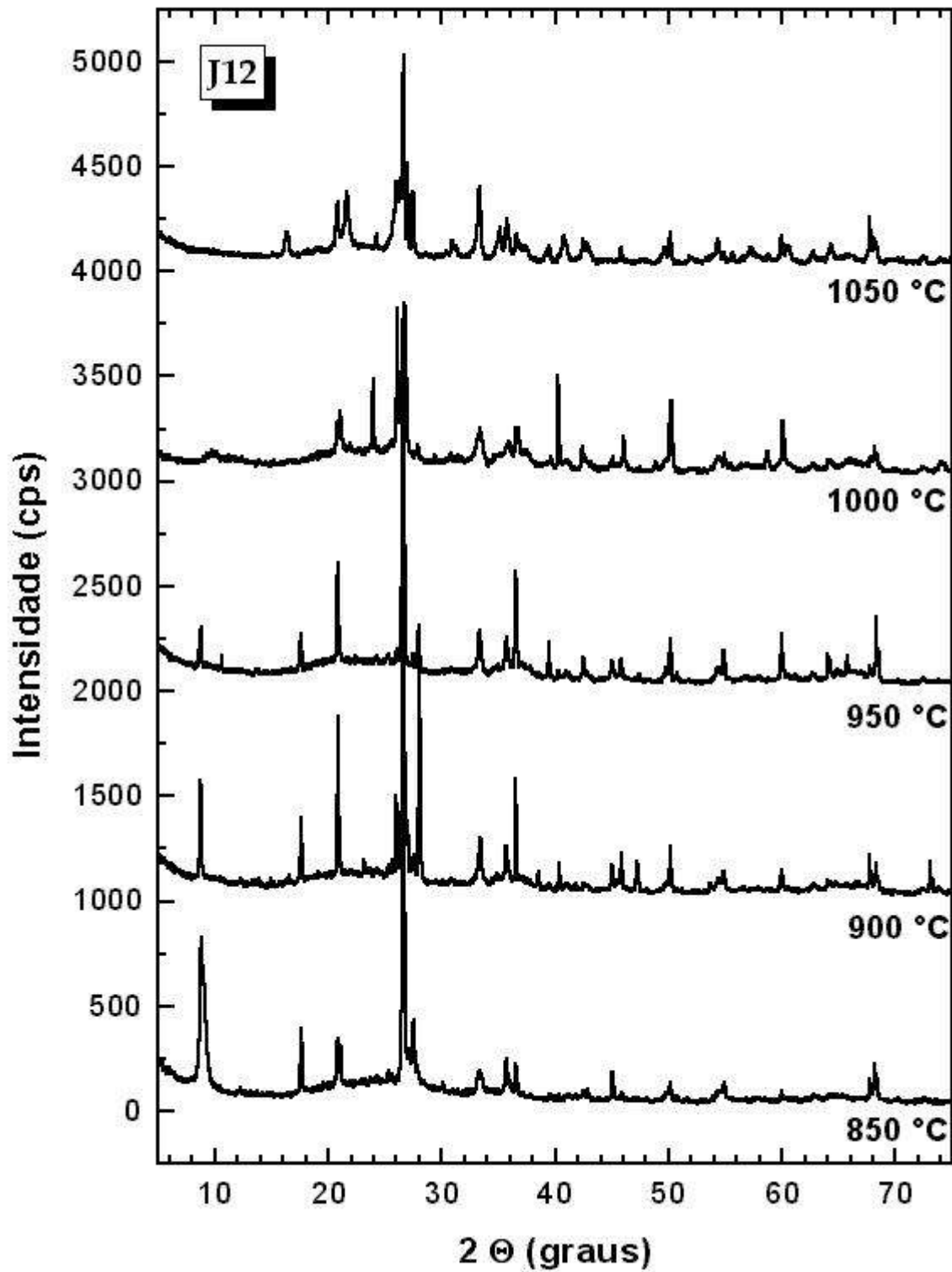


Figura B5 – Difrátogramas de Amostras J12 Queimadas Entre 850 e 1050 °C

