

**Estudo e Caracterização de Propriedades Ópticas,
Térmicas, Magnéticas e Estruturais de Cerâmica
Vermelha, através de Técnicas Fototérmicas, de
Raios-X e da Ressonância Paramagnética Eletrônica**

Leonardo Mota de Oliveira

Orientador: Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior

Co-orientador: Professor Helion Vargas

Campos dos Goytacazes – RJ
Fevereiro – 2009

**Estudo e Caracterização de Propriedades Ópticas, Térmicas,
Magnéticas e Estruturais de Cerâmica Vermelha, através de
Técnicas Fototérmicas, de Raios-X e da Ressonância
Paramagnética Eletrônica**

Leonardo Mota de Oliveira

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais”.

Aprovado em 03 de Fevereiro de 2009.

Comissão Examinadora:

Elza Maria Senra de Oliveira (DSc. em Engenharia e Ciência dos Materiais)

Marcelo Silva Sthel (DSc. em Física)

José Nilson França de Holanda (DSc. em Engenharia de Materiais)

Helion Vargas (PhD. em Física)

Roberto da Trindade Faria Júnior (DSc. em Física) – Orientador

"Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados."

Mahatma Gandhi

"Se longe enxerguei, foi por estar apoiado em ombros de gigantes."

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a José e à Maria do Perpétuo Socorro pelas bênçãos e intercessões;

à minha família, pelo alicerce, para que pudesse concluir mais essa etapa em minha vida;

ao amigo e orientador Roberto Faria, pelas broncas, ensinamentos, empenho, motivação, convívio e fidelidade;

ao professor Helion Vargas, pela sabedoria, perseverança e contribuição à ciência;

ao professor José Nilson, pelo valioso subsídio durante a execução desta dissertação;

à Dra. Rosane Toledo, pelos difratogramas e pelas sugestões;

à professora Elza Senra pela disciplina oferecida aos “45 minutos do segundo tempo”;

ao professor Marcelo Sthel pelo enorme esforço em me ajudar;

à professora Maria Priscila de Castro por defender a causa dos estudantes da pós-graduação;

aos eternos amigos Ronaldinho, Joziel e Márlon pelo harmonioso convívio;

à Vanessa Pereira e ao Francisco Machado;

à técnica Vanúzia, pelas ensaios tecnológicos;

ao Edson Terra, pelos trabalhos burocráticos;

à Valentina pela presteza e boa vontade;

ao professor Edson Corrêa e à UNICAMP pelas medidas de ressonância;

à professora Denise Ribeiro pelas dicas;

à Tatiana Andrade pelo incentivo e companheirismo;

aos colegas de laboratório: Milton Baptista, Luísa Paiva, Guilherme, Gustavo, Wily, Mila, Juliana, Milena, Aline e Erick;

aos professores responsáveis por minha formação: Marília Linhares, Roberto Franco, Marcelo Shoey, Marcelo Souza, Marcelo Gomes e Carlos Gatts;

à UENF por todo 'aprendizado';

e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tabelas.....	XI
Resumo.....	XII
Abstract.....	XIII
CAPÍTULO 1: APRESENTAÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2: INTRODUÇÃO.....	2
2.1 – Aspectos Gerais.....	2
2.2 – Justificativas.....	3
2.3 – Objetivos.....	4
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 – Argila.....	5
3.1.1 – Definição.....	5
3.1.2 – Estrutura.....	6
3.1.3 – Materiais cerâmicos.....	9
3.2 – Efeito Fotoacústico.....	10
3.3 – Detecção fotoacústica com a célula aberta.....	13
3.4 – Ressonância paramagnética eletrônica.....	18
3.4.1 – O operador Hamiltoniano de spin.....	20
3.5 – Raios-X.....	22
CAPÍTULO 4: MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1 – Material.....	23
4.2 – Composição química da matéria-prima (EDX).....	23
4.3 – Preparação das amostras.....	24
4.4 – Difractometria de raios-X (DRX).....	25
4.5 – Determinação da difusividade térmica (α).....	25
4.6 – Determinação da capacidade térmica específica (ρc).....	28
4.7 – Determinação da condutividade (K) e da efusividade (e) térmicas.....	30
4.8 – Espectroscopia fotoacústica (PAS).....	31
4.9 – Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	32
4.10 – Medidas de desvio padrão.....	32

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX).....	33
5.2 – Difratomia de raios-X.....	34
5.3 – Espectroscopia fotoacústica.....	35
5.4 – Ressonância paramagnética eletrônica.....	38
5.5 – Propriedades térmicas.....	43
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	49
REFERÊNCIAS.....	51
ANEXO A.....	65
ANEXO B.....	73
ANEXO C.....	79
ANEXO D.....	91

Índice de Figuras

Pág.

Figura 3.1 – (a) Grupo tetraédrico. (b) Lâmina tetraédrica. (c) Grupo octaédrico. (d) Lâmina octaédrica (Aguiar e Novaes, 2002)	7
Figura 3.2 – Classificação dos minerais de argila segundo a estrutura (a) Bilaminares. (b) Trilaminares (Aguiar e Novaes, 2002)	8
Figura 3.3 – Classificação dos materiais cerâmicos com base em sua aplicação (Callister Jr., 2002)	9
Figura 3.4 – Rotas para a fabricação de materiais cerâmicos (Callister Jr., 2002)....	10
Figura 3.5 – Alexander Graham Bell trabalhando em seu fotofone (Rosencwaig, 1980).....	11
Figura 3.6 – Corte transversal em secção reta da célula fotoacústica aberta (da Silva, 1987).....	14
Figura 3.7 – Representação esquemática da geometria da OPC (Marquezini, 1990).....	16
Figura 4.1 – Prensa utilizada para a preparação dos discos cerâmicos para as medidas de difusividade térmica e capacidade térmica específica.....	24
Figura 4.2 – Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica.....	25
Figura 4.3 – Dependência do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para uma amostra de alumínio com cerca de $25\mu m$ de espessura.....	28
Figura 4.4 – Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica.....	29
Figura 4.5 – Arranjo experimental para as medidas de espectroscopia fotoacústica de absorção óptica.....	31
Figura 5.1 – Difratoograma das amostras natural (110°C) e após tratamento térmico (900 °C, 950 °C, 980 °C, 1020 °C, 1060 °C, 1100 °C).....	34
Figura 5.2 – Espectro fotoacústico de absorção óptica da amostra natural e o ajuste multi-picos Gaussiano para as cinco bandas detectadas.....	36
Figura 5.3 – Espectro fotoacústico de absorção óptica para as amostras natural e termicamente tratadas.....	37
Figura 5.4 – Espectro EPR para a amostra natural. Os círculos são os dados experimentais, a linha contínua representa o melhor ajuste utilizando a equação 5.1 e as linhas pontilhadas designam as derivadas das Lorentzianas deconvoluídas....	39

Figura 5.5 – Espectro EPR para a amostra termicamente tratada em 900°C. Os círculos são os dados experimentais e a linha contínua representa o melhor ajuste utilizando a equação 5.1.....	40
Figura 5.6 – Valores de difusividade térmica em função da temperatura de queima.....	44
Figura 5.7 – Valores de capacidade térmica específica em função da temperatura de queima.....	44
Figura 5.8 – Valores de condutividade térmica em função da temperatura de queima.....	45
Figura 5.9 – Valores de efusividade térmica em função da temperatura de queima.....	45
Figura A.1 – Ensaio de identificação das frações granulométricas presentes no material peneirado.....	68
Figura A.2 – Retração linear dos corpos de prova em função da temperatura de queima.....	69
Figura A.3 – Perda de massa dos corpos de prova em função da temperatura de queima.....	70
Figura A.4 – Massa específica aparente dos corpos de prova em função da temperatura de queima.....	71
Figura A.5 – Porosidade aparente dos corpos de prova em função da temperatura de queima.....	71
Figura A.6 – Absorção de água dos corpos de prova em função da temperatura de queima.....	72
Figura B.1 – Uma partícula de carga q e massa m movendo-se em uma órbita circular com momento angular orbital $\vec{L} = m\vec{r} \times \vec{v}$ faz surgir um momento magnético $\vec{\mu} = \frac{q\vec{L}}{2m}$	74
Figura C.1 – Diagrama de energia para a configuração d^2	87
Figura C.2 – Diagrama de energia para a configuração d^3	87
Figura C.3 – Diagrama de energia para a configuração d^4	88

Figura C.4 – Diagrama de energia para a configuração d^5	88
Figura C.5 – Diagrama de energia para a configuração d^6	89
Figura C.6 – Diagrama de energia para a configuração d^7	89
Figura C.7 – Diagrama de energia para a configuração d^8	90
Figura D.1 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).....	92
Figura D.2 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).....	92
Figura D.3 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).....	93
Figura D.4 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).....	93
Figura D.5 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).....	94
Figura D.6 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).....	94
Figura D.7 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 900°C.....	95
Figura D.8 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 950°C.....	95
Figura D.9 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 980°C.....	96
Figura D.10 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 1020°C.....	96
Figura D.11 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 1060°C.....	97
Figura D.12 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 1100°C.....	97

Tabela 5.1: Composição química dos óxidos presentes no material natural.....	33
Tabela 5.2: Níveis de energia medidos (nm) para o grupo de amostras tratadas termicamente	35
Tabela 5.3: Parâmetros de ressonância paramagnética eletrônica para o grupo de amostras tratadas termicamente. Erros: $\delta g \approx 0,05$; $\delta(\Delta H) \approx 50 Gauss$; $\delta I \approx 30\%$	42
Tabela 5.4: Valores das propriedades térmicas e espessura das amostras em função da temperatura de queima e seus respectivos desvios padrão.....	46
Tabela A.1: Granulometria do material natural após peneiramento (% em peso).....	69
Tabela C.1: Números quânticos associados aos níveis de energia do sistema (Sugano, 1970).....	83
Tabela C.2: Diferentes notações utilizadas na literatura para definir termos de energia.....	85
Tabela C.3: Valores de B , C e C/B para os diferentes metais de transição descritos por Tanabe e Sugano (Tanabe e Sugano, 1954).....	86

Resumo

O trabalho desenvolvido na presente dissertação consistiu em determinar e estudar algumas propriedades de amostras de cerâmica vermelha tratadas termicamente em seis patamares de temperatura; a saber, 900 °C, 950 °C, 980 °C, 1020 °C, 1060 °C e 1100 °C. Foram medidas propriedades físicas, químicas, térmicas, magnéticas, estruturais e ópticas. Paralelamente, ensaios tecnológicos (massa específica aparente, perda ao fogo, absorção de água, retração linear e porosidade aparente) foram efetuados. A espectroscopia fotoacústica foi empregada para a obtenção do espectro de absorção óptico do material e através da célula fotoacústica aberta, foi possível determinar a difusividade térmica (α). Outro parâmetro medido experimentalmente foi a capacidade térmica específica (ρc), para isto, utilizamos uma metodologia fototérmica de iluminação contínua da amostra em vácuo. Então, de forma indireta, através de equações bastante simples, determinamos a condutividade térmica (K) e a efusividade térmica (e). Análises estruturais foram realizadas por meio de difração de raios-X (DRX) e ressonância paramagnética eletrônica.

Abstract

Values of some thermal properties and the crystalline phases of red ceramic samples from the Northern region of Rio de Janeiro state in Brazil are reported as a function of firing temperature (900 °C, 950 °C, 980 °C, 1020 °C, 1060 °C and 1100 °C). The open photoacoustic cell (OPC) technique and a continuous light illumination photothermal method were employed in order to obtain the thermophysical characteristics: thermal diffusivity (α) and specific heat capacity (ρc), respectively. Indirectly, using simple mathematical relations, the thermal conductivity (K) and the thermal effusivity (e) were obtained. Crystalline phases were identified by X-ray diffraction (XRD). The intrinsic relationship between the structure and the thermal diffusivity was analyzed. In addition, X-ray fluorescence, photoacoustic spectroscopy — PAS and electron spin resonance — ESR results indicated the presence of at least three different sites for the Fe^{3+} ions, one of them representative of a set of distorted cubic sites. The optical absorption spectra obtained with the photoacoustic technique showed bands associated with d–d transitions of Fe^{3+} ions. Mullite and hematite were detected in the 1100 °C heated samples. Crystalline–amorphous–crystalline transformations were detected between 110 °C and 1100 °C. The conclusion drawn from photoacoustic and magnetic resonance measurements agreed very well with that obtained by X-ray diffraction.

Capítulo 1 – Apresentação

A pesquisa desenvolvida na presente dissertação consistiu em caracterizar térmica, óptica, magnética e estruturalmente amostras de cerâmica vermelha provenientes de uma argila do município de Campos dos Goytacazes – RJ. Métodos fototérmicos através da espectroscopia fotoacústica e da célula fotoacústica aberta foram empregados para a obtenção dos espectros ópticos de absorção e das propriedades térmicas das amostras, respectivamente. As caracterizações estruturais e magnéticas foram devidas às medidas de difração de raios-X e da ressonância paramagnética eletrônica.

Além de apresentar a pesquisa, procuramos também expor alguns aspectos teóricos e históricos mediante uma revisão bibliográfica disposta no capítulo 3. No capítulo 4, detalhes sobre a matéria-prima bem como as montagens experimentais utilizadas para a confecção das amostras, medidas de propriedades térmicas e espectros de absorção óptica são apresentados. Os resultados são discutidos no capítulo 5 e correlações entre as propriedades são mostradas. Conclusões e perspectivas futuras encontram-se no capítulo 6 e em seguida as referências.

O trabalho é composto ainda por quatro anexos (A, B, C e D). No anexo A descrevemos a caracterização física da matéria-prima e os ensaios tecnológicos. Discutimos momentos magnéticos e o experimento de Stern-Gerlach no anexo B. A teoria do campo ligante e os diagramas de Tanabe-Sugano são apresentados no anexo C. E finalmente no anexo D, encontram-se os ajustes dos resultados experimentais para as medidas de difusividade térmica e capacidade térmica específica.

Capítulo 2 – Introdução

2.1 – Aspectos Gerais

A última década tem mostrado um crescente interesse dos pesquisadores no tocante ao desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações diversas (George, 2000; García, 2002; Li, 2004; Faria Jr., 2005; Bison, 2007; Machado, 2007). Pode-se notar que uma considerável parte das atenções está voltada para o estudo de propriedades térmicas destes materiais (difusividade, capacidade específica, condutividade e efusividade), bem como estudos que envolvam a estrutura e também mudanças de fase que ocorrem quando estes são submetidos a algum tipo de tratamento. Estes estudos vêm se destacando como fatores de qualidade (Akiyoshi, 2006; Pradère, 2006), uma vez que cumprem um papel importante no que diz respeito à durabilidade, assim, determinando o tempo de vida útil e desempenho do produto final (Pichardo-Molina e Alvarado-Gil, 2004).

O município de Campos dos Goytacazes constitui o maior e um dos mais importantes pólos cerâmicos do Estado do Rio de Janeiro. Áreas de deposição de argila desempenham elevado potencial econômico no município, onde este tipo de solo é abundante e usado em aplicações industriais como produção de cerâmica, principalmente tijolos e telhas (Toledo, 2004). Geograficamente, o município de Campos fica localizado numa região de clima tropical. Como conseqüência, as construções civis estão freqüentemente submetidas à constante radiação solar e, portanto, propriedades térmicas do material empregado para este fim, exercem função significativa com relação ao clima interno das residências. No início desta década, a espectroscopia fotoacústica (PAS), a difração de raios-X (XRD) e a ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram aplicadas na caracterização de um solo “in natura” da região de Campos dos Goytacazes (Manhães, 2002).

O valor econômico do produto cerâmico é também afetado por sua pigmentação avermelhada, que se deve principalmente à presença de óxidos, hidróxidos e óxidos hidratados de ferro. Estes óxidos estão presentes no solo como revestimento em partículas individuais de argila, ou como partículas finas situadas através de toda massa argilosa. Uma pequena fração de átomos de ferro pode também estar presente como cátions substitucionais nas unidades tetraédricas ou

octaédricas que formam a estrutura das argilas (Moore e Reynolds Jr., 1997). Dependendo de sua quantidade e posicionamento na rede cristalina, o íon Fe^{3+} pode substancialmente afetar o tipo de aplicação industrial da argila, tais como caulins e cerâmicas.

Um campo científico de grande investigação na atualidade está relacionado com a geração e detecção de ondas térmicas. Estas ondas são geradas em um material devido ao aquecimento periódico, produzido pela absorção de radiação modulada. Quando isto ocorre, temos o efeito fototérmico (Almond e Patel, 1996). Diversas são as técnicas desenvolvidas com o intuito de produzir, estudar e analisar o comportamento destas “ondas de calor”, por isto, são conhecidas como métodos fototérmicos. Alguns exemplos destas metodologias experimentais mais freqüentemente utilizadas são: detecção fotoacústica – PA (Filho, 2006), radiometria fototérmica – PTR (Martan, 2006), detecção fotopiroelétrica – PPE (de Albuquerque, 2005; Dădârlat e Neamțu, 2006), detecção piezoelétrica (Martínez, 2005), lentes térmicas – TL (Anjos, 2005; Andrade, 2007), interferometria de ondas térmicas – TWI (Coelho, 2005) e detecção do feixe fototérmico – PBD, também conhecido como efeito miragem (Boubaker, 2006; Rohling, 2007).

2.2 – Justificativas

Nos últimos cinqüenta anos, muitos estudos têm sido feitos sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos depósitos de interesse industrial; isto porque as argilas têm grande importância nas prospecções geológicas, em agricultura, em mecânica dos solos e em grande número de indústrias, como por exemplo, metalúrgica (Wildan, 2002), petrolífera (Amorin, 2002) e de celulose (Menezes, 2002).

Ensaio tecnológicos são bastante explorados por pesquisadores que trabalham com cerâmica vermelha, por isto, são encontrados na literatura com periodicidade (Dondi, 1999; dos Santos, 2003; Monteiro, 2004; Sei, 2004; Vieira, 2004; Milheiro, 2005; Morete, 2006; Nastro, 2006). Todavia, informações sobre características térmicas de cerâmica vermelha têm sido pouco investigadas.

A fotoacústica, por sua vez, vem sendo amplamente utilizada em diversas áreas da ciência (Diguna, 2007; Laufer, 2007; Ngai, 2007; Philippe, 2007). Isto porque a técnica mostra vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de

transmissão, reflexão e espalhamento). Vantagens estas que permitem a espectroscopia fotoacústica não fazer distinção quanto à natureza da amostra. Pode-se também citar que pelo fato de o detector de radiação nos experimentos ser a própria espécie sob estudo, a aplicação desta técnica pode se dar em qualquer intervalo do espectro eletromagnético. Igualmente, trata-se de uma metodologia não destrutiva, não havendo a necessidade de se submeter a amostra a qualquer tratamento prévio, fato que possibilita as investigações em materiais biológicos (Mesquita, 2006), mais ainda, com uma única amostra podem ser realizadas várias medidas, aumentando a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados.

