

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS [PGCIMAT] – UFRGS

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPONENTES CERÂMICOS
UTILIZANDO ROCHAS ÍGNEAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL**

Sérgio Graniero Echeverrigaray

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Dezembro de 2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS [PGCIMAT] – UFRGS

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DESENVOLVIMENTO DE COMPONENTES CERÂMICOS
UTILIZANDO ROCHAS ÍGNEAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL

Sérgio Graniero Echeverrigaray

Tese realizada sob a orientação da Prof. Dr. Naira Maria Balzaretto e co-orientação do Prof. *Dr.-Ing.* Robinson Carlos Dudley Cruz, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2016

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 ROCHAS.....	6
3.2 ROCHAS ÍGNEAS	9
3.3 ARGILAS E ARGILOMINERAIS.....	13
3.4 FORMAÇÃO SERRA GERAL	17
3.5 MATÉRIAS-PRIMAS NA REGIÃO DO VALE DO RIO CAÍ E ARREDORES	19
3.6 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS ARGILOSOS.....	22
3.6.1 Preparação de massas	23
3.6.2 Moldagem por extrusão	27
3.6.3 Secagem	28
3.6.4 Queima	29
3.7 COMPOSIÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS E O USO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES	30
3.8 MODELAMENTO TERMODINÂMICO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MAGMÁTICOS.....	36
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1 MATERIAIS.....	40
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	40
4.2.1 Petrografia	40
4.2.2 Análise térmica simultânea de calorimetria diferencial exploratória e termogravimetria.....	41
4.2.3 Dilatometria.....	42
4.2.4 Resistência à flexão pelo método <i>Ball on Three Balls</i>	42
4.3 PARÂMETROS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	44
4.4 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO – EXTRUSÃO.....	46
4.4.1 Preparação de massas e moldagem por extrusão	46
4.4.2 Secagem e queima das amostras extrudadas	47
4.5 PARÂMETROS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES EXTRUDADAS	48
4.6 MÉTODOS PARA O CÁLCULO DO TEOR POTENCIAL EM LÍQUIDO E VISCOSIDADE DO LÍQUIDO.....	50
4.7 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO – PRENSAGEM	51

4.7.1	Preparação de massas e moldagem por prensagem	51
4.7.2	Secagem e queima das amostras prensadas	51
4.8	PARÂMETROS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PRENSADAS	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS REGIONAIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPONENTES CERÂMICOS	55
5.1.1	Argila	56
5.1.2	Rocha ígnea extrusiva ácida	61
5.1.3	Rocha ígnea extrusiva intermediária	66
5.1.4	Rocha ígnea extrusiva básica	70
5.2	EFEITO DA INCLUSÃO DE DACITO NO DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE COMPONENTES CERÂMICOS ARGILOSOS MOLDADOS POR EXTRUSÃO	75
5.2.1	Comportamento a verde das composições de argila e dacito	79
5.2.2	Comportamento após queima das composições de argila e dacito	82
5.2.3	Análise das composições de argila e dacito com base no método diagramas de equilíbrio de fases	96
5.2.4	Análise das composições de argila e dacito com base no método modelamento de equilíbrio termodinâmico para sistemas magmáticos	102
5.3	EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES ROCHAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE COMPONENTES CERÂMICOS À BASE DE ARGILA	107
5.3.1	Diagrama de equilíbrio de fases como ferramenta para definição de composições	109
5.3.2	Modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos como ferramenta para a definição de composições	111
5.3.3	Comportamento a verde da argila e composições com dacito, andesito e basalto	117
5.3.4	Comportamento após queima da argila e composições com dacito, andesito e basalto	119
6	CONCLUSÕES	138
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

RESUMO

As exigências de desempenho para produtos cerâmicos, bem como a escassez de argilas plásticas em áreas de baixo impacto ambiental e a preocupação com a destinação de resíduos urbanos e industriais, vêm promovendo esforços no sentido de introduzir novas matérias-primas às composições de massas utilizadas pela indústria cerâmica. Neste trabalho foram avaliadas composições de argila com três diferentes rochas em pó da formação Serra Geral – dacito, andesito e basalto – para o desenvolvimento de produtos cerâmicos. Os pós de rocha são subproduto do processo de britagem para produção de agregados para a construção civil. Composições de argila com diferentes teores em dacito foram processadas por extrusão e queimadas em temperaturas entre 900 e 1100 °C para avaliar a aplicabilidade das rochas em processo semelhante ao industrial. Foi possível introduzir até 75 %m. de dacito nas composições sem comprometer a moldabilidade. Aumentos expressivos nas propriedades físico-mecânicas foram detectados nas composições com até 20 %m. de dacito devido ao aumento da densidade aparente da massa. Para as composições com teores acima de 40 %m. os ganhos em propriedades foram detectados após queima em temperaturas superiores a 1000 °C devido à formação de fase líquida provocada pelo dacito. Composições de argila com dacito, andesito e basalto foram preparadas e moldadas por prensagem para ampliar a avaliação de rochas no desenvolvimento de produtos cerâmicos. O teor em líquido formado pelas rochas se mostrou dependente de toda a composição química e da temperatura. Os resultados demonstram que as três rochas têm potencial para serem utilizadas como matérias-primas na indústria cerâmica e que podem desempenhar tanto a função de inertes como a de fundentes. Dois métodos foram utilizados para a interpretação dos resultados das composições extrudadas e para o cálculo das composições prensadas: diagrama de fases de equilíbrio e modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos. O método modelamento termodinâmico se mostrou adequado para o cálculo de composições e para a definição da temperatura de queima quando se trabalha com matérias-primas rochosas, pois considera toda a composição química simultaneamente, o que permitiu a obtenção de ganhos

proporcionais nas propriedades físico-mecânicas entre as diferentes composições.

ABSTRACT

Performance requirements for ceramic products, as well as the scarcity of plastic clays in areas of low environmental impact and the concern with the destination of urban and industrial waste, have been promoting efforts to introduce new raw materials in the ceramic industry compositions. In this work, clay compositions with three different powdered rocks from the Serra Geral Formation – dacite, andesite, and basalt – were evaluated aiming the development of ceramic products. Rock powders are a byproduct of the crushing process to produce construction aggregates. Clay compositions with different dacite contents were prepared and extruded closely following the industrial practice, and fired from 900 to 1100 ° C, to evaluate the applicability of rock powders in an industrial-like process. Up to 75 %m. of dacite was added without compromising moldability. Expressive increases in the physical-mechanical properties were observed in compositions with up to 20 %m. of dacite due to increased bulk density. Compositions with dacite contents above 40% m. show improved properties after firing at temperatures above 1000 ° C due to the formation of a liquid phase. Clay compositions with dacite, andesite, and basalt were prepared and molded by pressing to expand the evaluation of rocks in the development of ceramic products. The amount of liquid phase formed on firing was shown to be dependent on chemical composition and temperature. The results demonstrate that the three rocks have the potential to be used as raw materials in the ceramic industry and can play both inert and fluxing roles. Two methods were used to interpret the results obtained for extruded compositions and to calculate the pressed compositions: equilibrium phase diagram and thermodynamic modeling of phase equilibrium in magmatic systems. The thermodynamic modeling method was shown to be adequate for the calculation of compositions and the definition of firing temperature when using rock raw materials since it fully takes into account the sample's chemical composition, which allowed the development of compositions with proportional improvements on physical-mechanical properties with the three different rocks.

1 INTRODUÇÃO

A abundância de argilas e o acesso à tecnologia para processamento favoreceu a produção industrial de componentes cerâmicos à base de argilas em todo o Brasil. Contudo, grande parte da tecnologia aplicada industrialmente resultou de aprimoramentos ao longo de vários anos, sem caráter científico.

Dadas as novas exigências de desempenho dos produtos cerâmicos acabados, *e.g.* elevada resistência mecânica, absorção de água e porosidade controladas, propriedades térmicas e acústicas diferenciadas, bem como a escassez de argilas plásticas em áreas de baixo impacto ambiental e preocupação com a destinação de resíduos urbanos e industriais, são notórios os esforços no sentido de introduzir novas matérias-primas às composições de massas utilizadas na indústria cerâmica [1-9].

Alterações nas metodologias de processamento ou na composição podem propiciar ganhos no desempenho de cunho tecnológico de produtos cerâmicos como demonstra o histórico da prática industrial. É possível utilizar matérias-primas alternativas, *e.g.* argilas de baixa plasticidade, resíduos industriais, plastificantes orgânicos de fontes renováveis, entre outros, para obtenção, através da manipulação da composição química ou da adequação das metodologias de processamento, de produtos cerâmicos com elevado desempenho.

No setor primário, principalmente na área de exploração de rochas, o processo de britagem gera grandes volumes de pós com granulometria fina nas operações de moagem e peneiramento, que classificam as partículas acima e abaixo de limites pré-estabelecidos, com rejeição do montante abaixo do limite inferior. Apenas um pequeno volume desse pó fino é atualmente utilizado pela indústria da construção civil, como um aditivo para concreto ou asfalto. De modo a controlar a distribuição do tamanho de partículas, algumas indústrias lavam seus produtos para remover completamente as partículas finas, as quais são transportadas pela água para tanques de decantação. Tanto o pó peneirado como o decantado são amontoados nos pátios como resíduos. Esse material fino é candidato à incorporação em composições de massas

cerâmicas argilosas devido à sua disponibilidade e a necessidade de mitigar o impacto ambiental.

O Rio Grande do Sul tem sua maior capacidade de produção de cerâmicos para a indústria da construção civil instalada na região do Vale do Rio Caí. Na região e arredores podem ser encontradas argilas primárias (localmente conhecidas como argilas de morros) e secundárias (várzeas e depósitos de sedimentos), bem como rochas ígneas (Formação Serra Geral), arenitos (Formação Botucatu) e silte. As argilas secundárias estão localizadas majoritariamente às margens dos rios, áreas alagadiças, e no subsolo de áreas férteis para agricultura. Sua exploração recebe, portanto, pressão social devido ao impacto ambiental, o que as exclui do elenco de matérias-primas passíveis de serem utilizadas em composições de cunho inovador. As argilas primárias e as rochas surgem como candidatas de primeira escolha como matérias-primas a serem avaliadas para formular novas composições cerâmicas.

As matérias-primas naturais têm suas propriedades dependentes da geologia da região de prospecção. Dessa forma, para avaliação de desempenho há necessidade da comprovação experimental, desde a caracterização químico-mineralógica das matérias-primas disponíveis, passando pela adequação dos parâmetros de processamento, até a avaliação do desempenho dos corpos-de-prova.

A indústria cerâmica tradicional se baseia em composições geralmente triaxiais, as quais são combinações de três classes essenciais de matérias-primas: plásticas (material que proporciona a moldabilidade), não-plásticas ou inertes (material que permite controlar a retração de secagem), e fundentes (promovem a formação, à temperatura de queima, da fase líquida necessária para a sinterização e densificação). Em condições adequadas, as rochas podem realizar funções múltiplas: inerte durante a secagem e fundente durante a queima, pois aportam minerais fundentes não presentes nas argilas em volumes expressivos.

Além dos aspectos de disponibilidade e oferta, as argilas são produtos da decomposição de rochas por intemperismo [10], o que pode favorecer a afinidade físico-química entre as matérias-primas em questão durante a etapa de queima. Como a microestrutura de produtos cerâmicos após queima é

dependente da composição triaxial, a manipulação desta composição pode resultar em ganhos nas propriedades finais de produtos acabados.

Este trabalho visa, portanto, ampliar a base de conhecimento a respeito de matérias-primas naturais não plásticas e favorecer sua utilização na fabricação de componentes cerâmicos (e.g. para a cadeia da construção civil – blocos, pavimentos, revestimentos e telhas cerâmicas) por meio da avaliação do emprego de rochas ígneas da Formação Serra Geral em composições de base argilosa, explorando as relações existentes entre a composição química e as relações de equilíbrio de fases sob temperatura. A compreensão dos fenômenos e condições que envolvem o emprego de rochas ígneas em composições com matérias-primas, usualmente utilizadas pela indústria da cerâmica, é condição necessária para viabilizar tecnicamente o uso destes materiais nos processos de fabricação tradicionais. Foram utilizados dois métodos para a interpretação dos resultados e formulação das composições de argila com diferentes rochas: diagrama de fases de equilíbrio (tradicional entre engenheiros e ceramistas) e modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos (mais utilizado por geólogos).

Para realizar este estudo, uma argila foi selecionada e combinada com rochas ígneas da formação Serra Geral. A argila vem de uma jazida localizada na região do Vale do Rio Caí (RS), a qual é representativa dos abundantes depósitos de argilas primárias da região. Foram utilizadas as rochas dacito (ácida), andesito (intermediária) e basalto (básica) em pó – subproduto da britagem industrial para produção de agregados para a construção civil. Todas as matérias-primas foram caracterizadas de modo que a sua identificação seja simplificada quando da exploração, a posteriori deste trabalho, de novos lotes ou novas jazidas.

Quanto às composições de massa, inicialmente foram concebidas composições da argila com dacito, preparadas por via semiúmida e moldadas por extrusão (processo semelhante ao industrial), de modo a averiguar a possibilidade do emprego e as condições de processamento para satisfazer as propriedades físico-mecânicas específicas de massas a verde e após queima. As propriedades físico-mecânicas foram avaliadas por meio de métodos de ensaios normalizados. Os resultados foram então interpretados em termos dos métodos diagramas de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico de

equilíbrio de fases em sistemas magmáticos. Finalmente, ambos os métodos foram utilizados para calcular composições da argila com as rochas dacito, andesito e basalto e definir parâmetros de processamento. O teor potencial de líquido foi mantido fixo em ambos os métodos para a comparação direta dos resultados das propriedades físico-mecânicas entre as diferentes composições moldadas por prensagem.

No capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho. No capítulo 3 são apresentadas e definidas as matérias-primas em estudo para a composição das massas cerâmicas, o panorama geológico do Estado do Rio Grande do Sul, as matérias-primas disponíveis na região do Vale do Rio Caí, as rotas de processamento de materiais cerâmicos a base de argilas (preparação de massas, moldagem por extrusão, secagem e queima), o método tradicional de diagramas de equilíbrio de fases e o método utilizado para modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos. No capítulo 4 são apresentadas as técnicas analíticas e os parâmetros utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

O capítulo 5 foi dividido em três seções, identificadas como 5.1, 5.2 e 5.3.. A primeira seção aborda a caracterização das matérias-primas: argila e rochas dacito, andesito e basalto. A segunda seção trata da avaliação do efeito da inclusão de dacito em pó no desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas de componentes cerâmicos à base de argila moldados por extrusão. Na terceira e última seção são avaliados o efeito da inclusão de rocha ácida, intermediária e básica da formação Serra Geral nas propriedades físico-mecânicas de componentes cerâmicos à base de argila moldados por prensagem e a aplicabilidade dos métodos diagramas de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos como ferramentas para a seleção das matérias-primas rochosas, determinação das composições com argila e condições de queima. O capítulo 6, por fim, contém as conclusões deste estudo.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é ampliar a base de conhecimento a respeito de matérias-primas rochosas na composição de massas cerâmicas para a fabricação de componentes de base argilosa.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Selecionar e caracterizar potenciais matérias-primas disponíveis no Estado para a produção de componentes cerâmicos;
- Avaliar o efeito da inclusão de rocha ácida da formação Serra Geral no desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas de componentes cerâmicos à base de argila extrudados;
- Avaliar o efeito da inclusão de rocha ácida, intermediária e básica da formação Serra Geral nas propriedades físico-mecânicas de componentes cerâmicos à base de argila prensados;
- Avaliar a utilização dos métodos diagramas de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos como ferramentas para explorar as relações existentes entre a composição química e as relações de equilíbrio de fases sob temperatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas as definições de algumas matérias-primas com potencial para a produção de componentes cerâmicos, o panorama geológico do Estado do Rio Grande do Sul, as matérias-primas disponíveis na região do Vale do Rio Caí, as rotas de preparação de massa e processamento de materiais cerâmicos à base de argilas, bem como a composição triaxial para massas cerâmicas, a aplicação de diagramas de equilíbrio de fases e de modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos para a definição de composições e tendências de formação de fases função da composição química.

3.1 ROCHAS

De todos os minerais conhecidos, apenas pouco mais de uma dezena são considerados minerais constituintes fundamentais das rochas mais abundantes da crosta terrestre. A crosta é composta quase que em sua totalidade por apenas oito elementos: oxigênio, silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio e magnésio. Geologicamente estima-se que mais de 90 %vol. da crosta terrestre seja composta por silicatos (Si_xO_y) [11].

Os silicatos são a maior e a mais complexa classe de minerais. Seu radical aniônico, $[\text{SiO}_4]^{-4}$, forma tetraedros que se unem com cátions ou entre si pelo compartilhamento dos átomos apicais de oxigênio. Há sete tipos fundamentais de cadeias polimerizadas de silicatos e esta classe é, então, subdividida em grupos de acordo com o tipo/grau de polimerização, o que condiciona aspectos estruturais, composicionais e morfológicos: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos de cadeia simples e cadeia dupla, filossilicatos e tectossilicatos [11]. Em sua estrutura cristalina, um íon de um elemento pode ser substituído por um íon de outro elemento com raio atômico semelhante (substituição isomórfica), na condição de que as cargas elétricas sejam compatíveis. Nos aluminossilicatos, por exemplo, os íons de silício (SiO_4) que ocupam o centro de tetraedros podem ser substituídos por íons de alumínio (AlO_4). A substituição de um Si por um Al fornece ao tetraedro uma valência livre suplementar, isto é, a possibilidade de fixar mais um cátion

alcalino. Como exemplos dessa classe de minerais podem ser citados os feldspatos e feldspatóides alcalinos (sódicos, potássicos e cálcicos), plagioclásios, micas e argilominerais (caulinita, esmectita e illita) [12].

As rochas são agregados consolidados de minerais, formadas por diversos processos da dinâmica terrestre, classificadas em três grupos, ígneas, sedimentares e metamórficas, os quais ainda são subdivididos em função da composição e processo de formação. Na Terra, a distribuição dos grupos de rochas indica que 95% do volume total são constituídos por rochas ígneas e metamórficas [11]. Entretanto, considerando a distribuição em área de exposição rochosa superficial nos continentes e oceanos, 75% são constituídos por rochas sedimentares [11].

As rochas ígneas são formadas pela solidificação de magmas. A composição química do magma e a taxa de resfriamento são determinantes para a definição do tipo de rocha que será formado. Rochas ígneas intrusivas (plutônicas) são formadas por magmas que resfriam e solidificam nas profundezas da Terra. O efeito isolante do material circundante permite que o magma solidifique muito lentamente. Com o arrefecimento lento, os grãos de minerais individuais têm tempo e energia para crescer, logo estas rochas possuem tamanho de grão caracteristicamente grosso (ex.: granito e gabro). As rochas ígneas extrusivas (vulcânicas) são formadas por magmas que resfriam e solidificam próximos ou na superfície da Terra. A exposição a baixas temperaturas (ar ou água) faz com que o magma esfrie rapidamente; assim os grãos têm um período curto de tempo para crescer, por isso o seu tamanho final é muito pequeno ou inexistente (ex.: basalto, andesito, dacito e riolito) [13]. Em alguns casos o magma esfria tão rapidamente que não permite o crescimento de grãos. Assim são formados os vidros vulcânicos.

As rochas sedimentares são formadas a partir de depósitos na superfície da Terra de rochas pré-existentes ou partes de organismos outrora vivos. As rochas expostas à ação da atmosfera, hidrosfera e biosfera sofrem intemperismo – conjunto de processos físicos, químicos e biológicos naturais, que envolvem oxidação, hidratação, solubilização, ataques por substâncias orgânicas, variações diárias e sazonais de temperatura, entre outros. As rochas expostas ao intemperismo perdem sua coesão, sendo erodidas. As partículas resultantes dessa erosão (clastos), quando não protegidas pelo relevo ou

vegetação, podem ser transportadas e depositadas em depressões topográficas onde, após diagênese ou litificação – conjunto de processos que podem envolver oxidação, hidratação, compactação, cimentação, recristalização, dissolução, precipitação, entre outros, decorrentes de alterações de pressão e de temperatura e ataques químicos que resultam em transformações mineralógicas e texturais – ocorre a transformação do depósito sedimentar inconsolidado em rocha sedimentar clástica (processo de formação físico/mecânico, *e.g.* compactação; *ex.*: arenito, folhelho, conglomerado, siltito e argilito) ou química (processo de formação químico, *e.g.* dissolução; *ex.*: calcário e gesso) [11, 13, 14].

A dinâmica da Terra leva as rochas para ambientes geológicos distintos daqueles de formação, principalmente em termos de pressão, temperatura e composição química ou, mais comumente, a uma combinação desses fatores. Em alguns casos, rochas originalmente ígneas, sedimentares ou com forma metamórfica anterior sofrem transformações mineralógicas, químicas ou estruturais, essencialmente no estado sólido, o que dá origem às rochas metamórficas [15]. Rochas metamórficas foliadas são formadas quando há pressão suficiente (litostática ou hidrostática) direcionada para alongar e alinhar os minerais dentro de uma rocha (*ex.*: xisto e gnaiss). Estas rochas apresentam uma estrutura lamelar ou em forma de folha que reflete a direção que a pressão foi aplicada. As rochas metamórficas não-foliadas não têm uma estrutura preferencial de orientação dos minerais e podem ser produzidas de diversas formas, *e.g.* a intrusão de um magma em uma rocha pré-existente, o que altera a estrutura mineral devido ao calor e não à pressão (*ex.*: mármore) [11, 13, 14]. Quando as condições de pressão, temperatura e química são particularmente intensas, as rochas podem fundir, gerando magma que, ao se solidificar, dá origem a novas rochas ígneas. Assim, as rochas estão em constante transformação passando de um grupo a outro em virtude das dinâmicas interna e externa da Terra [11].

Os magmas apresentam grande variedade nas suas composições, fato que se espelha na diversidade das rochas ígneas existentes. A composição de um magma depende de alguns fatores, *e.g.*, a composição da rocha geradora na origem, as condições em que ocorre a fusão dessa rocha, a taxa de fusão, os processos que atuam sobre este magma do seu local de origem até o sítio

de consolidação e a profundidade onde ocorre a fusão. As características físicas do magma, como a temperatura e viscosidade, estão intrinsecamente relacionadas com a sua composição, o que pode ser explicado pelo comportamento das unidades estruturais fundamentais que existem nos magmas, a sílica. A temperatura de fusão do magma tem relação inversa com o teor em sílica, *i.e.*, quanto maior o teor em sílica, menor a temperatura e maior a viscosidade do magma. As unidades de sílica, na forma de tetraedros, tendem a se unir e formar estruturas progressivamente mais complexas, com extensas cadeias, à medida que o magma cristaliza [11].

A cristalização de um magma é um processo complexo e lento que ocorre de forma fracionada. Quando o magma se encontra em partes superiores e mais frias da crosta, sua temperatura diminui paulatinamente iniciando a cristalização. Os cristais não cristalizam todos ao mesmo tempo, alguns se formam primeiro, e somente após a modificação da composição do magma pela “extração” total ou parcial de certos minerais, decorrente dessas cristalizações prévias, é que outros cristais serão formados, e assim subsequentemente [11, 16].

3.2 ROCHAS ÍGNEAS

Como visto anteriormente, as rochas ígneas são formadas por magma solidificado. O termo ígneo deriva da palavra *ignis* do latim, que significa fogo. As rochas ígneas são divididas em duas categorias ou tipos com base no local e, conseqüentemente, no tempo onde a rocha solidificou: rochas ígneas extrusivas (vulcânicas) incluem todos os produtos resultantes de erupções de lava (fluxos e restos fragmentados chamados piroclastos) e rochas ígneas intrusivas (plutônicas) são aquelas que solidificam abaixo do solo (plutônica vem de Plutão, deus grego do submundo) [17].

A distinção inicial entre as categorias de rochas ígneas é feita com base na sua textura – fina para extrusivas e grossa para intrusivas – e subdivididas posteriormente em função da composição química e mineralógica [17]. Baseado na composição química são amplamente utilizados, devido à simplicidade, dois diagramas como base: TAS (Total Alkali vs. Sílica para rochas extrusivas, Figura 1) [18, 19] e QAPF (quartzo, feldspatos alcalinos, plagioclásio, feldspatóides) [20]. A classificação com diagrama TAS pode ser

empregada para os tipos mais comuns de rochas ígneas tendo como base a relação entre o conteúdo dos minerais alcalinos combinados e o teor de sílica. As proporções relativas de sílica e álcalis desempenham um papel fundamental na determinação da mineralogia [21].

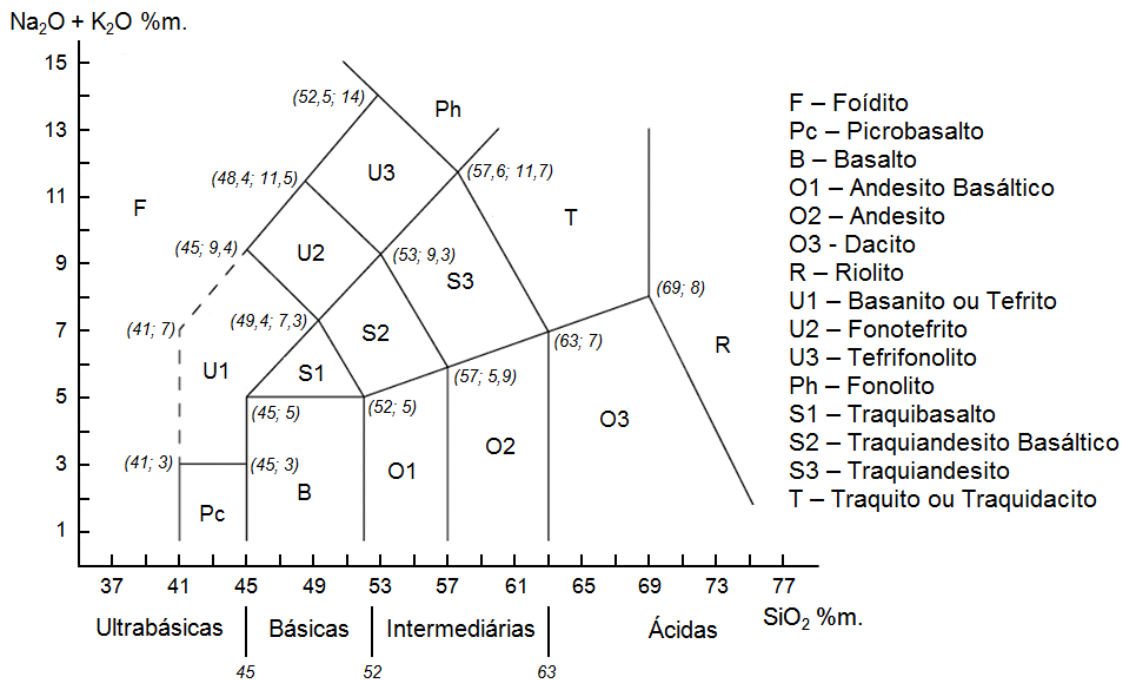


Figura 1. Diagrama TAS para rochas extrusivas (adaptado de [21]).

Todas as classes de rochas têm características e propriedades diferentes, o que inclui a temperatura de fusão e a viscosidade quando em estado fundido, a composição química, a explosividade, os tipos e quantidades dos minerais, entre outras [17, 21]. Como exemplos podemos citar:

- Dacito: na maioria das vezes apresenta coloração cinza claro, mas pode ser cinza escura ou preta. Contém entre 63 a 74%*m.* de sílica. Entre os minerais comuns se incluem o plagioclásio, piroxênio, e anfibólio. A lava formadora do dacito irrompe geralmente a temperaturas entre 800 e 1000 °C. É um dos tipos de rochas mais comuns associados às enormes erupções do tipo pliniana (relacionada com o Vesúvio), pois possui elevado conteúdo de elementos voláteis (até 6 %*v.* de H₂O, CO₂, SO₂, Cl ou F, o que explica a presença de minerais hidratados como o anfibólio) retidos no magma devido à sua elevada viscosidade, conforme será explicado adiante [17, 21, 22].

- Andesito: de coloração acinzentada a negra com 52 a 63%*m.* de SiO₂. Contém principalmente cristais de plagioclásio, piroxênio e pequenas quantidades de hornblenda (pode também conter olivina). Seu magma comumente irrompe entre 900 e 1100 °C de estratovulcões. Pode gerar fortes erupções explosivas para formar fluxos e ondas piroclásticas com enormes colunas. Os fluxos de lava espessa podem atingir vários quilômetros [17, 21, 22].
- Basalto: rocha dura de coloração chumbo a negra com menos de 52%*m.* de sílica. Devido ao baixo teor de sílica, seu magma possui baixa viscosidade; portanto, a lava basáltica pode fluir facilmente por mais de 20 km do ponto de erupção. As fontes de lava basálticas são geralmente fissuras. A baixa viscosidade do magma permite ainda a liberação dos gases vulcânicos (<1%*v.* de elementos voláteis) o que não gera erupções explosivas, apesar de poder atingir centenas de metros de altura. Minerais comuns em basalto incluem olivina, piroxênio e plagioclásio. O basalto irrompe a temperaturas entre 1100 e 1250 °C [17, 21, 22].

A viscosidade de um magma é em grande parte controlada por sua temperatura, composição e teor de gases. O efeito da temperatura sobre a viscosidade é intuitivo, *i.e.* como na maioria dos líquidos quanto maior a temperatura menor a viscosidade. A composição desempenha um papel ainda mais importante na determinação da viscosidade de um magma. A resistência de um magma ao fluxo é função de seu "atrito interno" derivado da geração de ligações químicas dentro do líquido. As ligações químicas são criadas entre os íons carregados negativamente e positivamente (ânions e cátions, respectivamente). Dos dez elementos mais abundantes encontrados nos magmas, o oxigênio é o único ânion e, o silício é o cátion mais abundante. Assim, a ligação Si–O é o fator mais importante na determinação do grau de viscosidade de um magma. Estes dois elementos se ligam e formam radicais "flutuantes" no magma, enquanto ele ainda está no seu estado líquido (as ligações Si–O começam a formar acima da temperatura de cristalização do magma). Estes radicais flutuantes contêm um átomo de silício rodeado por

quatro átomos de oxigênio (SiO_4) com configuração atômica na forma de um tetraedro [22, 23].

Esses tetraedros são carregados eletricamente e, portanto, são atraídos por outros tetraedros de Si–O e partilhar átomos de oxigênio. Desta forma, os tetraedros de Si–O podem se unir e gerar uma variedade de estruturas: tetraedros duplos, cadeias de tetraedros, cadeias duplas de tetraedros, além de complexas redes de tetraedros. A ligação entre tetraedros resulta na polimerização parcial do magma, o que aumenta o "atrito interno" e a resistência ao fluxo. Magmas que têm um elevado teor em sílica, por conseguinte, apresentam maior grau de polimerização e viscosidades mais elevadas do que aqueles com baixos teores em sílica. Com o arrefecimento do magma o número de ligações aumenta, o que eventualmente conduz ao desenvolvimento de cristais no meio líquido. Assim, os tetraedros Si–O formam “blocos de construção” para os minerais silicatos comumente encontrados nas rochas ígneas [22, 23]. Na composição dos magmas se encontram elementos polimerizadores, como P, Al, Si e O, os quais formam as estruturas mais estáveis e, portanto, são responsáveis por aumentar a viscosidade e elementos “despolimerizações” ou fundentes, como Ca, Na, K, Mg e Fe, os quais formam as estruturas com menor ponto de fusão e assim menor viscosidade em função da temperatura.

A presença de água no magma influencia sobremaneira na viscosidade, uma vez que pode quebrar as ligações entre os tetraedros de Si–O pelo fornecimento de átomos de hidrogênio para estabilização das moléculas de oxigênio exteriores, o que libera o oxigênio ou hidroxila de sua constituição [24].

A quantidade de gases (produtos voláteis) dissolvidos no magma pode também afetar sua viscosidade, mas de uma forma mais ambígua do que a temperatura e o teor de sílica. Quando se avalia o sistema global formado por gás e líquido a viscosidade depende do tamanho e da distribuição das bolhas de gases, porém de modo geral, quanto maior a quantidade de bolhas em um líquido menor a viscosidade do sistema global. Quando se avalia unicamente o líquido (magma), quanto menor a viscosidade menor a quantidade de gás retido, pois mais facilmente as bolhas coalescem e “escapam” [23, 24].

3.3 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

As argilas representam uma das matérias-primas mais tradicionais, cujas aplicações (e.g. componentes cerâmicos para a construção civil, ânforas, painéis, fornos, modificador reológico, catalisadores, aditivo para produção de papel, óleos de perfuração de poços, estabilizantes, etc.) têm desempenhado um papel importante em toda a História [25, 26].

As argilas são originárias da ação do intemperismo sobre rochas ígneas ou metamórficas. São comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, compostas por substâncias orgânicas (húmus e micro-organismos) e inorgânicas (argilominerais, hidróxidos de ferro e alumínio, quartzo, mica, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos, entre outros), que quando umedecidas apresentam plasticidade [10, 26, 27].

Os depósitos naturais de argila podem ser formados *in loco* (origem eluvial), *i.e.* diretamente sobre a rocha da qual derivam, como depósitos residuais da degradação da rocha – argilas primárias – ou podem ser formados como resultado de um processo de deposição sedimentar do material transportado do local de origem de formação (origem aluvial) – argilas secundárias. Na natureza existem diversos agentes de transporte, que podem atuar de forma combinada, como por exemplo: vento, correntes de água superficial, rios, mares e geleiras [27, 28]. Sendo assim, os depósitos de argilas secundárias são normalmente associados a ambientes de deposição como leitos de rios, regiões alagadiças, lagos e bacias marinhas [27-29]. Nos depósitos de argilas, a quantidade e a composição dos minerais e matéria orgânica podem variar radicalmente em uma extensão de poucos centímetros. A heterogeneidade dos depósitos desse material natural é produto da mistura de matéria orgânica, argilas e minerais de formações com graus de transformação diferentes, provenientes das áreas de influência imediata. Para manter a homogeneidade das matérias-primas coletadas, garantindo em média as propriedades finais dos produtos, o conhecimento geomíneral das áreas a serem exploradas é fundamental e a exploração das jazidas deve ser planejada [30]. O termo argila apresenta certa complexidade, já que oscila em torno de dois conceitos, um fundamentado na mineralogia e outro no tamanho de partículas. Do ponto de vista mineralógico, se consideram argilas os minerais da subclasse dos filossilicatos cujas camadas de tetraedros de SiO_4 e

octaedros de AlO_6 estão empilhadas e unidas por enlaces residuais ou por moléculas de água. Segundo o critério granulométrico se consideram argilas todas as frações integradas por minerais cujo tamanho de grão (isodímetro) seja inferior a $2 \mu m$ [26]. A definição granulométrica é uma herança dos estudos petrográficos efetuados por microscopia óptica no fim do século XIX, quando os cristais que apresentavam tamanho inferior a $2 \mu m$ não podiam ser distinguidos, sendo classificados pela denominação genérica de argilominerais. A fração entre 2 e $63 \mu m$ corresponde a siltes e a fração acima de $63 \mu m$ a areias (quartzo) [30]. Ainda hoje é comum o termo “fração argilosa” para se referir à fração da argila passante em malha #325 ($45 \mu m$), pois quase em sua totalidade, de modo simples e barato, representa geralmente a quantidade de material capaz de conferir algo de plasticidade à argila (argilominerais e siltes finos).

Outros minerais (e.g. quartzo) podem, contudo, ser considerados argila segundo o critério granulométrico, mesmo que não o seja mineralogicamente [31]. Assim, comitês de nomenclatura da *Association Internationale pour l'Etude des Argiles* (AIPEA) e da *Clay Minerals Society* (CMS) propuseram uma definição para cada termo [32]:

- Argila - Material natural composto fundamentalmente por minerais de granulometria fina, que apresenta geralmente um comportamento plástico com conteúdos apropriados de água e que endurece após secagem e queima. As fases associadas à argila podem incluir materiais que não proporcionem plasticidade e matéria orgânica [32].
- Argilomineral - Minerais do grupo dos filossilicatos, que proporcionam plasticidade e que endurecem com a secagem e queima [32].

Três distintos processos ou mecanismos respondem pela gênese dos depósitos de argilominerais, os quais podem ocorrer em diferentes pontos do ciclo geoquímico, incluindo o intemperismo ou a formação do solo na superfície da Terra. Esses processos são: (i) herança detrítica, onde os argilominerais são estáveis, originados a partir de reações que ocorreram no ciclo da rocha matriz pré-existente (intemperizada); (ii) neoformação, onde os argilominerais se formam através da cristalização de soluções e géis; e (iii) transformação, onde a estrutura essencial do argilomineral originado por herança detrítica é

mantida em grande parte enquanto se submete a reações químicas o que ocasiona grande alteração no espaço interlamelar da estrutura (exemplos de reações químicas: troca iônica, na qual os íons fracamente ligados são trocados com os do meio ambiente e; transformação de camada, na qual os arranjos fortemente ligados de octaedros, tetraedros ou cátions fixos de intercamadas são modificados) [33, 34].

Além dos processos descritos acima, o ambiente onde eles ocorrem é fundamental. De forma geral, as situações geológicas (ambientes) podem ser condensadas em três: (i) intemperismo, ocorre na zona superior da crosta terrestre, em que temperatura e pressão variam em intervalos relativamente estreitos. Os tempos de reação são, portanto, relativamente curtos, geralmente da ordem de milhares de anos, pois as camadas superiores do solo sofrem erosão contínua e a composição da solução é variável, dependendo principalmente do tipo inicial de rocha, precipitação, evaporação e drenagem; (ii) ambiente sedimentar, geralmente localizado perto ou abaixo do nível de lagos ou do mar, refere-se à zona de interface água-terra. As temperaturas são geralmente mais baixas e restritas do que no ambiente exposto ao intemperismo, e a composição da solução é basicamente a da água do meio ou a da água intersticial. O tempo de reação, medido em milhões de anos, depende de taxas de sedimentação, subsidência e subducção; e (iii) ambiente com alterações diagenéticas/hidrotermais, incluem todas as zonas onde há contato com águas quentes, onde o material é exposto a uma vasta gama de condições ambientais. Portanto, são três processos de formação de minerais operando em três possíveis ambientes geológicos, o que resumidamente resulta em nove possibilidades para a evolução de argilominerais [33].

Os argilominerais são hidrofílicos, possuem quase sempre estrutura cristalina definida e cujos átomos se dispõem em lâminas: silícicas ou alumínicas. As lâminas silícicas são formadas por um átomo de silício rodeado por quatro de oxigênio, este conjunto se dispõe na forma de tetraedro. Estes tetraedros se agrupam em unidades hexagonais, em que um átomo de oxigênio faz a ligação entre cada tetraedro. As unidades hexagonais repetindo-se indefinidamente constituem um retículo laminar. As lâminas alumínicas, por sua vez, são formadas por retículos de octaedros com um átomo de alumínio rodeado por seis de oxigênios, unidos entre si pelos oxigênios comuns [12, 28].

De acordo com a estrutura reticular, os argilominerais se enquadram em três grandes grupos: caulinitas ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), esmectitas ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$) e ilitas $\text{Ky}((\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_4\text{Mg}_6)(\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}(\text{OH}_4))$, no geral com $y = 1,5$ [28]; classificados em função do número de camadas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumínio (que pode ser substituído por Fe, Mg, Mn, K, etc.) [26]. Existem argilominerais denominados interestratificados (ou de camadas mistas), formados por conjuntos de lâminas de ao menos dois minerais diferentes (ilita, caulinita, esmectita, clorita, etc.) que se alternam.

As caulinitas são formadas por uma lâmina tetraédrica silícica e outra octaédrica alumínica que se sobrepõem indefinidamente. A união entre os retículos é suficientemente forte para não permitir a penetração de moléculas de água entre eles (adsorção), portanto, são relativamente estáveis na presença de água [28]. É produto típico da neoformação de solos livremente drenados, em ambientes tropicais ácidos e de base empobrecida com uma fonte abundante de água, a qual garante o suprimento da sílica e alumina necessário [34].

As esmectitas (montmorilonitas) são formadas por uma lâmina alumínica entre duas silícicas, sobrepondo-se indefinidamente [28]. Essas camadas apresentam ainda uma deficiência de carga positiva devido a substituições isomórficas nas folhas tetraédricas (Si^{+4} por Al^{+3}) ou nas octaédricas (Al^{+3} por Mg^{+2}) que são balanceadas por cátions hidratados trocáveis tais como Na^+ , K^+ ou Ca^{+2} que se localizam entre as camadas. A deficiência de carga gerada resulta em diferentes propriedades químicas e físicas como estabilidade térmica e efeito expansivo (aumento volumétrico dos cristais) [35], devido à relativa facilidade com que as moléculas de água podem se introduzir na estrutura. Assim, as montmorilonitas apresentam forte tendência à instabilidade, principalmente na presença de água [28]. São frutos dos processos de herança detritica, neoformação e transformação de solos mal drenados ou hidromórficos com condições alcalinas, ricas em íons de Mg e Ca e onde Si, Al e Fe geralmente tendem a se acumular [34].

As ilitas têm estrutura análoga às esmectitas, mas sua constituição interna apresenta íons não permutáveis, o que faz com que a união entre os retículos seja mais estável e a área exposta à água por unidade de volume seja menor. Desta forma, sua expansividade é menor que a das esmectitas e, em

geral, têm um comportamento tecnológico mais favorável [28]. As argilas ilíticas podem ser formadas no solo pelos processos de neoformação ou transformação, o que ocorre a partir da exposição de minerais (e.g. mica dioctaédrica ou esmectita detrítica) a ambientes sedimentares ou ao intemperismo envolvendo o processo físico de microdivisão de partículas, a perda de carga e de K [33, 34].

As argilas apresentam uma enorme gama de aplicações, tanto na área de cerâmica como em outras áreas tecnológicas. As diferentes classes de produtos acabados à base de argilas possuem requisitos distintos de desempenho mecânico, termoacústico e tribológico. As propriedades finais de um produto são o resultado das matérias-primas empregadas (composição mineralógica) e da forma de processamento adotada (via úmida, semiúmida ou seca). Para materiais refratários são essencialmente utilizadas argilas caulínicas com baixos teores de compostos alcalinos, alcalino-terrosos e de ferro (fundentes); podendo conter ainda em alguns tipos a gibbsita. As argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários para as quais, para algumas aplicações, a maior restrição é a presença de ferro e/ou gibbsita. Em quase todos os segmentos de cerâmica tradicional a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas. De um modo geral, as argilas mais adequadas à fabricação de produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição illita, caulinita, pequenos teores de esmectita (montmorilonita), argilominerais de camadas mistas como illita-montmorilonita ou clorita-montmorilonita, além de óxidos de ferro [10, 30, 36].

3.4 FORMAÇÃO SERRA GERAL

A evolução geológica do Estado do Rio Grande do Sul (RS) é descrita nas obras de Kaul [37] e de Holz [38]. De modo resumido, a conformação geológica do sul do Brasil é resultado de diversos eventos ocorridos em diferentes eras e períodos geológicos, dentre os quais se destacam: a dinâmica de movimentação de placas tectônicas, transgressões e regressões marinhas, os paleoclimas e as extrusões de lavas vulcânicas [38] *apud* [39].

O panorama geológico atual no Sul do Brasil (Figura 2) é o de uma região que abrange três grandes domínios geológicos: terrenos pré-

cambrianos, bacia do Paraná e cobertura de sedimentos cenozoicos [37]. O vulcanismo fissural da Bacia do Paraná é o mais amplo domínio geológico do Sul do Brasil e representa uma das maiores manifestações de vulcanismo continental do mundo, com 1,2 milhões de quilômetros quadrados [40]. Ocorreu no final do Jurássico e no Cretáceo (entre 110 e 160 milhões de anos atrás) e cobre mais de 60% do Estado do Rio Grande do Sul. É representado por espessos e extensos derrames de lavas, bem como por diques e soleiras, com pequenos e eventuais corpos de rochas sedimentares associados. Tal conjunto de litologias constitui a Formação Serra Geral, dividido em duas seqüências: básica e ácida [37, 41].

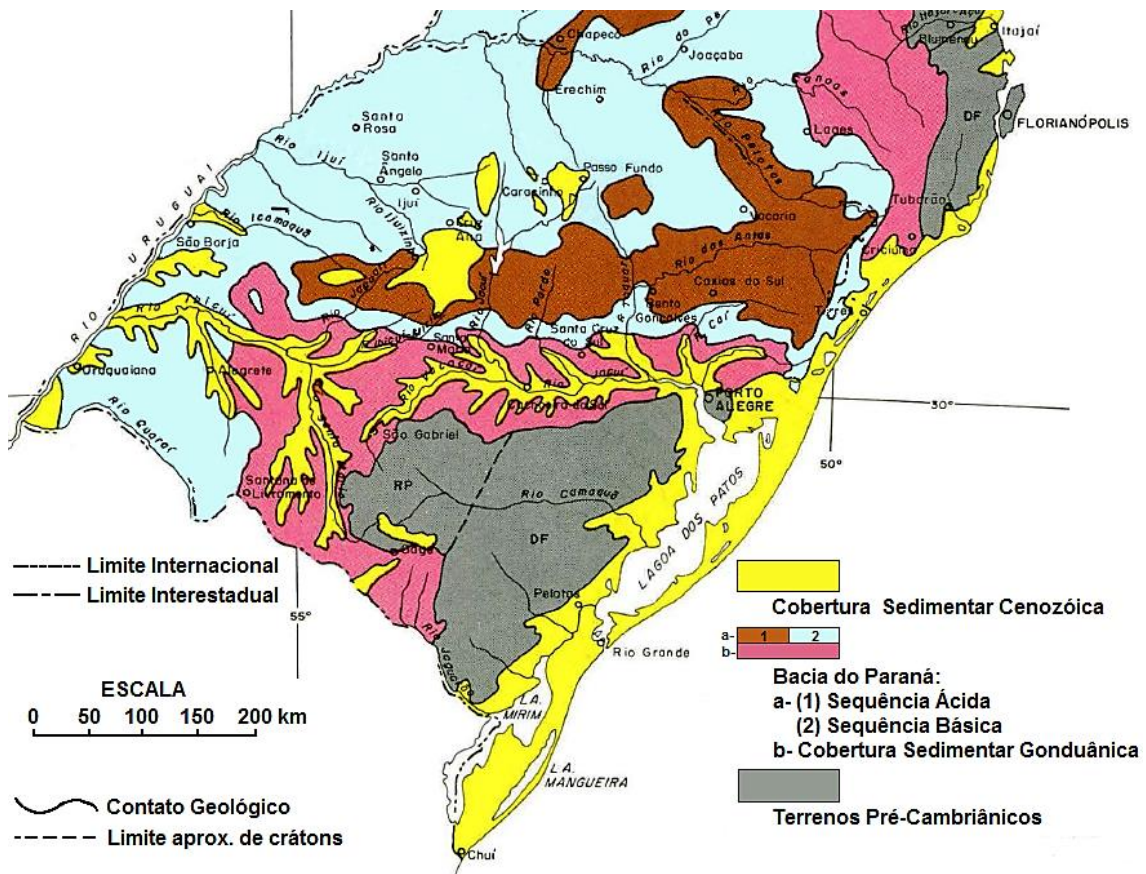


Figura 2. Panorama geológico do Rio Grande do Sul, Brasil (adaptado de [37]).

A seqüência básica predomina em área e volume, e compreende derrames de basalto e de andesito. A seqüência ácida compreende derrames de dacitos, riolitos e riodacitos e é, essencialmente, produto da contaminação de magma básico, gerado no manto superior, com rochas sílicas da crosta inferior [37].

3.5 MATÉRIAS-PRIMAS NA REGIÃO DO VALE DO RIO CAÍ E ARREDORES

O Rio Grande do Sul tem sua maior capacidade de produção de cerâmicos para a indústria da construção civil instalada na região do Vale do Rio Caí, a qual se destaca nomeadamente por concentrar os maiores produtores de blocos e telhas, com capacidade de produção instalada de aproximadamente 15 milhões de produtos por mês [42]. A região do Vale do Caí, em destaque na Figura 3, situada entre Porto Alegre e a Serra Gaúcha, ocupa uma área de aproximadamente 1.850 km² da região nordeste do Rio Grande do Sul, limitada pelas regiões geomorfológicas da depressão periférica ao sul e pelas encostas do planalto meridional ao norte. Constitui uma região de relevo muito peculiar chamada de rebordo do Planalto das Araucárias, que se estende da porção sul dos patamares da bacia do Paraná até encontrar a depressão gaúcha. Está localizada entre 29° 50' S e 29° 17' S de latitude e 51° 41' O e 51° 10' O de longitude e regionalmente é denominada Encosta Inferior do Nordeste. A topografia que predomina é a de coxilhas (termo equivalente para colinas e lombas) tanto nas altitudes elevadas do planalto quanto nas baixas altitudes da depressão. A diferenciação destas coxilhas se faz pelo processo de formação dos solos. Enquanto no planalto sua origem é predominantemente basáltica, na depressão possui origem sedimentar e arenítica. Nestas últimas, separando e permeando as coxilhas estão as planícies de alagamento do rio Caí e seus afluentes. A região é de baixa altitude (50 m) e apresenta relevo plano ou levemente ondulado ao sul, enquanto na região central a altitude média é de até 200 m, com predominância de várzeas, encostas e morros. Ao norte predominam escarpas, vales profundos e elevações com até 500 m de altitude. [42]

Na região do Vale do Caí encontram-se três grupos de matérias-primas argilosas, sendo um de argilas primárias (ou residuais) e dois de argilas secundárias (ou transportadas) [43]. Os depósitos de argilas primárias, de origem eluvial, nas coxilhas da Depressão Central próximas da encosta da Serra Geral, são resultantes da decomposição por intemperismo de rochas da formação Serra Geral [43, 44] e são utilizadas na indústria local como material de “enchimento” devido ao seu baixo custo e grande presença.

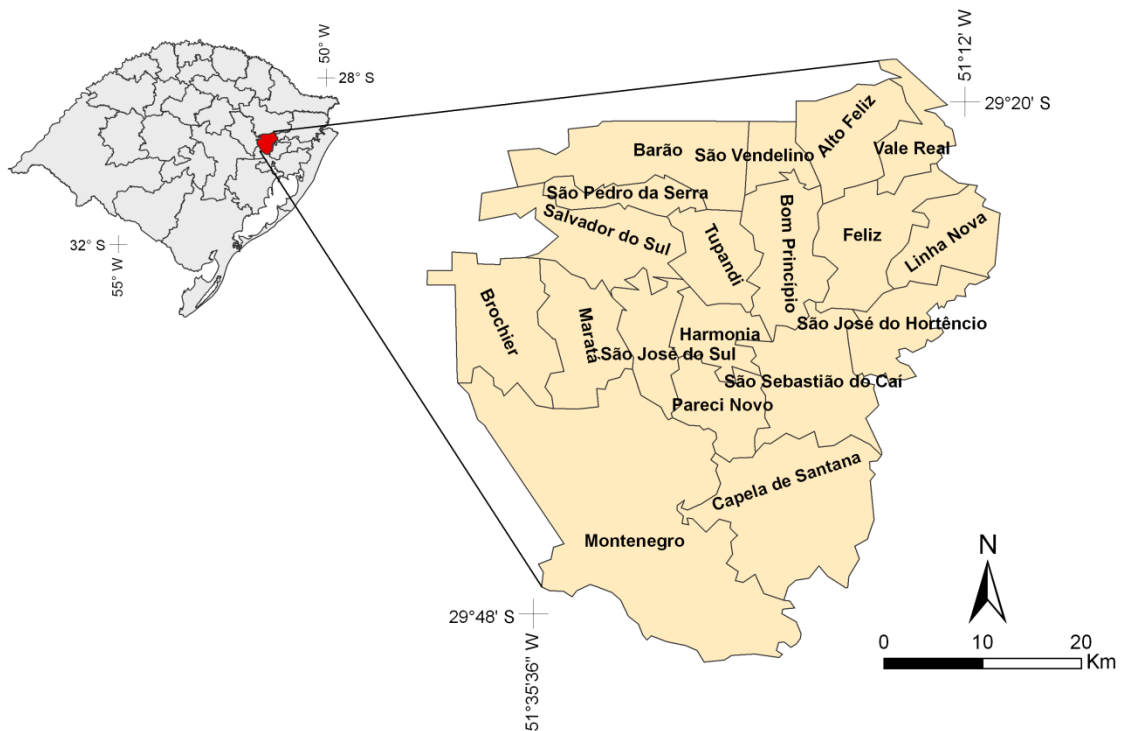


Figura 3. Mapa geopolítico do Estado do Rio Grande do Sul mostrando, no detalhe, os municípios que compõem a região do Vale do Rio Caí [45].

