



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ARGILA E DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA À COMINUIÇÃO POR ATRITO DE
GRÂNULOS A BASE DE DIATOMITA OBTIDOS POR EXTRUSÃO**

Matheus Remus Mezzomo
128853

Carlos Perez Bergmann
Professor Orientador

Novembro de 2009

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Carlos Pérez Bergmann por todo o suporte e oportunidades que possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos Doutores Juliane Vicenzi e Caio Marcelo Marques, por estarem sempre dispostos a ajudar, com toda dedicação e interesse possíveis.

Ao Professor Doutor Frank Clemens, pela oportunidade de estágio fora do país.

Aos amigos de toda UFRGS, em especial aos colegas da Engenharia de Materiais, por todos os momentos divididos, ficarão marcados na memória. Aos colegas de LACER, minha admiração ao conhecimento técnico de muitos de seus integrantes, que me ajudaram e ensinaram muito.

Aos meus pais, que sempre foram a base da minha vida. Tudo o que fiz, todos os lugares que fui, e tudo que conquistei, sem dúvida nenhuma foi devido a essas duas pessoas, a quem tenho imenso respeito e amor. Obrigado a minha irmã Raphaela, te amo. Um agradecimento especial aos meus padrinhos e primos, que são minha segunda família.

A UFRGS, pelo ótimo ensino e alta capacitação do seu corpo docente.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho, meu muito obrigado.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	DIATOMITA	3
3.1.1	<i>Usos da diatomita</i>	4
3.1.2	<i>Composição</i>	6
3.1.3	<i>Morfologia e propriedades</i>	6
3.2	ADITIVOS	7
3.2.1	<i>Sistemas ligantes</i>	8
3.2.2	<i>Ligantes de argila</i>	8
3.3	EXTRUSÃO	8
3.3.1	<i>Extrusão na indústria</i>	9
3.3.2	<i>Classificação de extrusoras</i>	10
3.4	ATRITO	14
3.4.1	<i>Propriedades das partículas</i>	15
3.4.2	<i>Propriedades do ambiente</i>	16
3.4.3	<i>Testes de atrito</i>	18
4	MÉTODO EXPERIMENTAL	25
4.1	MATERIAIS	25
4.1.1	<i>Diatomita</i>	25
4.1.2	<i>Argila</i>	26
4.1.3	<i>Ligantes</i>	26
4.2	MÉTODOS	26
4.2.1	<i>Preparo das massas</i>	26
4.2.2	<i>Preparação dos grânulos</i>	30
4.2.3	<i>Preparação dos cilindros</i>	32
4.2.4	<i>Queima</i>	33
4.2.5	<i>Caracterização do material</i>	35
4.2.6	<i>Testes de resistência à cominuição por atrito</i>	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	RETRAÇÃO DIMENSIONAL	39
5.2	COMPARAÇÃO ENTRE A DENSIDADE APARENTE E A DENSIDADE GEOMÉTRICA	41
5.3	PICNOMETRIA DE HÉLIO	42
5.4	POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	42
5.5	MICROGRAFIAS	44
5.5.1	<i>Amostras da batelada com 28% de argila</i>	44

5.5.2	<i>Amostras da batelada com 14% de argila</i>	46
5.5.3	<i>Amostras da batelada com 7,5% de argila</i>	47
5.6	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	49
5.7	RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO	50
5.8	TESTES DE RESISTÊNCIA À COMINUIÇÃO POR ATRITO.....	51
5.8.1	<i>Influência da temperatura de sinterização</i>	51
5.8.2	<i>Influência da quantidade de argila</i>	53
5.8.3	<i>Relação entre microestrutura, porosidade e resistência à cominuição por atrito</i>	54
6	CONCLUSÃO	56
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	57
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: diatomácea em forma de disco (magnificação de 3000x).....	7
Figura 3.2: Extrusora horizontal.	11
Figura 3.3: Extrusora vertical.	12
Figura 3.4: Extrusora de posição variável.....	12
Figura 3.5: Possíveis tubos em uma extrusora: (a) cilíndrico, (b) cônico, (c) combinado (cônico/cilíndrico), (d) tubo com cilindro aumentado, (e) tubo com cilindro de expansão, (f) tubo seqüenciado (12).	14
Figura 3.6: Jato de gás com um aparato de leito fluidizado (22).	19
Figura 3.7: Caixa de cisalhamento simples (17).	19
Figura 3. 8: Anel de duplo cisalhamento (17).....	20
Figura 3.9: Representação esquemática célula de cisalhamento anular: (1) cilindro pneumático; (2) unidade de controle; (3) êmbolo; (4) braço de torque; (5) tampa; (6) porta-amostra; (7) motoredutor; (8) conta-giros; (9) anéis; (10) manômetro; (11) filtro regulador de ar; (12) controlador de fluxo (23).....	20
Figura 3.10: Tambor para coque ASTM (17).	21
Figura 3.11: Moinho de bolas.	22
Figura 3.12: Máquina de ensaio de estilhaçamento por queda ASTM (17).....	23
Figura 4.1: Mistura manual dos pós.....	27
Figura 4.2: Máquina de misturar.....	28
Figura 4.4: Mistura líquida sendo derramada dentro da vasilha com os pós.....	29
Figura 4.5: Material dentro do saco plástico com vácuo, pronto para ser extrudado.	30
Figura 4.6: Extrusora na posição vertical para a produção das fibras que darão origem aos grânulos.	31
Figura 4.7: Material extrudado em um molde com orifício 0.5mm.	31
Figura 4.8: Grânulos de diatomita.....	32
Figura 4.9: Cilindros secos prontos para serem sinterizados.	33
Figura 4.10: Cilindros colocados no fundo do forno, e os grânulos dentro da vasilha de óxido de alumínio.	34
Figura 4.11: Grânulos sinterizados a 1300°C e o aparecimento de uma fase de sinterização com fase líquida.	34
Figura 4.12: Testes de resistência à cominuição por atrito no moinho de bolas sendo realizado.	37
Figura 5.1: Variação do diâmetro (Δd), comprimento (Δl) e massa (Δm), de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização, para as amostras com 28% de argila.	39
Figura 5.2: Variação do diâmetro (Δd), comprimento (Δl) e massa (Δm), de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização, para as amostras com 14% de argila.	40
Figura 5.3: Variação do diâmetro (Δd), comprimento (Δl) e massa (Δm), de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização, para as amostras com 28% de argila.	40

Figura 5.4: Comparação entre a) a densidade aparente obtida através da porosimetria de mercúrio e b) a densidade geométrica (calculada pelo comprimento, diâmetro e massa).....	41
Figura 5.5: Influência da temperatura de sinterização e da quantidade de argila na porosidade total.....	43
Figura 5.6: Influência da temperatura de sinterização e da quantidade de argila no tamanho médio dos poros.....	44
Figura 5.7: Micrografias das amostras sinterizadas a: a) 800°C; b) 1100°C; c) 1200°C; d) 1300°C.....	45
Figura 5.8: Micrografias das amostras sinterizadas a: a) 1100°C; b) 1300°C.....	46
Figura 5.9: micrografias das amostras sinterizadas a: a) 1100°C; b) 1300°C.....	48
Figura 5.10: Análise por difração de raios-X das amostras com 28% de argila.....	49
Figura 5.11: Resistência à compressão para amostras com diferentes quantidades de argila e sinterizadas a diferentes temperaturas.....	50
Figura 5.12: Resultado do testes de resistência à cominuição por atrito para os grânulos com 28% de argila.....	51
Figura 5.13: Resultado do testes de resistência à cominuição por atrito para os grânulos com 14% de argila.....	52
Figura 5.14: Resultado do testes de resistência à cominuição por atrito para os grânulos com 7,5% de argila.....	52
Figura 5.15: Resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito para as amostras sinterizadas a 1100°C.....	53
Figura 5.16: Resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito para as amostras sinterizadas a 1300°C.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: aplicação das extrusoras em relação ao diâmetro do tubo (12).....	13
Tabela 4.1: Análise química típica das diatomitas (dados fornecidos pelo fornecedor).....	25
Tabela 4.2: Análise química típica da argila utilizada como aditivo (dados fornecidos pelo fornecedor).....	26
Tabela 4.3: parâmetros dos testes de resistência à cominuição por atrito em moinho de bolas	37
Tabela 5.1: valores das densidades obtidos com a picnometria de hélio.	42
Tabela 5.2: resultados da análise de porosimetria de mercúrio.....	43

RESUMO

Este trabalho estuda materiais cerâmicos a base de diatomita processados por extrusão, com diferentes quantidades de argila em sua formulação e sinterizados a diferentes temperaturas.

O interesse para estudar a diatomita surgiu devido a uma possível aplicação industrial, onde é necessária uma boa resistência à cominuição por atrito, de modo que o material fique mais tempo em um sistema de elevada fluidodinâmica, sem redução crítica na sua granulometria.

Para essa aplicação industrial, o material deve estar no formato de pequenos grânulos, com raio aproximado entre 180 e 500 μm . Desta maneira, a produção desses grânulos por extrusão foi investigada.

A resistência à cominuição por atrito dos grânulos extrudados à base de diatomita foi determinada por metodologia baseada em uma norma ASTM. Também foram feitos testes para a caracterização do material, mas ao invés de grânulos, foram produzidos cilindros, que tinham a conveniência de formato e tamanho para os diferentes procedimentos realizados. Entre eles, retração dimensional e perda de massa, picnometria de hélio, porosimetria de mercúrio, resistência a compressão e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por fim, a análise dos resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito e da caracterização do material, objetivou estabelecer possíveis relações entre suas características microestruturais e as propriedades de interesse tecnológico.

Foi constatado que o material apresenta sua maior resistência à cominuição por atrito quando sinterizado na mais alta temperatura testada (1300°C) e com o maior teor de argila utilizado nas formulações (28%). O material produzido sob estas condições apresentou também a mais baixa porosidade, e conseqüente maior densidade aparente.

Resta, no entanto, checar os grânulos quando em condições de trabalho, para verificar se o material tem as propriedades necessárias para tal fim. Se acredita que o material ainda não as possui, e, por isso, trabalhos futuros que dêem continuidade ao que já foi feito deverão provavelmente ser realizados.

1 INTRODUÇÃO

Diatomita é classificada como uma rocha constituída de microscópicas conchas de sílica. Mais de metade do seu uso é como material para filtração (piscinas, tratamento de água, remédios e antibióticos, cerveja, etc). Isso se deve a suas propriedades particulares, como baixa densidade aparente, inércia química, alta capacidade de absorção e alta área superficial (1).

Esse material também encontra aplicações como abrasivo moderado (em pastas de dente, compostos de polimento e desbaste), mas esse uso é limitado a uma pequena parte do uso total de diatomita (1). Assim sendo, esse pode ser um campo em potencial para a pesquisa e o desenvolvimento de materiais a base de diatomita para serem usados como abrasivos ou componentes resistentes ao atrito (como no caso de suporte para catalisadores).

Neste trabalho uma via para a produção de grânulos (à base de diatomita) por extrusão será apresentada. Um teste para avaliar a resistência à cominuição por atrito desses grânulos foi desenvolvido e será mostrado. Usando este método, será investigada a influência dos parâmetros do processo de produção como a quantidade de argila presente na formulação e a temperatura de sinterização.

2 OBJETIVOS

O alvo deste trabalho é desenvolver grânulos a base de diatomita que sejam resistentes a cominuição por atrito, para uma aplicação industrial. Extrusão pode ser uma via eficaz para a produção desse material.

Também é necessário encontrar um método confiável para avaliar a resistência à cominuição por atrito dos grânulos. Essa avaliação será feita por testes de moagem com bolas.

Além disso, esse trabalho investigará a influência da temperatura de sinterização na resistência à cominuição por atrito dos grânulos de diatomita. As temperaturas de sinterização utilizadas para essa avaliação serão de 800, 1100, 1200 e 1300° C.

Há também o objetivo de checar a influência da quantidade de argila, utilizada na formulação de preparação das amostras, nas propriedades do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Diatomita

Diatomita é uma rocha sedimentária silicosa, consistindo principalmente de restos de esqueletos fossilizados de diatomáceas, um organismo unicelular que é classificado como alga (Reino Protista). Esse esqueleto é formado na parede da célula da diatomácea que ao morrer sedimenta no fundo do rio ou lago. A matéria orgânica é decomposta, deixando somente o esqueleto silicoso. (2), (3), (4).

De 60.000.000 a talvez 100.000 de anos atrás, as diatomáceas floresceram nas águas do planeta Terra. Apesar de ainda existirem, é em um número muito menor se comparado à população pré-histórica. (4). Como elas fazem um processo parecido com a fotossíntese, a luz solar é essencial para o seu desenvolvimento (3). A existência de sílica em seu ambiente é outro requisito necessário para a aparição de diatomáceas, por ser o material que irá formar a concha, ou exoesqueleto. Acredita-se que em algum tempo do passado, durante milhares de anos, uma intensa atividade vulcânica levou as águas do planeta a apresentarem um alto nível de sílica, e isso permitiu às diatomáceas se prosperarem a uma taxa muito alta (4). Além de águas rasas, que permitem a penetração de luz solar, e uma fonte de sílica, há outros três fatores de ambiente necessários para o crescimento da diatomita: uma boa fonte de diferentes tipos de nutrientes, a ausência de tóxicos ou inibidores de crescimento (inclui-se aí a variação na quantidade de sal presente na água devido às taxas de evaporação e precipitação), e uma baixa quantidade de matérias sedimentares clásticas (isso se refere ao desenvolvimento de um depósito comercialmente explorável) (2).

Mesmo que o termo sílica diatomácea tenha sido utilizado muitas vezes como um sinônimo para diatomita, isso não é considerado correto. Mais precisamente diatomita é o nome da rocha a qual tem a sílica diatomácea como seu principal componente mineral. Assim sendo, a designação diatomita é reservada para aquelas acumulações de sílica diatomácea que são de suficiente qualidade, tamanho e minerabilidade para serem consideradas com potencial comercial (2). A designação “kieselguhr” é um sinônimo para o termo diatomita. Os nomes “trípoli” e “tripolita” foram usados no passado mas hoje são considerados obsoletos (2).

3.1.1 Usos da diatomita

A diatomita quando processada tem uma estrutura peculiar e estabilidade química. Essa condição permite que ela seja utilizada em aplicações que não podem ser satisfeitas por nenhuma outra forma de sílica (2). Os mais importantes usos de diatomita são:

- **Auxiliar de filtração:** filtros de água cerâmicos baseados em diatomita são uma possibilidade economicamente viável para a filtragem de água (5). Na verdade, o mais difundido uso de diatomita é realmente como um auxiliar de filtração para a separação de sólidos suspensos em um fluido (4). As mais importantes propriedades necessárias para um material ser considerado promissor para a filtragem de água estão presentes na diatomita processada, como ser insolúvel no líquido a ser filtrado, livre de impurezas e dar a clareza necessária do filtrado com um alto fluxo (6). Também é sabido que algumas diatomitas são mais adequadas para os propósitos de filtração que outras, e é da forma e tamanho das diatomáceas que a eficiência depende (6). A relação e interação entre diversos tipos de formas e tamanhos de partícula em uma batelada de múltiplas espécies também é importante. Uma batelada de uma única espécie geralmente tem menos a oferecer do que uma associação contendo um maior número de espécies (2).

- **Fillers:** o segundo maior uso de diatomita é como *filler* (2). Diatomita finamente pulverizada é usada como *filler* na manufatura de uma grande gama de produtos, como tintas, borracha, papel, sabões, etc (7). É utilizada principalmente quando:

- é necessário acréscimo no volume, mas com o mínimo acréscimo possível em massa;
- há a necessidade de se economizar um outro ingrediente mais caro;
- a estrutura da partícula utilizada como *filler* é importante para as propriedades do material.

- **Abrasivos brandos:** por ser similar em composição química a sílica opalina, a diatomita tem uma dureza alta o suficiente para produzir abrasão em superfícies metálicas. A estrutura oca, no entanto, se quebra sob pressões não muito altas para promover uma boa ação polidora, ao invés de riscar a superfície (1).

- **Isoladores térmicos:** como a diatomita possui uma boa resistência ao calor e uma alta porosidade ela pode ser frequentemente usada como um isolante térmico. Pós a base de

diatomita e agregados são largamente colocados em cima ou entre espaços vazios entre as paredes de fornos e fornalhas. Agregados calcinados são fornecidos para uma mistura com água e cimento Portland para a fabricação de um concreto isolante para fundamentos de fundição, portas, defletores e outros tipos de equipamentos que serão utilizados em altas temperaturas.

- Absorção de líquidos: pós a base de diatomita tem uma alta capacidade de absorção devido à sua alta área superficial e baixa densidade aparente. Alguns desses pós, especialmente processados, são considerados “secos” e capazes de um fluxo livre mesmo depois da adição de 50% do seu peso de água. Esta propriedade contribui para suas aplicações como suporte para o transporte de líquido em limpadores de carpetes e tapetes, pesticidas e controle de piche na manufatura do papel (2).

- Fonte de sílica reativa: diatomita é uma forma reativa de sílica, uma vez que ela esse material é abundante em sua composição e por ele ter uma alta área superficial. É utilizada em combinação com cal para a manufatura hidrotérmica de isolantes e de pós cálcio-silicosos com uma alta capacidade de absorção(2).

- Carregador de catalisadores: sendo diatomita um material inerte à maioria das reações químicas e com um ponto de amolecimento perto de 1400°C, ambas explicadas pelo fato que ela é essencialmente sílica. Desse modo uma outra aplicação encontrada para a diatomita foi como carregador de catalisadores (2). Suportes para catalisadores feitos à base de diatomita são ideais para o catalisador de níquel usados nos processos de hidrogenação, o catalisador de vanádio usado na manufatura de ácido sulfúrico, e o catalisador de ácido fosfórico utilizado na indústria petrolífera (1). Essa é uma aplicação que também requer que o material seja resistente a abrasão, pois essa é uma solicitação da condição de trabalho (8)

- Outros: há ainda outros usos de diatomita citados na literatura. Foi reportado o uso, por exemplo, como um ingrediente extra em misturas de concreto, melhorando o trabalho da mistura. A indústria de fertilizantes usa uma grande quantidade de diatomita como agente antiaglutinante ou condicionante, particularmente para nitrato de amônio comprimido. A diatomita reduz bruscamente a absorção de umidade pelo fertilizante, prevenindo a cura prematura, embolotamento no pacote e fazendo ele ser espalhado com mais facilidade (1), (2) .