A técnica fotoacústica permite não só estudar propriedades térmicas do material como também as propriedades ópticas (Astrath, 2007; Coelho, 2007; de Albuquerque, 2007a; Takiguchi, 2007), sendo extremamente sensível a mudanças estruturais. A técnica também apresenta a capacidade única de permitir uma análise microscópica, admitindo estudos para analisar o perfil de profundidade e separação de espectros de sistemas compostos (César, 1985; de Albuquerque, 2007b).

2.3 – Objetivos

Tivemos como objetivos principais deste estudo, visando à melhoria da qualidade e a inserção de metodologias alternativas ou complementares à comunidade ceramista:

- Caracterizar física, química, térmica, óptica, magnética e estruturalmente amostras de cerâmica vermelha, buscando correlações entre estas propriedades.
- Fazer um estudo sistemático em materiais selecionados usados pela indústria cerâmica do município de Campos dos Goytacazes.
- Determinar a concentração de ferro no material.
- Identificar e analisar as fases cristalinas presentes durante a evolução do processo de queima.
- Obter e estudar os espectros de absorção óptica, relacionados ao íon Fe^{3+} e seu estado de valência.
- Determinar e estudar a simetria cristalina em torno destes íons Fe^{3+} .

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

3.1 – Argila

3.1.1 – Definição

Do grego árgilos, pelo latim “argilla”, segundo a mineralogia, argilas são materiais naturais, terrosos, constituídas em sua essência por um número restrito de minerais (Santos, 1989) conhecidos como argilominerais (silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos – sódio e potássio – e alcalino-terrosos – cálcio e magnésio). A petrografia nos apresenta uma outra acepção: sedimento clástico (aquele cujos elementos constituintes foram acumulados pela ação lenta e contínua do vento, da água ou do gelo; rocha clástica ou mecânica) predominantemente constituído por fragmentos inferiores a dois micrometros de diâmetro, e que conforme o mineral argiloso existente pode ser plástico (Ferreira, 1975). Além dos argilominerais, fazem parte da composição da argila outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo e mica; e outros materiais residuais, podendo conter ainda minerais não cristalinos ou amorfos (Santos, 1989).

Do ponto de vista de plasticidade, pode-se também dividir a argila em duas outras classificações (Ferreira, 1975).

- Argila de alta plasticidade – aquela em que predomina a alumina (Al_2O_3), razão pela qual os produtos dela obtidos estão mais sujeitos a deformações.
- Argila de média ou baixa plasticidade – aquela em que predomina a sílica (SiO_2), e que fornece produtos cerâmicos mais porosos e quebradiços.

Existe ainda uma classificação internacional dos argilominerais (Aguiar e Novaes, 2002), com uma subdivisão para os argilominerais cristalinos, identificados experimentalmente por difração de raios-X (Santos, 1989). Esta subdivisão ocorre em duas categorias:

- Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou estruturas lamelares.

- Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Cabe ressaltar que somente a sepiolita e a paligorsquita fazem parte da categoria com estrutura fibrosa. Por este fato, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar.

3.1.2 – Estrutura

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas e octaédricas. As camadas tetraédricas são aquelas em que o íon central (normalmente Si^{4+} e/ou Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+}) encontra-se num sítio tetracoordenado, como mostrado na Figura 3.1a. Ao se unirem, estes tetraedros dão origem a uma lâmina tetraédrica (Figura 3.1b). As camadas octaédricas são aquelas em que o íon central (normalmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+) encontra-se num sítio hexacoordenado, como disposto na Figura 3.1c. Quando unidos, estes octaedros formam uma lâmina octaédrica (Figura 3.1d). Ambas as estruturas existem geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Nos vértices dos grupos temos íons oxigênio e/ou íons hidroxila.

Todos os minerais de argila têm estrutura foliada e uma única clivagem perfeita – propriedades que certos cristais possuem de se fragmentar segundo determinados planos, que sempre são faces possíveis do cristal – (Ferreira, 1975), de modo que se caracterizam por apresentar hábito laminar ou achatado, exibindo estruturas internas dos chamados filossilicatos (Suguio, 2003).

Os argilominerais podem ser divididos em bilaminares, ou seja, lâminas tetraédricas e octaédricas sobrepostas à razão de 1:1, como mostra a Figura 3.2a e trilaminares, onde lâminas tetraédricas e octaédricas, respectivamente, são distribuídas à razão de 2:1 (Figura 3.2b). Como exemplo de estrutura 1:1, podemos citar a caulinita, assim como temos na illita um representante da estrutura 2:1. As argilas bilaminares são classificadas de acordo com o grau de preenchimento das posições octaédricas (Suguio, 2003).

No grupo da caulinita, o Al^{3+} preenche apenas dois terços das posições disponíveis, resultando daí o nome dioctaédrico para o grupo. Já no grupo das

serpentinhas, o Mg^{2+} e outros cátions preenchem todas as posições disponíveis, sendo, então, chamado de trioctaédrico.

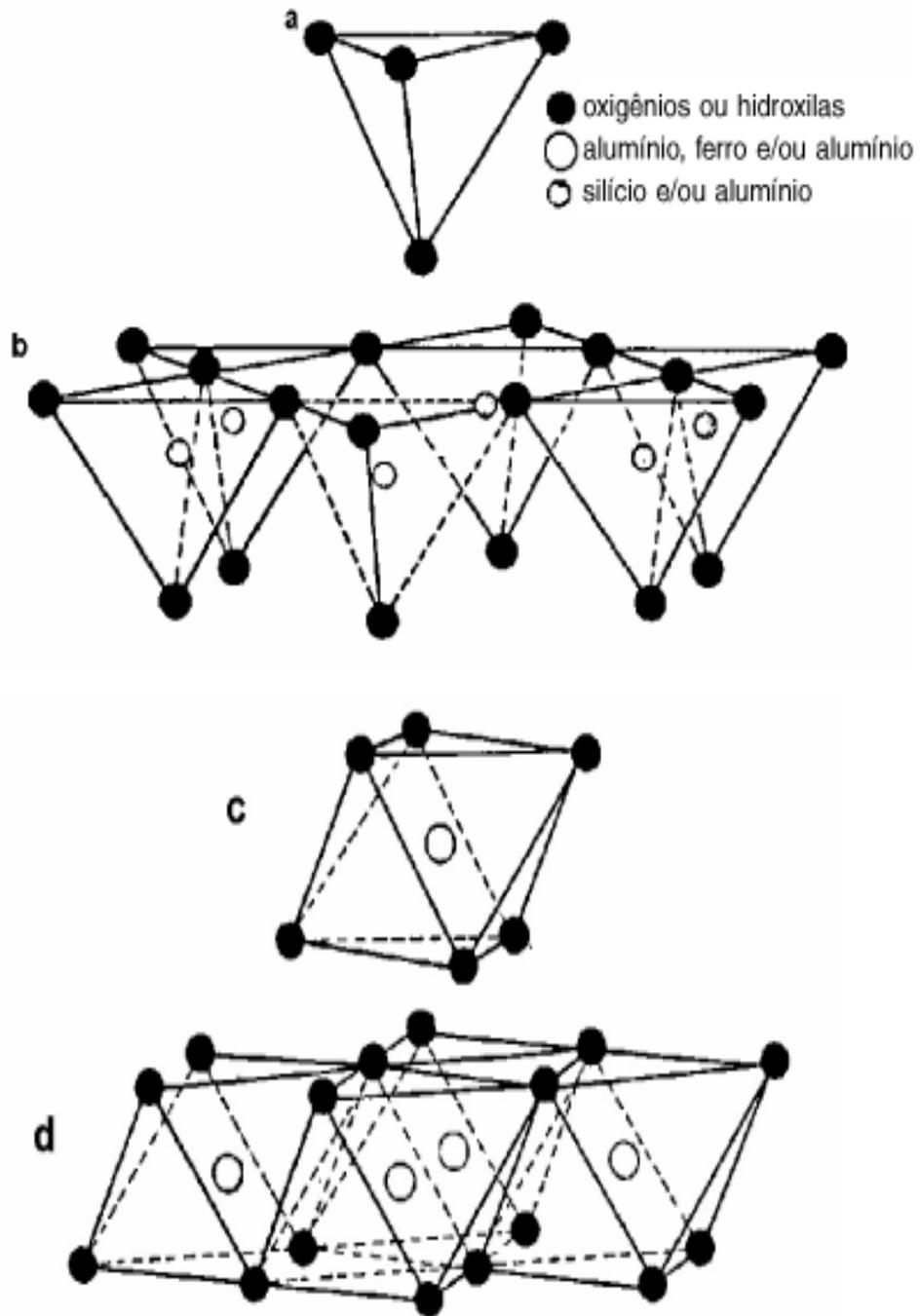


Figura 3.1 – (a) Grupo tetraédrico. (b) Lâmina tetraédrica. (c) Grupo octaédrico. (d) Lâmina octaédrica (Aguiar e Novaes, 2002).

A subdivisão das argilas trilaminares é baseada na facilidade com que as camadas são distantes uma da outra. Isto leva a uma distinção quanto ao grau de

separação entre as camadas tetraédricas. Quando temos camadas presas pela atração do íon K^+ , por cargas fortemente negativas (ilita e muscovita), temos argilas de rede não expandida. À medida que esta ligação é feita com cargas negativas mais difusas (esmectita), temos argilas de rede expandida, pois suas camadas são facilmente separáveis pela água adsorvida (Suguio, 2003).

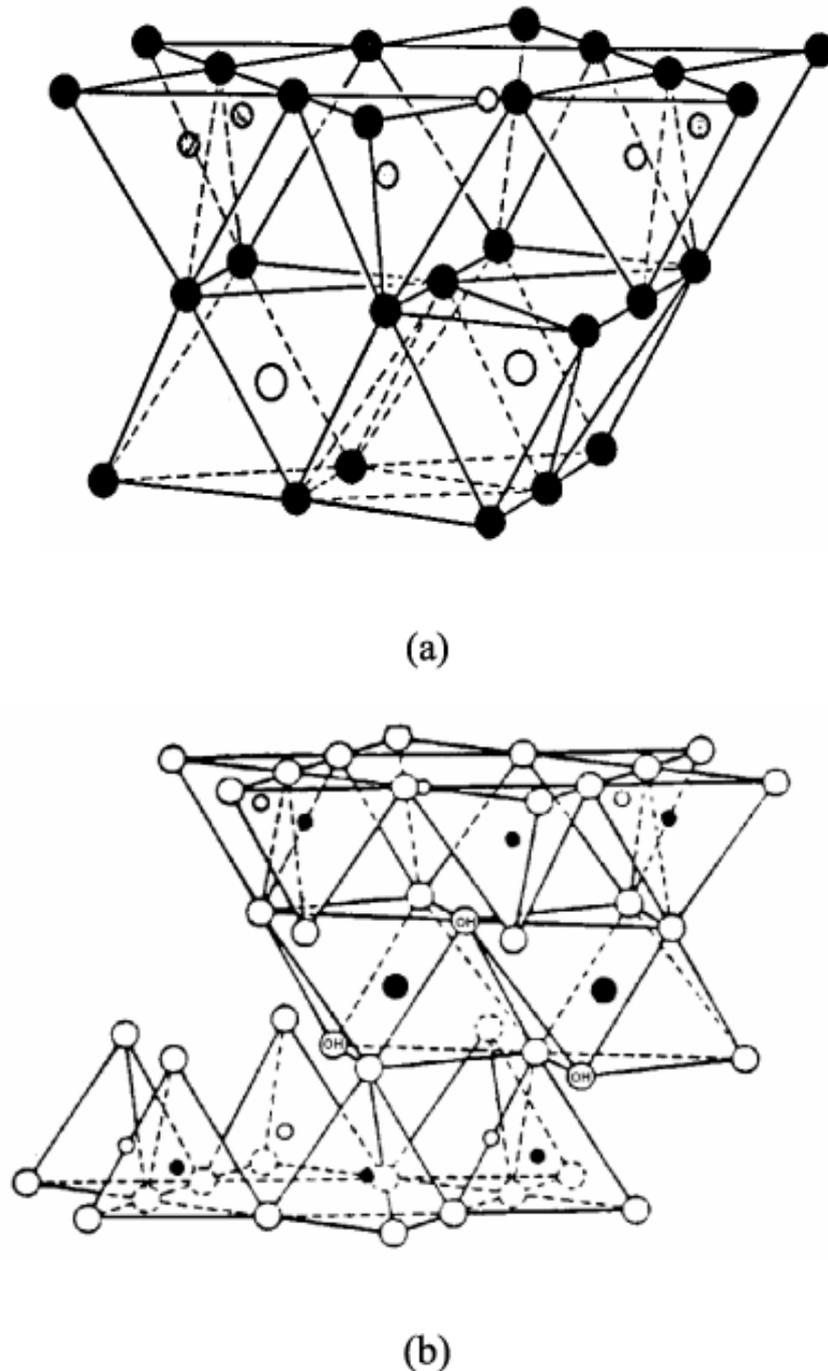


Figura 3.2 – Classificação dos minerais de argila segundo a estrutura.
(a) Bilaminares. (b) Trilaminares (Aguiar e Novaes, 2002).

3.1.3 – Materiais cerâmicos

Cerâmicos são materiais inorgânicos, não-metálicos, formados através de ligações iônicas e covalentes entre elementos metálicos e não-metálicos. Em particular, a cerâmica é obtida após tratamento térmico em elevadas temperaturas ($> 900^{\circ}\text{C}$) (Callister Jr., 2002). Podemos ver na Figura 3.3 a classificação dos materiais cerâmicos baseados em sua aplicação. O produto final que é estudado neste trabalho, ou seja, a cerâmica vermelha está situada em produtos argilosos estruturais.

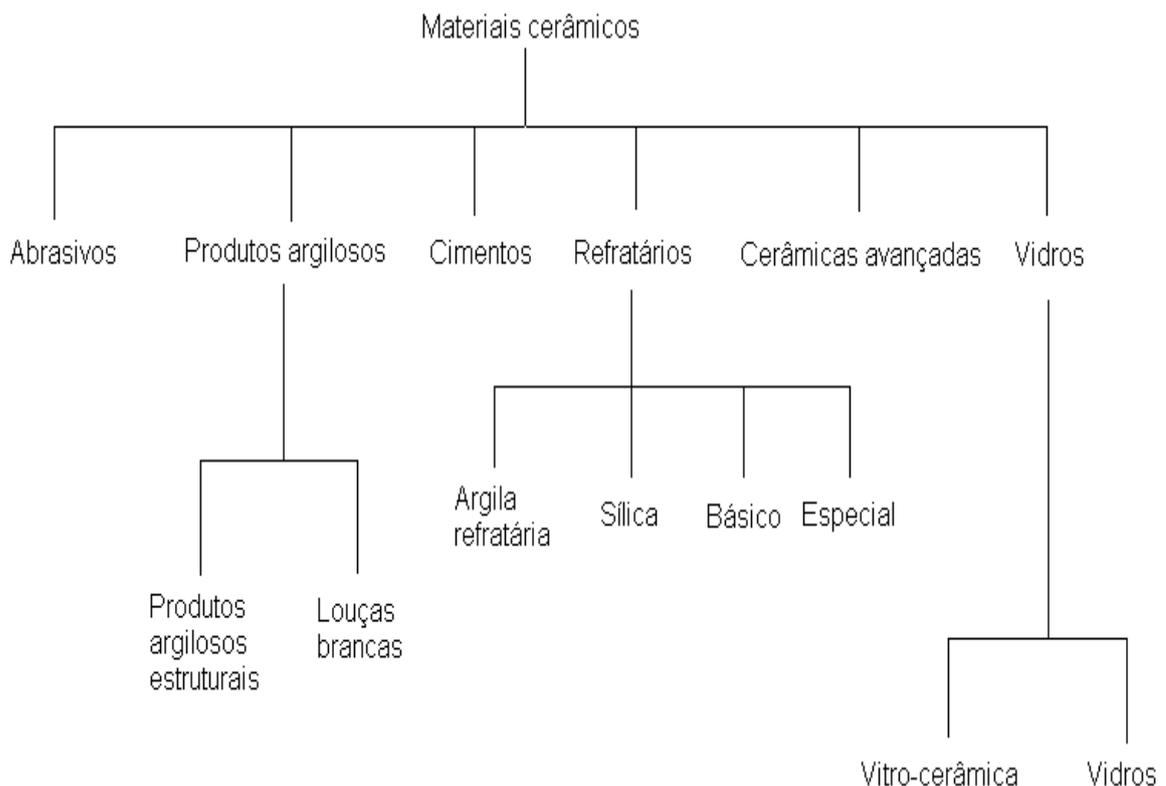


Figura 3.3 – Classificação dos materiais cerâmicos com base em sua aplicação (Callister Jr., 2002).

Com relação às técnicas de fabricação para estes materiais, temos na Figura 3.4 as rotas para o processamento dos mesmos. Nesta dissertação, as etapas até a obtenção das peças para a realização das medidas e ensaios foram: processos de conformação de particulados (conformação hidroplástica), prensagem do pó de forma uniaxial, secagem e cozimento.

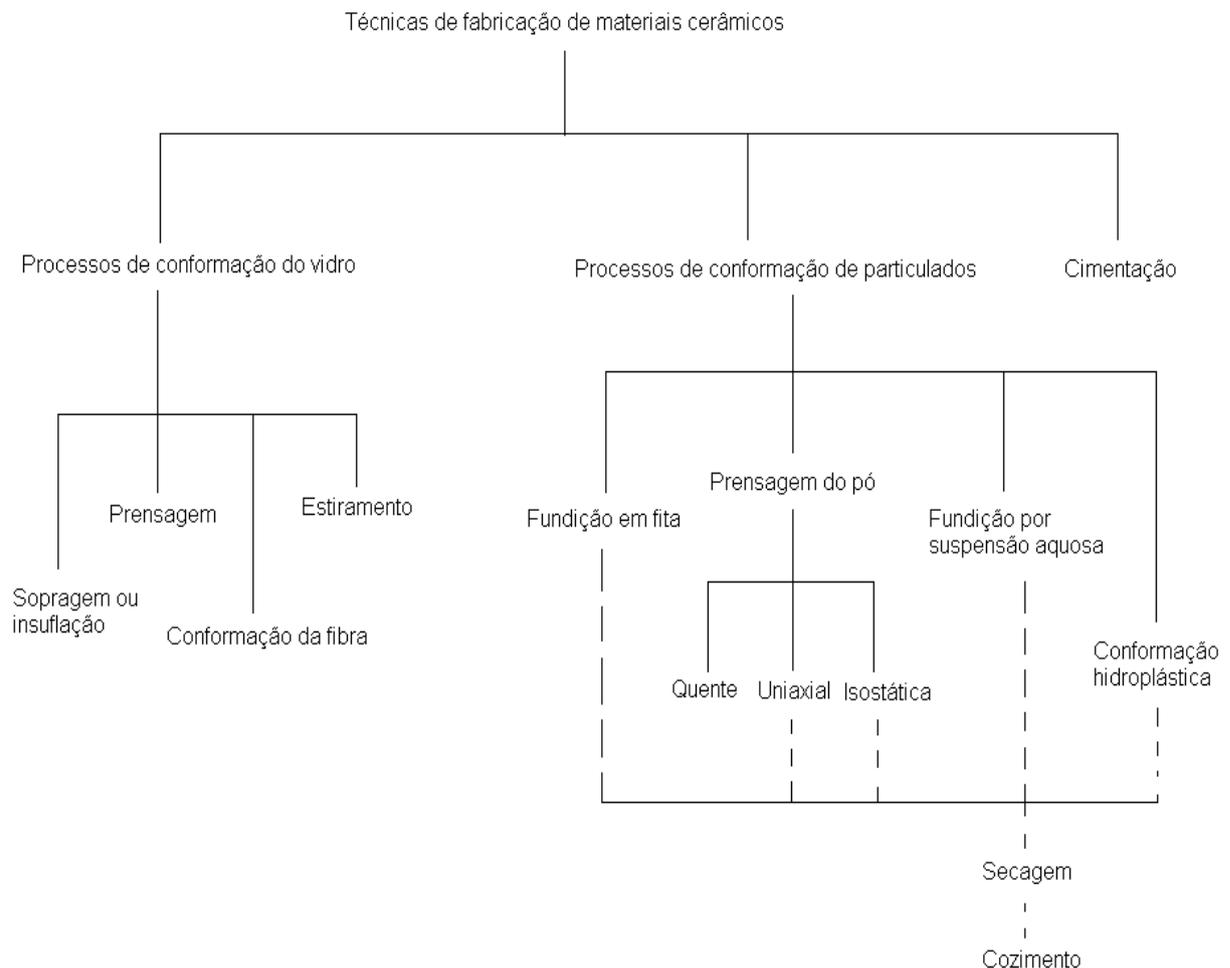


Figura 3.4 – Rotas para a fabricação de materiais cerâmicos (Callister Jr., 2002).