Os depósitos de argila secundária encontram-se (i) nos platôs intermediários da Serra, em altitudes que vão de 400 a 700 metros; e (ii) ao longo dos cursos de água que descem da Região da Serra até alcançar a Depressão Central, em altitudes que vão de 60 a 200 metros, e.g. várzeas de rios, áreas alagadiças e no subsolo de áreas férteis para agricultura. Os materiais que deram origem a esses depósitos são os sedimentos, relativamente recentes, de origem aluvial, provenientes da decomposição das rochas da Formação Serra Geral e Bacia do Paraná [40]. Esse material de elevada plasticidade encontrado nas áreas mais baixas é a principal matéria-prima utilizada pela indústria oleira da região, *i.e.* constitui ao menos 75% das composições de massas. Contudo, sua exploração recebe pressão social devido ao impacto ambiental resultante, o que as exclui do elenco de matérias-primas passíveis de serem utilizadas em composições de cunho inovador nesta região. As argilas primárias possuem plasticidade inferior às argilas secundárias, devido principalmente ao menor teor de matéria orgânica e húmus e à maior dificuldade para a desagregação e hidratação dos argilominerais. De modo geral, são hoje utilizadas pela indústria local como “enchimento de

massa”, ou seja, para reduzir a plasticidade das argilas secundárias e o custo em matérias-primas, pois possuem valor econômico inferior. Dado o exposto, as argilas primárias, se apresentam como candidatas de primeira escolha como matérias-primas a serem avaliadas para produção de componentes cerâmicos.

O Brasil produziu em 2013 aproximadamente 293×10^6 toneladas de britas e cascalhos oriundos da exploração de jazidas de rochas de diversos tipos para uso como agregados para a indústria da construção civil [46]. O processo de britagem de rochas gera um grande volume de pós com granulometria fina como resultado de sucessivas operações de moagem e peneiramento, que classificam as partículas acima e abaixo de limites pré-estabelecidos, sendo aquelas abaixo do menor limite rejeitadas. A norma ABNT NBR 7211:2009 fixa as características exigíveis na recepção e produção de agregados de origem natural, sejam eles encontrados fragmentados de origem natural ou resultantes da britagem de rochas estáveis. Dessa forma, define, como pó de pedra ou areia artificial, agregados cujos grãos passam pela peneira com abertura nominal de 4,75 mm e ficam retidos na peneira de 0,075 mm; como pedrisco ou brita 0, agregados com dimensões entre 9,5 e 4,75 mm; britas 1 a 4, agregados com dimensões entre 76 e 9,5 mm; e rachão, agregados com dimensões entre 400 e 76 mm [47, 48]. Apenas um pequeno volume do pó fino (passante em peneira com abertura de 0,075 mm) é atualmente utilizado pela indústria da construção civil, como um aditivo para concreto ou asfalto. De modo a controlar a distribuição de tamanho de partículas algumas indústrias inclusive lavam seus produtos para remover completamente as partículas finas, as quais são transportadas pela água para tanques de decantação. Tanto o pó peneirado como o decantado são amontoados nos pátios como resíduos aguardando uma destinação final, geralmente em aterros. Esse material fino é candidato à incorporação em composições de massas cerâmicas argilosas devido à sua disponibilidade, baixa demanda e impacto ambiental, uma vez que, quando secos, os resíduos podem ser carregados pelo vento, afetando negativamente o meio ambiente ou, em caso de chuva, com a formação de lodo, podem fluir e poluir as linhas naturais de água.

Além dos aspectos ambientais, de disponibilidade e de oferta, as argilas são produto da decomposição de rochas [10, 27], o que pode favorecer a

afinidade físico-química entre os materiais em questão. As rochas podem desempenhar um papel fundamental no desempenho do produto cerâmico, pois aportam minerais fundentes não presentes nas argilas em volumes expressivos. Como a microestrutura de produtos cerâmicos é dependente da composição e da temperatura de queima, a manipulação destes fatores pode resultar em ganhos nas propriedades finais de produtos acabados.

3.6 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS ARGILOSOS

O termo "cerâmica" é oriundo da palavra grega "*Kerameikos*", que significa "feito de barro" ou "de argila". Os produtos cerâmicos, constituídos por um amplo número de minerais, são feitos pelo Homem. São primeiro moldados e logo permanentemente endurecidos por calor [49]. Essa definição clássica de produto cerâmico pode ser simplificada como: "objeto moldado com matérias-primas naturais plásticas e endurecido permanentemente pelo calor" [50].

O processo cerâmico consta de cinco etapas: (i) seleção e preparação das matérias-primas; (ii) preparação da massa cerâmica, que consiste na formulação ou composição, mistura e homogeneização das matérias-primas; (iii) moldagem, que pode ser realizada por diversos métodos de processamento (e.g. colagem, prensagem e extrusão); (iv) secagem; e (v) queima. Como resultado, se obtém o produto cerâmico [50].

O método de processamento para fabricação de produtos de cerâmica vermelha deve ser selecionado com vistas na matéria-prima em questão e nas especificações de qualidade do produto final. Produtos com qualidade superior requerem métodos mais elaborados do que os com qualidade inferior. [30]

É necessário compreender como a água se distribui em argilas e sua influência na densidade e porosidade dos produtos. A água pode se apresentar de quatro formas diferentes na massa argilosa: livre, capilar, ligada ou de constituição. A água livre é capaz de fluir em função da aplicação de um gradiente de pressão; a água capilar não flui, pois é retida por forças capilares em microporos; a água ligada é aquela fortemente retida por cargas eletrônicas negativas na superfície dos argilominerais; e a água de constituição, ou de hidratação, está associada com os cátions no balanceamento das carga dos minerais. Quanto maiores os teores em águas livre e capilar mais baixa a densidade e maior a porosidade dos produtos. [51, 52]

3.6.1 Preparação de massas

A etapa de preparação de massas é crucial no processamento de materiais cerâmicos à base de aluminossilicatos, uma vez que se reflete na qualidade do produto final. A natureza das argilas disponíveis para consumo é certamente o fator que determina o tipo de equipamento e tecnologia mais adequados para uma determinada planta cerâmica [53].

A formulação de massa é a etapa onde se busca estabelecer quimicamente uma proporção entre as matérias-primas disponíveis para se viabilizar a obtenção de fases e, conseqüentemente, satisfaz propriedades pré-estabelecidas. Assim, o conhecimento da composição química e mineralógica das matérias-primas se faz essencial para a composição de massa e etapas subsequentes para obtenção de produtos cerâmicos [30].

De modo geral, as argilas são constituídas por três classes de materiais (composição triaxial) em distintas proporções: (i) inertes, (ii) plastificantes e (iii) fundentes. Os materiais inertes mais comuns são areias e arenitos (quartzo), que possuem temperatura de fusão mais elevada que a praticada para queima das argilas e tem a função de manter a estrutura do corpo moldado e facilitar a secagem; os plastificantes são os argilominerais responsáveis por conferir a plasticidade necessária à moldagem; e os fundentes são materiais com elevado teor de álcalis (K_2O e Na_2O) que, quando presentes em uma composição cerâmica, reduzem a temperatura de queima e a porosidade do produto devido à formação de fase líquida. Estas duas propriedades dos materiais fundentes geralmente são importantes para produtos cerâmicos, uma vez que além de baixar o custo, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica dos produtos. Quando o montante de fundente presente nas argilas é considerado insuficiente, a composição pode ser corrigida com a adição de materiais com composição química e propriedades térmicas adequadas. No Brasil o feldspato e o filito são os fundentes mais tradicionais; no entanto, outros materiais como fonolito e alguns tipos de rochas potássicas vêm sendo empregados. Estas matérias-primas têm uma ação fundente mais ativa que o feldspato e que o filito, em razão do menor teor de sílica e elevado teor de álcalis [36, 54].

Para as argilas secundárias e aquelas que se desagregam com facilidade ao serem expostas ao meio ambiente (intempérie) é indicada a

preparação de massas por via semiúmida. Para as primárias, muito duras, ou contaminadas (calcita, carvão, gesso, calcário, pirita, rochas, etc.) é indicada a preparação de massas por via seca [43, 55].

Conceitualmente, por “preparação de massa por via semiúmida” entende-se o pré-processamento de argilas com umidade entre cerca de 10 e 25% m. na base úmida [30, 56]. É a rota de preparação de massas de cerâmica tradicional mais utilizada mundialmente [57]. Da mesma forma, ela prevalece nas fábricas de telhas, tabelas e blocos cerâmicos do Brasil, uma vez que a tecnologia de preparação de massas presente na indústria cerâmica nacional é originária do sudoeste da Europa (Itália, Espanha e Portugal), onde as argilas de uso industrial são predominantemente de elevada plasticidade (do tipo ilíticas). Argilas plásticas encontradas na Europa são raras no Brasil, mas isso não impediu a importação e disseminação no Brasil da tecnologia para preparação de massas por via semiúmida nos últimos 100 anos [58].

A planta fabril para preparação de massa por via semiúmida possui baixo custo de aquisição, instalação e manutenção em comparação com a via seca e úmida [57]. Na preparação de massas por via semiúmida, o sazonalidade das matérias-primas deve ser respeitado e realizado de forma adequada, à intempérie e com movimentação dos estoques, de modo a degradar parte da matéria orgânica e homogeneizar os depósitos das matérias-primas no pátio externo das fábricas [56]. As matérias-primas sazonadas são então levadas para estoque no interior das fábricas para correção da umidade (10 a 15% m.). A primeira etapa é realizada com a desagregação dos torrões. O processo de umidificação e homogeneização das matérias-primas começa no caixão misturador (que pode ser instalado antes ou depois dos laminadores em função da plasticidade da massa argilosa), o que proporciona tempo para a água se difundir para posições mais estáveis na argila, resultando num aumento da plasticidade e na coesão da massa argilosa. A massa é então laminada (cisalhada) em moinhos laminadores, com abertura “mais grossa” (entre 5 a 3 mm) e, posteriormente, se necessário, mais fina (1 a 2 mm) [56, 57]. A Figura 4 apresenta uma configuração fabril comum para preparação de massas cerâmicas por via semiúmida.

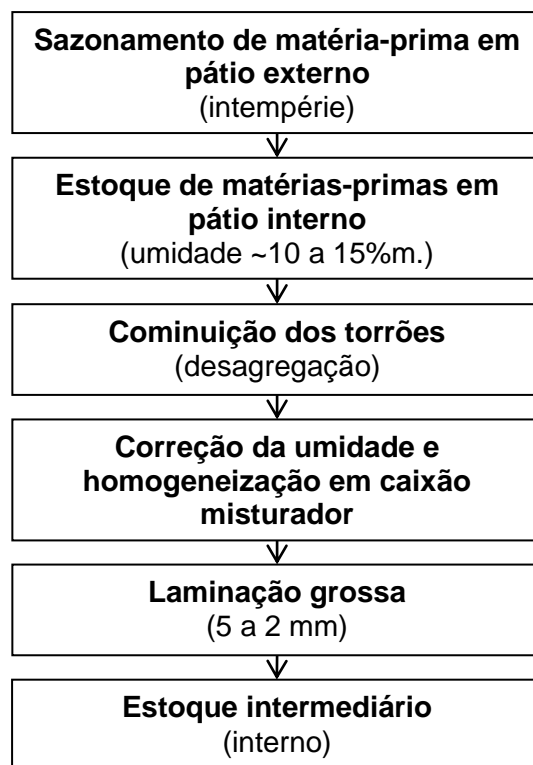


Figura 4. Exemplo de configuração fabril para preparação de massas cerâmicas por via semiúmida (adaptado de [55]).

A preparação de massas por via seca possui custo mais elevado para aquisição de equipamentos e manutenção. Contudo, nesta rota de processamento não há necessidade de realizar a etapa de sazonalização, pois as matérias-primas secas que irão compor a massa (umidade inferior a 10 %m., o que exige, muitas vezes, a secagem prévia das matérias-primas) são moídas juntas em moinhos, geralmente de martelos, sendo o controle da granulometria realizado por peneiramento [30, 56]. Esse sistema garante a obtenção de uma porcentagem importante (>80% m.) de partículas finas (>0,5mm), o que possibilita a obtenção de uma massa homogênea com menor teor em água e com maior plasticidade em relação à preparada por via semiúmida, o que de modo geral resulta em maior resistência mecânica, menor absorção de água, maior densidade e melhor acabamento superficial no produto final [57]. Como outras vantagens desta rota de preparação de massa se destacam a maior eficiência energética, menor área física de instalação, possibilidade de moer resíduos (cacos) e incorporá-los na massa (os ganhos ambientais são evidentes), aproveitamento de resíduos de outras áreas

produtivas, boa homogeneização entre os vários componentes e adição de umidade relativamente baixa para garantir condições de processamento [53, 57]. A Figura 5 apresenta uma configuração fabril comum para preparação de massas cerâmicas por via seca.

Uma combinação destas vias de processamento também é empregada na indústria, *i.e.*, é realizada a moagem, em moinho de martelos, de parte das matérias-primas (argilas ou outros componentes duros), as quais são posteriormente misturadas às argilas macias preparadas por via semiúmida. Essa combinação de rotas de preparação de massa amplia a gama de matérias-primas que podem ser utilizadas e possibilita, de certa forma e com menor controle, a construção de granulometrias para diferentes produtos [30].

Independente da rota, a etapa de preparação de massas deve entregar como resultado um material com o mínimo de variações possíveis, ou seja, uma massa homogênea, tanto no que diz respeito à sua composição (mistura de diferentes matérias-primas) quanto à umidade (plasticidade) [57].

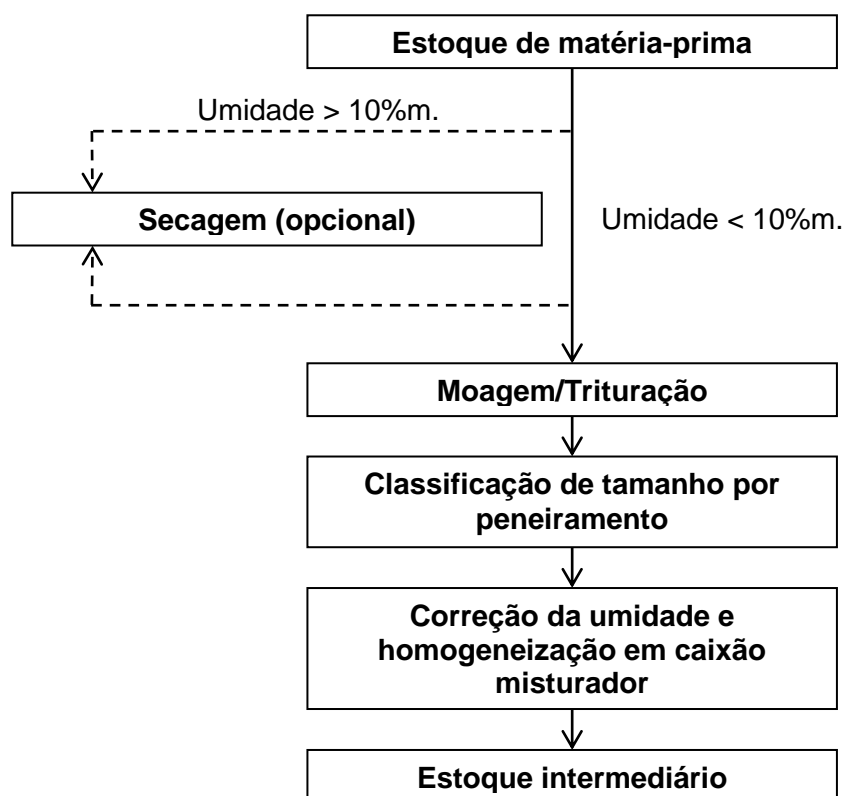


Figura 5. Exemplo de configuração fabril para preparação de massas cerâmicas por via seca (adaptado de [55]).

3.6.2 Moldagem por extrusão

Na indústria da cerâmica vermelha, a produção de tijolos, blocos, telhas, tabelas e pavimentos é mundialmente realizada por extrusão, devido à maior capacidade de produção e distribuição de custos. Em escala laboratorial, no entanto, a exata replicação do processo industrial convencional (moldagem por extrusão e queima lenta) nem sempre é fácil de realizar e a grande maioria dos trabalhos de pesquisa encontrados na literatura apresenta resultados obtidos a partir de corpos-de-prova prensados. Embora tais estudos possam produzir resultados valiosos, a dúvida sobre a reprodutibilidade industrial de tal procedimento alternativo geralmente persiste.

A etapa de moldagem ou conformação de cerâmicas tradicionais é realizada por extrusoras com vácuo ou prensas [30]. A conformação por extrusão é realizada forçando a passagem de um material plástico coesivo através do orifício de uma matriz rígida. É formado então, um corpo extrudado linear, com uma seção transversal controlada, o qual é cortado em comprimentos adequados que resultam no produto. É uma técnica de conformação muito produtiva utilizada para a produção em massa tanto de grandes produtos, que podem ter até mais do que uma tonelada, até pequenos produtos, pesando apenas alguns gramas [59]. Componentes cerâmicos tradicionais para a construção civil, como blocos, telhas, tabelas, tubos, entre outros, são mundialmente produzidos por extrusão.

Industrialmente, o material armazenado nos estoques intermediários alimenta um caixão misturador, onde a umidade é corrigida caso necessário, e posteriormente um caixão alimentador, o qual tem a função de fornecer material em volumes constantes à extrusora.

A extrusora, como mostra o esquema na Figura 6, pode ser dividida em quatro zonas por onde a massa cerâmica passa: (i) carregamento, (ii) vácuo, (iii) compactação, e (iv) moldagem. Na zona de carregamento a massa é simplesmente transportada e forçada a passar por uma grelha (placa metálica com orifícios), a qual tem a função de realizar a última etapa de homogeneização e de vedar a zona de vácuo, onde os cilindros de massa argilosa formados pela passagem na grelha são deaerados e transportados para a zona de compactação. A compactação começa quase no final da rosca, quando a massa solta chega a uma câmara cilíndrica, onde é compactada.

Com a compactação, o ar presente entre as partículas é expulso e evacuado no sentido oposto ao do avanço do material argiloso (zona de vácuo). A massa compactada é, então, forçada através de uma matriz rígida (zona de moldagem), onde adquire o perfil final do produto [30].

A moldagem por extrusão convencional é realizada por equipamentos que trabalham em baixa ou média pressão. O teor de umidade necessário para atingir a plasticidade adequada para moldagem com essa classe de máquinas está geralmente entre 18 e 25%*m.* em base úmida [56].

A fim de evitar quaisquer impedimentos ou prolongamentos desnecessários nos processos subsequentes, os corpos moldados devem ser idealmente processados livres de tensões internas [30].

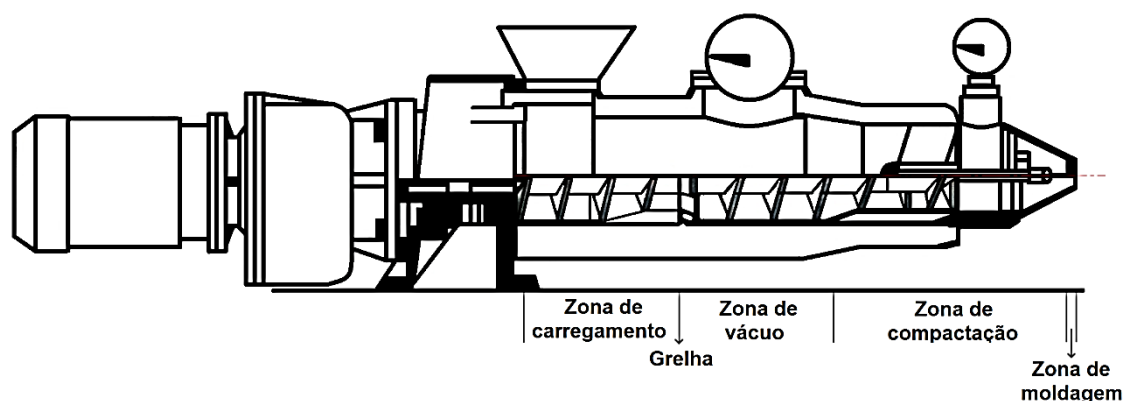


Figura 6. Esquema da extrusora para laboratório Verdés (adaptado de [60]).

3.6.3 Secagem

Produtos à base de argila são essencialmente expostos ao risco de quebra, deformações ou a acumular tensões quando secos de modo inadequado. Para valores de umidade na massa superiores a cerca de 10 %*m.*, a evaporação da água durante a secagem provoca retração dos produtos. Se a evaporação for desigual, há diferentes graus de retração, o que pode intensificar tensões internas provenientes da moldagem ou gerar novas tensões no produto a verde. A intensidade e os efeitos dessas tensões dependem principalmente do formato do produto e das propriedades elásticas e plásticas da composição argilosa [30].

De modo geral, nas principais indústrias cerâmicas do Estado do Rio Grande do Sul, a primeira etapa de secagem é realizada em ambiente fechado,

à temperatura e umidade ambientes, por tempos que variam entre 24 e 72 horas. Em seguida os produtos são introduzidos em secadores tipo túnel, nos quais a secagem é forçada por ventiladores e ar aquecido (com o calor proveniente dos fornos) e os componentes cerâmicos são deslocados em vagões (com os quais se controla o tempo de secagem). Os produtos são aquecidos de forma lenta e gradativa, pois do contrário a pressão gerada pelo vapor formado dentro dos produtos pode provocar a sua ruptura, até aproximadamente 90°C (temperatura na qual permanecem por horas). Na secagem o teor de umidade dos produtos deve ser reduzido a menos de 3% em base seca para evitar a quebra dos produtos na etapa de queima subsequente [30].

3.6.4 Queima

A queima é a etapa mais importante, delicada e interessante do processo de fabricação de produtos cerâmicos, tanto do ponto de vista básico, uma vez que promove transformações irreversíveis e confere aos componentes as propriedades desejadas, quanto do ponto de vista científico, devido ao conjunto de reações envolvidas e por revelar se as etapas precedentes, preparação de massa, moldagem e secagem, foram realizadas corretamente ou não [30, 50].

A secagem completa dos produtos cerâmicos não ocorre até a queima. A água reabsorvida do ambiente, entre o secador e o forno, é eliminada até 200 °C. Entre aproximadamente 350 e 850 °C os grupos OH⁻ ligados aos argilominerais (água quimicamente ligada) são removidos na forma de vapor de água. Como essa água é parte constituinte da estrutura molecular dos argilominerais, essa transformação é irreversível, *i.e.* não é mais possível obter uma massa plástica (como inicialmente) na mistura com água. Essa alteração química irreversível é conhecida como a desestruturação. Nessa faixa de temperatura ocorrem também outras reações como a degradação de matéria orgânica e inorgânica (húmus, sulfatos e carbonatos), a transformação de caulinita em metacaulinita (leve expansão) e a inversão do quartzo a 573°C (de quartzo α a quartzo β , com expansão volumétrica) [57].

A próxima etapa que pode ocorrer durante o processo de queima é a de sinterização, isto é, o encolhimento (retração), endurecimento e, em certos

casos, a formação de fase líquida na composição de massa argilosa. Como resultado da sinterização se tem o aumento da resistência mecânica, redução da porosidade e da absorção de água [57].

Diferentes argilas têm diferentes temperaturas de sinterização em função de sua composição. Por exemplo: argilas vermelhas, ricas em ferro e outras impurezas, podem apresentar aumento significativo das propriedades físico-mecânicas a cerca de 1000 °C e fundir ou degradar a 1250 °C. Argilas puramente caulínicas, livres de impurezas, podem não fundir até mais de 1800 °C (*e.g.* refratários). Para composições de argilas de diferentes tipos e proporções, a queima deve ser estudada e avaliada para compreensão e obtenção dos melhores resultados [57].

A secagem e a queima devem ser conduzidas de tal modo que assegure a forma e revele as propriedades finais desejadas para os produtos [30].

3.7 COMPOSIÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS E O USO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Produtos cerâmicos à base de argila são fabricados a partir de matérias-primas que apresentam uma vasta heterogeneidade química na composição. Por esta razão, são tolerados certos limites de variações em suas propriedades. Os métodos de controle de processos industrial de fabricação, destinados a manter as características do produto final dentro de limites especificados, começam pelo controle das matérias-primas. A partir dos resultados da avaliação das matérias-primas as composições são ajustadas ao processo, ou o processo é ajustado à composição, ou ambos são ajustados para alcançar as propriedades desejadas dos produtos finais. De modo emergencial e absolutamente não convencional, quando as matérias-primas são substituídas as composições são alteradas empiricamente por tentativa e erro, o que gera custos e resíduos [61].

A mineralogia dos componentes à base de argila é o resultado de reações complexas no estado sólido, as quais ocorrem durante o processo de queima e envolvem minerais argilosos, carbonatos, quartzo e feldspatos. No geral, a composição da fase depende basicamente de restrições químicas (composição e reações) e condições de queima (particularmente da temperatura máxima). A composição química das fases afeta as propriedades

tecnológicas e estéticas de componentes cerâmicos à base de argila, particularmente a resistência mecânica e a cor. Além disso, fatores mineralógicos têm papel significativo no desenvolvimento da microestrutura e, por consequência, nas propriedades relativas à porosidade, *e.g.* absorção de água, resistência ao gelo e condutividade térmica [62].

As características das matérias-primas (composição química, mineralógica e desempenho tecnológico), sejam elas naturais ou sintéticas, alternativas ou convencionais, devem ser conhecidas previamente para se antecipar o seu comportamento durante o processamento, o seu efeito sobre as propriedades finais do produto e como o ajuste das composições ou parâmetros do processo podem compensar as variações nas matérias-primas. Para alcançar esse objetivo, os diagramas de equilíbrio de fase constituem um instrumento de trabalho valioso [61].

Como apresentado anteriormente, a indústria cerâmica tradicional se baseia em composições triaxiais, as quais são combinações de três classes essenciais de matérias-primas: plásticas (argilominerais – fornecem plasticidade quando misturados com água), não-plásticas ou inertes (quase sempre areia de sílica ou agregados semelhantes a rochas – resiste à fusão e permite controlar a retração de secagem das argilas) e fundentes (feldspatos, na maior parte dos casos, e feldspatóides como a nefelina – promovem a formação, à temperatura de queima, de fase líquida na sinterização, bem como o desenvolvimento das propriedades adequadas para o produto e aplicação final, conforme desejado) [54].

O diagrama triaxial, ou ternário, é desenhado dentro de um triângulo equilátero, de modo que cada vértice represente um total de 100% de cada componente, *e.g.* argila (plástico), feldspato (fundente), quartzo (inerte) (Figura 7); ou faixa granulométrica (Figura 8). Áreas representando matérias-primas, classes de produtos ou propriedades tecnológicas são comumente representadas nesses diagramas.

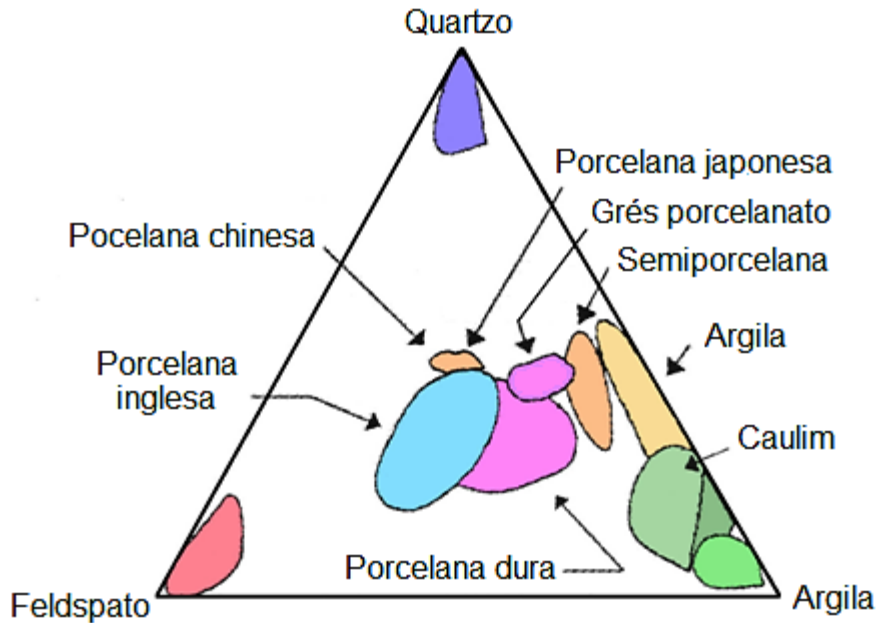


Figura 7. Diagrama triaxial para formulação de cerâmicas (adaptado de [54]).

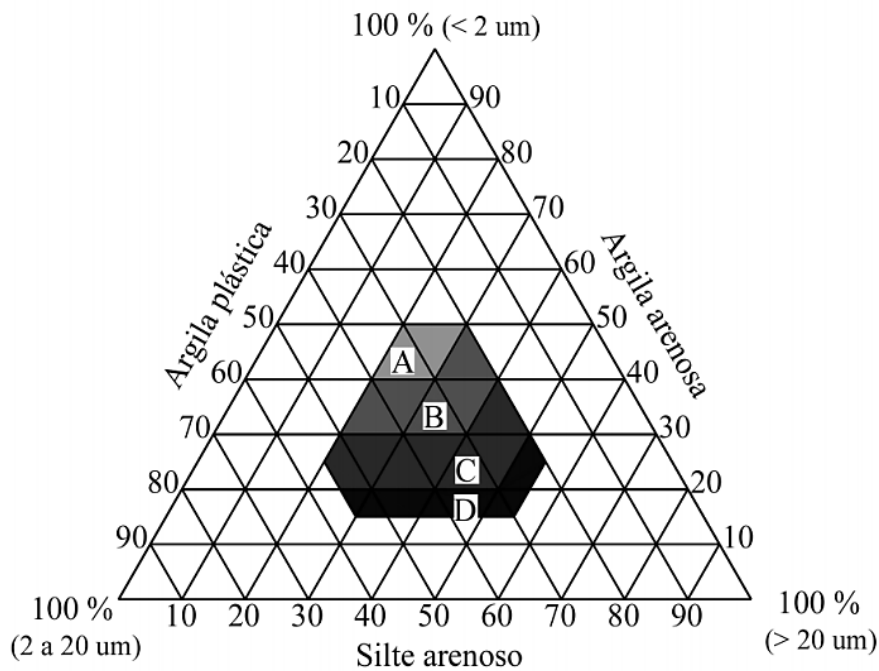


Figura 8. Competência das massas cerâmicas segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler, onde (A) material de qualidade com difícil produção, (B) telhas, (C) blocos furados, e (D) blocos maciços. [63]

O uso de diagramas de fase pode orientar a produção cerâmica, economizando tempo e recursos, através da elucidação dos pressupostos necessários para fazer escolhas de composições e de parâmetros de

processamento. É possível prever as fases formadas em função da temperatura (visto que a pressão não varia significativamente nestes casos) durante a queima ou resfriamento de uma composição cerâmica com base em sua composição químico-mineralógica, bem como calcular a partir da regra das alavancas a quantidade das fases e componentes presentes em cada ponto do diagrama [61].

Algumas matérias-primas argilosas contêm naturalmente uma fração de inertes e fundentes, permitindo diretamente a fabricação de produtos cerâmicos. Contudo, as propriedades finais desses produtos refletem as limitações físico-químicas de sua constituição, *e.g.* heterogeneidade, baixo controle da microestrutura, da sinterabilidade, da porosidade residual, etc., o que geralmente restringe sua aplicação a produtos de baixo valor agregado [64, 65]. No entanto, as últimas décadas têm testemunhado intensa inovação, tanto em metodologias de processamento, como em equipamentos e em produtos. Como resultado, a tendência industrial se voltou para ciclos de queima curtos e produtos cerâmicos com propriedades superiores, *e.g.* baixa absorção de água (porosidade aberta) e elevada resistência mecânica, como é o caso dos porcelanatos [66]. Uma mudança de paradigma na formulação de massas cerâmicas e na seleção das matérias-primas vem sendo observada, exigindo uma reavaliação dos tratados clássicos em seleção de matérias-primas cerâmicas e processos de fabricação de cerâmicas [67].

A escassez crescente de matérias-primas convencionais com qualidade adequada, e o seu conseqüente aumento de preço, tem impulsionado a procura de matérias-primas alternativas que ainda possam desempenhar os papéis tradicionais [68]. O emprego de matérias-primas alternativas pode corrigir as “falhas” na composição triaxial deixadas pela escassez de matérias-primas convencionais. A pressão em encontrar substitutos para as matérias-primas fundentes convencionais, menos abundantes na natureza e encontradas apenas em locais específicos, foi a precursora. Assim, a utilização de alternativas locais (fonolito, espodumênio e wollastonita) já é relativamente comum. Além disso, a necessidade de condicionar resíduos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente ou mesmo perigosos, provenientes de origens industriais diversas, trouxe ao reconhecimento geral que a indústria cerâmica, em particular o setor de materiais para construção civil, é ideal para a

realização da inertização e pode ser considerada como um potencial consumidor de elevados volumes desses resíduos. Isso também tornou evidente a necessidade de reavaliar materiais anteriormente rejeitados [1-9, 69-73].

Como consequência, estudos sobre os efeitos da incorporação de uma variedade de materiais não usuais às cerâmicas de base argilosa são abundantes na literatura [1-9, 69-73], visando substituir parcial ou completamente componentes da composição triaxial. Em função da composição químico-mineralógica, certas rochas e resíduos podem ser utilizados como materiais inertes para controlar a plasticidade e retração linear de composições à base de argila e facilitar o processo de remoção de água durante a secagem ou como um aditivo fluidificante e auxiliar de sinterização para reduzir a temperatura de queima e aumentar o teor de fase líquida durante a queima. Pesquisas recentes utilizando matérias-primas rochosas alternativas, como por exemplo, resíduos gerados por britagem, corte ou polimento de granito, quartzito, mármore, basalto e rochas ornamentais [5-9, 69, 71, 73-79], mostram o potencial inerte ou fundente de suas adições a corpos cerâmicos.

Em artigo de 2006, Segadães [80] apresenta de forma clara como se deve proceder para utilizar diagramas de equilíbrio de fases na composição de formulações cerâmicas. Em termos de composição química, a grande maioria das matérias-primas alternativas, assim como matérias-primas convencionais (quer seja plástico, fundente ou inerte) contêm, como componentes principais, SiO_2 e Al_2O_3 . Todos contêm também quantidades menores de outros óxidos como Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 – os quais podem influenciar na alteração da cor final dos produtos (sua contribuição nas composições podem ser até ignoradas) – e ainda menores de CaO , MgO , K_2O , e Na_2O – os quais, por sua vez, podem agir como fundentes com efeito significativo durante a sinterização. Embora em condições industriais convencionais o equilíbrio termodinâmico geralmente não seja atingido, o diagrama de fase de equilíbrio do sistema ainda pode ser utilizado para prever a tendência das reações [80].

Os efeitos fundentes do K_2O e Na_2O são semelhantes, seus diagramas de fase correspondentes com SiO_2 e Al_2O_3 são morfologicamente idênticos. Como o K_2O leva à formação de fase líquida em temperaturas e com viscosidades mais baixas, o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 -

$\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ é melhor para a discussão dos efeitos dos álcalis. Quanto aos óxidos alcalino-terrosos (CaO e MgO), como o seu conteúdo é pequeno (menos do que 4% m.), a sua presença pode ser simplesmente ignorada ou adicionada aos óxidos alcalinos. Em outras palavras, os efeitos dos óxidos fundentes no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ podem ser discutidos em termos de $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$, ou melhor, da combinação conjunta dos teores de $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$. De fato, a presença dos óxidos alcalino-terrosos no sistema completo, mesmo em baixos teores, irá aumentar o efeito alcalino, o que resulta em menor temperatura de fusão inicial e aumento da quantidade de fase líquida, para qualquer dada temperatura. Portanto, as discussões de equilíbrio de fases devem ser baseadas no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, mas o teor de "K₂O equivalente" deve ser considerado o somatório dos óxidos alcalino-terrosos: $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ [80].

Ao realizar alterações na composição da formulação, alteram-se as posições no diagrama e com isso o conteúdo da fase líquida formada durante a queima também se altera. Isso pode ser visualizado em termos de triângulos de equilíbrio e utilizando a regra da alavanca [80]. Desta forma, pode-se prever alterações em função da composição e temperaturas para o início da fusão, formação de fases líquidas, dissolução de fases sólidas, volumes teóricos de líquido e sólidos formados, etc., o que vem, aliado a avaliações tecnológicas dos produtos resultantes, suprimir o empirismo na composição de formulações cerâmicas, possibilitar a previsão de propriedades tecnológicas no início do processo e, inclusive, evitar o processamento de composições falhas.

Dondi *et. al.* realizaram diversos trabalhos [62, 67, 81-83] que contribuem para a melhor compreensão dos complexos mecanismos envolvidos na formação das diversas fases durante o processo de queima de materiais argilosos e demonstraram os desafios inerentes à previsão de formação ou quantificação dessas fases. Resultados com erros da ordem de 10% na quantificação de fases cristalinas e de 20% na quantificação de fases amorfas não são incomuns, bem como tendências previstas para a formação ou dissolução de fases não são totalmente consistentes com as condições impostas pelos diagramas de fases. A considerável variabilidade das fases cristalinas e amorfas depende substancialmente da composição e condições de queima. Os fatores mais significantes são a temperatura máxima de queima e o

conteúdo de CaO, que afeta a formação de silicatos de cálcio e a persistência de fases residuais como quartzo e feldspatos potássicos [84] *apud* [62].

Dondi *et. al.* afirmam que matérias-primas heterogêneas deveriam ser interpretadas considerando as composições como “sistemas abertos”, onde toda a composição química e mineralógica é levada em consideração simultaneamente. Deste modo, durante a queima, algumas fases têm papel ativo nas transformações enquanto coexistem com outras fases que permanecem basicamente inertes, as quais gradualmente podem ser envolvidas nas reações com o aumento da temperatura, o que modifica o equilíbrio químico do sistema de forma dinâmica [62].

3.8 MODELAMENTO TERMODINÂMICO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MAGMÁTICOS

O programa computacional MELTS [85] é uma ferramenta de modelagem computacional do equilíbrio de fases [86] utilizada para estudar a evolução de sistemas magmáticos ao longo de um amplo espectro de composições e condições de temperatura entre 500 e 2000 °C e pressão entre 0 e 2 GPa.

A evolução de processos magmáticos pode ser modelada através de uma série de regressões em função da temperatura e pressão (minimização da energia de Gibbs), temperatura e volume (minimização da energia de Helmholtz), entalpia e pressão (maximização da entropia) ou entropia e pressão (minimização da entalpia) [87]. Cenários isentálpicos (entalpia constante), isentrópicos (entropia constante) ou isocóricos (volume constante) podem ser utilizados para explorar processos magmáticos, como a assimilação da energia restrita, fusão por descompressão adiabática ou cristalização pós-aprisionamento em fenocristais de inclusões. Opcionalmente, o equilíbrio pode ainda ser calculado em sistemas abertos com a perda de oxigênio (fugacidade). A água, como fase, e o seu efeito no equilíbrio de fases estão incluídos no modelo; as relações de solubilidade são modeladas como uma função da temperatura, pressão e composição do líquido [85, 88].

O MELTS permite cálculos de equilíbrio de fases considerando as composições como “sistemas abertos” (sistemas heterogêneos, considerando toda a mineralogia simultaneamente), o que sugere que este método pode ser

utilizado como alternativa aos diagramas de fases de equilíbrio convencionais para o modelamento do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos com maior precisão. Trata-se de um programa computacional gratuito, o qual se encontra disponível na internet [89] para diversas plataformas ou sistemas operacionais.

O modelo termodinâmico para a formação de fase líquida foi ajustado a partir de dados de fases de equilíbrio experimentais em baixa pressão e de um conjunto independente de dados e modelos termodinâmicos para fases minerais. A calibração deriva de um conjunto de modelos termodinâmicos consistentes para soluções sólidas de minerais formadores de rochas ígneas, o que inclui quartzo, cristobalita, tridimita, feldspatos, piroxênios, espinélio, óxidos romboédricos e ortorrômbicos, olivina, entre outros. Em 2002 foram implementadas calibrações para modelar sistemas magmáticos sob pressões até 3 GPa [90]. Em 2012 foi lançado o Rhyolite-MELTS, uma versão do MELTS com a calibração modificada e otimizada também para sistemas saturados em sílica [91]. Nesta versão as entalpias de formação de quartzo e feldspato potássico (KAlSi_3O_8) em solução sólida foram ajustadas. Mais recentemente, em 2015, foi criada uma versão do Rhyolite-MELTS para Microsoft Excel [92] com calibrações que permitem como parâmetros de entrada misturas de fluidos H_2O e CO_2 [93].

Como parâmetros de entrada, para todas as versões, se utiliza a composição química da rocha ígnea e as condições de temperatura e pressão. O modelamento retorna a temperatura de fusão, as fases em saturação (sólidas e líquidas), a composição das fases (sólidas e líquidas) em equilíbrio, a fugacidade, entre outras propriedades termodinâmicas.

A viscosidade do líquido formado na fusão de rochas é uma propriedade fundamental para manutenção da forma durante o processo de queima de componentes moldados. A medição de sua grandeza de modo experimental não é trivial e requer equipamentos específicos. Contudo, existem modelos matemáticos [94] para simular ou prever a viscosidade de rochas fundidas (magmas) em função da temperatura e da composição, os quais foram criados com base na experiência quanto à medição de viscosidades de silicatos fundidos por parte de seus autores. O cálculo da viscosidade pode ser realizado utilizando uma “macro” criada para Microsoft Excel disponível de

forma gratuita [95]. Essa “macro” tem como dados de entrada até doze componentes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{FeO}_{\text{total}}$, CaO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O , F_2O) e retorna a viscosidade dentro de uma faixa de variação de quinze ordens de grandeza (10^{-1} a 10^{14} Pa·s). O ferro é considerado como uma única espécie ($\text{FeO}_{\text{total}}$). Sabe-se que as rochas contêm Fe^{2+} (ferroso) e Fe^{3+} (férico) e que suas proporções afetam a cinética de fusão substancialmente. Contudo até o presente momento, os autores [94] afirmam que não há dados experimentais suficientes para modelar o efeito das diferentes valências do ferro na viscosidade do fundido.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais, os princípios das principais técnicas de caracterização e os parâmetros adotados para as análises, as rotas de processamentos empregados e os métodos utilizados para o cálculo do teor potencial em líquido e viscosidade do líquido no decorrer da parte experimental do presente trabalho. A Figura 9 apresenta um fluxograma com a parte experimental de forma resumida, na qual se observam as matérias-primas e rotas de processamento (à esquerda) e as técnicas de caracterização utilizadas (à direita) para atender aos objetivos (no centro).

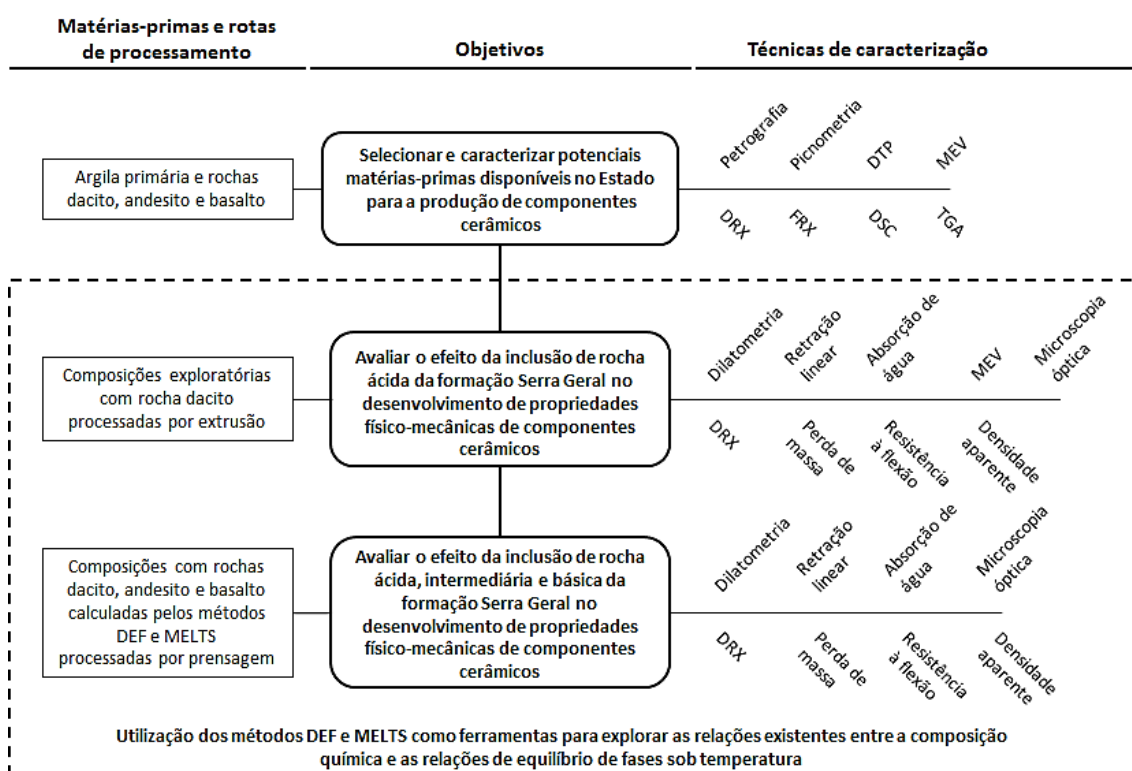


Figura 9. Fluxograma com a parte experimental de forma resumida, onde DRX remete a difração de raios X, FRX a fluorescência de raios X, DTP a distribuição de tamanho de partículas, DSC a calorimetria exploratória diferencial. TGA a termogravimetria, MEV a microscopia eletrônica, DEF a diagrama de equilíbrio de fases e MELTS ao modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos.

4.1 MATERIAIS

Como matérias-primas naturais a serem adequadas para a produção de componentes cerâmicos foram avaliadas: argila primária (A), rocha ígnea extrusiva ácida (dacito, R_D), intermediária (andesito, R_A) e básica (basalto, R_B). Todas as matérias-primas foram coletadas em jazidas comerciais.

A argila é representativa dos materiais extraídos nos morros da região do Vale do Rio Caí (Bom Princípio, Rio Grande do Sul, Brasil), localizada na região fisiográfica da Encosta Inferior do Nordeste, para emprego na indústria cerâmica local. Foi coletada aproximadamente uma tonelada.

O dacito provém da região fisiográfica da Encosta Superior do Nordeste (Flores da Cunha, Rio Grande do Sul, Brasil). Foi coletada na forma de pó (~400 kg), brita (~500 kg) e rachão (20 kg).

O andesito provém da região fisiográfica Litoral (entre Osório e Maquiné, Rio Grande do Sul, Brasil). Foi coletada na forma de pó (~200 kg), brita (~100 kg) e rachão (20 kg).

O basalto provém da região fisiográfica Planalto Médio (Carazinho, Rio Grande do Sul, Brasil). Foi coletada na forma de pó (~200 kg), brita (~100 kg) e rachão (20 kg).

Os pós de rocha são separados pela indústria mineradora por peneiramento ou filtros manga nas últimas etapas de britagem. É um material geralmente tido como resíduo. Para realização deste trabalho, os pós foram peneirados e foi coletado o material passante em peneira ABNT com abertura de 0,3 mm para separação de quaisquer partículas com tamanho superior.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

4.2.1 Petrografia

O estudo petrográfico com lâminas delgadas constitui a base da análise de rochas [96]. O microscópio petrográfico funciona como um microscópio de luz transmitida convencional; contudo são introduzidos uma platina rotativa e dois filtros polarizadores [97, 98]. As lâminas delgadas são obtidas através de uma seção extremamente fina (da ordem de 30 µm) de uma rocha, solo ou mineral. Sua vantagem principal é que todos os cristais e minerais presentes na seção têm a mesma espessura conhecida, o que permite determinar uma série de propriedades [97] em função da cor do mineral, da refração da luz e de

características morfológicas [99], como por exemplo: o tipo ou classe de rocha, composição, proporção de agregados, textura/estrutura, porosidade, alteração química, presença de contaminantes, entre outras [98].

4.2.2 Análise térmica simultânea de calorimetria diferencial exploratória e termogravimetria

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [100, 101].

O analisador térmico simultâneo NETZSCH Jupiter STA 449 F3 (Figura 10) realiza análises simultâneas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

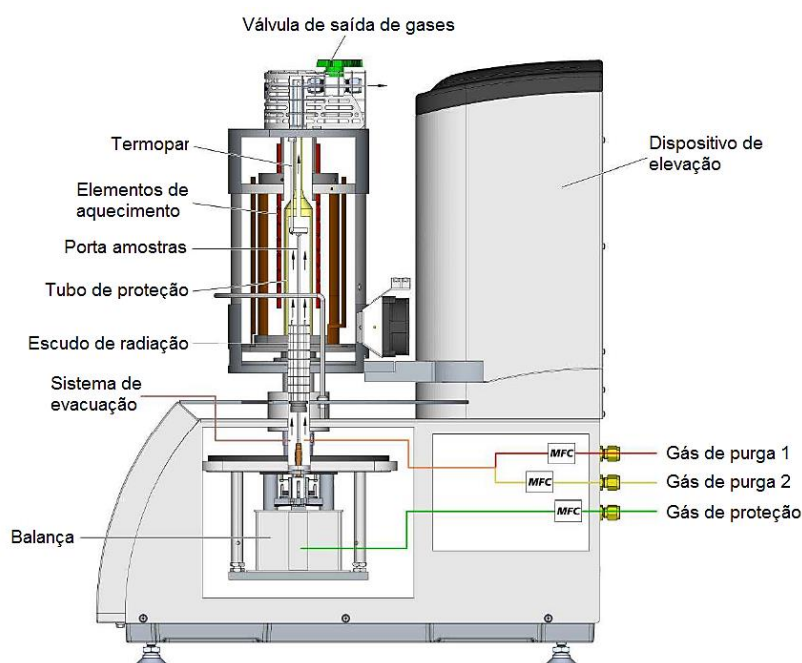


Figura 10. Desenho esquemático do equipamento NETZSCH Jupiter STA 449 F3 (adaptado de [102]).