3.1.2 Composição

Sílica diatomácea é qualificada como um mineral de origem orgânica. A sílica da diatomácea fossilizada se assemelha a sílica hidratada (ou opala) em composição ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). A sílica é de uma aguda significância biológica, não apenas por ser o componente da parede celular, mas também por processos básicos necessários à vida. Sem sílica, o desenvolvimento cessa. O esqueleto silicoso pode conter, ainda, como parte do complexo de SiO_2 , ou em solução sólida, pequenas partes de outros associados inorgânicos – alumina principalmente – e menores quantidades de ferro e metais terrosos. Boro foi reportado como um elemento essencial para o crescimento da diatomácea. Como a sílica diatomácea não é puramente sílica hidratada, mas contém outros elementos associados, há uma boa razão para considerá-la um tipo distinto. Associadas com a sílica hidratada, e integrada como parte da diatomita, podem variar as quantidades de matéria orgânica, sais solúveis, e partículas de minerais formados a partir de rochas que foram depositados ou precipitados com as frústulas diatomáceas. Areia, argila, carbonatos e cinza vulcânica são típicos contaminantes. Outros minerais contaminantes podem estar presentes, como feldspato, mica, rutila e zircônia (9).

3.1.3 Morfologia e propriedades

Mesmo que a diatomita seja feita basicamente de óxido de silício, suas propriedades são diferentes das outras formas de sílica. A razão para isso é a morfologia completamente única da diatomita. Propriedades como densidade, índice de refração, dureza e friabilidade a diferem de outras fontes de sílica que podem ser encontradas. Essas são as propriedades principais e elas determinam outras propriedades. Em comparação com vidro ou areia, por exemplo, diatomita tem uma baixa densidade aparente e alta área superficial. A principal responsável pelas propriedades que a diatomita terá é a configuração da diatomácea (tamanho e formato da concha, porosidade, etc).

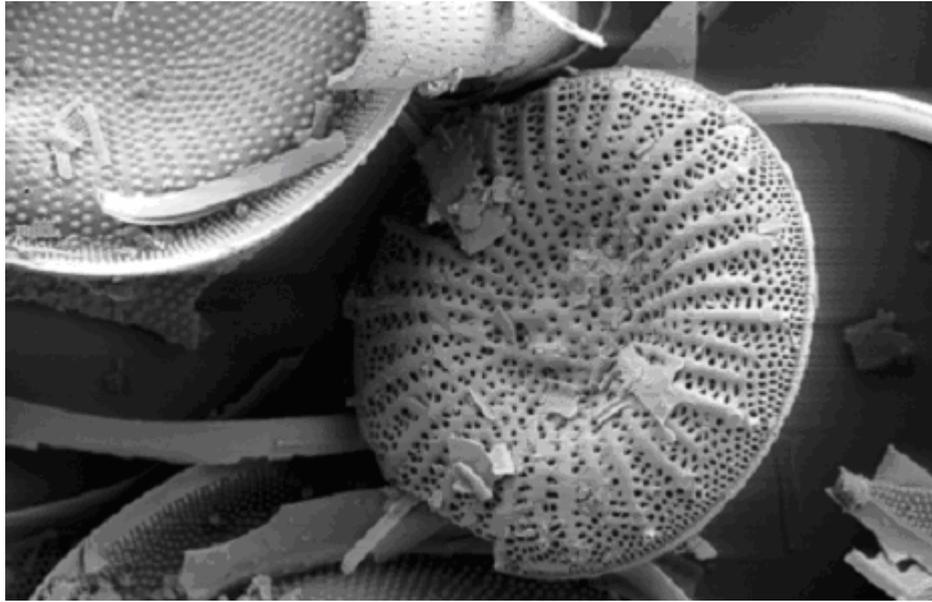


Figura 3.1: diatomácea em forma de disco (magnificação de 3000x).

3.2 Aditivos

Aditivos são utilizados com o intuito de se controlar uma propriedade do material de maneira que ele fique mais adequado ao processamento. Alguns aditivos usados na indústria cerâmica são (10):

- surfactante: é adsorvido na superfície do material, aumento seu molhamento;
- auxiliar reológico: ajuda a controlar e ajustar as propriedades de fluxo de um *slurry*;
- plastificante: quando adicionado num sistema (prensagem de pó, extrusão ou revestimento) este aditivo promove uma maior deformação plástica;
- agente de retenção de líquidos: a migração de líquidos é reduzida quando se utiliza este aditivo;
- ligante: sua principal função é aumentar a resistência a verde do produto recém formado, para que ele possa ser manuseado mais facilmente.

3.2.1 Sistemas ligantes

Ligantes são aditivos que são adsorvidos e fazem uma ponte entre as partículas cerâmicas. Moléculas poliméricas e partículas coloidais coaguladas são exemplos de ligantes, e eles podem providenciar funções práticas adicionais no processamento cerâmico. Algumas vezes pode ser possível atingir um bom resultado no processo usando apenas um tipo de ligante. Muito frequentemente, contudo, dois ou mais tipos de ligantes são utilizados.

Há muito tempo argila, ceras e gomas naturais vêm sendo usadas como ligantes. Outros sistemas ligantes, especialmente polímeros de alto peso molecular, das famílias vinílicas, celulose e polietilenoglicol foram desenvolvidos e atualmente são largamente utilizados. Resinas e géis também são exemplos de ligantes usados hoje em dia. (10).

3.2.2 Ligantes de argila

Ligantes de argila, como caulim fino, *ball clay* e bentonita são usados largamente hoje em dia na manufatura tanto de cerâmicas tradicionais como em sistemas mais avançados quando alumina e sílica são aceitáveis na composição. Essas argilas com partículas coloidais aumentam a consistência do corpo verde quando se adsorvem unindo as partículas cerâmicas maiores, causando a floculação das mesmas. Argilas que têm mais partículas anisométricas e com baixo teor de álcalis são floculantes e ligantes mais potentes (10).

3.3 Extrusão

Uma característica chave dos materiais cerâmicos é que alguns deles podem ser conformados a frio, devido à plasticidade do sistema água-argila. Há três principais processos de conformação, e sua diferença reside basicamente na quantidade de água nos corpos cerâmicos. São eles:

- Modelagem a seco;
- Modelagem plástica;
- Modelagem semi-líquida.

Há muitos métodos e técnicas diferentes que pertencem a uma dessas três categorias. Eles podem ser tanto usados na produção de cerâmicas tradicionais (como tijolos, telhas, artigos de

banheiro) como em cerâmicas avançadas (isolantes, componentes eletrônicos, substratos). Os processos mais conhecidos de cada categoria acima são, respectivamente (11):

- Prensagem a seco;
- Extrusão;
- *Slip casting*.

Extrusão é uma forma de modelagem na qual um material plástico é forçado através de um orifício em uma matriz (10). Deste modo, o objeto extrudado terá uma área de seção transversal constante, e o comprimento dos itens será estabelecido através de um “corte” em um ângulo certo na saída do tubo de extrusão (11). Este método de conformação é usado para cerâmicas plastificadas por uma argila ou ligantes moleculares, ou mesmo uma mistura dos dois. O tipo e quantidade dos componentes ligantes, a distribuição de partículas do pó que é a matéria-prima, a quantidade de líquido, temperatura, vácuo, lubrificação e o *design* do molde são alguns importantes parâmetros que devem ser controlados e ajustados para uma melhor extrusão.

Há três importantes partes em uma extrusora (11):

- O sistema de propulsão, que empurra, geralmente a uma alta pressão, o material através do orifício em direção a boca do molde;
- A boca do molde, que tem o orifício que dá o formato do material extrudado;
- A ferramenta de corte, que ao cortar o extrudado de tempos em tempos dá a ele sua dimensão final.

Algumas extrusoras têm também um misturador, geralmente um propulsor na horizontal que força a massa cerâmica através de uma grade furada em uma câmara degaseificada. Essa câmara é importante para garantir uma maior densidade do corpo cerâmico, e deste modo está presente na maioria das extrusoras. Ele aplica uma pressão baixa o suficiente para evitar bolhas de ar dentro das peças extrudadas (11).

3.3.1 Extrusão na indústria

Extrusão pode ser utilizada para a produção tanto de grandes produtos de mais de toneladas quando para produtos de alguns gramas de massa. Ambas cerâmicas óxidas e não

óxidas como carbetos de nitretos podem ser extrudados. Tijolos e telhas usados na construção civil, refratários, tubos de fornalha, tubos de troca de calor feitos de carbetos de silício, aparatos para fornos, isolantes elétricos, substratos eletrônicos e magnéticos, suporte de catalisadores, e tubos cerâmicos transparentes para lâmpadas de alta eficiência são exemplos de artigos produzidos por extrusão (10).

3.3.2 Classificação de extrusoras

Como visto, há muitos tipos de objetos que podem ser produzidos por extrusão, e eles têm diferenças significantes entre eles. Portanto o tipo de extrusoras usados para a fabricação desses produtos também varia, dependendo da aplicação. As unidades extrusoras podem ser classificadas e distinguidas, de acordo, entre outros aspectos, com as seguintes características em relação à tecnologia de processo e *design* (12):

- Pelo dispositivo de propulsão (13):
 - Extrusora com pistão: nesse tipo de extrusora um pistão empurra a matéria-prima ao longo de um cilindro (ou tubo) e a força contra um orifício com a desejada geometria. Geralmente o pistão é ativado hidráulicamente, mesmo que às vezes ela possa ser forçada um acionamento mecânico. Devido a sua simplicidade esse design de extrusora tem duas principais vantagens em relação a extrusora de rosca: altas pressões podem ser aplicadas na extrusão, e a contaminação da matéria-prima com as ferramentas abrasivas é mantida a um nível mínimo.
 - Extrusora de rosca: neste tipo de extrusora também há um cilindro (ou tubo) através do qual a matéria-prima é empurrada, com um orifício no seu final; a diferença reside no fato de que é uma rosca (e não um pistão) que faz o material ser forçado até a boca do molde.
- Pelo faixa de aplicação da extrusora: há três principais categorias no que diz respeito ao campo de aplicação da extrusora: cerâmicas vermelhas, porcelanas finas e cerâmicas avançadas. Na indústria de cerâmicas vermelhas a extrusão é usada principalmente para a produção de cerâmicas estruturais. Na indústria de porcelanas é raramente utilizada. E para cerâmicas avançadas é utilizada para a produção de colunas perfiladas de alta qualidade. (12).
- Pela disposição da ferramenta propulsora (pistão ou rosca) e da coluna de saída: há diversas formas possíveis em que a extrusora pode estar montada. Essas formas são (12):

- Extrusoras perpendiculares: rosca ou pistão vertical, coluna horizontal. Esse foi o primeiro tipo de extrusora em operação e logo foi substituída pela versão horizontal para que a alimentação da máquina fosse mais fácil.
- Extrusoras horizontais: pistão ou rosca horizontais, coluna horizontal. É a mais comumente utilizada por oferecer as melhores opções no que diz respeito à tecnologia de processo.

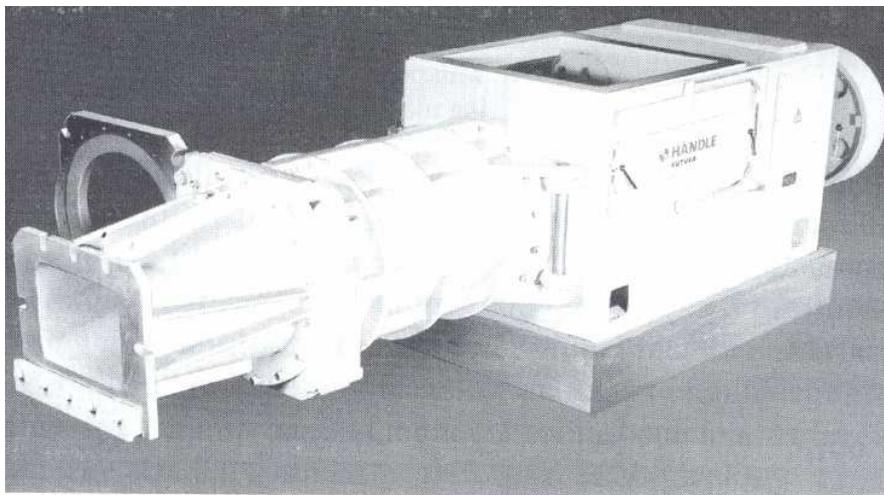


Figura 3.2: Extrusora horizontal.

- Extrusoras verticais: rosca ou pistão vertical, coluna vertical. É útil para a extrusão de certos produtos, como tubos de grandes dimensões, telhas e pequenos itens para a indústria de cerâmicas avançadas.



Figura 3.3: Extrusora vertical.

- Extrusoras de posição variável: a direção da rosca ou pistão e da coluna podem ser escolhidas arbitrariamente. Este tipo de extrusora é utilizado na indústria de cerâmicas avançadas. É equipada com um tubo que pode ser ajustado de uma posição vertical a uma horizontal (90-0°).

-

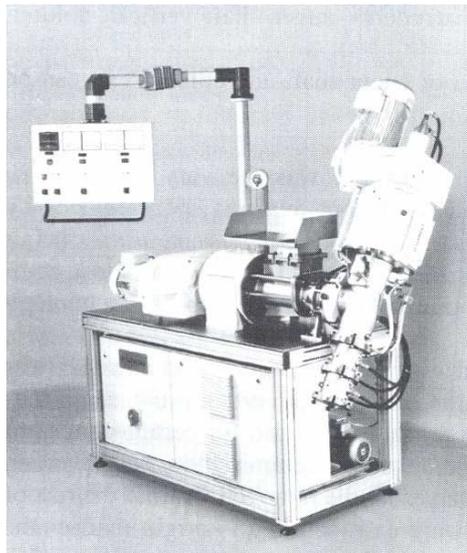


Figura 3.4: Extrusora de posição variável.

- Pelo diâmetro do tubo da extrusora: dependendo do material e objeto que serão extrudados, o diâmetro da extrusora pode variar significativamente. Alguns exemplos estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: aplicação das extrusoras em relação ao diâmetro do tubo (12).

Diâmetro do tubo da extrusora	Campo de aplicação/tipo de produtos
50 - 100mm	Laboratório, instalação de plantas piloto, pequenos itens.
150 - 200mm	Colunas perfiladas de todos tipos, produtos especiais de cerâmicas finas e avançadas.
250 - 350mm	Usada para todos tipos de cerâmica para pequenas e médias taxas de transferência, por exemplo, perfis ocos e sólidos para louças e cerâmicas avançadas.
350 - 550mm	Predominantemente aplicada na indústria pesada para altas taxas de transferência na produção de cerâmicas estruturais de grande porte. Também usada na produção de refratários.
560 - 800mm	Para grandes produtos ou múltiplas colunas ocas usadas em cerâmicas estruturais. Unidades individuais para produção de produtos especiais como tubos e recipientes para indústria de vidro.
> 800mm	Tubos ocos e maciços para cerâmicas elétricas.

- Pelo design do tubo da extrusora: pode haver diferentes tipos de tubos em uma extrusora. Alguns deles são apresentados na Figura 3.5.

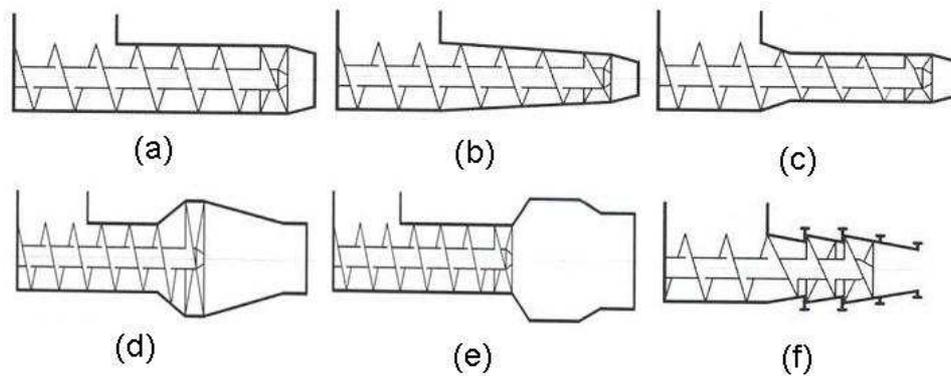


Figura 3.5: Possíveis tubos em uma extrusora: (a) cilíndrico, (b) cônico, (c) combinado (cônico/cilíndrico), (d) tubo com cilindro aumentado, (e) tubo com cilindro de expansão, (f) tubo seqüenciado (12).

3.4 Atrito

Atrito foi definido como a quebra indesejada de partículas em um processo (14). Outra forma de abordagem que o atrito é percebido pela redução do tamanho médio das partículas, e conseqüente geração de finos. O processo inteiro inclui tanto a abrasão quanto a quebra de partículas (15). Em qualquer manufatura, uso ou movimento de materiais particulados, algum atrito é inevitável e tem sido reportado em um largo campo de processos e indústrias (16). Nessas indústrias o atrito de partículas pode ser a causa de dois principais problemas:

- Ela muda as propriedades físicas do material, como distribuição do tamanho de partícula, área superficial, escoabilidade e densidade, dificultando o manuseio e as operações de processo (17);
- A geração de partículas finas e poeira pode resultar na perda de quantidades valiosas de material, e então requiere a reciclagem do produto perdido bem como um aparato de recolhimento de finos a fim de prevenir danos à saúde e ao meio ambiente (16) (17).

