

CAMILA NUNES MAGGI

Propriedades cerâmicas obtidas a partir de argilomineral sintético

**São Paulo
2018**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da USP

CAMILA NUNES MAGGI

Propriedades cerâmicas obtidas a partir de argilomineral sintético

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Engenheira de Materiais.

Orientador: Prof. Francisco Rolando
Valenzuela Diaz

São Paulo

2018

CAMILA NUNES MAGGI

Propriedades cerâmicas obtidas a partir de argilomineral sintético

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Engenheira de Materiais.

Área de Concentração: Engenharia
de Materiais

Orientador: Prof. Francisco Rolando
Valenzuela Diaz

São Paulo
2018

CATALOGAÇÃO – NA – FONTE

MA
sint

Catálogo-na-publicação

Maggi, Camila
Propriedades cerâmicas obtidas a partir de argilomineral sintético / C.
Maggi – São Paulo, 2018.
39 p. 28

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.ESMECTITA SINTÉTICA 2.ESTEVENISTA 3.ARGILA
4.CARACTERIZAÇÃO 5.CERÂMICAS AVANÇADAS I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

TF-2018
M 271 P

2895815

H 2018 F

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009341

MAGGI, CAMILA. Propriedades cerâmicas obtidas a partir de argilomineral sintético / C. Maggi - São Paulo, 2018. 38 p. 22 p

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a minha família, por sempre ter me apoiado e ter tornado possível que eu me concentrasse completamente em meus estudos.

Gostaria de agradecer a atenção, apoio e orientação dados pelo professor Francisco Rolando Valenzuela Diaz e também à doutoranda Thamyres Cardoso por toda a colaboração ao longo do desenvolvimento do trabalho, sem a qual nada disso teria sido possível.

Agradeço também à Margarita pelo auxílio e paciência em ensaios no laboratório, e também aos amigos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, que auxiliaram nos ensaios necessários para a confecção do trabalho.

Por fim, agradeço a Tereza Pessoa Silva, por ter me apoiado nos momentos em que quis desistir e sempre tinha uma palavra de apoio para me dar quando mais precisava.

RESUMO

As argilas esmectíticas, constituídas de argilominerais esmectíticos e maior ou menor grau de impurezas, estão presentes em grandes quantidades na crosta terrestre e possuem características interessantes que possibilitam sua utilização em diversos segmentos da indústria. A produção de argilominerías esmectíticos sintéticos é de extrema importância para garantir menor variabilidade e melhores propriedades. Neste trabalho foi efetuada a caracterização de duas amostras de argilomineral esmectítico estevensita. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, e ensaios de absorção de água e compressão. As argilas, após queima, demonstraram baixa resistência mecânica e elevada porosidade, tornando-as bons isolantes térmicos potenciais.

Palavras chaves: Esmectita sintética; estevensita; argila; caracterização; cerâmicas avançadas.

RESUMO

As argilas esmectíticas, constituídas de argilominerais esmectíticos e maior ou menor grau de impurezas, estão presentes em grandes quantidades na crosta terrestre e possuem características interessantes que possibilitam sua utilização em diversos segmentos da indústria. A produção de argilominerías esmectíticas sintéticas é de extrema importância para garantir menor variabilidade e melhores propriedades. Neste trabalho foi efetuada a caracterização de duas amostras de argilomineral esmectítico estevensita. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, e ensaios de absorção de água e compressão. As argilas, após queima, demonstraram baixa resistência mecânica e elevada porosidade, tornando-as bons isolantes térmicos potenciais.

Palavras chaves: Esmectita sintética; estevensita; argila; caracterização; cerâmicas avançadas.

ABSTRACT

Smectite clays, constituted by smectitic clay minerals and a more or less quantity of impurities, are present in large quantities in Earth's crust and possess interesting characteristics which make it possible to use them in various different segments. The production of synthetic stevensite smectites is extremely important to guarantee less variability and best properties. Two samples of clay were characterized using SEM, X-ray diffraction, water absorption and mechanical compression tests. The clays, after burning, presented low rates of mechanic resistance and high porosity, having potential for use as thermal insulators.

Key words: Synthetic smectite; stevensite; clay; characterization; advanced ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da estrutura de uma argila esmectítica. ^[8] . Erro! Indicador não definido.	
Figura 2 – Equipamento para medida do peso imerso, montado em laboratório.	11
Figura 3 – Equipamento utilizado no ensaio de compressão. 1Erro! Indicador não definido.	
Figura 1 – Amostras de Estevensita, antes e depois da queima a 1250°C.....	14
Figura 5 – Resultados do ensaio de DRX realizado nas amostras antes da queima.	15
Figura 6 – Resultados dos ensaios de DRX nas amostras de argila queimadas.	16
Figura 7 – Imagem de MEV, com aumento de 30.000 x, de argila sintetizada por 24 e 48 horas, respectivamente.	17
Figura 8 – Imagens de trincas na estrutura de estevensita sintetizada durante 24 (esquerda) e 48 horas (direita). Queima a 950°C (acima) e 1250°C (abaixo). Aumento de 60.000x.	18
Figura 9 – Gráficos do ensaio de compressão das amostras sintetizadas por 48h e queimadas a 900°C (EAN-48 900).	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das características dos argilominerais. ^[2]. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 2 – Classificação das argilas esmectíticas entre argilas de Tipo I ou de Tipo II, de acordo com a ocupação de seus sítios octaédricos. ^[2]. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 3 – Resumo dos valores de absorção de água e porosidade das amostras de argila.19

Tabela 4 – Resumo dos valores de carga máxima suportada e limite de resistência das argilas.21

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1. Argilominerais	2
2.2. Esmeclitas estevensitas	4
2.3. Cerâmicas avançadas	7
3. OBJETIVOS.....	8
3.1. Objetivo geral	8
3.2. Obetivos específicos	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS	9
4.1. Materiais.....	9
4.2. Métodos.	9
4.2.1. <i>Preparação das amostras</i>	9
4.2.2. <i>Caracterizações</i>	10
<i>Ensaio de absorção de água.</i>	10
<i>Difração de raios X.</i>	12
<i>Microscopia eletrônica de varredura.</i>	12
<i>Ensaio de compressão.</i>	12
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
5.1. Massas e dimensões das amostras.. Erro! Indicador não definido.	4
5.2. Difração de raios X	1515
5.3. Microscopia eletrônica da varredura	17
5.4. Porosidade e absorção de água	19
5.5. Ensaio de compressão	20
6. CONCLUSÃO	222
7. BIBLIOGRAFIA	24

1. INTRODUÇÃO

A Indústria Cerâmica é um setor de grande importância no Brasil e no mundo. No Brasil, representa 1% do valor do PIB e está presente em diversos setores e materiais, desde os mais simples, como louças sanitárias e de mesa, até a materiais de grande importância na indústria, como nos materiais refratários.

Em especial, as cerâmicas avançadas vêm ganhando uma importância cada vez maior e é importante encontrar materiais de excelência e desenvolver métodos de produção mais eficientes, a fim de baratear a síntese e aumentar a quantidade de cerâmicas produzidas. ^[1]

Argilas são materiais de grande abundância em diversas regiões do planeta, porém nem sempre apresentam as características desejadas pela indústria. Dessa maneira, os estudos sobre a produção de argilas sintéticas, que são produzidas com características específicas e sem a presença de impurezas, são de extrema importância para diminuir custos e aumentar a eficiência dos processos de produção. ^[2]

As esmectitas são encontradas com facilidade na superfície terrestre, e possuem elevada área de superfície, capacidade de troca catiônica, propriedades hídricas e viscosidade. Essas propriedades, porém, aparecem com intensidades variadas, sendo mais apropriado produzir essa argila industrialmente.