A TGA mede a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura e atmosfera. Por DSC é medida a

diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura e atmosfera, o que possibilita quantificar a energia envolvida nas reações.

4.2.3 Dilatometria

A dilatometria é um método para determinação de mudanças dimensionais em função da temperatura ou do tempo enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura [103]. De modo geral, uma amostra em forma cilíndrica ou retangular é posicionada entre uma haste móvel e uma parede fixa, com a força de contato controlada, dentro de um forno (Figura 11). A expansão térmica da amostra durante o aquecimento, arrefecimento ou sob condições isotérmicas é detectada por um sensor de medição de deslocamento linear (e.g. um *Linear Variable Differential Transformer*, LVDT), ao qual a haste está ligada. A partir de medidas dilatométricas é possível obter informações acerca da expansão/contração térmica linear, coeficiente de expansão térmica, expansão volumétrica, ponto de amolecimento, temperatura de transição vítrea, transições de fase, temperatura de sinterização, entre outros.

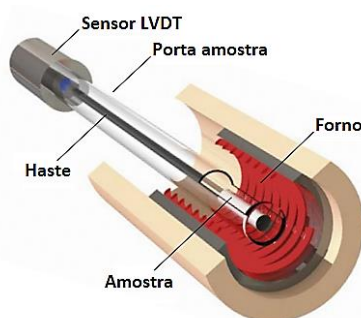


Figura 11. Desenho esquemático do dilatômetro Netzsch DIL 402 (adaptado de [103]).

4.2.4 Resistência à flexão pelo método *Ball on Three Balls*

O ensaio de resistência à flexão pelo método *Ball on three balls* (B3B – esfera sobre três esferas) é indicado para o ensaio de amostras frágeis no formato de discos. Este método oferece algumas vantagens em relação aos

ensaios de flexão convencionais: (i) maior facilidade no alinhamento das peças em relação aos pontos de apoio; (ii) em muitos casos a produção das amostras é mais fácil; (iii) a área da tensão máxima de ruptura é medida a partir das bordas da amostra, onde geralmente são encontrados os defeitos; e (iv) o procedimento de ensaio pode ser facilmente miniaturizado [104, 105].

A Figura 12a representa a geometria do dispositivo utilizado para o ensaio B3B, onde a amostra em forma de disco fica entre esferas, três superiores e uma inferior (ou vice-versa). A Figura 12b mostra a relação entre o raio do disco, R , e o raio de apoio entre as três esferas, R_c . A Figura 12c apresenta um exemplo das tensões de tração no disco resultantes da aplicação de uma carga, que varia de 0% até 100%, em uma situação de carregamento típico [104, 105].

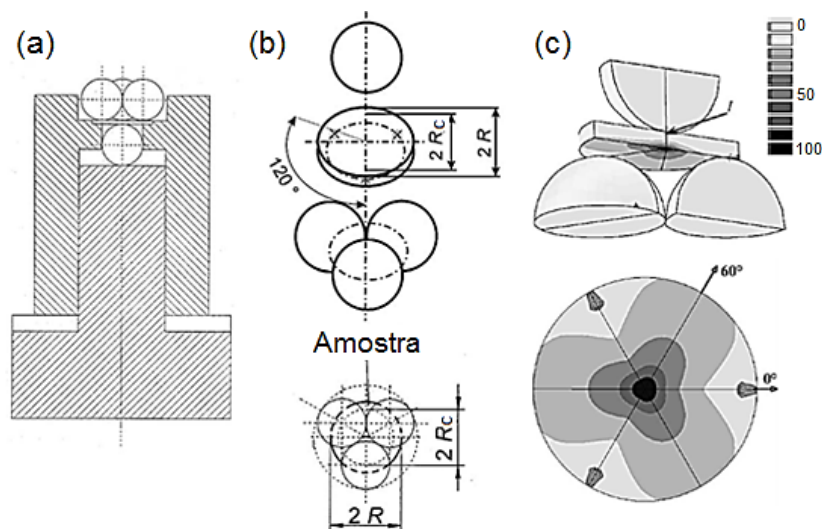


Figura 12. Esquema do ensaio de flexão de B3B: (a) dispositivo para ensaio; (b) representação da aplicação da carga; e (c) exemplo do campo de tensões de tração na amostra (adaptado de [104, 105]).

Neste ensaio, o campo de tensões no disco depende das constantes elásticas das esferas de apoio, do módulo de elasticidade do material analisado, do coeficiente de *Poisson* e da amplitude do campo de tensão que é proporcional à carga aplicada. A tensão máxima de ruptura ($\sigma_{m\acute{a}x}$) é calculada pela equação $\sigma_{m\acute{a}x}=f(F/t^2)$, onde F é força aplicada e t a espessura do disco [104, 105].

O fator f é adimensional e é calculado através da equação $f = \{[(1+\nu)[0,485 \ln(R_c/t) + 0,52] + 0,48]\}$, onde ν é o coeficiente de Poisson da amostra, R_c o raio de apoio e t a espessura do corpo de prova. O raio de apoio, R_c , é determinado pela equação $R_c = (2\sqrt{3})/3R_b$, onde, R_b é o raio do círculo formado quando as três esferas se tocam e formam um triângulo equilátero, Figura 12b [104, 105].

4.3 PARÂMETROS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas foram caracterizadas quanto à composição mineralógica por difração de raios X (DRX). Foi utilizado método para caracterização de argilominerais segundo a literatura [106]. Foram preparadas assim quatro lâminas por amostra: (i) pó *in natura* prensado, (ii) pó *in natura* (iii) pó calcinado a 550 °C por 2 h e (iv) pó solvatado com etilenoglicol (EG) – glicolagem. Para as últimas três lâminas, após quarteamento, 20 g da amostra foram desagregadas em 200 ml de água deionizada com adição de 0,5 g de dispersante (pirofosfato de sódio). As suspensões resultantes foram mantidas em agitação por 5 min e, posteriormente, em repouso por 6 h. As amostras foram coletadas com pipeta a uma profundidade média de 7 cm da superfície, depositadas sobre lâminas de vidro e secas à temperatura ambiente. As lâminas com amostra solvatada receberam até 1 ml de EG nas laterais da lâmina e foram mantidas em repouso por 6 h antes das análises para determinação de argilominerais expansivos. Essas metodologias corroboram com os procedimentos descritos por Moore *et. al.* [107]. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X (Philips/Panalytical, modelo PW 1830, UFPR/LAMIR - Curitiba) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operando com tensão de tubo de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram registrados no intervalo de $3 < 2\theta < 70^\circ$, com taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Os minerais foram identificados por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), e os grupos de argilominerais identificados por comparação das distâncias interplanares nas diferentes condições de tratamento. A identificação das fases foi realizada através dos programas computacionais DIFFRAC.SUITE EVA (Brucker) e PANalytical

X'Pert High Score Plus (Philips) com base de dados PDF-2 (ICDD – *International Center for Diffraction Data*).

A composição química quantitativa foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento com tubo de Rh (Philips/Panalytical, PW 2400, UFPR/LAMIR - Curitiba), utilizando como amostra corpos prensados (2 MPa por 2 min) compostos por 7 g de matéria-prima com 1,4 g de cera Hoechst Wachs (C₃₈H₇₆N₂O). A perda ao fogo foi determinada pela perda de massa após calcinação a 1000 °C por 2 h.

Para as análises petrográficas foram utilizadas finas secções de rachões de rochas coletadas nas jazidas. As imagens foram obtidas com um microscópio petrográfico (Carl Zeiss, AXIO Imager.A2m, UFPR/LAMIR - Curitiba). A captura e o processamento de imagens foram realizados com o programa computacional AxioVision (Zeiss). As análises de DRX, FRX e petrográficas das matérias-primas, bem como a interpretação dos resultados, contaram com a colaboração da equipe técnica do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

O comportamento térmico das matérias-primas foi avaliado por análise simultânea de calorimetria diferencial exploratória e termogravimetria (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter, UCS/IMC – Bom Princípio) e a análise dos gases por espectrometria de massas (Netzsch, QMS 403 C Aëolos, UCS/IMC – Bom Princípio). As análises térmicas foram conduzidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1300 °C com fluxo de N₂ (20 ml/min). A distinção de FeO e Fe₂O₃ foi também realizada por STA, onde foi avaliada a quantidade de material que oxida sob temperatura. Para tanto, foram utilizados ~100 mg de amostra, temperatura inicial de 35 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C e isotérmica de 10 min, tudo em atmosfera de N₂. Em seguida, a atmosfera do interior do forno é alterada para ar sintético e realizada uma segunda isotérmica de 40 min. Dividindo a variação relativa de massa por 0,1114 obtém-se a percentagem de FeO sobre o total de ferro obtido por FRX.

Para avaliar a evolução da composição mineralógica após tratamentos térmicos foram realizadas análises de DRX das amostras micronizadas (Glen Creston, McCrone Micronising Mill, UCS/IMC – Bom Princípio). As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X (Brucker, modelo D8 Advance, UCS/IMC – Bom Princípio) com radiação CuK α (λ = 1,54056 Å), operando com

tensão de tubo de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram registrados no intervalo de $10 < 2\theta < 70^\circ$, com taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A identificação das fases foi realizada através do programa computacional DIFFRAC.SUITE EVA (Brucker).

A densidade real das amostras foi determinada por picnometria gasosa (Quantachrome, Ultrapyc 1200e, UCS/IMC – Bom Princípio) utilizando gás He. Três diferentes amostras de cada matéria-prima (tamanho de partículas $< 44 \mu\text{m}$) foram testadas.

A distribuição de tamanho de partículas ($0,04 - 2000 \mu\text{m}$) em meio aquoso (Beckman Coulter, LS 230, UCS/IMC – Bom Princípio) e a seco (Fritsch, Analysette 22 NanoTec, UCS/IMC – Bom Princípio) foi determinada por espalhamento de laser utilizando feixe de laser com comprimento de onda de 750 nm (modelo Fraunhofer) e um sistema de Polarização de Espalhamento Diferencial de Intensidade (PIDS) o qual é independente das propriedades ópticas do material.

A morfologia das partículas, presas por fita adesiva de carbono dupla-face em porta amostras de alumínio, foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi, SU-70, UA/DEMaC – Aveiro, Portugal) com detector de raios X por dispersão de energia (EDS, Bruker, Quantax 200).

4.4 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO – EXTRUSÃO

4.4.1 Preparação de massas e moldagem por extrusão

A argila e a rocha ácida dacito foram secas a 110°C em estufas, com temperatura controlada e renovação de ar, por 24 h (Tecnal, TE-394/2-MP, UCS/IMC – Bom Princípio). Na preparação de massas para extrusão, via semiúmida, a argila foi desagregada em laminador de rolos (Servitech, CT-133, UCS/IMC – Bom Princípio) com abertura entre rolos de 1,0 mm. O dacito em pó foi peneirado (Servitech, Vibrotech CT-025, UCS/IMC – Bom Princípio) para separação de quaisquer partículas maiores do que 0,3 mm.

Para avaliar o efeito da inclusão de dacito no desenvolvimento das propriedades de componentes cerâmicos extrudados à base de argila foram preparadas composições de argila com dacito. As matérias-primas foram pesadas separadamente e misturadas a seco nas proporções de 10, 20, 40, 60 e 75 %m. em dacito (total de 20 kg por composição). Aproximadamente 15

%m. de água foi adicionada a cada massa e, na sequência, estas foram deixadas em repouso por 24 h. A quantidade de água foi corrigida durante a homogeneização de modo a obter uma massa plástica.

A argila e as composições com dacito foram moldadas por extrusão na forma de barras, com dimensões de 100 x 20 x 15 mm, para avaliação do desempenho tecnológico (e.g. módulo de resistência à flexão, absorção de água e retração linear). Para cada composição foram produzidos 192 corpos-de-prova. Foi utilizada uma extrusora para laboratórios (Verdés, BR-051, UCS/IMC – Bom Princípio) operando com pressão de vácuo de 700 mmHg.

4.4.2 Secagem e queima das amostras extrudadas

O ponto crítico do teor em umidade é frequentemente usado como parâmetro industrial nas operações de secagem. Esse ponto é obtido através da curva de Bigot, relação entre retração linear de secagem e teor de umidade. Esse parâmetro foi utilizado para projetar o programa de secagem. A secagem dos corpos-de-prova foi realizada em estufas com rampas e patamares de temperatura controlados e renovação de ar (Tecnal, modelo TE-394/2-MP, UCS/IMC – Bom Princípio), conforme Tabela 1.

Tabela 1. Ciclo de secagem dos corpos-de-prova extrudados.

Temperatura [°C]		Tempo [h]
Inicial	Final	
T_{amb}	T_{amb}	24
35	40	0,5
40	40	4,5
40	60	1
60	60	6
60	110	2
110	110	8

Foram conduzidas queimas em cinco temperaturas diferentes (900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C) de modo a cobrir a faixa habitual de queima de produtos cerâmicos à base de argila. Foi utilizado forno gradiente com cinco câmaras (Termolab, UCS/IMC – Bom Princípio), com aquecimento por resistências

elétricas e atmosfera ambiente estática. Foram queimados 11 corpos-de-prova extrudados por valor de temperatura. As condições de queima podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2. Ciclo de queima dos corpos-de-prova extrudados.

Temperatura [°C]		Taxas de aquecimento e patamar de tempo
Inicial	Final	
T_{amb}	350	10 °C/min
350	450	5 °C/min
450	T_{final}	10 °C/min
T_{final}	T_{final}	1 h
T_{final}	T_{amb}	Resfriamento natural

4.5 PARÂMETROS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES EXTRUDADAS

Foram avaliadas as propriedades tecnológicas dos corpos-de-prova extrudados secos e queimados pelo cálculo da retração, perda de massa, densidade aparente, módulo de resistência à flexão e absorção de água (este último somente após queima).

A retração linear de secagem foi calculada a partir da variação no comprimento de entalhes padronizados (originalmente afastados em 75 mm). A umidade de extrusão foi determinada a partir da diferença de massa entre as amostras extrudadas e secas. Os resultados são a média de 192 amostras.

A densidade aparente dos corpos-de-prova secos foi determinada pelo método de imersão de Arquimedes em mercúrio com segmentos de corpos-de-prova com dimensões aproximadas de 20 x 15 x 25 mm. Foi registrada a temperatura do mercúrio e a sua densidade foi determinada por interpolação de valores tabelados na literatura [108]. Os resultados para cada composição são a $\mu \pm 1\sigma$ de ao menos dez amostras.

A resistência mecânica após secagem e queima foi determinada por análises de resistência à flexão por três pontos usando uma máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC, DL 2000, UCS/IMC – Bom Princípio) com célula de carga com capacidade máxima de 50 kN (EMIC, CCE50KN), distância entre

suportes de 60 mm e velocidade de avanço de 0,5 mm/min. Os resultados apresentados para cada condição são a média de ao menos sete amostras [109].

A retração linear de queima foi calculada a partir da variação no comprimento de entalhes entre os corpos-de-prova secos e após a queima. A perda de massa foi determinada a partir da diferença de massa entre as amostras secas e queimadas. Os resultados, para cada temperatura de queima, são a média dos 11 corpos-de-prova queimados.

A absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente após queima foram determinadas pelo método de Arquimedes, por imersão em água, como descrito na norma ASTM C373-88/2006 [110]. Os resultados para cada temperatura de queima são a média dos resultados obtidos para 10 amostras.

O comportamento dilatométrico (Netzsch, DIL 402 PC/4, UCS/IMC – Bom Princípio) foi avaliado ao longo da direção de extrusão em segmentos de corpos-de-prova secos. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1150 °C em atmosfera ambiente estática.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difração de raios X (DRX). As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X (Brucker, D8 Advance, UCS/IMC – Bom Princípio) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operando com tensão de tubo de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram registrados no intervalo de $3 < 2\theta < 70^\circ$, com taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$, e analisados através dos programas computacionais Match! (Crystal Impact), Diffrac.Suite EVA (Brucker), ou Diffrac.Suite TOPAS (Brucker).

A avaliação da microestrutura foi realizada em corpos-de-prova queimados a 1000, 1050 e 1100 °C. Amostras foram cortadas, embutidas em resina poliéster cristal, lixadas (Arotec, Aropol 2V, UCS/IMC – Bom Princípio) e polidas (Buehler, Minimet 1000, UCS/IMC – Bom Princípio). Foi utilizado um microscópio de luz refletida (Zeiss, Axio Vert.A1, UCS/IMC – Bom Princípio) com capacidade de aumento de 50 a 1500x, luz polarizada, contraste de interferência diferencial (DIC, Nomarski) e campo escuro (BF).

A morfologia da superfície de fatura das amostras queimadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Hitachi SU-70, UA/DEMaC – Aveiro, Portugal) e a composição química das fases foi

identificada por dispersão de energia (EDS, Bruker Quantax 200) após revestimento com ouro.

4.6 MÉTODOS PARA O CÁLCULO DO TEOR POTENCIAL EM LÍQUIDO E VISCOSIDADE DO LÍQUIDO

O teor potencial em líquido formado durante a queima foi calculado pelos métodos diagrama de fases de equilíbrio (método tradicional utilizado por ceramistas em todo o mundo [61]) e modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos [85, 88, 91, 92] (método empregado por geólogos para a previsão de formação de fases [86]).

O modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos foi realizado utilizando o programa computacional Rhyolite-MELTS para Excel v1.1, o qual permite calcular as fases em equilíbrio termodinâmico considerando as composições como “sistemas abertos” (considerando toda a composição química simultaneamente) para rochas ígneas nas faixas de temperatura entre 500 e 2000 °C e pressão entre 0 e 2 GPa.

Foram utilizados como parâmetros de entrada para os modelamentos termodinâmicos os resultados obtidos por FRX normalizados (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5), temperaturas entre 1250 e 900 °C e pressão de 1,01325 bar. A quantidade de FeO foi obtida por DSC e deduzida do teor de Fe_2O_3 obtido por FRX. O modelamento retorna a temperatura de fusão, as fases em saturação (sólidas e líquidas), a composição das fases (sólidas e líquidas) em equilíbrio, entre outras propriedades termodinâmicas.

Os teores potenciais de líquidos obtidos por ambos os métodos foi utilizado como base para a discussão dos resultados obtidos na caracterização das composições extrudadas de argila e composições com dacito.

De modo a avaliar os dois métodos, foram calculadas composições de argila com dacito, andesito e basalto por ambos os métodos mantendo o teor em líquido formado constante em 56 %m. As composições calculadas foram moldadas por prensagem.

A concentração em líquido (56 %m.) foi estipulada como a média entre o teor máximo líquido da composição argila e basalto (66 %m., o basalto é matéria-prima rochosa com menor potencial de formação de líquido entre as

em estudo) e o teor de líquido calculado para a argila (44 %m.) com base no método diagrama de fases de equilíbrio com o diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃.

Foi utilizado um modelo matemático [94] para prever a viscosidade do líquido formado pelo dacito, andesito e basalto em função da temperatura (entre 900 e 1250 °C) e da composição química. Foram utilizados como parâmetros de entrada os resultados obtidos por FRX normalizados.

4.7 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO – PRENSAGEM

4.7.1 Preparação de massas e moldagem por prensagem

Foram calculadas composições pelos métodos diagrama de fases de equilíbrio e modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos, mantendo constante o teor em líquido formado durante a queima em 56 %m. Os cálculos realizados para as composições serão apresentados e discutidos em detalhes no capítulo 4.3.

Na preparação de massa, a argila foi desagregada em laminador de rolos (Servitech, CT-133, UCS/IMC – Bom Princípio) com abertura entre rolos de 1,0 mm. As matérias-primas foram peneiradas para separação de quaisquer partículas maiores que 0,3 mm. As amostras foram pesadas e misturadas a seco em gira moinho (Marconi, MA 500/CFT, UCS/IMC – Bom Princípio) por 20 min. 15 %m. de água foi adicionada a cada massa e, na sequência, estas foram deixadas em repouso por 24 h.

A argila e composições foram moldadas por prensagem na forma de cilindros com diâmetro de 25,0 mm e altura de aproximadamente $3,15 \pm 0,15$ mm, 25 corpos-de-prova foram preparados para cada massa. A prensagem foi conduzida em prensa hidropneumática (Nowak, PA15, UCS/IMC – Bom Princípio) mantendo a pressão de 100 MPa na amostra por 3 min, realizando um alívio de pressão e rotação do molde em 120° a cada 1 min.

4.7.2 Secagem e queima das amostras prensadas

A secagem dos corpos-de-prova prensados foi realizada em estufas com rampas e patamares de temperatura controlados e renovação de ar (Tecnal, modelo TE-394/2-MP, UCS/IMC – Bom Princípio), conforme Tabela 3.

Tabela 3. Ciclo de secagem dos corpos-de-prova prensados.

Temperatura [°C]		Tempo [h]
Inicial	Final	
T_{amb}	T_{amb}	6
35	40	0,5
40	40	4,5
40	60	1
60	60	6
60	110	2
110	110	8

A queima foi realizada utilizando um forno gradiente com cinco câmaras (Termolab, UCS/IMC – Bom Princípio) com aquecimento por resistências elétricas e atmosfera ambiente estática. Foram queimados 25 corpos-de-prova prensados por valor de temperatura, sendo 15 de composição com rocha e 10 de argila para controle e referência. As condições de queima podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4. Ciclo de queima dos corpos-de-prova prensados.

Temperatura [°C]		Taxas de aquecimento e patamar de tempo
Inicial	Final	
T_{amb}	350	10 °C/min
350	450	5 °C/min
450	T_{final}	10 °C/min
T_{final}	T_{final}	1 h
T_{final}	T_{amb}	Resfriamento natural

Para as composições calculadas pelo método diagrama de fases de equilíbrio a temperatura final de queima foi estipulada em 1100 °C (temperatura máxima utilizada para as composições extrudadas).

Para as composições calculadas pelo modelamento termodinâmico foram conduzidas queimas em temperaturas finais diferentes para cada rocha. As temperaturas finais de queima foram estipuladas em cerca de 20 °C abaixo da temperatura de fusão obtida pelo modelamento para cada rocha, portanto:

1145 °C para a composição com dacito, 1110 °C com andesito e 1175 °C com basalto.

4.8 PARÂMETROS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES Prensadas

Foram avaliadas as propriedades tecnológicas dos corpos-de-prova prensados secos e queimados pelo cálculo da retração, perda de massa, densidade aparente, módulo de resistência à flexão e absorção de água (este último somente após queima).

A retração de secagem foi obtida pela diferença no diâmetro de prensagem (25 mm) e após secagem. A umidade de prensagem foi determinada a partir da diferença de massa entre as amostras prensadas e secas. Os resultados são a média mais ou menos um desvio padrão ($\mu \pm 1\sigma$) de 25 amostras.

A densidade aparente geométrica foi determinada em função das medidas geométricas e da massa dos corpos-de-prova secos. Os resultados são $\mu \pm 1\sigma$ de 25 amostras.

A retração de queima foi calculada pela diferença no diâmetro dos corpos-de-prova secos e após a queima. A perda de massa foi determinada a partir da diferença de massa entre as amostras secas e queimadas. Os resultados, para cada amostra, são a $\mu \pm 1\sigma$ de pelo menos 10 corpos-de-prova queimados.

A absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente foram determinados pelo método de imersão de Arquimedes em água, como descrito na norma ASTM C373-88/2006. Os resultados, para cada amostra, são a $\mu \pm 1\sigma$ de pelo menos 10 corpos-de-prova queimados.

A resistência mecânica dos corpos-de-prova prensados após queima foi determinada por análise de resistência à flexão pelo método B3B usando um dispositivo para fixação das amostras desenvolvido no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) com base na literatura [104, 105]. O dispositivo (Figura 13) foi construído em aço ABNT 1045 sem tratamento térmico. Foram utilizadas esferas de nitreto de silício (Si_3N_4) com diâmetro de 12,7 mm, razão de *Poisson* de 0,22 e módulo de elasticidade 320 GPa. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios

mecânicos (Emic, DL-2000, UCS/IMC – Bom Princípio), com célula de carga de 500 N (EMIC, CCE500N) e velocidade de avanço de 0,5 mm/min. Os resultados apresentados para cada condição são a $\mu \pm 1\sigma$ de pelo menos 10 amostras.

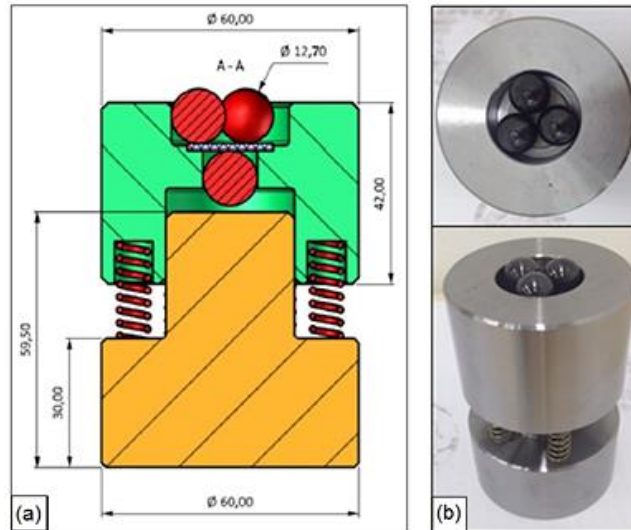


Figura 13. Dispositivo para fixação das amostras para ensaio de flexão B3B: (a) desenho esquemático; e (b) dispositivo utilizado (adaptado de [111, 112]).

A avaliação da microestrutura foi realizada nos corpos-de-prova prensados e queimados. Para tanto, as amostras foram embutidas em resina poliéster cristal, lixadas (Arotec, Aropol 2V, UCS/IMC – Bom Princípio) e polidas (Buehler, Minimet 1000, UCS/IMC – Bom Princípio). Foi utilizado um microscópio de luz refletida (Zeiss, Axio Vert.A1, UCS/IMC – Bom Princípio) com capacidade de aumento de 50 a 1500x, luz polarizada, contraste de interferência diferencial (DIC, Nomarski) e campo escuro (BF).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo, composto por três seções, contém os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho e as discussões pertinentes.

A seção 5.1 trata da caracterização das matérias-primas: argila e rochas dacito, andesito e basalto. A seção 5.2 trata da avaliação do efeito da inclusão de dacito em pó no desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas de componentes cerâmicos à base de argila moldados por extrusão. Na terceira e última seção (5.3) são avaliados os métodos diagramas de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases para sistemas magmáticos para o cálculo do teor potencial de líquido em composições argila-rocha e o efeito da inclusão de rocha ácida, intermediária e básica da formação Serra Geral nas propriedades físico-mecânicas de componentes cerâmicos à base de argila prensados.

Os resultados apresentados na seção 5.2 foram discutidos com base em ambos os métodos aqui utilizados para o cálculo do teor potencial de líquido. As condições de processamento para cada composição são apresentadas ou discutidas nas seções 4.4, 4.6, 4.7, 5.2 e 5.3.

5.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS REGIONAIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE COMPONENTES CERÂMICOS

A seleção das matérias-primas foi realizada considerando fatores como disponibilidade para consumo e impacto ambiental associado à sua exploração, conforme apresentado no capítulo 3.5, bem como a sua composição químico-mineralógica. Três matérias-primas naturais capazes de atender aos requisitos acima expostos foram selecionadas: uma argila primária e três rochas ígneas extrusivas. A argila primária é representativa daquelas encontradas nos morros da região do Vale do Rio Caí [43]. Sua utilização industrial atualmente se restringe a um complemento para a massa plástica formada por argilas secundárias extraídas das várzeas de rios. As rochas ígneas selecionadas pertencem a classes distintas: rocha ácida, rocha intermediária e rocha básica. Desta forma foi possível avaliar um amplo espectro químico-mineralógico

oriundo da formação geológica Serra Geral quanto ao seu potencial como matéria-prima para a indústria cerâmica.

Análises preliminares não detectaram diferenças significativas na mineralogia ou na composição química das rochas em estudo após os diferentes estágios da britagem: original (rachão), cominuídas (britas e areias artificiais) e resíduos (pós). Isso evidencia a ausência de quaisquer fatores de separação ou seleção operando nas peneiras ou filtros manga.

5.1.1 Argila

As análises químicas (FRX), com a quantificação de FeO por DSC (Tabela 5), e mineralógica (DRX, Figuras 14 e 15) da argila mostram que a matéria-prima argilosa possui caráter caulinítico (pico em $\sim 12,3^\circ 2\theta$, evidente na Figura 14 nas amostras do pó *in natura* e solvatado com etilenoglicol, EG, e que desaparece na amostra após calcinação), o que também é confirmado pela análise térmica simultânea (DSC/TGA, Figura 16), que mostra a perda de massa e os picos endo e exotérmicos típicos para argilas cauliníticas [107, 113-118] contendo baixos teores de água adsorvida (perda em massa de 2,19%) e matéria orgânica (perda de massa de 2,05%). A perda de massa total observada por TGA (10,56%) está de acordo com a perda ao fogo verificada no procedimento de preparação das amostras para DRX (perda ao fogo, Tabela 5). O alto teor de óxido de ferro captado por FRX (identificado principalmente como hematita por DRX) é típico de argilas primárias da região do Vale do Rio Caí [43] e contribui para a elevada densidade medida para esta argila primária ($2,76 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 5. Composição química da argila expressa em %m. de óxidos.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
47,0	22,0	6,5	7,9	0,2	1,1	1,5	0,7	1,8	0,3	0,1	10,5

P.F.: Perda ao fogo

A Figura 15 apresenta as fases cristalinas identificadas por DRX para a argila: quartzo, argilomineral expansível (caulinita), feldspato potássico (sanidina/microclínio), feldspato calco-sódico (albita), ilmenita, hematita e moscovita para a amostra de argila *in natura*, cristobalita, mulita, anatásio,

pseudobrookita (Fe_2TiO_5) e piroxênio pobre em Ca (enstatita) após a queima. Plagioclásios (feldspato calco-sódico) são instáveis a temperaturas de queima $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ e, conforme se observa na Figura 15, seu conteúdo decresce quando o conteúdo de cálcio nas argilas é baixo ($< 5\% \text{m.}$) [62]. O quartzo reage durante a queima com os argilominerais e carbonatos. Em argilas pobres em carbonato ($\text{CaO} < 5\% \text{m.}$) e queimadas até $900\text{ }^\circ\text{C}$, porém, sua quantidade permanece basicamente inalterada. Com o aumento da temperatura de queima a quantidade de quartzo reduz, chegando a menos da metade para queimas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [62].

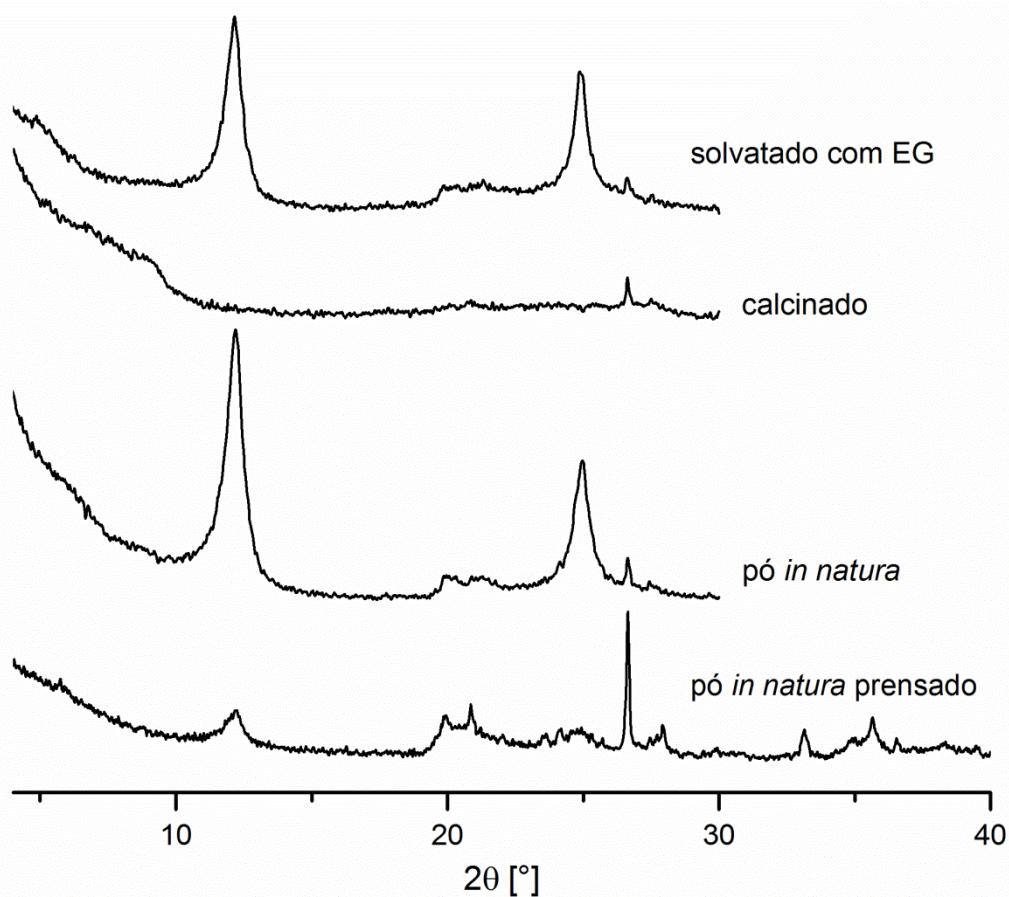


Figura 14. Difratoogramas de raios X da argila: pó *in natura* prensado, pó *in natura*, após calcinação e solvatado com etilenoglicol.

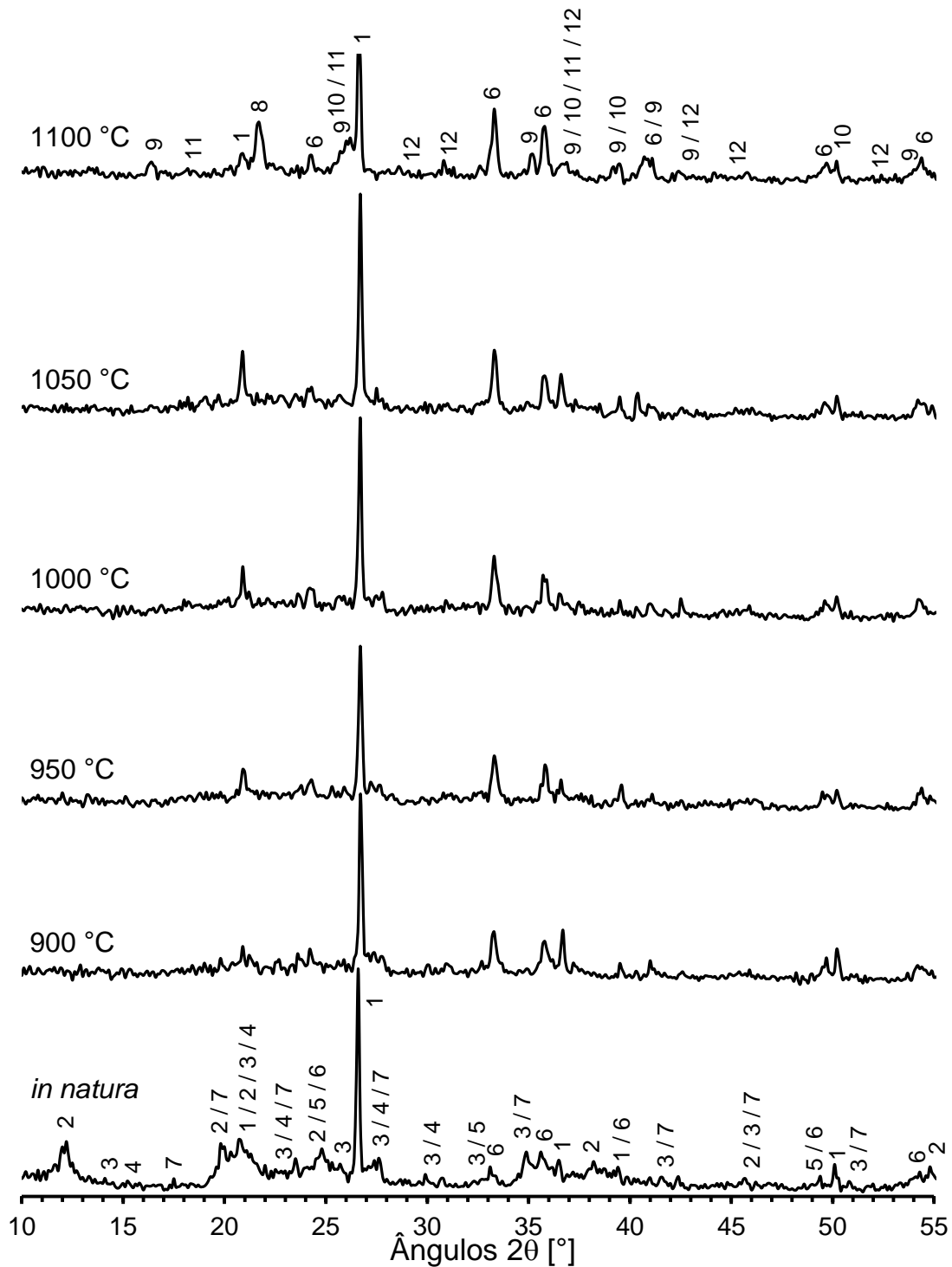


Figura 15. Difratoogramas de raios X da argila *in natura* e após queima nas temperaturas de 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C. Grupos minerais ou fases cristalinas identificadas: (1) quartzo, (2) argilomineral expansível (caulinita), (3) feldspato potássico (sanidina/microclínio), (4) feldspato calco-sódico (albita), (5) ilmenita, (6) hematita e (7) moscovita foram detectados *in natura*; e (8) cristobalita (9) mulita, (10) anatásio, (11) pseudobrookita (Fe_2TiO_5) e (12) piroxênio pobre em Ca (enstatita) após a queima.

Segundo a literatura [62], o conteúdo de fase amorfa é geralmente abundante em argilas queimadas a baixas temperaturas (<900 °C), uma vez que a estrutura da maioria dos filossilicatos foi parcial ou completamente destruída e as reações de formação de silicatos de cálcio não se desenvolveram. Em argilas pobres em CaO a fase amorfa é sempre abundante (>30 %m.) e sua quantidade aumenta rapidamente em temperaturas de queima > 1000 °C, quando a vitrificação inicial dos componentes cerâmicos inicia. Esse efeito não foi quantificado por DRX. Porém, percebe-se a presença de um leve halo para as amostras queimadas a partir de 900 °C, bem como a redução da intensidade dos picos cristalinos a 1100 °C, o que indica a presença de fase amorfa.

Percebeu-se também que o tamanho relativo dos picos referentes à hematita é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de queima, o que indica o aumento na quantidade dessa fase. Esse efeito é esperado para argilas com baixo teor de CaO, onde a hematita é essencialmente o resultado da desidratação e recristalização de hidróxidos e oxihidróxidos (e.g. goethita) de ferro, bem como da decomposição de filossilicatos que contêm ferro [119] *apud* [62].

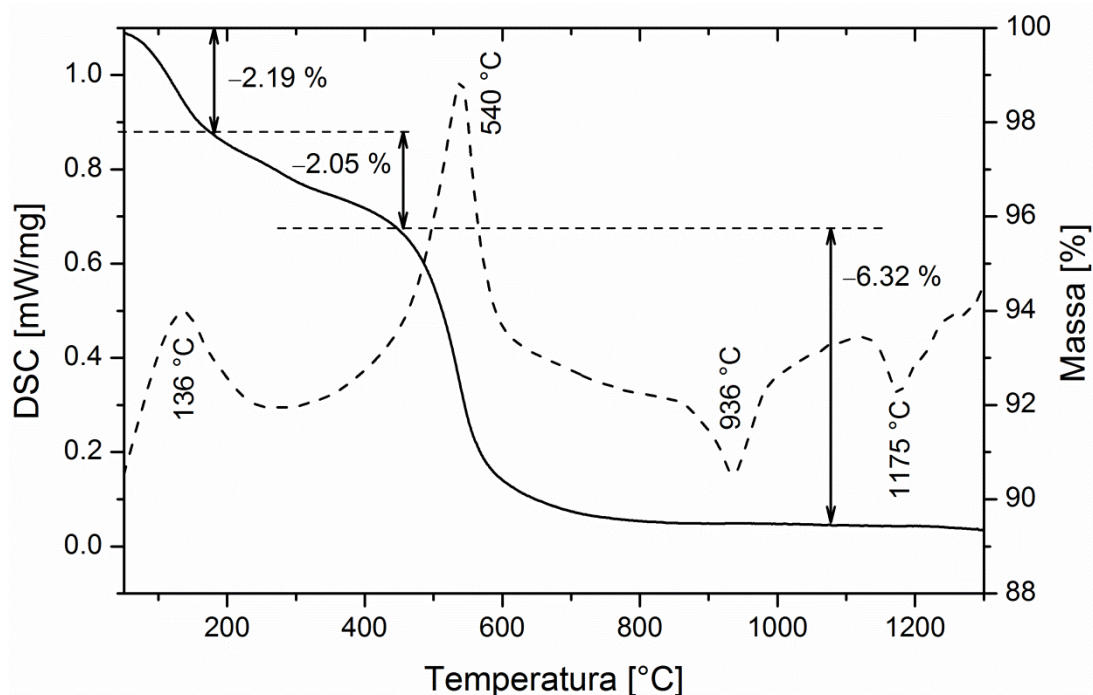


Figura 16. Resultados das análises térmicas simultâneas (DSC/TGA) da argila.

Os gases libertados durante a queima da argila, analisados por espectroscopia de massa (QMS) foram identificados como H₂O, com picos de máximo a 112 e 542 °C (Figura 17a), e CO₂, com picos entre 178 e 600 °C (Figura 17b).

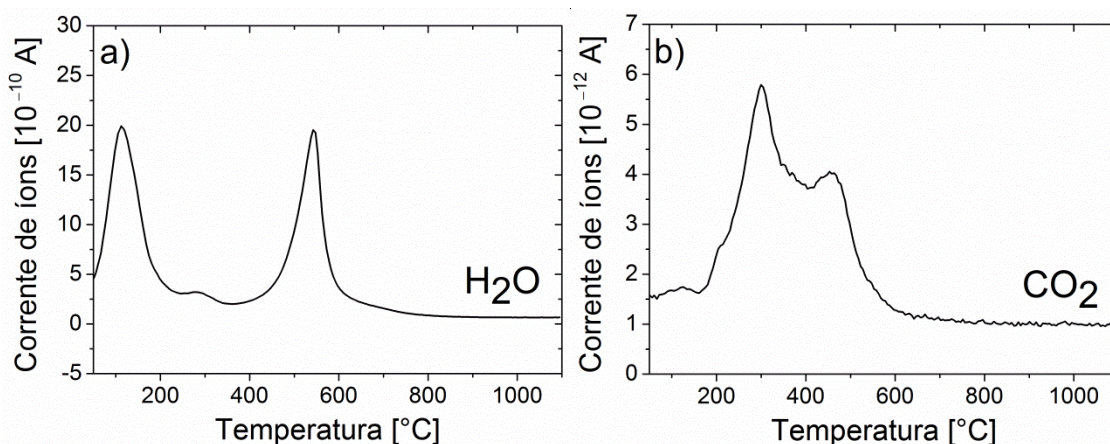


Figura 17. Resultados das análises de espectroscopia de massas (QMS) dos gases libertados durante a análise térmica simultânea: (a) H₂O; (b) CO₂.

A liberação de vapor de água coincide com os picos endotérmicos encontrados por DSC (Figura 16) e podem ser atribuídos à libertação da água adsorvida e estrutural, respectivamente, enquanto o último (CO₂) se situa na faixa habitual de degradação da matéria orgânica. O desordenamento da estrutura cristalina da caulinita é acompanhado pela formação de uma fase metaestável e desordenada conhecida como metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$) [120], reação que pode ser relacionada com o pico endotérmico de DSC detectado a 540 °C. Na sequência, a curva diferencial se mantém decrescente com leve inclinação até 845 °C. Esse comportamento pode ser atribuído à perda contínua de hidroxilas residuais o que leva ao colapso da estrutura da metacaulinita [121]. O pico exotérmico a 935 °C, com início a ~874 °C e sem perda de massa, sugere a presença de novas fases, possivelmente a conversão da metacaulinita em espinélio e sílica amorfa ($2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} + \text{SiO}_2$ [122]), no estado de géis [123] ou líquido viscoso [115] segundo a literatura. Todos esses eventos térmicos corroboram com os resultados encontrados na literatura para argilas cauliníticas [115, 116, 118]. A 1135 °C foi ainda detectado o início de um pico exotérmico (com máximo a

1175 °C) que pode ser relativo à formação generalizada de mulita (cristalina, com arranjo tetragonal, na forma de plaquetas) e cristobalita a partir da nucleação da espinélio com segregação de sílica [120] ($3\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \rightarrow 2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 5\text{SiO}_2$ [122]). A formação das fases cristalinas mulita e cristobalita também foram detectadas por DRX para as amostras queimadas a 1100 °C por 1h (Figura 15). Segundo a literatura [124], a aproximadamente 1400 °C (não avaliado) ocorre a transformação da mulita tetragonal para ortorrômbica através de um processo de nucleação e crescimento, fenômeno que pode ser detectado por DSC como um pico exotérmico.

5.1.2 Rocha ígnea extrusiva ácida

As amostras de rocha ácida na forma de rachões, sob o ponto de vista macroscópico (Figura 18), exibem estrutura massiva cinza a castanho claro com pontuações esbranquiçadas. A textura fanerítica fina a muito fina é predominante, caracterizada por pequenos cristais sem forma regular definida, o que é um sinal do resfriamento rápido do magma.



Figura 18. Fotografia de rachão da rocha extrusiva ácida.

Do ponto de vista geológico, sob o microscópio óptico (Figura 19), se observou que a rocha é constituída por grupos ou séries de: plagioclásio ($32,5\% \pm 2,5\%$), vidro vulcânico parcialmente devitrificado ($27,5\% \pm 2,5\%$),

agregados compostos por quartzo (20%) e feldspato alcalino (10%), piroxênio (5%) e minerais opacos (5%).

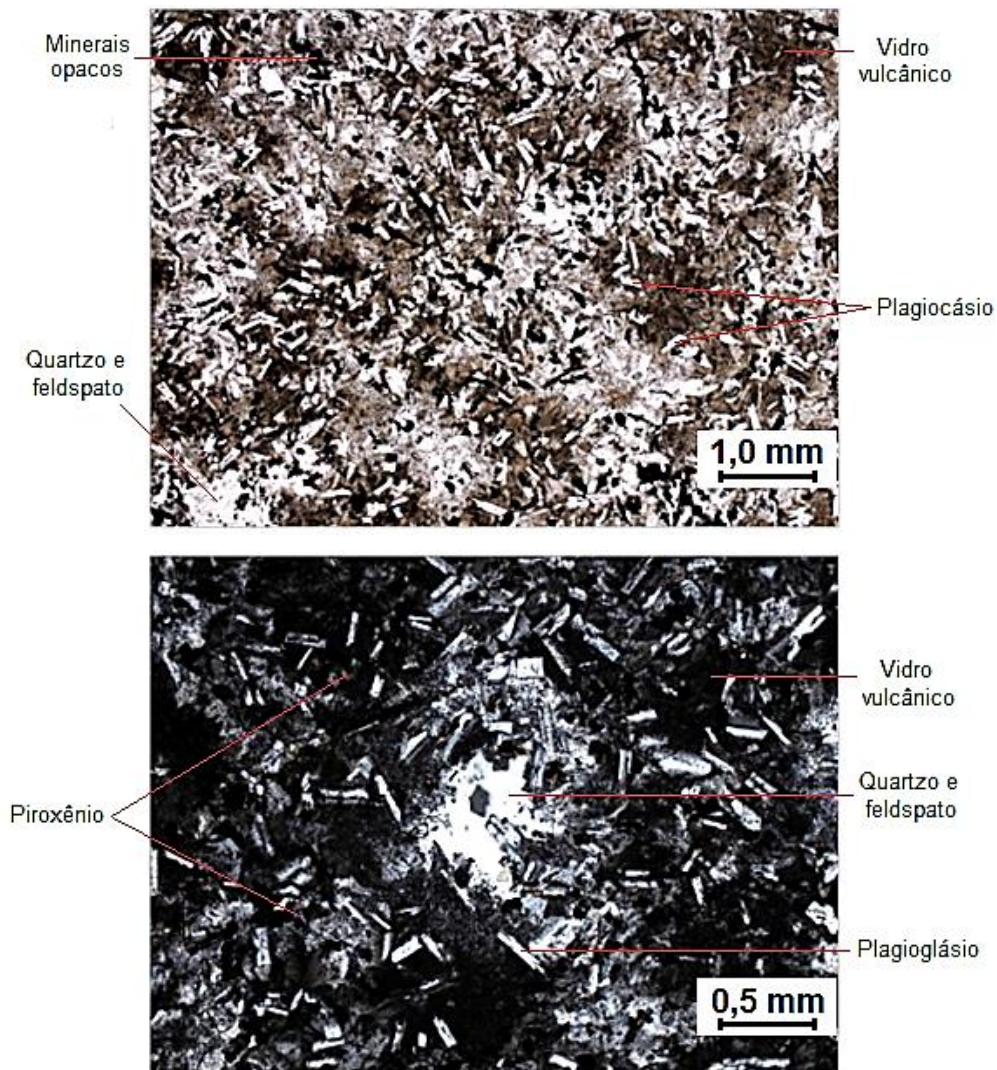


Figura 19. Micrografias ópticas de lâminas obtidas de rachão de rocha ácida: (a) luz natural, vidro vulcânico parcialmente devitrificado; e (b) luz polarizada, cristais de plagioclásio e agregados de quartzo e feldspato alcalino.

Os plagioclásios (feldspatos calco-sódicos) são caracterizados por cristais brancos em forma de tiras ou retângulos, uma indicação de que a cristalização do magma foi realizada por têmpera (resfriamento rápido), onde cristais ocós e terminações em forma de "rabo de andorinha" são comuns. O vidro vulcânico, de cor marrom quando observado por micrografia com luz natural e preta quando observado com luz polarizada, constitui um estado metaestável, o qual por longos períodos de tempo geológico é submetido a

uma lenta cristalização, processo conhecido como devitrificação [116]. Sob inspeção mais próxima, o vidro aparente parece ser composto de várias cruces pretas e marrons dispostas em forma radial, características de esferulitas (não mostrado). Os cristais esferulíticos são muito finos para que se possam determinar diretamente os minerais por microscopia de luz visível.

O quartzo e o feldspato alcalino formam agregados, ou “bolsões”, arredondados de cristais de granulação muito fina, límpidos e anédricos, ou seja, sem faces ou formas definidas, os quais se encontram envolvidos por vidro vulcânico. O piroxênio ocorre em pequena porcentagem na forma de cristais anédricos, de granulação fina a muito fina, dispersos por toda a rocha (cristais com coloração amarelada e azulada com luz polarizada). Os minerais opacos são os grãos negros observados quando utilizada luz natural. Eles se apresentam na forma acicular no vidro vulcânico e anédrica quando dispersos na rocha [125].

Os resultados das análises química, mineralógica e térmica da rocha ácida são apresentados na Tabela 6 e nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente. Através da análise dos difratogramas de raios X da rocha (Figura 20), foi confirmada a presença dos grupos e séries mineralógicas observados na petrografia e foram identificados os seus prováveis minerais constituintes: plagioclásio (feldspatos calco-sódicos: albita/anortita), quartzo, feldspato alcalino (microclínio), argilominerais expansivos (provável esmectita), magnetita e traços de hematita.