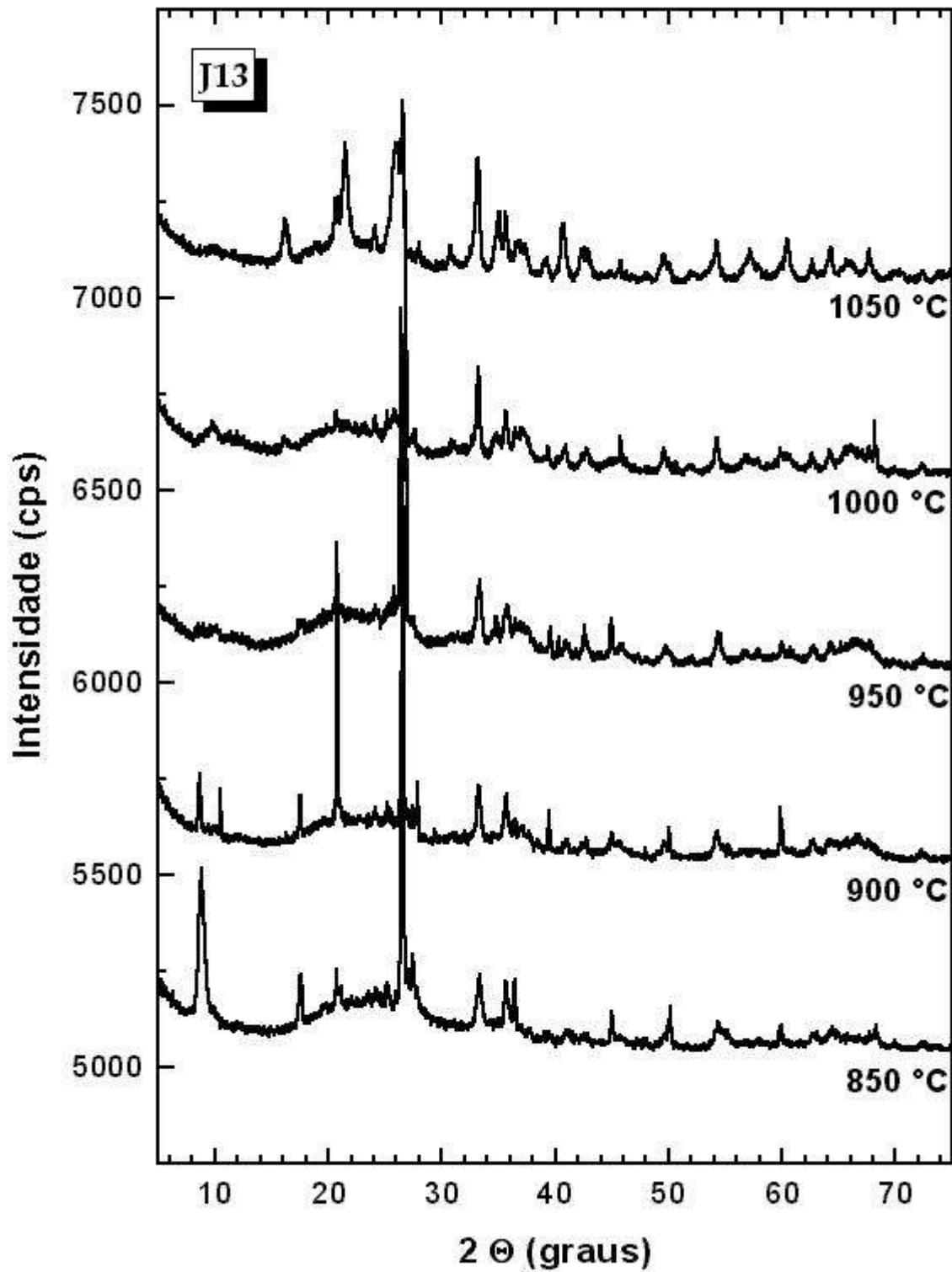


Figura B6 – Difratomogramas de Amostras J13 Queimadas Entre 850 e 1050 °C