A origem da quebra ou abrasão de partículas é alguma forma de movimento mecânico entre a partícula e outra superfície sólida que pode ser, por exemplo, a parede de um recipiente (16). Esse movimento relativo pode ser causado também por um líquido escoando, gravidade ou vibração mecânica (17). As forças envolvidas no processo de quebra podem ser geradas por colisões de alta velocidade, quando a energia cinética é transferida em uma energia de impacto. Alternativamente, as forças podem ser transmitidas através de uma matriz de partículas em movimento relativamente devagar, por exemplo, em uma operação de

enchimento ou esvaziamento de um contêiner (como em um silo ou um navio) (16) (17). Geralmente colisões parede-partícula ocorrem a velocidades muito mais rápidas do que colisões partícula-partícula. Há, entretanto, duas exceções (17):

- Próximo do bico de distribuição de ar de um leito fluidizado as velocidades de impacto entre as partículas podem ser extremamente rápidas resultando em significativa quebra;
- Depois de uma queda livre as partículas podem colidir, com força considerável, com o leito estacionário do material que já está depositado no fundo do recipiente.

Também é importante estabelecer a diferença entre atrito e cominuição, por seu significado ser próximo. Em ambos casos partículas maiores são quebradas em menores por fragmentação ou desgaste. A diferença é que na cominuição a quebra é intencional e desejada, enquanto no atrito a quebra é acidental e indesejada (14).

Atrito é um fenômeno muito presente, desde a natureza até indústrias, mesmo que ele não tenha sido estudado sistematicamente e há pouca informação publicada na literatura (17). Uma das razões é que há muitos parâmetros que fazem parte do processo de atrito, o que torna a pesquisa sistemática e básica difícil. Esses parâmetros podem estar relacionados tanto com as propriedades da partícula quanto com as propriedades do meio ambiente (16).

3.4.1 Propriedades das partículas

Atrito é dependente de muitos fatores, e com certeza as propriedades das partículas estão inclusas. Diferentes materiais terão um comportamento diferente durante o desgaste (18). As mais importantes propriedades a desempenhar um papel estão discutidas abaixo:

- **Formato:** o formato da partícula influencia a distribuição das forças dentro do sólido e deste modo o comportamento da partícula quando sujeita a forças externas. Partículas irregulares e angulares tendem a se tornar mais esféricas e pequenas com o tempo, devido ao arrancamento dos seus cantos nas colisões (19). Partículas esféricas tendem a sofrer menos abrasão na superfície (17).
- **Tamanho:** tanto o tamanho individual das partículas como a distribuição dos tamanhos influenciam o atrito. Geralmente partículas menores são mais difíceis de quebrar, principalmente porque elas são menos sujeitas a terem falhas ou descontinuidades. A força para fratura aumenta com a diminuição do tamanho de partícula (17). Isso pode acontecer até

um tamanho crítico que faz a propagação da trinca impossível; contudo, esse limite pode somente ser alcançado quando a partícula tem apenas alguns microns de diâmetro (20).

- **Porosidade:** não há consenso quando se correlaciona porosidade e resistência ao atrito. Alguns autores afirmam que geralmente partículas porosas são mais resistentes ao atrito do que partículas de mesmo tamanho não-porosas (17). Outros mostram resultados que confrontam a afirmação anterior, como no caso do coque, em que há um aumento da taxa de atrito com a porosidade (21). Essa discrepância de resultados foi um dos motivos pelo qual foram feitas investigações sobre a porosidade, relacionando-a com a resistência ao atrito do material usado.
- **Superfície:** a dureza da superfície e sua textura influenciam a resistência ao desgaste. A força das asperezas também faz parte desse processo. Ela determina quão facilmente a superfície da partícula irá abradar. Durante o desgaste as asperezas são quebradas, formando as partículas finas que são o produto característico dos processos de abrasão (17).

3.4.2 Propriedades do ambiente

A degradação não é apenas dependente das propriedades do material que está sofrendo o desgaste, mas também do ambiente em que o atrito está acontecendo. Algumas das propriedades do ambiente são discutidas abaixo. É importante dizer que essas propriedades interagem fortemente entre si (17).

- **Tempo:** na escala microscópica é o período entre as colisões que as partículas sofrem. Na escala macroscópica é como o atrito varia ao longo do processo. Ele não ocorre de maneira linear, mas tende a começar com taxas maiores. Isso é causado pela quebra preferencial de partículas mais fracas no início do processo de atrito (17).
- **Velocidade:** a velocidade dos corpos impactantes é um parâmetro importante tanto na natureza quanto na extensão que a degradação terá no sistema. Durante a colisão a energia cinética das partículas devem ser absorvidas e então prover a energia necessária para a fratura. Deste modo em altas velocidades as partículas estarão mais sujeitas a se desintegrar, enquanto que baixas velocidades de impacto tendem a quebrar os pequenos “cantos” nas bordas das partículas (17).

- **Pressão:** muitos trabalhos foram feitos para estudar o papel da pressão no atrito. É sabido que a pressão absoluta afeta diretamente o atrito por influenciar outras propriedades como a densidade do fluido e sua viscosidade. Foi mostrado por diferentes estudos que uma mudança na pressão pode tanto aumentar como diminuir o atrito. Isso dependerá do sistema usado. Alguns pesquisadores descobriram que uma maior pressão tende a causar maior atrito em leitos fluidizados. Outros mostraram que a degradação ocorre mais rapidamente a baixas pressões quando se usa um sistema turbulento em um recipiente. Outros pesquisadores concordaram argumentando que a pressões baixas o ar que rodeia as partículas é menos denso e por isso a velocidade de impacto é diminuída, tornando o atrito menor (17).
- **Cisalhamento:** tensões de cisalhamento podem ser definidas como as forças aplicadas paralela ou tangencialmente na face de um material, como no movimento de uma camada de partículas ou a superfície de um sólido sobre outra camada de partículas ou superfície. A taxa de deformação não é um parâmetro que influencia a degradação; ele somente depende da taxa de cisalhamento aplicada e das propriedades da partícula (17).
- **Temperatura:** algumas propriedades do material são afetadas pela mudança da temperatura, e isso inclui a dureza e a elasticidade. Diferentes materiais podem mostrar diferentes mudanças na taxa de atrito quando submetidos a uma variação de temperatura. Temperaturas muito baixas podem fazer o material se tornar frágil e ele irá quebrar mais facilmente (isso está mais relacionado com metais dúcteis e polímeros). Entretanto, um aumento na temperatura pode amolecer o material, aglomerá-lo ou até mesmo derretê-lo, fazendo com que ele perca suas propriedades particulares. Um gradiente de temperatura dentro de um sólido também pode afetar a facilidade para um grânulo quebrar. Isso pode acontecer com partículas porosas ou compósitos feitos com materiais que têm diferentes capacidades térmicas ou coeficientes de expansão, levando a geração de tensões internas (17).
- **Propriedades de superfície:** partículas que estão fechadas em um recipiente com uma superfície dura tendem a sofrer mais atrito do que aquelas em um container de superfície macia. Uma vasilha recoberta com borracha, por exemplo, absorve energia de impacto mais elasticamente e causa menos degradação de partículas do que uma superfície cerâmica causaria (17).

- Vibração: a vibração tanto de partículas individuais quanto de seus recipientes pode causar atrito. Ela pode estar frequentemente presente no manuseio de partículas em uma indústria, sendo incontrolável em operações de grande escala (17).

3.4.3 Testes de atrito

Há muitos tipos de testes para avaliar a tendência de atrito de materiais particulados. Como este presente trabalho é sobre um sistema de multi-partículas, nenhuma discussão sobre sistemas de partículas simples será feita. Os diferentes testes citados na literatura reportam uma larga faixa de equipamentos e procedimentos. Há uma diferença significativa entre os testes usados para estudos experimentais e aqueles em uso comercial para controle de qualidade na indústria. No primeiro caso, o alvo principal é o estudo do atrito e o método usado para o estudo é de importância secundária. Como uma consequência disso, pode ser difícil encontrar uma correlação nos resultados de diferentes grupos de trabalho. No segundo caso, a necessidade principal é controlar o equipamento e as condições experimentais. Os principais testes de atrito para sistemas de multi-partículas estão descritos nesse trabalho (16), (17):

- Testes de leito fluidizado: este tipo de teste é o mais citado na literatura. Eles são especialmente importantes quando as partículas serão utilizadas sob condições fluidizadas. Muitos fatores podem influenciar a taxa de atrito em um leito fluidizado, entre eles o tamanho de partícula do material atritado, o tamanho do leito, o design do bico de distribuição do gás, a velocidade do gás, e a temperatura do ambiente. Há dois tipos principais de testes em leito fluidizado (16):
 - Atrito em cama de bolhas: a degradação das partículas ocorre devido a abrasão causada pelo movimento turbulento no leito. Ele acontece em todo o leito e produz partículas muito finas.
 - Atrito por *grid jet*: o desgaste ocorre somente perto da grade do leito fluidizado. As partículas são arrastadas por jatos de ar de alta velocidade que entram através da grade, chocando-se com outras partículas e então quebrando.

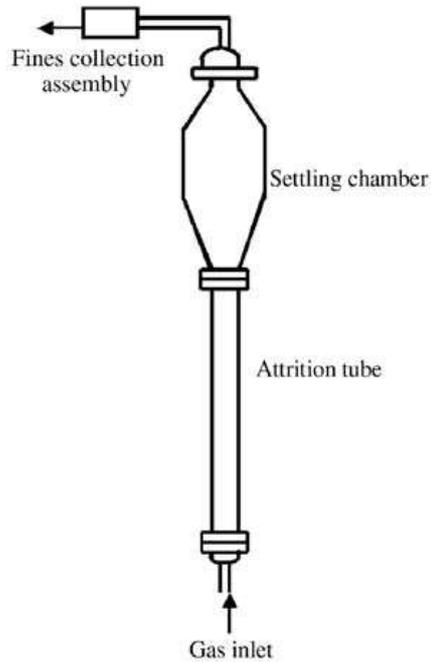


Figura 3.6: Jato de gás com um aparato de leito fluidizado (22).

- Testes de cisalhamento: este tipo de teste de atrito é originado e usado em mecânica dos sólidos. Há três tipos de células de testes de cisalhamento direto, que são os seguintes (17):
 - Caixa de cisalhamento simples: é um teste simples e pode ser usado para tensões ou deformações constantes, mas tem movimento muito limitado.

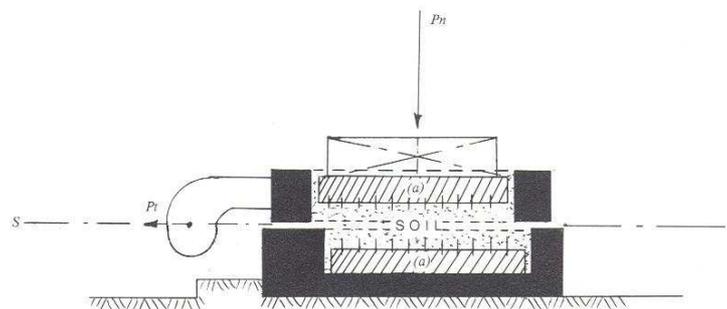


Figura 3.7: Caixa de cisalhamento simples (17).

- Anel celular de duplo cisalhamento: é similar a caixa de cisalhamento, mas permite o movimento em duas direções, ao invés de uma.

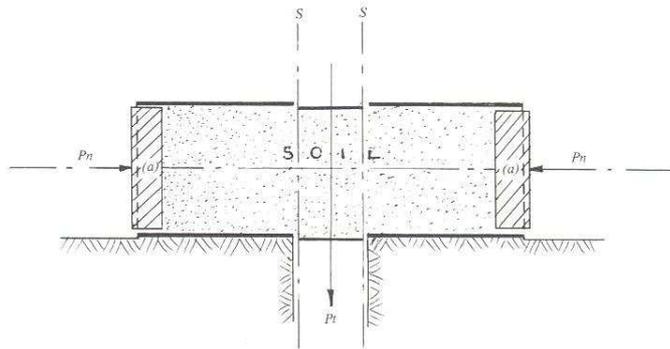


Figura 3. 8: Anel de duplo cisalhamento (17).

- Célula de cisalhamento anular: sua maior vantagem é permitir infinita deformação, mas a preparação da amostra para este teste é muito difícil. Outra desvantagem é a variação da tensão com a posição radial.

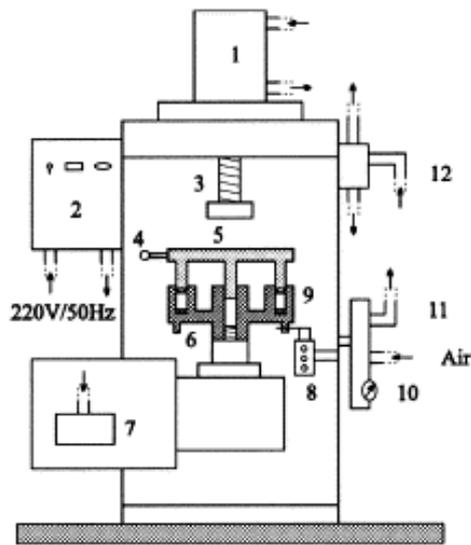


Figura 3.9: Representação esquemática célula de cisalhamento anular: (1) cilindro pneumático; (2) unidade de controle; (3) êmbolo; (4) braço de torque; (5) tampa; (6) porta-amostra; (7) motoreductor; (8) conta-giros; (9) anéis; (10) manômetro; (11) filtro regulador de ar; (12) controlador de fluxo (23).

- Ensaio de tambor: como os testes em tambor são principalmente usados para a cominuição do coque e carvão, eles começaram a ser desenvolvidos a um longo tempo atrás, quando esses materiais eram a matriz energética básica do planeta. Deste modo, já havia a

necessidade de desenvolvimento e padronização destes testes a mais de cem anos atrás. Há dois tipos de testes em tambor (16):

- Tambores simples: a abrasão é feita pela superfície dura do tambor.
- Tambores com palhetas axiais: as palhetas ajudam a suspender as partículas, causando um maior atrito.

Alguns tambores têm bolas adicionadas para aumentar a quebra das partículas. Eles podem ter também um *tube tumbler*, onde o material é contido em um tubo cilíndrico que é rotado em um eixo perpendicular ao eixo do tubo.

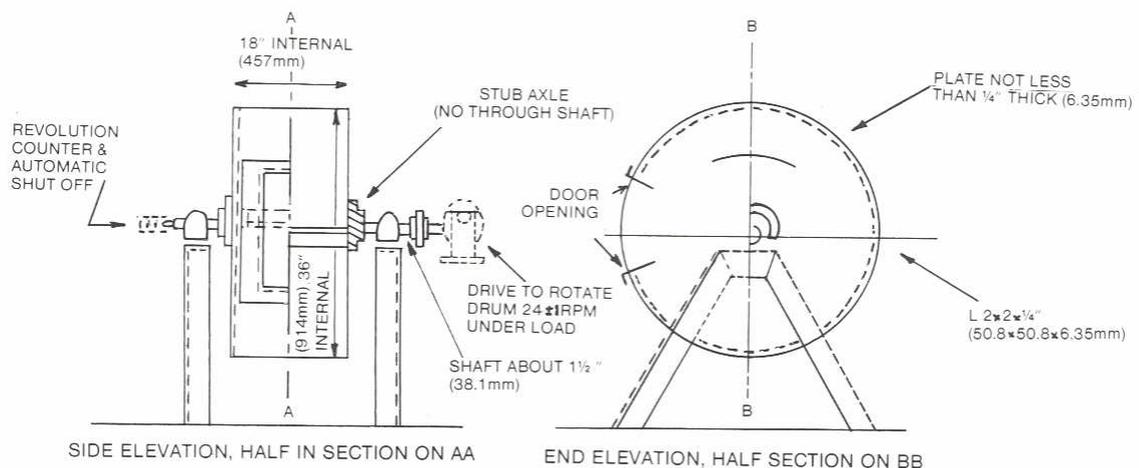


Figura 3.10: Tambor para coque ASTM (17).

- Testes de moagem: testes para avaliar a trituração dos materiais estão intimamente ligados aos testes para a tendência de atrito (16). Eles são geralmente feitos com um moinho de bolas, que moem o material dentro de um recipiente rodando-o e fazendo com que as bolas se movimentem (e dependendo da velocidade utilizada, caiam) sobre o material a ser moído. É possível variar alguns parâmetros, como:

- Número de bolas: quanto mais bolas houver no sistema, maior será o atrito, devido ao aumento no número de contatos possíveis entre as partículas e as bolas.

- Tamanho das bolas: bolas maiores têm mais energia cinética para ser transferida para as partículas, fazendo com que a quebra tenha mais chance de ocorrer. Deste modo elas causarão mais degradação do que bolas menores.
- Material das bolas: materiais com dureza elevada, como a maioria das cerâmicas, tendem a causar mais desgaste nas partículas que estão sendo moídas do que um material macio como grande parte dos polímeros, por exemplo.
- Material do recipiente: como a quebra ocorre na maioria das vezes quando a partícula é desgastada entre as bolas e o recipiente, um recipiente com superfície mais dura, com menor deformação elástica irá causar um maior atrito.
- Velocidade de rotação do moinho: há uma velocidade ótima do moinho para a máxima taxa de atrito. Velocidades muito altas podem causar centrifugação das bolas dentro do moinho, reduzindo a quebra das partículas.

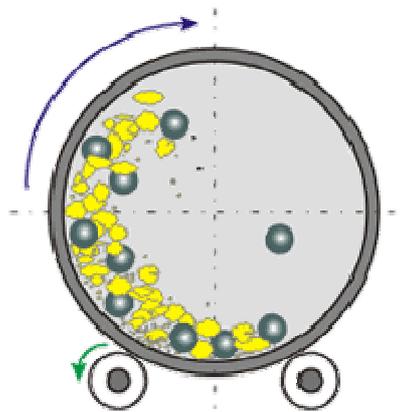


Figura 3.11: Moinho de bolas.

- Testes vibratórios: nesse teste a quebra é causada por uma vibração induzida à uma camada de partículas. O tamanho e densidade das partículas, a frequência e amplitude da vibração, e a profundidade da camada são todos fatores que influenciam a intensidade da vibração. Mesmo que seja possível causar vibração a um sistema por alguma forma de ressonância, na maioria dos testes relatados a vibração é aplicada ao container no qual as partículas se encontram que por sua vez transmite o movimento ao leito de partículas (16).