3.2 – Efeito Fotoacústico

Na segunda metade do século XIX, Alexander Graham Bell (Bell, 1880) estudando em seu fofone (Figura 3.5), percebeu de forma acidental um som audível quando fazia incidir radiação solar periodicamente interrompida em uma placa (sólida) de selênio dentro de uma célula fechada. Esta onda sonora era percebida através de um tudo anexado à célula. No ano seguinte, com base no trabalho de Bell, Tyndall e Röntgen viram que um sinal acústico também podia ser produzido e detectado quando uma luz modulada incidia em uma amostra gasosa dentro da célula (Rosencwaig, 1980). Posteriormente à publicação destas descobertas, o fenômeno foi considerado apenas uma curiosidade sem valor prático, caindo logo em esquecimento. Aproximadamente cinquenta anos depois das

primeiras investigações, estudos sobre o efeito fotoacústico em gases foram retomados, servindo para analisar concentrações em misturas gasosas (Fastie e Pfund, 1947), sendo então consolidados. No entanto, o desenvolvimento da teoria fotoacústica em sólidos permaneceu cerca de 90 anos adormecida; quando na década de 1970, os primeiros modelos teóricos começaram a surgir (Parker, 1973; Rosencwaig e Gersho, 1976; Rosencwaig, 1977; McDonald e Wetsel Jr., 1978).

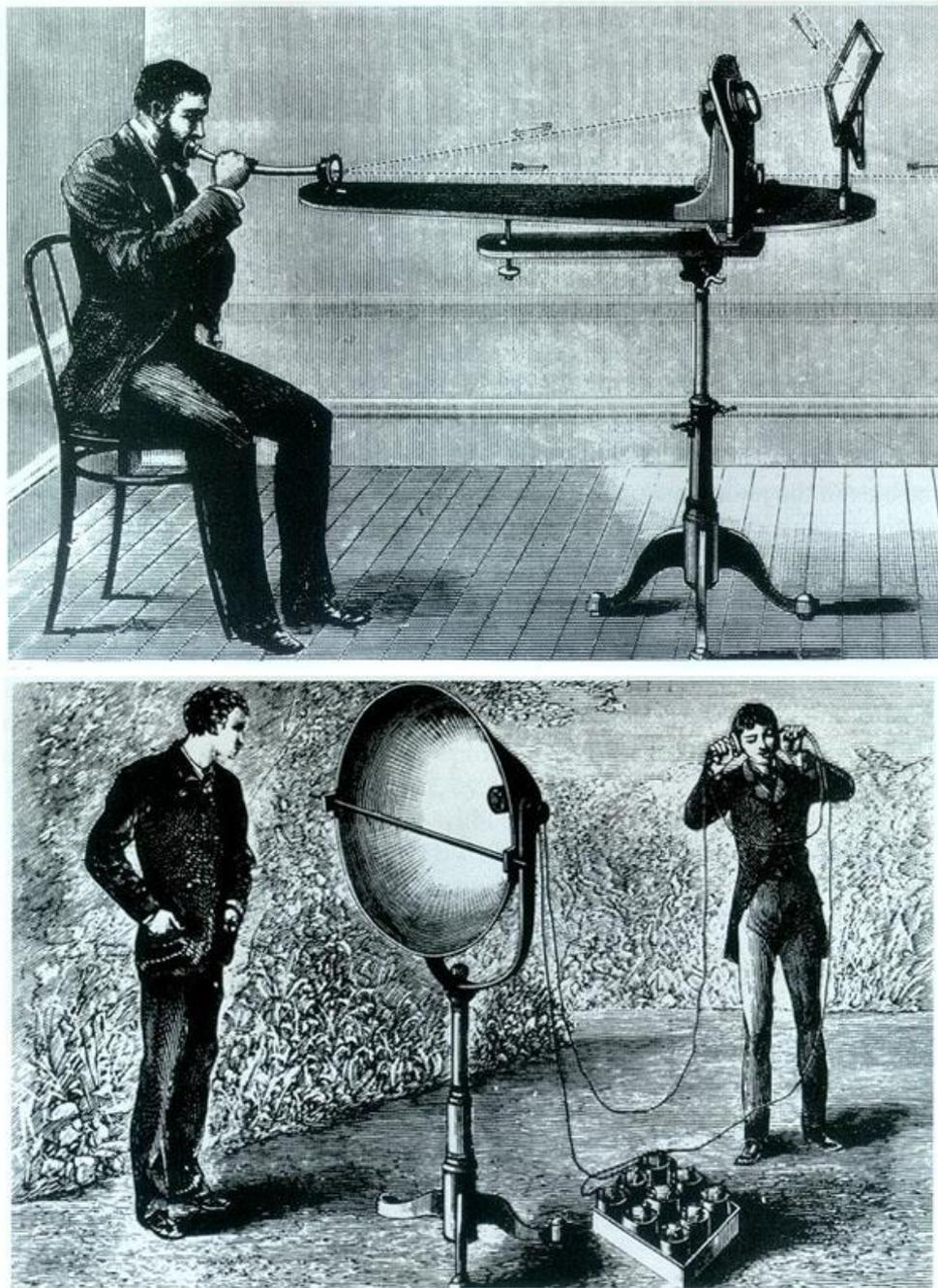


Figura 3.5 – Alexander Graham Bell trabalhando em seu fotofone (Rosencwaig, 1980).

Estudos foram feitos e trabalhos publicados com relação à natureza do efeito fotoacústico (Rosencwaig, 1980 e referências contidas nesta obra). Hoje podemos entendê-lo como consequência da interação da radiação com a matéria gerando um sinal acústico devido ao aquecimento produzido na superfície de um material proveniente da absorção não contínua de radiação modulada.

Microscopicamente, ao absorver esta radiação, a amostra tem seus níveis internos de energia excitados eletronicamente (nas regiões do visível e ultravioleta) ou vibracionalmente (na região do infravermelho). Durante o retorno ao estado fundamental (desexcitação), decaimentos radiativos e não-radiativos podem acontecer. Entre os radiativos citamos a fluorescência, luminescência e reações fotoquímicas. O restante da energia absorvida é convertido em calor por processo de decaimento não radiativo (relaxação térmica), isto corresponde a um aumento de temperatura na amostra. Neste modelo só se considera que há relaxação térmica, ou seja, toda luz absorvida é convertida em calor.

Em um experimento, coexistem basicamente três mecanismos geradores do sinal fotoacústico. A condução térmica foi apresentada pela primeira vez por Parker (Parker, 1973) e poucos anos mais tarde Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo teórico baseado no trabalho de Parker para a geração do sinal fotoacústico, denominado de difusão térmica (Rosencwaig e Gersho, 1976). Na difusão térmica, existe um fluxo térmico desde a amostra até o gás circundante, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Neste mecanismo, o pulso de calor gerado na amostra é transmitido ao gás, que ao expandir-se periodicamente gera a onda acústica.

Ao ser aquecida de forma periódica, a amostra expande-se e contrai-se fazendo com que sua temperatura média oscile, funcionando ela mesma como um pistão vibratório, dando origem à onda acústica no gás. Este mecanismo é conhecido como expansão térmica. Os precursores deste estudo foram McDonald e Wetsel Jr. (McDonald e Wetsel Jr., 1978), quando propuseram um modelo composto.

O terceiro mecanismo é a flexão termoelástica. Ele surge devido à existência de um gradiente de temperatura na amostra perpendicular ao seu plano, pois a absorção decresce (exponencialmente) à medida que a luz penetra no material. Este

gradiente faz com que a expansão térmica se comporte diferentemente entre os planos da amostra. Esta flexão faz com que a superfície da amostra produza sinal acústico. Este mecanismo foi proposto originalmente por Rousset, Lepoutre e Bertrand (Rousset, 1983). Nestes casos a onda acústica é captada por um microfone acoplado à célula.

De forma geral, o coeficiente de dilatação térmica dos sólidos é pequeno, por isto, podemos dizer que a contribuição dos mecanismos de expansão e flexão termoelástica são, na maior parte das condições experimentais, desprezíveis em relação à difusão térmica (Marquezini, 1990).

3.3 – Detecção Fotoacústica com a Célula Aberta

Frente à rápida evolução do fenômeno fototérmico após sua “redescoberta”, aparece pela primeira vez na comunidade científica o termo célula fotoacústica aberta (OPC – Helander, 1982a, b). Esta nova proposta visava à detecção da oscilação da temperatura medindo a expansão de uma placa sólida de safira em contato térmico com uma amostra que era irradiada periodicamente (Helander, 1982c). Em seguida, uma versão modificada para o sensor foi introduzida, onde a coleta das informações era realizada através de um cristal piezoelétrico (McQueen, 1983; Helander e Lundström, 1983).

Mais tarde, foi apresentada uma nova configuração para a OPC na qual se utilizava um microfone de eletreto comercial como a câmara de ar da célula convencional (Vargas e Miranda, 1988). A amostra é depositada inteiramente sobre o microfone, ou seja, no topo do sistema, semelhante ao caso de medidas efetuadas com detectores piezoelétricos e piroelétricos (Marquezini, 1990), o que caracteriza esta metodologia como célula aberta.

A secção reta da célula aberta é mostrada na Figura 3.6. Basicamente, o microfone (Sessler, 1963) é um cilindro contendo em sua face superior uma abertura. Debaxo desta cavidade há uma câmara de ar adjacente a um diafragma metalizado. Este diafragma está conectado com a placa de fundo através de um resistor e esta conexão é separada por uma camada de ar. O aquecimento periódico da amostra devido à absorção de radiação modulada faz com que a pressão na câmara de ar oscile, provocando deflexões no diafragma, liberando elétrons livres

que percorrem o resistor (R), tendo como conseqüência uma voltagem através de R (da Silva, 1987).

Para amostras opticamente opacas, tanto na detecção com a célula convencional como na célula aberta, só há uma fonte de geração do sinal fotoacústico que é a própria amostra. Assim, o aquecimento periódico da amostra provoca um gradiente de pressão na câmara de ar do microfone, ocasionando deflexões no diafragma e conseqüentemente gerando uma voltagem através do resistor.

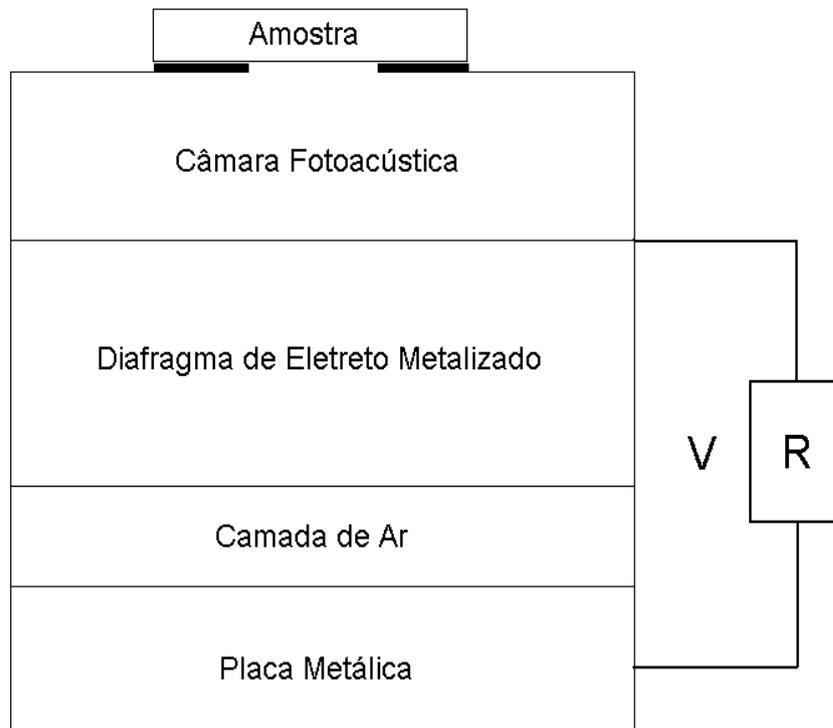


Figura 3.6 – Corte transversal em secção reta da célula fotoacústica aberta (da Silva, 1987).

A voltagem de saída do microfone relaciona-se com a variação de pressão na câmara fotoacústica (δP) pela equação 3.1:

$$V_{OPC} = \Theta \frac{\delta P}{\gamma P_0} \exp(j\omega t). \quad (3.1)$$

Sendo P_0 a pressão atmosférica ambiente e γ a razão entre os calores específicos $\frac{c_p}{c_v}$ do ar. Aqui, $\Theta = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC}$ é uma grandeza que depende de parâmetros do microfone, ou seja: $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação da luz incidente, C é a capacitância do microfone, R é a resistência do microfone e V_0 é uma constante que depende das constantes dielétricas do eletreto (ε) e do ar (ε_0), da espessura da membrana (l_m), da espessura inicial da câmara de ar existente entre a membrana e a placa de fundo (l_b) e da densidade superficial de cargas (σ_0), podendo então ser escrita como:

$$V_0 = \frac{l_b l_m \sigma_0}{(l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0)}. \quad (3.2)$$

De acordo com o modelo de Rosencwaig e Gersho para a produção do sinal fotoacústico, a flutuação (δP) de pressão na câmara de ar é devida somente ao fluxo de calor da amostra para o gás. Segundo este modelo, podemos escrever:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{T_0} \langle T_g \rangle, \quad (3.3)$$

onde T_0 é a temperatura ambiente e $\langle T_g \rangle$ é a média espacial da flutuação de temperatura do ar na câmara fotoacústica.

Substituindo 3.3 em 3.1 e utilizando o termo Θ , chegamos a:

$$V_{OPC} = \frac{V_0}{T_0} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \langle T_g \rangle \exp(j\omega t). \quad (3.4)$$

Basta agora determinarmos $\langle T_g \rangle$. Vamos considerar a geometria da OPC como a representada na Figura 3.7 abaixo. Um feixe de luz monocromática modulado a uma frequência $\omega = 2\pi f$ incide sobre a amostra com intensidade $I = I_0 \exp(j\omega t)$ e que esta absorve luz de acordo com a lei de Lambert-Beer,

$I(x) = I_0 \exp[-\beta(l_s - x)]$, podemos escrever a equação de difusão para o sistema amostra-câmara fotoacústica-membrana como:

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \sigma_s^2 T_s - \frac{\beta I_0}{k_s (1 + j\omega\tau)} \exp[-\beta(l_s - x)] \quad 0 \leq x \leq l_s \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} = \sigma_g^2 T_g \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} = \sigma_m^2 T_m - \frac{\beta' I_0}{k_m} \exp(-\beta l_s) \delta(x + l_g) \cdot \quad -(l_m + l_g) \leq x \leq -l_g \quad (3.7)$$

Onde τ é o tempo de relaxação não radiativo na amostra e β' é o coeficiente de absorção superficial da membrana. Os índices $i = s, g, m$ referem-se respectivamente à amostra, ao gás e à membrana.

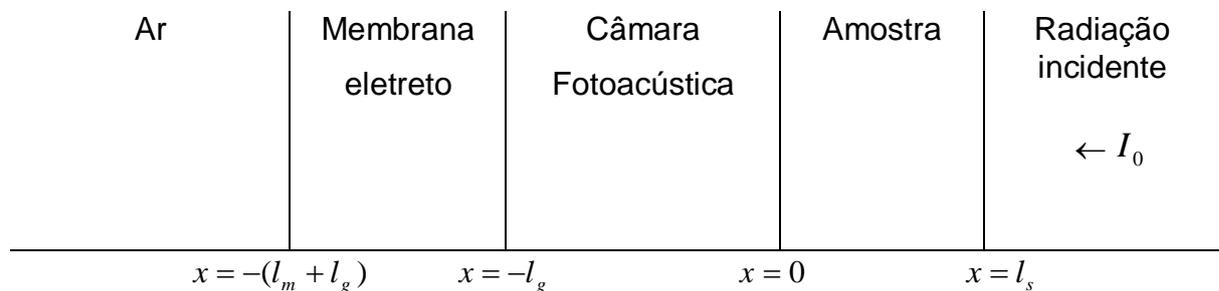


Figura 3.7 – Representação esquemática da geometria da OPC (Marquezini, 1990).

Os segundos termos do lado direito das equações 3.5 e 3.7 são chamados de termos de fonte, pois representam a geração de calor na amostra e na membrana, respectivamente. Não há fonte de geração de calor no gás, pois no modelo RG considera-se que o gás não absorve radiação. Ao resolver as equações acima e considerando desprezível o fluxo de calor dentro do gás, uma vez que sua condutividade térmica é muito menor que a da maioria dos materiais, temos que:

$$\langle T_g \rangle = \theta_m + \theta_s, \quad (3.8)$$

onde:

$$\theta_m = \frac{\beta' I_0 \exp(-\beta l_s) \cosh(l_m \sigma_m) [\cosh(l_g \sigma_g) - 1]}{l_g \sigma_g k_m \sigma_m \sinh(l_m \sigma_m) \sinh(l_g \sigma_g)} \quad (3.9)$$

$$\theta_s = \frac{I_0 r [\cosh(l_g \sigma_g) - 1] \{2r - \exp(-\beta l_s) [(r+1) \exp(l_s \sigma_s) + (r-1) \exp(-l_s \sigma_s)]\}}{(1 + j\omega\tau) l_g \sigma_g k_s \sigma_s (r^2 - 1) \sinh(l_g \sigma_g) [\exp(l_s \sigma_s) - \exp(-l_s \sigma_s)]}, \quad (3.10)$$

com $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$. As equações acima representam as contribuições da membrana e da

amostra para a flutuação de temperatura na câmara fotoacústica, respectivamente. Aplicando as equações 3.8, 3.9 e 3.10 em 3.4, a voltagem de saída do microfone pode ser escrita da seguinte forma:

$$V_{OPC} = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\theta_m + \theta_s}{T_0} \exp(j\omega t). \quad (3.11)$$

Podemos perceber que a equação que governa a voltagem do microfone é bastante complexa. Mas existem importantes casos limites nos quais ela passa a ser mais simples de ser analisada.