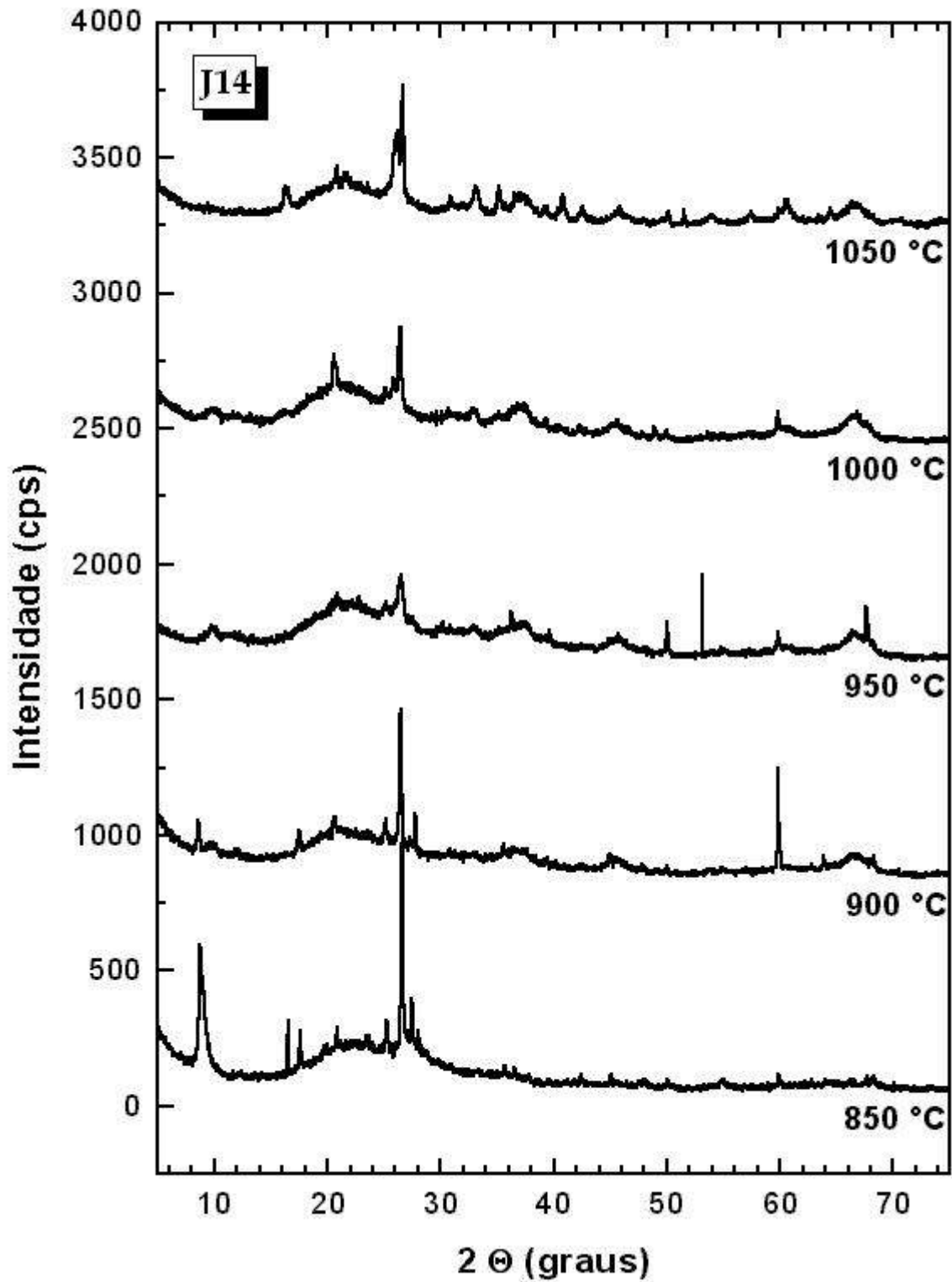


Figura B7 – Difratomogramas de Amostras J14 Queimadas Entre 850 e 1050 °C