Tabela 6. Composição química da rocha ácida expressa em %m. de óxidos.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
66,7	13,3	3,8	2,1	3,5	1,3	3,8	3,0	0,9	0,1	0,3	1,3

P.F.: Perda ao fogo

A Figura 20 evidencia a presença de fases cristalinas atribuídas a argilominerais (e.g. pico a 5,8° 2θ na amostra de pó *in natura*) as quais não são mais detectadas após calcinação.

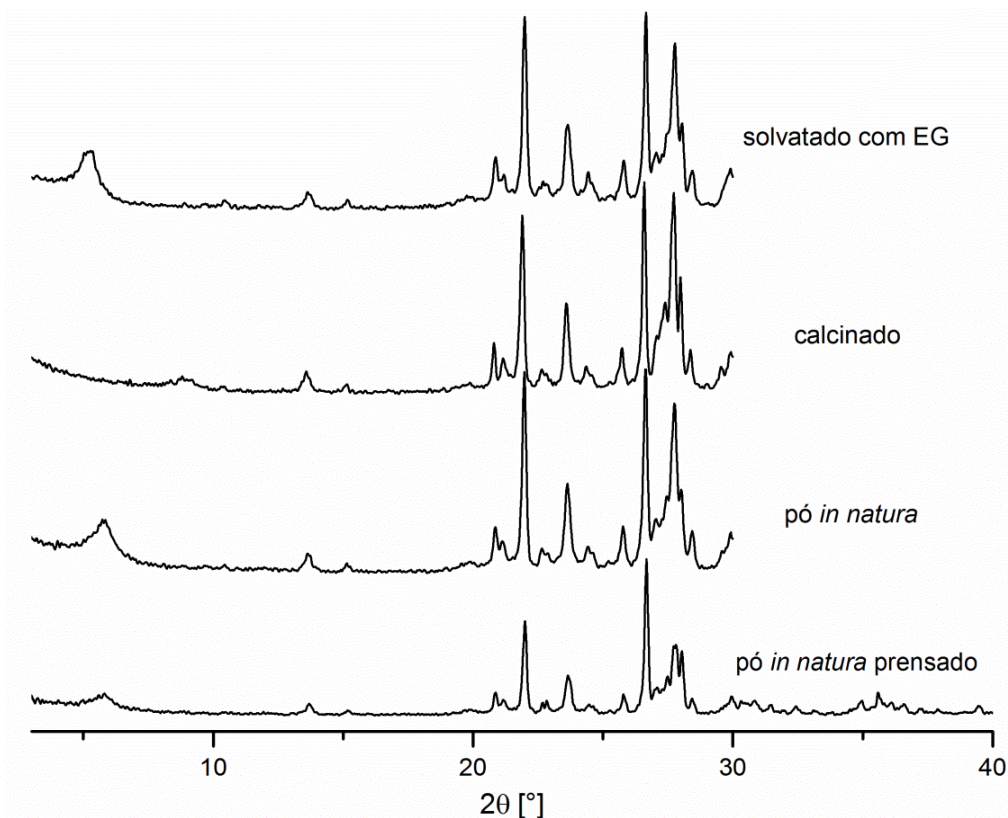


Figura 20. Difratoogramas de raios X da rocha extrusiva ácida: pó *in natura* prensado, pó *in natura*, após calcinação e solvatado com etilenoglicol.

A Figura 21 mostra que, após tratamentos térmicos e resfriamento no forno utilizado, as demais fases cristalinas identificadas *in natura* estão presentes. Acima de 1100 °C, todos os picos são menos intensos e a 1150 °C a presença de um leve halo amorfo em torno de 24° 2θ torna-se mais perceptível.

De acordo com os resultados das análises térmicas (Figura 22), a fusão da rocha ácida começa a 1040 °C pela regra das tangentes (a 952 °C foi detectado o início da inflexão da curva) e tem seu auge a 1195 °C (pico de DSC endotérmico). Outros dois picos de fusão foram detectados a 1295 e 1375 °C. A curva de TGA mostra a perda de massa de 1,9% entre a temperatura ambiente e 900 °C, dos quais 1,2% ocorrem durante o aquecimento até cerca de 200 °C. A perda de massa a baixa temperatura pode ser atribuída à liberação de umidade adsorvida no pó de rocha e a mais alta temperatura à água estrutural da esmectita. Este resultado é semelhante ao encontrado na

perda ao fogo (Tabela 6). A densidade do pó de rocha foi determinada por picnometria gasosa em $2,66 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

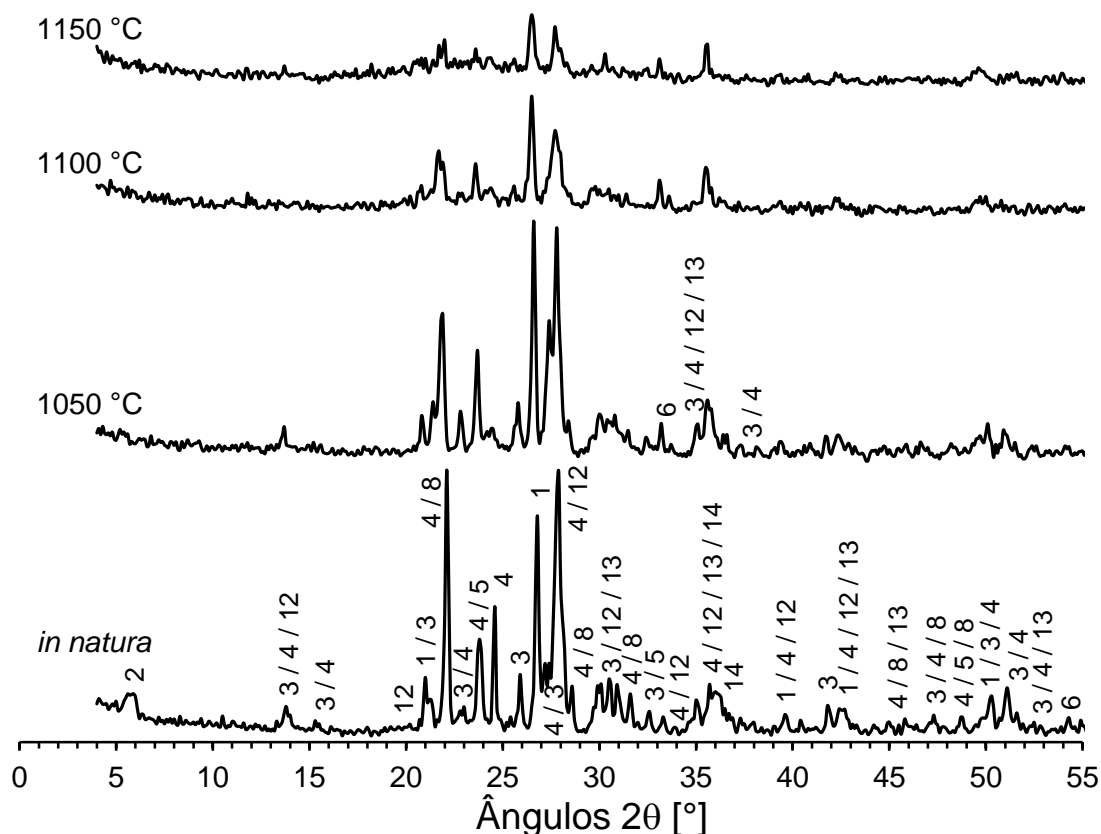


Figura 21. Difratogramas de raios X da rocha ácida *in natura* e após queima nas temperaturas de 1050, 1100 e 1150 °C. Grupos minerais ou fases cristalinas identificadas: (1) quartzo, (2) argilomineral expansivo (esmectita/montmorilonita), (3) feldspato potássico (sanidina/microclínio), (4) feldspato calco-sódico (albita/anortita), (5) ilmenita, (6) hematita, (8) cristobalita, (12) piroxênio pobre em cálcio (enstatita), (13) piroxênio rico em cálcio (diopsídio/augita) e (14) magnetita.

Com base nos resultados apresentados, e conforme o diagrama TAS, a rocha foi classificada como uma rocha ígnea extrusiva ácida da classe dacito, tipo Palmas. Essa classe de rocha pode ser encontrada em vários locais do mundo [117, 126-129].

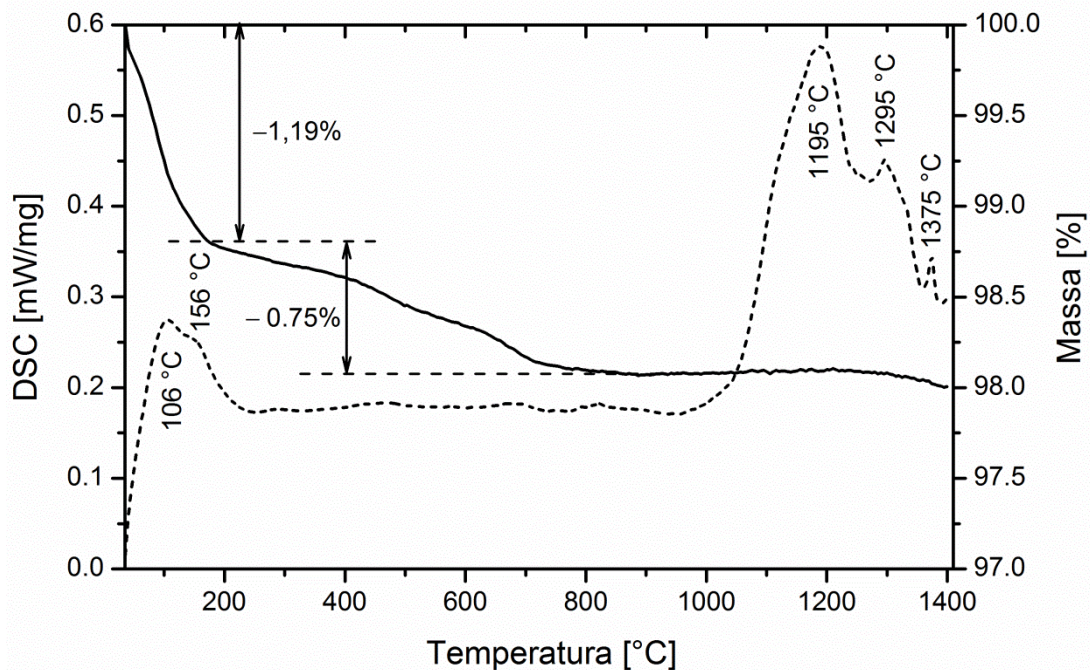


Figura 22. Resultados das análises térmicas (DSC/TGA) da rocha ácida.

5.1.3 Rocha ígnea extrusiva intermediária

Sob observação à vista desarmada (Figura 23), os rachões desta rocha apresentaram cor cinza formada por fenocristais prismáticos possivelmente de plagioclásio cálcico, de granulação média e grossa, envolvidos por uma matriz hipocristalina afanítica acinzentada com porções levemente esverdeadas.

Por petrografia (Figura 24) se observou que esta rocha é formada por feno e microfenocristais prismáticos de plagioclásio, de granulação fina, envolvidos por uma matriz hipocristalina afanítica, rica em vidro vulcânico, de coloração acinzentada com porções esverdeadas. Possui estrutura amigdaloidal com cavidades achatadas e arredondadas, preenchidas principalmente por calcedônia, quartzo e zeólita.

Estima-se que a rocha seja constituída por vidro vulcânico (65%) plagioclásio ($22,5\% \pm 2,5\%$), quartzo e feldspato (10%), clorita ($2,5\% \pm 0,5\%$), e minerais opacos ($<1\%$). Traços de calcedônia, zeólita, anfibólio, piroxênio e argilomineral também foram observados. O vidro vulcânico encontra-se devitrificado com formação de cristais perlíticos, muito finos para que se possam determinar os minerais por microscopia de luz visível, envolvendo os feno/microfenocristais de plagioclásio e pseudomorfos cloritizados. O plagioclásio ocorre em pequenos agregados de feno ou microfenocristais

subédricos a euédricos, prismáticos, tabulares, com feições de engolfamento, e como cristais ripiformes, geralmente ocos, de granulação fina (< 0,5 mm) envolvidos por vidro vulcânico. Pequenos agregados quartzo-feldspáticos ocorrem disseminados na matriz vítrea. A clorita ocorre substituindo totalmente pseudomorfos de microfenocristais prismáticos, de granulação fina. Minerais opacos oxidados se apresentam na forma de finos cristais anédricos disseminados pela matriz e como mineral de preenchimento nas bordas das amígdalas e microfissuras na rocha.

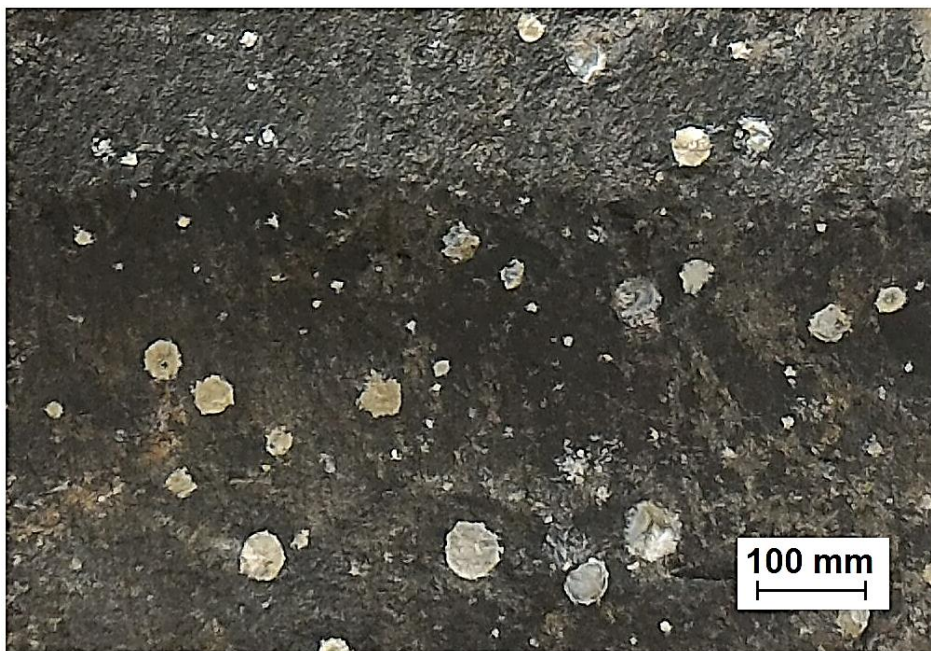


Figura 23. Fotografia de rachão de rocha extrusiva intermediária.

Os resultados das análises química quantitativa, mineralógica e térmicas da rocha são apresentados na Tabela 7 e nas Figuras 25 e 26. Os difratogramas de raios X confirmam a presença de plagioclásio (feldspato calco-sódico: albita/anortita), piroxênios pobres e ricos em cálcio (enstatita/diopsídio/augita), quartzo e argilomineral expansivo (pico em $\sim 5,2^\circ 2\theta$ evidenciado pela amostra solvatada com EG na Figura 25).

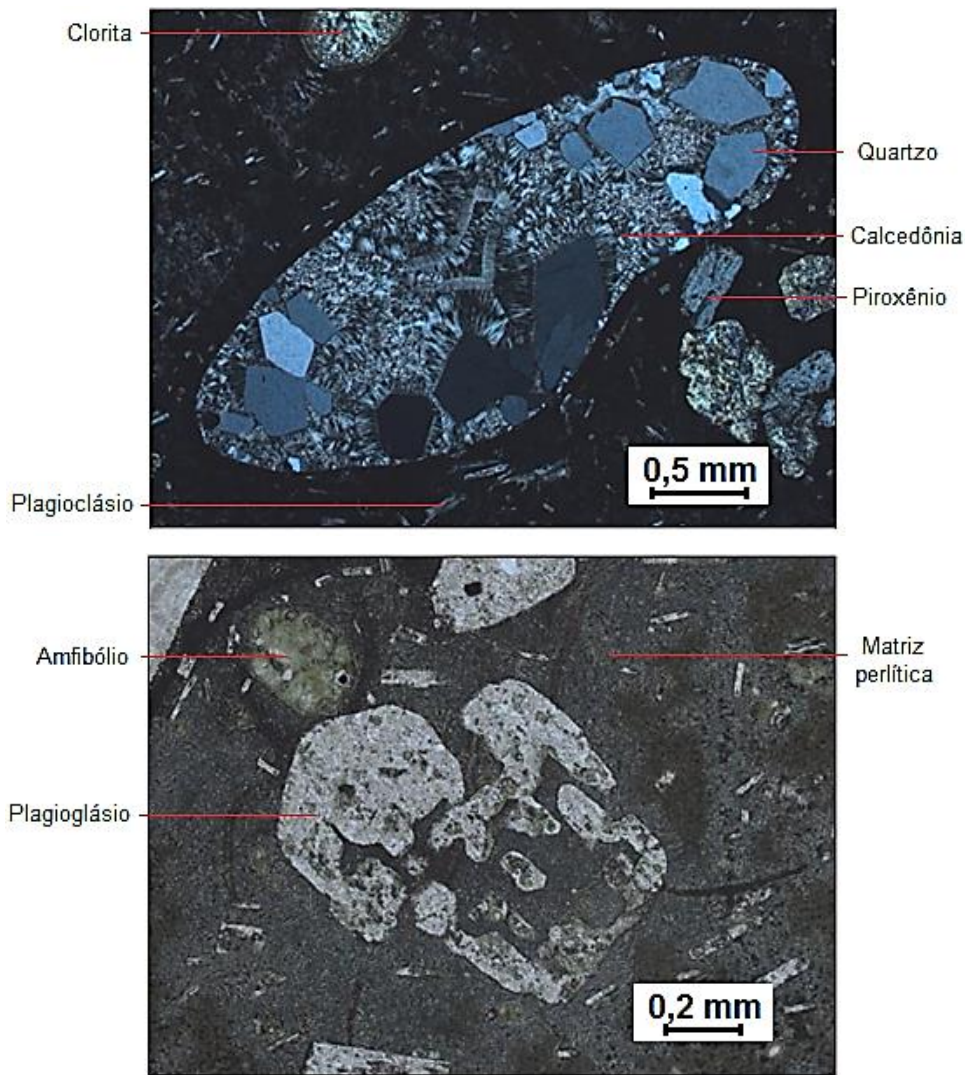


Figura 24. Micrografia óptica de lâminas obtidas de rachão de rocha intermediária: (a) luz polarizada, amígdala preenchida por cristais de quartzo e calcedônia, se observa também a orientação preferencial dos cristais ripiformes de plagioclásio ao fluxo, clorita e piroxênio; e (b) luz natural, fenocristais euédricos de plagioclásio envolvidos pela matriz hipocristalina perlítica.

Tabela 7. Composição química da rocha intermediária expressa em %m. de óxidos.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
59,4	14,3	1,2	7,0	5,5	2,8	2,6	2,4	1,1	0,1	0,2	3,5

P.F.: Perda ao fogo

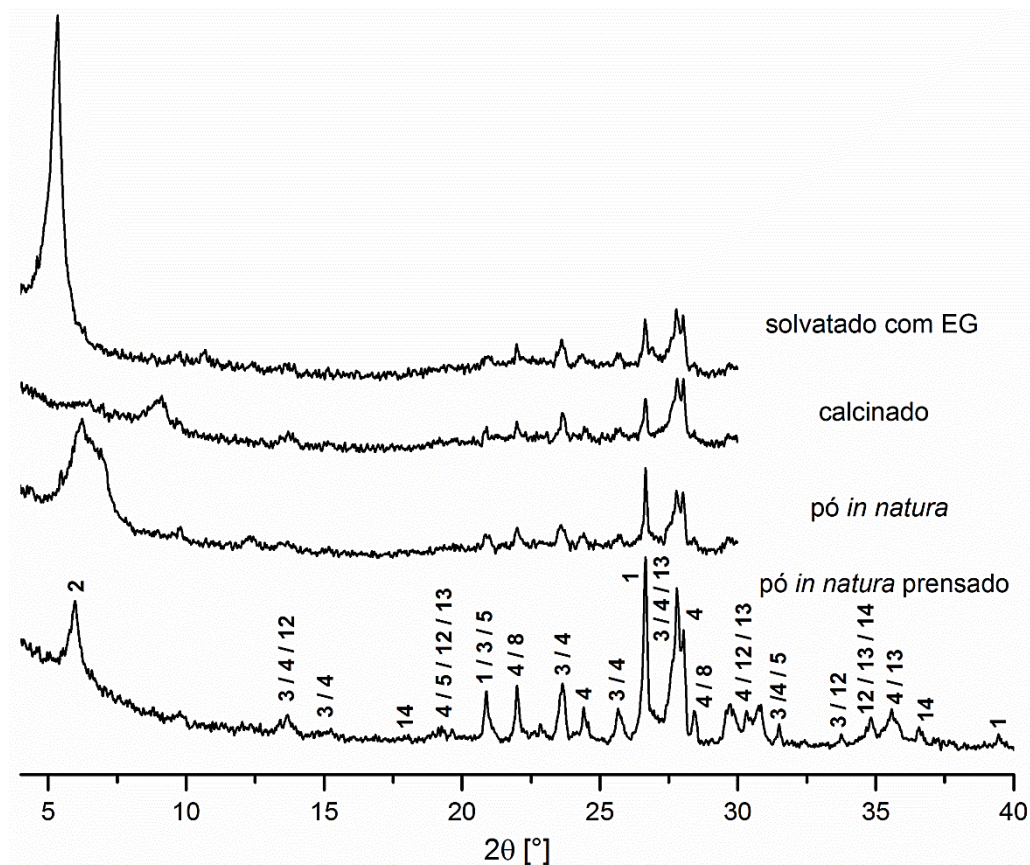


Figura 25. Difratogramas de raios X da rocha extrusiva intermediária: pó *in natura* prensado, pó *in natura*, após calcinação e solvatado com etilenoglicol.

Fases cristalinas identificadas: (1) quartzo, (2) argilomineral expansivo (esmectita/montmorilonita), (3) feldspato potássico (sanidina/microclínio), (4) feldspato calco-sódico (albita/anortita), (5) ilmenita, (8) cristobalita, (12) piroxênio pobre em cálcio (enstatita), (13) piroxênio rico em cálcio (diopsídio/augita) e (14) magnetita.

O resultado da análise de DSC, Figura 26, mostra um pico endotérmico a 1174 °C, o qual pode ser atribuído à fusão parcial da rocha. O início da fusão foi detectado a 1071 °C. A 1287 °C foi encontrado outro pico endotérmico e para temperaturas >1330 °C um ombro endotérmico. Ambos os resultados sugerem a fusão de outras fases da rocha. Os demais picos encontrados em temperaturas mais baixas podem ser atribuídos à perda de água adsorvida (113 °C), água de constituição (entre 360 e 840 °C) e a transformações do quartzo (α para β , a 572 °C). Durante o resfriamento foi captado um pico exotérmico a 896 °C (não mostrado) indicando a recristalização do material nas condições do ensaio. A curva de TGA exhibe a perda de massa de 5,1% entre a

temperatura ambiente e $\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, dos quais 3,8% ocorrem durante o aquecimento até $\sim 318\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa perda de massa a baixa temperatura pode ser atribuída à liberação de umidade adsorvida no pó de rocha e a mais alta temperatura à água estrutural do argilomineral, detectado por DRX. A perda de massa detectada difere daquela encontrada no ensaio de perda ao fogo (Tabela 7), o que é explicado por variações na quantidade de água adsorvida. Como resultado da análise de picnometria gasosa se obteve a densidade do pó de rocha em $2,58 \pm 0,03\text{ g/cm}^3$.

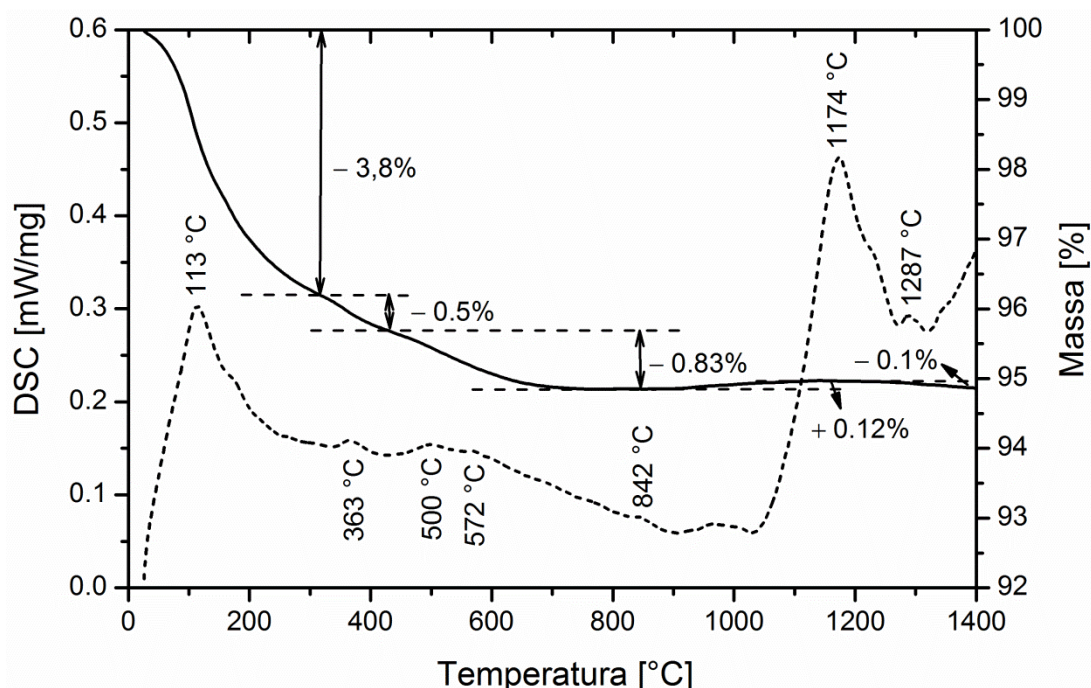


Figura 26. Resultados das análises térmicas (DSC/TGA) da rocha extrusiva intermediária.

Com base nos resultados obtidos, e seguindo o diagrama TAS, a rocha foi classificada como uma rocha ígnea extrusiva intermediária da classe andesito, tipo amigdaloidal. Os andesitos são um produto comum de vulcanismo em zonas de subducção [130].

5.1.4 Rocha ígnea extrusiva básica

Rocha de estrutura maciça e coloração cinza escuro. Parece ser macroscopicamente (Figura 27) formada por fenocristais de plagioclásio com granulação média, os quais se encontram envolvidos por uma matriz de

granulação fina, constituída possivelmente por cristais de plagioclásio, piroxênio e minerais metálicos.

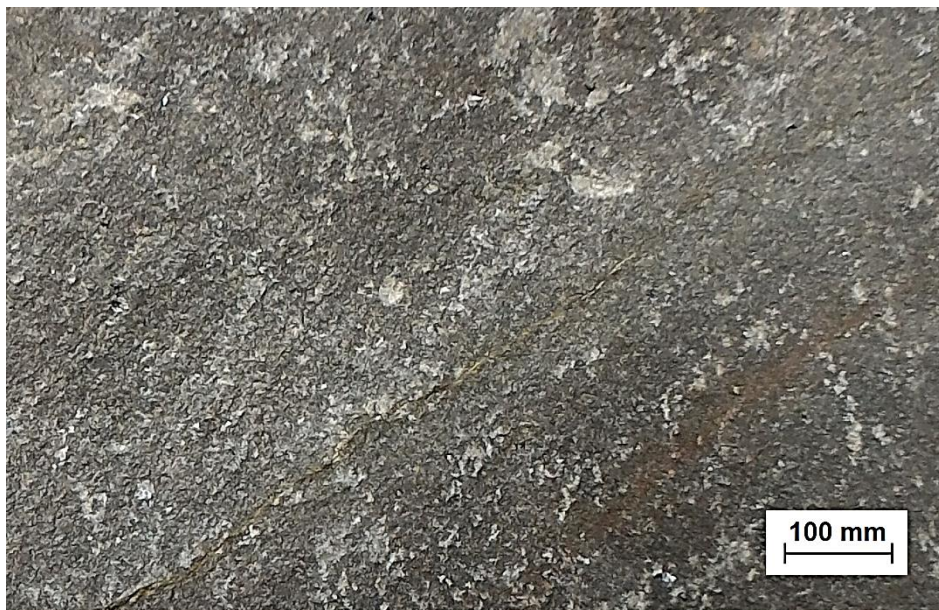


Figura 27. Fotografia de rachão de rocha extrusiva básica.

Por análise petrográfica (Figura 28) estimou-se que a rocha é constituída por plagioclásio (~50%), piroxênio (possivelmente augita, ~40%), minerais opacos (~10%), com traços (<1%) de mica (sericita) e argilominerais (preenchendo cavidades).

Os fenocristais prismáticos de plagioclásio, de granulação média, estão envolvidos por uma matriz de granulação fina (< 0,5 mm), que perfaz até 90% da rocha, constituída por cristais ripiformes de plagioclásio, piroxênio e minerais opacos granulares. Possui textura subafírica em matriz equigranular fina com raras cavidades preenchidas por argilomineral de coloração esverdeada. A alteração superficial é incipiente e caracterizada pela oxidação de minerais metálicos.

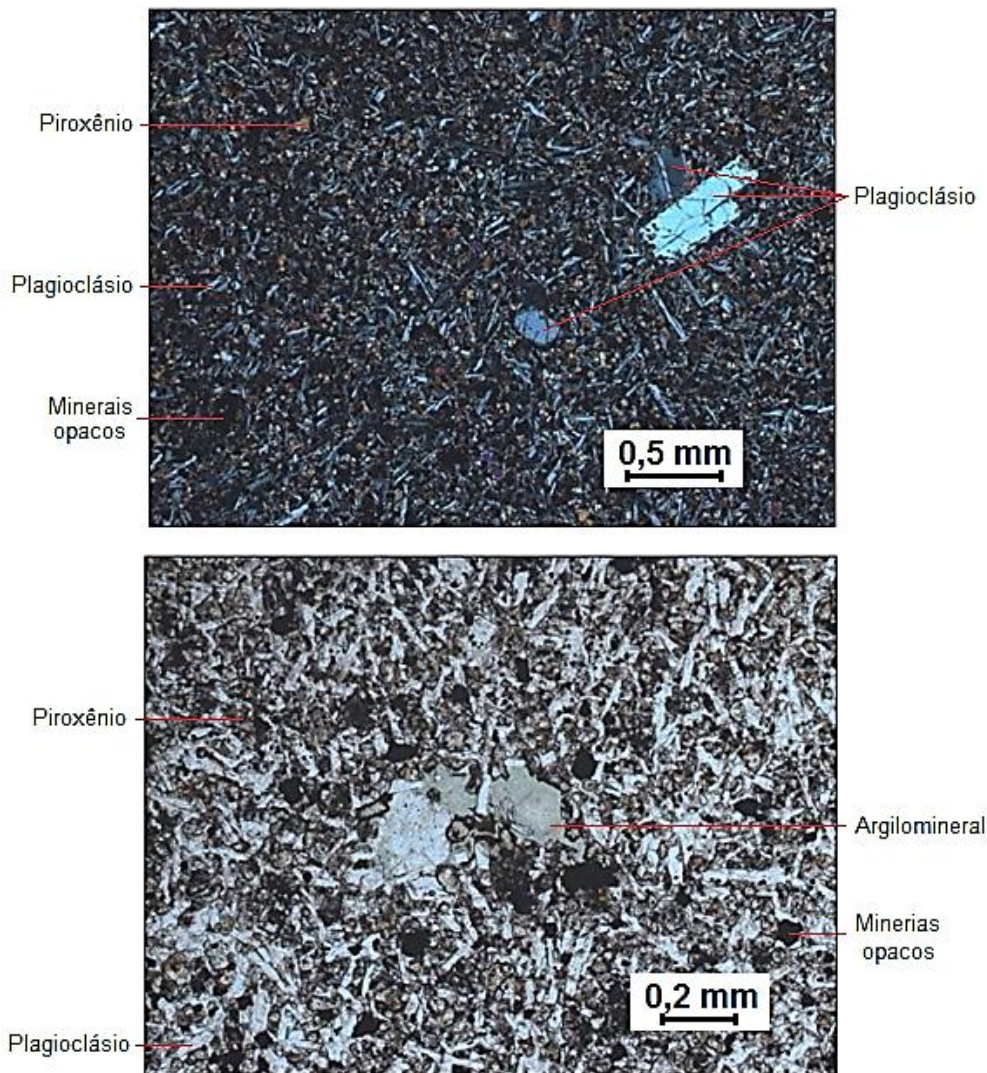


Figura 28. Fotomicrografia óptica de lâminas obtidas de rachão de rocha intermediária: (a) luz natural, fenocristal euédrico de plagioclásio envolvido pela matriz de granulação fina com textura intergranular; e (b) luz polarizada, pequena cavidade preenchida por argilomineral de coloração esverdeada envolta por matriz fina com plagioclásios, piroxênios e minerais opacos.

Os plagioclásios (feldspatos calco-sódico) predominam na matriz como cristais euédricos prismáticos, ripiformes, de granulação fina; e na forma de fenocristais euédricos, tabulares, lípidos, de granulação média, os quais estão envolvidos pela matriz. O piroxênio ocorre na matriz em agregados de cristais anédricos, fracamente oxidados, de granulação fina, intersticiais ao plagioclásio. Inclusões de piroxênio granular fino aparecem frequentemente nos fenocristais de plagioclásio.

Os minerais opacos estão na forma de cristais anédricos a subédricos em seções quadradas e losangulares, de granulação fina, com bordas fracamente oxidadas, intersticiais ao plagioclásio. O argilomineral de cor verde (luz natural) ocorre em quantidade subordinada preenchendo cavidades irregulares intersticiais aos cristais de plagioclásio. A oxidação é incipiente a moderada, ocorrendo cristais com bordas avermelhadas.

Os resultados das análises química quantitativa, mineralógica e térmicas da rocha, são apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Os difratogramas de raios X confirmam a presença de plagioclásio (albita/labradorita/anortita), piroxênios pobres e ricos em cálcio (enstatita e diopsídio/augita) e argilomineral expansivo (provavelmente esmectita).

Tabela 8. Composição química da rocha básica expressa em %m. de óxidos.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.
50,6	13,8	7,6	5,8	10,1	6,1	0,7	2,4	1,3	0,2	0,1	1,1

P.F.: Perda ao fogo

A Figura 30 apresenta os resultados das análises térmicas de DSC e TGA. Observa-se um pico de DSC endotérmico fino e intenso a 1194 °C, com início em 1149 °C, o qual pode ser atribuído a fusão da rocha extrusiva básica. Conforme esperado, durante o resfriamento foi captado um pico exotérmico a 1048 °C (não mostrado) indicando a recristalização do material nas condições do ensaio [74]. A curva de TGA mostra a perda de massa de 2,26% entre a temperatura ambiente e 825 °C, da qual (1,63%) ocorre durante o aquecimento até 230 °C. A perda de massa a baixa temperatura pode ser atribuída à liberação de umidade adsorvida no pó de rocha e a mais alta temperatura à água estrutural dos argilominerais e a degradação de material orgânico. Este resultado difere do encontrado na perda ao fogo (Tabela 8), o que é explicado por variações na quantidade de água adsorvida. A densidade do pó, determinada por picnometria, é de 2,89 ± 0,03 g/cm³.

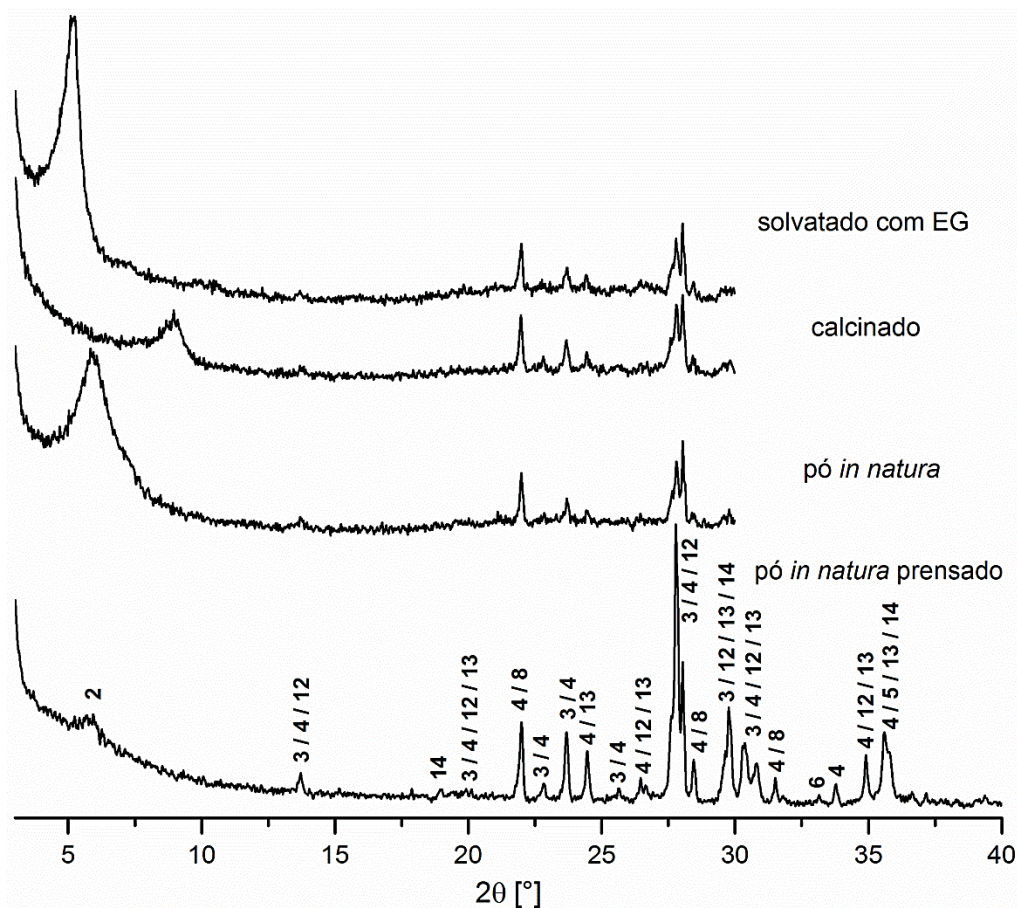


Figura 29. Difratoogramas de raios X da rocha extrusiva básica: pó *in natura* prensado, pó *in natura*, após calcinação, e solvatado com etilenoglicol. Fases cristalinas identificadas: (2) argilomineral expansivo (esmectita/montmorilonita), (3) feldspato potássico (sanidina/microclínio), (4) feldspato calco-sódico (albita/labradorita/anortita), (5) ilmenita, (6) hematita, (8) cristobalita, (12) piroxênio pobre em cálcio (enstatita), (13) piroxênio rico em cálcio (diopsídio/augita) e (14) magnetita.

Com base nos resultados obtidos, e seguindo o diagrama TAS, a rocha foi classificada como uma rocha ígnea extrusiva básica da classe basalto. O basalto é a rocha extrusiva mais comum da crosta terrestre [131, 132].

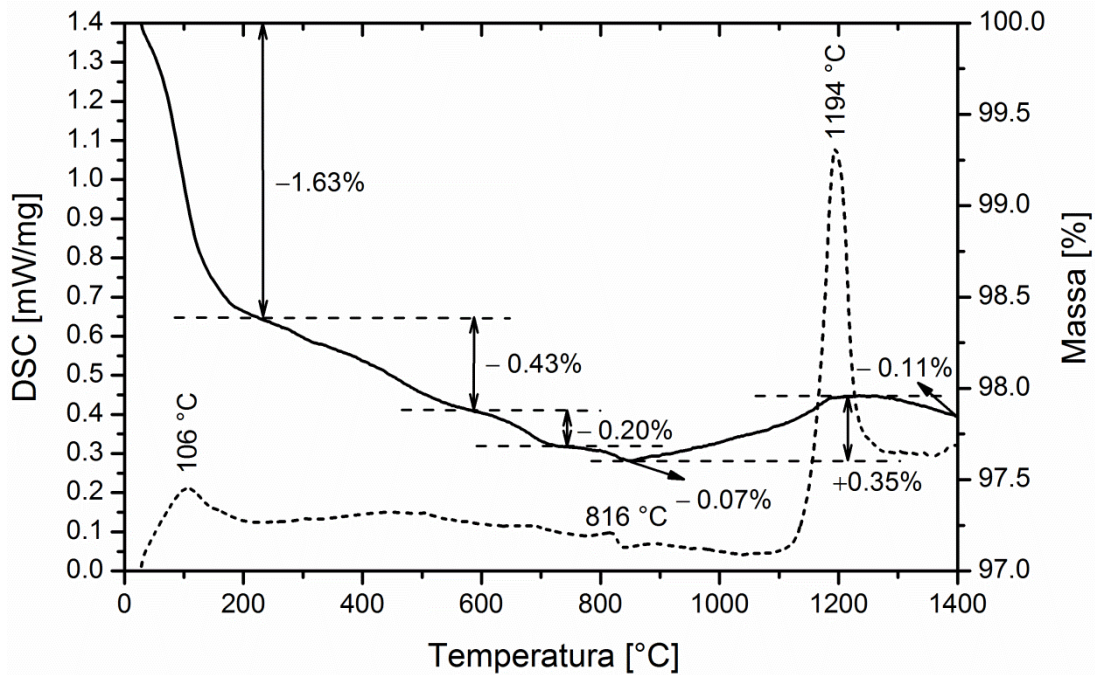


Figura 30. Resultados das análises térmicas (DSC/TGA) da rocha extrusiva básica.

5.2 EFEITO DA INCLUSÃO DE DACITO NO DESENVOLVIMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE COMPONENTES CERÂMICOS ARGILOSOS MOLDADOS POR EXTRUSÃO

De modo a estudar um processo de adaptação das matérias-primas para a indústria cerâmica, que não acarrete em alterações nas plantas fabris hoje instaladas no país e simultaneamente empregar uma matéria-prima tida como resíduo, foi avaliado o efeito da inclusão da rocha dacito em pó (R_D) – separado por filtros-manga ou peneiramento no último estágio da britagem industrial – no desenvolvimento das propriedades de componentes cerâmicos à base de argila (A). Não foram encontrados trabalhos científicos na área de materiais relacionados com esta rocha apesar de seu potencial, conforme será apresentado. Este capítulo mantém, portanto, seu foco na avaliação da rocha dacito como matéria-prima para indústria cerâmica.

A partir das composições químicas das matérias-primas (Tabelas 5 e 6) se conclui que a argila tem menor razão de sílica/alumina em relação ao dacito (2,14 contra 5,01) e o dobro em conteúdo de óxido de ferro. O dacito possui um teor significativamente superior em óxidos fundentes com baixo ponto de fusão comparativamente com a argila (alcalinos e alcalino-terrosos, 11,6% e 3,5%,

respectivamente), além de perda ao fogo muito inferior (10,5 contra 1,3%). Tais observações, aliadas aos resultados obtidos por DSC (Figura 22), sugerem que o dacito pode ser usado como aditivo fundente para a argila e aumentar o conteúdo da fase líquida que se forma durante a queima.

Foram preparadas composições de argila com 0, 10, 20, 40, 60 e 75 %m. de dacito (R_{D10} , R_{D20} , R_{D40} , R_{D60} e R_{D75}) por via semiúmida, as quais foram moldadas por extrusão com vácuo. O dacito foi peneirado e utilizado o passante em 0,3 mm (~99,8 %m.). As composições químicas da argila e das composições de argila com dacito são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Composição química da argila e das composições de argila com dacito, expressas em %m. de óxidos.

%m. R_D	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	P.F.
0	47,0	22,0	6,5	7,9	0,2	1,1	1,5	0,7	1,8	0,3	0,1	10,5
10	49,0	21,1	6,2	7,3	0,5	1,1	1,7	0,9	1,7	0,3	0,1	9,6
20	50,9	20,3	6,0	6,7	0,9	1,1	2,0	1,2	1,6	0,3	0,1	8,7
40	54,9	18,5	5,4	5,6	1,5	1,2	2,4	1,6	1,4	0,2	0,2	6,8
60	58,8	16,8	4,9	4,4	2,2	1,2	2,9	2,1	1,3	0,2	0,2	5,0
75	61,8	15,5	4,5	3,6	2,7	1,3	3,2	2,4	1,1	0,2	0,3	3,6

%m. R_D : Teor em dacito expresso em percentual mássico.

A micrografia apresentada na Figura 31a ilustra a morfologia da argila, com destaque para os aglomerados de partículas finas. A micrografia apresentada na Figura 31b, por sua vez, mostra a morfologia do pó de dacito. Foram identificadas partículas com diversos tamanhos e formas geométricas indefinidas. Conforme esperado, devido à classificação por peneiramento, nas análises de distribuição de tamanho de partículas em meio aquoso (Figura 32), se observa que as partículas da “fração argilosa” da argila são menores do que 45 μm e que todas as partículas do dacito são inferiores a ~350 μm .

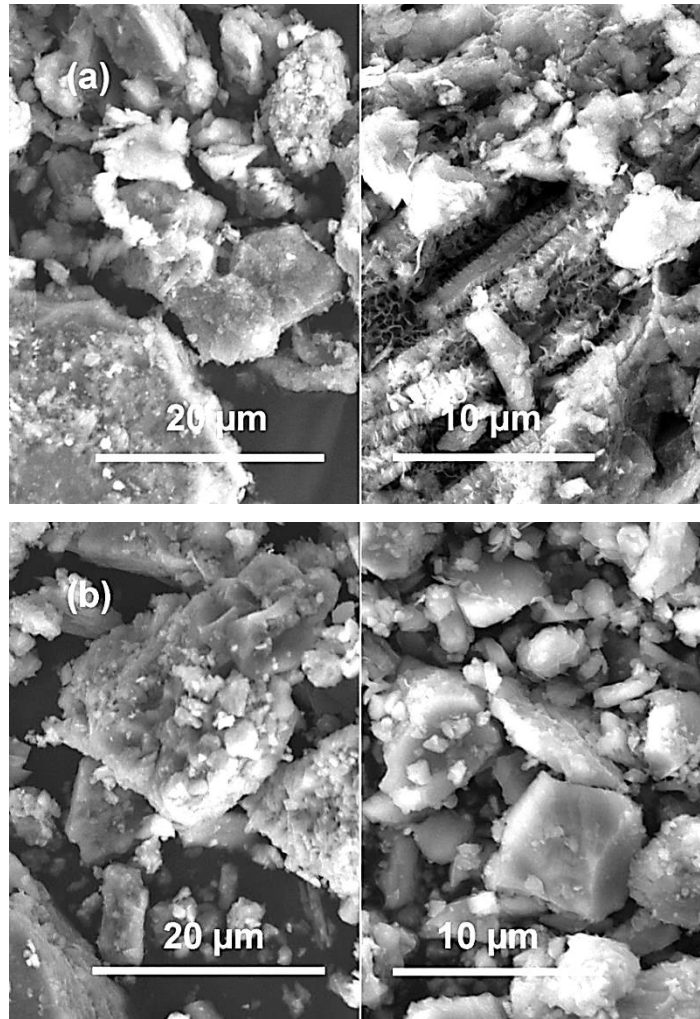


Figura 31. Morfologia das partículas por MEV: (a) argila e, (b) pó de dacito.

Embora ambos os materiais sejam de granulação fina, por conseguinte adequados para a conformação por extrusão, a fração mais grossa da rocha reforça seu potencial como agente inerte esperado durante o processamento a verde (redução na umidade de extrusão e facilitador de secagem). As curvas de distribuição de tamanho de partículas (DTP), Figura 32, mostram que os intervalos de tamanhos mais frequentes na fração argilosa da argila coincidem com o menos frequente do dacito. Este, geralmente, seria motivo suficiente para presumir um empacotamento de partículas eficaz em composições com os dois materiais enquanto o método de processamento for mantido constante e o conteúdo de inerte for relativamente baixo.

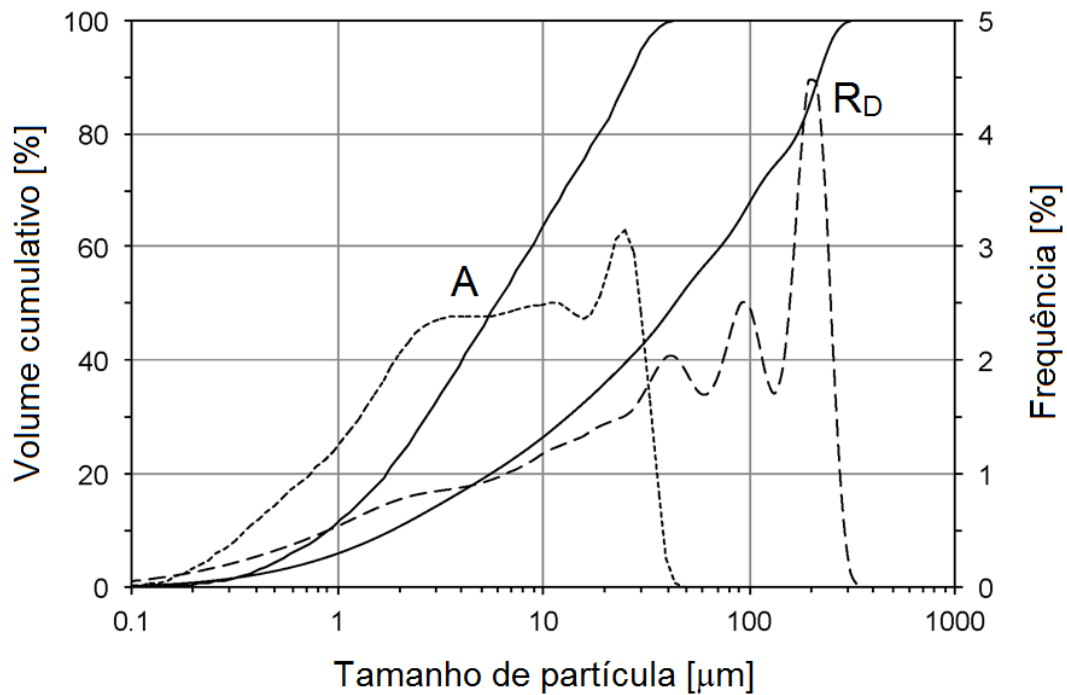
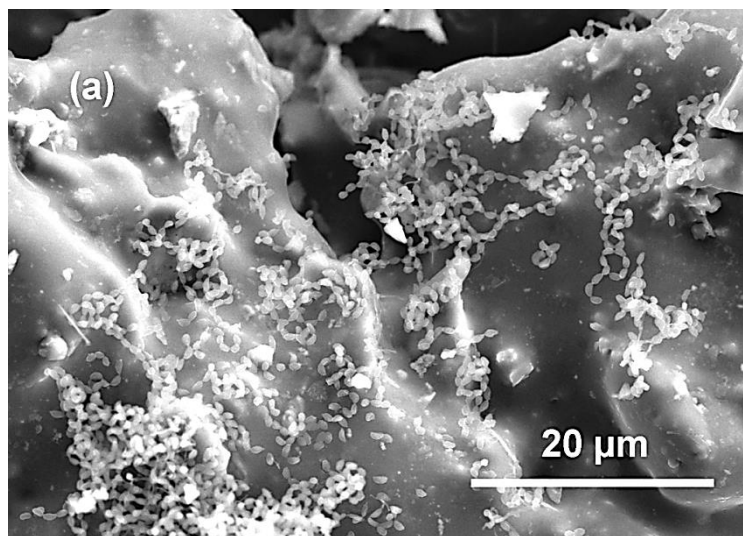


Figura 32. Curvas de distribuição de tamanho de partículas da “fração argilosa” da argila (A) e do dacito em pó (R_D).