- Ensaio de estilhaçamento por queda: uma maneira muito comum de causar a quebra de partículas é permitir que elas caiam livremente sobre uma superfície dura ou sobre um container contendo outras partículas. Portanto o atrito ocorre por impacto da partícula com a superfície dura ou com o leito de partículas que estão no container. O impacto das partículas com o funil do aparato, ou com o fundo do recipiente que está recebendo as partículas que caem não tem grande influência na degradação das mesmas. Ensaio de estilhaçamento por queda são provavelmente mais apropriados para partículas maiores e para partículas comparativamente fracas, como aglomerados. Há alguns importantes parâmetros a serem controlados, como a altura da queda e a dureza da superfície de impacto (16), (17).

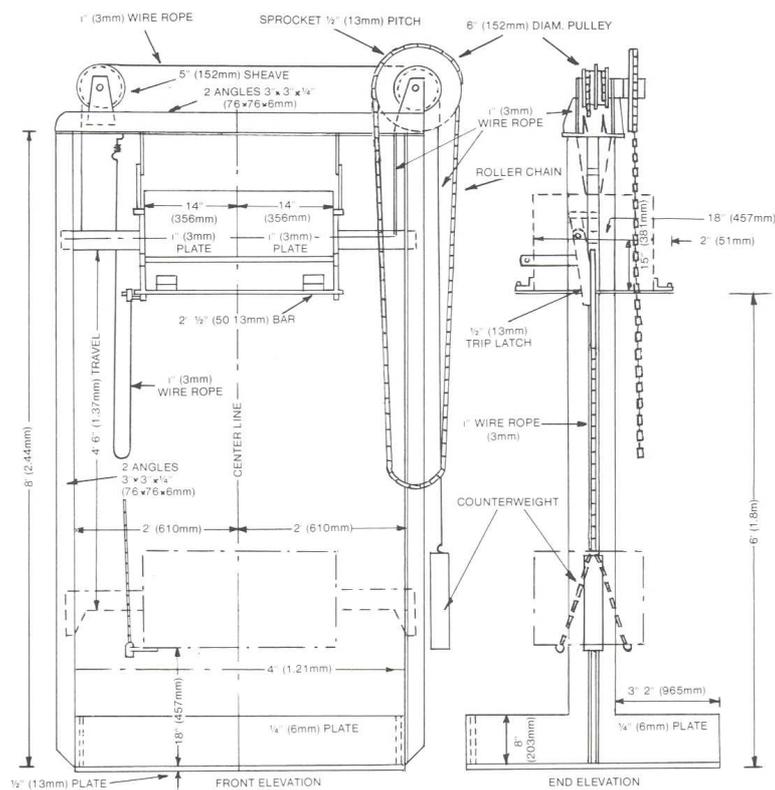


Figura 3.12: Máquina de ensaio de estilhaçamento por queda ASTM (17).

- Ensaio de pá de roda: este tipo de teste utiliza uma pá de roda propulsora em alta velocidade, dentro de um leito de partículas, como ferramenta para causar o atrito. O desgaste acontece devido a colisões entre a lâmina da pá com as partículas, entre as próprias partículas,

ou entre a parede do recipiente e as mesmas. Alguns parâmetros são importantes de serem controlados, como a velocidade da pá e a posição da lâmina (16).

- Peneiração forçada: muitos testes de atrito foram feitos com um material particulado que é colocado em uma peneira com algumas bolas para reforçar a quebra das partículas. As bolas, durante a agitação da peneira, moem o material entre elas e a malha da peneira. Alguns pesquisadores avaliaram o efeito do número de bolas, quantidade de material na peneira e a intensidade da agitação como parâmetros que influenciam a taxa de atrito (16).
- Outros testes de atrito: há muitas outras possíveis maneiras de analisar o atrito em materiais particulados. Mudança de pressão ou choque térmico, por exemplo, são outros caminhos possíveis para testar a resistência ao atrito de um material. Mesmo que esses testes sejam realizados hoje em dia eles não serão discutidos mais profundamente neste trabalho pois são citados menos freqüentemente na literatura.

4 MÉTODO EXPERIMENTAL

Para os testes de resistência à cominuição por atrito com o moinho de bolas, grânulos com um tamanho particular (180-500 μ m), sinterizados em diferentes temperaturas e com diferentes quantidades de argila em sua formulação foram utilizados. Para investigar a microestrutura (MEV), retração durante a queima, resistência à compressão, composição de fases (difração de raios-X) e distribuição do tamanho de poros (pelo porosímetro de mercúrio), pequenos cilindros (do mesmo material que os grânulos) foram produzidos.

4.1 Materiais

4.1.1 Diatomita

A diatomita utilizada na fabricação dos grânulos é constituída de uma mistura com 53% de diatomita denominada Filter Cel (tamanho médio de partícula de 15 μ m) e 47% da diatomita denominada Super Cel (tamanho médio de partícula de 14 μ m), ambas fornecidas pela Celite. A Tabela 4.1 apresenta a composição química típica (incluindo perda ao fogo) das diatomitas investigadas, conforme dados fornecidos pelo fornecedor:

Tabela 4.1: Análise química típica das diatomitas (dados fornecidos pelo fornecedor).

	Super Cel (%)	Filter Cel (%)
SiO₂	91,1	89
Al₂O₃	4	3,3
Fe₂O₃	1,3	1,4
P₂O₅	0,2	0,3
TiO₂	0,2	0,2
CaO	0,5	0,8
MgO	0,6	0,6
Na₂O + K₂O	1,1	1
Perda ao fogo (%)	0,5	1,5

4.1.2 Argila

A argila utilizada como aditivo à diatomita no preparo de massas para extrusão tinha o nome comercial de EKA-S, da empresa Amberger Kaolinwerke. A Tabela 4.2 apresenta a composição química dessa argila (incluindo perda ao fogo), conforme dados fornecidos pelo fornecedor. O tamanho médio de partícula é de 0,9 μ m.

Tabela 4.2: Análise química típica da argila utilizada como aditivo (dados fornecidos pelo fornecedor).

	%
SiO₂	57
Al₂O₃	29
Fe₂O₃	1,1
P₂O₅	-
TiO₂	0,2
CaO	0,3
MgO	0,7
Na₂O + K₂O	1,8
Perda ao fogo (%)	9,9

4.1.3 Ligantes

Como ligantes para as massas cerâmicas foram utilizados dois tipos (A e B), respectivamente, à base de celulose e a base de etilenoglicol. Também foi utilizado óleo vegetal como aditivo plastificante à massa cerâmica.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo das massas

As massas cerâmicas para extrusão foram preparadas com a seguinte formulação:

- 171g de diatomita Filter Cel;
- 153g de diatomita Super Cel;
- 26, 52 ou 127g de argila peneirada em uma peneira de *mesh* 180 μ m;
- 38g do ligante A;

- 22g do ligante B;
- 466g de água destilada;
- 17g de óleo.

Todas matérias-primas foram pesadas em uma balança Metler Toledo SG 32000.

Cada batelada se difere então apenas pela quantidade de argila presente em sua formulação. Dessa maneira, temos uma batelada com 7,5% de argila, uma com 14%, e a outra com 28%, todos valores percentuais em massa.

Os dois tipos de diatomita, a argila e o ligante A são todos pós e, portanto, foram colocados junto em uma vasilha e misturados, primeiro manualmente (Figura 4.1) por 1 minuto, e depois em uma máquina de misturar Kenwood Chef (Figura 4.2) por 2 minutos, a uma velocidade de 30 rev/min.



Figura 4.1: Mistura manual dos pós.



Figura 4.2: Máquina de misturar.

O ligante B foi dissolvido em água destilada em um Béquer de 1000ml utilizando-se um misturador Janker & Kunkel RE 162A (Figura 4.3) por 10 minutos a uma velocidade de 500 rev/min. Depois da sua dissolução, o óleo foi adicionado ao Béquer e misturado por 5 minutos mais.



Figura 4.3: Água com o ligante B e o óleo.

Em seguida, o Béquer contendo a água, o ligante B e o óleo foi derramado dentro da vasilha que continha os pós, e tudo isso foi então misturado na máquina de misturar por aproximadamente 5 minutos, a uma velocidade de 30 rev/min (Figura 4.4).

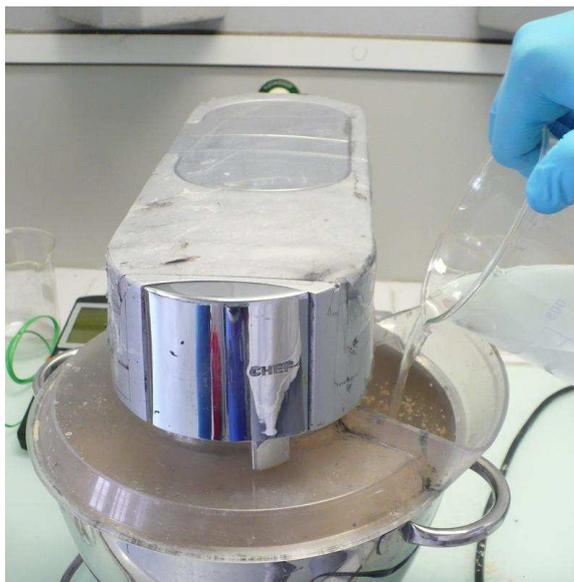


Figura 4.4: Mistura líquida sendo derramada dentro da vasilha com os pós.

Quando todo o líquido estava já adicionado aos pós, a velocidade da máquina foi aumentada para 120 rev/min para uma melhor mistura. O material final era uma massa sólida com comportamento plástico, na cor marrom claro. Esse material foi empacotado em um saco plástico com vácuo, a fim de que ele não secasse durante o armazenamento (Figura 4.5). A máquina utilizada para empacotar fazendo vácuo era uma Solis Genius Magic Vac.



Figura 4.5: Material dentro do saco plástico com vácuo, pronto para ser extrudado.

4.2.2 Preparação dos grânulos

Para a produção dos grânulos foi utilizada uma extrusora da marca Loomis CE, modelo 232 16 DT-HS. A matriz de extrusão tinha 0,5mm de diâmetro, 20mm de comprimento e um ângulo de entrada de 90°. O material previamente preparado foi colocado no tubo de extrusão, a bomba de vácuo da extrusora foi ligada, deixando a pressão dentro do tubo em 0,25 bar. A extrusão então finalmente acontecia (Figura 4.6), e a velocidade do pistão que empurrava a massa era de aproximadamente 18mm/min.

Durante o processo de extrusão a pressão que a máquina trabalhava (a força com que o pistão era empurrado) variava entre 40 e 50 bar. O aspecto do material após a extrusão era similar a fibras finas (Figura 4.7). Essas fibras eram então colocadas para secar, por pelo menos três dias.



Figura 4.6: Extrusora na posição vertical para a produção das fibras que darão origem aos grânulos.



Figura 4.7: Material extrudado em um molde com orifício 0.5mm.

Quando as fibras estavam secas o suficiente para se tornarem frágeis, elas eram quebradas, com o auxílio de um rolo de cozinha, a pequenos grânulos, que deviam ser capazes de passar em uma peneira com abertura da malha de $500\mu\text{m}$. Para não forçar os grânulos pelos furos da peneira, o que poderia levar a um material final com tamanho de grão

maior que o desejado, os grânulos foram peneirados somente com a agitação manual da peneira. Uma peneira menor, de abertura de 180 μ m também foi utilizada, e qualquer partícula menor que esse tamanho foi descartada. Esse material particulado havia sido gerado no procedimento da quebra das fibras. Essa quantidade total de material que era considerado perda ficou na faixa de 15% em relação à quantidade inicial. O material final era grânulos com tamanho entre 180 a 500 μ m (Figura 4.8).



Figura 4.8: Grânulos de diatomita.

4.2.3 Preparação dos cilindros

Como mencionado anteriormente, a composição do material para a produção dos cilindros foi a mesma do utilizado para a confecção dos grânulos, descrita no capítulo 4.1. Dessa vez, na hora da extrusão, foi utilizado um molde com diâmetro de 19mm, com 37mm de comprimento, e um ângulo de entrada de 19°. A bomba de vácuo também foi ligada, com a pressão atingindo 0.25 bar. Antes da extrusão, contudo, havia uma diferença no procedimento. Uma pré-compressão foi aplicada. Isso consistia em fechar a boca da extrusora com uma tampa metálica e parafusos muito apertados. A extrusora era então ligada e o material dentro era empurrado contra essa tampa, até que a pressão do pistão atingisse 100

bar. Neste ponto a máquina era desligada, a tampa era removida, e a extrusão finalmente acontecia, com o pistão se movendo a uma velocidade de 18mm/min. Era importante controlar a atmosfera de secagem dos cilindros, pois se o ar estivesse muito seco trincas poderiam aparecer nas peças. Elas foram então colocadas sob um plástico que mantinha a umidade relativamente alta, se comparada com o ambiente. Isso diminuía significativamente o aparecimento de trincas.



Figura 4.9: Cilindros secos prontos para serem sinterizados.

4.2.4 Queima

Tanto os grânulos quanto os cilindros foram sinterizados em um forno Pyrotec. Os materiais foram sinterizados nas temperaturas de 550°C, 800°C, 1100°C, 1200°C e 1300°C. A taxa de aquecimento era de 110°C/hora até a temperatura desejada, com um tempo de patamar de 3 horas. Para a queima, os grânulos foram colocados em uma vasilha de óxido de alumínio, e os cilindros foram colocados no fundo do forno, como visto na Figura 4.10.



Figura 4.10: Cilindros colocados no fundo do forno, e os grânulos dentro da vasilha de óxido de alumínio.

A máxima temperatura utilizada para a queima foi de 1300°C, pois já a essa temperatura se percebia o aparecimento de uma fase de sinterização com fase líquida (Figura 4.11).

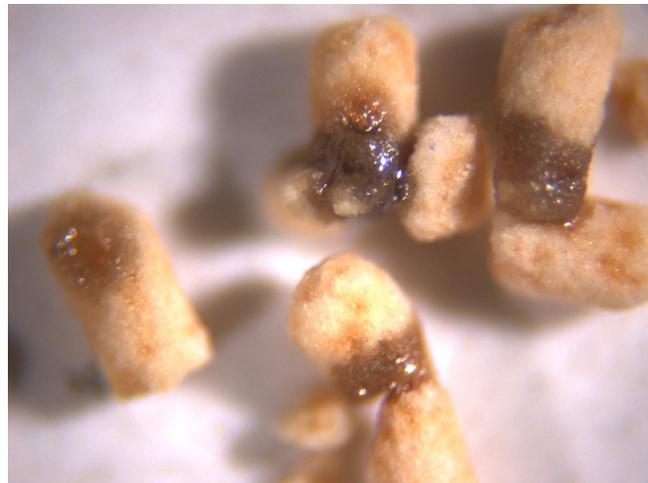


Figura 4.11: Grânulos sinterizados a 1300°C e o aparecimento de uma fase de sinterização com fase líquida.

Testes preliminares feitos a partir de cilindros sinterizados 550 e 800°C, com quantidades de argila de 26 e 52g mostraram propriedades mecânicas muito pobres. Deste modo, nenhum testes de resistência à cominuição por atrito foi realizado com os grânulos produzidos nessas condições. Grânulos feitos a partir das bateladas que continham 26 e 52g de argila foram sinterizados a 1100 e 1300°C para os testes de resistência à cominuição por atrito.

Já os cilindros que foram produzidos a partir das bateladas que continham 127g de argila apresentaram melhores propriedades mecânicas mesmo sinterizados a 800°C, então também foram realizados testes de resistência à cominuição por atrito com grânulos sinterizados a essa temperatura. As outras temperaturas de sinterização para os grânulos que sofreram os testes de resistência à cominuição por atrito foram 1100, 1200 e 1300°C.

4.2.5 Caracterização do material

4.2.5.1 Retração devido à queima

A avaliação da retração é importante para calcular a densificação das amostras durante a sinterização. Deste modo para cada diferente temperatura e quantidade de argila, quatro cilindros foram medidos (em comprimento e diâmetro) e pesados antes e depois da queima. Fazendo isso foi possível calcular a densidade geométrica das peças. O paquímetro utilizado para medir as dimensões dos cilindros é da marca Technocraft e a balança foi uma Metler Toledo PM 480 Delta Range.

4.2.5.2 Picnometria de He

A densidade das amostras foi medida em um picnômetro de hélio. A análise foi feita com cilindros quebrados (e já sinterizados).

4.2.5.3 Porosimetria de Hg

Como é sabido a resistência mecânica de um artefato cerâmico é fortemente influenciado por sua porosidade. Também se sabe que uma temperatura de sinterização mais alta geralmente reduz a porosidade. A porosidade das amostras cilíndricas foi então medida para cada diferente parâmetro utilizado na confecção das peças (variação das temperaturas de sinterização e quantidade de argila). Uma análise foi feita posteriormente para uma possível correlação entre a porosidade e a resistência mecânica do material a base de diatomita. O aparelho usado para as medições de porosidade era da marca Pascal, modelos 140 e 440.

4.2.5.4 Microscópio de varredura eletrônica (MEV)

Como discutido no capítulo 3.1.3 deste trabalho a estrutura do esqueleto e a morfologia da diatomácea têm um papel fundamental nas propriedades da diatomita. Mesmo que a máxima temperatura usada na queima tenha sido de 1300°C e a diatomita ter um ponto de amolecimento ao redor de 1400°C, a quantidade de argila presente na mistura poderia interferir nisso, causando alterações na estrutura do esqueleto a temperaturas mais baixas do que 1400°C. Então alguns cilindros foram quebrados em duas partes, e tiveram sua superfície de fratura analisada em um microscópio Tescan TS 5136MM.

4.2.5.5 Difração de raios-X

Como havia uma ampla faixa de temperaturas usadas, e também diferentes quantidades de argila, uma análise de difração de raios-X foi feita para investigar as fases presentes e também para dar uma idéia da cristalinidade do material. Alguns cilindros foram triturados e moídos em um almofariz de alumina, peneirados em uma peneira com aberturas de 90µm e analisados em um aparelho Philips, modelo X'pert Pro PW3040.

4.2.5.6 Resistência à compressão

Para fazer uma possível correlação entre a resistência a compressão e resistência à cominuição por atrito, cubos com uma aresta de 10mm foram cortados a partir dos cilindros e quebrados em uma máquina de ensaios mecânicos Zwick Z005.