Dependendo das propriedades térmicas e ópticas da amostra, a equação (3.11) que rege a variação física de pressão na câmara fotoacústica, e conseqüentemente a equação para o sinal fotoacústico, pode ser simplificada. Por isto, torna-se fundamental classificarmos as amostras segundo suas propriedades ópticas e térmicas.

Opticamente, podemos classificar as amostras comparando sua espessura l_s com o seu comprimento de absorção óptica l_β :

- Se $l_s \gg l_\beta \rightarrow$ amostra opticamente opaca.
- Se $l_s \cong l_\beta \rightarrow$ amostra absorvedora.
- Se $l_s < l_\beta \rightarrow$ amostra opticamente transparente.

Termicamente, a classificação é feita através da comparação entre a espessura da amostra l_s e o seu comprimento de difusão térmico μ_s :

- Se $l_s < \mu_s \rightarrow$ amostra termicamente fina.
- Se $l_s > \mu_s \rightarrow$ amostra termicamente grossa.

É importante ressaltar que o parâmetro $\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$ não é uma propriedade intrínseca do material, pois ele depende também da frequência de modulação da luz incidente. Portanto, variando-se a frequência, uma mesma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa. Denomina-se frequência de corte (f_c) a frequência na qual ocorre esta transição. Obtemos f_c fazendo $\mu_s = l_s$, assim:

$$\mu_s = l_s \Rightarrow f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2}. \quad (3.12)$$

3.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

Estudar propriedades magnéticas da matéria envolve as grandezas \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} . Estas se relacionam pela seguinte expressão:

$$\vec{B} = \psi_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (3.13)$$

Sendo \vec{B} o vetor indução magnética, $\psi_0 = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ a permeabilidade magnética no vácuo e \vec{H} o vetor intensidade de campo magnético. O vetor \vec{M} , uma grandeza que representa, macroscopicamente, o estado magnético de um material, é denominado magnetização. Cabe aqui também definir uma outra grandeza física denominada susceptibilidade magnética (χ). Esta é entendida como sendo a resposta do material quando submetido a um campo \vec{H} , caracterizada pelo comportamento de \vec{M} , ou seja,

$$\chi \equiv \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \cong \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M}{B}. \quad (3.14)$$

O valor da susceptibilidade varia de 10^{-5} em materiais fracamente magnéticos até 10^6 naqueles fortemente magnéticos.

Materiais paramagnéticos são conhecidos como materiais magnéticos lineares, ou seja, aqueles em que as grandezas χ e ψ (permeabilidade magnética do meio) não variam com B . São caracterizados por apresentarem momentos magnéticos permanentes, porém isolados uns dos outros. Na ausência de campo externo, os materiais paramagnéticos têm magnetização nula (distribuição aleatória dos momentos magnéticos devido à agitação térmica). Quando submetido a um campo externo, estes produzem uma pequena magnetização na direção do campo. Por este motivo as substâncias paramagnéticas têm susceptibilidade positiva, com ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} . Além disto, uma outra característica interessante destas substâncias é que seus dipolos magnéticos atômicos podem mudar a sua direção livremente, sem influência dos dipolos vizinhos.

A ressonância paramagnética eletrônica (de spin), descoberta em 1945 (Iacovacci, 1989), consiste em uma técnica espectroscópica, na qual elétrons desemparelhados absorvem ressonantemente radiação eletromagnética (ordinariamente na região de microondas) na presença de um campo magnético externo, promovendo transições entre seus níveis internos de energia (Baesso, 1990). Este fenômeno também pode ser entendido como uma extensão do experimento de Stern-Gerlach (Tedesco, 2006), descrito no anexo B desta dissertação.

Para um número relativamente elevado de espécies com um elétron desemparelhado, a frequência ν_0 da radiação eletromagnética que promove as transições está relacionada com o campo magnético H_0 no qual a amostra é submetida, pela equação:

$$h\nu_0 = g\mu_\beta H_0. \quad (3.15)$$

Aqui, h é a constante de Planck, g é o fator de desdobramento espectroscópico ou fator de Landé e μ_β é o magneton de Bohr (fator de conversão entre momento angular e momento magnético).

Experimentalmente, pode-se observar a absorção ressonante de energia de um campo eletromagnético em função de um campo externo aplicado. O propósito dos estudos teóricos é interpretar a relação entre campo e frequência em termos de estruturas eletrônicas e os ambientes nos quais estas espécies paramagnéticas estão inseridos (Ayscough, 1967).

3.4.1 – O Operador Hamiltoniano de Spin.

Um sistema físico real é misto de spins que interagem de formas distintas. Estas interações podem ocorrer com o núcleo, entre os próprios spins, com campos magnéticos externos e com a matriz na qual estão inseridos. Abordar e trabalhar com todas estas interações concomitantemente torna-se inviável, sobretudo quando estão presentes anisotropias nos sistemas. Este problema pode ser solucionado através da aplicação de um hamiltoniano adequado ao sistema em estudo.

Os termos que compõem um hamiltoniano geral, levando em consideração todas as interações, para um íon situado em uma atmosfera cristalina podem ser escritos (Ayscough, 1967) como:

$$H = H_{elt} + H_{CC} + H_{L-S} + H_{S-S} + H_{Zee} + H_{hf} + H_{qd} + H_{ZeeN}. \quad (3.16)$$

H_{elt} é o termo que expressa a energia cinética total dos elétrons, a atração coulombiana entre os elétrons e o núcleo e a repulsão entre os elétrons, sendo sua magnitude da ordem de 10^4 e 10^5 cm^{-1} . Este termo pode ser dado pela seguinte

expressão: $H_{elt} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{ij} \frac{r_{ij}^2}{e_{ij}}$. p_i é o momento do i ésimo elétron, e r_i

sua distância do núcleo. r_{ij} representa a distância entre os elétrons i e j . Z designa a carga nuclear. H_{CC} representa a energia de campo cristalino e pode também ser escrito como $H_{CC} = \sum_i e_i V(r_i)$. Aqui o termo $V(r_i)$ indica o potencial

eletrostático no íon, com o qual cada elétron interage. Apresenta energia da ordem de 10^3 e 10^4 cm^{-1} . H_{L-S} designa a energia de acoplamento spin-órbita, e pode ser também escrito na forma: $H_{L-S} = \sum_i \lambda_{ij} L_i \cdot s$ onde l e s são os momentos angulares orbital e de spin dos elétrons individuais, e λ_{ij} é a constante de interação spin-órbita. Este pode ser substituído pela forma mais comum $H_{L-S} = \lambda L \cdot S$. A magnitude desta interação está geralmente entre 10^2 e 10^3 cm^{-1} . H_{S-S} descreve a energia de acoplamento spin-spin $\left[D \left\{ S^2 - \frac{1}{3} [S(S+1)] \right\} \right]$. D é a constante de desdobramento de campo zero. Este termo possui energia com magnitude entre $0-1 \text{ cm}^{-1}$. H_{Zee} indica a energia Zeeman, ou seja, a interação do spin eletrônico com o campo magnético externo aplicado ($\mu_\beta H \cdot (L+2S)$), com magnitude entre $0-1 \text{ cm}^{-1}$. H_{hf} representa a energia de interação hiperfina, isto é, a influência do magnetismo do núcleo sobre os níveis eletrônicos ($I \cdot A \cdot S$, sendo I o spin nuclear e A a constante de acoplamento hiperfina). Energias entre $0-10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ são características para este termo. H_{qd} designa a energia de quadrupolo (afeta os níveis hiperfinos para $I \geq 1$), onde sua magnitude possui valores sempre menores que 10^{-3} cm^{-1} . H_{ZeeN} descreve a energia Zeeman nuclear que é a energia de interação do spin nuclear com o campo magnético externo aplicado ($\gamma \mu_N H \cdot I$, onde μ_N é o magneton nuclear e γ a razão giromagnética), apresentando magnitude em torno de 10^{-4} cm^{-1} .

No experimento de EPR, a frequência trabalhada situa-se entre 9 e 10GHz (faixa de microondas), por isto, as energias características dos fótons incidentes são da ordem de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ e, por este fato, pode-se dizer que os termos que descrevem as interações de quadrupolo elétrico e Zeeman nuclear são desprezíveis. Portanto o Hamiltoniano apropriado deve conter apenas os termos com energias nesta faixa, isto é, H_{S-S} , H_{Zee} e H_{hf} , além dos termos de maior energia, H_{elt} , H_{CC} e H_{L-S} .

3.5 – Raios-X

No fim do século XIX, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen denominou de raios-X a misteriosa radiação que havia descoberto quando realizava experiências com raios catódicos (feixes de elétrons acelerados); ele notou que esta radiação se propagava em linha reta e possuía alto poder de penetração (Nussenzveig, 2002).

Na tentativa de determinar sua natureza, Röntgen verificou a não possibilidade de se tratar de partículas, pois ela não era defletida por campos elétricos ou magnéticos, então concluiu que se os raios-X fossem constituídos de partículas, estas deveriam ser neutras. Da mesma forma não foi possível mostrar seu caráter ondulatório, pelo fato de não se observar para este tipo de radiação os fenômenos de difração e refração (Cullity e Stock, 2001). Daí pôde concluir que se os raios-X fossem ondas, deveriam ter comprimentos de onda muito curto, da ordem de grandeza do diâmetro atômico.

Fundamentado pelas idéias de Röntgen, o também físico alemão Max Von Laue em 1912 sugeriu que um sólido cristalino poderia ser uma rede de difração apropriada para os raios-X. Neste mesmo ano a experiência foi realizada pela primeira vez por Friedrich e Knipping. O resultado comprovou as previsões de Laue, demonstrando o caráter ondulatório dos raios-X (Nussenzveig, 2002). Hoje, sabe-se que raios-X são radiações eletromagnéticas, assim como a luz, porém com comprimento de onda muito inferior.

Capítulo 4 – Material e Métodos

4.1 – Material

A matéria-prima utilizada para a confecção dos corpos de prova consiste de uma argila vermelha, coletada de uma camada situada entre 1,20m e 1,70m abaixo da superfície de uma jazida localizada no município de Campos dos Goytacazes na região Norte Fluminense. O material em sua forma natural foi levado a uma estufa por um período de 24h sob uma temperatura de 110°C com o propósito de eliminar a umidade higroscópica (água adsorvida). Após este tratamento, o material foi destorroado com pilão manual e peneirado através de uma peneira de abertura nominal 75 μ m (mesh 200 ABNT). Este procedimento foi realizado com o objetivo de suprimir a presença de areia e outros particulados com diâmetros maiores, favorecendo a presença da fração argila e proporcionando uma maior homogeneidade no tamanho dos grãos.

4.2 – Composição Química da matéria-prima (EDX)

A composição química dos óxidos presentes no material foi obtida através de um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (Energy Dispersive X-ray Spectrometer – EDX-700 SHIMADZU) do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV – UENF). Para isto, a amostra foi depositada em um cilindro feito de material polimérico transparente vazado em suas extremidades, contendo dois anéis plásticos. Com o auxílio destes anéis foi possível fixar e manter esticada uma finíssima membrana também plástica e transparente denominada “myler”, onde a amostra ficava assentada. Em seguida, todo o conjunto foi levado a uma câmara onde foi feito vácuo e o porta amostra colocado em cima do sistema onde foi realizada a varredura. O equipamento estava conectado em um microcomputador no qual os resultados foram armazenados por meio de um programa denominado “EDX Software”.

4.3 – Preparação das amostras

As amostras, que consistem de discos (pastilhas) com 10mm de diâmetro e espessuras compreendidas entre $270\mu\text{m}$ e $420\mu\text{m}$ aproximadamente, foram preparadas com o auxílio de uma prensa (SHIMADZU – LCQUI/UENF), mostrada na Figura 4.1. Elas tiveram suas massas medidas, padronizadas em torno de 90mg e submetidas a uma pressão de 9 toneladas por cerca de 10 minutos. Este procedimento foi feito para garantir uniformidade nas dimensões das amostras. Após a prensagem, os discos foram queimados em seis patamares de temperatura, a saber, $900\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$, $980\text{ }^\circ\text{C}$, $1020\text{ }^\circ\text{C}$, $1060\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$. A escolha desse intervalo de temperatura foi devido ao fato de apresentar algumas transições de fase durante a formação do produto cerâmico (Brindley e Nakahira, 1959a, b, c).



Figura 4.1 – Prensa utilizada para a preparação dos discos cerâmicos para as medidas de difusividade térmica e capacidade térmica específica.

4.4 – Difractometria de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram efetuadas em temperatura ambiente, em geometria Bragg-Brentano fazendo uso de um difratômetro convencional (Seifert URD 65/67, Alemanha) pertencente ao LCFIS/UENF. A radiação proveniente do tubo foi a de um alvo de cobalto ($Co - k\alpha - 1,7897\text{\AA}$), com filtro de ferro, operando em $40kV/30mA$. Todas as medidas foram realizadas sob as mesmas condições experimentais, ou seja, ângulo de varredura $6,5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de $2s$.

4.5 – Determinação da Difusividade Térmica (α)

O arranjo experimental utilizado para as medidas de difusividade térmica está ilustrado na Figura 4.2.

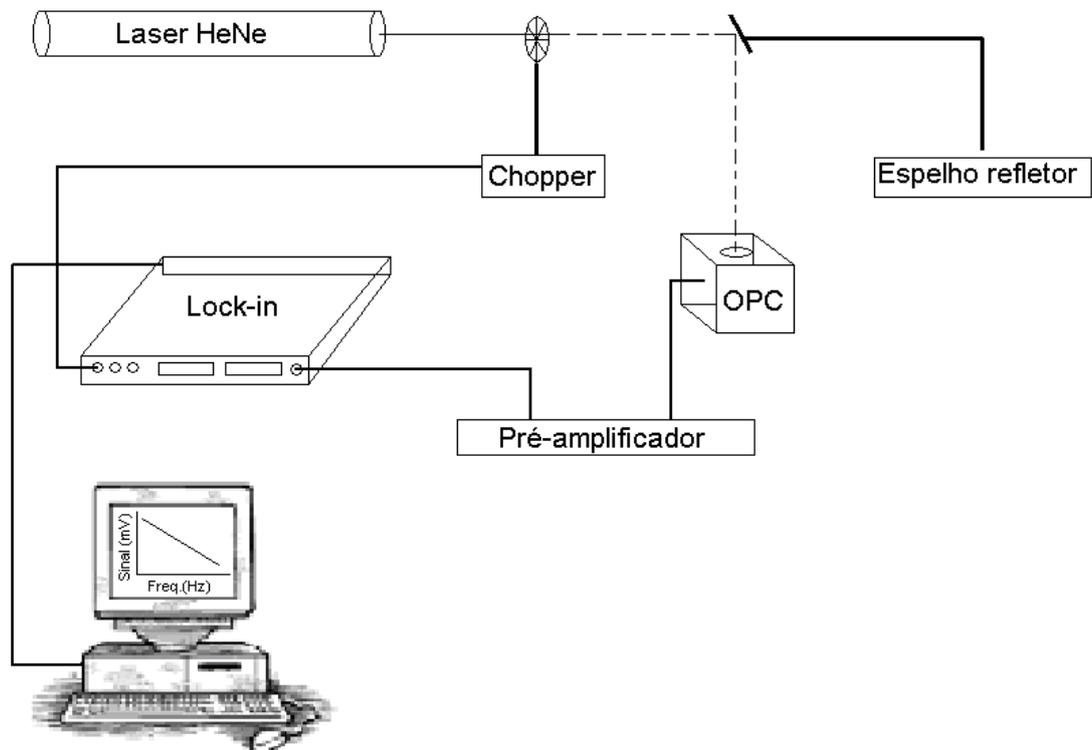


Figura 4.2 – Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica.

A fonte de excitação adotada foi um laser de He-Ne (Unilaser modelo 0.25), dotado de apenas uma linha de emissão em torno de $632,8nm$. Antes de atingir a superfície

da amostra, a radiação passa por um modulador mecânico “chopper” (EG&G Instruments modelo 651), responsável por modular a radiação incidente.

Como resultado do aquecimento da amostra pela absorção da luz modulada, a pressão dentro da célula oscila com a mesma frequência de oscilação do “chopper” e assim pode ser detectada pelo microfone de eletreto. O sinal fotoacústico resultante deste processo é alimentado por um pré-amplificador (FET) e em seguida conduzido diretamente para um amplificador “Lock-in” (Perkin Elmer Instruments modelo 5210), onde foi possível obter tanto a fase quanto a amplitude do sinal fotoacústico (da Silva, 1987), cujos valores são armazenados em um microcomputador através de um programa adequado.

De acordo com o modelo proposto por Rosencwaig e Gersho (Rosencwaig e Gersho, 1976), considerando a difusão térmica como mecanismo predominante para a geração do sinal fotoacústico, a equação que governa a flutuação de pressão na câmara de ar é (da Silva, 1987; Perondi e Miranda, 1987; Marquezini, 1991):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{\frac{1}{2}} \exp j(\omega t - \pi/2)}{2\pi l_g T_0 k_s f \sinh(\sigma_s l_s)}, \quad (4.1)$$

onde γ é a razão entre os calores específicos, P_0 é a pressão ambiente, T_0 a temperatura ambiente, I_0 caracteriza a intensidade de luz absorvida, f é a frequência de modulação, e l_i , k_i , α_i são o comprimento, a condutividade térmica e a difusividade térmica da amostra, respectivamente. Aqui, o subscrito representa a amostra (s) e o gás (g), e $\sigma_i = (1+j)a_i$, $a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$ designa o coeficiente complexo de difusão térmica do meio i . Assume-se na equação 4.1 que as amostras sejam opticamente opacas ($l_p \ll l_s$). Para amostras termicamente finas ($\mu_s > l_s; f < f_c$), a equação 4.1 é escrita como (da Silva, 1987; Perondi e Miranda, 1987; Marquezini, 1991):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{\frac{1}{2}} \alpha_s \exp j(\omega t - 3\pi/4)}{2\pi^{\frac{3}{2}} l_g l_s T_0 k_s f^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.2)$$

Neste caso, a amplitude do sinal fotoacústico decresce proporcionalmente a $f^{-1,5}$. Por outro lado, em regiões de frequência acima da f_c , a amostra é denominada como termicamente grossa e a equação correspondente a esta situação é (da Silva, 1987; Perondi e Miranda, 1987; Marquezini, 1991):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{\frac{1}{2}}}{\pi l_g T_0 k_s} \frac{\exp - l_s \sqrt{\pi f / \alpha_s}}{f} \exp j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s). \quad (4.3)$$

A amplitude do sinal fotoacústico para uma amostra termicamente grossa decresce exponencialmente com a frequência de modulação, ou seja, $S_{PA} \propto \frac{1}{f} \exp - b \sqrt{f}$, sendo $b = l_s \sqrt{\pi / \alpha_s}$. Neste caso, α_s é obtido a partir do ajuste dos resultados experimentais do coeficiente b no argumento da exponencial ($-b \sqrt{f}$). Com o objetivo de certificar e garantir o regime termicamente grosso, valores de difusividade térmica da literatura foram utilizados (Touloukian, 1973; Alexandre, 1999). Substituindo os resultados na equação 3.12, a frequência de corte encontrada para a cerâmica vermelha foi em torno de $5,87Hz$, ou seja, como todas as medidas realizadas nesta dissertação estão compreendidas entre 10 e $50Hz$, o regime foi garantido.