A Figura 33 ilustra a morfologia de superfície de fratura de corpos-de-prova prensados de argila e dacito queimados a 1100 °C visto por MEV. Em ambas as amostras são claramente visíveis matrizes contínuas, o que sugere sinterização com a presença de fase líquida, e pequenos cristais brancos ricos em sílica e alumina (identificados por EDS).



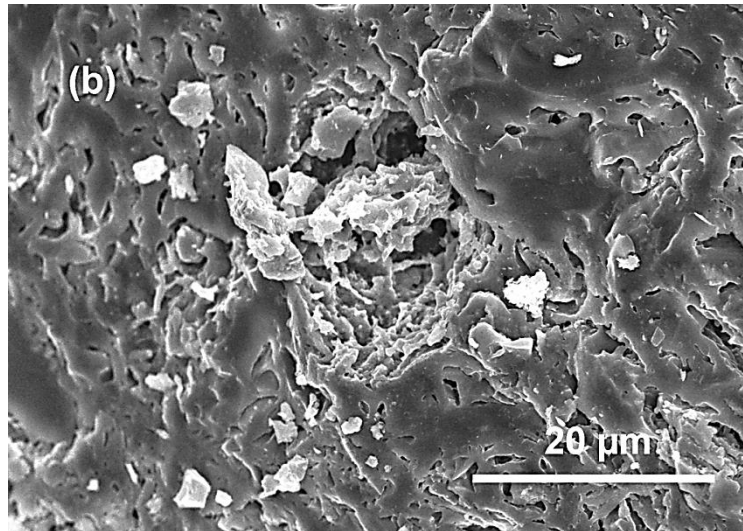


Figura 33. Micrografia da superfície de fratura após queima a 1100 °C: (a) argila e (b) dacito.

5.2.1 Comportamento a verde das composições de argila e dacito

A Tabela 10 e a Figura 34 apresentam as propriedades físico-mecânicas das composições de argila e dacito em estudo após extrusão e secagem: umidade de extrusão, retração linear, módulo de resistência à flexão e, densidade aparente, respectivamente. A comparação das propriedades da argila em estudo com argilas da mesma classe, com base na literatura disponível, não é trivial devido ao emprego de diferentes técnicas de conformação que, conseqüentemente, geram diferenças na densidade a verde dos corpos conformados [115-127]. O módulo de resistência à flexão (MRF) dos corpos-de-prova de argila secos é surpreendentemente elevado (8,0 MPa) quando comparado com os valores relatados na literatura [116, 117, 133], o que pode ser consequência da conformação por extrusão em contraste com a conformação por prensagem.

Como esperado, o dacito agiu como material inerte durante a moldagem e a secagem, como evidenciam os valores decrescentes da umidade de extrusão e retração linear de secagem à medida que aumenta o conteúdo em dacito nas composições (Tabela 10). Durante a extrusão se observou um aumento significativo da temperatura dos corpos extrudados com o aumento do teor em rocha, devido ao aumento do atrito entre partículas. O aumento da temperatura acelera a evaporação da água livre (removida pela bomba de vácuo durante o processamento). O aumento do teor em dacito nas

composições aumenta também o teor em água livre e, por conseguinte, a umidade de extrusão diminui. Durante a secagem, as partículas de rocha podem formar um esqueleto rígido insensível ao encolhimento. O aumento do teor em dacito reduz, portanto, a retração de secagem quase que linearmente (Tabela 10 e Figura 35).

Tabela 10. Propriedades físico-mecânicas da argila e composições com dacito após extrusão e secagem.

Código da composição	Teor em dacito [%m.]	Umidade de extrusão [%]	Retração linear de secagem [%]	MRF após secagem [MPa]
A	0	24,5 ± 0,4	8,0 ± 0,4	8,0 ± 0,7
R _{D10}	10	23,3 ± 0,3	7,9 ± 0,2	6,7 ± 0,3
R _{D20}	20	21,5 ± 0,3	7,6 ± 0,1	5,6 ± 0,4
R _{D40}	40	21,9 ± 0,2	7,8 ± 0,2	5,9 ± 0,2
R _{D60}	60	18,4 ± 0,2	6,2 ± 0,2	4,4 ± 0,2
R _{D75}	75	18,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	3,8 ± 0,1

Como mostra a Figura 35, o MRF dos corpos-de-prova secos diminui com o aumento do teor em dacito, efeito típico de materiais inertes [75]. Em termos da densidade aparente (Tabela 10), as diferenças na distribuição de tamanho das partículas aparentemente melhorou o empacotamento, o que resulta em densidades mais elevadas para as composições com até 40 %m. em dacito (com máximo em 20 %m.) em relação à argila (Figura 34). Para teores em dacito >40 %m. foi observada redução na densidade aparente após secagem. Estas tendências devem se manter praticamente inalteradas para queimas em baixas temperaturas, onde os efeitos de sinterização no estado sólido (difusão) prevalecem, ou seja, antes da temperatura alterar o efeito da rocha dacito de inerte para fundente em quantidade suficiente para que os efeitos da sinterização com a presença de líquido predominem.

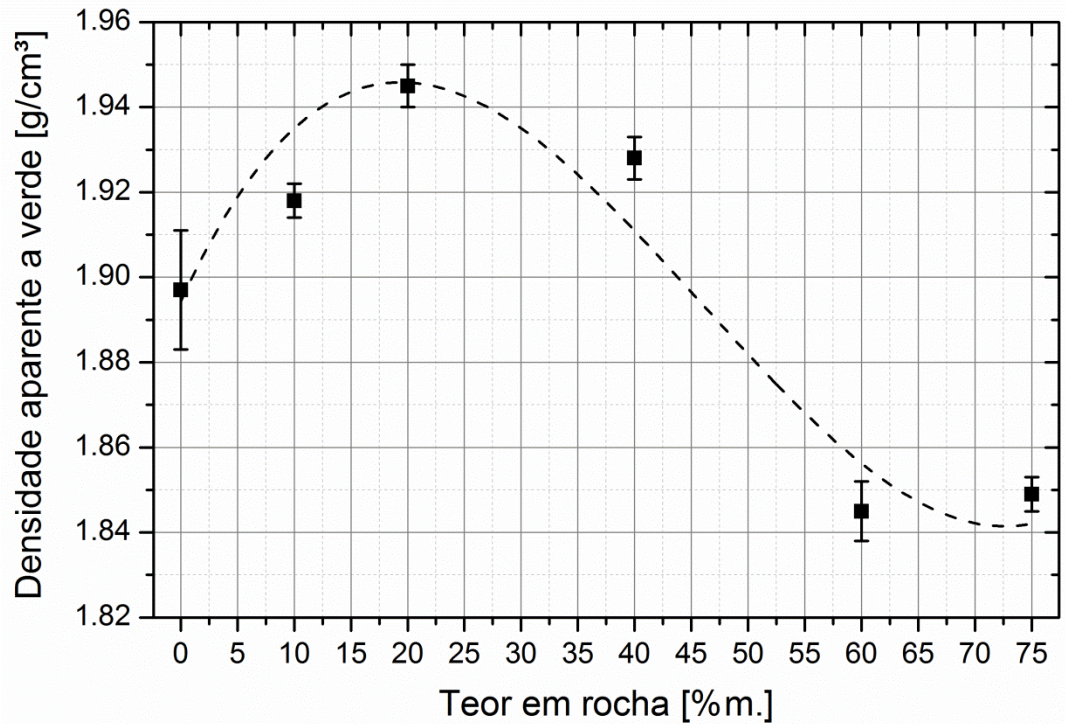


Figura 34. Densidade aparente a verde das composições em função do teor em dacito.

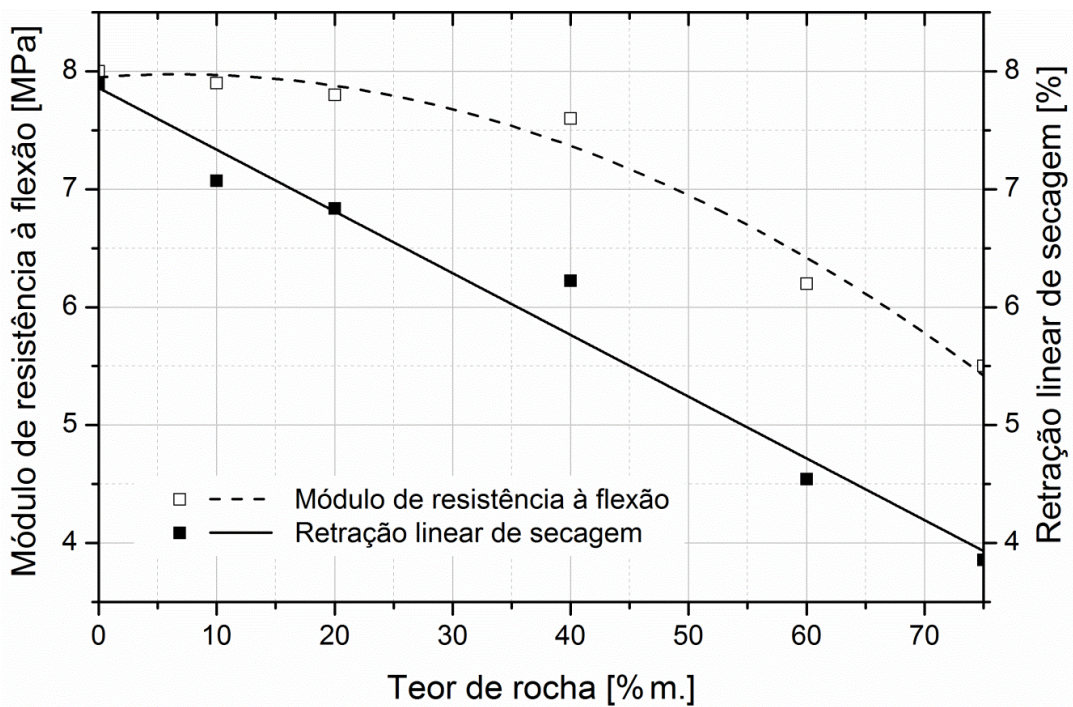


Figura 35. Módulo de resistência à flexão (MRF) e retração linear após secagem em função do teor em dacito.

5.2.2 Comportamento após queima das composições de argila e dacito

Durante a queima de matérias-primas naturais como as utilizadas neste trabalho, diversos processos físico-químicos, reversíveis ou não, podem ocorrer e acarretar alterações dimensionais. A Figura 36a mostra as curvas que demonstram as alterações dimensionais lineares sofridas em função da temperatura. As derivadas das curvas, apresentadas na Figura 36b, evidenciam as faixas de temperatura nas quais essas alterações dimensionais ocorreram.

Com o início do aquecimento se observa uma pequena retração entre 100 e 110 °C relativa à secagem da água readsorvida pelos argilominerais. A retração associada ao colapso da estrutura dos minerais argilosos a 560 °C (formação de metacaulinita) pode ser claramente observada na curva dilatométrica da argila. Com a adição de dacito esse colapso foi captado para temperaturas cada vez menores, até ~520 °C. A 890 °C foi detectada retração associada com a formação de novas fases (transformação observada por DSC para a argila, Figura 16, evento exotérmico com máximo a 935 °C e com início a 874 °C). Com o aumento do teor em dacito essas alterações dimensionais se tornam cada vez menos perceptíveis, pois se tratam de eventos relativos à argila.

Com início a 1031 °C e máximo a 1128 °C é claramente observada a maior taxa de retração para a argila (Figura 36b) relacionada com a formação de novas fases (transformação observada por DSC para a argila, Figura 16, evento exotérmico com máximo a 1175 °C e início a 1135 °C). Com a adição de dacito o início desse evento é detectado para temperaturas cada vez menores (até 991 °C para R_{D75}). Como pode ser observado pela Figura 36b, o ponto de maior taxa de variação dimensional ocorre para temperaturas cada vez mais baixas com a adição de até 40 %m. em dacito e mais elevadas para as amostras com ≥ 60 %m. em dacito. Foi, contudo, detectada uma variação na inclinação da curva da amostra R_{D75} a 1087 °C (imperceptível para R_{D60}), o que indica que mais de uma transformação com efeito de retração ocorre dentro da faixa de temperatura compreendida entre cerca de 1000 e 1200 °C, o que é comprovado pelas análises de DSC da argila e da rocha dacito (Figuras 16 e 22) onde foram detectadas a formação de mulita e cristobalita, bem como a fusão do dacito, respectivamente.

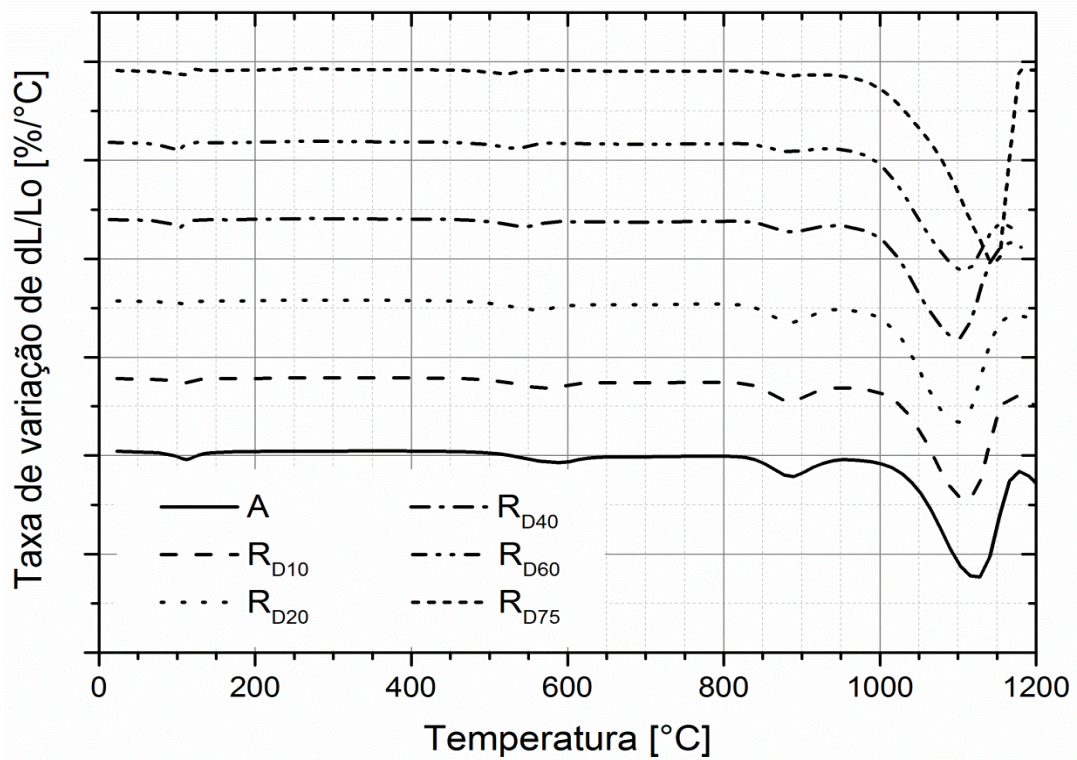
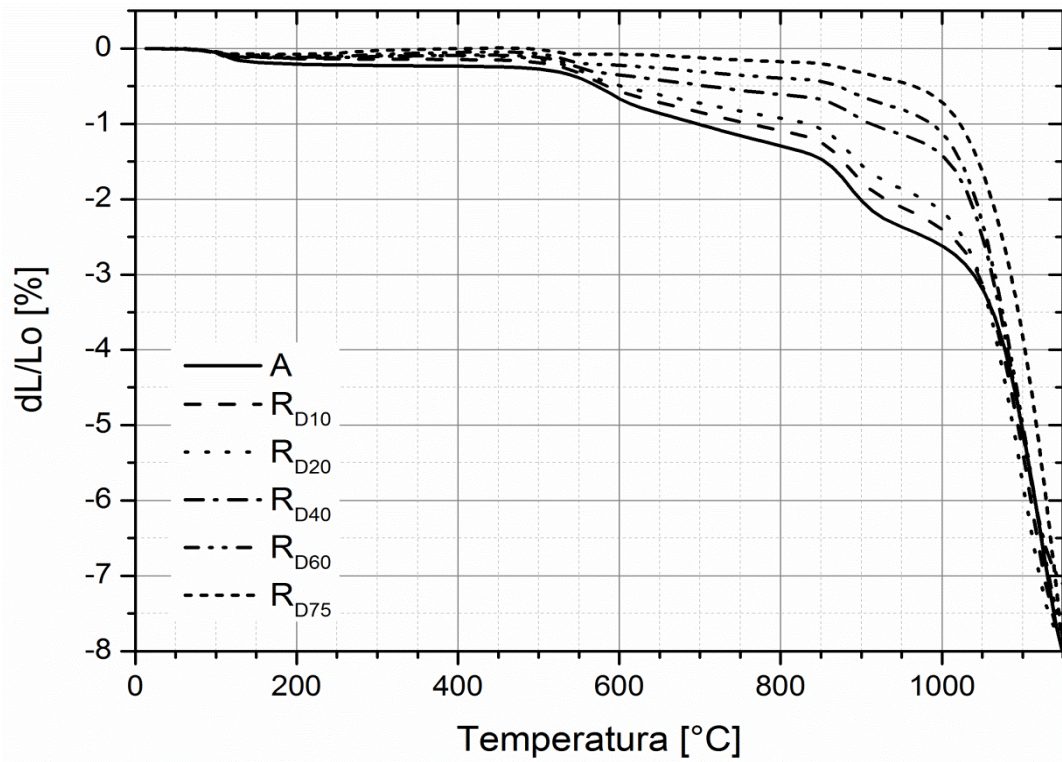


Figura 36. Curvas dilatométricas: (a) retração linear em função da temperatura e (b) derivadas das curvas dilatométricas para a argila (A) e composições com dacito (R_{D10} a R_{D75}).

Em comparação com a curva dilatométrica da argila, a presença sucessiva de uma fase líquida cada vez mais abundante com a adição de dacito não foi claramente detectada por esta técnica, uma vez que a faixa de temperatura onde ocorrem os fenômenos que acarretam em alterações dimensionais, e.g. sinterização e formação abundante de líquido, é a mesma ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

De acordo com a Figura 37 e, como esperado, a perda de massa ao fogo durante a queima é inversamente proporcional ao volume de dacito adicionado, isto é, a perda de massa ao fogo diminui com o aumento do conteúdo de dacito. Praticamente toda a perda de massa ao fogo ocorre a temperaturas inferiores a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figuras 16 e 22). Entre 900 e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda ao fogo varia apenas marginalmente e pode ser considerada estável.

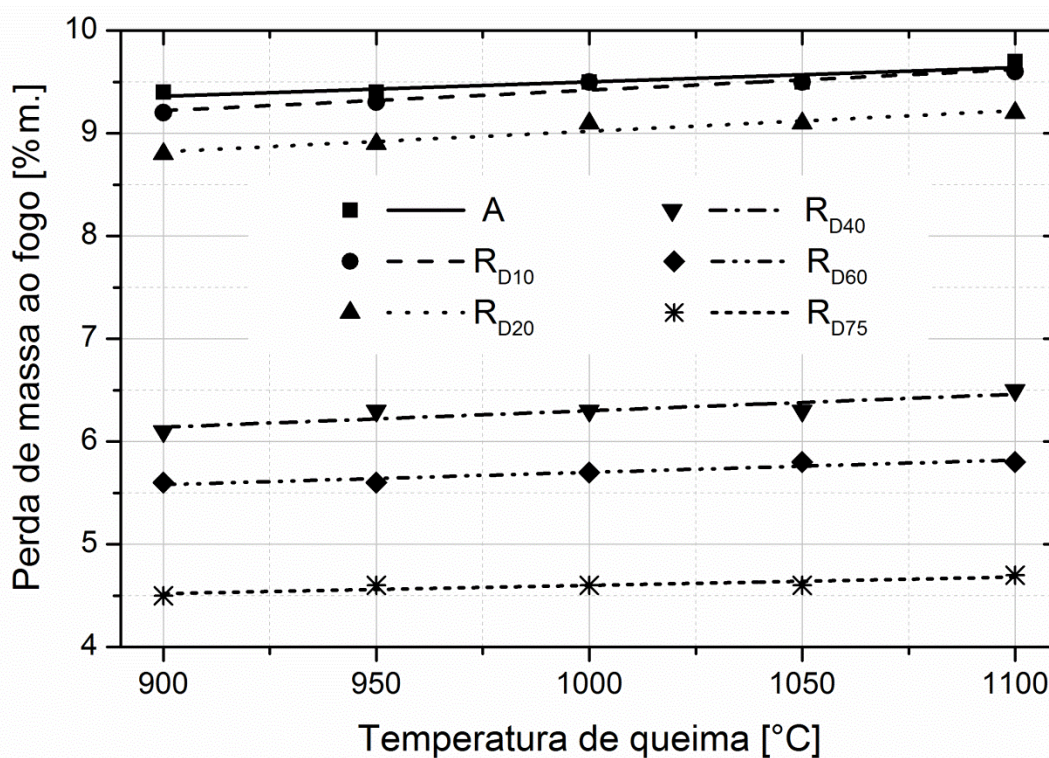


Figura 37. Perda de massa ao fogo em função da temperatura de queima para a argila (A) e composições com dacito (R_{D10} a R_{D75}).

A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios X das composições após queima a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h.

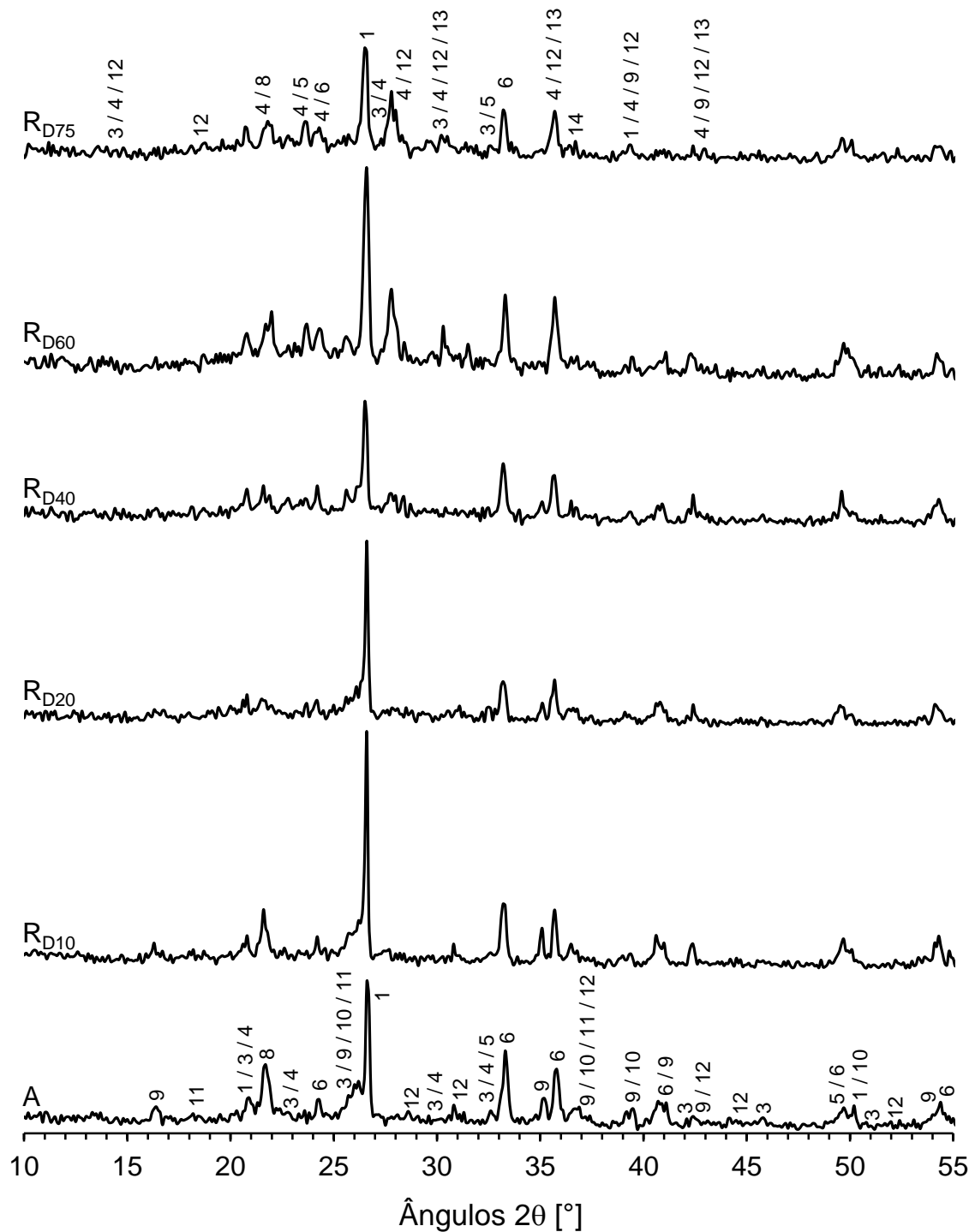


Figura 38. Difratomogramas de raios X da argila (A) e composições com dacito (R_{D10} a R_{D75}) após queima a 1100 °C. Grupos minerais ou fases cristalinas identificadas: (1) quartzo, (3) feldspato potássico (sanidina/microclínio), (4) feldspato calco-sódico (albita/anortita), (5) ilmenita, (6) hematita, (8) cristobalita, (9) mulita, (10) anatásio, (11) pseudobrookita (Fe_2TiO_5), (12) piroxênio pobre em cálcio (enstatita) e (14) magnetita.

Os grupos minerais e fases cristalinas identificados por DRX nas composições são os mesmos previamente identificados na argila e dacito após queima (Figuras 15 e 21): quartzo, feldspatos potássicos (sanidina/microclínio), plagioclásios (albita/anortita), ilmenita, hematita, cristobalita, mulita, anatásio, pseudobrookita, piroxênio pobre em cálcio (enstatita) e magnetita. Nas composições com teor em dacito >60 %m. pode ser distinguido um leve halo (entre 15 e 40° 2 θ) característico da presença de fase amorfa.

A Figura 39 mostra as alterações na densidade aparente em função do teor em dacito após queima. Para as temperaturas de queima mais baixas, ≤ 950 °C, as densidades aparentes (Figura 39) encontradas para todas as amostras são inferiores às densidades aparentes a verde (Figura 34), o que indica baixo grau de sinterização. Seguindo a tendência apresentada a verde, a amostra R_{D20} apresentou a maior densidade para as temperaturas de queima ≤ 1050 °C.

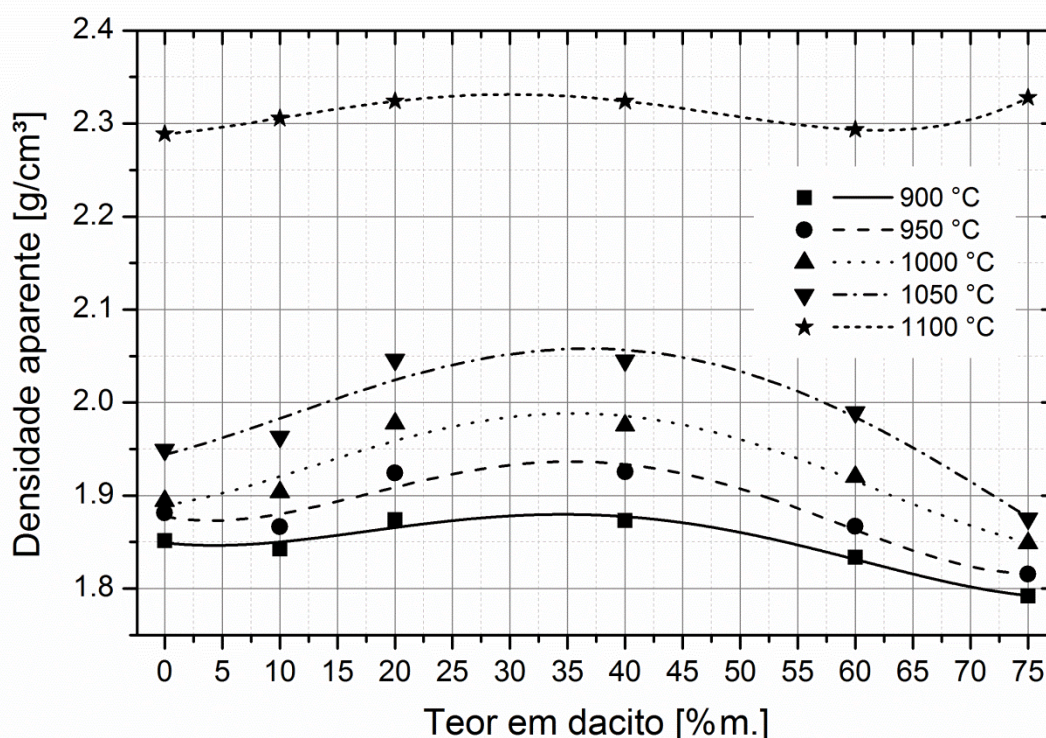


Figura 39. Densidade aparente da argila e composições com dacito queimadas a 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C em função do teor em dacito.

A 1100 °C se observou um salto na densidade aparente de todas as amostras, o que corrobora os resultados encontrados nas análises

dilatométricas. Foram também detectados, para as amostras queimadas a 1100 °C, dois pontos de máxima densidade, um para R_{D20} e outro R_{D75} . O primeiro é novamente explicado devido a maior densidade a verde e o segundo se deve, possivelmente, ao aumento significativo da quantidade de líquido formado na queima entre 1050 e 1100 °C.

As tendências comportamentais observadas para a densidade aparente em função do teor em rocha e temperatura de queima devem se refletir nas demais propriedades físico-mecânicas de retração linear, MRF e absorção de água, bem como na microestrutura.

As alterações na retração linear, absorção de água e no módulo de resistência à flexão após queima para as composições em estudo podem ser observadas nas Figuras 40, 41 e 42, respectivamente.

No caso da argila observa-se claramente que o aumento da retração linear e a redução da absorção de água ocorrem simultaneamente para temperaturas >1000 °C. Essa temperatura também representa o final do evento exotérmico detectado por DSC (Figura 16) com máximo a 935 °C, relacionado com a conversão da metacaulinita em espinélio Al/Si e sílica amorfa [120]. Ainda em relação à argila (A), a Figura 42 mostra que entre 900 e 1100 °C o MRF aumenta linearmente com o aumento da temperatura de queima, comportamento semelhante aos relatados na literatura como resposta aos ensaios mecânicos para argilas caulínicas moldadas por prensagem e queimadas na mesma faixa de temperatura [115, 116, 118].

Com base nos resultados obtidos por DSC (Figura 22), se conclui que o dacito pode ser considerado como matéria-prima inerte com ponto de fusão elevado (início da fusão detectado em 1040 °C). Em se tratando de material inerte, se espera que sua adição tenha reflexos positivos e negativos nas propriedades dos corpos cerâmicos tratados a $T < 1040$ °C. Especificamente, se espera a redução da retração de queima como reflexo positivo e, aumento da absorção de água e redução da resistência mecânica como reflexos negativos.

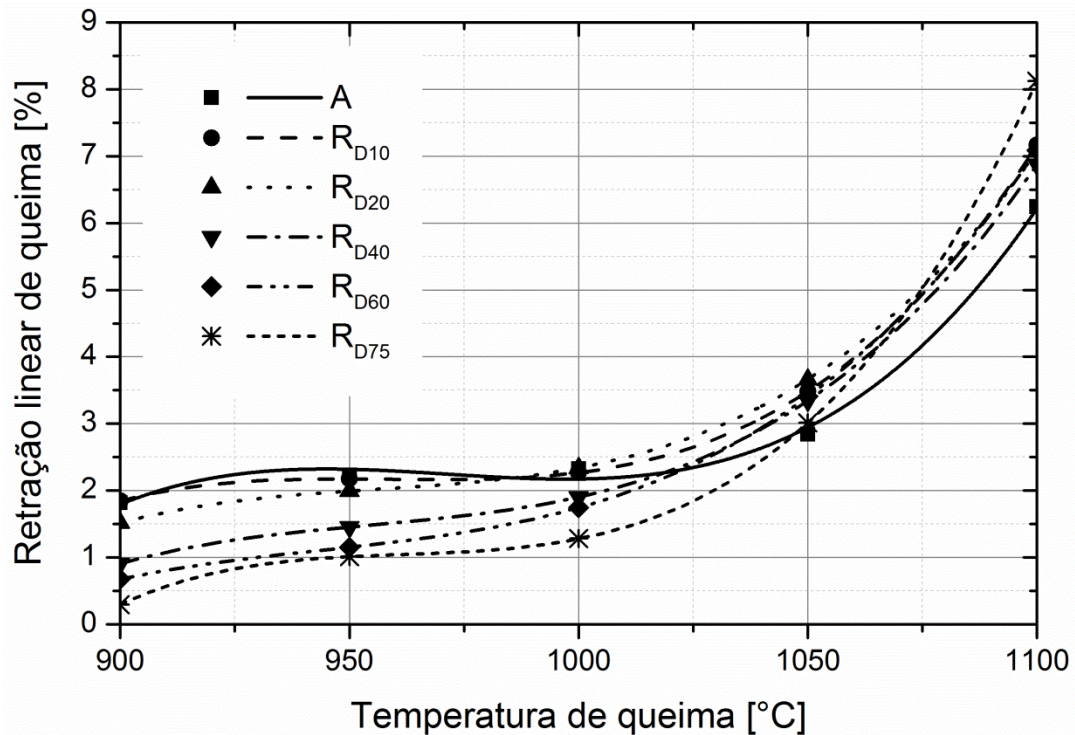


Figura 40. Retração linear em função da temperatura de queima para a argila (A) e composições com dacito (R_{D10} a R_{D75}).

O efeito inerte da adição de dacito nas propriedades físico-mecânicas pode, de fato, ser observado apenas para temperaturas de queima < 950 °C. Em temperaturas superiores, com exceção da composição R₇₅, na qual o efeito inerte é aparentemente dominante até 1050 °C, a influência do líquido formado na sinterização é perceptível devido à redução da absorção de água (Figura 41) e aumento do MRF (Figura 42), resultado do efeito ligante do líquido após resfriamento. A presença de líquido na sinterização aumenta também a retração linear (Figura 40), principalmente para temperaturas > 1000 °C. De um modo geral, as propriedades das composições tratadas acima de 1000 °C, independente do teor em dacito, são superiores às da argila: menor absorção de água e MRF mais elevado.

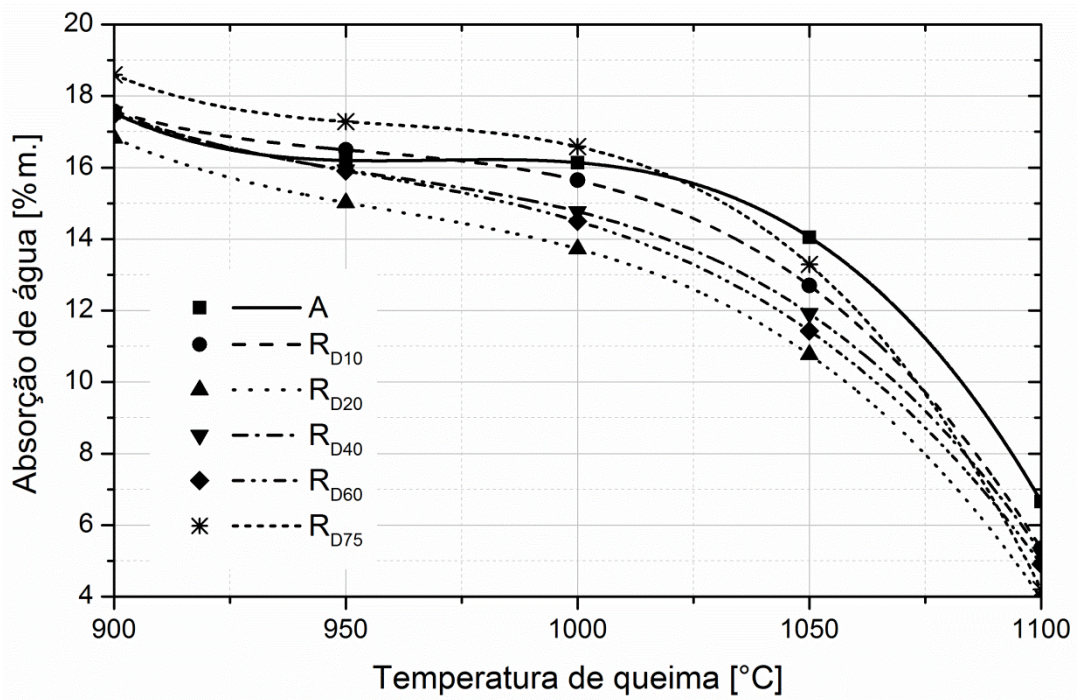


Figura 41. Absorção de água em função da temperatura de queima para a argila (A) e composições com dacito (R_{D10} a R_{D75}).

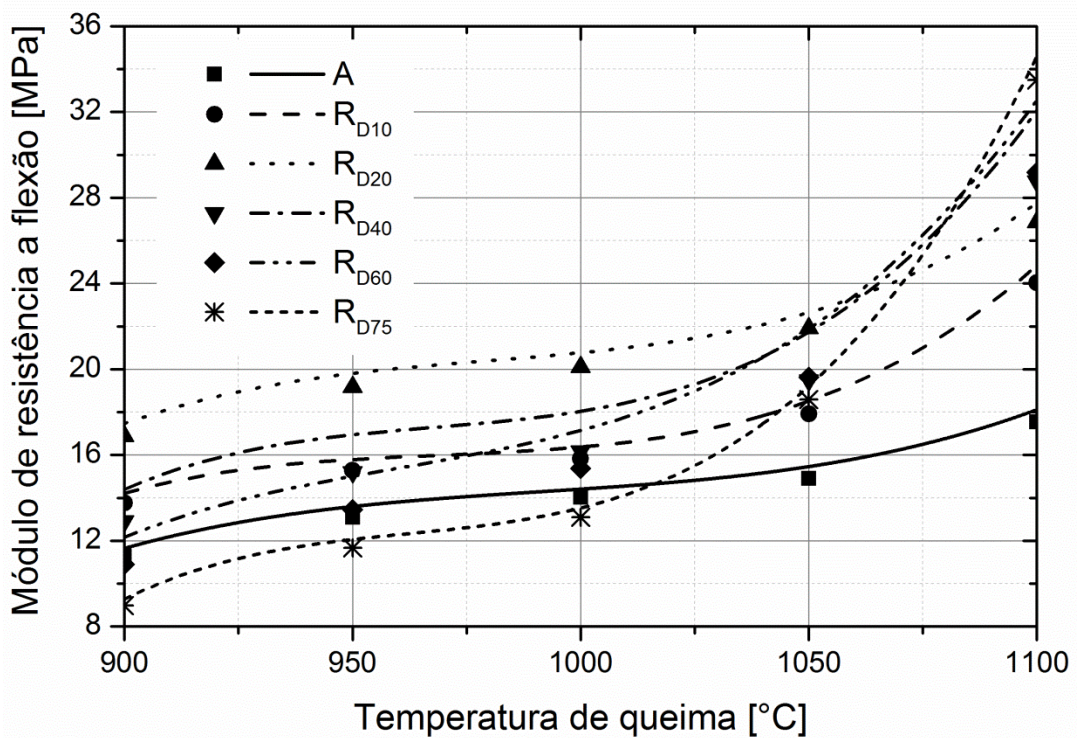


Figura 42. Módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para a argila (A) e composições com dacito (R_{D10} a R_{D75}).

Com base na análise do efeito da temperatura de queima e do teor em dacito no módulo de resistência à flexão (Figura 42) é possível concluir que a argila e as composições com até 40 %m. em dacito apresentam comportamento semelhante em função da temperatura de queima até 1000 °C. A partir de 1000 °C, o MRF e a retração linear aumentam rapidamente, ao passo que a absorção de água diminui na mesma taxa. O desempenho mecânico das composições com até 60 %m. em dacito é claramente superior ao da argila em todas as temperaturas de queima. A amostra com maior concentração de rocha (R_{D75}) apresenta MRF superior ao da argila somente para $T > 1000$ °C e MRF superior às demais composições para $T > \sim 1075$ °C.

A absorção de água e a retração linear de queima são afetadas pelos mesmos fatores e, portanto, estão linearmente inter-relacionados independentemente do teor em dacito adicionado, como mostra a Figura 43, onde cada ponto, da esquerda para direita em cada amostra, representa uma temperatura de queima: 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C.

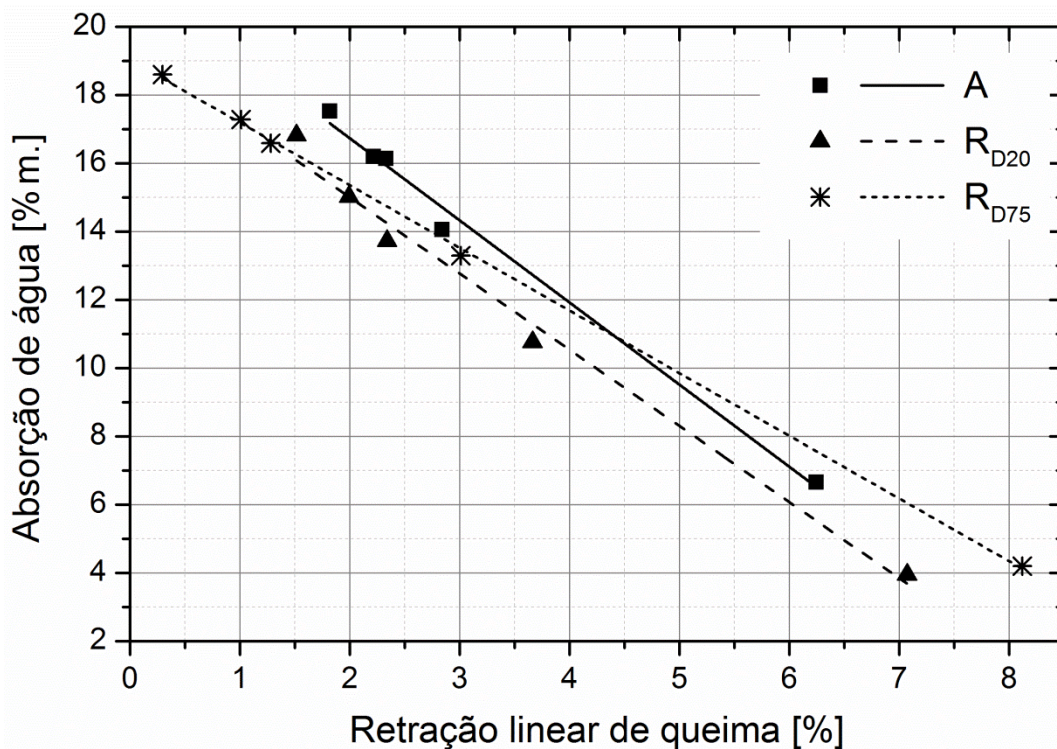


Figura 43. Absorção de água em função da retração linear de queima para as amostras de argila (A) e composições com 20 e 75% m. em dacito (R_{D20} e R_{D75}).

O exame, por meio de microscopia óptica e eletrônica, da microestrutura dos corpos cerâmicos obtidos a partir das composições com 20 e 75 %m. em dacito e tratados entre 900 e 1100 °C (Figuras 44 e 45) mostra a presença, independentemente da temperatura de: grãos de quartzo destacados da matriz (partículas de dimensões grandes e formatos indefinidos), destaques esses provavelmente devidos à retração ocasionada pela transição $\beta \rightarrow \alpha$ do quartzo no resfriamento; grãos de feldspatos (cristais de tonalidade clara); vazios formados por arrancamento de cristais da matriz (regiões escuras que se assemelham a grãos com formato irregular); poros (regiões escuras com bordas arredondadas) e; microtrincas (regiões escuras de aspecto alongado).

Para a argila (A), as microestruturas nas Figuras 44 e 45 mostram que o corpo cerâmico obtido após queima a 900 e 950 °C é constituído por matriz de partículas finas com baixo grau de sinterização (arrancamentos, Figura 44) e, conseqüentemente, densidade aparente. Entre 950 e 1100 °C, contudo, a microestrutura assume aparência mais homogênea e regular, evolução que coincide com a inversão da tendência da densidade aparente, que passa a aumentar acentuadamente. Após queima a 1100 °C foram identificados bolsões onde ocorreu a formação local de líquido (Figura 44, A a 1100 °C, regiões contínuas com poros arredondados característicos do aprisionamento de gases liberados durante a queima e em detalhe na Figura 45, A a 1100 °C).

Com o aumento do teor em dacito aumenta a quantidade de partículas grossas e, com isso, a densidade de empacotamento muda conforme discutido anteriormente. A amostra R_{D20} apresentou a maior densidade aparente, o que é evidenciado pela microestrutura principalmente a baixas temperaturas de queima, conforme mostra a Figura 44 amostra R_{D20} a 900 e 950 °C, onde se observa o menor volume de material arrancado como resultado da preparação da superfície para análise. Com o aumento da temperatura torna-se evidente a maior quantidade de líquido formado durante a queima pela adição de dacito, principalmente a 1050 e 1100 °C, quando a matriz se torna cada vez mais contínua e a porosidade conseqüentemente menor.

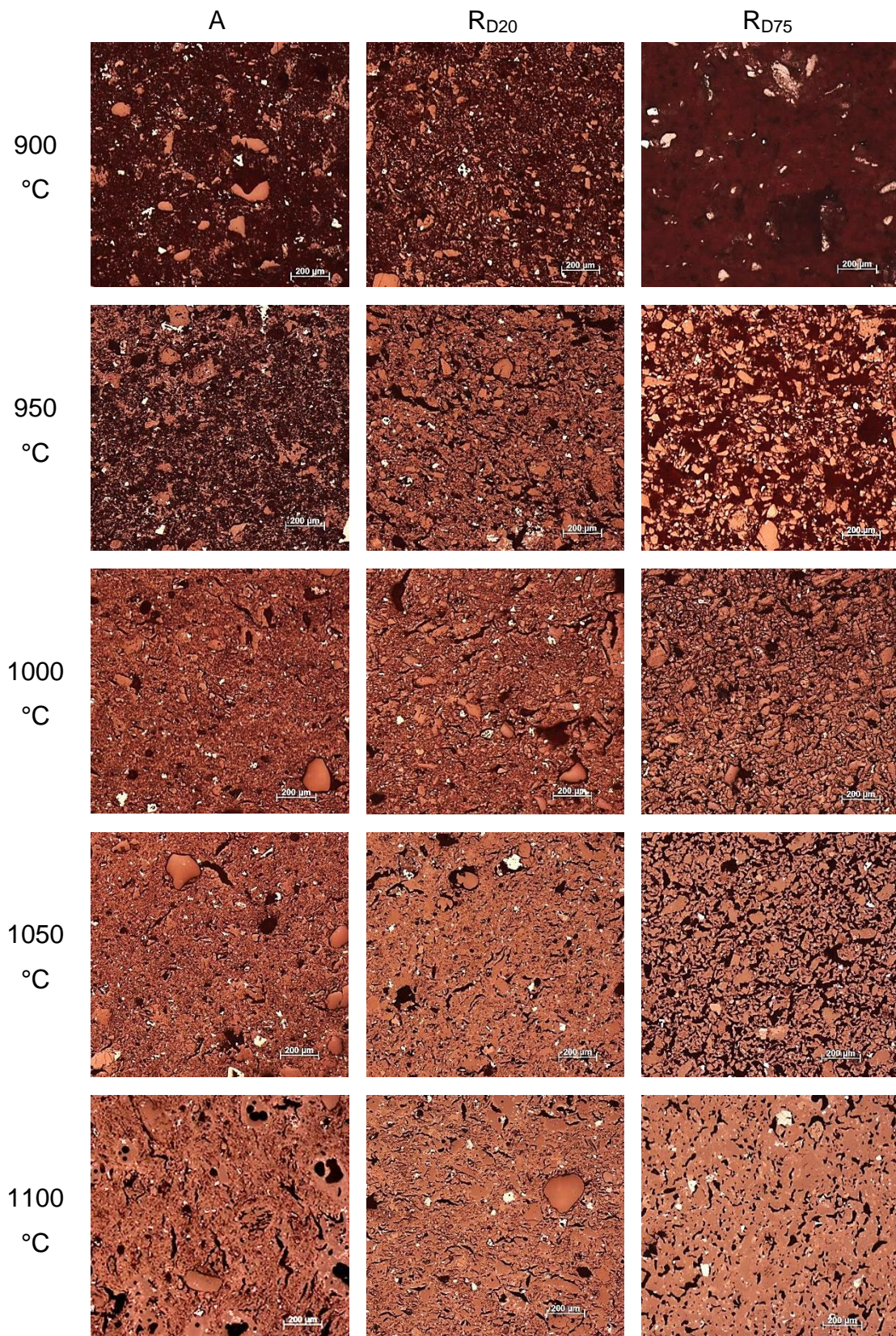


Figura 44. Evolução microestrutural em função da temperatura de queima e teor em dacito avaliada por micrografia óptica da argila (A) e composições com 20 e 75% m. em dacito (R_{D20} e R_{D75}). Escala: 200 μm.

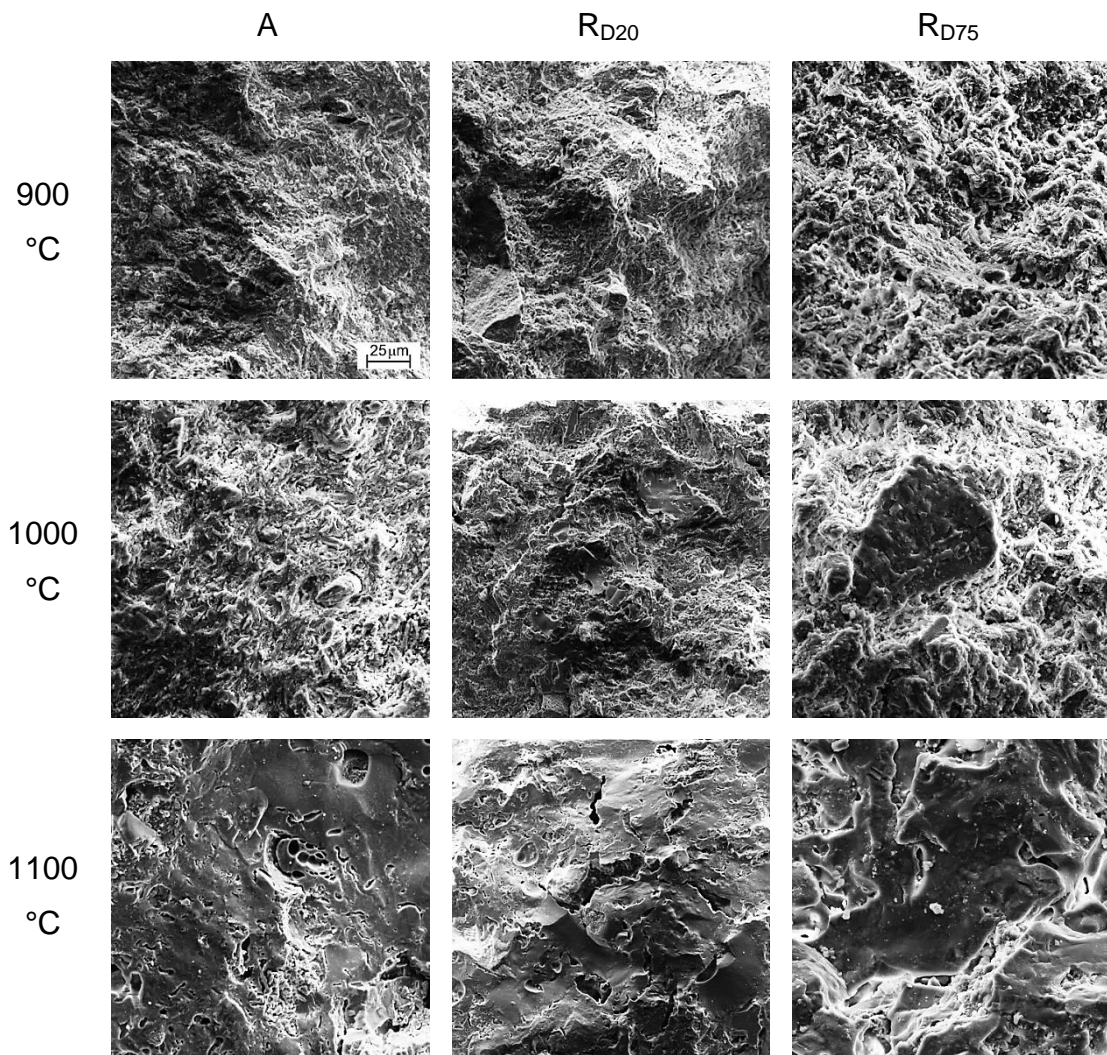


Figura 45. Micrografia eletrônica da superfície de fratura dos corpos-de-prova argila (A) e composições com 20 e 75% m. em dacito (R_{D20} e R_{D75}).