4.2.6 Testes de resistência à cominuição por atrito

Para avaliação da resistência do material à cominuição por atrito, um teste em moinho de bolas, baseado em uma norma ASTM, foi desenvolvido. Foi necessário adaptar o teste para as condições de trabalho encontradas no laboratório. Esse procedimento visava utilizar as ferramentas disponíveis e adequar o teste para os parâmetros necessários.

Como exemplo, a velocidade de rotação utilizada foi maior do que a descrita na norma. Isso aconteceu pois era a velocidade mínima do moinho utilizado. Outro exemplo foi o número de bolas utilizado, menor que o original, pois dentro do recipiente não havia espaço para todas as bolas da norma.

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros da norma e aqueles utilizados neste trabalho.

Tabela 4.3: parâmetros dos testes de resistência à cominuição por atrito em moinho de bolas

	Parâmetros ASTM	Parâmetros utilizados
Número de bolas	8	4
Diâmetro das bolas (mm)	25	25
Diâmetro do recipiente(mm)	76	63
Velocidade de rotação (rev/min)	21	60

O moinho de bolas utilizado era da marca Zoz - HD 57482 Wonden. Uma garrafa plástica de 63mm de diâmetro foi utilizada, com quatro bolas de zircônia (25mm em diâmetro). A velocidade de rotação da garrafa era de 60 revoluções por minuto. A cada teste, cerca de 2g de grânulos eram colocados dentro das garrafas, juntamente com as bolas. Um cuidado especial foi tomado para haver o mínimo possível de degradação do material durante o seu manuseio.

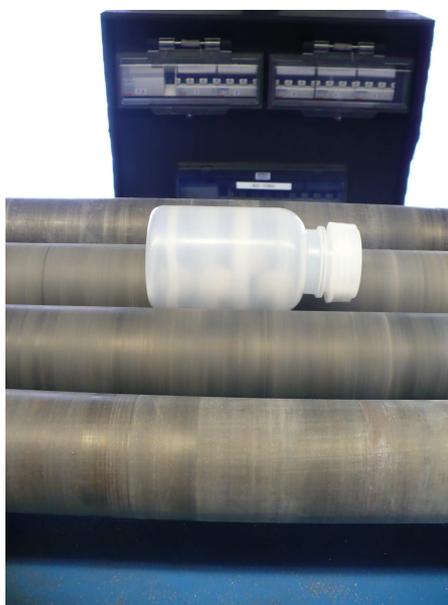


Figura 4.12: Testes de resistência à cominuição por atrito no moinho de bolas sendo realizado.

Como havia uma diferença grande entre a resistência à cominuição por atrito dos materiais sinterizados a diferentes temperaturas, os tempos dos testes não foram os mesmos para todas as amostras. Grânulos mais resistentes ficavam mais tempo sendo atritados do que os com uma resistência menor.

Após os testes, as bolas eram retiradas das garrafas, e o material granulado era pesado. Para tempos de teste mais longos, uma parte dos grânulos podia ter sido reduzida a pó, e deste modo uma pouco do material por vezes ficava grudada nas bolas ou nas paredes da garrafa, levando a uma diferença (por volta de 5%) na massa de grânulos medida antes e depois do teste.

No cálculo do índice de resistência à cominuição por atrito (ARI), a massa do material utilizado levada em conta era aquela medida após o teste, e foi chamada de m_1 . Após a pesagem dos grânulos depois do teste, eles passavam por uma peneira com abertura de malha de $180\mu\text{m}$, com o auxílio de água, para não ocorrer nenhuma quebra de partículas devido ao peneiramento a seco (24). Os grânulos que passaram pela peneira (ou seja, que sofreram o atrito com as bolas e diminuíram de tamanho) e a água utilizada para o peneiramento eram então colocados em um Béquer previamente pesado, e esse Béquer alojado dentro de uma estufa a 120°C durante um dia para a secagem da água. Após essa etapa de secagem, o Béquer era retirado da estufa e pesado novamente. A diferença de peso entre Béquer vazio, e agora, com os grânulos atritados, significa a quantidade de grânulos que foram atritados e tiveram seu tamanho diminuído para menos de $180\mu\text{m}$. Essa quantidade foi chamada de m_2 . Todas essas medidas de massa foram realizadas em uma balança de precisão Metler Toledo PM 480 Delta Range.

O índice de resistência à cominuição por atrito foi então calculado usando a Equação 4.1

$$\text{ARI} = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$$

Equação 4.1: cálculo do Índice de Resistência à cominuição por atrito (ARI)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Retração dimensional

Os resultados da retração dimensional dos cilindros e perda de massa durante a sinterização para as amostras com 28, 14 e 7,5% de argila estão nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 respectivamente:

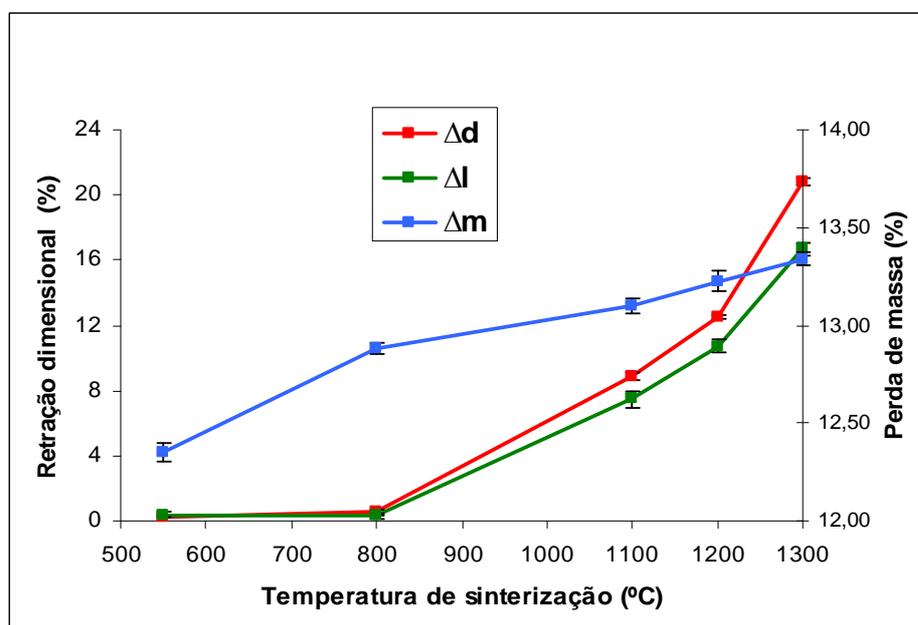


Figura 5.1: Variação do diâmetro (Δd), comprimento (Δl) e massa (Δm), de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização, para as amostras com 28% de argila.

Parece não haver influência da quantidade de argila na retração dimensional e perda de massa das peças, uma vez que os resultados para essas medições foram similares para todas as amostras. O desvio padrão foi menor do que 1% para todos os valores. De uma maneira geral, a retração do diâmetro foi maior do que a do comprimento, independentemente da quantidade de argila presente dos corpos-de-prova. A perda de massa foi quase toda terminada até a temperatura de 800°C, com pequenas mudanças após esta temperatura. Quase nenhuma retração foi observada para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 550°C e 800°C.

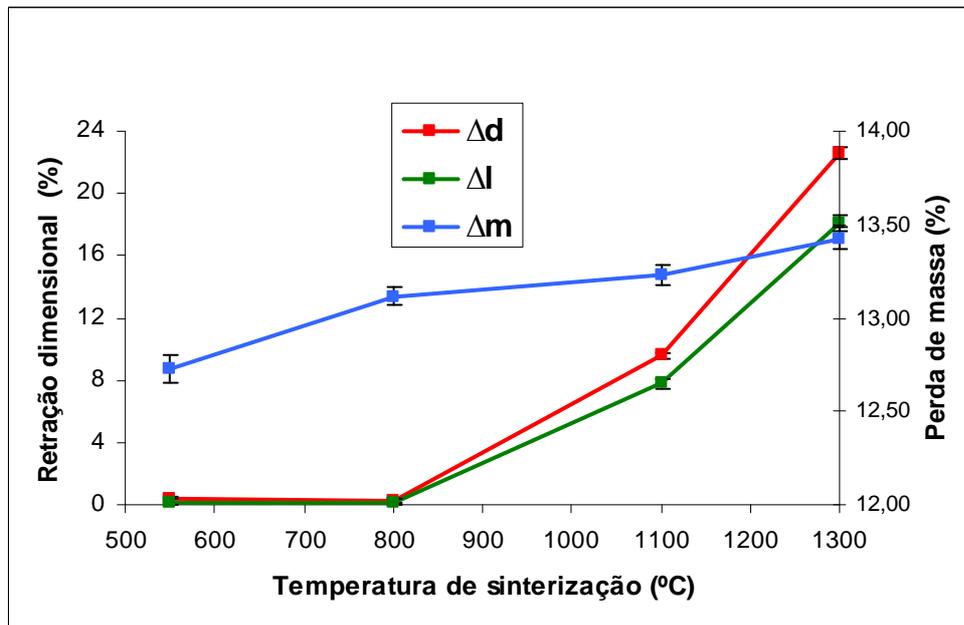


Figura 5.2: Variação do diâmetro (Δd), comprimento (Δl) e massa (Δm), de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização, para as amostras com 14% de argila.

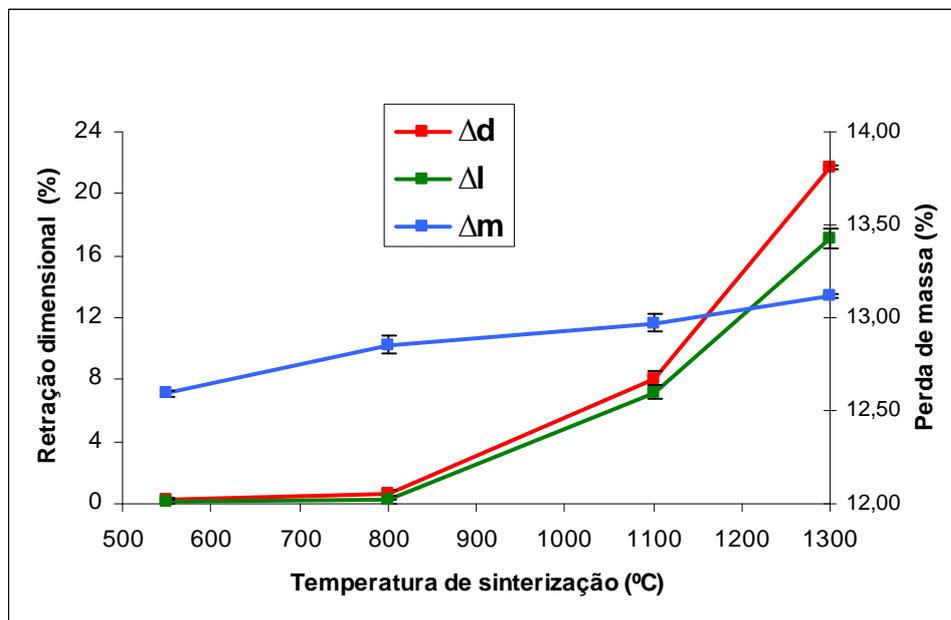


Figura 5.3: Variação do diâmetro (Δd), comprimento (Δl) e massa (Δm), de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização, para as amostras com 28% de argila.

5.2 Comparação entre a densidade aparente e a densidade geométrica

A densidade aparente calculada pelo software do porosímetro de mercúrio (Figura 5.4a) é comparada com a densidade geométrica (Figura 5.4b) obtida pela medição e pesagem das amostras:

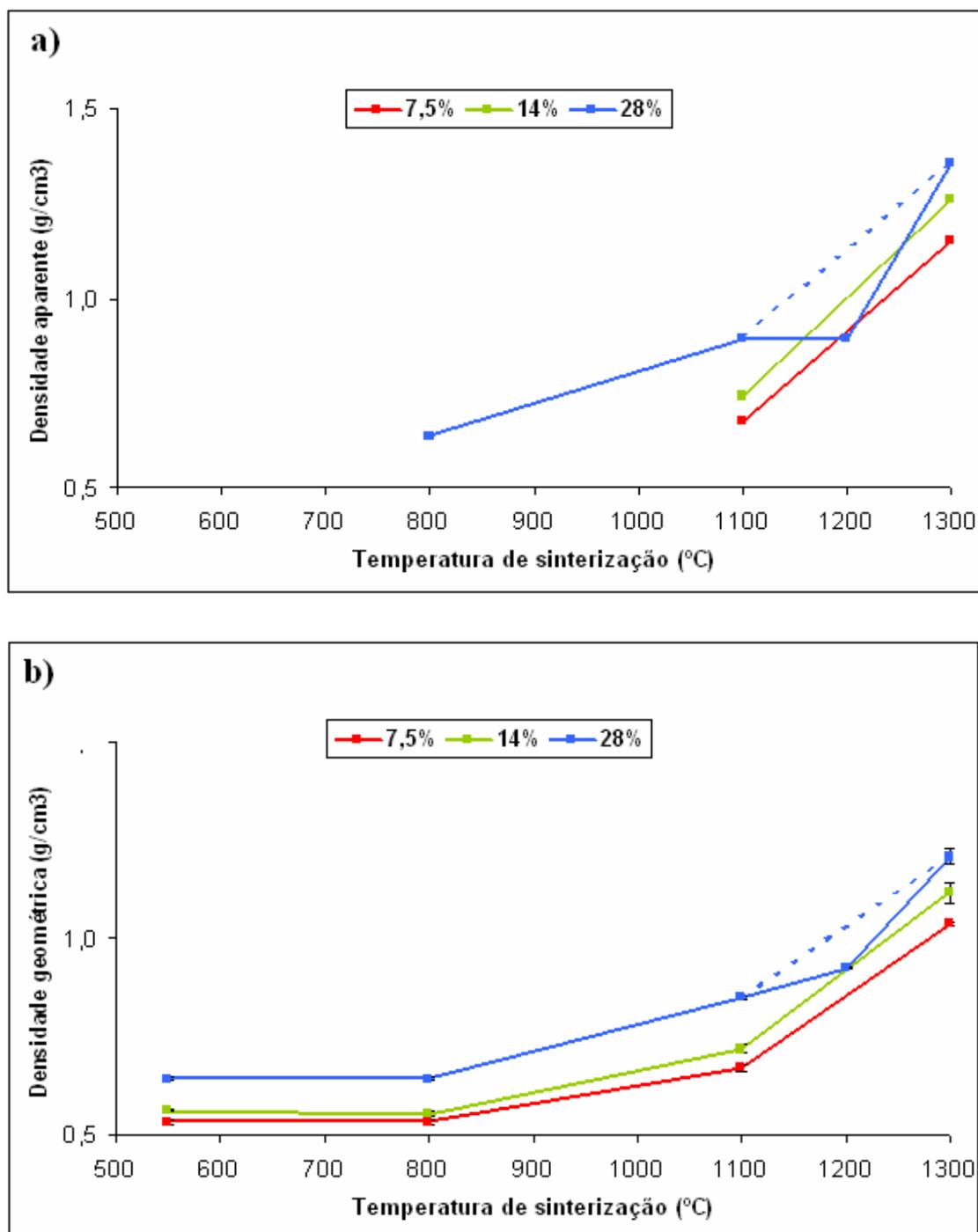


Figura 5.4: Comparação entre a) a densidade aparente obtida através da porosimetria de mercúrio e b) a densidade geométrica (calculada pelo comprimento, diâmetro e massa).

Como esperado, a densidade de todas as amostras aumentou com a temperatura. A argila influenciou significativamente a densificação das amostras. Olhando o resultado das amostras com 28% de argila, obviamente uma maior densificação ocorreu entre 1200 e 1300°C.

O processo de sinterização parece ocorrer em três partes distintas. A primeira, até 800°C onde quase não há densificação, de 800 a 1200°C a densificação ocorre em uma taxa constante, e de 1200 a 1300°C a taxa de densificação aumenta.

Como apenas as amostras com 28% de argila foram sinterizadas a 1200°C os gráficos da Figura 5.4 sofreram uma pequena distorção, visto que a densificação aumenta entre essa temperatura e 1300°C. O tracejado da figura 5.4 é para mostrar como seria a curva se esses ensaios não tivessem sido realizados para a temperatura de sinterização de 1200°C.

5.3 Picnometria de hélio

A densidade das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas e com diferentes quantidades de argila foi medida em um picnômetro de gás hélio, os resultados estão na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: valores das densidades obtidos com a picnometria de hélio.

	28% de argila				14% de argila		7,5% de argila	
	800°C	1100°C	1200°C	1300°C	1100°C	1300°C	1100°C	1300°C
Densidade (g/cm³)	2,45	2,38	2,39	2,38	2,35	2,35	2,35	2,34
Desvio Padrão (g/cm³)	0,004	0,005	0,003	0,004	0,003	0,004	0,005	0,004

A densidade maior para a amostra com 14% de argila quando sinterizada na temperatura de 800°C provavelmente se explica pelo fato de haver proporcionalmente mais quartzo nas amostras sinterizadas nessa temperatura, enquanto as amostras sinterizadas a temperaturas mais altas têm mais cristobalita, de acordo com a difração de raios-X (Figura 5.10).

5.4 Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio permite a avaliação de uma série de propriedades do material. As mais relevantes para o presente trabalho estão listadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: resultados da análise de porosimetria de mercúrio.

	28% de argila				14% de argila		7,5% de argila	
	800°C	1100°C	1200°C	1300°C	1100°C	1300°C	1100°C	1300°C
Raio médio dos poros (μm)	0,7	1,2	1,63	2,6	1,53	3,18	1,53	3,51
Porosidade total (%)	72,14	68,53	61,12	52,56	72,2	56,12	73,27	64,1
Densidade aparente (g/cm^3)	0,63	0,89	0,89	1,36	0,74	1,26	0,67	1,15
Volume específico dos poros (mm^3/g)	428,02	115,65	40,8	15,38	91,51	12,19	97,65	20,62
Área específica dos poros (m^2/g)	32,48	10,68	3,95	1,6	8,38	1,27	8,74	2,15

Tanto a temperatura de sinterização quanto a quantidade de argila influenciam a porosidade total das amostras. As amostras com a maior quantidade de argila e sinterizadas na maior temperatura foram as que tiveram a menor porosidade total. As Figuras 5.5 e 5.6 mostram a influência da temperatura de sinterização e da quantidade de argila, respectivamente, na porosidade total e no tamanho médio dos poros.