Duas argilas sintéticas, fornecidas pelo laboratório ARGILAB da Escola Politécnica da USP, foram caracterizadas utilizando difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, além de ensaios mecânicos de compressão e de absorção de água.

Esse estudo tem como intuito analisar as propriedades cerâmicas das argilas esmectitas sintéticas estevensitas e verificar a sua possibilidade de aplicação em cerâmicas avançadas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Argilominerais

As argilas (rochas constituídas de argilominerias e maior ou menor quantidade de impurezas) vêm sendo utilizadas em diversas aplicações desde a pré-história devido à sua ampla distribuição geográfica e a uma grande variedade de reações na natureza. Dependendo da estrutura de camadas e de propriedades específicas de cada argila, como área superficial específica elevada, capacidade de troca de íons ou propriedades hídricas, as argilas são utilizadas na confecção de cerâmicas e materiais de construção, indústria de papel, exploração de petróleo, moldes de fundição, farmacêuticos e como absorventes, catalisadores, trocadores de íons e agentes descolorantes. [3]

Recentemente, o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia fez com que surgisse um novo interesse em argilominerais. Baseado em suas camadas nanométricas e também no espaço entre as mesmas, as argilas podem agir como nanomateriais de ocorrência natural ou como nanorreatores para fabricação de nanoespécies, nanopartículas ou nanodispositivos. [4]

Vários espécimes e nanopartículas podem ser incorporados no espaço entre as camadas, resultando em uma grande variedade de novos materiais funcionais. Esses materiais funcionais e nanocompósitos derivados de argilas possuem diversas possibilidades de uso em catálise e adsorção, remediação ambiental, polímeros, eletrônicos e células acombustível. [5]

Apesar das argilas serem abundantes natureza, minerais de ocorrência natural nem sempre possuem as características desejadas para a indústria. De modo geral, eles possuem impurezas, composição química aleatória e podem exibir variações, limitando seu uso. Porém, materiais homogêneos e de fases puras podem ser obtidos através de síntese controlada, na qual se pode definir a quantidade de substituições isomórficas em sólidos sintéticos. Além disso, diversos minerais argilosos de grande interesse não estão disponíveis em quantidade suficiente na natureza para que possam ser utilizados. [6]

O conhecimento adquirido do estudo da tecnologia de síntese pode contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos de formação desses

minerais, além de permitir a modificação de suas composições e propriedades e, conseqüentemente, o estabelecimento de novas aplicações.^[7]

De acordo com as características do tipo de camada (1:1 ou 2:1), o tamanho da rede das cargas de camada (x) por unidade da fórmula e o tipo de espécies intermoleculares, os argilominerais podem ser classificados em sete grupos: serpentinas, talcos, esmectitas, vermiculitas, micas, cloritas e minerais interstratificados.

A diferenciação entre tipo 1:1 ou 2:1 é feita através da quantidade de folhas de silicatos tetraédricos presentes na estrutura. Argilas tipo 1:1 possuem uma camada tetraédrica para cada camada octaédrica. Já as de tipo 2:1, possuem camadas tetraédricas e octaédricas em uma relação de 2 para 1. A estrutura citada pode ser vista na Figura 1 abaixo.

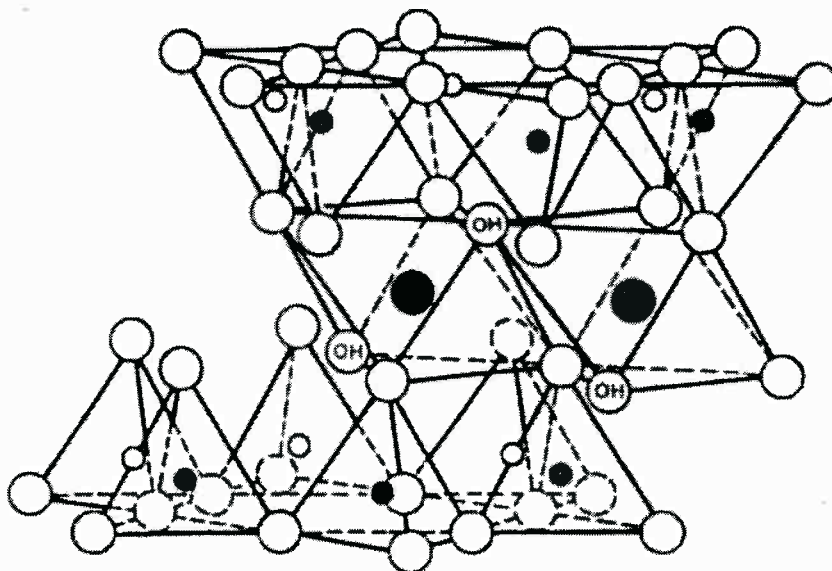


Figura 2 - Esquema da estrutura de uma argila esmectítica.^[8]

Nota-se que os minerais 2:1 possuem uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas, formando uma espécie de "sanduíche". A argila representada na figura é um esmectita, material que será abordado no presente trabalho.

A Tabela 1 mostra os diferentes tipos de argilominerais.^[2]

Tabela 1 - Resumo das características dos argilominerais. ^[2]

Tipo de Camadas	Espécie intermediária	Carga das camadas	Grupo
1:1	Nenhuma ou apenas H ₂ O	0	Serpentina
2:1	Nenhuma	0	Talco
	Cátions trocáveis hidratados	0,2-0,6	Esmectita
		0,6-0,9	Vermiculita
	Cátions monovalentes não hidratados	0,6-1,0	Mica verdadeira (flexível)
	Cátions bivalentes não hidratados	1,8-2,0	Mica frágil
	Folha hidroxílica	Variável	Clorita
	Regularmente interestratificada	Variável	Variável

Portanto, esmectitas são argilas do tipo 2:1, contendo cátions trocáveis hidratados como espécie intermediária e carga das camadas variando entre 0,2 e 0,6.