Escala: 25 μm.

Não foi possível preparar uma superfície adequada para avaliação da microestrutura por microscopia óptica da amostra R_{D75} após queima a 900 °C (Figura 44) devido ao elevado número de partículas arrancadas durante a preparação da superfície para análise (menor densidade aparente). Por MEV (Figura 45) foi possível distinguir um elevado volume de material particulado e poros, o que indica baixo grau de sinterização, e explica a baixa densidade aparente e MRF, bem como a elevada absorção de água. A 950 °C, apesar dos arrancamentos observados (Figura 44, R_{D75} a 950 °C, fração escura com tamanho e forma semelhantes às partículas de dacito), se torna evidente o aumento da adesão das partículas devido à sinterização. O aumento da

temperatura de queima aumenta a quantidade de líquido formado de forma expressiva (Figuras 44 e 45, R_{D75} entre 1000 e 1100 °C), o que resulta na formação de uma matriz cada vez mais contínua que chega a dificultar a distinção de grãos individuais (R_{D75} a 1100 °C). Como consequência da formação abundante de líquido na sinterização, a densidade aparente passa da menor para a maior entre todas as composições em um intervalo de apenas 50 °C (entre 1050 e 1100 °C) para a amostra R_{D75} .

Os valores medidos de densidade aparente, retração linear, absorção de água e módulo de resistência à flexão refletem as microestruturas resultantes das reações físico-químicas e formação de novas fases em decorrência da composição e temperatura de queima.

Para composições com até 40 %m. em dacito o corpo cerâmico é constituído por uma matriz relativamente compacta de aglomerados de argila, no interior da qual estão dispersas as partículas da rocha. Até 20 %m. de dacito a densidade aparente do corpo a verde aumenta linearmente com o teor em rocha, supostamente graças à melhoria no empacotamento resultante da sobreposição das distribuições granulométricas. De acordo com a Tabela 10, teores superiores a 40 %m. reduzem sensivelmente a densidade aparente a verde até esta se estabilizar com aproximadamente 60 %m. Portanto, é possível estimar a existência de um teor ótimo de dacito que resulta em máxima densidade aparente a verde, provavelmente situado entre 20 e 30 %m. Máxima densidade aparente a verde é indispensável para propriedades superiores após queima, principalmente quanto mais baixa for a temperatura.

Para composições com até 40 %m. em dacito, a rocha não descaracterizou a argila de seu papel principal, *i.e.*, as amostras apresentaram uma matriz composta por partículas finas de argila com partículas mais grossas de dacito (Figura 31) que a reforçam e melhoram o empacotamento do sistema (densidade, Tabela 10). Para concentrações superiores (> 40 %m. em dacito) foi detectada redução da densidade em relação à argila (Tabela 10) e, portanto, redução da densidade de empacotamento das partículas, devido ao aumento no número de partículas grossas.

Para temperaturas de queima > 1000 °C se observam alterações bruscas no comportamento das propriedades físico-mecânicas para todas as composições, as quais se intensificam com o aumento da temperatura. Esse

comportamento é resultado da maior quantidade de líquido formado durante a queima e de sua influência na microestrutura final (Figura 44), o que se torna evidente nas propriedades quando se compara o MRF da argila com as composições com dacito nessa faixa de temperatura.

As Figuras 39, 40, 41 e 42 mostram também que, independentemente do teor em dacito, as alterações nos valores médios das propriedades físicas e mecânicas se intensificam a partir de 1000 °C. Aparentemente o aumento acentuado e não linear da retração de queima, da absorção de água e do MRF está relacionado com a formação de teores crescentes de fase líquida e com a microestrutura resultante (Figuras 44 e 45). No entanto, tal como verificado com a densidade aparente, a composição R_{D20} é a que apresentou os melhores resultados em relação às demais, com exceção do MRF da composição R_{D75} , que tem propriedades superiores às demais acima de aproximadamente 1080 °C.

A previsão ou mesmo quantificação do teor de líquido formado durante a queima de argilas e outras matérias-primas naturais não é trivial. Nenhuma das técnicas analíticas empregadas ou mesmo o seu conjunto se mostrou conclusivo quanto a essa questão.

Especialistas em materiais cerâmicos geralmente utilizam diagramas de equilíbrio de fases para calcular ou estimar o volume de líquido formado na queima [61, 80, 135]. Como as matérias-primas naturais são compostas por uma grande diversidade de minerais e os diagramas disponíveis são geralmente compostos por apenas três ou quatro óxidos é adotada uma série de considerações com base em experiências práticas para a seleção do(s) diagrama(s) mais adequado(s) e das composições para realização dos cálculos [61]. Essa metodologia retorna resultados aproximados que podem sugerir a dinâmica de formação de fases e alterações no volume de líquido em função da composição adotada.

Para avaliar as fases formadas em função da temperatura e pressão para sistemas magmáticos, grupos especializados em geologia [86] vêm utilizando um modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos baseado em cálculos termodinâmicos (energia livre de Gibbs) e considerações ou calibrações resultantes de experimentos e cálculos geoquímicos [85, 88, 90-93]. Essas duas metodologias, diagrama de fases de

equilíbrio e modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos, serão a seguir, utilizadas separadamente como base para a discussão dos resultados apresentados até o momento.

5.2.3 Análise das composições de argila e dacito com base no método diagramas de equilíbrio de fases

Em ambas as matérias-primas, argila e dacito, os conteúdos importantes de óxidos alcalino-terrosos, se combinados com a presença de plagioclásios e piroxênios após tratamento térmico, sugerem que o desenvolvimento de fases durante a queima pode ser discutido e deve ser interpretado com base no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ [14] no qual o CaO é considerado o óxido fundente. Conforme a literatura [61], para posicionar as composições no diagrama, o conteúdo de "CaO equivalente" deve ser considerado como a soma de todos os óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$).

Como se pode constatar pela Figura 46, diferenças significativas ocorrem se os óxidos de ferro ($\text{FeO}_{\text{total}}$) são, ou não, incluídos no conteúdo de "CaO equivalente". O efeito fundente dos óxidos de ferro se torna relevante quando a temperatura de queima se aproxima de 1.200 °C, particularmente quando na presença de fundentes de baixa temperatura [61]. Este efeito é descrito pelo movimento de composições de uma região onde o início da fusão ocorre a 1345 °C (Figura 46a), para outra onde o primeiro líquido se forma a 1170 °C (Figura 46b). Cabe lembrar que a temperatura de formação de fase líquida em composições reais (heterogêneas) é mais baixa do que a indicada pelo diagrama [134]. Além da diferença na temperatura de início de fusão, as fases sólidas compatíveis também são distintas. Se o teor de óxido de ferro não for considerado no cômputo do conteúdo de fundentes (Figura 46a), a fase sólida predominante prevista é a mulita e a anortita (plagioclásio) a primeira a se dissolver no líquido formado na primeira fusão. Em contrapartida, quando os óxidos de ferro são incluídos no conteúdo de fundentes (Figura 46b), a anortita passa a ser a principal fase sólida esperada e a pseudowolastonita (relacionada com a família piroxênios) a primeira fase sólida a se dissolver no líquido.

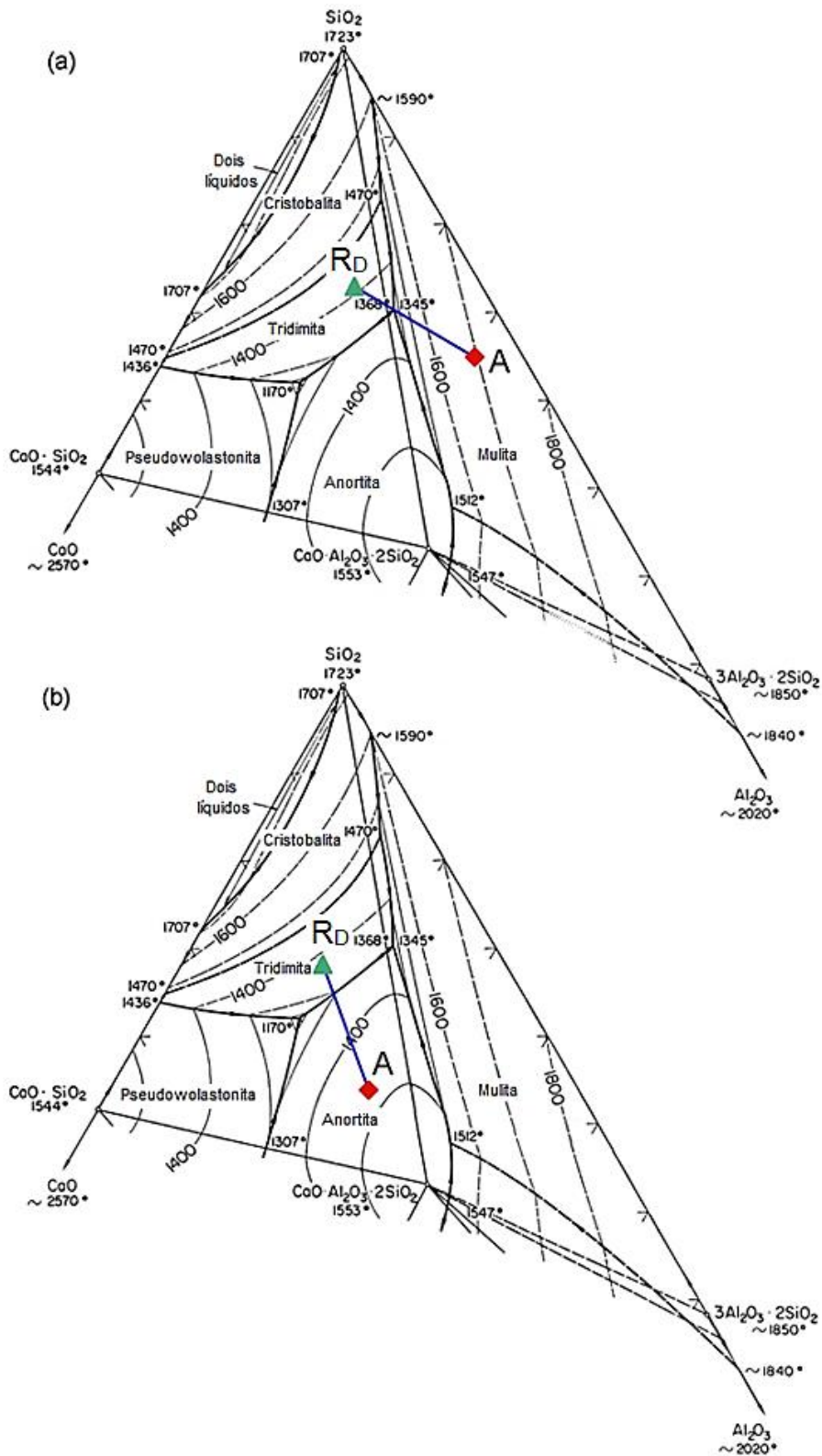


Figura 46. Diagrama de fases para o sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO , mostrando a localização da argila (A) e dacito (R_D) quando o conteúdo de “CaO equivalente” é: (a) a soma dos conteúdos dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$) e (b) a soma do conteúdo de todos os óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}_{\text{total}}$) (adaptado de [135]).

Com base no exposto acima, depreende-se que o conteúdo de "CaO equivalente" deve incluir todos os óxidos fundentes ($K_2O+Na_2O+CaO+MgO+FeO_{total}$), como mostra a Figura 46b.

Ambas as matérias-primas se encontram no triângulo de compatibilidade pseudowolastonita-sílica-anortita (subsistema), o qual está representado em maiores detalhes na Figura 47. Todas as possíveis composições de argila e dacito estão na linha reta que une os pontos da composição dos dois materiais puros (mostrados em azul na Figura 47) e, em todos, a fusão deve ter início no ponto invariante do subsistema, 1170 °C.

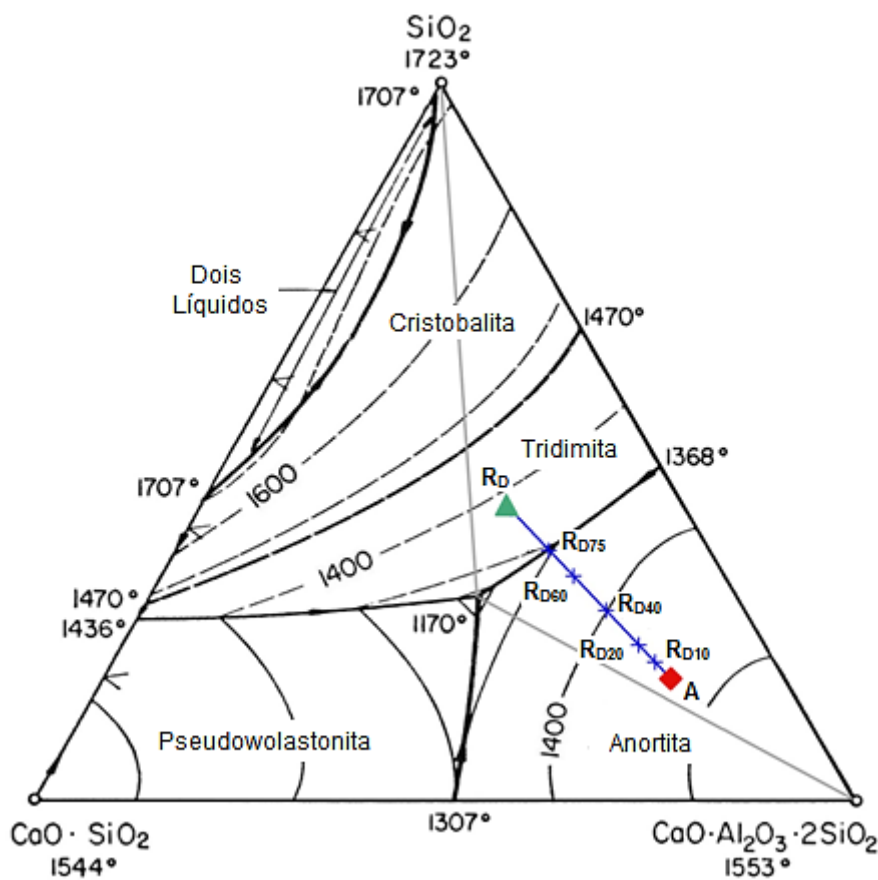


Figura 47. Diagrama de fases do subsistema pseudowolastonita-sílica-anortita mostrando a localização da argila (A), do dacito (R_D) e suas composições em estudo (R_{D10} , R_{D20} , R_{D40} , R_{D60} e R_{D75}) (adaptado de [135]).

O diagrama na Figura 47 também mostra que os dois materiais estão situados no mesmo triângulo conjugado de início de fusão (líquido-anortita-cristobalita, assinalado em cinza no diagrama), o que significa que em ambos

os materiais, a pseudowolastonita (relacionada com a família dos piroxênios) é o primeiro sólido a se dissolver na fase líquida formada no início da fusão; sendo assim, não deve ser esperada a sua presença nos difratogramas de DRX para as amostras queimadas. A argila está localizada no campo primário da anortita, *i.e.* um plagioclásio ou, genericamente, um feldspato calco-sódico da série anortita-albita. A anortita deve ser o primeiro sólido a cristalizar no resfriamento a partir do fundido e o último sólido a dissolver no aquecimento até à fusão completa. Devido à presença dos óxidos alcalinos, a formação de fase líquida ocorre, contudo, a temperatura inferior à do ponto invariante do subsistema (assinalado no diagrama a 1170 °C), como registrado por DSC (pico exotérmico a 936 °C, Figura 16). A quantidade formada de líquido na primeira fusão da argila, calculada pela regra da alavanca, é de ~44%. Já o dacito (R_D), apesar de situado no mesmo triângulo conjugado de início de fusão, está no campo primário da cristobalita, a qual normalmente cristaliza a partir da sílica amorfa presente ou formada neste tipo de materiais. A quantidade formada de líquido na primeira fusão é de ~68% e sua fusão completa ocorre acima de 1380 °C, como observado pela análise térmica (Figura 22). Curiosamente, em ambos, a dissolução do segundo sólido durante a fusão ocorre praticamente à mesma temperatura, próxima de 1250 °C. A composição com 75% em dacito (R_{D75} , marcada no diagrama da Figura 47), situada sobre a linha de fronteira entre os campos primários da anortita e da cristobalita, após a perda da pseudowolastonita na primeira fusão, perde simultaneamente os dois outros sólidos, apresentando a temperatura de fusão completa mais baixa, a ~1300 °C. Os teores de sólido remanescente e de líquido formado na primeira fusão para a argila e composições com dacito, calculados pela regra da alavanca utilizando o diagrama de fases do subsistema pseudowolastonita-sílica-anortita, são apresentados na Tabela 11.

A adição de dacito à argila não reduz, portanto, a temperatura inicial de fusão, como seria o comportamento de um fundente convencional. Porém, aumenta significativamente a quantidade de líquido formado após o início da fusão e aproxima as composições do ponto eutético. Com base nestas observações, se espera que (i) todas as composições entre as duas matérias-primas apresentem início de densificação na mesma faixa de temperatura (*i.e.* após a formação de fase líquida), (ii) todas as composições devem apresentar

maior ou mais rápida densificação do que a argila pura e, (iii) todas as composições contendo rocha formem mais líquido do que a argila pura.

Tabela 11. Teores de sólido remanescente e de líquido formado na primeira fusão para a argila e composições com dacito.

Código da composição	Teor de sólido [%m.]	Teor de líquido [%m.]
A	56	44
R _{D10}	54	46
R _{D20}	52	48
R _{D40}	45	55
R _{D60}	40	60
R _{D75}	36	64

De fato, foi detectada: (i) densificação generalizada em uma faixa estreita de temperatura para todas as amostras por dilatometria, entre ~1030 e 1090 °C (Figura 36), (ii) retração linear acentuada para temperaturas de queima >1000 °C obtida pelas medidas dimensionais, (iii) redução drástica da absorção de água para temperaturas de queima >1000 °C e, (iv) aumento incomum da resistência mecânica para temperaturas de queima >1000 °C, com destaque para as amostras os teores mais elevados de rochas (R_{D60} e R_{D75}). Estes resultados são explicados pela formação sucessiva de uma fase líquida cada vez mais abundante durante a queima, o que confirma o efeito dos óxidos alcalinos sobre o início da fusão previsto pelo diagrama de fases.

Para melhor visualizar o efeito da quantidade de fase líquida formada durante a queima, a Figura 48 apresenta os valores das propriedades físico-mecânicas após queima a 1100 °C em função da correspondente quantidade do primeiro líquido (calculada pela regra da alavanca utilizando o diagrama de fases do subsistema pseudowolastonita–sílica–anortita, Figura 47). A Figura 48, construída para a temperatura mais alta de queima empregada neste estudo (1100 °C), evidencia que o MRF, a absorção de água e a retração linear têm dependência quase linear com a quantidade de fase líquida formada na

composição durante a queima, a qual é determinada pela composição química e temperatura.

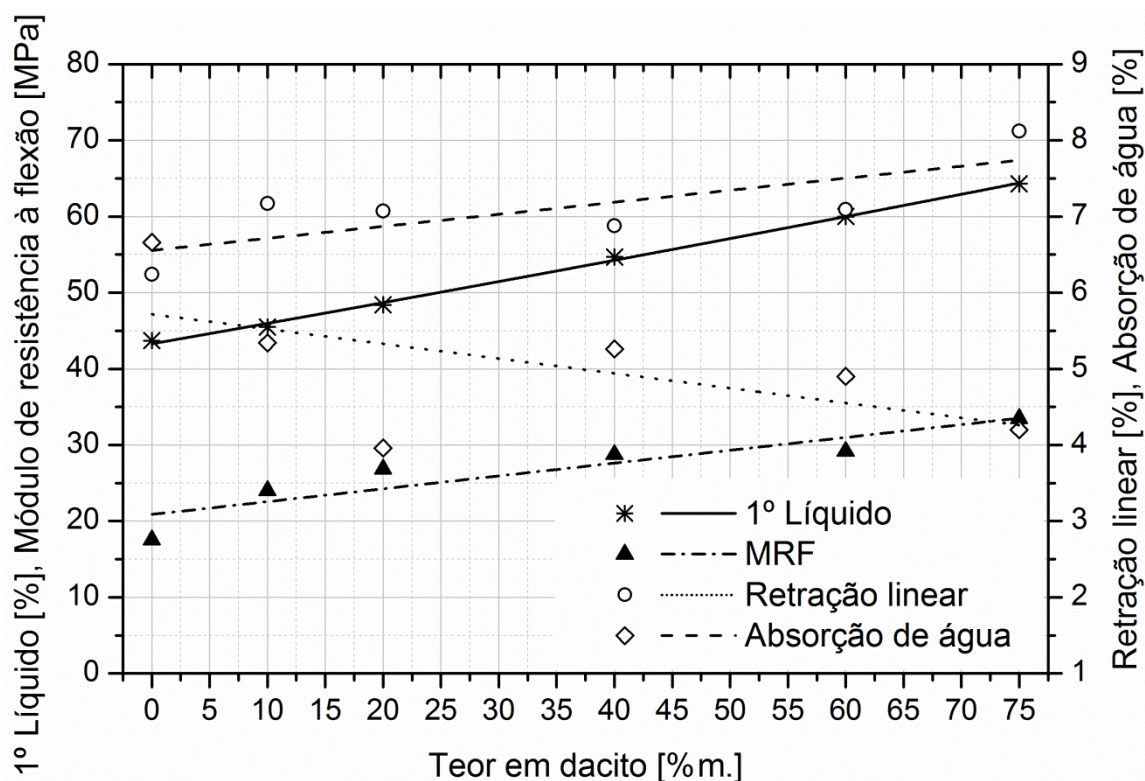


Figura 48. Efeito da quantidade de dacito nas propriedades físico-mecânicas e na quantidade de líquido formado no primeiro líquido para a argila e composições com dacito queimadas a 1100 °C.

Apesar da estimativa da quantidade de líquido formado utilizando a metodologia de diagramas de fases de equilíbrio (considerando a quantidade de ferro total detectada por FRX) ser absolutamente coerente com as propriedades observadas, dadas às considerações realizadas, as análises de DRX da argila após queima (Figura 15) revelaram a presença de mulita e a ausência de anortita (baixo conteúdo de cálcio, Tabela 5), fatos que sugerem a necessidade de outras metodologias que descrevam as transformações verificadas no sistema em estudo de forma mais impressiva do que a aplicação, mais clássica, da teoria dos diagramas de equilíbrio de fases.

Foram ainda avaliados os diagramas $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$, $Al_2O_3-SiO_2-MgO$, $Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$, $Al_2O_3-SiO_2-FeO$ e $Al_2O_3-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, considerando o conteúdo de fundente equivalente a soma dos óxidos

$K_2O+Na_2O+CaO+MgO+FeO_{total}$, $K_2O+Na_2O+CaO+FeO_{total}$, $K_2O+Na_2O+CaO+MgO+FeO$, $K_2O+Na_2O+CaO+MgO+Fe_2O_3$, $K_2O+Na_2O+CaO+FeO$ e $K_2O+Na_2O+CaO+Fe_2O_3$. Porém, o diagrama que melhor descreveu o sistema com argila e dacito foi o $Al_2O_3-SiO_2-CaO$, uma vez que as fases previstas para formação ou dissolução pelos demais diagramas não foram detectadas por DRX ou as temperaturas para formação de líquido eram demasiadamente elevadas em comparação temperatura máxima utilizada, 1100 °C.

5.2.4 Análise das composições de argila e dacito com base no método modelamento de equilíbrio termodinâmico para sistemas magmáticos

Segundo Dondi [62], devido à heterogeneidade química e mineralógica, composições como as utilizadas neste trabalho devem ser consideradas como “sistemas abertos”, nos quais toda a composição química deve ser levada em consideração simultaneamente. Desta forma, enquanto algumas fases têm papel ativo nas transformações que ocorrem durante a queima, outras, que coexistem com as mais ativas, são gradualmente envolvidas nas reações e dissolvidas no líquido em função da temperatura, o que modifica de forma dinâmica o equilíbrio químico do sistema. Portanto, como alternativa aos diagramas de equilíbrio de fases convencionais, foi utilizado o modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos proposto por Ghiorso [85, 88] e atualizado por Gualda [91-93], para analisar o teor de líquido e dissolução de fases durante o tratamento térmico considerando toda a composição química das matérias-primas.

O modelamento foi realizado com a ferramenta computacional Rhyolite-MELTS [89], a qual utiliza como parâmetros de entrada a composição química de rochas e as condições de temperatura e pressão. A partir da composição química e da pressão o programa retorna a temperatura de total fusão do material quando em equilíbrio termodinâmico. Os resultados do modelamento são apresentados na Tabela 12 e Figura 49.

Como mostra a Figura 49, em situação de equilíbrio termodinâmico, a fusão da apatita (grupo dos minerais de fosfato - whitlockita) a partir de 920 °C leva à formação de líquido. A fusão completa dos minerais hematita, ilmenita (óxidos romboédricos) e feldspatos potássicos (sanidina e microclínio) ocorrem logo a seguir, entre 930 e 935 °C.

Tabela 12. Teor de sólido e líquido e viscosidade do líquido em função da temperatura calculados por modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos.

Temperatura [°C]	Teor de sólido [%]	Teor de líquido [%]	Viscosidade do líquido [Pa·s]
1200	0,0	100,0	$2,7 \cdot 10^4$
1175	0,0	100,0	$4,4 \cdot 10^4$
1150	0,8	99,2	$7,5 \cdot 10^4$
1125	1,7	98,3	$13,0 \cdot 10^4$
1100	2,1	97,9	$23,3 \cdot 10^4$
1075	3,2	96,8	$43,0 \cdot 10^4$
1050	6,8	93,2	$81,9 \cdot 10^4$
1025	13,6	86,4	$162,1 \cdot 10^4$
1000	20,0	80,0	$333,9 \cdot 10^4$
975	25,7	74,3	$717,9 \cdot 10^4$
950	38,9	61,1	$1618,7 \cdot 10^4$
925	73,4	26,6	$3844,1 \cdot 10^4$
900	100,0	0,0	---

Ainda de acordo com a Figura 49, com a continuidade do aquecimento, entre 945 e 965 °C termina a dissolução no líquido do diopsídio (*i.e.* grupo dos clinopiroxênios com traços de hedenbergita, clinoenstatita e essenita) e do grupo mineral quartzo, respectivamente. Na sequência, os ortopiroxênios (clinoenstatita e hedenbergita) são dissolvidos a 1015 °C, o mesmo ocorre com os feldspatos calco-sódicos (albita e anortita) a 1070 °C e, por fim, a 1167 °C o grupo da espinélio (magnetita, espinélio e ulvoespinélio) se dissolve no líquido e a fusão da totalidade dos componentes do material pode ser considerada completa.

Essas projeções estão de acordo com resultados experimentais que indicam que a temperatura de formação de fase líquida em composições heterogêneas é mais baixa do que a temperatura de fusão esperada em composições homogêneas [134].

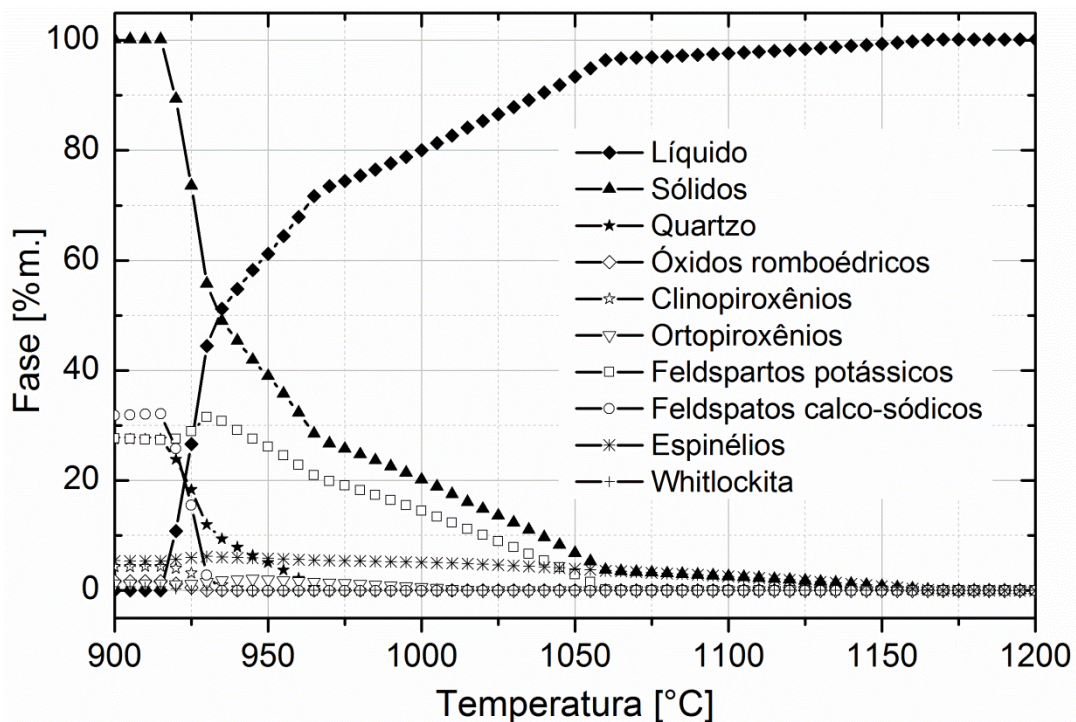


Figura 49. Formação e dissolução de fases em função da temperatura para a rocha dacito segundo modelamento com Rhyolite-MELTS.

Por DSC (Figura 22) o início da fusão do dacito foi detectado a 1040 °C pela regra das tangentes; o início da inflexão foi detectado, contudo, a 952 °C, temperatura próxima à modelada para o início da fusão. Por dilatometria (Figura 36) o início da retração da amostra R_{D75} foi captado a 991 °C, *i.e.* após dissolução dos clinopiroxênios no líquido, quando o teor potencial de líquido formado pelo dacito é > 57 %m. A maior taxa de retração foi captada a 1087 °C, após dissolução dos feldspatos calco-sódicos, quando o teor potencial de líquido formado pelo dacito é > 72 %m.

Cabe ressaltar que o modelamento termodinâmico não leva em consideração o tamanho ou distribuição de cristais (fases), uma vez que o ponto de partida, assim como nos diagramas de fases de equilíbrio, é o estado fundido. Como exemplo, podemos citar a dissolução completa do quartzo, a qual segundo modelamento ocorre a 965 °C. Porém, sabe-se que a cinética de dissolução de cristais de quartzo em meio de rocha fundida é lenta [136]. Segundo a literatura [136] a redução de 0,1 mm no raio de um cristal de quartzo pode demorar até duas horas a 1250 °C em magma de rocha básica. Algumas incoerências podem ser, portanto, observadas entre os resultados práticos e modelados apresentados neste trabalho, conforme apresentado

anteriormente (e.g. resultados de DSC). Essas incoerências foram consideradas como erro sistemático e desconsideradas ao longo deste trabalho.

As fases cristalinas previstas por meio do modelamento foram detectadas e identificadas por DRX (assim como na literatura [86]), antes e após queima (Figura 21), com exceção das fases minoritárias, tais como: apatita clinoenstatita, essenita, hedenbergita, espinélio e ulvoespinélio. Somadas, essas fases representam apenas cerca de 3% do total das fases cristalinas, segundo os resultados obtidos pelos cálculos do modelo termodinâmico adotado.

A Tabela 12 mostra que, de acordo com as estimativas do modelo termodinâmico, a 1100 °C aproximadamente 97,5% da rocha se encontra no estado líquido e que o teor de líquido diminui gradativamente até 950 °C. Para temperaturas mais baixas, a quantidade de líquido decai bruscamente e a 900 °C não se espera formação de qualquer líquido. Com base nessas estimativas foi calculada, para cada temperatura de queima, a quantidade de líquido formado a partir da rocha nas composições (Tabela 13). Como o modelo utilizado foi desenvolvido e calibrado para sistemas magmáticos, não foi possível estimar a contribuição da argila para a formação da fase líquida.

Tabela 13. Quantidade de líquido formado pela rocha nas composições com argila em função da temperatura, calculado pelo modelamento termodinâmico de equilíbrio de fases em sistemas magmáticos.

Temperatura [°C]	Teor de líquido [%m.]				
	R _{D10}	R _{D20}	R _{D40}	R _{D60}	R _{D75}
1100	10	20	39	59	74
1050	9	19	37	56	70
1000	8	16	32	48	60
950	6	12	24	37	46
900	0	0	0	0	0

Apesar do expressivo volume de líquido formado acima de 1000 °C em composições com teor em rocha igual ou superior a 40 %m (Tabela 13), não foi

observada qualquer deformação nos corpos-de-prova após queima, provável efeito da elevada viscosidade do líquido formado ($1,62 \times 10^7$ Pa·s a 950 °C e $2,33 \times 10^5$ Pa·s a 1100 °C – ver Tabela 12).

As expectativas termodinâmicas podem ser frustradas por considerações cinéticas, principalmente em se tratando de matérias-primas naturais com cristais de tamanhos diversos, como discutido anteriormente com base na literatura [136]. De modo geral, quanto maior a temperatura maior a energia fornecida ao sistema e menores são as dependências cinéticas, *i.e.* os eventos termodinâmicos podem ocorrer mais rápido. É previsível que, inicialmente, a adição de rocha à argila tenha acima de tudo um efeito inerte (*i.e.*, redução da retração linear de queima e do MRF), especialmente em baixas temperaturas de queima (*e.g.* 900 °C). Embora a termodinâmica aponte para um efeito fundente para temperaturas acima de 935 °C, a cinética pode ser lenta e, em termos práticos, o equilíbrio termodinâmico pode não ser atingido nos tempos de queima usuais da indústria (aprox. 60 minutos para telhas e 60 a 120 min para blocos), principalmente em baixas temperaturas (abaixo de 950 °C). Esse efeito é ilustrado pela microestrutura resultante na amostra R_{D75} (Figura 44) após queimas em 950 e 1000 °C, na qual não é perceptível a formação de líquido na ordem de 45 a 60%. As propriedades físico-mecânicas (módulo de resistência à flexão, absorção de água e retração linear) mostram de fato que o efeito fundente da rocha pode ser verificado já a partir de 950 °C. Contudo, esse efeito se torna mais evidente e pronunciado acima de 1000 °C, principalmente para as amostras com teor em rocha igual ou superior a 40 %m.

O efeito fundente do dacito (*i.e.* aumento na retração linear de queima, do MRF e a redução da absorção de água) se torna, portanto, predominante quanto maior a temperatura de queima e mais pronunciado quanto maior o teor em rocha, graças ao teor potencial em líquido. O maior e mais claro efeito foi observado no MRF após queima (Figura 42), o qual é altamente favorecido pela presença de fase líquida durante a densificação, e que se reflete na microestrutura pela forte ação ligante do líquido após solidificação (Figuras 44 e 45, $T \geq 1000$ °C).

5.3 EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES ROCHAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE COMPONENTES CERÂMICOS À BASE DE ARGILA

A fim de ampliar a avaliação do efeito do emprego de rochas da Formação Serra Geral nas propriedades de componentes cerâmicos de base argilosa, duas novas rochas foram incluídas na pesquisa em função de sua disponibilidade e composição química, para além da utilizada anteriormente (dacito): uma rocha extrusiva intermediária (andesito) e uma básica (basalto).

Foi avaliada também a aplicabilidade dos métodos diagrama de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos como ferramentas para a seleção das matérias-primas alternativas, determinação das composições e condições de queima.

Em termos da composição química (Tabela 14), a argila tem menor proporção de sílica/alumina e maior conteúdo em óxido de ferro, enquanto as rochas têm um teor significativamente mais elevado de óxidos fundentes (alcalinos e alcalino-terrosos). Esse resultado indica que as três rochas selecionadas podem exercer função de fundente em condições adequadas de temperatura.

Tabela 14. Proporções de sílica/alumina, teor de alcalinos e alcalino-terrosos e teor de óxido de ferro nas matérias-primas.

Código	Matéria-prima	Proporção de sílica/alumina [%m.]	Teor de alcalinos e alcalino-terrosos [%m.]	Teor de óxido de ferro [%m.]
A	Argila	2,14	3,5	14,4
R _D	Dacito	5,01	11,6	5,9
R _A	Andesito	4,15	13,3	8,2
R _B	Basalto	3,67	19,3	13,4

A Figura 50 apresenta a distribuição de tamanho de partículas a seco das rochas após peneiramento e coleta do material passante em peneira com abertura ABNT de 3,0 mm. O método de medição a seco analisa um volume de

material maior que o método em suspensão, o que aumenta a consideravelmente a reprodutibilidade dos resultados devido ao aumento da representabilidade. Todas as rochas apresentaram mais de 50% do volume cumulativo das partículas com tamanho maior que o detectado para a argila (Figura 32). O basalto apresentou a distribuição média mais fina e o andesito a mais grossa, com maior frequência de partículas com tamanho médio de cerca de 40 μm e 200 μm , respectivamente. O dacito apresentou distribuição intermediária entre o basalto e o andesito acima de 30 μm .

Embora todas as matérias-primas rochosas possuam granulaco adequada para a conformaco por extruso, optou-se pela conformaco por prensagem uniaxial devido à variedade de matérias-primas a serem avaliadas e ao volume de material demandado para o processamento por extruso, além da intenco de se avaliar como a rota de conformaco (prensagem *versus* extruso) afeta as propriedades da argila e composices com dacito. Espera-se que as diferenas detectadas quanto à distribuico de tamanho das partículas entre as diferentes rochas não sejam significativas para influenciar no processamento ou propriedades físico-mecânicas das composices com argila.

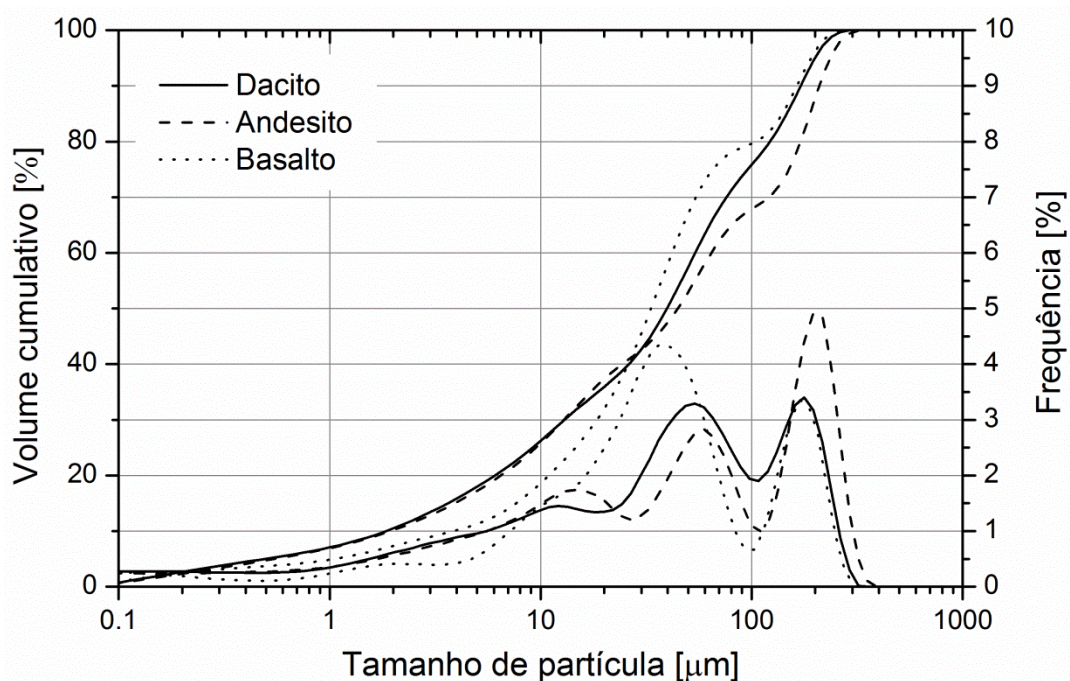


Figura 50. Volume cumulativo e frequência em função do tamanho de partícula para as rochas em pó dacito, andesito e basalto após seleção do passante em peneira com abertura de 0,3 mm.

5.3.1 Diagrama de equilíbrio de fases como ferramenta para definição de composições

Para determinar as composições de argila e rocha, as matérias-primas foram posicionadas em função de sua composição química no diagrama de equilíbrio de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ [135] considerando o conteúdo de “CaO equivalente” a soma do conteúdo de todos os óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}_{\text{Total}}$) [61], conforme discutido anteriormente. Novamente, todas as matérias-primas se encontram no triângulo de compatibilidade pseudowolastonita-sílica-anortita (subsistema do diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$), o qual está representado na Figura 51. De acordo com este diagrama, em todas as composições o início de fusão ocorrerá à mesma temperatura e a fase líquida formada terá a mesma composição química. Composições da argila com quaisquer destas rochas ficam mais próximas do ponto invariante eutético (1170 °C) do subsistema pseudowolastonita-sílica-anortita (Figura 51), o que reforça que estas rochas podem ser utilizadas como aditivo fundente para aumentar o conteúdo de líquido formado durante a etapa de queima. Como apresentado no capítulo 5.2, se espera que a adição destas rochas à argila aumente significativamente a quantidade de fase líquida após a formação do primeiro líquido, mas não reduza a temperatura inicial de fusão.

Na Figura 51, pode-se ainda observar que a argila (A) se encontra no campo primário da anortita, o dacito (R_D) no campo da cristobalita, o basalto (R_B) no campo da pseudowolastonita e o andesito (R_A) no campo primário da anortita praticamente sobre o ponto invariante do subsistema, eutético a 1170 °C. Cabe novamente ressaltar que se espera que a temperatura de formação de fase líquida nas composições reais (heterogêneas) seja mais baixa do que a indicada pelo diagrama, conforme literatura [134] e, portanto, foi mantida a temperatura de 1100 °C como temperatura de queima. No diagrama, todas as composições possíveis de cada rocha com a argila estarão sobre o segmento de reta que une os pontos que as representam. Para a argila, a quantidade de líquido formada no início da fusão, calculada pela regra da alavanca, é de 44 %m. Para viabilizar a comparação direta entre as diferentes composições, o teor potencial de líquido formado durante a queima foi fixado em 56 %m. O ponto correspondente no diagrama foi então posicionado para obtenção dos teores de cada matéria-prima nas composições (Tabela 15).

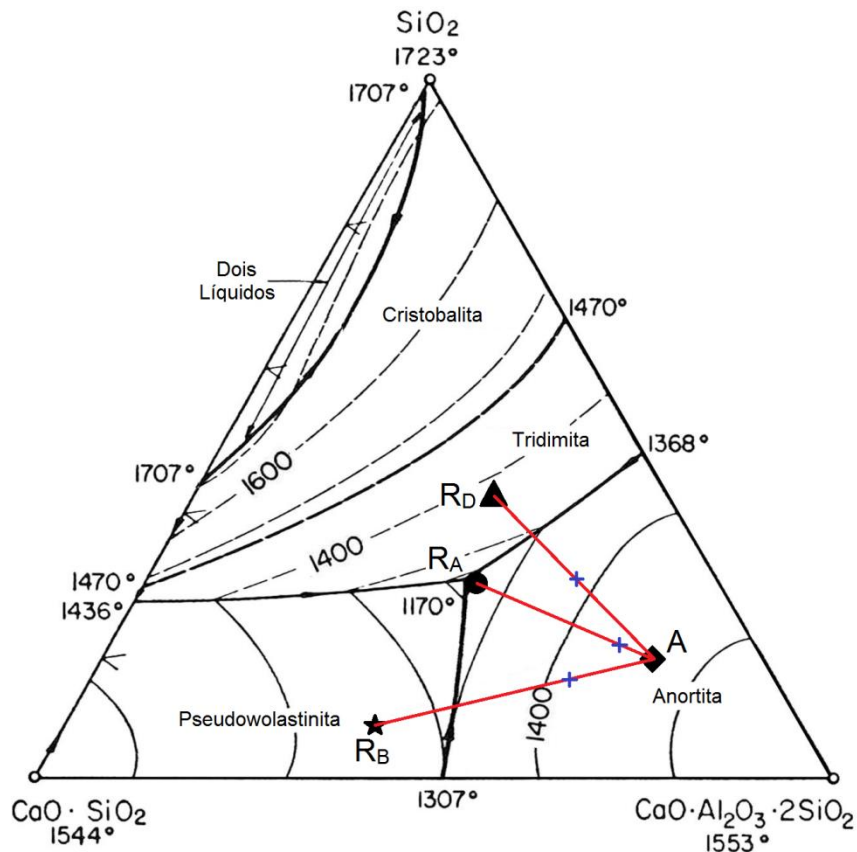


Figura 51. Diagrama de fases do subsistema pseudowolastonita–sílica–anortita mostrando a localização da argila (A), dacito (R_D), andesito (R_A), basalto (R_B) e suas respectivas composições (+) para atingir 56 %m. em líquido quando o conteúdo de “CaO equivalente” é a soma do conteúdo de todos os óxidos fundentes ($K_2O+Na_2O+CaO+MgO+ FeO_{total}$) (adaptado de [135]).

Com isso se espera que as composições da argila com as diferentes rochas apresentem início de sinterização na mesma faixa de temperatura, o que deve resultar no aumento da densificação e conseqüente redução da absorção de água e no aumento da resistência mecânica. Espera-se que as propriedades físico-mecânicas sejam semelhantes entre estas composições (R_xD) após queima à mesma temperatura (1100 °C). Porém, as diferenças nas proporções mássicas e volumétricas dos teores em argila e em rocha entre as composições podem influenciar negativamente os resultados das propriedades físico-mecânicas e contribuir para frustrar as expectativas mencionadas. Neste caso a argila de referência após queima foi codificada como A_{1100} .

Tabela 15. Composições de argila e rochas calculadas com base no método diagrama de fases de equilíbrio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO}$) para obtenção de 56 %m. de líquido durante o tratamento térmico a 1100 °C.

Código da composição	Matéria-prima	Composição	Composição
		mássica [%m.]	volumétrica [%v.]
R _D D	Argila	53,0	53,9
	Dacito	47,0	46,1
R _A D	Argila	84,3	85,2
	Andesito	15,7	14,8
R _B D	Argila	69,6	69,1
	Basalto	30,4	30,9

5.3.2 Modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos como ferramenta para a definição de composições

O modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos foi realizado com a ferramenta computacional Rhyolite-MELTS [92] para Excel. As temperaturas de fusão calculadas pelo modelamento para as rochas à pressão atmosférica (0,1 MPa) foram: dacito 1167 °C, andesito 1131 °C e basalto 1195 °C.

Além da temperatura de fusão, foi modelado o teor de líquido em função da temperatura para as rochas em condições de equilíbrio termodinâmico. Os cálculos foram realizados considerando a faixa de temperatura entre 900 e 1200 °C, com variação de 5 °C. A viscosidade dos líquidos formados por cada rocha também foi modelada para a mesma faixa de temperatura [94]. Os resultados dos modelamentos são apresentados na Tabela 16 e nas Figuras 52, 53 e 54.

Para o dacito e o andesito, as temperaturas de fusão obtidas pelo modelamento são inferiores às encontradas por DSC, 1195 e 1174 °C, respectivamente. Para o basalto, a temperatura de fusão obtida pelo modelamento é igual àquela encontrada por DSC, 1194 °C. As diferenças observadas entre os valores modelados e medidos encontram explicação nas discussões que se seguem.

Grandes diferenças podem ser observadas no comportamento da fusão modelado para as três rochas. Para o dacito (Figura 52), o comportamento da fusão é descrito por uma curva logarítmica, onde o teor em líquido atinge 75 %m. em apenas 55 °C (entre 920 e 975 °C) e somente chega a sua totalidade após mais 192 °C; para o andesito (Figura 53) o comportamento é linear entre 910 e 920 °C (semelhante ao dacito, atinge 32 %m. em líquido em um intervalo de 10 °C) e entre 920 e 1135 °C, onde ocorre a fusão dos 68%m. restantes e; para o basalto (Figura 54) o comportamento modelado é descrito por uma curva exponencial, na qual o teor em líquido atinge 50 %m a 1125 °C de líquido e atinge sua totalidade nos próximos 60 °C.

Tabela 16. Teor de líquido e viscosidade do líquido em função da temperatura para o dacito, andesito e basalto, calculados por modelamentos para pressão constante de 0,1 MPa.

T [°C]	Dacito		Andesito		Basalto	
	Teor de líquido [%m.]	Viscosidade do líquido [10 ² Pa·s]	Teor de líquido [%m.]	Viscosidade do líquido [10 ² Pa·s]	Teor de líquido [%m.]	Viscosidade do líquido [10 ² Pa·s]
1200	100,0	269	100,0	38	100,0	1
1175	100,0	444	100,0	61	94,0	1
1150	99,2	750	100,0	103	69,1	2
1125	98,3	1303	99,4	178	49,4	3
1100	97,9	2329	92,4	317	37,3	5
1075	96,8	4296	79,4	585	30,6	8
1050	93,2	8195	66,9	1119	26,4	15
1025	86,4	16215	58,9	2229	23,6	29
1000	80,0	33387	53,3	4644	21,5	58
975	74,3	71791	49,1	10159	14,9	120
950	61,1	161866	44,1	23453	9,5	267
925	26,6	384411,2	33,6	57471,9	6,4	634,7
900	0,0	---	0,0	---	0,0	---

Os valores obtidos para a viscosidade por modelamento corroboram com os encontrados na literatura [137] para as três classes de rocha em estudo.