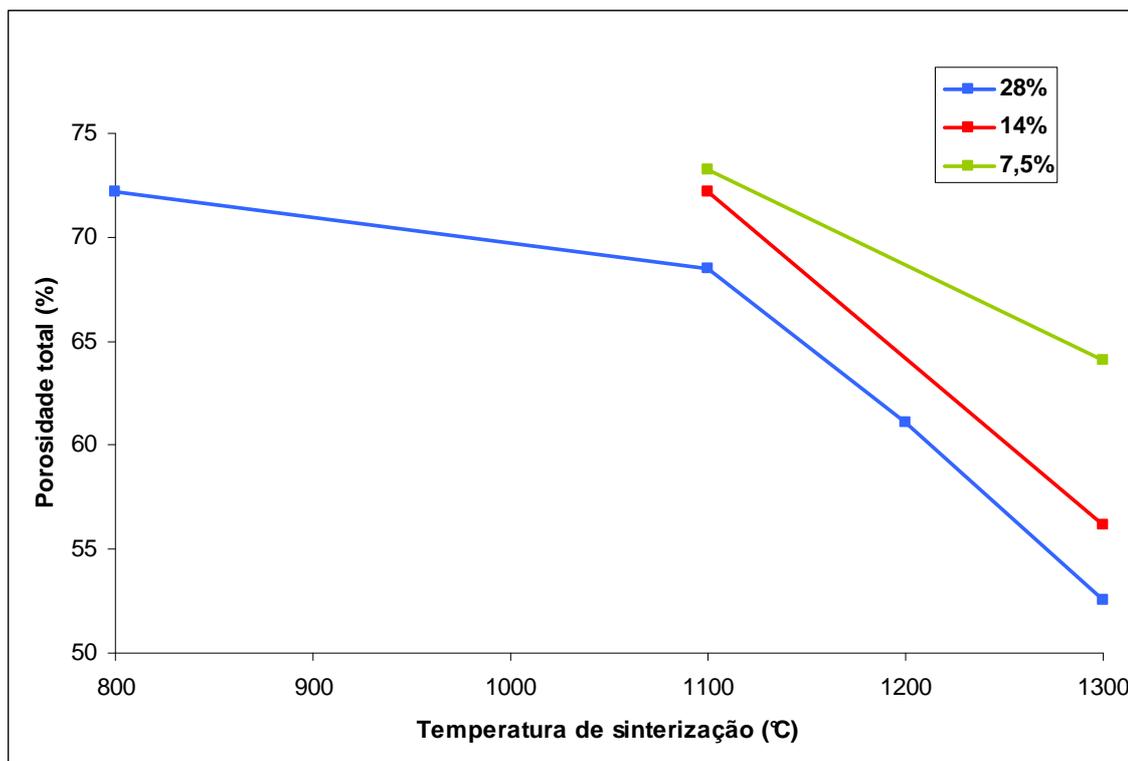


Figura 5.5: Influência da temperatura de sinterização e da quantidade de argila na porosidade total.

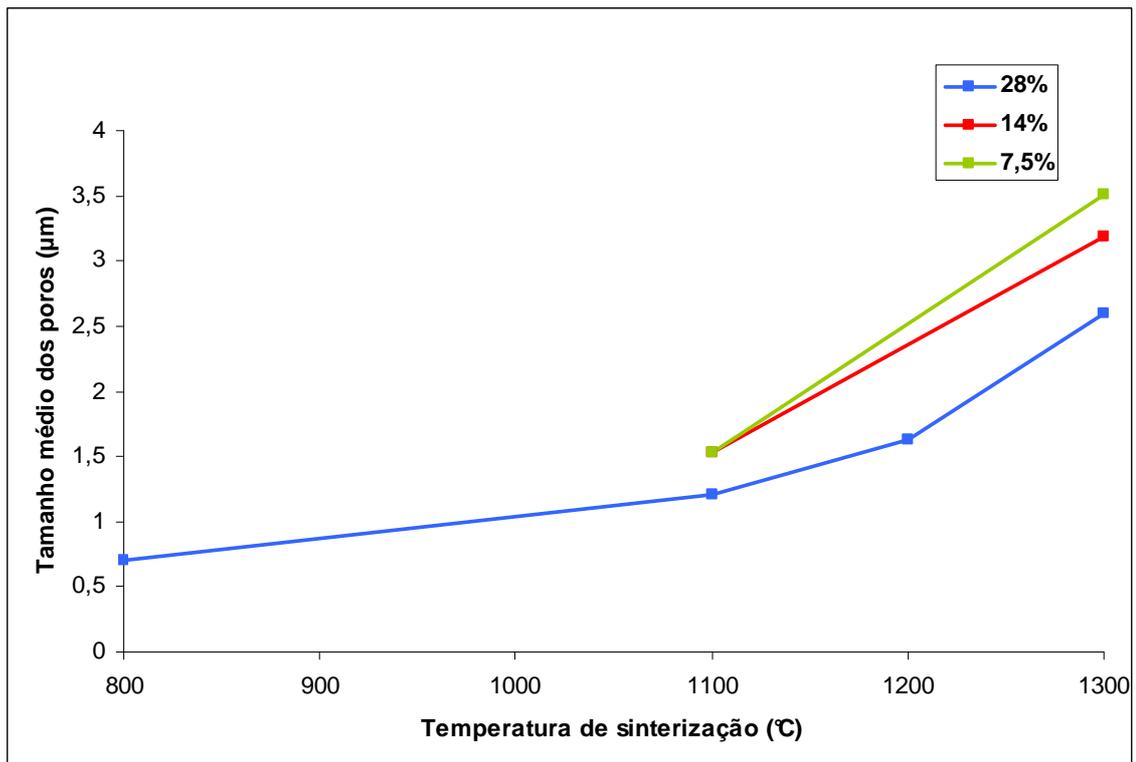


Figura 5.6: Influência da temperatura de sinterização e da quantidade de argila no tamanho médio dos poros.

O tamanho médio dos poros aumenta com a temperatura de sinterização. Olhando as micrografias (próximo capítulo) das amostras sinterizadas a elevadas temperaturas é possível perceber uma mudança na estrutura das diatomáceas, cujos poros tendem a ser fechados. Como esses poros nas diatomáceas são menores do que os macro poros presentes no corpo-de-prova, uma vez fechados o tamanho médio aumentaria.

5.5 Micrografias

Um microscópio de varredura eletrônica foi utilizado para analisar a microestrutura dos corpos-de-prova.

5.5.1 Amostras da batelada com 28% de argila

As micrografias para as amostras com 28% de argila e sinterizadas estão mostradas na Figura 5.7:

As amostras sinterizadas a 800°C e 1100°C parecem não ter sofrido grandes mudanças em sua microestrutura. As diatomáceas ainda mantêm o formato original e somente em algumas áreas pode-se observar um tamanho de poro ligeiramente menor na estrutura da

diatomita. Nos corpos-de-prova sinterizados a 1200°C é possível observar a continuidade da redução do tamanho dos poros e uma mudança na estrutura da diatomita. Há algumas áreas planas onde as diatomáceas parecem ter sido amolecidas durante a sinterização, perdendo sua forma original. Nas que foram sinterizadas a 1300°C a diferença na microestrutura em relação às amostras sinterizadas a menores temperaturas é ainda mais visível. Muitas diatomáceas tiveram seus poros fechados devido a alta temperatura e outras foram amolecidas de uma maneira que não parecem mais diatomáceas. Esses fatos parece estarem de acordo com os valores de densidade na Figura 5.4).

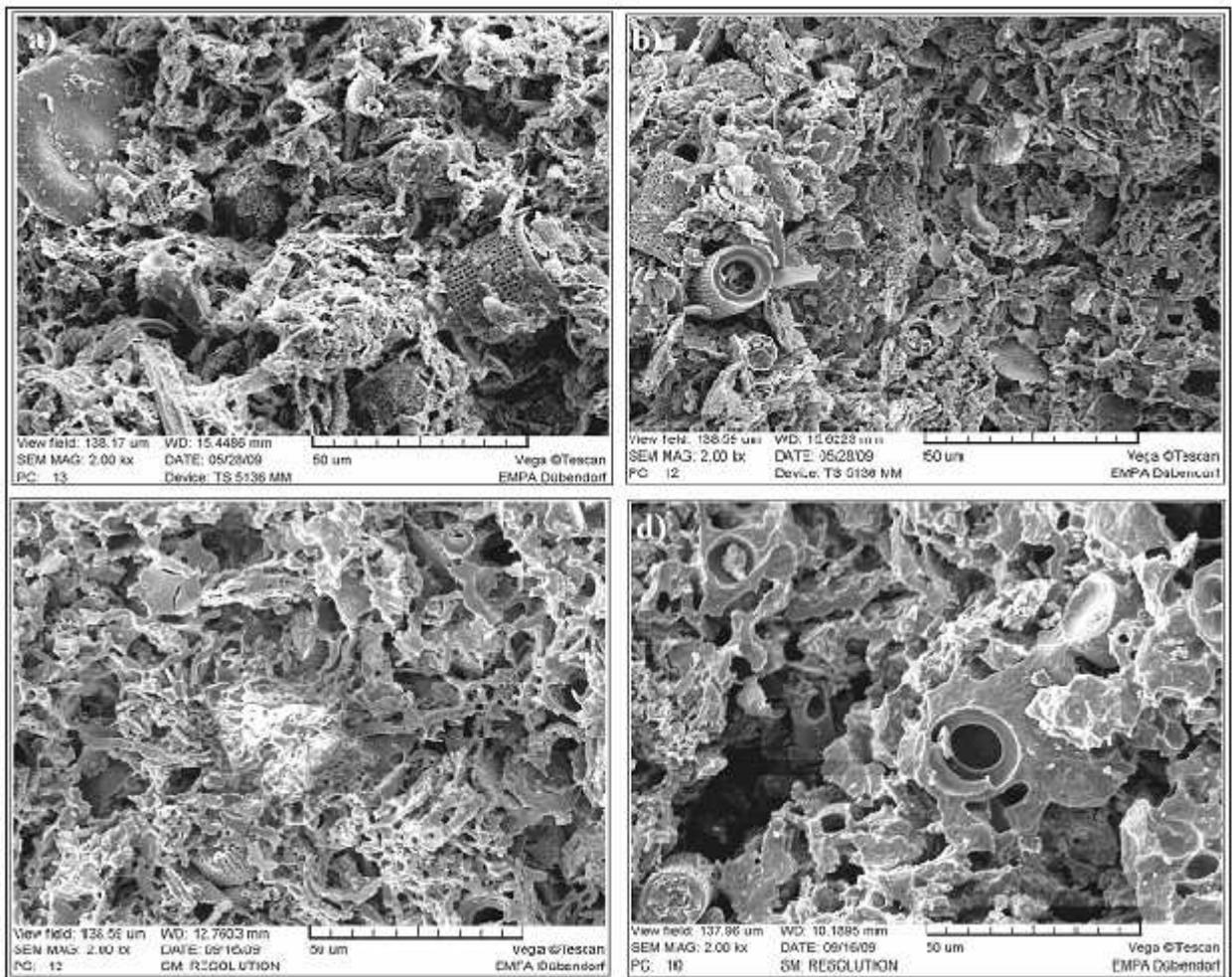


Figura 5.7: Micrografias das amostras sinterizadas a: a) 800°C; b) 1100°C; c) 1200°C; d) 1300°C.

5.5.2 Amostras da batelada com 14% de argila

As micrografias para as amostras sinterizadas produzidas a partir da batelada com 14% de argila estão mostradas na Figura 5.8:

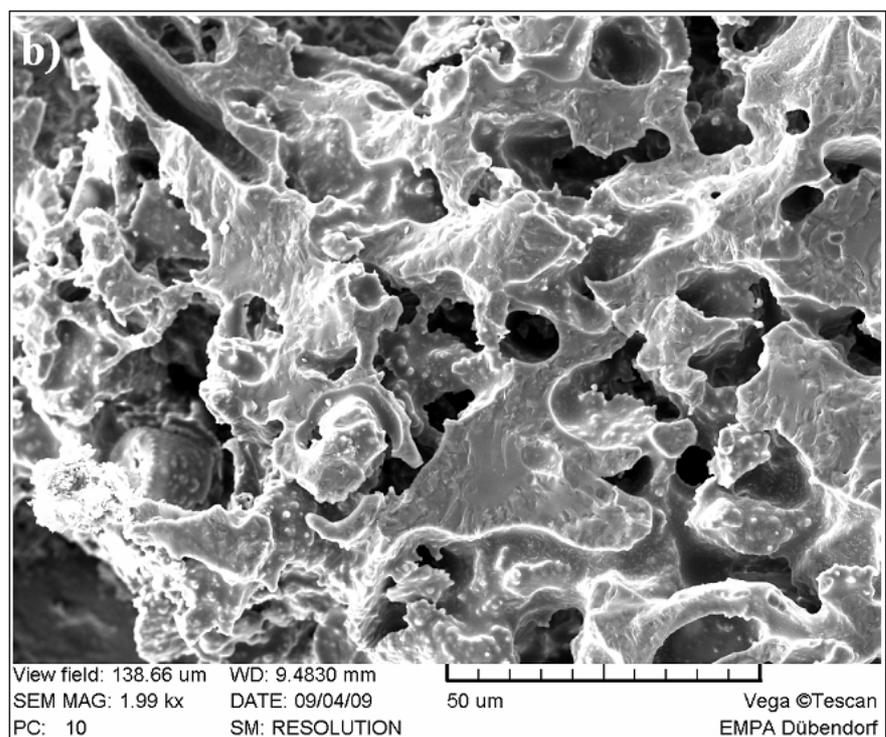
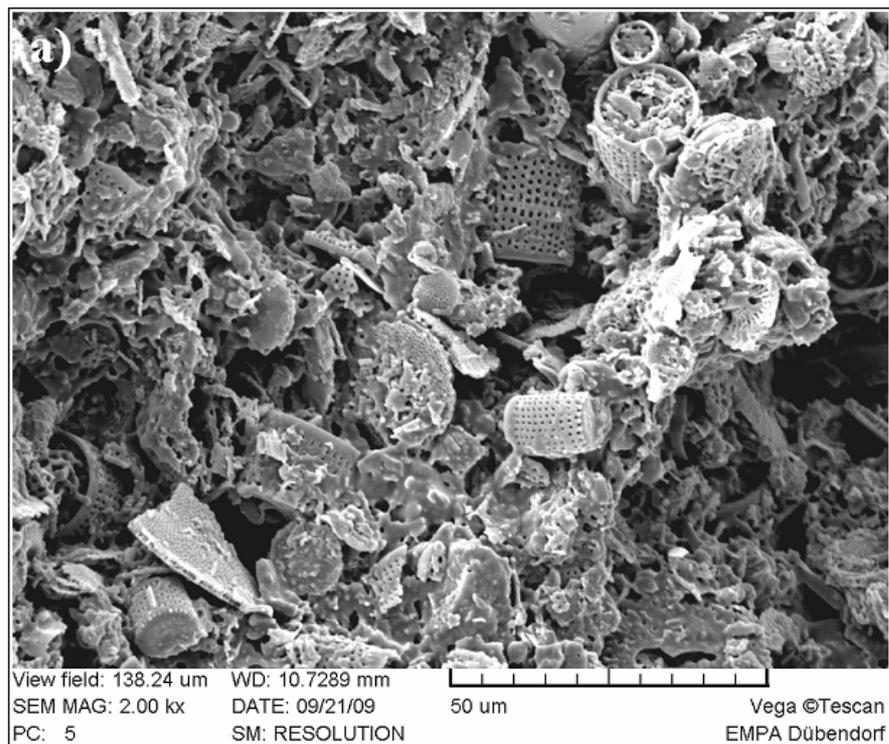


Figura 5.8: Micrografias das amostras sinterizadas a: a) 1100°C; b) 1300°C.

Para as amostras com 14% de argila a mudança na estrutura foi similar àquela observada nos corpos-de-prova com 28% de argila. A 1100°C a estrutura da diatomita permanece quase que inalterada. É possível ver as diatomáceas em diferentes formas (discos, cilindros) e tamanhos. Quando a temperatura de sinterização foi aumentada para 1300°C a estrutura original foi completamente alterada. Parece, mais uma vez, que o material foi amolecido durante a sinterização. Na Figura 5.8b) também é possível observar uma diatomácea (no canto esquerdo abaixo) com uma forma similar a original mas com os poros fechados.

5.5.3 Amostras da batelada com 7,5% de argila

As micrografias para as amostras sinterizadas produzidas a partir da batelada com 7,5% de argila estão mostradas na Figura 5.9.

Para as amostras com 7,5% de argila, foram observadas mudanças semelhantes àquelas vistas nas micrografias das outras bateladas.

Comparando a microestrutura dos corpos-de-prova sinterizados a 1300°C entre as diferentes quantidades de argila, há um indício de que uma maior quantidade de argila ajuda a diatomita a manter sua estrutura original.