2.2 Esmectitas estevensitas

As esmectitas não apenas se formam a partir de intemperismo de rochas ígneas ácidas ou básicas, mas também de rochas sedimentares e metamórficas. ^[9]

Suas características específicas, como elevada área de superfície, capacidade de troca catiônica e propriedades hídras como proporcionar dispersões aquosas com alta viscosidade, a baixas concentrações de argila, fazem com que essas argilas sejam materiais de muito interesse industrial e uma grande variedade de aplicações, como em nanocompósitos, manufatura cerâmica, indústria cosmética e descontaminação de solos. ^[10]

As esmectitas naturais possuem inúmeras composições químicas diferentes, ou seja, pode haver grande variação em suas propriedades, o que dificulta sua utilização em processos industriais. Além disso, a presença de impurezas minerais podem limitar a utilização dessas argilas sem a ocorrência de um pré-tratamento. Esse pré-tratamento pode ser evitado com a utilização de esmectitas sintéticas. ^[7] ^[11]

A síntese desses materiais é uma alternativa viável e muito desejável para se obter esmectitas com propriedades mais interessantes. ^[12]

Em especial, a síntese hidrotérmica provou ser o modo mais prático de produção de grandes quantidades dessa argila em um tempo razoavelmente baixo (entre um e dois dias), a temperaturas moderadas (150 a 350°C). A síntese hidrotérmica geralmente ocorre através de copolimerização por condensação de reagentes como hidróxidos metálicos e ácido silícico. Algumas moléculas orgânicas grandes podem servir como agentes de definição estrutural. Esses modelos podem melhorar consideravelmente a cristalinidade e rendimento do produto. ^[13]

As esmectitas podem ser divididas em dois subgrupos, Esmectitas Dioctaédricas, ou do Tipo I, ou Esmectitas Trioctaédricas, ou do Tipo II, de acordo com a ocupação de seus sítios octaédricos. A tabela 2 mostra quais argilas estão classificadas em cada tipo. ^[2]

Tabela 2 - Classificação das argilas esmectíticas entre argilas de Tipo I ou de Tipo II, de acordo com a ocupação de seus sítios octaédricos. [2]

	Esmectitas dioctaédricas (Tipo I)		Esmectitas trioctaédricas (Tipo II)	
Distribuição de argilas nos sítios tetra ou octaédricos	Principais cátions octaédricos M^{3+} e (substituições M^{2+})	Nome do mineral	Principais cátions octaédricos M^{2+} e (substituições $M^{3+}M^+$, [])	Nome do mineral
Cargas octaédricas predominantes	$Al^{3+}(Mg^{2+}, Fe^{2+})$	Montmorilonita	$Mg^{2+}([])$; $Mg^{2+}(Li^+)$; $Mg^{2+}([], Li^+)$; $Mg^{2+}Li^+Al^{3+}$	Estevensita; Hectorita; Laponita; Fluorectorita; Swinefordita
Cargas tetraédricas predominantes	Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Cr^{3+} ; V^{3+}	Beidelita; Nontronita; Volkonskoite; V-esmectita	Mg^{2+} ; Fe^{2+} Zn^{2+} ; Co^{2+} ; Mn^{2+} ; Ni^{2+}	Saponita; Fe-saponita; Sauconita; Co-esmectita; Mn-esmectita; Ni-esmectita

As esmectitas do Tipo I possuem, na maioria dos casos, cátions trivalentes em dois de três de seus sítios octaédricos, enquanto que as de Tipo II possuem praticamente todos os seus sítios ocupados por cátions bivalentes. [2]

Essas diferenças possuem uma implicação importante nas propriedades físicas das esmectitas, como por exemplo a dilatação, hidratação, reologia, entre outras. [14]

A estevensita pode ser classificada como uma esmectita trioctaédrica. Suas aplicações são limitadas, sendo importante na catálise heterogênea em reações de hidrodessulfurização. Porém, seus usos em nanocompósitos e nanocargas também são promissores. [15]

Possui como características importantes uma elevada expansibilidade, devido às fracas ligações entre os folhetos adjacentes; alta retenção de água e

capacidade de troca catiônica, já que a estevensita é um material muito eletronegativo; e altos índices de plasticidade.

Como as características das estevensitas são em geral favoráveis, muitos estudos vem sido realizados para aprimorar a síntese desse material em condições de baixa temperatura e pressão, a fim de possibilitar sua utilização em cerâmicas avançadas.

2.3 Cerâmicas avançadas

Cerâmicas avançadas diferem das cerâmicas convencionais por possuírem elevada resistência mecânica, resistência à fratura e fadiga, alta refratariedade, propriedades dielétricas, magnéticas e óticas. Essas cerâmicas são materiais inorgânicos produzidos a partir de pós sintéticos de alta pureza, a fim de controlar sua microestrutura e propriedades. Os métodos de produção atuais, como co-precipitação sol-gel, *spray dry*, *freeze-dry*, entre outros, envolvem um longo tempo de processamento, materiais caros e equipamentos especiais. Por isso, métodos alternativos de produção são um importante tema de pesquisa. ^[16]

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Estudo da morfologia de uma argila sintética do grupo das esmectitas (Zn-Estenvesita) e avaliar suas propriedades na produção de corpos cerâmicos para aplicação em cerâmicas avançadas.

3.2. Objetivos Específicos

Caracterizar as argilas estevensitas sintéticas por difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo;

Realizar ensaio de compressão para determinar a resistência mecânica das amostras;

Calcular a absorção de água e a porosidade das amostras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Duas argilas sintéticas foram fornecidas pelo laboratório Argilab da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A diferença entre elas foi o tempo de síntese, de 24 e 48 horas. A nomenclatura adotada foi EAN-24 e EAN-48, e cada uma ainda continha ao lado de nome as temperaturas de processamento e/ou queima. Por exemplo, a amostra EAN-48 110 foi sintetizada em 48 horas e secada em estufa à temperatura de 110°C.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das amostras

Utilizando as argilas fornecidas, foram produzidos corpos de prova cilíndricos e em forma de briquetes.

Para as amostras cilíndricas, 10g de cada argila foram misturados com certa quantidade de água destilada, adicionada aos poucos, até que o produto final se tornasse uma massa plástica capaz de ser moldada. O material foi, então, depositado em uma seringa e depois extrudado. Cada um dos cilindros foi cortado em 3 partes e deixado ao ar livre por um dia, totalizando 9 amostras para cada uma das argilas.

Todas as amostras passaram por processo de secagem em estufas de 60°C, 90°C e 110°C, por um período de 24h em cada uma delas. A cada troca, foram medidas a massa, diâmetro e altura das mesmas, a fim de observar a retração das peças.

Por fim, as amostras foram separadas em 3 lotes distintos: 6 delas foram queimadas a 950°C, 6 a 1250°C e 6 não passaram por processo de queima, já considerando as duas argilas recebidas.

Já os briquetes foram fabricados em uma Prensa Forte Charlott de capacidade máxima de 15ton, onde a carga máxima utilizada na produção foi de 4t. Foram confeccionadas 15 amostras de cada argila, as quais passaram

por processo de secagem em temperatura ambiente por 24h e, depois, colocadas em estufas de 60°C, 90°C e 110°C, pelo mesmo período de tempo.

Os briquetes também foram divididos em 3 grupos, sendo que 10 amostras foram queimadas a 950°C, 10 a 1250°C e 10 não sofreram queima, sendo submetidas à temperatura máxima de 110°C.

4.2.2. Caracterizações

Os corpos de prova cilíndricos foram triturados e, juntamente com as argilas, utilizados em ensaios de difração de raios-x (DRX) e análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Já os briquetes passaram por ensaios de absorção de água e, após secagem, por compressão.

Ensaio de absorção de água

Utilizando os briquetes que sofreram queima, foi possível calcular a absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA). As amostras que não sofreram queima não foram utilizadas, visto que elas não eram estáveis o suficiente e seriam desmanchadas caso se molhassem. As massas iniciais a seco de cada amostra foram medidas em balança comum e chamadas de peso seco (PS). Posteriormente, as amostras foram deixadas em recipientes com água destilada, a temperatura ambiente, durante 1 hora, e o excesso de água foi retirado utilizando papel toalha. A massa das amostras em seu estado úmido foi medida e chamada de peso úmido (PU).

Por fim, foram medidos os pesos imersos (PI) das amostras, utilizando o equipamento ilustrado na Figura 2 abaixo:



Figura 3 - Equipamento para medida do peso imerso, montado em laboratório.