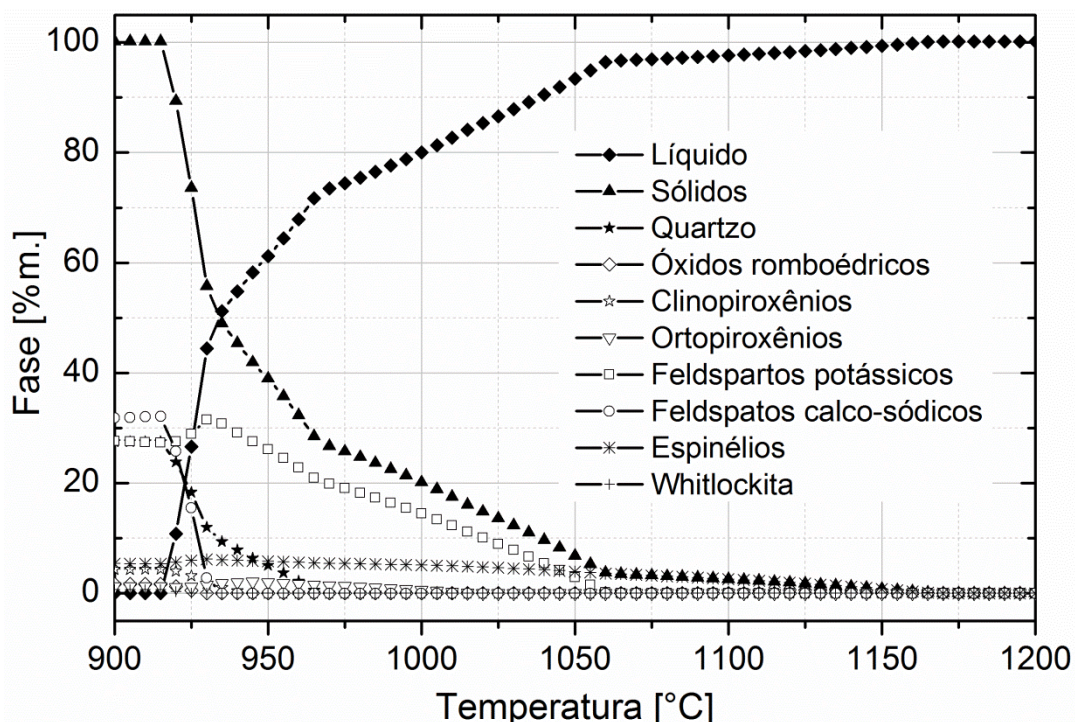


Figura 52. Formação e dissolução de fases em função da temperatura para a rocha dacito segundo modelamento com Rhyolite-MELTS.

Para o dacito em situação de equilíbrio termodinâmico (Figura 52), a fusão da apatita (grupo dos minerais de fosfato - whitlockita) a partir de 920 °C leva à formação de líquido. A fusão completa dos minerais hematita, ilmenita (óxidos romboédricos) e feldspatos potássicos (sanidina e microclínio) ocorrem logo a seguir, entre 930 e 935 °C. Com a continuidade do aquecimento, entre 945 e 965 °C termina a dissolução no líquido do diopsídio e augita (*i.e.* grupo dos clinopiroxênios com traços de hedenbergita, clinoenstatita e essenita) e do grupo mineral quartzo, respectivamente. Na sequência, os ortopiroxênios (clinoenstatita e hedenbergita) são dissolvidos a 1015 °C, o mesmo ocorre com os feldspatos calco-sódicos (albita e anortita) a 1070 °C e, por fim, a 1167 °C o grupo da espinélio (magnetita, espinélio e ulvoespinélio) se dissolve no líquido e a fusão da totalidade dos componentes do material pode ser considerada completa.

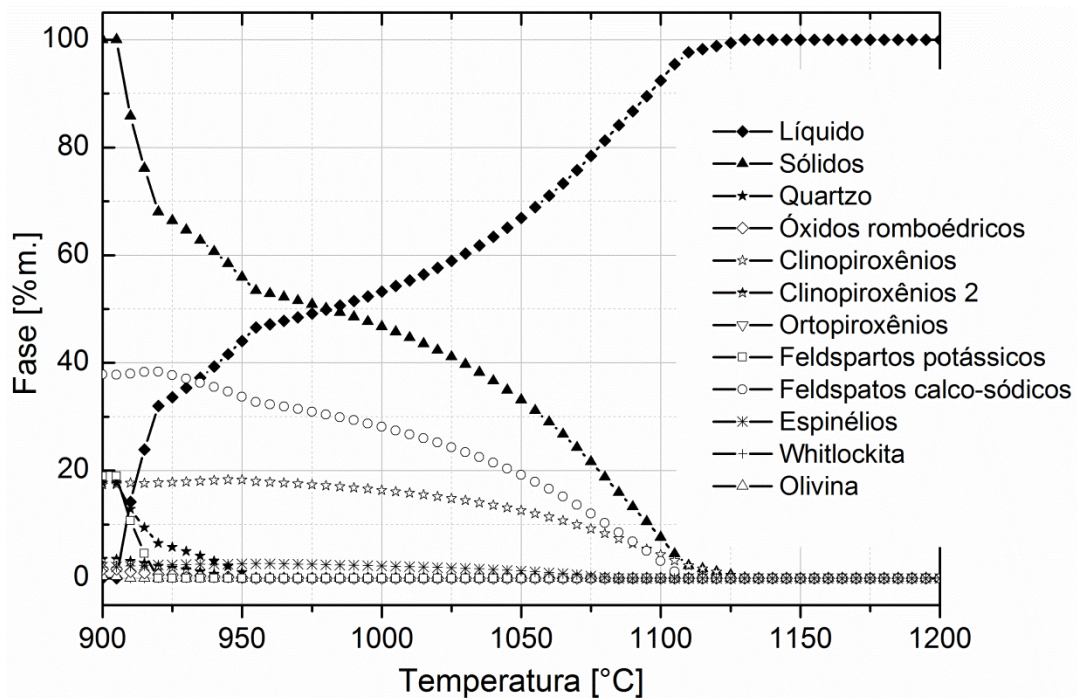


Figura 53. Formação e dissolução de fases em função da temperatura para a rocha andesito segundo modelamento com Rhyolite-MELTS.

Como mostra a Figura 53, para o andesito, a fusão da apatita (grupo dos minerais de fosfato – whitlockita) e da série minerais das olivinas (faialita, forsterita e tefroita) a partir de 910 °C leva à formação de líquido. A 950 °C funde parcialmente a série dos clinopiroxênios (hedenbergita, diopsídio, augita e clinoenstatita). A fusão completa dos feldspatos potássicos (sanidina e microclínio) e parcial dos feldspatos calco-sódicos (albita) ocorre logo a seguir, a 920 °C. Com a continuidade do aquecimento, entre 955 e 960 °C termina a dissolução no líquido do quartzo e da série dos minerais óxidos romboédricos (ilmenita, hematita, geikielita e pirofanita). Na sequência, a 1085 °C, o grupo da espinélio (magnetita, ulvoespinélio e espinélio) se dissolve no líquido e o mesmo ocorre com o restante dos feldspatos calco-sódicos (albita e anortita) a 1070 °C. A fusão da totalidade dos componentes do material pode ser considerada completa após o término da dissolução da série dos clinopiroxênios (hedenbergita, clinoenstatita e essenita).

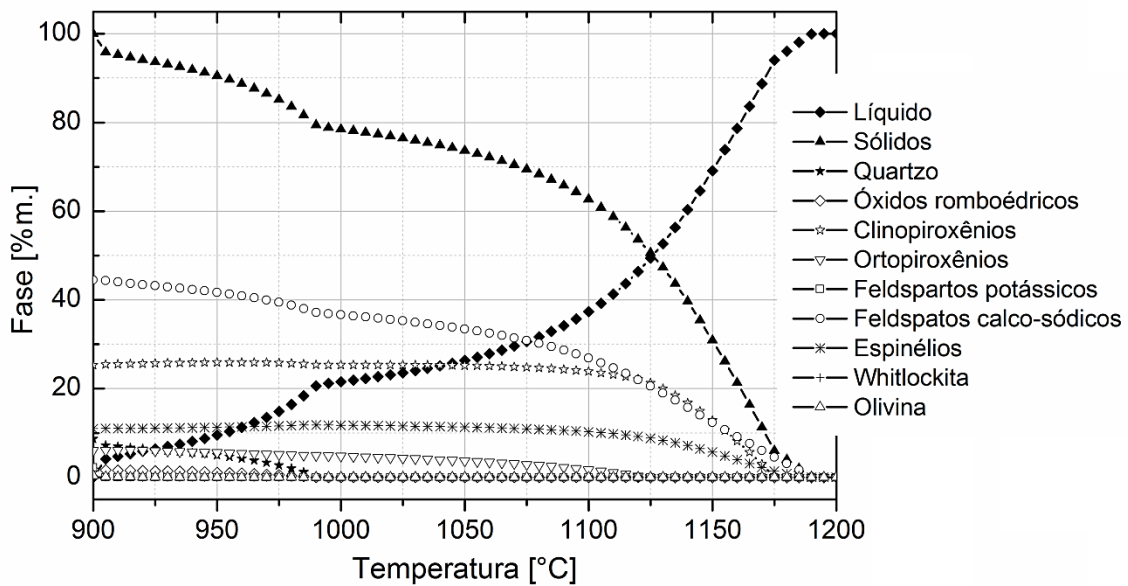


Figura 54. Formação e dissolução de fases em função da temperatura para a rocha basalto segundo modelamento com Rhyolite-MELTS.

O basalto começa a apresentar formação de líquido (Figura 54) a 905 °C com os feldspatos potássicos (sanidina e microclínio), seguido pela apatita (grupo dos minerais de fosfato - whitlockita) e pela série mineral das olivinas (forsterita, faialita e tefroita) a 920 °C. Com a continuidade do aquecimento, entre 990 e 995 °C termina a dissolução no líquido da série dos minerais óxidos romboédricos (hematita, ilmenita, geikielita e pirofanita) e do quartzo. Na sequência, os ortopiroxênios (clinoenstatita e hedenbergita) são dissolvidos a 1125 °C. O mesmo ocorre com os clinopiroxênios (diopsídio, augita, essenita, clinoenstatita e hedenbergita), série da espinélio (magnetita, espinélio e traços de ulvoespinélio) e feldspatos calco-sódicos (anortita e albita) entre 1180 e 1195 °C. Nessa última temperatura a fusão da totalidade dos componentes do material pode ser considerada completa.

Cabe lembrar que as expectativas termodinâmicas modeladas podem ser frustradas por considerações como a distribuição de tamanho de cristais (fases) devido ao emprego de matérias-primas naturais sem tratamentos térmicos prévios [136] e, portanto, podem ocorrer incoerências entre as previsões geradas pelo modelamento e os resultados práticos. Devido à dificuldade em medir o teor de líquido formado em todos os tratamentos

térmicos realizados, essas incoerências foram consideradas como erro sistemático e desconsideradas ao longo deste trabalho.

De modo a manter a comparação entre os dois métodos em avaliação, diagrama de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos, foi mantida a proporção de líquido fixa em 56 %m. para o cálculo das proporções das diferentes composições de argila com rochas, bem como, por motivos de segurança do forno (evitar o escoamento de líquido), foi estabelecida como temperatura de queima a temperatura de fusão modelada menos ~20 °C. As composições calculadas e suas respectivas temperaturas de queima são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Composições de argila e rochas e temperaturas de queima calculadas com base no modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos para obtenção de 56 %m. de líquido durante o tratamento térmico.

Código da composição	Matéria-prima	Composição	Composição	Temperatura de queima [°C]
		mássica [%m.]	volumétrica [%v.]	
R _{DM}	Argila	43,4	42,5	1145
	Dacito	56,6	57,5	
R _{AM}	Argila	42,6	41,0	1110
	Andesito	57,4	59,0	
R _{BM}	Argila	40,4	41,5	1175
	Basalto	59,6	58,5	

Ainda na Tabela 17 se observa que as proporções mássicas e volumétricas entre as composições com diferentes rochas variam pouco, o que é um excelente indício de que a influência da argila nas propriedades pode ser minimizada em termos comparativos, uma vez que sejam mantidas as argilas queimadas nas mesmas temperaturas que as composições como referências diretas.

Neste caso, também se espera que as composições da argila com as diferentes rochas formem teores semelhantes de líquido, porém, em diferentes faixas de temperatura. Almejam-se encontrar alterações semelhantes nas

propriedades físico-mecânicas entre estas composições (R_xM) e suas respectivas argilas de referência (A_{1145} para o dacito, A_{1110} para o andesito e A_{1175} para o basalto) principalmente após queima.

5.3.3 Comportamento a verde da argila e composições com dacito, andesito e basalto

A Tabela 18 apresenta as propriedades retração diametral, densidade aparente e densidade relativa e a Figura 55 a umidade de prensagem da argila e composições de argila com as três rochas calculadas por ambos os métodos em estudo após moldagem por prensagem e secagem. Como esperado, as rochas se comportaram como materiais inertes durante a moldagem e a secagem, o que é evidenciado pelos valores da retração diametral de secagem e pelo comportamento linear na redução da umidade (Figura 55) de prensagem e em comparação com a amostra de argila (A). Quanto maior o teor em rocha na composição, maior o teor em água livre após a preparação das massas, pois são os argilominerais que retêm água, conforme discutido no capítulo 5.2. A água livre em excesso é eliminada durante a conformação por prensagem pelas folgas do molde. Logo, encontrou-se maior umidade de prensagem para a argila, seguida pelas composições com rochas em função do aumento do teor em rocha.

A densidade aparente das composições é função da densidade individual das matérias-primas que delas participam e do grau de empacotamento das partículas, pois relaciona as densidades aparentes teóricas (calculadas utilizando as densidades aparentes das matérias-primas, obtidas por picnometria gasosa, e seu teor na composição) e a verde (calculada em função das dimensões e da massa). Ainda na Tabela 18 se observa que a inclusão das rochas à argila melhorou o grau de empacotamento das partículas, uma vez que a densidade relativa de todas as composições é maior do que a da argila. As composições obtidas pelo método clássico de diagrama de fases de equilíbrio [61] apresentaram densidades relativas diferentes em função do teor em rocha, *i.e.* quanto maior o teor em rocha maior a densidade relativa. As composições obtidas pelo método de modelamento termodinâmico apresentaram a mesma densidade relativa, uma vez que o teor em rocha nessas composições varia muito pouco, até 2,5 %vol.

Tabela 18. Retração diametral, densidade aparente e densidade relativa da argila (A) e das composições de argila com dacito, andesito e basalto, calculadas pelos métodos diagrama de fases de equilíbrio (R_xD) e modelamento termodinâmico (R_xM) após prensagem e secagem.

Código da composição	Método para o cálculo das composições	Retração diametral [%]	Densidade aparente [g/cm ³]	Densidade relativa [%]
A		1,1 ± 0,1	1,86 ± 0,03	67 ± 1
R_{xD}	Diagrama de fases de equilíbrio	0,1 ± 0,1	2,02 ± 0,01	74 ± 1
R_{AD}		0,8 ± 0,1	1,89 ± 0,01	69 ± 1
R_{BD}		0,6 ± 0,1	1,96 ± 0,02	70 ± 1
R_{DM}	Modelamento termodinâmico	0,1 ± 0,1	1,98 ± 0,01	73 ± 1
R_{AM}		0,1 ± 0,1	1,95 ± 0,01	73 ± 1
R_{BM}		0,2 ± 0,1	2,08 ± 0,01	73 ± 1

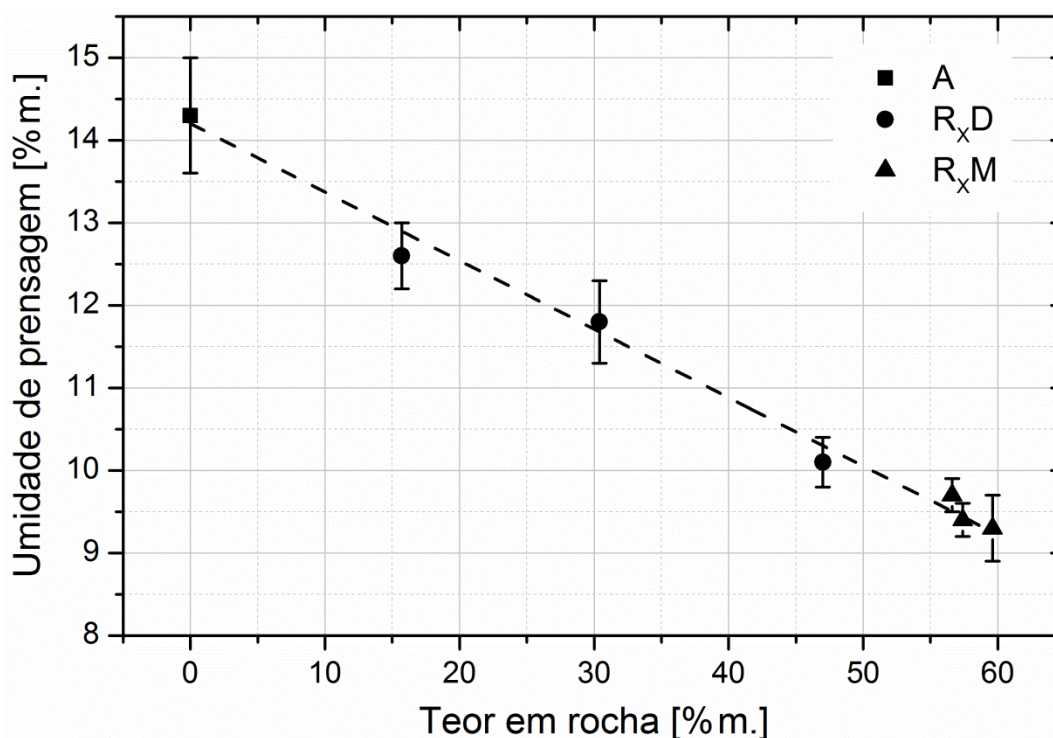


Figura 55. Umidade de prensagem em função do teor em rocha para a argila (A) e composições com dacito, andesito e basalto calculadas pelo método de diagrama de fases (R_xD) e modelamento termodinâmico (R_xM).

Quanto à rota de processamento, cabe ressaltar que a umidade necessária para a moldagem por prensagem é inferior à necessária para a moldagem por extrusão. Foram encontradas diferenças na umidade para prensagem e extrusão de cerca de 10 pontos percentuais tanto para a argila (A) como para as composições com dacito ($R_D D$ e $R_D M$). Porém, as tendências comportamentais observadas na retração de secagem dos corpos-de-prova extrudados (Figura 35) são diferentes das observadas nos corpos-de-prova prensados, nos quais as composições $R_D D$ e $R_D M$ apresentaram retração quase nula. Estatisticamente não foi observada variação na densidade aparente a verde da argila moldada por prensagem ($1,87 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$) e por extrusão ($1,90 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$, Figura 34). Porém, as densidades das composições com dacito prensadas são expressivamente superiores às esperadas por extrusão: $2,02$ ($R_D D$) e $1,98 \text{ g/cm}^3$ ($R_D M$) em comparação com $1,89$ e $1,87 \text{ g/cm}^3$. Esses resultados sugerem que a argila, independente da rota de processamento, pode ter atingido um grau de empacotamento próximo ao ideal para sua distribuição granulométrica com as técnicas de moldagem empregadas; por outro lado, as composições com dacito atingiram um grau mais elevado de empacotamento com a moldagem por prensagem.

5.3.4 Comportamento após queima da argila e composições com dacito, andesito e basalto

Os efeitos dos tratamentos térmicos sobre as propriedades e microestruturas da argila e composições com dacito, andesito e basalto, calculadas pelos métodos de diagrama de equilíbrio de fases e modelamento termodinâmico para sistemas magmáticos, são apresentados na Tabela 19 e nas Figuras 56 a 65.

Apesar do potencial de fusão das rochas, todas as composições apresentaram retração diametral após queima inferior àquelas encontradas para a argila, independentemente da temperatura de queima. Conforme discutido no capítulo 5.1 e 5.2, a argila sofre transformações ao longo da queima que resultam em retrações volumétricas, e.g. caulinita para metacaulinita, metacaulinita para espinélio e sílica, espinélio para mulita, além da sinterização propriamente dita dos demais constituintes da argila. As rochas apresentam retração volumétrica acentuada unicamente quando se inicia a

sinterização. Os resultados de retração diferem dos encontrados para as amostras processadas por extrusão (Figura 40), o que pode ser explicado pela grande diferença anteriormente discutida na umidade necessária para a moldagem e consequentes aumento da densidade e redução da porosidade a verde, uma vez que a variação dimensional na queima é menor quanto maior a densidade a verde [138].

Tabela 19. Retração diametral, densidade e porosidade aparentes após queima.

Código da composição	Temperatura de queima [°C]	Retração diametral [%]	Densidade aparente [g/cm ³]	Porosidade aparente [%]
A ₁₁₀₀	1100	7,8 ± 0,3	2,24 ± 0,03	20,5 ± 0,4
R _D D	1100	4,0 ± 0,1	2,30 ± 0,01	14,2 ± 0,2
R _A D	1100	6,4 ± 0,2	2,25 ± 0,01	19,4 ± 0,4
R _B D	1100	5,0 ± 0,3	2,21 ± 0,01	22,6 ± 0,3
A ₁₁₄₅	1145	8,3 ± 0,1	2,34 ± 0,03	16,1 ± 0,4
R _D M	1145	4,0 ± 0,2	2,42 ± 0,01	5,8 ± 0,3
A ₁₁₁₀	1110	8,2 ± 0,1	2,27 ± 0,04	19,6 ± 0,4
R _A M	1110	4,6 ± 0,3	2,36 ± 0,02	3,6 ± 0,8
A ₁₁₇₅	1175	8,8 ± 0,1	2,38 ± 0,02	11,7 ± 0,6
R _B M	1175	6,8 ± 0,2	2,55 ± 0,04	0,5 ± 0,1

A Figura 56 mostra a variação da perda ao fogo com o teor em rocha presente nas composições. A baixa perda de massa ao fogo das matérias-primas rochosas faz com que todas as composições de argila com rocha tenham menor perda ao fogo em relação à argila, proporcional à quantidade de rocha. Ainda na Figura 56, percebe-se que os únicos dois pontos que fogem ao comportamento linear de perda ao fogo são aqueles que representam as composições com andesito, uma vez que esta rocha tem perda ao fogo maior do que as demais rochas, de 3,5 %m (Tabela 7).

Estes resultados permitem inferir sobre o papel fundamental que a argila tem no processamento dos materiais cerâmicos tradicionais: é ela que confere

a plasticidade das massas necessária à conformação dos materiais, já que a umidade na conformação depende da sua quantidade relativa na composição (Figura 55) e a perda ao fogo está diretamente relacionada com a presença dos argilominerais e matéria orgânica (Figura 56).

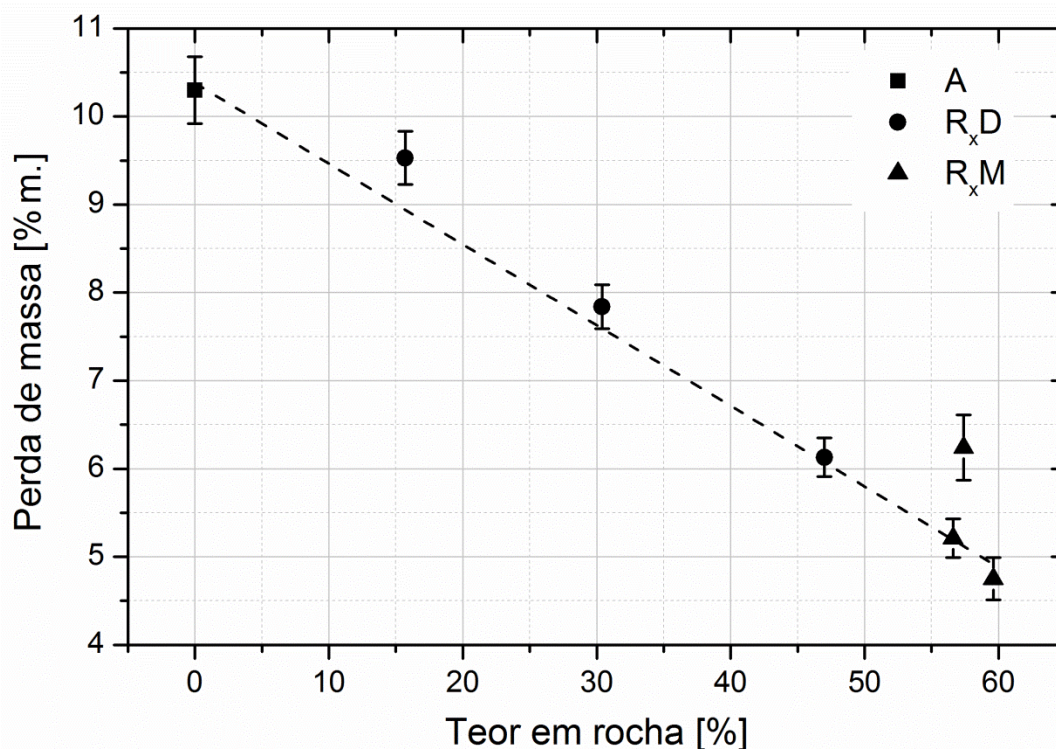


Figura 56. Perda ao fogo em função do teor em rocha para a argila (A) e composições com dacito, andesito e basalto, calculadas pelo método do diagrama de equilíbrio de fases (R_xD) e pelo método do modelamento termodinâmico (R_xM). O ajuste linear foi realizado excluindo as composições com andesito.

Conforme esperado, a densidade aparente da argila e das composições (Tabela 19) aumenta após a queima devido aos efeitos causados pelo tratamento térmico, *e.g.* sinterização, redução da porosidade e formação de novas fases. Com o aumento da temperatura de queima a densidade da argila passa de 2,24 g/cm³ após queima a 1100 °C para 2,38 g/cm³ após queima a 1175 °C. A comparação direta entre as composições com uma mesma rocha calculadas pelos diferentes métodos não pode ser feita, pois as concentrações não são iguais. Porém, é notório que as densidades das composições calculadas pelo modelamento termodinâmico são maiores do que aquelas

calculadas pelo método do diagrama de fases, bem como as porosidades aparentes são claramente inferiores.

As microestruturas obtidas após queima mostram que a amostra constituída unicamente de argila (Figura 57, A₁₁₀₀) possui uma matriz de estrutura fina, homogênea e regular, a qual não difere (aparentemente por microscopia óptica) daquela obtida por extrusão e queimada à mesma temperatura (Figura 44). Aqui também é notória a presença de inclusões de partículas maiores, identificadas principalmente como cristais pertencentes ao grupo mineral do quartzo, além de pequenos bolsões onde ocorreu a formação local de líquido (regiões contínuas com poros arredondados). Em todas as figuras geradas por microscopia as regiões escuras com formatos indefinidos correspondem ao arrancamento ou quebra de partículas durante a preparação da superfície para análise (Figura 57, coluna BF), geralmente de partículas de quartzo devido ao desprendimento da matriz causado pela retração da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ que ocorre no resfriamento.

Como mostra a Figura 57, coluna DIC, a adição das diferentes rochas aumentou o número de partículas com tamanhos entre um e dois micrometros na microestrutura das composições com argila, proporcional ao teor de rocha adicionado: 47%*m.* para o dacito (R_DD), 15,7 %*m.* para o andesito (R_AD) e 30,4 %*m.* para o basalto (R_BD).

A composição com dacito (Figura 57, R_DD coluna BF) apresentou uma matriz mais contínua, em comparação com a referência argila (A₁₁₀₀) e demais composições com rochas, o que indica que houve maior formação de fase líquida nesta composição. Esse resultado se deve à baixa formação de líquido gerado pela argila em contraste com o previsto pelo diagrama de fases (44 %*m.*). A microestrutura da composição com dacito obtida por prensagem é semelhante ao que se esperaria para a mesma composição extrudada e também queimada a 1100 °C.

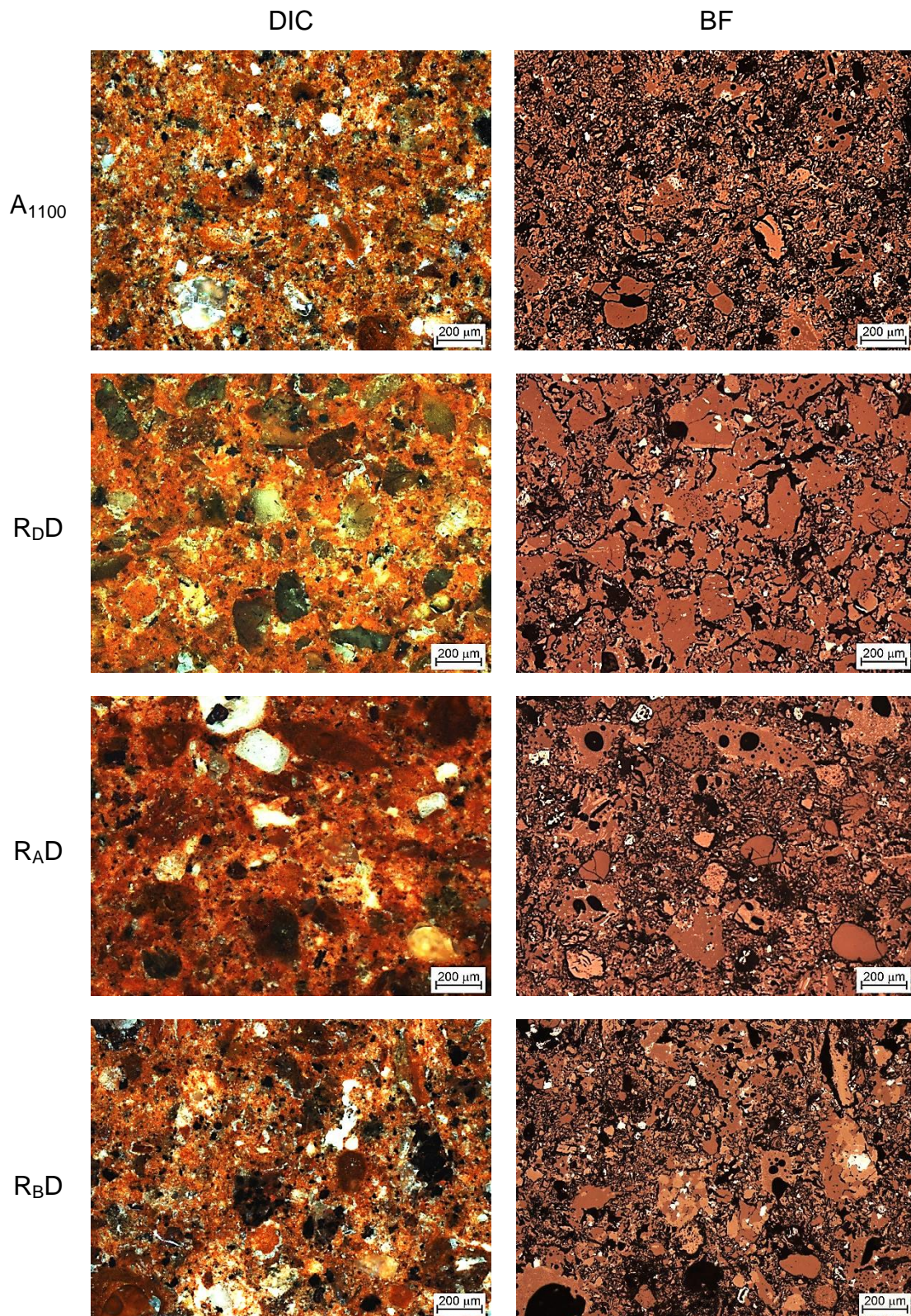


Figura 57. Microestrutura da argila (A) e das composições com dacito (R_DD), andesito (R_AD) e basalto (R_BD) que foram calculadas pelo método de diagrama de equilíbrio de fases após queima a 1100 °C, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. Escala: 200 μm.

A composição com andesito (Figura 57, R_{AD}) apresentou maior número de bolsões de líquido do que a argila (regiões contínuas com poros arredondados). A composição com basalto (R_{BD}), porém, apresentou algumas regiões contínuas, mas quase sem a presença de bolhas, o que pode ser resultado de fenômenos de sinterização no estado sólido ou com a presença de líquido em pequena escala. Essas regiões não são dominantes e parecem isoladas pela matriz argilosa.

Como reflexo da microestrutura, a absorção de água (AA) das composições calculadas pelo método do diagrama de fases (Figura 58a) tem comportamentos diferentes entre si. As composições com dacito (R_{DD}) e andesito (R_{AD}) reduziram a AA, enquanto a composição com basalto (R_{BD}) a aumentou. O dacito proporcionou a maior redução da AA. Os resultados de resistência à flexão (MRF) também apresentaram comportamentos diferentes entre si (Figura 59a), com comportamento semelhante, mas em sentido oposto, ao observado para a absorção de água: as composições com dacito e andesito apresentaram MRF médio superior ao da argila e o basalto inferior.

A adição de dacito proporcionou a maior redução na absorção de água (Figura 58a, R_{DD}), o maior MRF (Figura 59a, R_{DD}) e a microestrutura mais contínua (Figura 57, R_{DD}) o que reforça que sua composição com argila gerou mais líquido do que as demais. O andesito melhorou ligeiramente as propriedades físico-mecânicas (Figuras 58a e 59a, R_{AD}), o que em conjunto com a microestrutura (Figura 57, R_{AD}) sugere que houve a formação de líquido, mas em quantidade inferior ao dacito, certamente devido ao teor em rocha entre as composições em causa, 15,7 %m. para o andesito contra 47 %m. para o dacito. Os resultados obtidos para o basalto (Figuras 58a e 59a, R_{BD}) indicam que o teor de líquido formado por esta rocha a 1100 °C por uma hora não foi suficiente para reforçar a estrutura da argila ou mesmo reduzir a porosidade.

Fica evidente pela avaliação das microestruturas em conjunto com os resultados das propriedades físico-mecânicas das composições concebidas com base no método de diagrama de fases de equilíbrio que não foi atingido o mesmo teor em líquido para as composições com diferentes rochas nas condições utilizadas neste trabalho (queima a 1100 °C por uma hora).

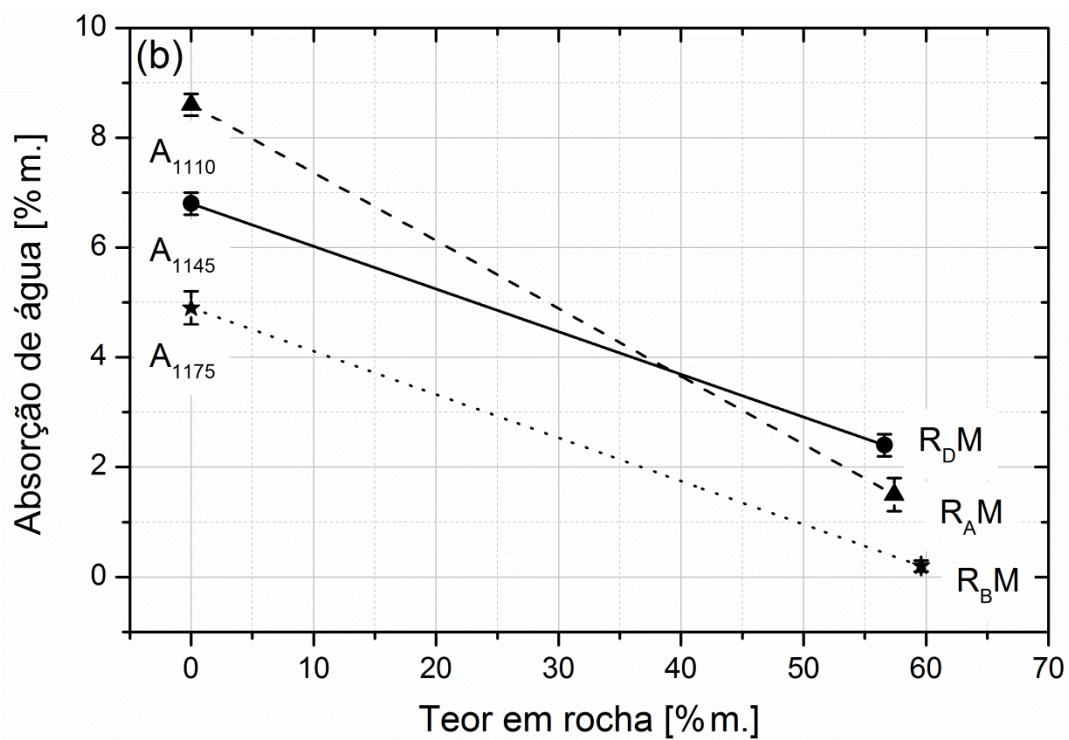
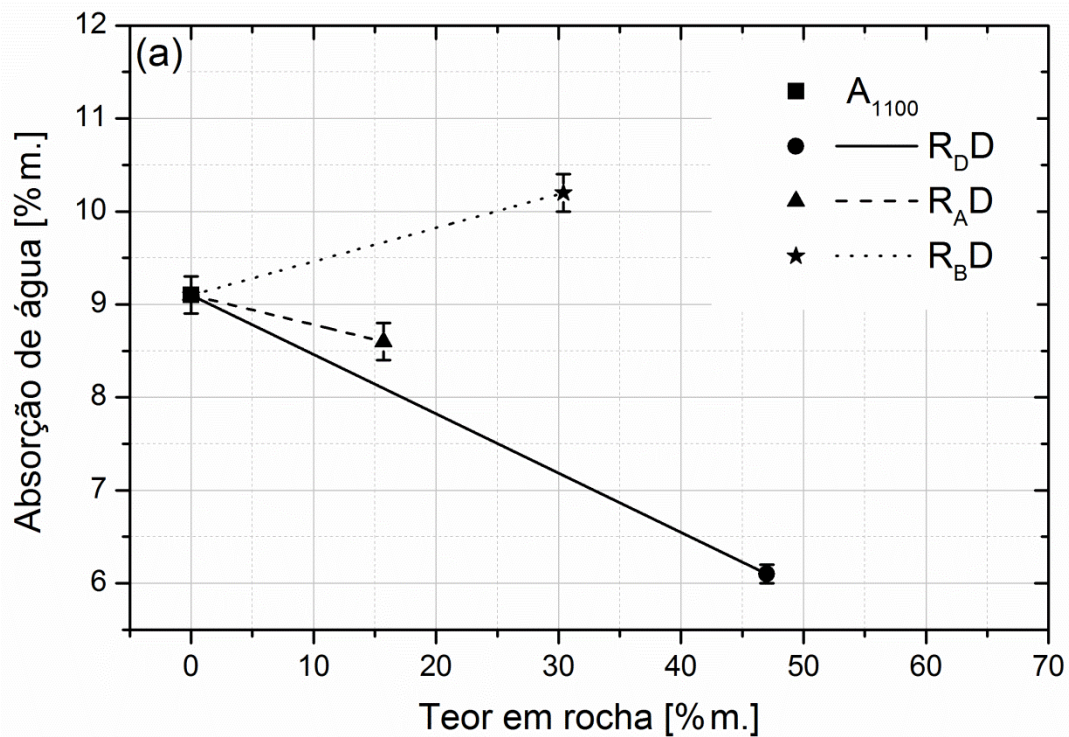


Figura 58. Absorção de água em função do teor em rocha para: (a) a argila e composições com dacito, andesito e basalto calculadas pelo método do diagrama de equilíbrio de fases e queimadas a 1100 °C e, (b) a argila e composições com dacito ($T_{\text{queima}} = 1145^{\circ}\text{C}$), andesito ($T_{\text{queima}} = 1110^{\circ}\text{C}$) e basalto ($T_{\text{queima}} = 1175^{\circ}\text{C}$) calculadas pelo método do modelamento termodinâmico.

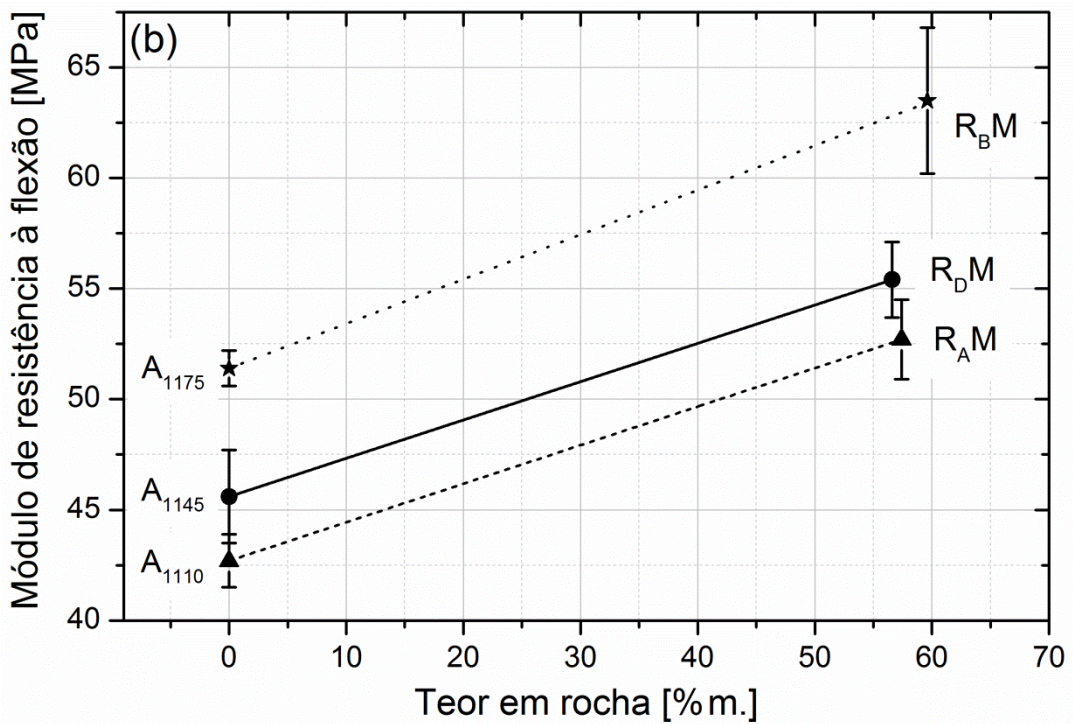
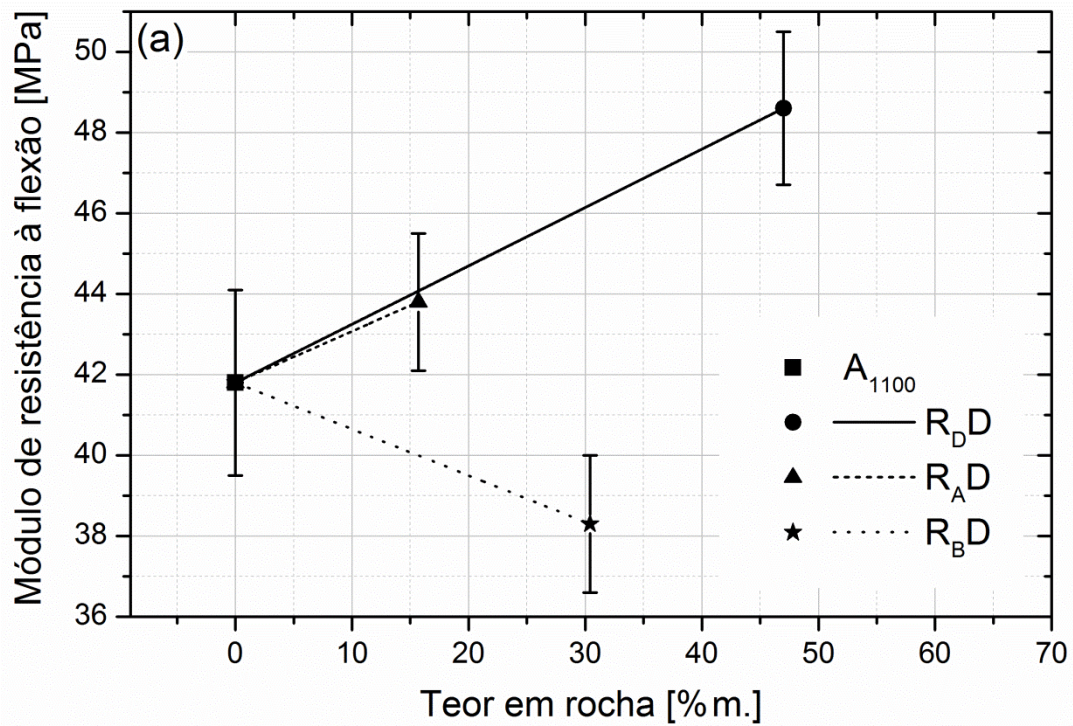


Figura 59. Módulo de resistência à flexão do teor em rocha para: (a) a argila e composições com dacito, andesito e basalto calculadas pelo método do diagrama de equilíbrio de fases e queimadas a 1100 °C e, (b) a argila e composições com dacito ($T_{\text{queima}} = 1145^{\circ}\text{C}$), andesito ($T_{\text{queima}} = 1110^{\circ}\text{C}$) e basalto ($T_{\text{queima}} = 1175^{\circ}\text{C}$) calculadas pelo método do modelamento termodinâmico.

Quanto à rota de processamento (prensagem e extrusão), comparando a argila e a composição com dacito, a AA e MRF têm tendências comportamentais semelhantes, A reduz (Figuras 41 e 58a, $R_D D$) e o MRF aumenta (Figuras 42 e 59a, $R_D D$) independente da rota de processamento com a adição de dacito e queima a 1100 °C. Os valores médios e diferenças detectadas entre argila e composição, contudo, são diferentes e não são factíveis de comparação.

Para as composições $R_D D$, $R_A D$ e $R_B D$, o modelamento termodinâmico estima como teor potencial para formação de líquido: 46 %m. para o dacito ($R_D D$), 14,5 %m. para o andesito ($R_A D$) e 13,9 %m. para o basalto ($R_B D$). Essa estimativa explica as alterações positivas nas propriedades físico-mecânicas causadas pelo dacito; porém, seria de se esperar resultados semelhantes entre o andesito e basalto, os quais não foram encontrados. Conforme discutido no capítulo 5.2, contudo, quanto mais distante a temperatura de tratamento térmico da temperatura de fusão da rocha maior deve ser a influência da cinética no processo. A temperatura de fusão estimada para o andesito é de 1131 °C e para o basalto 1195 °C. Como a temperatura de queima empregada foi de 1100 °C, o andesito pode ter formado mais líquido do que o basalto no tempo de queima de uma hora, o que explica a sua neutralidade estatística nas propriedades físico-mecânicas quando em comparação com a argila (A_{1100}), bem como as alterações negativas observadas para a composição com basalto.

A despeito do maior fechamento na matriz (redução na distância das partículas), nenhuma outra diferença pode ser percebida ao analisar a microestrutura da argila queimada nas diferentes temperaturas utilizando a técnica de microscopia óptica (Figuras 60, 61 e 62, A_{1110} , A_{1145} e A_{1175} , respectivamente). Com a adição das rochas, nas composições com teor em líquido calculadas pelo método de modelamento termodinâmico ($R_D M$, $R_A M$ e $R_B M$), contudo, fica notória a formação abundante de líquido independente da rocha utilizada (Figuras 60, 61 e 62, coluna BF), o que corrobora com os resultados obtidos para as propriedades físico-mecânicas.

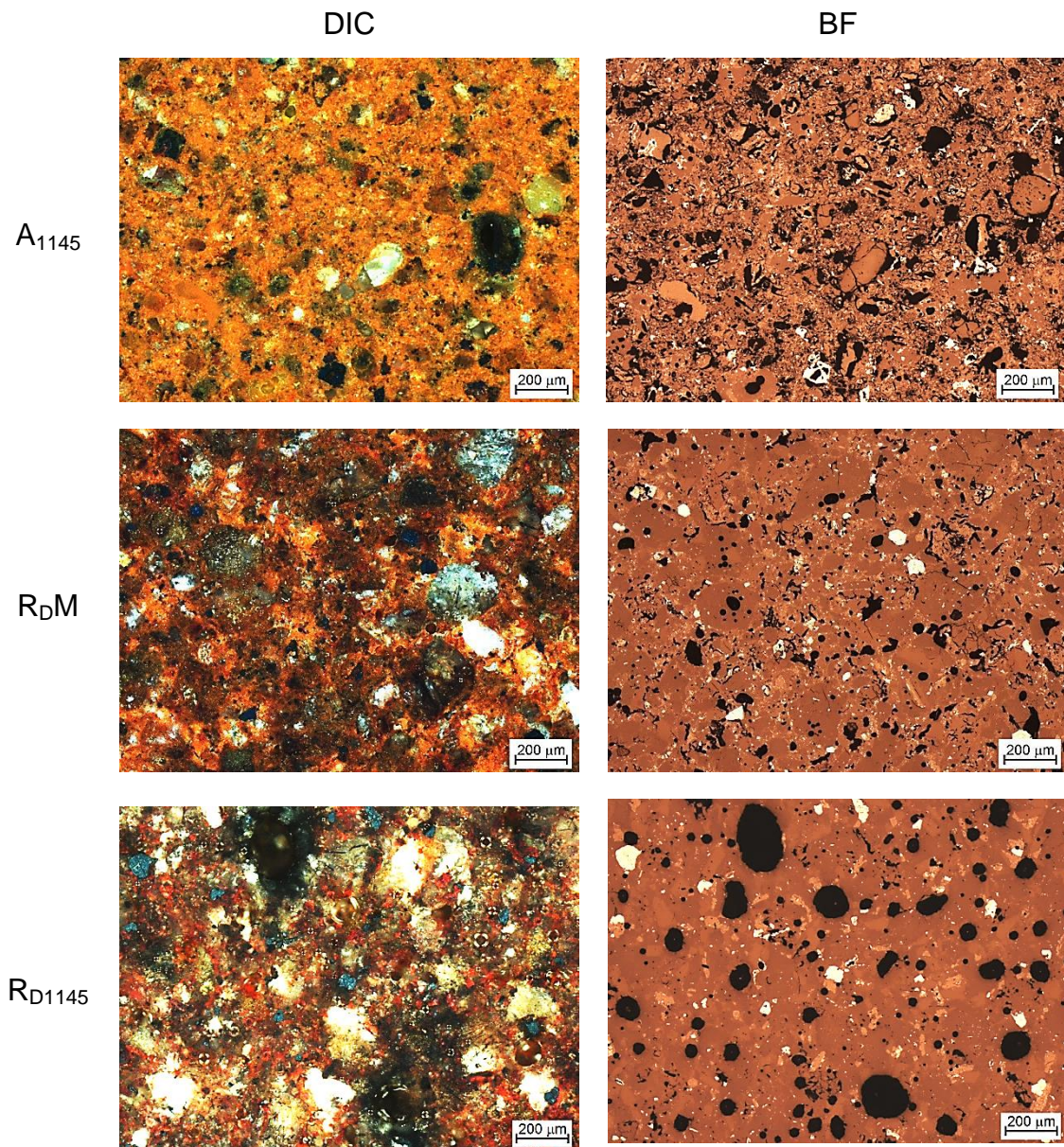


Figura 60. Microestrutura da argila (A₁₁₄₅), da composição com dacito que foi calculada pelo método de diagrama de equilíbrio de fases (R_DM) e da rocha dacito (R_D1145) após queima a 1145 °C, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. Escala: 200 μm.

A microestrutura das rochas dacito (R_D1450), andesito (R_A1110) e basalto (R_B1175) queimadas a 1145, 1110 e 1175 °C, respectivamente (Figuras 60, 61 e 62, coluna BF), mostram também como difere o tamanho das bolhas aprisionadas nos líquidos com diferentes viscosidades. Quanto maior a viscosidade maior o volume de gás aprisionado e maior o tamanho das bolhas encontradas no interior do material resfriado após fusão. Conforme esperado,

no basalto (R_{B1175}) são vistas bolhas pequenas espalhadas ao longo de toda a amostra, no andesito (R_{A1110}) bolhas maiores e em menor número e no dacito (R_{D1145}) são encontradas as maiores bolhas.