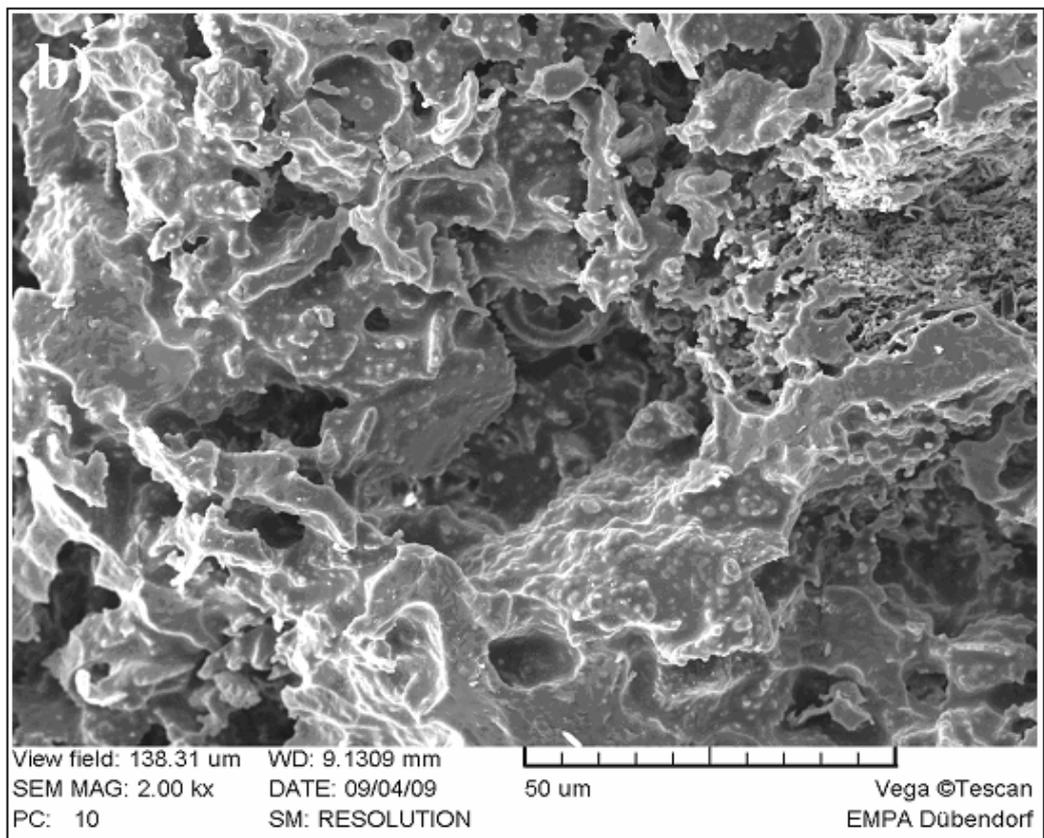
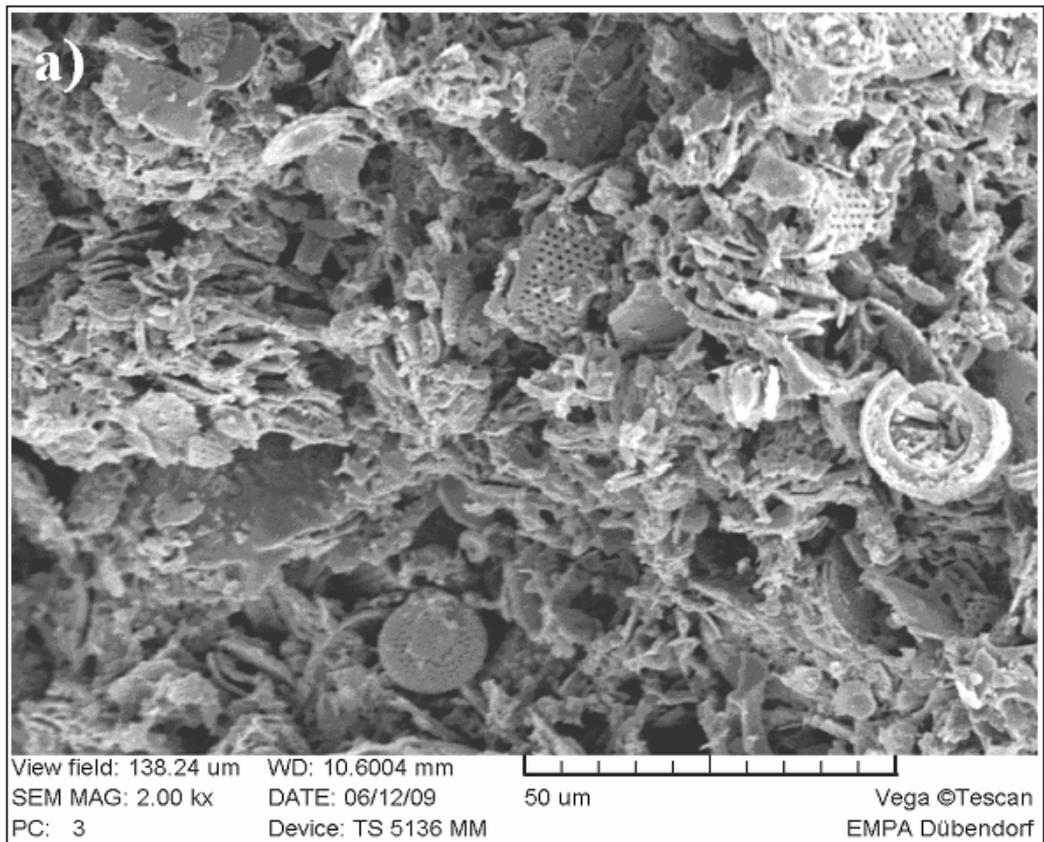


Figura 5.9: micrografias das amostras sinterizadas a: a) 1100°C; b) 1300°C.

5.6 Análise por difração de raios-X

Para se ter idéia da cristalinidade das amostras e da formação de novas fases, ou aumento das já presentes, as amostras com 28% de argila foram submetidas a uma análise de difração por raios-X, cujo resultado está na Figura 5.10.

É possível concluir que a cristalinidade aumenta com a temperatura de sinterização. A fase cristobalita aumenta de proporção no material quando a temperatura de sinterização fica maior, ao contrário do quartzo, que diminui.

É importante frisar que a análise é meramente qualitativa, sem possibilidade de avaliar a proporção exata de cada fase.

A diminuição de quartzo e o aumento da cristobalita parece fazer sentido, de acordo com os resultados da picnometria de hélio (Tabela 5.2), pois o quartzo tem uma densidade maior do que a cristobalita.

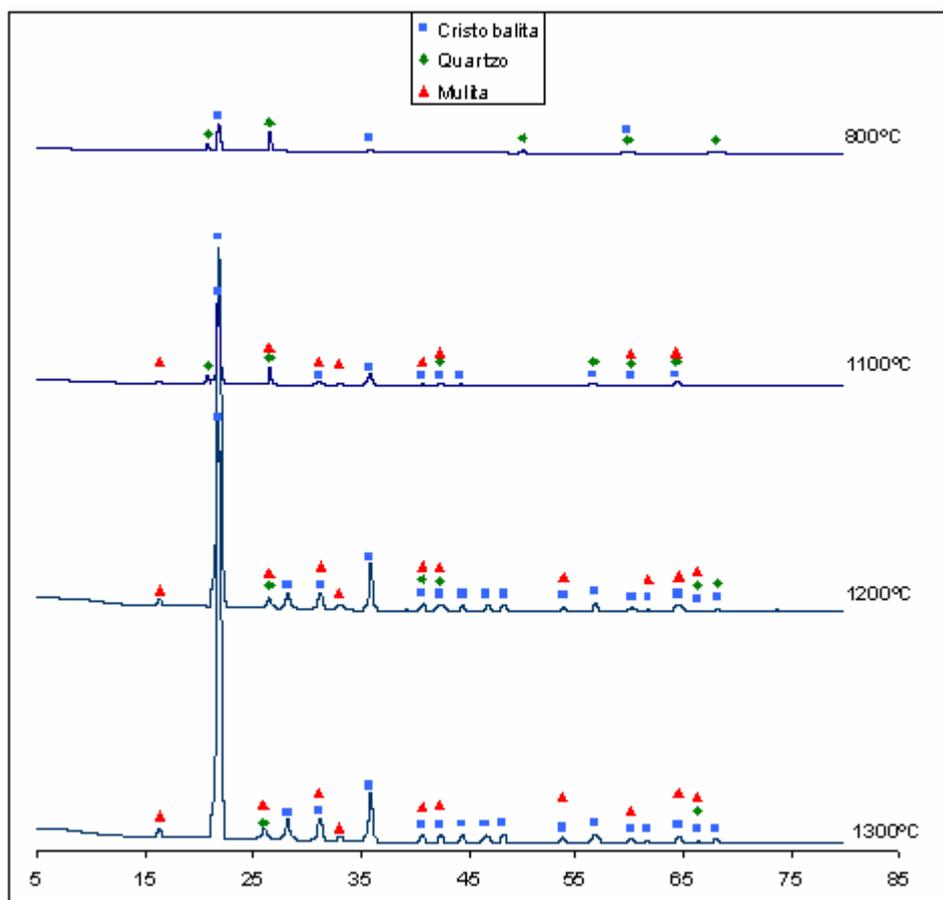


Figura 5.10: Análise por difração de raios-X das amostras com 28% de argila.

5.7 Resistência mecânica à compressão

A Figura 5.11 apresenta os resultados de resistência mecânica à compressão dos corpos cerâmicos à base de diatomita e argila em função da temperatura de queima e do teor de argila na formulação:

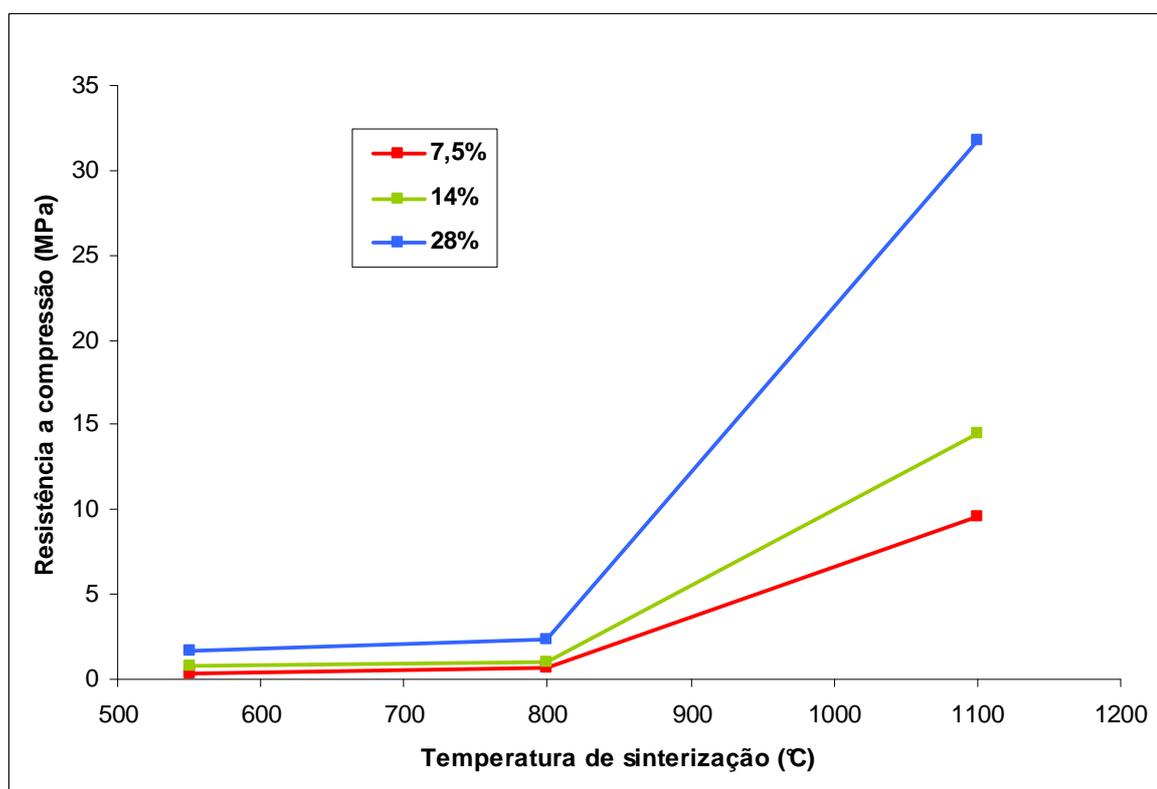


Figura 5.11: Resistência à compressão para amostras com diferentes quantidades de argila e sinterizadas a diferentes temperaturas.

É claramente visível que uma maior quantidade de argila aumenta a resistência à compressão das peças. Nas temperaturas de 550°C e 800°C essa diferença não é tão relevante. A 1100°C, entretanto, a quantidade de argila faz a diferença, levando a resistência à compressão dos corpos-de-prova contêm esse ligante em maior quantidade a um valor no mínimo duas vezes maior do que os que têm menos argila.

Pela falta de tempo, não foram realizados testes com corpos-de-prova sinterizados a temperaturas mais altas.

5.8 Testes de resistência à cominuição por atrito

Testes de resistência à cominuição por atrito foram feitos com os grânulos que continham diferentes quantidades de argila em sua formulação. Como os testes mecânicos mostraram uma maior resistência das amostras com 28% de argila, os testes de resistência à cominuição por atrito começaram por esse material. Os testes com os grânulos que tinham 7,5% e 14% de argila foram realizados mais tarde.

5.8.1 Influência da temperatura de sinterização

A influência da temperatura de sinterização na resistência à cominuição por atrito foi analisada para as diferentes quantidades de argila utilizada na produção dos grânulos. Os resultados destas análises são apresentados nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14. Quanto menor o índice de resistência à cominuição por atrito menor o tamanho das partículas após um determinado número de revoluções do moinho.

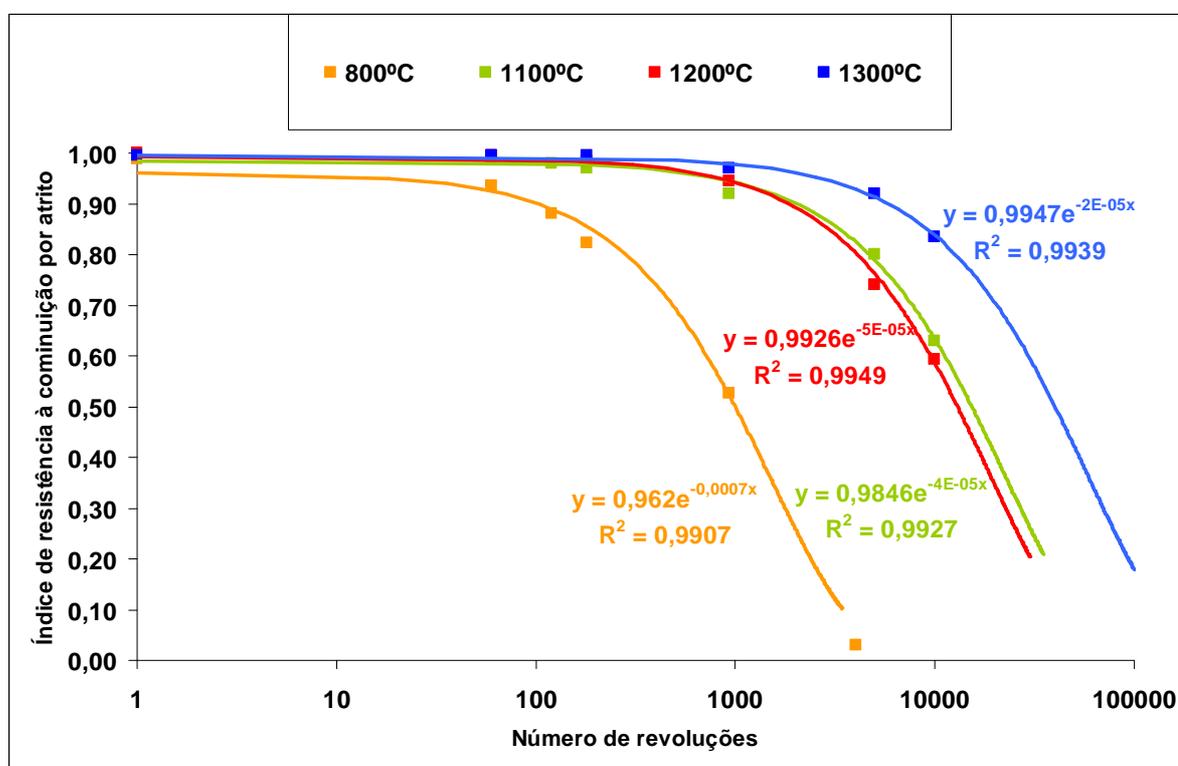


Figura 5.12: Resultado do testes de resistência à cominuição por atrito para os grânulos com 28% de argila.

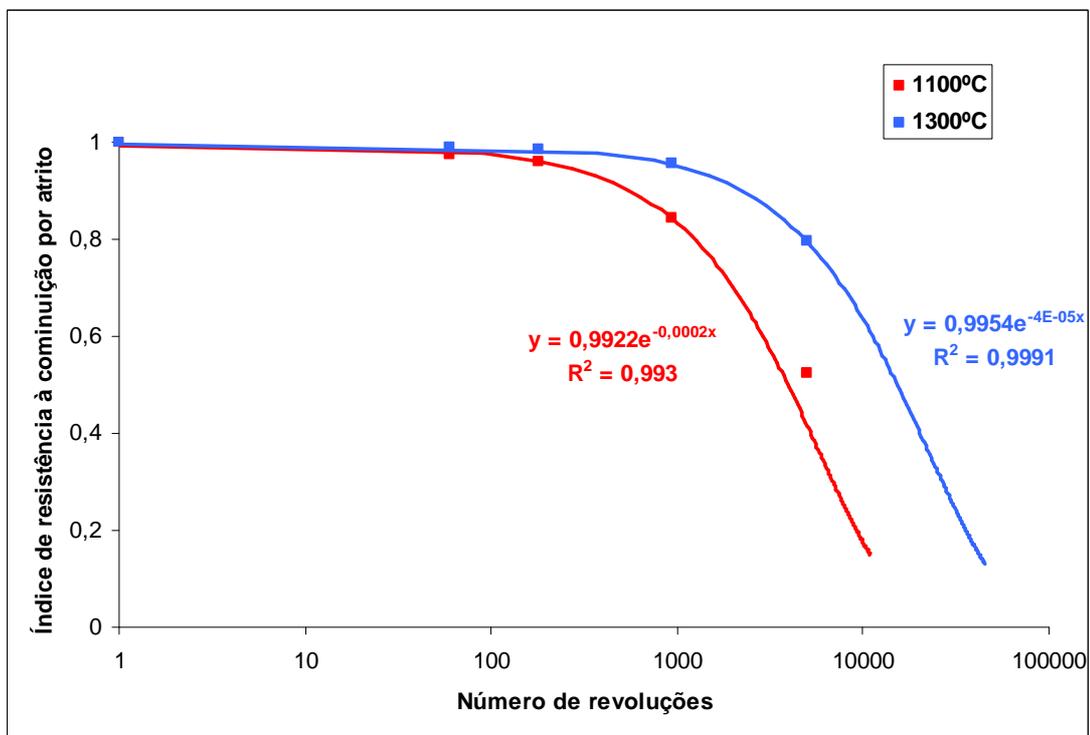


Figura 5.13: Resultado do testes de resistência à cominuição por atrito para os grânulos com 14% de argila.