O equipamento funcionava da seguinte maneira: uma balança foi apoiada em dois suportes, calibrados a uma altura suficiente para que um béquer com água ficasse embaixo da estrutura com folga. Utilizando um arame e um gancho, foi confeccionado um cordão para permitir que as amostras fossem submersas sem ajuda humana. Esse cordão foi pendurado pelo gancho em uma haste de metal e o conjunto foi apoiado sobre a balança. Após realizar a tara, cada amostra foi pendurada no cordão e submersa no béquer, sendo medidos os pesos imersos (P_I).

Para calcular a absorção de água e a porosidade aparente dos materiais, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{Absorção de Água} = AA = \frac{(P_U - P_S)}{P_S} \times 100\% \quad [17]$$

$$\text{Porosidade Aparente} = PA = \frac{(P_U - P_S)}{(P_U - P_I)} \times 100\% \quad [17]$$

Difração de Raios X

A difração de raios X é utilizada para uma melhor caracterização do material. A varredura foi realizada entre 3 e 70 graus, utilizando difratômetro de raios X de bancada da marca Rigaku, modelo Miniflex300, com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Os dados obtidos foram analisados com o auxílio do software PDLX2.

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a estrutura final do material, comparando-a com dados da literatura.

O equipamento utilizado foi microscópio Philips XL-30 com detector de elétrons secundários e retroespalhados e espectômetro de Raios X EDS EDAX, e as amostras foram recobertas por uma camada de ouro.

Ensaio de compressão

O ensaio de compressão foi realizado para determinar a resistência mecânica dos corpos de prova cilíndricos e, com isso, determinar possíveis utilizações para o material na indústria. O equipamento utilizado foi uma máquina da marca Kratos Equipamentos.

A Figura 3 abaixo apresenta o maquinário do ensaio.



Figura 4 - Equipamento utilizado no ensaio de compressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Massas e dimensões das amostras.

Os dados completos sobre a retração e perda de água das amostras podem ser encontrados no Apêndice I.

Houve grande variação de massa e das dimensões das peças com o aquecimento e, principalmente, após a queima. Essa diminuição pode ser atribuída à perda de água por evaporação.

No caso das amostras em forma de briquete, a evaporação foi tão intensa e acelerada que elas assumiram uma aparência envergada, além de ficarem com uma quantidade razoável de poros abertos.

Na Figura 4 abaixo, pode-se observar as amostras de esmectita antes e depois da queima em forno de 1250°C.



Figura 5 - Amostras de Estevensita, antes e depois da queima a 1250°C.

Devido ao fato de o material ser altamente higroscópico, grande quantidade de água acaba sendo absorvida do ambiente e durante as etapas do processo, fazendo com que, mesmo após os aquecimentos na estufa, a água não evapore completamente até a etapa de queima.

Além disso, não houve diferença significativa na evaporação de água dos materiais sintetizados durante 24 e 48 horas.

5.2. Difração de raios X.

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos nas amostras de argila antes da queima.

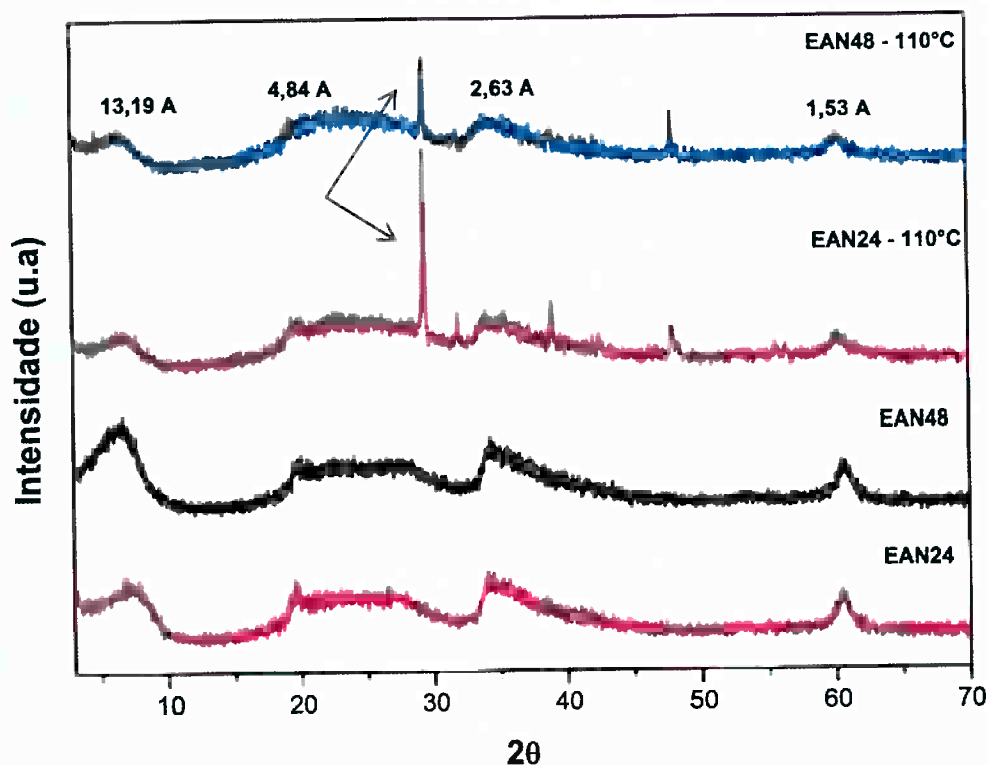


Figura 6 - Resultados do ensaio de DRX realizado nas amostras antes da queima.

Nota-se que as amostras possuem picos em $2\theta = 60,6^\circ$, com distância basal calculada de 1,53 Å. Esse pico é típico de esmectitas trioctaédricas. Os picos em $2\theta = 5,6^\circ$ (13,19 Å), $19,8^\circ$ (4,84 Å) e $34,6^\circ$ (2,63 Å) sugerem que a argila sintética possui comportamento similar ao reportado na literatura. ^[15]

Os resultados só são observados em amostras cristalinas, o que sugere que a argila teve sua cristalinidade aprimorada.

Os picos apontados por setas podem sugerir o início do processo de cristalização. Nota-se que eles não existem à temperatura ambiente, porém começam a aparecer com o aumento da temperatura para 110°C. Quanto mais estreitos são os picos, mais cristalino será o material.

A Figura 6 mostra os resultados de DRX obtidos após a queima.