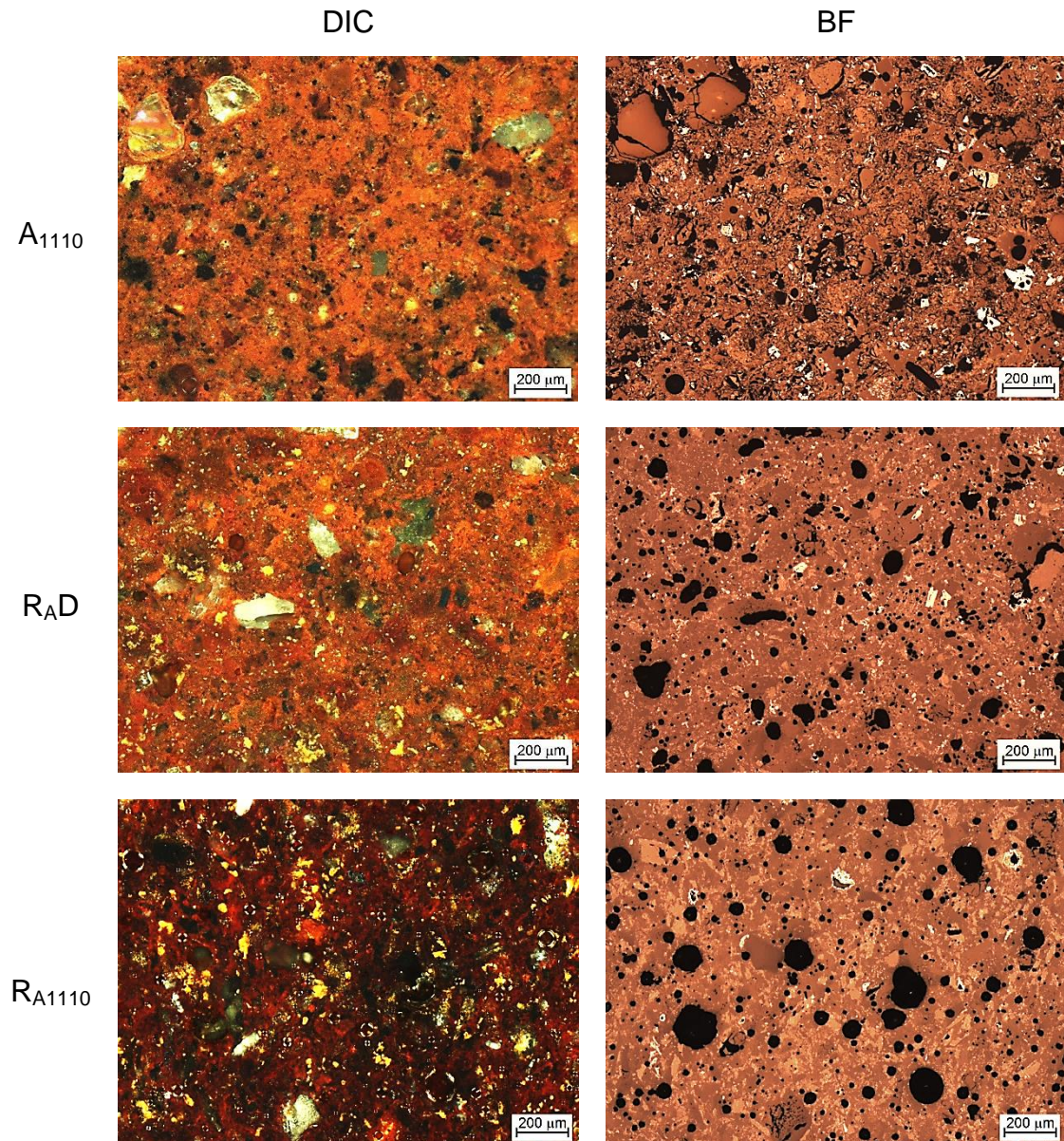


Figura 61. Microestrutura da argila (A_{1110}), da composição com andesito que foi calculada pelo método de diagrama de equilíbrio de fases (R_{AM}) e da rocha andesito (R_{A1110}) após queima a 1110 °C, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. Escala: 200 μm .

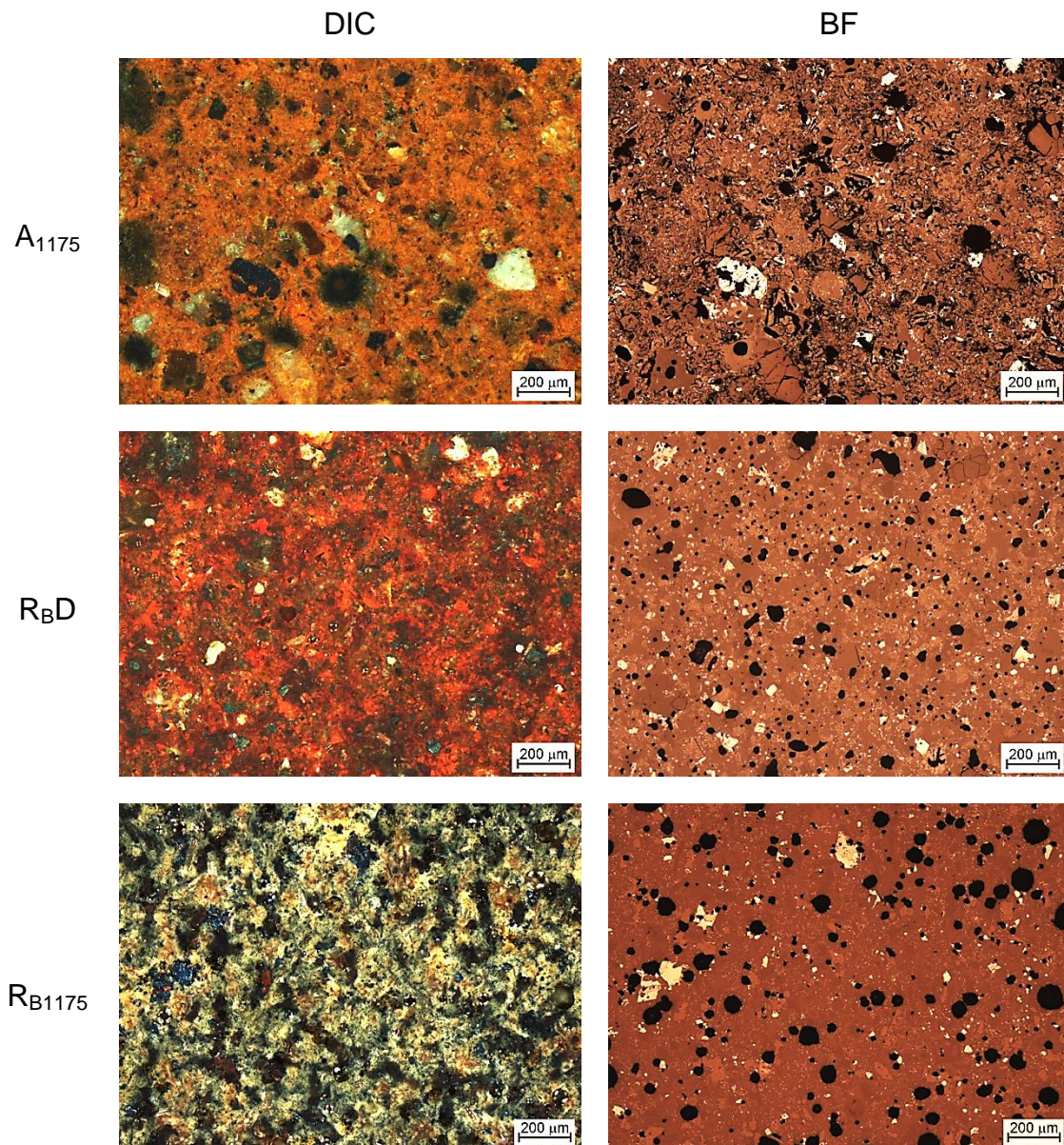


Figura 62. Microestrutura da argila (A₁₁₇₅), da composição com basalto que foi calculada pelo método de diagrama de equilíbrio de fases (R_BM) e da rocha basalto (R_B1175) após queima a 1175 °C, onde DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro. Escala: 200 μm.

Outra observação importante quanto à viscosidade está na capacidade de molhamento, como mostram as Figuras 63 e 64, onde se observa que com o tratamento térmico, o basalto (menor viscosidade, 1×10^2 Pa·s a 1175 °C) escoou e formou uma gota com ângulo de contato de 16° sobre a pastilha de argila e se ancorou sobre a superfície da mesma (detalhes na Figura 63, R_B sob A₁₁₇₅); o andesito (viscosidade de 251×10^2 Pa·s a 1110 °C) não chegou a

escoar ou a se deformar significativamente (manteve a forma cilíndrica original), mas molhou a argila o suficiente para se ancorar sobre a mesma (detalhes na Figura 63, R_A sob A₁₁₁₀ – meio e borda BF); o dacito, contudo, com viscosidade de $836 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $1145 \text{ }^\circ\text{C}$, não se deformou e nem molhou a argila a ponto se aderir (detalhes na Figura 63, R_D sob A₁₁₄₅).

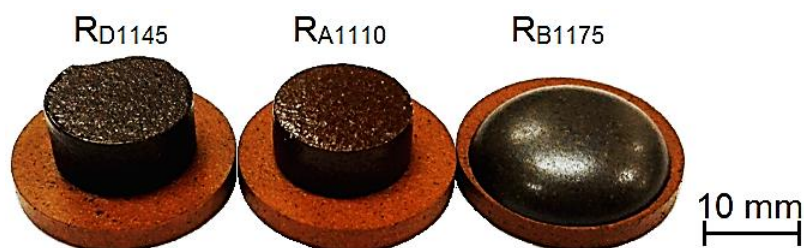


Figura 63. Fotografia dos resultados dos testes de molhabilidade de cilindros prensados de dacito após queima a $1145 \text{ }^\circ\text{C}$ (R_{D1145}), andesito após queima a $1110 \text{ }^\circ\text{C}$ (R_{A1110}) e basalto após queima a $1175 \text{ }^\circ\text{C}$ (R_{B1175}) sobre cilindros prensados de argila.

Quanto à absorção de água (AA), as amostras de argila (A₁₁₁₀, A₁₁₄₅ e A₁₁₇₅) apresentaram redução da AA com o aumento da temperatura. As composições com as diferentes rochas, calculadas pelo método do modelamento termodinâmico (Figura 58b), apresentaram comportamentos semelhantes entre si, uma vez que as três composições reduziram expressivamente a AA em comparação com as amostras de argila de referência queimadas na mesma temperatura. A composição com dacito resultou na menor redução da AA, 4,4 pontos percentuais, enquanto a adição de andesito (R_AD) proporcionou a maior redução, 7,1 pontos percentuais. A composição com basalto atingiu a menor absorção, chegando a 0,2 %m. de água absorvida.

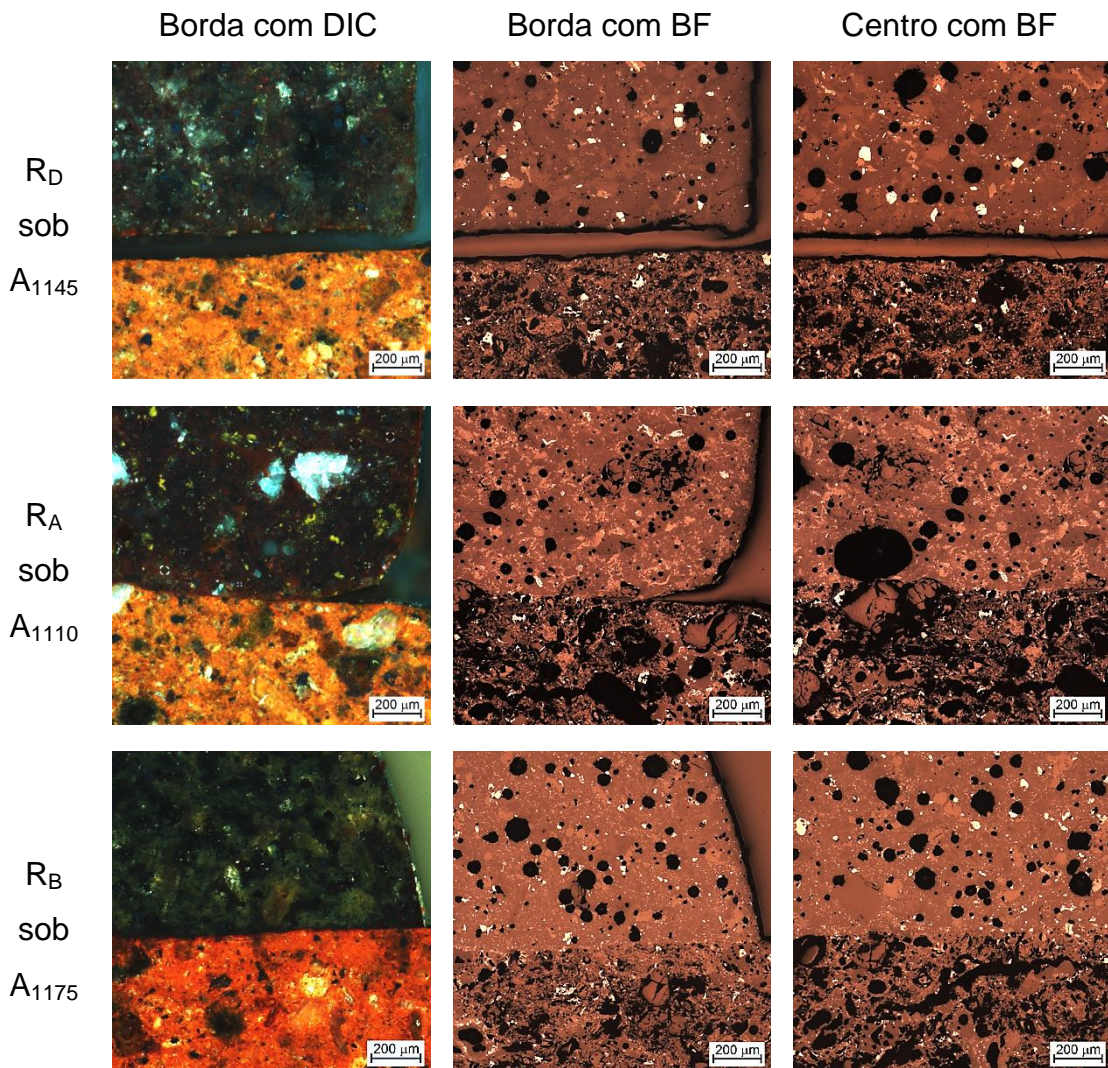


Figura 64. Microestrutura de seção cortada das rochas dacito (R_D), andesito (R_A) e basalto (R_B) prensadas na forma de cilindros e queimadas sobre cilindros prensados de argila (A) a 1145, 1110 e 1175 °C, respectivamente. DIC corresponde a contraste de interferência diferencial e BF a campo escuro.

Escala: 200 μm.

Esses resultados, bem como os das porosidades aparentes para as composições calculadas com o Rhyolite-MELTS, podem ser explicados pelas diferenças expressivas nas viscosidades das rochas fundidas. O dacito, a 1145 °C, tem viscosidade calculada de 836×10^2 Pa·s, o andesito, a 1110 °C, de 251×10^2 Pa·s e, o basalto, a 1175 °C, de 1×10^2 Pa·s. Quanto maior a viscosidade do líquido maior a resistência ao fluxo e, portanto, à permeação dos poros. A maior resistência ao fluxo pode ser vista, até certo ponto, como

uma vantagem, pois reduz a possibilidade de deformações nas peças; contudo, pode dificultar a permeação do líquido nos poros e impedir assim o fechamento completo dos mesmos. Outra desvantagem de líquidos muito viscosos é o aprisionamento de bolhas de gases o que, conjugado com a maior dificuldade em fechar os poros, aumenta a porosidade aparente, como mostra a Tabela 19, onde para as composições calculadas com o Rhyolite-MELTS, o dacito (R_{DM}) apresentou a maior porosidade aparente, seguido pelo andesito (R_{AM}) e, finalmente o basalto (R_{BM}), com a porosidade quase nula. Percebe-se que estes resultados são dependentes basicamente da viscosidade, uma vez que a quantidade de líquido deve ser a mesma para todas as composições em causa e independente da porosidade aparente de partida (em relação à argila de referência), pois a composição com andesito atingiu porosidade inferior à composição com dacito mesmo as amostras de argila de referência tendo porosidade superior.

Os MRF (Figura 59b) das amostras de argila (A_{1110} , A_{1145} e A_{1175}) apresentaram aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura, o que pode ser explicado pelo aumento da quantidade ou finalização da formação das fases estáveis mulita e cristobalita, conforme discutido ao final do capítulo 5.1.1. A Figura 59b mostra ainda que, novamente, todas as composições com rochas apresentaram comportamento semelhante e proporcionaram, em relação às suas amostras de argila de referência (mesma temperatura de queima), basicamente o mesmo ganho médio em resistência mecânica: dacito 9,8 MPa, andesito 10,0 MPa e, basalto 12,1 MPa com desvio médio geral de 2,2 MPa.

A diferença na média detectada para a composição com basalto pode ser explicada pela microestrutura diferenciada observada nesta rocha, como mostra a Figura 65, onde são destacados núcleos muito finos com estrutura cristalina dendrítica que compõe a matriz. Estruturas dendríticas proporcionam um reforço pronunciado na resistência mecânica, conforme a literatura [139]. As estruturas dendríticas são formadas em rochas básicas por minerais da série piroxênio [140, 141].

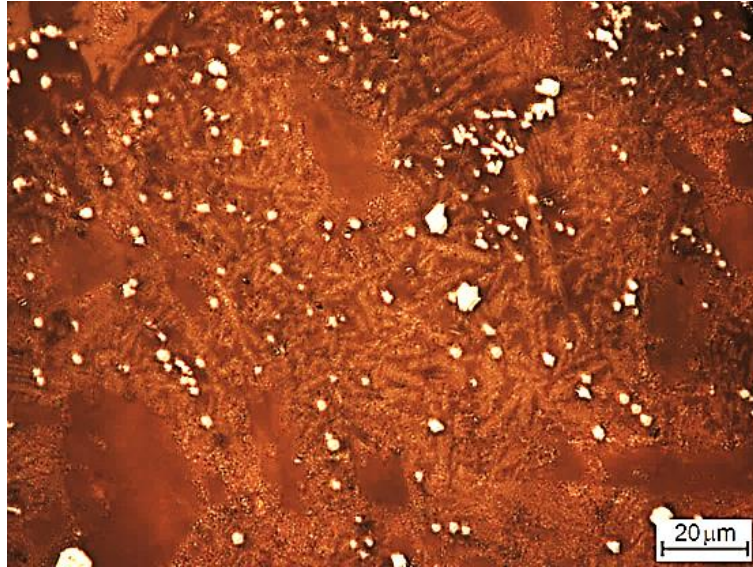


Figura 65. Microestrutura dendrítica observada com campo escuro no basalto (R_{B1175}) após queima a 1175 °C. Escala: 20 μm .

Os resultados obtidos para as composições concebidas com base no método de modelamento termodinâmico, utilizando a ferramenta computacional Rhyolite-Melts, indicam que foi possível a obtenção de um teor de líquido proporcional para as composições com as diferentes rochas e tratamentos térmicos. A manutenção das proporções mássica e também volumétrica entre as matérias-primas plástica e fundente foi fundamental para se atingir resultados proporcionais entre as diferentes composições.

As três rochas em estudo demonstraram potencial para serem utilizadas como matérias-primas para a indústria cerâmica. O emprego de rochas pela indústria cerâmica deve ter em consideração aspectos como a plasticidade para o processo de conformação (principalmente extrusão), uma vez que se comportam como inertes durante as etapas de preparação de massa, moldagem e secagem; e como a temperatura de queima, a fim de atingir as propriedades desejadas em função do teor potencial de formação de líquido promovido pelas rochas.

A fina distribuição e tamanho das partículas das rochas em pó possibilita a concepção de composições concentradas em rocha. O emprego de argilas mais plásticas pode permitir o desenvolvimento de composições com concentrações ainda mais elevadas em rocha (> 75 %m.).

A adição das rochas aumentou a densidade relativa em relação à argila devido à sua distribuição e tamanho de partículas. Este resultado demonstrou ser fundamental principalmente nas temperaturas mais baixas de queimas, pois se reflete em propriedades como absorção de água, porosidade aparente e módulo de resistência à flexão e independe da formação de líquido para promover tais propriedades de interesse tecnológico. Com isso e por se tratarem de matérias-primas inertes, em concentrações adequadas, os pós de rochas podem ainda ser utilizados como redutores de plasticidade para argilas excessivamente plásticas, sem prejudicar ou ainda promovendo as propriedades físico-mecânicas.

A temperatura de queima é um aspecto fundamental para a seleção de matérias-primas rochosas como material fundente. Como mostram os resultados, o ponto de fusão de rochas pode variar em dezenas de graus. De modo geral, rochas ácidas e intermediárias têm ponto de fusão inferior ao de rochas básicas. Porém, a realização de estudos para cada ocorrência deve ser priorizada, pois como apresentado neste estudo a temperatura de fusão é função de toda a composição química e não pode ser estimada unicamente com base no grau de acidez das rochas.

Em função dos resultados e métodos apresentados é possível estimar novas composições de massas utilizando rochas como matérias-primas majoritárias ou minoritárias e definir os parâmetros de processo (e.g. curvas de queima – na maioria dos casos sem a necessidade de alterações em plantas fabris) para a produção de diversos produtos, por exemplo:

- Telhas – produto que busca a máxima resistência mecânica, com o menor peso (espessura), a mínima absorção de água (absorção abaixo de 3 %m. caracteriza telhas resistentes à gelevidade) e porosidade aparente, requer temperatura de queima próxima do ponto de fusão da rocha selecionada e concentração média a elevada de material rochoso para a formação abundante de líquido;
- Blocos e tabelas – produtos os quais buscam elevada resistência mecânica e absorção de água entre 8 e 22 %m. [142], o que demanda temperatura de queima baixa a média (até 950 °C) e

concentração em rocha baixa a média, pois a formação de líquido pode ser localizada ou nula (reforço mecânico por formação local de líquido ou por aumento da densidade aparente);

- Revestimentos – produtos com acabamento semelhante ao esmaltado (elevada resistência mecânica e absorção de água zero) requerem elevadas concentrações em rocha e temperatura de queima próxima ao ponto de fusão da rocha empregada (principalmente tendo em vista o tempo reduzido para queima dessa classe de produtos) para a formação abundante de líquido; produtos com acabamento não esmaltado demandam temperatura de queima e concentração em rocha baixas a médias, pois a formação de líquido pode ser localizada ou nula;
- Utensílios de cozinha – para atingir acabamento semelhante ao esmaltado, resistência mecânica elevada, absorção de água e porosidade aparente próximos de zero, esta classe de produtos exige concentração elevada de rocha e temperatura de queima próxima do ponto de fusão da rocha para a formação abundante de líquido.

O tempo na temperatura de queima não foi uma variável avaliada neste estudo, pois não foram detectadas variações microestruturais entre as paredes e o centro dos corpos-de-prova. Sua influência, porém, é ser fundamental para a formação de líquido e manutenção da forma em componentes concebidos com composições rochosas, principalmente quando a temperatura de queima é igual ou superior à temperatura de fusão das rochas. A formação excessiva de líquidos com viscosidade suficientemente baixa para fluir pode danificar fornos permanentemente.

A etapa de secagem deve ser atendida rigorosamente quando se trabalha com matérias-primas rochosas visando a formação de líquidos. Devido à elevada viscosidade dos líquidos, os gases liberados durante a etapa de queima são em sua maioria retidos no interior dos componentes na forma de bolhas, portanto, quanto menor a formação de gases menor o número e tamanho das bolhas.

Com isso, o potencial tecnológico e econômico da utilização de composições de argila e rochas fica evidente, o que inclui a eliminação de um resíduo por nobre destinação. Porém, como foi demonstrado ao longo de todo o estudo, para quaisquer implementações ou inovações faz-se imprescindível a realização de testes que possibilitem a identificação apropriada das matérias-primas em questão, de modo a viabilizar a definição das composições e condições de processamento visando atingir os desempenhos desejados dentro das condições de processamento disponíveis.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram selecionadas e caracterizadas quatro matérias-primas, sendo uma delas argila primária e as outras três rochas de diferentes classes oriundas da formação Serra Geral. As matérias-primas apresentaram potencial para a produção de componentes cerâmicos, devido à composição química e mineralógica, bem como ao desempenho frente a tratamentos térmicos. As matérias-primas rochosas na forma de pó – subproduto das sucessivas etapas de britagem – podem ser utilizadas pela indústria cerâmica sem qualquer necessidade de moagem, pois sua adição não comprometeu a moldabilidade por extrusão ou prensagem. Porém, a classificação granulométrica por peneiramento é recomendada em função do grau de acabamento desejado ou classe de produto que será produzido. Nesta perspectiva, o conceito tradicional de que as massas cerâmicas devem ser constituídas por matérias-primas plásticas (geralmente argilas, fundamentais para os processos de conformação), inertes (normalmente referindo-se ao quartzo, presente na forma de areias) e fundentes (todas as fontes de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, como feldspatos, calcita, dolomitas, etc.) se mostra ultrapassado, já que foi demonstrada neste trabalho a viabilidade da utilização de rochas, as quais não são classificadas especificamente em qualquer uma dessas classes. A incorporação de rochas deve satisfazer a finalidade à qual é proposta. Para a produção de componentes tradicionais da indústria da construção civil, nomeadamente blocos, tabelas e telhas, estas rochas substituem eficazmente argilas de baixa plasticidade (magras) e areia, normalmente utilizadas para o controle da plasticidade e das retrações excessivas de secagem e de queima, pois não absorvem água durante a etapa de preparação de massa e não interferem ou participam ativamente das reações químicas que ocorrem nessas etapas do processamento, uma vez que, nessas aplicações, as temperaturas de queima são relativamente baixas, inferiores a 950 °C, zona de temperaturas onde as rochas avaliadas não apresentam formação profusa de líquido. Por esses motivos, apresentam caracteristicamente o comportamento de materiais inertes. Para a produção de produtos mais nobres, onde as temperaturas de queima são superiores a 1000

°C e são fundamentais valores de absorção de água baixos e resistências mecânicas diferenciadas, e.g. revestimentos, telhas resistentes à geleidade, utensílios de cozinha, etc., o trabalho mostrou que estas rochas são igualmente adequadas para esses fins: os conteúdos em elementos alcalinos, alcalino-terrosos e ferro são suficientes para promover a formação abundante de líquido que promovem os processos de sinterização, o que resulta no fechamento da porosidade, redução da absorção de água e aumento pronunciado da resistência mecânica. O método modelamento termodinâmico do equilíbrio de fases em sistemas magmáticos se mostrou adequado para o cálculo de composições e para a definição da temperatura de queima quando se trabalha com rochas, pois são matérias-primas naturais com elevada heterogeneidade química e mineralógica. As rochas devem ser tratadas como sistemas abertos onde toda a composição deve ser considerada simultaneamente, uma vez que o tratamento térmico modifica o equilíbrio químico de forma dinâmica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bories, C., Aouba, L., Vedrenne, E., Vilarem, G.; Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization; *Constr Build Mater*, **2015**, 91, 158-163.
2. Demir, I.; Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks; *Waste Manage*, **2008**, 28, 622-627.
3. Demir, I., Baspınar, M.S., Orhan, M.; Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production; *Build Environ*, **2005**, 40, 1533-1537.
4. Ferreira, W.L., Reis, E.L., Lima, R.M.F.; Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production of claylime brick; *J Clean Prod*, **2015**, 87, 505-510.
5. Menezes, R.R., Neves, G.A., Ferreira, H.C.; O Estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas; *Rev Bras Eng Agric Ambient*, **2002**, 6(2), 303-313.
6. Segadaes, A.M., Carvalho, M.A., Acchar, W.; Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products; *Appl Clay Sci*, **2005**, 30(1), 42-52.
7. Souza, A.E., Teixeira, S.R., Santos, G.T.A., Longo, E.; Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process; *Cerâmica*, **2013**, 59, 147-155.
8. Vieira, C.M.F., Soares, T.M., Sánchez, R., Monteiro, S.N.; Incorporation of granite waste in red ceramic; *Mater Sci Eng A*, **2004**, 373, 115–121.
9. Zhang, L.; Production of bricks from waste materials – A review; *Constr Build Mater*, **2013**, 47, 643-655.
10. Souza Santos, P.; *Ciência e tecnologia de argilas - Volume 1*; Edgar Blücher: São Paulo, **1992**.
11. Teixeira, W., Fairchild, T.R., Toledo, M.C.M.d., Taioli, F.; *Decifrando a Terra*; Instituto Brasileiro de Edições Pedagógicas: São Paulo, **2009**.

12. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G.; *Handbook of clay science*; Elsevier: Amsterdam, **2006**.
13. *Britannica illustrated science library: rocks and minerals*; Encyclopedia Britannica Inc.: Chicago, **2011**.
14. United States Geological Survey; *Classification of metamorphic and other composite genesis rocks, including hydrothermally altered, impact-metamorphic, mylonitic, and cataclastic rocks*, disponível em <http://pubs.usgs.gov/of/2004/1451/sltt/appendixB/appendixB.pdf> (acesso em 09/09/2016).
15. Jackson, J.A., Bates, R.L.; *Glossary of geology*; American Geological Institute: Falls Church, **1997**.
16. Klein, C., Dutrow, B., Dana, J.D., Klein, C.; *Manual of mineral science*; Wiley: Hoboken, **2008**.
17. Gill, R.; *Igneous rocks and processes : a practical guide*; Wiley-Blackwell: Hoboken, **2010**.
18. Cox, K.G., Bell, J.D., Pankhurst, R.J.; *The interpretation of igneous rocks*; George Allen & Unwin: Londres, **1979**.
19. Johannsen, A.; *A descriptive petrography of the igneous rocks*; The University of Chicago Press: Chicago, **1939**.
20. Streckeisen, A.L.; Classification and nomenclature of plutonic rocks. recommendations of the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks; *artigo completo no Geologische Rundschau, Internationale Zeitschrift für Geologie*, **1974**.
21. Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., Bellieni, G., Dudek, A., Efremova, S., Keller, J., Lamere, J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Woolley, A.R.; *Igneous rocks - a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*; Cambridge University Press: Cambridge, **2004**.

22. Nelson, S.A.; *Volcanoes, magmas and volcanic eruptions*; Tulane University; disponível em http://www.tulane.edu/~sanelson/Natural_Disasters/volcan&magma.htm (acesso em 03/11/2016).
23. Camp, V.; *How volcanos works*; San Diego State University, Department of Geological Science; disponível em http://www.geology.sdsu.edu/how_volcanoes_work/Controls.html (acesso em 03/11/2016).
24. Melnik, O., Cashman, K.V., Blundy, J., Costa, A., Whittington, A., Zellmer, G., Llewelling, E.; *Big Idea: Magma moves in fits and starts - unsteady magmatic flow, viscosity, feeding systems*, disponível em <https://magmamovesinfits.wordpress.com> (acesso em 07/11/2016).
25. Hummel, R.E.; *Understanding materials science: history, properties, applications*; Springer: Nova York, **2004**.
26. Velde, B.; *Introduction to clay minerals : chemistry, origins, uses, and environmental significance*; Chapman & Hall: Londres, **1992**.
27. Velde, B., Meunier, A.; *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*; Springer: Berlim, **2008**.
28. Badillo, E.J., Rodríguez, A.R.; *Mecánica de suelos: fundamentos de la mecánica de suelos*; Limusa S.A.: Cidade do México, **2005**.
29. Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais; *Os minerais argilosos*, disponível em <http://www.cprm.gov.br> (acesso em 15/03/2016).
30. Bender, W., Händle, F.; *Brick and Tile Making: Procedures and Operating Practice in the Heavy Clay Industries*; Bauverlag GmbH: Berlim, **1982**.
31. Sanfeliu, T., Cepriá, J.J.; *Materias primas y métodos de producción de materiales cerámicos; artículo completo na XVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas*; Baeza, **2001**.
32. Guggenheim, S., Martin, R.T.; *Definition of clay and clay mineral - joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees; Clay Miner*, **1995**, 43(2), 255-256.

33. Eberl, D.D.; Clay Mineral formation and transformation in rocks and soils; *Philos T R Soc A*, **1984**, 311(1517), 241-257.
34. Wilson, M.J.; The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives; *Clay Miner*, **1999**, 34(1), 7-25.
35. Kloprogge, J.T., Duong, L.V., Frost, R.L.; A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels; *Environ Geol*, **2005**, 47, 967-981.
36. Associação Brasileira de Cerâmica; *Informações Técnicas - Matérias-primas naturais*, disponível em www.abceram.org.br (acesso em 13/10/2014).
37. Kaul, P.F.T.; *Geografia do Brasil: Região Sul*; Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Rio de Janeiro, **1990**.
38. Holz, M.; *Do mar ao deserto: a evolução do Rio Grande do Sul no tempo geológico*; Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, **1999**.
39. Pedron, F.A., *Mineralogia, morfologia e classificação de saprolitos e neossolos derivados de rochas vulcânicas no Rio Grande do Sul*; Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo: Santa Maria, **2007**.
40. Lemos, R.C., Azolim, M.A.D., Abrão, P.U.R., Santos, M.C.L.; *Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul*; Ministério da Agricultura, Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária: Recife, **1973**.
41. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; *Projeto RADAMBRASIL - Geologia; folhas SH 22 Porto Alegre e parte das folhas SH 21 Uruguaiana e SI 22 Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra*; na série Levantamento de recursos naturais; Companhia Brasileira de Artes Gráficas: Rio de Janeiro, **1986**.

42. Conselho Regional de Desenvolvimento do Vale do Caí; *Planejamento estratégico regional do Vale do Caí - 2010/2014*; Gráfica Dominó Ltda: São Sebastião do Caí, **2010**.
43. Zorzi, J.E., Echeverregaray, S.G., Emiliano, J.V., Perottoni, C.A., Cruz, R.C.D.; Caracterização de matérias-primas cerâmicas do Vale do Rio Caí; *Cerâmica*, **2012**, 58, 509-515.
44. Clemente, C.A., Azevedo, A.C.; Mineral weathering in acid saprolites from subtropical, southern Brazil; *Sci Agric*, **2007**, 64(6), 601-607.
45. Fundação de Economia e Estatística Siegfried Emanuel Heuser; *Municípios do conselho regional de desenvolvimento (Corede) Vale do Caí*, disponível em http://mapas.fee.tche.br/wp-content/uploads/2009/08/corede_vale_do_cai_2008_municipios.png (acesso em 19/02/2016).
46. Lima, T.M., Neves, C.A.R.; *Sumário mineral*; Ministério de Minas e Energia; Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral; Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, **2014**.
47. Serna, H.A., Rezende, M.M.; *Economia mineral do Brasil: agregados para a construção civil*; Ministério de Minas e Energia; Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral; Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, **2009**.
48. Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação*, **2009**.
49. Adams, P.J.; *Geology and ceramics: a brief review of the nature, geological occurrence, processing, and principal industrial application of the rocks and minerals used in british ceramic manufacture*; H.M. Stationery Off.: Londres, **1961**.
50. Galán, E.H., Aparicio, P.F.; Materias primas para la industria cerámica em utilización de las rocas y minerales industriales, em *Utilización de las rocas y minerales industriales*; Sociedad Española de Mineralogia: Alicante, **2006**.

51. Pallat, N.T., D.; The role of bound water and capillary water in the evaluation of porosity in reservoir rocks; *artigo completo no European Core Analysis Symposium*, Londres, **1990**.
52. Onoda, G.Y., Hench, L.L.; *Ceramic processing before firing*; Wiley: Nova York, **1978**.
53. Emiliano, J.V.; *Guia de utilização de resíduos na indústria da cerâmica vermelha*; Editora SENAI: Rio de Janeiro, **2006**.
54. Enrique, J.E.N., Amorós, A.J.L., Monzo, F.M.; *Tecnología cerámica: pastas cerámicas*; Universidad de Valência: Valência, **1985**.
55. Emiliano, J.V.; *Manual de melhoria de preparação de argilas para produção*; Editora SENAI: Rio de Janeiro, **2006**.
56. Händle, F.; *Extrusion in ceramics*; Springer: Berlim, **2007**.
57. Abajo, M.F.; *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos*; Beralmar Tecnologic S.A.: Terrassa, **2000**.
58. Cruz, R.C.D., Zorzi, J.E., Emiliano, J.V., Echeverregaray, S.G., Susin Neto, A., Tilton, A.P., Oliveira, K.; *Boletim técnico - processamento cerâmico a seco*; Universidade de Caxias do Sul; disponível em <https://www.uces.br/site/midia/arquivos/boletim-tecnico-processamento-ceramico-a-seco.pdf> (acesso em 18/04/2016).
59. Reed, J.S.; *Principles of ceramics processing*; Wiley: Nova York, **1995**.
60. Verdés S/A Máquinas e Instalações; *Manual de Instruções: Extrusora de Laboratório Modelo 051*, **2004**.
61. Segadães, A.M.; Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes; *Adv Appl Ceram*, **2006**, 105(1), 46-54.
62. Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M.; Trends in formation of crystalline and amorphous phases during the firing of clay bricks; *Tile & Brick Int J*, **1999**, 15(3), 179-182.
63. Pracidelli, S., Melchiades, F.G.; Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha; *Cerâmica Industrial*, **1997**, 2(1), 31-35.

64. Motta, J.F.M., Zanardo, A., Cabral Junior, M.; As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos; *Cerâmica Industrial*, **2001**, 6(2), 28-39.
65. Motta, J.F.M., Cabral Junior, M., C., T.L., Zanardo, A.; As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional; *Cerâmica Industrial*, **2002**, 7(1), 33-40.
66. Kara, A., Ozer, F., Kayaci, K., Ozer, P.; Development of a multipurpose tile body: Phase and microstructural development; *J Eur Ceram Soc*, **2006**, 26(16), 3769-3782.
67. Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C.; Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification; *Appl Clay Sci*, **2014**, 96, 91-109.
68. Dana, K., Dey, J., Das, S.K.; Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles; *Ceram Int*, **2005**, 31(1), 147-152.
69. Acchar, W., Vieira, F.A., Segadães, A.M.; Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: properties and microstructure development; *Mat Sci Eng a-Struct*, **2006**, 435, 606-610.
70. Menezes, R.R., Brasileiro, M.I., Goncalves, W.P., Santana, L.N.D., Neves, G.A., Ferreira, H.S., Ferreira, H.C.; Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics; *Mater Res-Ibero-Am J*, **2009**, 12(2), 201-209.
71. Correia, S.L., Dienstmann, G., Fogueras, M.V., Segadaes, A.M.; Effect of quartz sand replacement by agate rejects in triaxial porcelain; *J Hazard Mater*, **2009**, 163(1), 315-322.
72. Hojamberdiev, M., Eminov, A., Xu, Y.H.; Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles; *Ceram Int*, **2011**, 37(3), 871-876.
73. Junkes, J.A., Prates, P.B., Hotza, D., Segadaes, A.M.; Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study; *Appl Clay Sci*, **2012**, 69, 50-57.

74. Ergul, S., Ferrante, F., Piscicella, P., Karamanov, A., Pelino, M.; Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass-ceramic materials; *Ceram Int*, **2009**, 35(7), 2789-2795.
75. Acchar, W., Vieira, F.A., Hotza, D.; Effect of marble and granite sludge in clay materials; *Mat Sci Eng a-Struct*, **2006**, 419(1-2), 306-309.
76. Moreira, J.M.S., Manhaes, J.P.V.T., Holanda, J.N.F.; Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste; *J Mater Process Tech*, **2008**, 196(1-3), 88-93.
77. Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N.; Characterization of granite waste for incorporation in red ceramic; *Mater Sci Forum*, **2005**, 498-499, 728-733.
78. Torres, P., Manjate, R.S., Quaresma, S., Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F.; Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges; *J Eur Ceram Soc*, **2007**, 27(16), 4649-4655.
79. Catarino, L., Sousa, J., Martins, I.M., Vieira, M.T., Oliveira, M.M.; Ceramic products obtained from rock wastes; *J Mater Process Tech*, **2003**, 143, 843-845.
80. Segadães, A.M., Carvalho, M.A., Ferreira, H.C.; Using phase diagrams to deal with moisture expansion; *Ceram Int*, **2003**, 29(8), 947-954.
81. Dondi, M., Ercolani, G., Fabbri, B., Marsigli, M.; An approach to the chemistry of pyroxene formed during the firing of Ca-rich silicates ceramics; *Clay Miner*, **1998**, 33(3), 443-452.
82. Dondi, M., Marsigli, M., Venturi, I.; Microstructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing; *Brit Ceram Trans J*, **1999**, 98(1), 12-18.
83. Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C.; Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles; *artigo completo no International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering*: Pennsylvania, Estados Unidos da América, **2003**.

84. Echallier, J.C., Mery, S.; L'évolution minéralogique et physico-chimique des pâtes calcaires ou cours de la cuisson; *Géologues*, **1992**, 87-88, 64-70.
85. Ghiorso, M.S., Sack, R.O.; Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures; *Contrib Mineral Petrol*, **1995**, 119(2), 197-212.
86. Keller, C.B., Schoene, B., Barboni, M., Samperton, K.M., Husson, J.M.; Volcanic-plutonic parity and the differentiation of the continental crust; *Nature*, **2015**, 523, 301-307.
87. Ghiorso, M.S.; LSEQIEQ: a FORTRAN IV subroutine package for the analysis of multiple linear regression problems with possibly deficient pseudorank and linear equality and inequality constraints; *Comput Geosci*, **1983**, 9(3), 391-416.
88. Asimow, P.D., Ghiorso, M.S.; Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations; *Am Mineral*, **1998**, 83(9-10), 1127-1132.
89. *MELTS - Software for thermodynamic modeling of phase equilibria in magmatic systems*, disponível em <http://melts.ofm-research.org/> (acesso em 03/11/2016).
90. Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W., Kress, V.C.I.; The pMELTS: an revision of MELTS aimed at improving calculation of phase relations and major element partitioning involved in partial melting of the mantle at pressures up to 3 GPa; *Geochem Geophys Geosyst*, **2002**, 3(5), 1-35.
91. Gualda, G.A.R., Ghiorso, M.S., Lemons, R.V., Carley, T.L.; Rhyolite-MELTS: a modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems; *J Petrol*, **2012**, 53(5), 875-890.

92. Gualda, G.A.R., Ghiorso, M.S.; MELTS_Excel: a microsoft Excel-based MELTS interface for research and teaching of magma properties and evolution; *Geochem Geophys Geosyst*, **2015**, 16(1), 315-324.
93. Ghiorso, M.S., Gualda, G.A.R.; An H₂O-CO₂ mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS; *Contrib Mineral Petrol*, **2015**, 169, 1-30.
94. Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B.; Viscosity of magmatic liquids: a model; *Earth Planet Sc Lett*, **2008**, 271(1–4), 123-134.
95. Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B.; *Silicate melt viscosity calculator*; University of British Columbia, Department of Earth & Ocean Science; disponível em <https://www.eoas.ubc.ca/~krussell/viscosity/grdviscosity.html> (acesso em 03/11/2016).
96. Bultrago, N.R.; *Manual preliminar de petrografía aplicada al estudio de materiales pétreos para carreteras*; Ministério de Minas y Energía, Instituto Colombiano de Geología y Minería: Bogotá, **2010**.
97. Nardy, A.J.R., Machado, F.B., Zanardo, A., Galembeck, T.M.B.; *Mineralogia óptica de cristais transparentes – parte prática*; Cultura Acadêmica: São Paulo, **2009**.
98. Brilha, J., Henriques, R.; *Rochas de Portugal ao microscópio: aplicação multimídia on-line*; Universidade do Minho, Departamento de Ciências da Terra; disponível em <http://www.dct.uminho.pt/rpmic> (acesso em 10/02/2016).
99. Raith, M.M., Raase, P., Reinhardt, J.; *Guia para microscopia de minerais em lâminas delgadas*; e-Book, **2014**.
100. Lever, T., Haines, P., Rouquerol, J., Charsley, E.L., Van Eckeren, P., Burlett, D.J.; ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC recommendations 2014); *Pure Appl Chem*, **2014**, 86(4), 545-553.
101. American Society for Testing and Materials; *ASTM E473-16: Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology*, **2016**
102. Netzsch GmbH; *Simultaneous Thermal Analysis Netzsch Jupiter STA 449 Instruction Manual*: Selb, **2011**.

103. Netzsch GmbH; *Dilatometer series - Netzsch DIL 402 expedis classic: method, instrument, applications*, disponível em <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/dilatometer> (acesso em 15/04/2016).
104. Börger, A., Supancic, P., Danzer, R.; The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: part I - stress distribution in the disc; *J Eur Ceram Soc*, **2002**, 22(9-10), 1425-1436.
105. Börger, A., Supancic, P., Danzer, R.; The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: part II - analysis of possible errors in the strength determination; *J Eur Ceram Soc*, **2004**, 24(10-11), 2917-2928.
106. Albers, A.P.F., Melchiades, F.G., Machado, R., Baldo, J.B., Boschi, A.O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X; *Cerâmica*, **2002**, 48(305), 34-37.
107. Moore, D.M., Reynolds, R.C.; *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*; Oxford University Press: Nova York, **1997**.
108. Bigg, P.H.; Density of mercury; *Brit J Appl Phys*, **1964**, 15(9).
109. Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 13818:1997 – Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaios. Anexo C: Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão*, **1997**.
110. American Society for Testing and Materials; *ASTM C373 - 88 (2006) - Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products*, **2006**.
111. Thomazi, E., *Influência do ciclo de resfriamento do molde a obtenção de discos cerâmicos por injeção em baixa pressão*; Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica: Caxias do Sul, Brasil, **2014**.
112. Titton, A.P.; *Desempenho mecânico de cerâmicos injetados à baixa pressão*; Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia: Caxias do Sul, Brasil, **2014**.

113. Souza, G.P., Sousa, S.J.G., Terrones, L.A.H., Holanda, J.N.F.; Mineralogical analysis of brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic; *Cerâmica*, **2005**, 51, 381-386.
114. Saikia, N.J., Bharali, D.J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., Borthakur, P.C.; Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India; *Appl Clay Sci*, **2003**, 24(1-2), 93-103.
115. Milheiro, F.A.C., Freire, M.N., Silva, A.G.P., Holanda, J.N.F.; Densification behaviour of a red firing brazilian kaolinitic clay; *Ceram Int*, **2005**, 31(5), 757-763.
116. Macedo, R.S., Menezes, R.R., Neves, G.A., Ferreira, H.C.; Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha; *Cerâmica*, **2008**, 54, 411-417.
117. Celik, H.; Technological characterization and industrial application of two turkish clays for the ceramic industry; *Appl Clay Sci*, **2010**, 50(2), 245-254.
118. Vieira, C.M.F., Holanda, J.N.F., Pinatti, D.G.; Characterization of red ceramic body used in the production of bricks in the region of Campos dos Goytacazes – RJ; *Cerâmica* **2000**, 46, 14–17.
119. Dunham, A.C.; Developments in industrial mineralogy: I. the mineralogy of brick-making; *Proc Yorks Geol Soc*, **1998**, 42(2), 95-104.
120. Chakraborty, A.K.; *Phase transformation of kaolinite clay*; Springer India: Nova Deli, **2014**.
121. Gualtieri, A., Bellotto, M., Artioli, G., Clark, S.M.; Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. part II: mullite formation; *Phys Chem Miner*, **1995**, 22(4), 215-222.
122. Brindley, G.W., Nakahira, M.; Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite; *J Am Ceram Soc*, **1957**, 40(10), 346-350.
123. Okada, K., Otsuka, N.; Characterization of the spinel phase from SiO₂-Al₂O₃ xerogels and the formation process of mullite; *J Am Ceram Soc*, **1986**, 69(9), 652-656.

124. Li, D.X., Thomson, W.J.; Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors; *J Am Ceram Soc*, **1991**, 74(10), 2382-2387.
125. Ryan, J.; *Rocks under a microscope: a web tour and exercise*, University of South Florida; disponível em <http://www.cas.usf.edu/~jryan/rocks.html> (acesso em 23/03/2016).
126. McCanta, M.C., Rutherford, M.J., Hammer, J.E.; Pre-eruptive and syn-eruptive conditions in the Black Butte, California dacite: insight into crystallization kinetics in a silicic magma system; *J Volcanol Geoth Res*, **2007**, 160(3-4), 263-284.
127. Holtz, F., Sato, H., Lewis, J., Behrens, H., Nakada, S.; Experimental petrology of the 1991-1995 Unzen dacite, Japan. part I: phase relations, phase composition and pre-eruptive conditions; *J Petrol*, **2005**, 46(2), 319-337.
128. Cashman, K., Blundy, J.; Degassing and crystallization of ascending andesite and dacite; *Philos T R Soc A*, **2000**, 358(1770), 1487-1513.
129. Pfeiffer, T.; *Volcanology photoglossary: explanation of volcanologic terms*, disponível em <http://www.volcanodiscovery.com/photoglossary/dacit.html> (acesso em 03/11/2016).
130. Taylor, S.R., McLennan, S.; *Planetary crusts: their composition, origin and evolution*; Cambridge University Press: Cambridge, **2009**.
131. Mueller, S.; *The structure of the earth's crust: based on seismic*; Elsevier Scientific Publishing Company: Londres, **1974**.
132. Gregory, K.J., Simmons, I., Brazel, A., W Day, J.W., Keller, E.A., Yanez-Arancibia, A., Sylvester, A.G.; *Environmental Sciences: A Student's Companion*; SAGE Publications Ltd.: Nova York, **2008**.
133. Souza, G.P., Sanchez, R., Holanda, J.N.F.; Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials; *Cerâmica*, **2002**, 48, 102-107.
134. Coronado, M., Segadães, A.M., Andres, A.; Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products; *Appl Clay Sci*, **2014**, 101, 390-400.

135. Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, H.F.; Phase Diagrams for Ceramists; *J Am Ceram Soc*, **1974**.
136. Donaldson, C.H.; The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt; *Mineral Mag*, **1985**, 49, 683-693.
137. Marsh, B.D.; On bimodal differentiation by solidification front instability in basaltic magmas, part 1: basic mechanics; *Geochim Cosmochim Ac*, **2002**, 66(12), 2211-2229.
138. German, R.M.; *Liquid phase sintering*; Plenum Press: Nova York, **1985**.
139. Qiao, J., Zhang, Y., Yang, H., Sang, S.; Dendritic and spherical crystal reinforced metallic glass matrix composites; *Int J Miner Metall Mater*, **2013**, 20(4), 386-392.
140. El-Shennawi, A.W.A., Mandour, M.A., Morsi, M.M., Abdel-Hameed, S.A.M.; Monopyroxenic basalt-based glass-ceramics; *J Am Ceram Soc*, **1999**, 82(5), 1191-1186.
141. Burkhard, D.J.M.; Nucleation and growth rates of pyroxene, plagioclase, and Fe-Ti oxides in basalt under atmospheric conditions; *Eur J Mineral*, **2005**, 17, 675-685.
142. Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 15270: Componentes cerâmicos*, **2005**.