Quando os valores de difusividade térmica são obtidos a partir da amplitude do sinal fotoacústico, é necessário prestar atenção na resposta de frequência não linear em relação às vibrações acústicas. Praticamente, todos os microfones apresentam esta irregularidade. Por este motivo, uma medida de calibração foi realizada. A Figura 4.3 disposta acima, mostra a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma amostra de alumínio (Bento, 1989; Bribiesca, 1999).

Para a região de frequências trabalhada nesta dissertação, o sinal exibiu uma dependência próxima de $f^{-1,5}$. Este é o comportamento típico que se espera de acordo com o modelo de difusão térmica para uma amostra termicamente fina. De fato, para uma amostra de alumínio com cerca de $25\mu m$ de espessura e uma difusividade térmica de $93,28.10^{-6} m^2 / s$ (Almond e Patel) a frequência característica

f_c para a transição entre os regimes termicamente fino e grosso é aproximadamente $47,5\text{KHz}$.

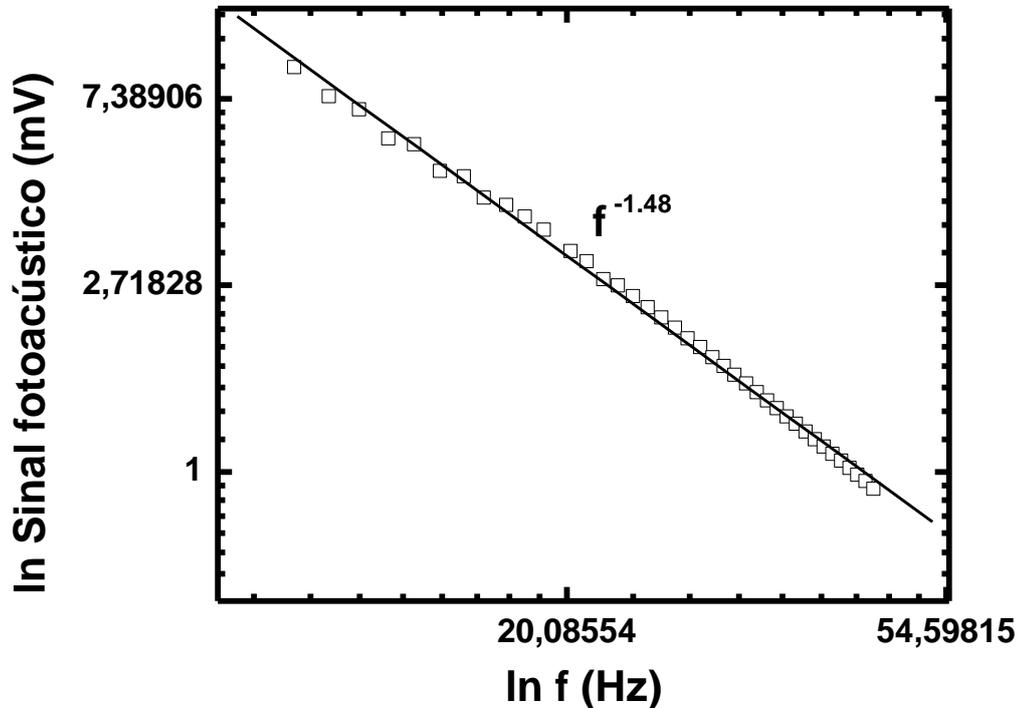


Figura 4.3 – Dependência do sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação para uma amostra de alumínio com cerca de $25\mu\text{m}$ de espessura.

4.6 – Determinação da Capacidade Térmica Específica (ρc)

Na década de 1990, com base no trabalho de Hatta (Hatta, 1979), Mansanares, como forma de complementar suas medidas fotoacústicas de propriedades térmicas em sólidos (Mansanares, 1990), desenvolveu uma metodologia fototérmica de iluminação contínua da amostra em vácuo para mensurar o calor específico. Esta variante do método de relaxação da temperatura, primeiramente proposto por Bachman (Bachman, 1972), foi usada para a caracterização de diversos materiais tais como semicondutores (Pichardo, 1997), madeira (Balderas-López, 1996), zeólitas (Gutierrez-Juarez, 1996), polímeros (Gonçalves, 2001), entre outros (Marín, 2003). A Figura 4.4 apresenta a montagem experimental empregada que nos permite avaliar este parâmetro.

A amostra é pintada com uma fina camada de tinta preta com espessura desprezível, para garantir uma boa absorção superficial da radiação, bem como

fazer com que a emissividade se aproxime da unidade ($\varepsilon_m = 1$). Em seguida, a amostra é colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco Dewar onde se realiza vácuo. Sob tais condições o principal mecanismo de troca de calor é o de radiação. O Dewar tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio do laser de He-Ne. Um termopar, acoplado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo.

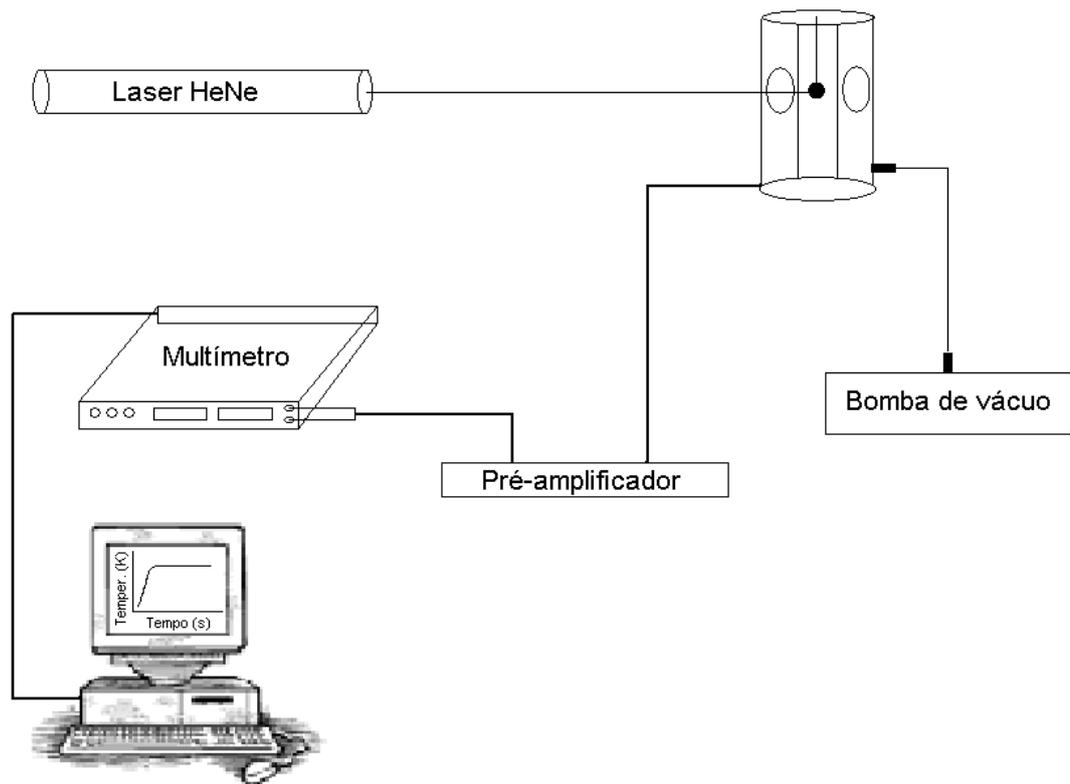


Figura 4.4 – Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica.

Os valores da temperatura em função do tempo são então monitorados e armazenados através de um microcomputador. Cuidado deve ser exercido para prevenir que o feixe de luz que aquece a amostra não incida também no termopar. Esta condição é garantida, fazendo a radiação incidir no centro da amostra. Sendo as espessuras das amostras, tipicamente da ordem de micrometros, muito menores que seus diâmetros (10mm), a equação unidimensional de difusão de calor com perda por radiação pode ser aplicada em nosso experimento (Mansanares, 1990). O

aumento e a diminuição da temperatura são dados conforme as seguintes expressões:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - \exp[-\frac{t}{\tau}]) \quad (4.1)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} \exp[-\frac{t}{\tau}] \quad (4.2)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente e $\tau = \frac{l_s \rho c}{2H}$, o tempo de relaxação, $H = 4\sigma T_0^3$, coeficiente de transferência de calor, sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann e T_0 , a temperatura ambiente. Experimentalmente, o parâmetro τ é determinado ajustando-se aos resultados das equações 4.1 ou 4.2, de acordo com a medida de subida ou descida da temperatura da amostra.

4.7 – Determinação da Condutividade (k) e da Efusividade Térmicas (e)

Nenhum método fototérmico pode fornecer a condutividade térmica de uma amostra diretamente (Almond e Patel, 1996), uma vez que este parâmetro está sempre acoplado com a capacidade térmica. A condutividade depende do calor específico, que é afetado pelas variáveis composicionais e microestruturais do material (impurezas, contorno de grãos), que modificam a velocidade e o livre caminho médio dos portadores de calor. Assim, a partir da determinação da difusividade térmica (α) e da capacidade térmica específica (ρc), podemos então determinar a condutividade térmica (k) e a efusividade térmica (e) do material por meio das seguintes equações:

$$k = \alpha \rho c \quad (4.4)$$

$$e = \sqrt{k \rho c} \quad (4.5)$$

ou seja, através de metodologias relativamente de baixo custo, podemos identificar de forma precisa quatro importantes propriedades de um determinado material.

4.8 – Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

O arranjo experimental utilizado para as medidas de espectroscopia fotoacústica de absorção óptica é ilustrado na Figura 4.5 abaixo.

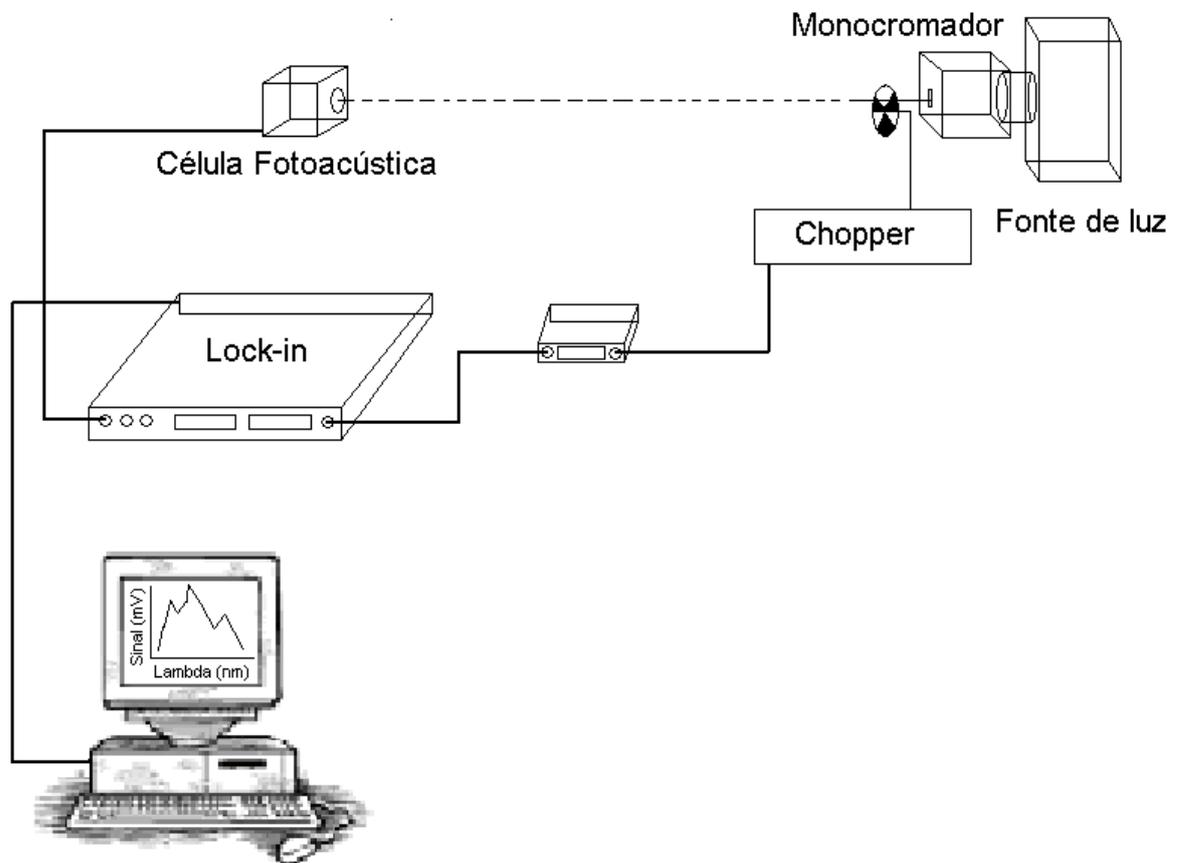


Figura 4.5 – Arranjo experimental para as medidas de espectroscopia fotoacústica de absorção óptica.

O espectrômetro consiste de uma lâmpada de arco-xenônio de 1000W , cuja radiação é modulada por um modulador mecânico (Stanford Research and System, modelo SR540). Um monocromador, em combinação com um filtro absorvedor apropriado, é empregado como selecionador de comprimentos de onda e para eliminar efeitos de ordem superior. O feixe que deixa o monocromador incide diretamente em uma célula fotoacústica (PA) comercial (MTEC, EUA). O sinal é

então preamplificado e conduzido a um amplificador “lock-in” (Stanford Research and System, modelo SR830), que por sua vez, está conectado a um microcomputador. Como procedimento de calibração do sistema, e com o propósito de eliminar variações espectrais da fonte de iluminação, o sinal PA é dividido pelo sinal obtido de uma amostra padrão (carvão) fornecida pela MTEC.

4.9 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As medidas de ressonância paramagnética foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (IFGW – UNICAMP) em temperatura ambiente usando um espectrômetro Varian E-12, operando na região de microondas em torno de $9,5\text{GHz}$. Um DPPH (diphenil-pyrcril hydrazil) convencional padrão ($g = 2,0036$) foi empregado para calibrar o campo magnético externo. O campo de microondas foi medido de forma precisa com o auxílio de um medidor de frequência adquirido da Hewlett-Packard ($\delta f = 10^{-5}\text{GHz}$).

4.10 – Medidas de desvio padrão

Os experimentos com relação às medidas de difusividade térmica, espessura das amostras e capacidade térmica específica foram efetuadas cinco, dez e três vezes para o cálculo dos erros, respectivamente. A expressão matemática utilizada para estes cálculos foi a seguinte:

$$S^2 = \frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}. \quad (4.6)$$

Nesta equação S é o desvio padrão, x é o valor obtido do parâmetro e n o número de repetições efetuadas durante a realização do experimento. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4 em função da temperatura de queima.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

5.1 – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX)

Considerando os óxidos dos elementos, o experimento revelou que o material natural é composto majoritariamente por $44,9\% \pm 0,3$ quartzo (SiO_2), $39,1\% \pm 0,4$ alumina (Al_2O_3) e $9,7\% \pm 0,03$ óxido de ferro (Fe_2O_3); apresentando também menores quantidades de óxidos de potássio (K_2O), de titânio (TiO_2), de enxofre (SO_3), de cálcio (CaO), além da presença de porções minoritárias de óxidos de manganês (MnO), vanádio (V_2O_5), cobre (CuO) e zircônio (ZrO_2), conforme disposto na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química dos óxidos presentes no material natural.

Óxido	Quantidade (% em peso)	Desvio Padrão	Intensidade (cps/U.A.)
SiO_2	44,9	0,3	2,193
Al_2O_3	39,1	0,4	0,698
Fe_2O_3	9,7	0,03	87,575
K_2O	2,3	0,03	0,485
TiO_2	1,8	0,02	3,777
SO_3	1,6	0,02	0,314
CaO	0,4	0,01	0,126
MnO	0,1	0,003	0,754
V_2O_5	0,05	0,003	0,150
CuO	0,02	0,001	0,323
ZrO_2	0,02	0,000	1,310

A maior ocorrência de quartzo e alumina neste tipo de argila é favorável à produção de cerâmica vermelha (Sei, 2004), enquanto que a considerável porção de óxido de ferro é a responsável pela pigmentação avermelhada dos corpos de prova após sinterização (Monteiro, 2004). A alta perda de massa (Figura A.3) está associada com a presença de minerais de argila ($49,5\%$ – Tabela A.1), hidróxidos e matéria

orgânica (Milheiro, 2005; Vieira, 2008). A porção de óxidos alcalinos é baixa, ou seja, a argila é pobre em fundentes – materiais com uma alta quantidade de óxidos álcalis, principalmente K_2O e Na_2O , que, em reação com a sílica ou alumina, promovem a formação de fase líquida que facilita o processo de densificação, diminuindo a porosidade (Vieira, 2004). A quantidade de óxidos alcalinos terrosos também é baixa (CaO), indicando que a argila vermelha estudada é também pobre em carbonatos (Milheiro, 2005).

5.2 – Difratometria de raios-X

O difratograma das amostras natural (110 °C) e das tratadas termicamente é mostrado na Figura 5.1 abaixo. A análise dos dados mostrou que para a amostra natural, a caulinita foi a fase cristalina predominante, seguida por menores quantidades de muscovita, gibsitita, goetita, ortoclásio, anatásio e quartzo.