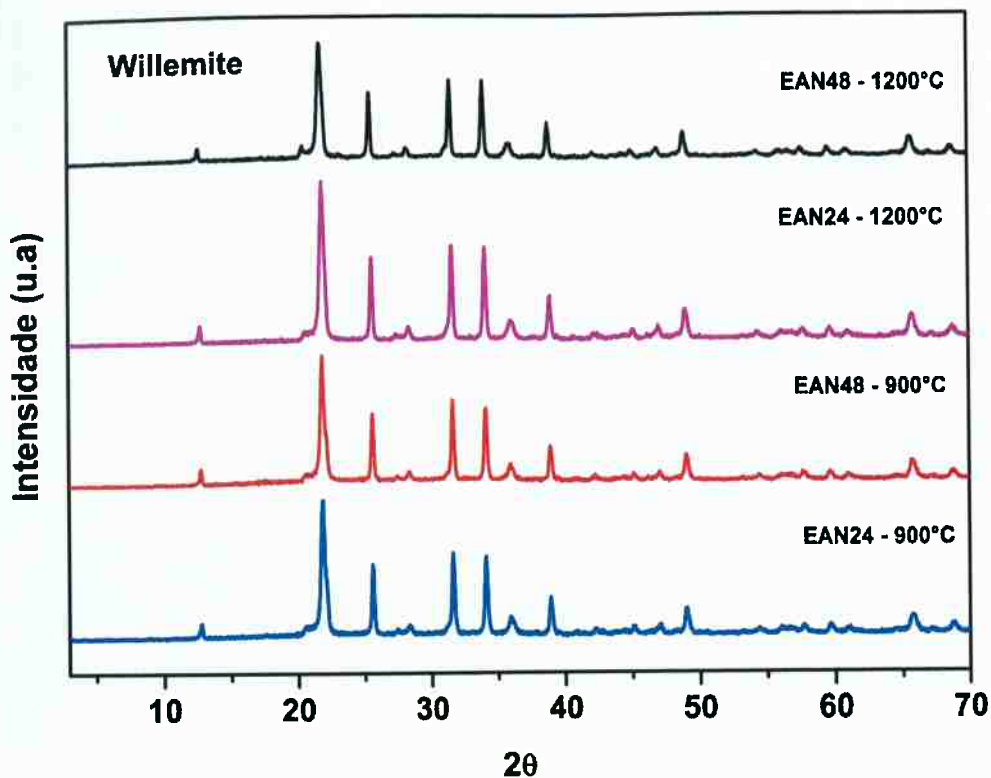


Figura 7 - Resultados dos ensaios de DRX nas amostras de argila queimadas.

Os picos presentes em $2\theta = 30^\circ$ se moveram para a direita com a elevação da temperatura. Isso significa que a cristalinidade do material está aumentando. Esse fato é demonstrado pelos picos mais estreitos e intensos, se comparados aos que a argila possuía antes da queima.

Na figura, pode-se notar, ainda, que o software utilizou relacionou os gráficos obtidos com a willemita, um silicato de zinco com grau de dureza médio, brilho vítreo e coloração branca, amarela ou incolor.

5.3. Microscopia eletrônica da varredura.

A Figura 7 abaixo mostra os resultados obtidos no ensaio MEV para as amostras EAN-24 110 e EAN-48 110.



Figura 8 - Imagem de MEV, com aumento de 30.000 x, de argila sintetizada por 24 e 48 horas, respectivamente.

O material obtido possui estrutura em camadas, com poros e depressões. Essa é uma estrutura típica de esmectitas, com aglomerados de pequenas partículas, que se unem para formar grãos maiores, como encontrado em diversos trabalhos da literatura. [7] [18]

A queima das amostras causou uma contração acentuada e acelerada das peças, o que pode ocasionar a formação de poros e trincas, diminuindo sua resistência mecânica. Essas trincas podem ser observadas na Figura 8 abaixo.

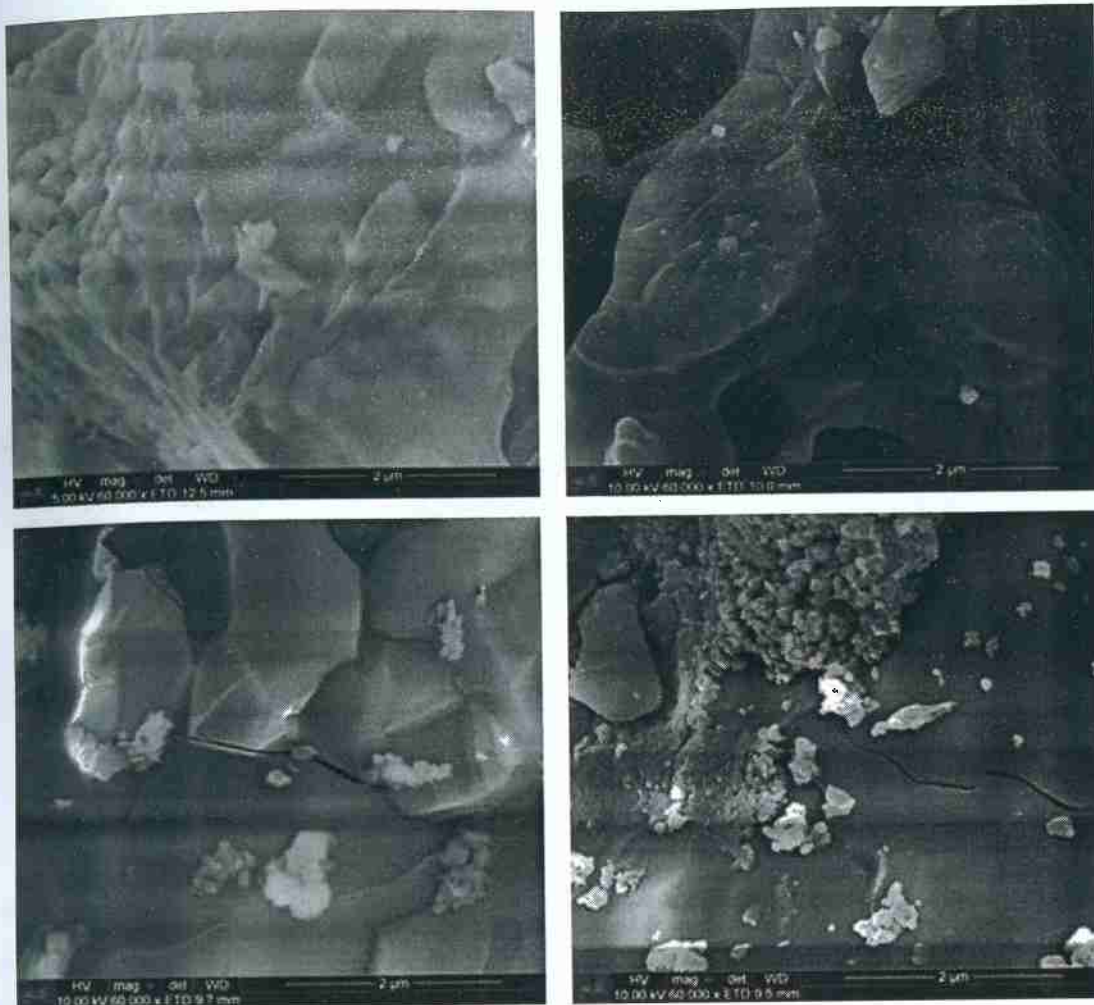


Figura 9 - Imagens de trincas na estrutura de estevensita sintetizada durante 24 (esquerda) e 48 horas (direita). Queima a 950°C (acima) e 1250°C (abaixo). Aumento de 60.000x.

Acima, argilas queimadas a 950°C, sintetizadas durante 24 e 48h, respectivamente. Abaixo, argilas queimadas a 1250°C, sintetizadas durante 24 e 48h, respectivamente.

Como existem trincas em ambas as estruturas, pode-se admitir que a duração do método de síntese e temperatura de queima não interferiram na estrutura final.

5.4. Porosidade e Absorção de água.

Os resultados completos dos ensaios para o cálculo da absorção de água e da porosidade aparente podem ser encontrados no Apêndice I.