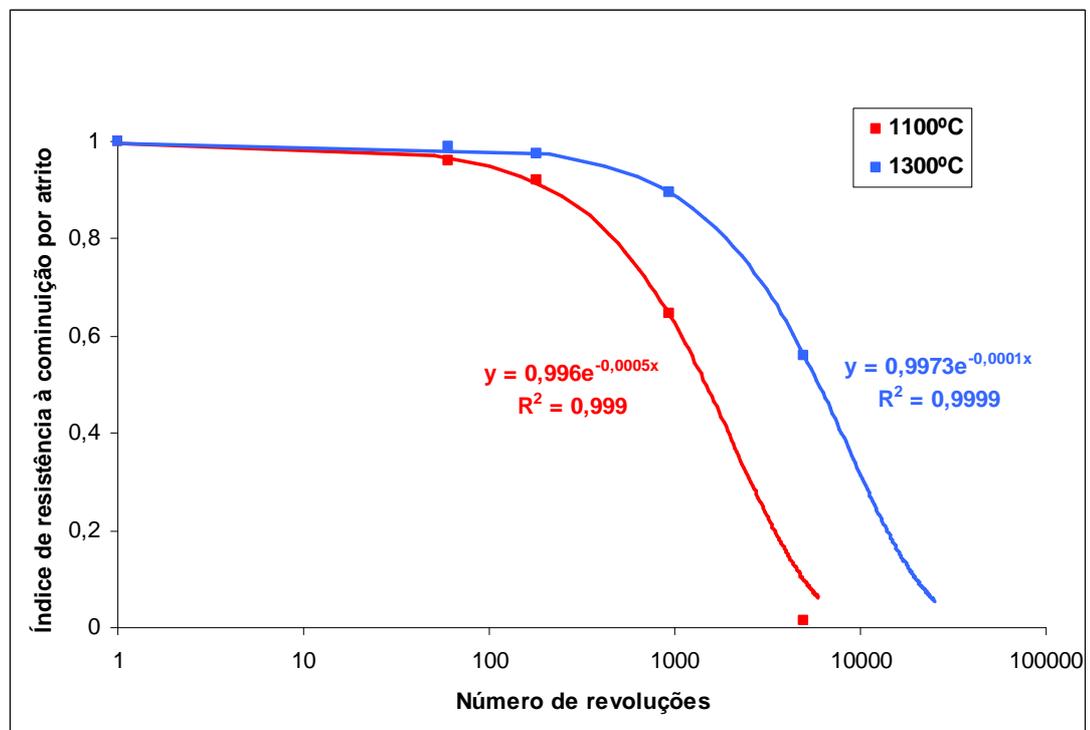


Figura 5.14: Resultado do testes de resistência à cominuição por atrito para os grânulos com 7,5% de argila.

Como mostrado nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, uma maior temperatura de sinterização tende a aumentar a resistência à cominuição por atrito dos grânulos para qualquer quantidade de argila presente nas amostras.

Há uma exceção, entretanto, para os grânulos da batelada com 127g de argila sinterizados a 1100°C e 1200°C. Não foi percebida uma diferença significativa na resistência à cominuição por atrito entre os materiais sinterizados nessas temperaturas.

5.8.2 Influência da quantidade de argila

Nas Figuras 5.15 e 5.16 é mostrada a resistência à cominuição por atrito dos grânulos com as diferentes quantidades de argila, sinterizados a 1100°C e 1300°C, respectivamente:

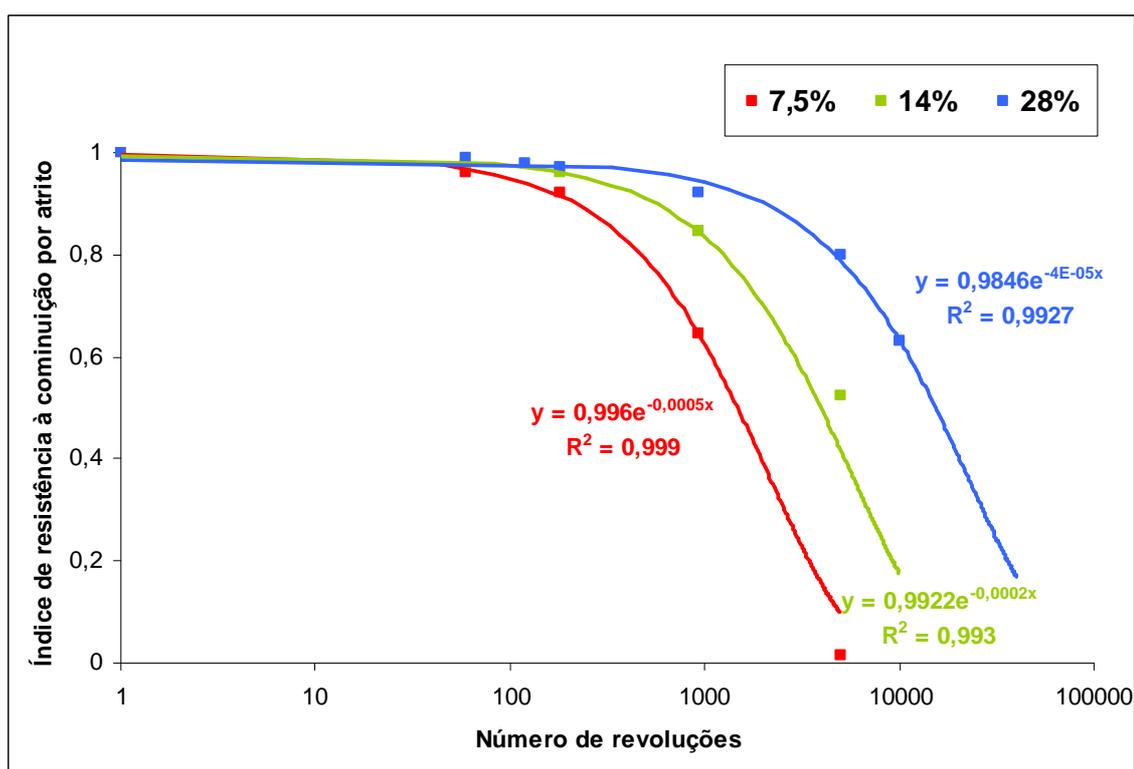


Figura 5.15: Resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito para as amostras sinterizadas a 1100°C.

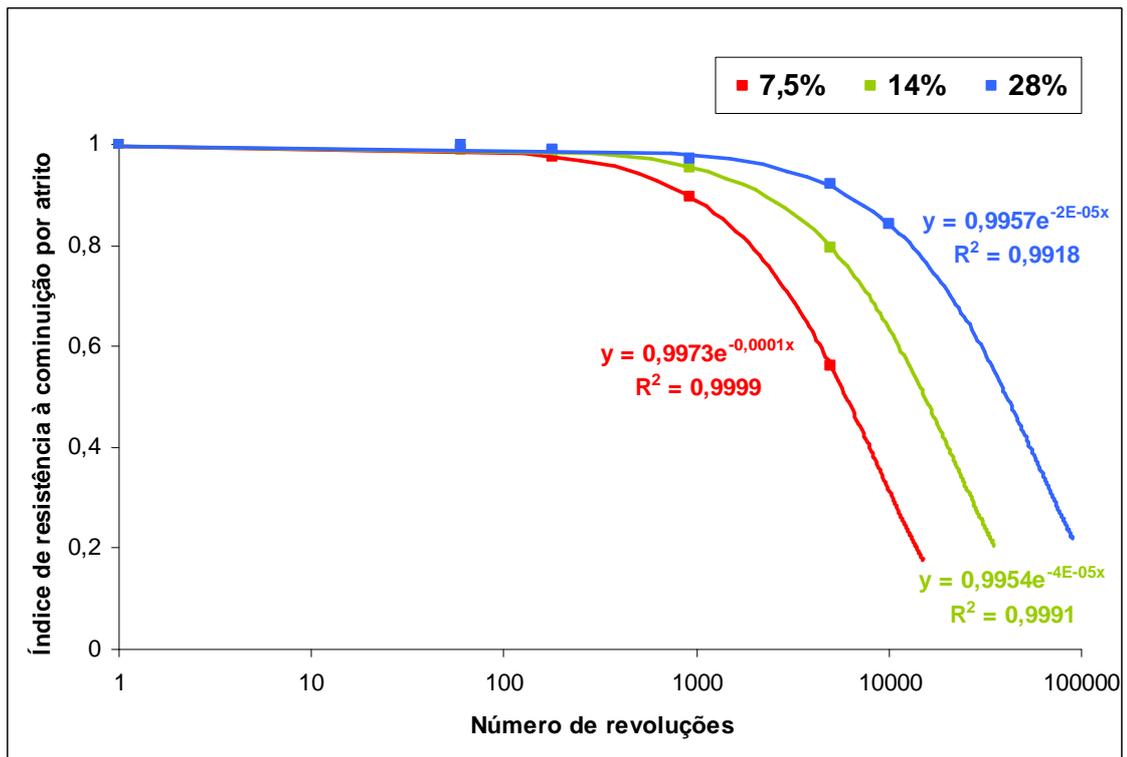


Figura 5.16: Resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito para as amostras sinterizadas a 1300°C.

A quantidade de argila tem um papel importante para a resistência à cominuição por atrito dos grânulos. Para ambas as temperaturas de 1100°C e 1300°C os grânulos com uma maior quantidade de argila mostraram uma maior resistência à cominuição por atrito.

5.8.3 Relação entre microestrutura, porosidade e resistência à cominuição por atrito

Comparando os resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito com a microestrutura vista no microscópio de varredura eletrônica e os resultados da porosimetria de mercúrio é possível discutir alguns resultados:

- Como discutido no capítulo 5.4, as diatomáceas parecem ter tido seus poros fechados quando a temperatura de sinterização foi aumentada para acima de 1200°C. Isso corrobora os resultados da porosimetria de mercúrio, uma vez que o raio médio dos poros aumenta com a temperatura de sinterização. Em outras palavras, os pequenos poros presentes nas amostras sinterizadas a baixas temperaturas estão em menor número à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Em contraste com o aumento do tamanho do poro, a porosidade total diminui aumentando a temperatura de sinterização. Finalmente, de uma maneira geral, quanto

menor a porosidade de um grânulo de diatomita sinterizado, maior sua resistência à cominuição por atrito será.

- Uma exceção da afirmação anterior é para os grânulos com 28% de argila que foram sinterizados a 1100 e 1200°C. Eles tiveram uma resistência à cominuição por atrito similar. Isso não era esperado, uma vez que a porosidade do material sinterizado a 1200°C é menor do que a do material sinterizado a 1100°C. Também as micrografias da superfície de fratura dos cilindros sinterizados a 1200°C já mostraram uma pequena mudança na sua microestrutura, com os poros das diatomáceas sendo fechados, então era esperada uma resistência à cominuição por atrito maior para esse material, o que não ocorreu.

- Olhando as micrografias das amostras sinterizadas a mesma temperatura, mas com quantidades de argila diferentes, nenhuma diferença pôde ser observada. Mas os resultados da porosimetria de mercúrio, contudo, mostraram uma tendência para os valores de porosidade total. A quantidade de argila influencia largamente a porosidade do material a base de diatomita. Corpos-de-prova com mais argila tinham uma menor porosidade total. Isso era esperado, como discutido no capítulo 3.2.2, uma vez que a argila é um ligante que faz uma “ponte” entre as partículas, promovendo uma melhor densificação. Nos resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito foi mostrado que os grânulos com uma maior quantidade de argila eram mais resistentes ao atrito. Deste modo podemos concluir que uma maior densidade devido a uma maior quantidade de argila também está melhorando a resistência à cominuição por atrito dos grânulos a base de diatomita.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos na realização deste trabalho é possível inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter corpos cerâmicos à base de diatomita na forma de grânulos por extrusão de uma massa aditivada com argila.

Quanto à relação entre os resultados dos testes de resistência à cominuição por atrito, a microestrutura e a porosidade dos corpos cerâmicos extrudados à base de diatomita.

- Não houve influência da argila na retração dimensional das amostras devido à queima. Os valores de retração dimensional foram praticamente os mesmos para todos os corpos-de-prova, independente do teor de argila na formulação;
- Não houve diferença significativa na microestrutura entre as amostras sinterizadas a 800 ou 1100°C. As amostras sinterizadas a 1200°C, entretanto, mostraram um início de mudança na sua microestrutura, com algumas diatomáceas perdendo seu formato original. A maior mudança ocorreu para os corpos-de-prova sinterizados a 1300°C, com muitos poros das diatomáceas fechados, o que resultou em uma estrutura bem diferente da original.
- Tanto a quantidade de argila, quanto a temperatura de sinterização, influenciam as propriedades como porosidade total, área específica dos poros e volume específico dos poros. Quanto maior a temperatura de sinterização e a quantidade de argila, menor eram os valores dessas propriedades. Já o raio médio dos poros aumentava nesse sentido.
- Como é bem conhecido da literatura sobre materiais cerâmicos, a porosidade em um material cerâmico tem um papel importantíssimo na resistência mecânica. De fato, os testes de resistência compressão indicaram os valores maiores para as amostras sinterizadas a maiores temperaturas e com maiores quantidades de argila, ou seja, aquelas que eram menos porosas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O material utilizado neste trabalho, grânulos a base de diatomita, com diferentes quantidades de argila, e sinterizados a temperaturas diferentes, precisa ainda ser analisado em regime de trabalho, para completa avaliação da sua resistência à cominuição por atrito.

Como se espera que o material não tenha atingido suas melhores propriedades nesse aspecto seria necessário melhorar o material. Isso poderia ser feito, talvez, com a adição de sílica sol como componente do sistema ligante (25).

Um melhoramento no testes de resistência à cominuição por atrito também seria interessante, objetivando a diminuição de erros devido a perda de material durante os testes.

Finalmente, visando uma economia de energia, um estudo que pretendesse baixar a temperatura de sinterização e mantendo a resistência à cominuição por atrito do material sinterizado a uma temperatura superior, seria uma alternativa ecológica válida.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Harben, P.W.; The Industrial Minerals Handbook 3rd edition. Industrial Minerals Information Ltd, London, 1999.
- (2) Kadey, F.L.; Diatomite. in Industrial Rocks and Minerals 1, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers; LeFond S.J.; Ed; (5th Ed.); New York, 1983.
- (3) Durham, D.L.; Diatomite in United States Mineral Resources: U.S.Geological Survey Professional; Brobst, D. A. e Pratt, W.P.; Ed.; Paper 820; 1973.
- (4) Lloyd, P.J.; Tiller, F.M.; Wilensky, J.; Farrell, P.J.; Chemical Engineering April 29, 1974, pp. 120-136.
- (5) Martinovic, S.; Vlahovic, M.; Boljanac, T.; Pavlovic, L.; Preparation of filter aids based on diatomites, International Journal of Mineral Processing, Vol. 80, No. 2-4, September, 2006 pp.255-260.
- (6) Eardley-Wilmot, V.L.; Diatomite: Its Occurrence, Preparation and Uses, 1928.
- (7) Korunic, Z.; Rapid Assessment of the insecticidal value of diatomaceous earths without conducting bioassays, Journal of Stored Products Research, v.33, No. 3, 1997.
- (8) Boerejefin, R.; Gudde, N.J.; Ghadiri, M.; A review of attrition of fluid cracking catalyst particles, Advanced PowderTechnology, Vol. 11, No. 2, 2000, pp. 145-174.
- (9) Industrial Rocks and Minerals 1, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1983.
- (10) Reed, J.S.; Introduction to the Principles of Ceramic Processing 2nd Edition, 1995.
- (11) Bresicani, A.; Shaping in Ceramic Technology – An Overview; In: Extrusion in Ceramics, Händle, F.; 2007, pp. 13-34.
- (12) Bender, W.; Types of Extrusion Units. In: Extrusion in Ceramics, Händle, F.; 2007, pp. 59-84.
- (13) Clemens, F.; Thermoplastic Extrusion for Ceramic Bodies. In: Extrusion in Ceramics, Händle, F.; 2007, pp 295-312.

- (14) British Standard [BS 2955:1958(A1)].
- (15) Veessler, S.; Boistelle, R.; Attrition of hydrargillite ($\text{Al}(\text{OH})_3$): mechanism and quantification of particle fragility by a new attrition index, *Powder Technology* 75, 1993.
- (16) Bemrose, C.R.; Bridgewater, J; A review of attrition and attrition test. *Powder Technology*, 1987.
- (17) Particle Attrition, 1987, State of Art Review – Comissioned by the British Materials Handling Board, 1987.
- (18) Ray, Y.; Yang, T.; Particle Attrition Phenomena in a Fluidized Bed, *Powder Technology* 49, 1987.
- (19) Copinger, E.; Discepola, L.; Tardos, G.I.; Bellamy, G.; The influence of granule morphology on attrition during fluidization and pneumatic transport, *Advanced Powder Technology*, Vol. 3, No. 3, 1991.
- (20) Kendall, K.; The impossibility of comminuting small particles by compression, *Nature* 272, 1978.
- (21) Pitt, G.J.; Rumsey, J.C.V.; Some features of the structure of mettallurgical cokes and their effects on strength, *Journal of Physics, D: Appl. Phys.*, 1980.
- (22) Johsen, K.; Grace, J.R.; High-temperature attrition of sorbents and a catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming in a fluidized bed enviroment, *Powder technology*, Vol. 173, No.3, April, 2007.
- (23) Ghadiri, M.; Ning, Z.; Kenter, S.J.; Puik, E.; Attrition of granular solids in a shear cell, *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, No. 22, November, 2000.
- (24) Utsumi, R; Hirano, T.; Mori, H.; Tsubaki, J.; Maeda, T.; An attrition test with a sieve shaker for evaluating granule strength, *Powder Technology* 122, 2002.
- (25) Teng, L.; Attrition resistant catalyst for dymethyl ether synthesis in fluidized bed reactor, *Journal of Zhejiang University*, 2008.