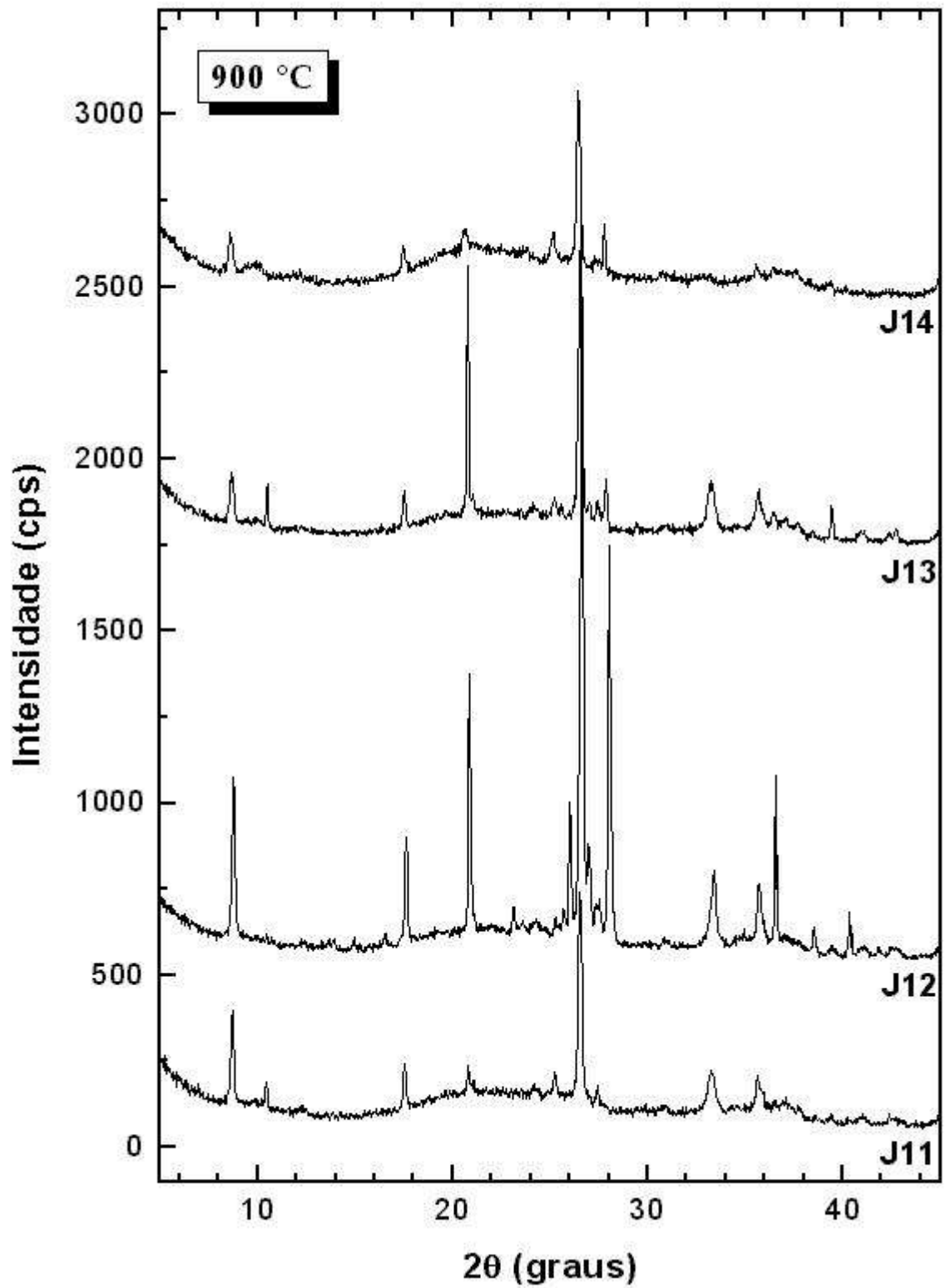


Figura B8 – Comparação entre Difractogramas de Todas as Camadas Tratadas a 900 °C