A média dos valores de absorção de água e porosidade das amostras pode ser vista na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Resumo dos valores de absorção de água e porosidade das amostras de argila.

Amostra	Absorção de Água	Porosidade
EAN-24 900	14%	23%
EAN-24 1200	26%	36%
EAN-48 900	22%	30%
EAN-48 1200	12%	22%

Houve grande absorção de água para ambos os tipos de argila. Não há uma relação entre a quantidade de água absorvida e a temperatura de queima dos materiais. Essa elevada absorção comprova que o material é bastante higroscópico e poroso.

A porosidade do material foi calculada e, como citado anteriormente, é extremamente acentuada.

Ambas as características observadas fazem com que o material possua baixa resistência mecânica, porém seja um bom isolante térmico. É possível que um preparo mais adequado das amostras, como um controle mais preciso da evaporação de água até que ela evaporasse por completo, trouxesse resultados diferentes. Nesse caso, as amostras provavelmente possuiriam menores valores de porosidade e contração, mas ainda assim foi produzido um material de grande utilidade em processos.

5.5. Ensaio de compressão.

Os resultados do ensaio de compressão da amostra sintetizada durante 48h e queimada a 950°C se encontra na Figura 9 abaixo.

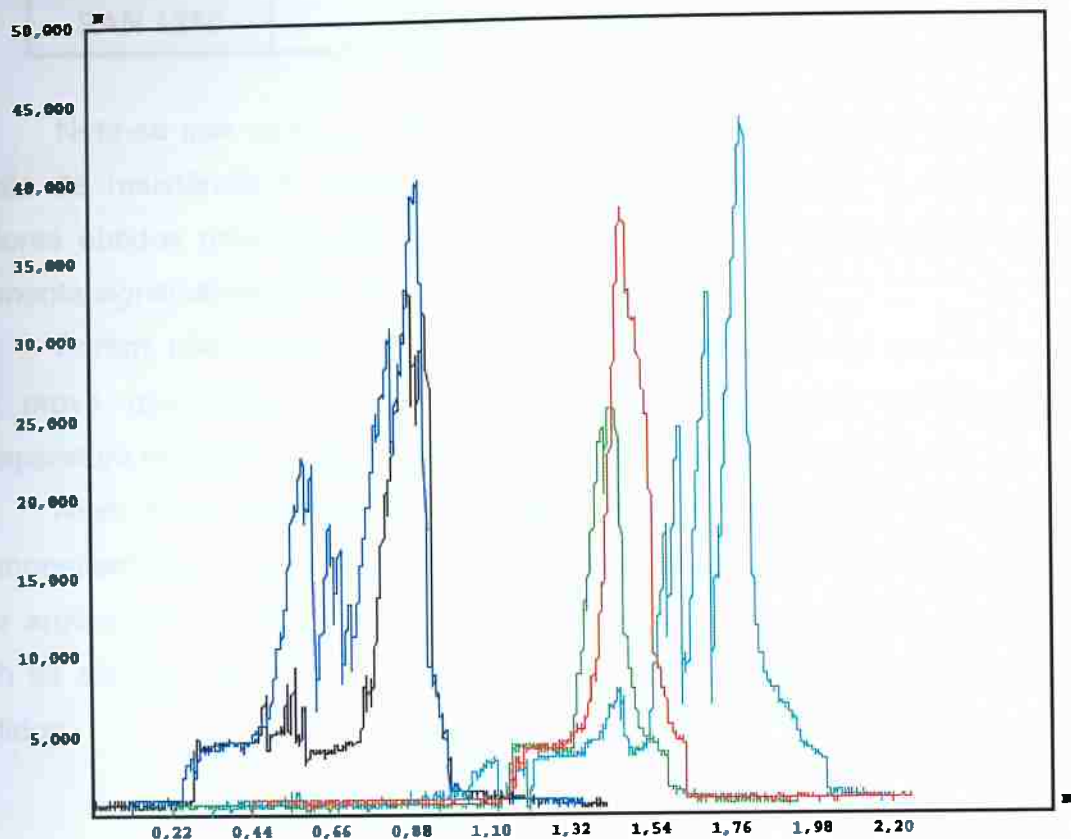


Figura 10 - Gráficos do ensaio de compressão das amostras sintetizadas por 48h e queimadas a 950°C (EAN-48 900).

Através do gráfico é possível observar que a maioria das amostras apresenta mais de um pico representando seu rompimento, e esse fato se repetiu nas outras amostras. Isso provavelmente significa que esse rompimento ocorreu em etapas, camada por camada.

Esse acontecimento pode se dever ao fato de que a estrutura da estevensita está disposta em camadas, mas é possível que os poros tenham influenciado na resistência e na maneira que as amostras se partiram.

A tabela contendo todos os resultados dos ensaios de compressão se encontra no Apêndice I. Um resumo dos valores obtidos para a carga máxima suportada e resistência mecânica das argilas pode ser observado na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Resumo dos valores de carga máxima suportada e limite de resistência das argilas.

Amostra	Carga Máxima	Limite de Resistência
EAN 100	23 N	321 kPa
EAN 950	44 N	873 kPa
EAN 1250	42 N	819 kPa

Nota-se que os corpos de prova que não sofreram queima apresentam limite de resistência e suportam uma carga correspondente à metade dos valores obtidos para as amostras queimadas. Isso comprova que a queima aumenta significativamente a resistência mecânica da argila.

Porém, não há grande diferença entre os valores obtidos para os corpos de prova queimados. Isso mostra que, para as argilas analisadas, a temperatura de queima não influenciou em sua resistência mecânica.

Além disso, os resultados comparando as amostras EAN-24 e EAN-48 demonstram que o tempo de síntese não influenciou na resistência mecânica das argilas, motivo pelo qual não foi feita uma distinção na tabela entre 24 e 48h de síntese, já que não houve uma variação acentuada entre os valores obtidos.

6. CONCLUSÃO

Não há grande diferença entre as argilas EAN-24 e as EAN-48, ou seja, o tempo de síntese não interferiu nas propriedades finais das argilas sintéticas recebidas.

Houve grande variação de massa e das dimensões das peças com o aquecimento e queima, devido à perda de água por evaporação. No caso das amostras em forma de briquete, essa evaporação foi tão intensa e acelerada que elas assumiram uma aparência envergada e grande quantidade de poros abertos.

Com relação à análise DRX, os picos e distâncias basais encontradas nas amostras comprovam comportamento típico de esmectitas trioctaédricas. Além disso, a argila teve sua cristalinidade aprimorada.

O aumento da cristalinidade das argilas pode ser inferido pela presença de picos mais estreitos e elevados a partir da temperatura de 110°C, picos estes que se moveram para a direita com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, da cristalinidade.

As análises com MEV demonstraram uma estrutura com aglomerados de pequenas partículas, que se unem para formar grãos maiores, típica das Esmectitas estevensitas.

A queima das amostras causou uma contração acentuada e acelerada das peças, o que pode ocasionar a formação de poros e trincas, diminuindo sua resistência mecânica. As trincas estavam presentes nas temperaturas de 950 e 1250°C e em ambas as argilas, mostrando que nenhum dos parâmetros citados foi responsável pelas trincas.

Os ensaios de absorção comprovaram a característica higroscópica das argilas, com altas taxas de absorção de água e porosidade. Ambas as características observadas fazem com que o material possua baixa resistência mecânica, porém seja um bom isolante térmico.