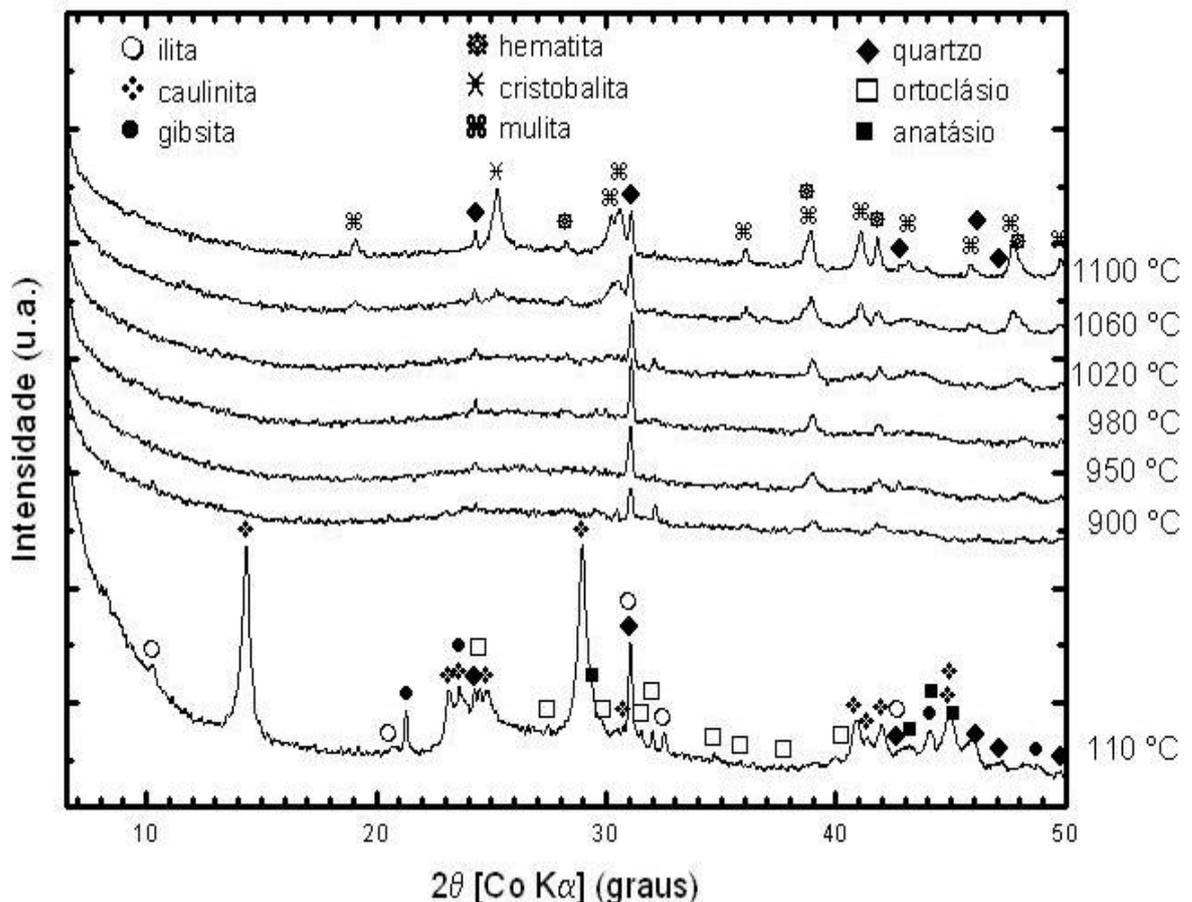


Figura 5.1 – Difrátograma das amostras natural (110°C) e após tratamento térmico (900 °C, 950 °C, 980 °C, 1020 °C, 1060 °C, 1100 °C).

Sinterização a 900°C provocou fortes mudanças na estrutura do material. Traços de hematita provenientes da decomposição da goetita e pequenas quantidades de muscovita, ortoclásio e quartzo ainda estão presentes.

A maior parte da fase caulinita transformou-se em uma fase meta-estável denominada metacaulinita. Em temperaturas de queima acima de 900°C até 1060°C, as fases caulinita e muscovita não foram mais detectadas e alguma porção de ortoclásio feldspato foi ainda identificada (sua decomposição é em torno de 1100°C). Íons de ferro remanescentes na massa cerâmica contribuíram para o aumento da hematita. Neste intervalo de temperatura as amostras experimentaram transições de fase com a formação de fase vítrea (Milheiro, 2005), bem como o início de um processo de sinterização em direção à formação das fases cristalinas mulita, cristobalita e hematita. O difratograma para a amostra calcinada em 1100°C revelou uma fase hematita muito bem estabelecida além da mulita, cristobalita e uma quantidade remanescente de quartzo.

5.3 – Espectroscopia fotoacústica

Para a obtenção dos espectros de absorção, tanto a amostra natural como as termicamente tratadas, foram medidas sob as mesmas condições experimentais, ou seja, temperatura ambiente e uma frequência fixa de modulação de 17 Hz.

Tabela 5.2 – Níveis de energia medidos (*nm*) para o grupo de amostras tratadas termicamente.

Amostras	Bandas/Designações (atribuições)				
	1	2	3	4	5
	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$
Natural	390	430	485	555	665
900°C	380	---	---	550	660
980°C	385	430	490	570	670
1020°C	385	430	485	565	665
1100°C	380	---	---	550	660

A Figura 5.2 mostra o espectro para a amostra natural e o ajuste multi-picos Gaussiano para as cinco bandas ópticas detectadas. As setas identificadas por números de 1 a 5 indicam a posição das cinco principais bandas detectadas em todas as amostras. Os níveis de energia medidos para cada banda e amostra, bem como as respectivas designações (atribuições) são apresentadas na Tabela 5.2. Os resultados são consistentes com os fornecidos pela teoria (Sugano, 1970; Abritta e de Souza Barros, 1988) e com medidas reportadas anteriormente (Manhães, 2002; Baesso, 1990; White, 1986).

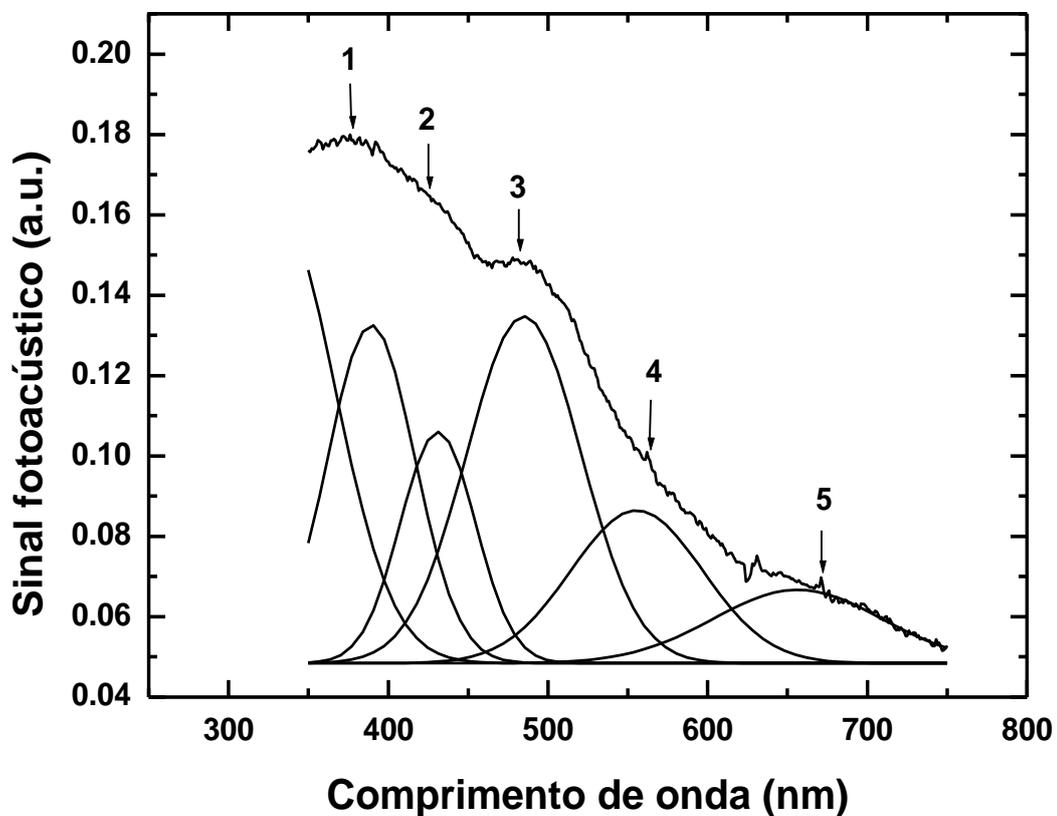


Figura 5.2 – Espectro fotoacústico de absorção óptica da amostra natural e o ajuste multi-picos Gaussiano para as cinco bandas detectadas.

A Figura 5.3 mostra os espectros obtidos para as amostras após tratamento térmico em diferentes temperaturas. As bandas são atribuídas às transições eletrônicas $d-d$ dos íons Fe^{3+} e de acordo com a teoria de campo ligante, estas transições são esperadas quando os íons estão em uma simetria tetraédrica ou octaédrica (Sugano, 1970). Para algumas amostras, a posição de algumas bandas poderia não ser facilmente identificada. Em alguns casos, pequenos “ombros” estão

escondidos dentro de bandas mais largas. Esta dificuldade foi superada mediante a um ajuste multi-picos Gaussiano do espectro, como mostrado na Figura 5.2 para a amostra natural; assim a estrutura das bandas foi revelada.

O espectro óptico para a amostra natural mostra alguma resolução devido às fases ortoclásio (White, 1986), caulinita, gibsita e muscovita que apresentam principalmente sítios substitucionais de Fe^{3+} . Entretanto, a presença de goetita (Guskos, 2002) e alguma quantidade de óxidos de ferro associados à caulinita (Delineau, 1994; Cameselle, 1997) podem explicar o alargamento observado na parte verde do espectro fotoacústico, devido à menor distância entre os íons ferro nestes materiais.

A amostra sinterizada a 900°C revelou fortes mudanças na composição do material de argila ocasionando um espectro PAS fracamente resolvido, mostrando uma larga absorção em 550nm . A goetita não está mais presente, mas sua desidratação dá origem a uma quantidade de hematita, que apresenta uma banda de absorção muito extensa em 558nm (Guskos, 2002).

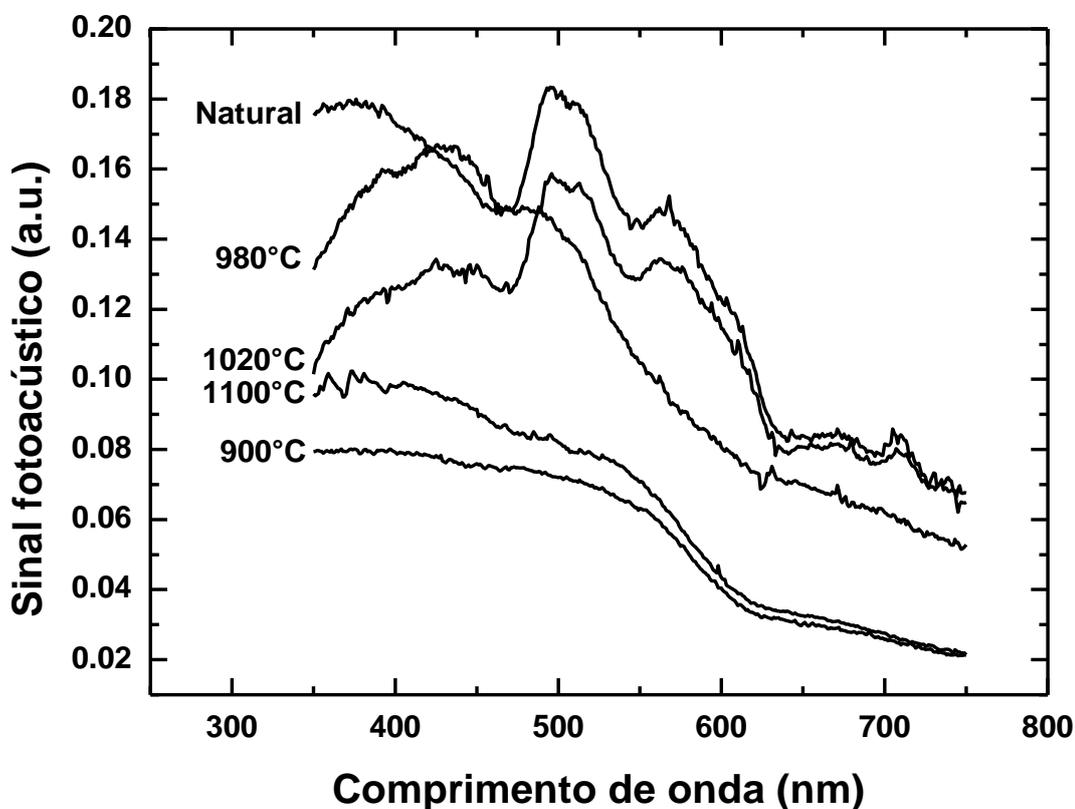


Figura 5.3 – Espectro fotoacústico de absorção óptica para as amostras natural e termicamente tratadas.

Bandas detectadas em $380nm$ e $660nm$ podem ser atribuídas às transições eletrônicas do Fe^{3+} , denominadas, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$ e ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ respectivamente, devido aos íons ferro em sítios substitucionais de muscovita, ortoclásio e quartzo, que foram identificados pelas medidas de difração de raios-X para a amostra queimada a $900^\circ C$.

No intervalo de temperatura compreendido entre $900^\circ C$ até $1060^\circ C$, o espectro fotoacústico pôde ser mais claramente observado devido ao início de um processo de sinterização seguido pela formação das fases cristalinas mulita e cristobalita. As cinco bandas foram, agora, melhor evidenciadas. A evolução do espectro óptico nesta região de temperatura mostra claramente a transição de fase amorfo-cristalina experimentada pela a argila vermelha.

Para a amostra tratada a $1100^\circ C$ a fase hematita muito bem estabelecida produz um espectro com uma larga banda de absorção centrada em $550nm$. Além disto, as bandas eletrônicas do Fe^{3+} em $380nm$ e $660nm$ foram novamente detectadas, só que neste caso, devido à presença das fases mulita e cristobalita e também do quartzo remanescente.

5.4 – Ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros EPR (Figuras 5.4 e 5.5) são atribuídos aos íons Fe^{3+} (Manhães, 2002; Mansanares, 1989; Goldfarb, 1994) uma vez que os íons Fe^{2+} normalmente não são observados em temperatura ambiente (Castner Jr., 1960) e supondo que nenhuma outra espécie paramagnética esteja presente.

Os espectros experimentais para as sete diferentes amostras foram ajustados por uma somatória de três derivadas de primeira ordem a partir de uma equação Lorentziana $\Gamma(H)$:

$$\Gamma(H) = \sum_{i=1}^3 -1.5396A_i \left[\frac{H - H_{0i}}{1/2 \Delta H_i} \right] \left[1 + \left(\frac{H - H_{0i}}{1/2 \Delta H_i} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (5.1)$$

onde H é o campo magnético externo aplicado, A_i é a amplitude do sinal pico-a-pico, H_{0i} caracteriza o campo magnético de ressonância e ΔH_i representa a largura de linha pico-a-pico.

Os espectros ajustados mostraram duas linhas simétricas de ressonância em uma região de campo magnético para $g \approx 2$, correspondendo a íons Fe^{3+} em sítios não distorcidos (B e C ou D, Tabela 5.3), superposta a uma linha com $g \approx 4,3$ (A, Tabela 5.3), o que caracteriza a presença de pelo menos um sítio distorcido cubicamente.

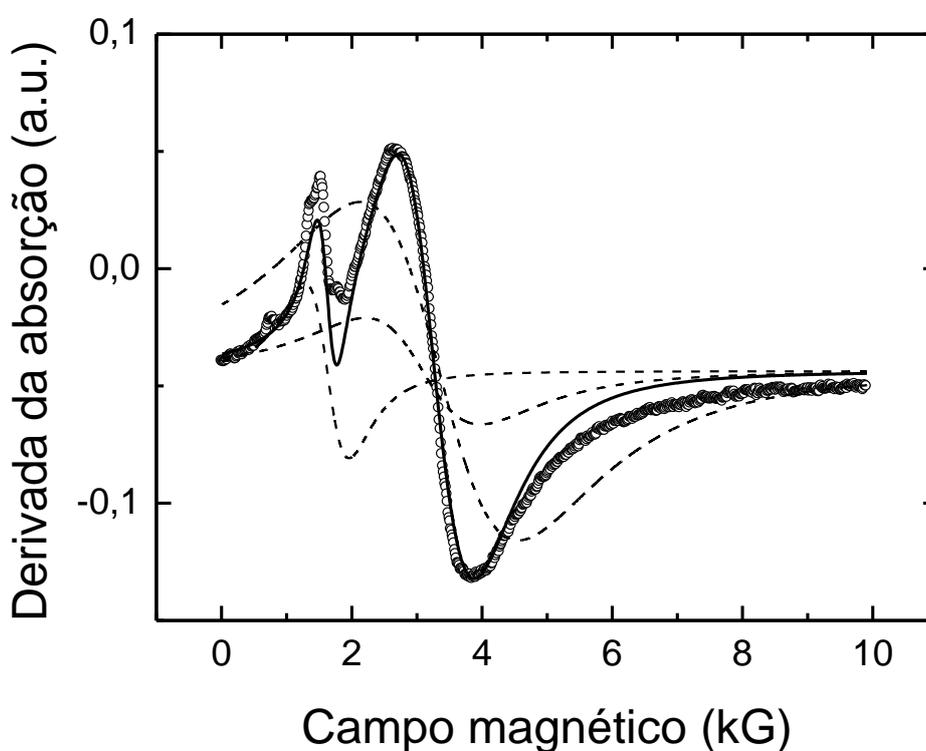


Figura 5.4 – Espectro EPR para a amostra natural. Os círculos são os dados experimentais, a linha contínua representa o melhor ajuste utilizando a equação 5.1 e as linhas pontilhadas designam as derivadas das Lorentzianas deconvoluídas.

A estrutura de linha observada na região de campo fraco do espectro indica uma distribuição de sítios com diferentes níveis de distorção, que são representados por um grupo de espectros de pó. Isto significa que íons Fe^{3+} podem estar localizados em ambas as redes formadoras e modificadoras, em posições substitucionais ou intersticiais, sendo relacionados com ambientes de simetria tetraédrica ou octaédrica (Castner Jr., 1960; Malden and Meds, 1967; Angel, 1974a).

Por exemplo, alguns autores (Angel, 1974b) consideraram a presença de Fe^{3+} em dois sítios substitucionais distintos de uma amostra de caulinita, dando origem a uma linha simétrica com $g = 4,3$ superposta a linhas com $g = 4,9; 3,7$ e $3,5$ nos espectros de pó.

A linha com $g = 4,3$ (A) foi assumida como sendo representante dos sítios distorcidos pelo fato de sua intensidade prevalecer. Os parâmetros usuais em EPR, posição (valor de g), largura de linha pico-a-pico e intensidade, para um grupo de amostras e diferentes sítios são apresentados na Tabela 5.3. A intensidade I de cada espectro é calculada como $I = A(\Delta H)^2$, A sendo a amplitude pico-a-pico e ΔH a largura de linha.