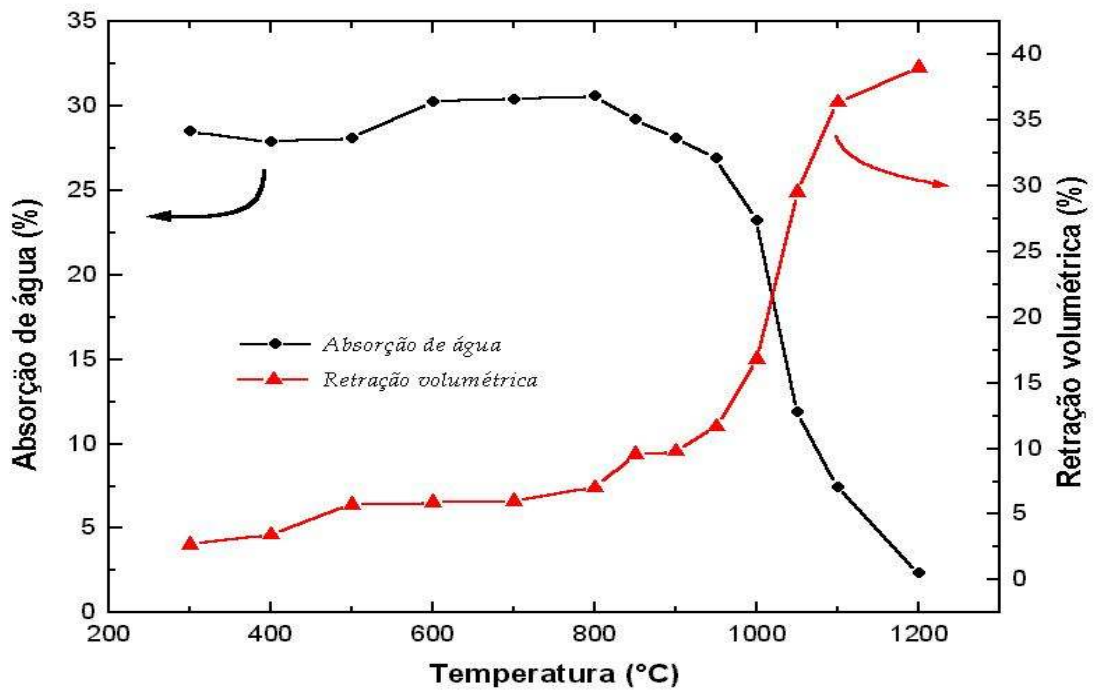


Figura B9 – Comparação entre a Absorção de Água e a Retração Volumétrica de uma Amostra Típica em Função da Temperatura de Queima

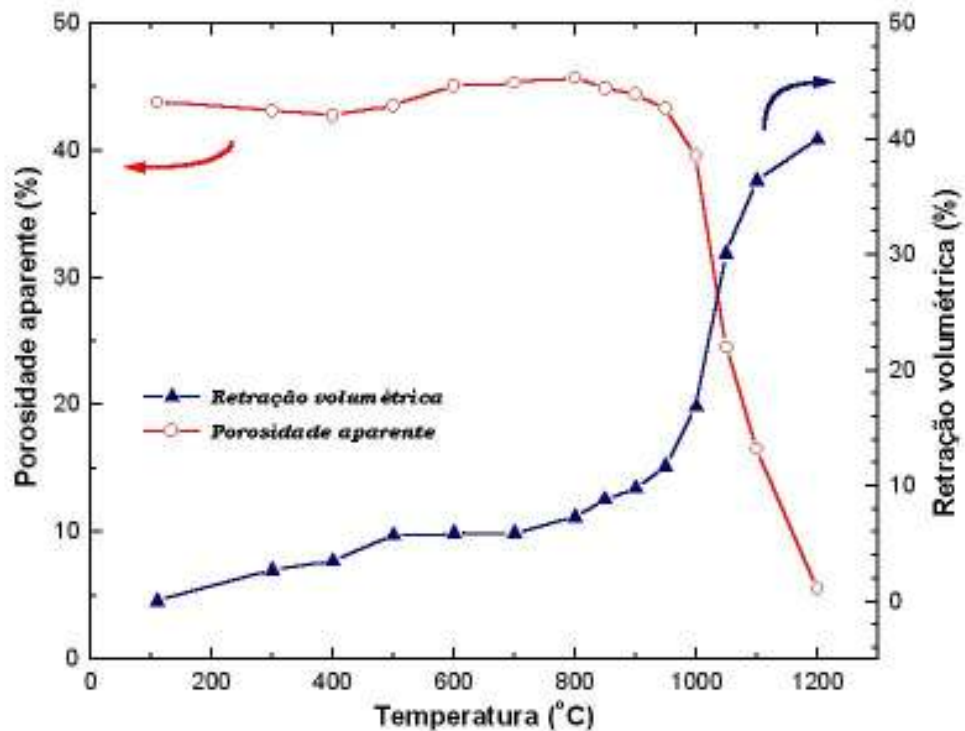


Figura B10 – Curva de Vitrificação de uma Amostra Característica da Jazida J1 em Função da Temperatura de Queima