Os ensaios de compressão comprovam o que já era esperado através da obtenção dos resultados anteriores, ou seja, limite de resistência e carga máxima suportada baixos.

Todos esses resultados mostram que é improvável a utilização do material sintético como cerâmica avançada devido à sua baixa resistência, porém o mesmo possui uma excelente utilidade, como material isolante.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] BUSTAMANTE, GM, BRESSIANI, JC. **A indústria cerâmica brasileira**. In: Cerâmica industrial, Vol: 5, 2000.
- [2] ZHANG, D; ZHOU, CH; LIN, CX; TONG, DS; YU, WH. **Synthesis of clay minerals**. In: Applied Clay Science, Vol: 50, p. 1-11, 2010.
- [3] ZHOU, CH; KEELING, J. **Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology**. In: Applied Clay Science, Vol: 74, p. 3-9, 2013.
- [4] PASCUA, CS; OHNUMA, M; MATSUSHITA, Y; TAMURA, K; YAMADA, H; CUADROS, J; YE, J. **Synthesis of monodisperse Zn-smectite**. In: Applied Clay Science, Vol: 48, p. 55-59, 2010.
- [5] TAKAHASHI, N; TANAKA, M; SATOH, T; ENDO, T; SHIMADA, M. **Study of synthetic clay minerals. Part IV: synthesis of microcrystalline stevensite from hydromagnesite and sodium silicate**. In: Microporous Materials, Vol. 9, p. 35-42, 1997.
- [6] KLOPROGGE, JT; HAMMOND, M; HICKEY, L; FROST, RL. **Low temperature synthesis of cobalt clays**. In: Journal of Materials Science Letters, Vol: 21, p. 931-933, 2002.
- [7] KLOPROGGE, JT; KOMARNENI, S; AMONETTE, JE. **Synthesis of smectite clay minerals: A critical review**. In: Clays and Clay Minerals, Vol: 47, No: 5, p. 529-554, 1999.
- [8] RHOUTA, B; AMJOUR, M; MEZZANE, D; ALIMOUSSA, A; DAOUDI, L; ECH-CHAMIKH, E; KADDAMI, H. **Proton conductivity in Al-stevensite pillared clays**. In: Moroccan Journal of Condensed Matter, Vol: 7, p. 77-81, 2006.
- [9] GAUTIER, M; MULLER, F; LE FORESTIER, L; BENY, JM; GUEGAN, R. **NH₄-smectite: Characterization hydration properties and hydro mechanical behaviour**. In: Applied Clay Science, Vol: 49; p. 247-254, 2010.

- [10] MURRAY, HH. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview.** In: Applied Clay Science, Vol: 17, p. 207-221, 2000.
- [11] LANTENOIS, S; CHAMPALLIER, R; BÉNY, JM; MULLER, F. **Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series.** In: Applied Clay Science, Vol: 38, p. 165-178, 2008.
- [12] TIWARI, RR; KHILAR, KC; NATARAJAN, U. **Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites.** In: Applied Clay Science, Vol: 38, p. 203-208, 2008.
- [13] NECIP, G. **Bentonites-Clays for molecular engineering.** In: Elements, Vol: 5, Ed: 2, p. 89-92, 2009.
- [14] VOGELS, RJMJ; KLOPROGGE, JT; GEUS, JW. **Synthesis and characterization of saponite clays.** In: American Mineralogist, Vol: 90, p. 931-944, 2005.
- [15] HILDEBRANDO, EA; SILVA-VALENZUELA, MG; NEVES, RF; VALENZUELA-DIAZ, FR; **Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita.** In: Cerâmica, Vol: 60, p. 273-278, 2014.
- [16] PATIL, KC. **Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties.** In: Bulletin of Materials Science, Vol. 16, No. 6, p. 533-541, 1993.
- [17] SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** São Paulo, Ed. Edgard Blucher, Vol. I, Ed. 2, 1989.
- [18] KORICHI, S; ELIAS, A; MEFTI, A; BENSMAILI, A. **The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of Smectite: Comparative study.** In: Applied Clay Science, Vol: 59, p. 76-83, 2012.

- APÊNDICE I -

Tabela 1 - Dados sobre as dimensões das amostras cilíndricas. Síntese de 24h.

T _{queima}	24h														
	T _{amb}			60°C			90°C			110°C			Queima		
	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)
900°C	2,508	11,82	16,44	1,015	11,58	16,07	0,981	11,09	16,02	0,964	10,97	15,75	0,801	8,76	11,98
	2,123	12,42	15,13	0,846	12,17	14,99	0,815	11,12	14,82	0,799	11,01	14,51	0,720	8,83	10,77
	2,354	11,66	16,15	0,926	11,64	15,93	0,890	11,25	15,78	0,813	11,13	15,34	0,662	9,02	11,34
1200°C	0,954	13,02	10,25	0,553	12,86	10,21	0,541	12,55	10,06	0,536	12,41	9,87	0,520	10,10	7,91
	1,189	12,37	9,73	0,672	12,13	9,64	0,636	11,91	9,51	0,621	11,64	9,32	0,579	9,43	7,25
	0,770	12,98	8,63	0,446	12,77	8,58	0,439	12,16	8,33	0,435	11,87	8,07	0,419	9,56	7,44
Sem queima	0,864	9,17	12,33	0,535	9,05	12,17	0,493	8,89	11,96	0,491	8,71	11,74			
	0,844	12,21	9,12	0,485	12,14	8,99	0,459	11,97	8,71	0,457	11,56	8,53			
	1,387	11,43	16,30	0,807	11,32	16,16	0,758	11,08	16,02	0,733	10,79	15,78			

Tabela 2 - Dados sobre as dimensões das amostras cilíndricas. Síntese de 48h.

T _{queima}	48h														
	T _{amb}			60°C			90°C			110°C			Queima		
	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)	m (g)	d (mm)	h (mm)
900°C	2,329	12,20	16,11	0,937	12,03	15,98	0,909	11,93	15,37	0,876	11,87	15,10	0,704	8,91	12,02
	2,343	12,16	15,64	0,952	11,64	15,54	0,929	11,37	15,24	0,899	11,22	15,02	0,730	8,56	11,96
	2,030	11,55	16,17	0,815	11,53	15,32	0,792	11,41	14,97	0,771	11,27	14,77	0,618	8,72	11,24
1200°C	0,942	11,10	14,71	0,662	11,02	14,54	0,640	10,89	14,23	0,613	10,71	14,02	0,355	7,99	11,18
	0,879	12,31	16,03	0,677	12,12	15,88	0,647	11,96	15,61	0,633	11,66	15,47	0,559	8,75	12,49
	0,941	11,56	13,44	0,705	11,43	13,31	0,671	11,22	13,14	0,664	11,04	12,97	0,590	8,51	9,32
Sem queima	0,967	11,21	12,51	0,632	11,03	12,37	0,610	10,85	12,11	0,581	10,67	11,91			
	0,867	11,52	13,09	0,603	11,42	12,88	0,578	11,23	12,74	0,576	11,04	12,51			
	1,003	11,75	12,98	0,647	11,60	12,79	0,623	11,42	12,63	0,595	11,34	12,47			

Tabela 3 - Dados sobre as dimensões dos briquetes. Síntese de 24h.