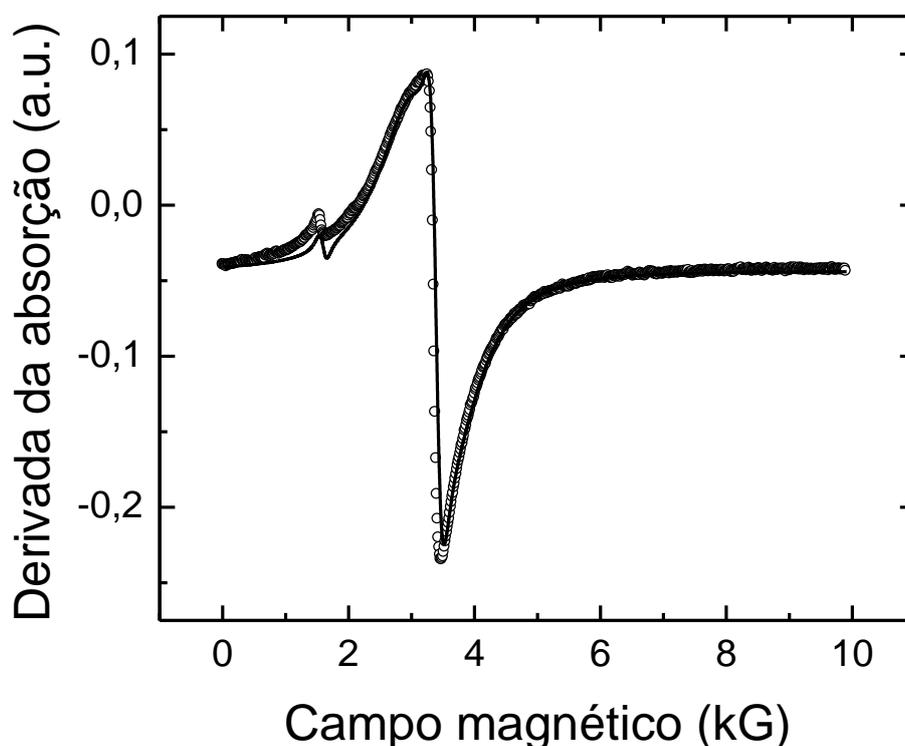


Figura 5.5 – Espectro EPR para a amostra termicamente tratada em 900°C . Os círculos são os dados experimentais e a linha contínua representa o melhor ajuste utilizando a equação 5.1.

Os resultados de EPR mostram mudanças importantes nos espectros durante a evolução do processo de queima, quando comparados com o espectro da amostra natural (Tabela 5.3). Para a amostra de argila natural os sítios distorcidos (A, $g = 4,3$) representam em torno de 3% do total de sítios ocupados pelos íons Fe^{3+} .

Por outro lado para todas as amostras sob tratamento térmico estes sítios (A) ocupam apenas em torno de 0,2% do total de Fe^{3+} presente em cada amostra. Estes resultados são coerentes com a presença do argilomineral caulinita além de outros argilominerais como muscovita e ortoclásio. É bastante difundido que íons Fe^{3+} podem ocupar sítios substitucionais na caulinita (Malden and Meds, 1967; Angel, 1974a; Angel, 1974b), na muscovita (Delineau, 1994; Malden and Meds, 1967) e no ortoclásio feldspato (White, 1986). Para as amostras sinterizadas a composição das fases muda drasticamente modificando a estrutura do sítio do Fe^{3+} . Conseqüentemente pode-se considerar o sítio A como um representante de sítios substitucionais mostrando diferentes níveis de distorções dependendo particularmente do posicionamento dos íons Fe^{3+} e de sua vizinhança.

Linhas de ressonância mais intensas estão presentes em todas as amostras na região de campo magnético para $g \approx 2$ dos espectros. Para a amostra natural duas linhas largas estão presentes nesta região (B e D, $g \approx 2$), representando a maior parte dos íons ferro contidos na amostra ($\approx 97\%$).

Óxidos de ferro podem ser associados com caulinitas naturais (Delineau, 1994; Cameselle, 1997) e seus espectros EPR caracterizados por apresentarem largas linhas (Mansanares, 1989; Goldfarb, 1994; Iacovacci, 1989), normalmente centenas de Gauss (G) em situações altamente cristalinas e $>1000G$ em fases amorfas.

Nossos resultados não nos permitem descrever contribuições com relação aos “defeitos de centro” como considerados em trabalhos anteriores (Sugano, 1970; Baesso, 1990) para regiões de ressonância com $g \approx 2$. Se presentes, estas contribuições possivelmente são linhas muito estreitas imersas em outras mais largas e intensas de óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} .

A goetita também se faz presente na amostra natural, mas como em temperatura ambiente apresenta comportamento antiferromagnético, desta forma, nenhuma contribuição para nossos espectros EPR deve ser esperada (Guskos, 2002). Daí pode-se atribuir as linhas detectadas na região com $g \approx 2$ para a amostra natural à presença de partículas de íons Fe^{3+} em sítios octaédricos da pequena quantidade de mica muscovita (Martín-Hernández e Hirt, 2003).

Entre 900°C e 1100°C , as amostras sofreram transições de fase amorfo-cristalina, caracterizadas pelo desaparecimento de algumas fases e o surgimento de

outras. Os espectros EPR mostraram ainda uma pequena quantidade do sítio substitucional A, agora representando cerca de 0,2% de Fe^{3+} em cada amostra. Para a amostra tratada a 900°C, a concentração deste sítio A foi devida à presença de uma quantidade remanescente das fases muscovita e ortoclásio feldspato, e assim como da fase metacaulinita.

Tabela 5.3 – Parâmetros de ressonância paramagnética eletrônica para o grupo de amostras tratadas termicamente. Erros: $\delta g \approx 0,05$; $\delta(\Delta H) \approx 50 Gauss$; $\delta I \approx 30\%$.

Temperatura de tratamento térmico (°C)								
Sítio	Parâmetro EPR	natural	900	950	980	1020	1060	1100
A	Fator- <i>g</i>	4,20	4,27	4,27	4,28	4,27	4,26	4,26
	ΔH (Gauss)	578	224	224	221	218	240	202
	intensidade (u.a.) (%)	0,0150 (3,2)	0,00055 (0,21)	0,00034 (0,21)	0,00031 (0,25)	0,00146 (0,28)	0,00011 (0,19)	0,00394 (0,15)
B	Fator- <i>g</i>	2,04	2,06	2,06	2,06	2,07	2,01	2,08
	ΔH (Gauss)	2.100	1430	1.509	1.472	1.400	1.408	1.497
	intensidade (u.a.) (%)	0,385 (83,0)	0,241 (93,1)	0,154 (96,5)	0,124 (99,3)	0,497 (94,3)	0,05472 (96,4)	2,520 (96,7)
C	Fator- <i>g</i>	---	2,01	2,00	2,00	2,02	2,00	2,01
	ΔH (Gauss)	---	364	382	312	328	309	379
	intensidade (u.a.) (%)	---	0,0179 (6,8)	0,00511 (3,2)	0,00053 (0,42)	0,02890 (5,5)	0,00194 (3,4)	0,08330 (3,2)
D	Fator- <i>g</i>	2,20	---	---	---	---	---	---
	ΔH (Gauss)	1.529	---	---	---	---	---	---
	intensidade (u.a.) (%)	0,064 (13,8)	---	---	---	---	---	---
	intensidade total (u.a.)	0,464	0,259	0,159	0,125	0,527	0,057	2,607

Para a faixa de temperatura compreendida entre 980°C e 1100°C as fases muscovita e metacaulinita não estão mais presentes. A quantidade da fase ortoclásio remanescente (cuja decomposição é acima de 1170°C (Todor, 1976)) e

eventualmente quartzo (Mombourquette, 1986) são responsáveis pelos íons Fe^{3+} que ocupam os sítios A neste intervalo de temperatura.

Para as amostras tratadas termicamente a região em que $g \approx 2$ dos espectros é deconvoluída em duas ressonâncias: uma centrada em $g \approx 2,06$ a $g \approx 2,08$ com uma largura de linha em torno de 1500 Gauss (sítio B, Tabela 5.3) e uma outra centrada em $g \approx 2$ a $g \approx 2,02$ com uma largura de linha em torno de 300 Gauss (sítio C, Tabela 5.3). Em temperaturas $\geq 900^\circ C$, fases (como caulinita) já estão decompostas permitindo o aproveitamento dos íons Fe^{3+} distribuídos através da massa cerâmica amorfa. Alguns dos íons ferro utilizados originados da reação de desidratação da goetita em direção a uma crescente fase hematita ($2FeO(OH) = \alpha Fe_2O_3 + H_2O$). O acentuado aumento da intensidade no caso da amostra tratada a $1100^\circ C$ é consistente com a presença de uma fase hematita muito bem consolidada com maior cristalinidade do que para as amostras sinterizadas em menores temperaturas.

5.5 – Propriedades térmicas

A difusividade térmica (α), uma propriedade particular que determina o comportamento da propagação de calor através de uma amostra, é extremamente sensível a mudanças estruturais no material bem como às condições de preparação e sinterização (Anjos, 2005). Valores referentes a esta propriedade são mostrados na Figura 5.6 e na Tabela 5.4. Estes variam entre $0,0016 cm^2 / s$ a $0,0063 cm^2 / s$ e estão em grande concordância com aqueles reportados anteriormente na literatura (Touloukian, 1973; Alexandre, 1999).

Por sua vez, a capacidade térmica específica (ρc) ilustra o quão uma amostra de um determinado material consegue armazenar de energia térmica sem sofrer alteração em sua temperatura. A Figura 5.7 mostra que os valores obtidos estão em torno de $1,0 J / cm^3 K$. De fato, em se tratando de uma mesma matéria-prima, esta propriedade apresenta valores bastante próximos independente se a estrutura está cristalina ou amorfa (Zallen, 1983). Com isto, podemos inferir que, sendo as outras duas características térmicas, ou seja, condutividade e efusividade obtidas indiretamente a partir das equações 4.4 e 4.5, respectivamente, os seus

perfis serão semelhantes ao perfil da difusividade térmica em função da temperatura de queima.

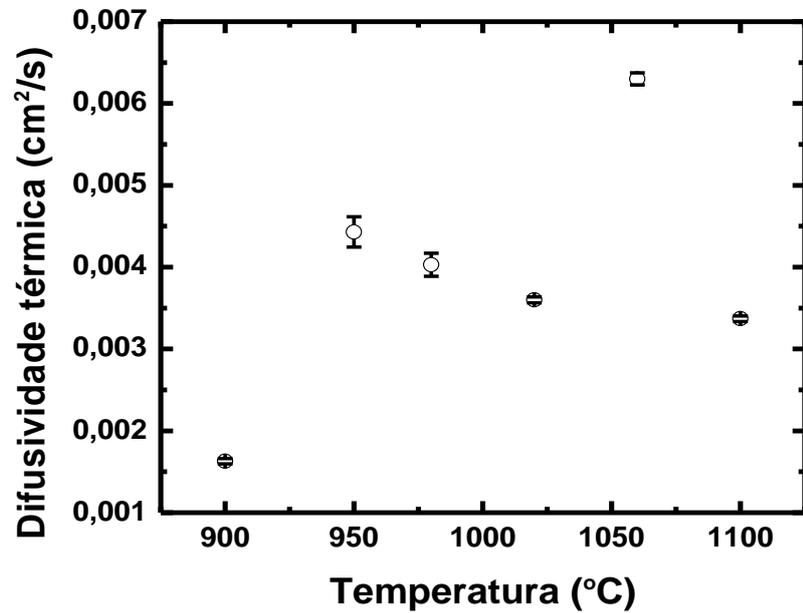


Figura 5.6 – Valores de difusividade térmica em função da temperatura de queima.

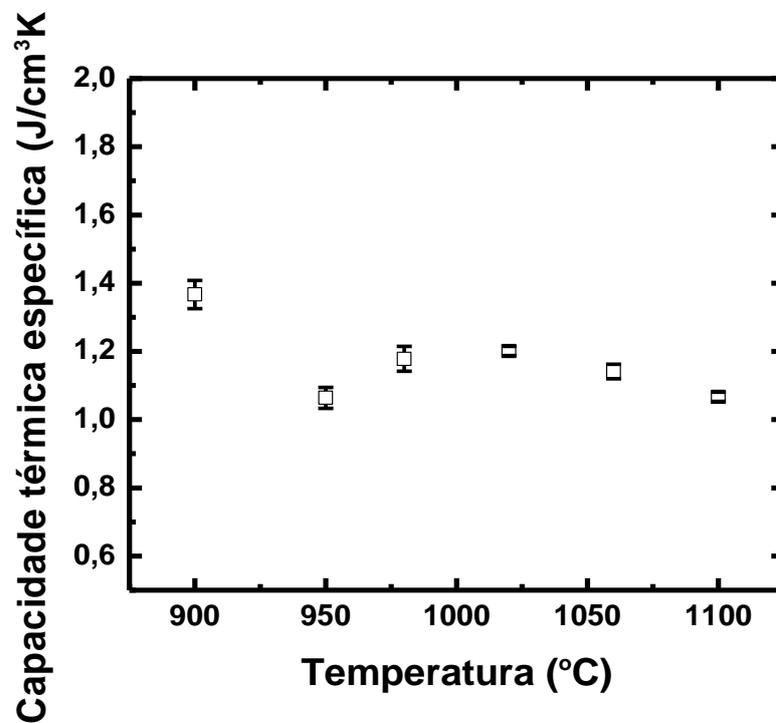


Figura 5.7 – Valores de capacidade térmica específica em função da temperatura de queima.

Os resultados para a condutividade térmica são mostrados na Figura 5.8. Esta propriedade está associada à condução de calor, que é o fenômeno no qual a onda térmica é transportada de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura em um determinado material.

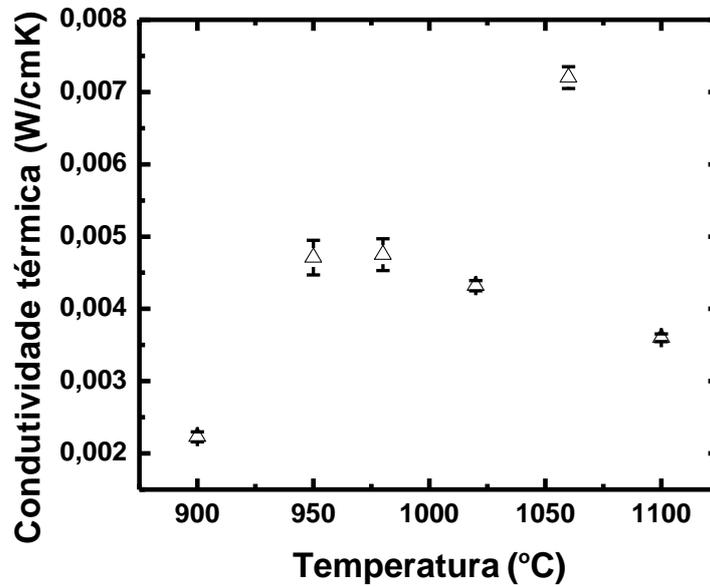


Figura 5.8 – Valores de condutividade térmica em função da temperatura de queima.

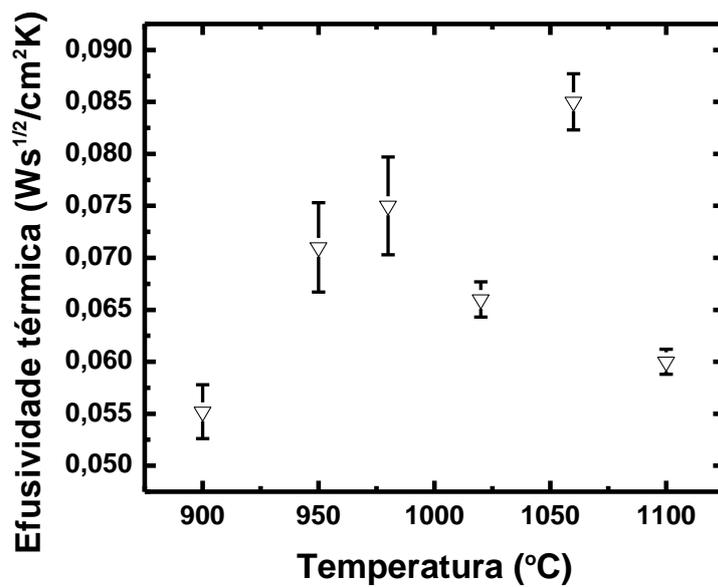


Figura 5.9 – Valores de efusividade térmica em função da temperatura de queima.

Finalmente, os resultados de efusividade térmica estão mostrados na Figura 5.9. Ela denota a impedância térmica de um material e pode ser definida também como uma medida da energia térmica armazenada em um sólido por grau de temperatura a partir do início de um processo de aquecimento superficial (Marín, 2002).

Observando a evolução no comportamento da difusividade térmica e das fases cristalinas fornecidas pelo difratograma (Figuras 5.6, 5.1 e Tabela 5.4), algumas informações puderam ser obtidas.

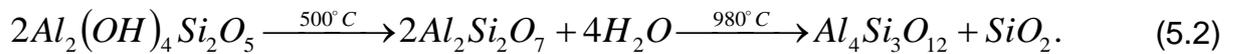
Tabela 5.4 – Valores das propriedades térmicas e espessura das amostras em função da temperatura de queima e seus respectivos desvios padrão.

Temperatura (°C)	Espessura (μm)	Difusividade térmica $10^{-3}(cm^2 / s)$	Capacidade Térmica específica ($J / cm^3 K$)	Condutividade térmica $10^{-3}(W / cmK)$	Efusividade térmica $10^{-3}(Ws^{1/2} / cm^2 K)$
900	275±4	1,6±0,03	1,37±0,06	2,2±0,07	55±2,6
950	273±10	4,4±0,2	1,06±0,03	4,7±0,2	71±4,3
980	419±3	4,0±0,1	1,18±0,04	4,7±0,2	75±4,7
1020	323±4	3,6±0,04	1,20±0,02	4,3±0,07	66±1,7
1060	330±2	6,3±0,07	1,14±0,02	7,2±0,1	85±2,8
1100	323±5	3,4±0,03	1,07±0,01	3,6±0,05	60±1,2

Em 900°C a difusividade térmica apresentou seu menor valor ($0,0016cm^2 / s$; Tabela 5.4). Justificamos este resultado como consequência de uma baixa cristalinidade característica desta argila proveniente do município de Campos (Alexandre, 1999), e sabemos ainda que materiais com estruturas cristalinas mais bem organizadas favorecem o transporte de energia térmica através de seu arcabouço (Delgadillo, 1997). Esta baixa cristalinidade pode estar associada à metacaulinita formada em torno de 450°C e 550°C, pois segundo Brindley e Nakahira em uma série de trabalhos envolvendo as etapas no processo de formação da mulita a partir da caulinita (Brindley e Nakahira, 1959a, b, c), mostraram que a fase metacaulinita permanece durante todo o processo de queima do material cerâmico até a formação de fase espinélio em aproximadamente 950°C. Além disto,

a metacaulinita foi vista como um estágio de transição em uma seqüência ordenada a partir da caulinita até a fase cúbica (Brindley e Nakahira, 1959b).