T _{queima}	24h														
	T _{amb}			60°C			90°C			110°C			Queima		
	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)
900°C	7,539	60,36	20,36	6,697	60,24	20,09	6,412	60,11	19,87	6,200	59,92	19,72	5,355	55,12	15,43
	7,798	60,48	20,52	6,744	60,35	20,12	6,434	60,22	20,01	6,215	60,05	19,88	5,411	55,34	15,51
	7,785	60,46	20,40	6,689	60,31	20,32	6,387	60,18	20,12	6,098	60,00	19,92	5,395	55,23	15,60
	7,739	60,36	20,31	6,665	60,19	20,28	6,112	60,02	20,08	5,997	59,88	19,95	5,383	54,76	15,64
	7,509	60,33	20,60	6,630	60,17	20,51	6,091	59,98	20,37	5,899	59,74	20,10	5,351	54,56	15,91
1200°C	6,922	61,09	20,21	6,595	60,92	20,12	6,370	60,75	19,99	6,256	60,61	19,73	5,397	55,34	15,62
	6,950	60,72	20,17	6,618	60,59	20,04	6,400	60,43	19,82	6,277	60,30	19,67	5,397	55,20	15,69
	6,911	60,23	20,31	6,585	60,10	20,19	6,360	59,89	19,90	6,139	59,76	19,72	5,442	54,62	15,91
	6,914	61,19	19,97	6,591	60,98	19,81	6,341	60,81	19,72	6,111	60,63	19,60	5,397	55,38	15,47
	6,936	60,42	20,14	6,638	60,27	20,01	6,388	60,14	19,87	6,264	60,03	19,73	5,474	54,79	15,38
Sem queima	6,935	61,02	20,25	6,577	60,81	20,13	6,328	60,73	19,97	6,297	60,57	19,72			
	6,951	60,44	20,63	6,583	60,30	20,50	6,335	60,15	20,34	6,308	60,04	20,15			
	6,962	61,21	20,47	6,596	60,97	20,32	6,314	60,77	20,16	6,271	60,60	20,09			
	6,985	60,63	20,33	6,632	60,47	20,12	6,318	60,32	20,00	6,274	60,22	19,78			
	6,991	60,11	20,19	6,669	60,00	20,03	6,404	59,78	19,88	6,362	59,56	19,69			

Tabela 4 - Dados sobre as dimensões dos briquetes. Síntese de 48h.

T _{queima}	48h														
	T _{amb}			60°C			90°C			110°C			Queima		
	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)	m (g)	c (mm)	l (mm)
900°C	7,100	60,74	20,52	6,743	60,63	20,41	6,720	60,49	20,24	6,699	60,23	20,14	6,020	55,72	15,64
	7,169	60,93	21,24	6,798	60,87	21,09	6,774	60,68	20,97	6,750	60,53	20,84	5,347	55,84	15,76
	7,183	60,76	20,41	6,821	60,68	20,34	6,809	60,53	20,13	6,789	60,42	20,00	5,351	55,80	14,87
	7,204	60,90	20,37	6,831	60,75	20,31	6,812	60,59	20,15	6,799	60,42	19,96	5,309	55,94	14,77
	8,162	61,02	20,75	7,718	60,89	20,47	7,701	60,73	20,32	7,696	60,59	20,16	5,269	55,48	15,69
1200°C	5,630	59,88	20,56	5,181	59,75	20,44	5,012	59,59	20,26	4,997	59,45	20,14	4,381	54,75	15,47
	5,625	60,85	20,19	5,163	60,67	20,04	5,000	60,44	19,86	4,986	60,36	19,73	4,426	55,38	15,30
	5,709	59,98	19,87	5,225	59,77	19,66	5,075	59,60	19,45	5,031	59,47	19,32	4,509	54,36	14,98
	5,706	59,67	20,23	5,241	59,54	20,12	5,099	59,40	20,00	4,978	59,27	19,86	4,571	54,12	15,23
	5,815	60,24	19,70	5,370	60,12	19,54	5,220	60,00	19,33	5,205	59,86	19,17	4,674	54,37	14,74
Sem queima	5,663	60,56	20,34	5,233	60,43	20,15	5,095	60,30	19,94	5,061	60,12	19,75			
	5,770	60,59	20,73	5,312	60,47	20,57	5,164	60,35	20,34	5,135	60,21	20,17			
	5,716	60,34	20,64	5,256	60,12	20,52	5,119	59,97	20,40	5,091	59,88	20,16			
	5,661	60,72	20,59	5,210	60,56	20,43	5,081	60,43	20,35	5,047	60,29	20,10			
	5,664	60,19	19,73	5,228	60,04	19,57	5,098	59,85	19,47	5,065	59,67	19,26			

Tabela 5 - Dados de porosidade e absorção de água para as amostras sintetizadas durante 24h, à esquerda, e 48h, à direita.

T _{queima}	24h					48h				
	Peso Seco (PS)	Peso Úmido (PU)	Peso Imerso (PI)	Absorção de Água % (AA)	Porosidade Aparente % (PA)	Peso Seco (PS)	Peso Úmido (PU)	Peso Imerso (PI)	Absorção de Água % (AA)	Porosidade Aparente % (PA)
900°C	5,355	6,093	2,8	13,782	22,411	6,02	6,492	2,5	7,841	11,824
	5,411	6,178	2,9	14,175	23,398	5,347	6,349	2,8	18,739	28,233
	5,395	6,142	2,9	13,846	23,041	5,351	6,543	2,7	22,276	31,017
	5,383	6,105	2,9	13,413	22,527	5,309	6,393	3	20,418	31,948
	5,351	6,122	3	14,409	24,696	5,269	7,356	3	39,609	47,911
	MÉDIA			13,925	23,215	MÉDIA			21,777	30,187
1200°C	5,397	6,8	2,9	25,996	35,974	4,381	4,793	2,4	9,404	17,217
	5,397	6,8	2,9	25,996	35,974	4,426	4,918	2,5	11,116	20,347
	5,442	6,866	2,8	26,167	35,022	4,509	5,057	2,6	12,153	22,304
	5,397	6,659	3	23,383	34,490	4,571	5,199	2,7	13,739	25,130
	5,474	7,026	2,9	28,352	37,615	4,674	5,393	2,7	15,383	26,699
	MÉDIA			25,979	35,815	MÉDIA			12,359	22,339

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de compressão das amostras sintetizadas por 24 e 48h, respectivamente.

	110°C		900°C		1200°C	
	Força Máxima (N)	Limite de Resistência (MPa)	Força Máxima (N)	Limite de Resistência (MPa)	Força Máxima (N)	Limite de Resistência (MPa)
EAN-24	15,324	0,128	39,472	0,774	25,498	0,500
	20,594	0,172	39,963	0,784	28,930	0,567
	20,104	0,168	47,073	0,923	44,376	0,870
	19,614	0,163	35,305	0,692	30,401	0,596
	21,085	0,176	102,481	2,009	35,795	0,702
	19,344	0,161	52,859	1,036	33,000	0,647
EAN-48	25,007	0,490	33,098	0,649	63,009	1,235
	24,762	0,486	39,963	0,784	49,034	0,961
	23,782	0,466	25,988	0,510	41,679	0,817
	25,253	0,495	43,640	0,856	44,376	0,870
	24,027	0,471	38,001	0,745	54,795	1,074
	24,566	0,482	36,138	0,709	50,579	0,991