No intervalo entre 950°C e 980°C observamos uma elevação para os valores de α . Ocorre que, para estas temperaturas, temos a formação de uma fase de transição denominada espinélio (Satoshi, 2001; Pradanovic, 1989; Okada, 1986) apresentando como característica um processo de recristalização das amostras, assim, favorecendo o transporte de calor. Sabemos ainda que o calor propaga-se com maior facilidade por estruturas cristalinas do que naquelas amorfas. Temos na reação mostrada abaixo as etapas até a formação desta fase de transição.

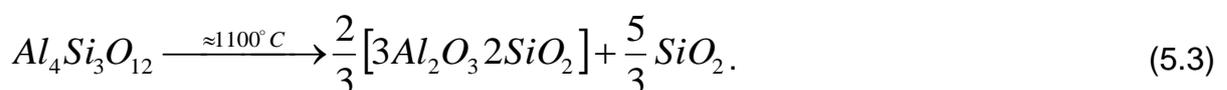


A equação 5.2 mostra a evolução da caulinita $[2Al_2(OH)_4Si_2O_5]$ até alcançar a formação de uma fase espinélio $[Al_4Si_3O_{12} + SiO_2]$, passando por uma fase intermediária denominada metacaulinita $[2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O]$. Portanto, atribuímos a esta fase o aumento promovido nos valores de α .

Quando atingida a temperatura de 1020°C, observamos que a difusividade térmica continua experimentando uma leve queda iniciada em 980°C. Atribuímos este comportamento ao fato de que durante a queima o quartzo geralmente se apresenta como material inerte, “mas pode iniciar o seu processo de vitrificação”, que ocorrerá totalmente em torno de 1500°C, logo, pode dissolver-se parcialmente em fases líquidas. Ambos os feldspato e mica favorecem a formação de fase vítrea e contribuem para a redução de porosidade do produto cerâmico final (Monteiro, 2004).

Por outro lado, atribuímos o maior valor atingido para a difusividade térmica em 1060°C à formação de fase líquida. O calor pode ser transportado mais facilmente através desta fase do que através dos grãos cerâmicos.

Em 1100°C, a difusividade térmica experimenta um acentuado decréscimo. Podemos caracterizar este comportamento, mostrando a seguinte reação:



Nesta temperatura, a formação da mulita $\left(\frac{2}{3}[3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]\right)$ e cristobalita $\left[\frac{5}{3}SiO_2\right]$ têm início a partir da fase espinélio ($Al_4Si_3O_{12}$) como reportado em trabalho anterior por (Bratton and Brindley, 1962). Sugerimos que há uma redução de fase líquida e também dos poros, e o conseqüente aparecimento dos grãos cerâmicos caracterizados pelo surgimento das fases cristalinas mais bem definidas, isto é, mulita, cristobalita e hematita, além do quartzo remanescente (Figuras 5.1 e 5.6).

Resumindo, a argila vermelha da região de Campos dos Goytacazes é usada principalmente para a produção de tijolos e telhas. Em geral, as indústrias cerâmicas queimam seus produtos em um intervalo de temperatura abaixo de 900°C. A argila natural, como mostrado na Figura 5.1, é composta por uma elevada quantidade de caulinita além de minerais acessórios incluindo hidróxidos, ilita, quartzo e anatásio. Neste caso, o processo de sinterização é dominado pelo contato partícula-partícula principalmente de plaquetas de metacaulinita, resultando numa estrutura mais aberta e também produtos cerâmicos de baixa qualidade. Alta porosidade proporciona baixos valores na difusividade térmica (Figura 5.6) e condutividade térmica (Figura 5.8). Para tornarem seus produtos comercialmente competitivos, os fabricantes de telhas da região são obrigados a pintar cada telha, para vedar os poros superficiais, encarecendo assim, o preço final. Por outro lado, a sinterização acelera acima de 950°C promovendo drásticas mudanças microestruturais, devido à formação de fase vítrea, resultando em um melhor comportamento da densificação da argila vermelha. Conseqüentemente, o valor da difusividade térmica aumenta abruptamente. No entanto, entre 1060°C e 1100°C uma queda acentuada no valor da difusividade térmica ocorre. Este comportamento pode ser explicado principalmente pela presença da mulita, que é caracterizada por um número relativamente elevado de vacâncias de oxigênio em sua estrutura, sendo este fato responsável por sua baixa difusividade térmica. É razoável então considerar que a temperatura ótima de sinterização para a argila vermelha aqui estudada seja acima de 950°C, porém evitando as regiões em torno de 1060°C.

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, estudos sistemáticos com relação à evolução do comportamento térmico, estrutural, magnético e óptico do material cerâmico proveniente do município de Campos dos Goytacazes, visando à melhor qualidade do produto final foram realizados. Estes estudos permitiram obter as seguintes conclusões:

1 – A matéria-prima é composta principalmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro, este último sendo o responsável pela cor avermelhada do produto final. A argila vermelha é pobre em óxidos alcalis, implicando na baixa quantidade de fundentes.

2 – O material cerâmico mostrou elevadas porcentagens de perda de massa, absorção de água e conseqüentemente porosidade aparente, devido à elevada quantidade de minerais de argila.

3 – Do ponto de vista tecnológico, para a produção telhas, somente a amostra sinterizada a 1100°C atingiu resultados satisfatórios, enquanto que para a produção de tijolos e blocos cerâmicos, todas as temperaturas satisfazem os padrões exigidos pela ABNT (Monteiro, 2004; Monteiro e Vieira, 2004).

4 – Ambas as técnicas de espectroscopia e ressonância se mostraram apropriadas para analisar a simetria do Fe^{3+} , apontando correlações com os resultados de difração. Transições de fase cristalina-amorfa-cristalina foram observadas pelas três técnicas, e a presença de pelo menos três diferentes sítios para os íons Fe^{3+} foi identificada, sendo um destes sítios substitucionais distorcido cubicamente.

5 – Termicamente, foi possível notar que, principalmente a difusividade, foi bastante sensível às transições de fase experimentadas pela argila vermelha.

6 – Por fim, com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugerimos que as temperaturas adequadas para a produção de cerâmica vermelha da região sejam aquelas superiores a 950°C, porém, evitando temperaturas em torno de 1060°C.

Como perspectivas para trabalhos futuros, podemos citar:

- ✓ Fazer a incorporação de resíduos industriais provenientes de diversos setores da economia na matriz cerâmica.
- ✓ Determinar e estudar o comportamento das propriedades investigadas neste trabalho para essa nova proposta.
- ✓ Avaliar um outro parâmetro térmico (coeficiente de expansão) via espectroscopia fototérmica.
- ✓ Estudar sistemas cerâmicos compostos por duas camadas (Two-Layer Systems).

Referências

- Abritta, T., de Souza Barros, F., 1988. Luminescence and photoacoustic measurements of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$. *Journal of Luminescence* 40, 187-188.
- Aguiar, M. R. M. P., Novaes, A. C., 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova* 25, 1145-1154.
- Akiyoshi, M., Takagi, I., Yano, T., Akasaka, N., Tachi, Y., 2006. Thermal conductivity of ceramics during irradiation. *Fusion Engineering and Design* 81, 321-325.
- Alexandre, J., Saboya, F., Marques, B. C., Ribeiro, M. L. P., Salles, C., da Silva, M. G., Sthel, M. S., Auler, L. T., Vargas, H., 1999. Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays. *The Analyst* 124, 1209-1214.
- Almond, D. P., Patel, P. M., 1996. *Photothermal Science and Techniques*. Editora Chapman & Hall.
- Amorin, L. V., Gomes, C. M., Silva F. L. H., Ferreira, H. C., 2002. Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação. *Cerâmica* 48, 234-238.
- Andrade, A. A., Castro, M. P. P., Rocha, A. M., Vargas, H., Bastos, N. M. S., Giacomini, R. A., Miranda, P. C. M. L., Jacinto, C., Catunda, T., 2007. Evaluation of thermo-optical properties of poly (2-methoxyaniline) solutions. *Chemical Physics Letters* 442, 400-404.
- Angel, B. R., Jones, J. P. E., Hall, P. L., 1974a. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite I. *Clay Minerals* 10, 247-255.
- Angel, B. R., Jones, J. P. E., Hall, P. L., 1974b. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite II. *Clay Minerals* 10, 257-270.

Anjos, V., Bell, M. J. V., de Vasconcelos, E. A., da Silva Jr., E. F., Andrade, A. A., Franco, R. W. A., Castro, M. P. P., Esquef, I. A., Faria Jr., R. T., 2005. Thermal-lens and photo-acoustic methods for the determination of SiC thermal properties. *Microelectronics Journal* 36, 977-980.

Astrath, N. G. C., Bento, A. C., Baesso, M. L., da Silva, F. A., Persson, C., 2007. Photoacoustic spectroscopy to determine the optical properties of thin film 4H-SiC. *Thin Solid Films* 515, 2821-2823.

Ayscough, P. B., 1967. *Electron Spin Resonance in Chemistry*. Methuen & Co LTD.

Bachmann, R., Disalvo Jr., F. J., Geballe, T. H., Greene, R. L., Howard, R. E., King, C. N., Kirsch, H. C., Lee, K. N., Schwall, R. E., Thomas, H. U., Zubeck, R. B., 1972. Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. *Review of Scientific Instruments* 43, 205-213.

Baesso, M. L., da Silva, E. C., Gandra, F. C. G., Vargas, H., de Abreu Filho, P. P., Galembeck, F., 1990. Electron spin resonance and photoacoustic studies of the crystallization of iron (III) metaphosphate. *Physics and Chemistry of Glasses* 31, 122-125.

Balderas-López, J. A., Tomás, S. A., Vargas, H., Olalde-Portugal, V., Baquero, R., Delgadillo, I., Yáñez-Limón, J. M., Alvarado-Gil, J. J., Frías-Hernandez, J. T. Scheinvar, L., Falcony, C., Silva, M. D., Miranda, L. C. M., 1996. Photoacoustic thermal characterization of wood. *Forest Products Journal* 46, 84-89.

Balhausen, C. J., 1962. *Introduction to ligand field theory*. McGraw-Hill, Book Company.

Bell, A. G., 1880. On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science* 120, 305-324.

Bento, A. C., Aguiar, M. M. F., Vargas, H., da Silva, M. D., Bandeira, I. N., Miranda, L. C. M., 1989. Open photoacoustic cell X-ray detection. *Applied Physics B* 48, 269-272.

Bison, P. G., Cernuschi, F., Grinzato, E., Marinetti, S., Robba, D., 2007. Ageing evaluation of thermal barrier coatings by thermal diffusivity. *Infrared Physics & Technology* 49, 286-291.

Boubaker, K., 2006. Characterization of metallic atomic structures using the mirage effect. *The Physics of Metals and Metallography* 101, 45-51.

Bribiesca, S., Equihua, R., Villaseñor, L., 1999. Photoacoustic thermal characterization of electrical porcelains: effect of alumina additions on thermal diffusivity and elastic constants. *Journal of the European Ceramic Society* 19, 1979-1985.

Brindley, G. W., Nakahira, M., 1959 a. The kaolinite mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *Journal of the American Ceramic Society* 42, 311-314.

Brindley, G. W., Nakahira, M., 1959 b. The kaolinite mullite reaction series: II, metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society* 42, 314-318.

Brindley, G. W., Nakahira, M., 1959 c. The kaolinite mullite reaction series: III, the high temperature phases. *Journal of the American Ceramic Society* 42, 319-324.

Callister Jr., W. D., 2002. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Editora LTC.

Cameselle, C., Núñez, M. J., Lema, J. M., 1997. Leaching of kaolin iron-oxides with organic acids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 70, 349-354.

Castner Jr., T., Newell, G. S., Holton, W. C., Slichter, C. P., 1960. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *Journal of Chemical Physics* 32, 668-673.

César, C. L., Vargas, H., Miranda, L. C. M., 1985. Photoacoustic microscopy of layered samples: phase detection technique. *Journal of Physics D: Applied Physics* 18, 599-608.

Coelho, T. M., Nogueira, E. S., Pereira, J. R. D., Baesso, M. L., Bento, A. C., 2005. Thermal properties of thin acrylic paints using thermal wave interferometry. *Journal de Physique IV* 125, 519-522.

Coelho, T. M., Nogueira, E. S., Weinand, W. R., Lima, W. M., Steimacher, A., Medina, A. N., Baesso, M. L., Bento, A. C., 2007. Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste. *Journal of Applied Physics* 101, 084701.

Cohen-Tannoudji, C., Diu B., Laloe, F., 1997. *Quantum Mechanics, Volume 1*. Editora John Wiley & Sons.

Cullity, B. D., Stock, S. R., 2001. *Elements of X-Ray Diffraction*. Editora Prentice Hall.

Dădârlat, D., Neamțu, C., 2006. Detection of molecular associations in liquids by photopyroelectric measurements of thermal effusivity. *Measurement Science and Technology* 17, 3250-3254.

da Silva, M. D., Bandeira, I., N., Miranda, L. C. M., 1987. Open-cell photoacoustic radiation detector. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 20, 1476-1478.

de Albuquerque, J. E., Giacomantonio, C., White, A. G., Meredith, P., 2005. Determination of thermal and optical parameters of melanins by photopyroelectric spectroscopy. *Applied Physics Letters* 87, 1-3.

de Albuquerque, J. E., Melo, W. L. B., Faria, R. M., 2007a. Study of optical absorption differences of doped polyaniline films by photothermal spectroscopies. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 89, 165-172.

de Albuquerque, J. E., Balogh, D. T., Faria, R. M., 2007b. Quantitative depth profile study of polyaniline films by photothermal spectroscopies. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 86, 395-401.

Delgadillo, I., Cruz-Orea, A., Vargas, H., Caderón, A., Alvarado-Gil, J. J., Miranda, L. C. M., 1997. Photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of porous silicon. *Optical Engineering*, 36, 343-347.

Delineau, T., Allard, T., Muller, J. P., Barres, O., Yvon, J., Cases, J. M., 1994. FTIR reflectance vs EPR studies on structural iron in kaolinites. *Clays and Clay Minerals* 42, 308-320.

Diguna, L. J., Shen, Q., Sato, A., Katayama, K., Sawada, T., Toyada, T., 2007. Optical absorption and ultrafast carrier dynamics characterization of CdSe quantum dots deposited on different morphologies of nanostructured TiO₂ films. *Materials Science and Engineering C* 27, 1514-1520.

Dondi, M., 1999. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. *Applied Clay Science* 15, 337-366.

dos Santos, D. R., Toledo, R., Faria Jr., R. T., Carrió, J. G., da Silva M. G., Auler, L. T., Vargas, H., 2003. Evolved gas analysis of clay materials. *Review of Scientific Instruments* 74, 1-4.

Faria Jr., R. T., Rodrigues M. F., Esquef, I. A., Vargas, H., Filgueira, M., 2005. On the thermal characterization of a HPHT sintered WC-15% wt Co hardmetal alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 23, 115-118.

Fastie, W. G., Pfund, A. H., 1947. Selective infra-red gas analyzers. *Journal of the Optical Society of America* 37, 762-768.

Ferreira, A. B. H., 1975. *Novo dicionário Aurélio da língua portuguesa*. Editora Nova Fronteira.

Filho, M. B., da Silva, M. G., Sthel, M. S., Schramm, D. U., Vargas, H., Miklós, A., Hess, P., 2006. Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy. *Applied Optics* 45, 4966-4971.

García, E., Osendi, M. I., Miranzo, P., 2002. Thermal diffusivity of porous cordierite ceramic burners. *Journal of Applied Physics* 92, 2346-2349.

García-Quiroz, A., 2002. Aplicação da ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe^{3+} em materiais catalíticos e argilosos. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – Campinas-SP.

George, N. A., Paul, T., Radhakrishnan, P., Nampoore, V. P. N., Vallabhan, C. P. G., 2000. Photoacoustic investigation of the effect of excess lead oxide on thermal diffusivity of PLZT ceramic. *Journal of Materials Science Letters* 19, 499-501.

Goldfarb, D., Bernardo, M., Strohmaier, K. G., Vaughan, D. E. W., Thomann, H., 1994. Characterization of iron in zeolites by X-band and Q-band ESR, pulsed ESR, and UV-visible spectroscopies. *Journal of the American Chemical Society* 116, 6344-6353.

Gonçalves, S. S., da Silva, M. G., Sthel, M. S., Cardoso, S. L., Sanchez, R. R., Rieumont, J. B., Vargas, H., 2001. Determination of thermal and sorption properties of poly-3-hydroxy octanoate using photothermal methods. *Physica Status Solidi A* 187, 289-295.

Guskos, N., Papadopoulos, G. J., Likodimos, V., Patapis, S., Yarmis, D., Przepiera, A., Przepiera, K., Majszczyk, J., Typek, J., Wabia, M., Aidinis, K., Drazek, Z., 2002. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin* 37, 1051-1061.

Gutiérrez-Juárez, G., Zelaya-Angel, O., Alvarado-Gil, J. J., Vargas, H., Pastore, H. O., Barone, J. S., Hernandez-Velez, M., Baños, L., 1996. Thermal, structural and

optical properties of CdS – Na₈₆X composites. Journal of Chemical Society Faraday Transactions 92, 2651-2657.

Halliday, D., Resnick, R., Walker, J., 2002. Fundamentos de Física, Volume 4. Editora LTC.

Hatta, I., 1979. Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range. Review of Scientific Instruments 50, 292-295.

Helander, P., 1982a. Open photoacoustic cell. Journal of Photoacoustics 1, 103-120.

Helander, P., 1982b. Signal generation in an open photoacoustic cell. Journal of Photoacoustics 1, 251-274.

Helander, P., 1982c. Flow through photoacoustic cell. Review of Scientific Instruments 53, 1626-1627.

Helander, P., Lundstrom, I., 1983. Separation of bulk and surface light absorption with an open photoacoustic cell. Journal of Applied Physics 54, 5069-5075.

Iacovacci, M., 1989. Síntese de materiais magnéticos: estudo por ressonância magnética eletrônica e fotoacústica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – Campinas-SP.

Laufer, J., Delpy, D., Elwell, C., Beard, P., 2007. Quantitative spatially resolved measurement of tissue chromophore concentrations using photoacoustic spectroscopy: application to the measurement of blood oxygenation and hemoglobin concentration. Physics in Medicine and Biology 52, 141-168.

Li, B., Mandelis, A., Kish, Z. Z., 2004. Photothermal investigation of the thermal shock behavior of alumina ceramics for engine components. Journal of Applied Physics 95, 1042-1049.

Machado, F. A. L., 2007. Caracterização térmica da liga de metal duro WC-10%pCo utilizando técnicas fototérmicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes-RJ.

Malden, P. J., Meds, R. E., 1967. Substitution by iron in kaolinite. *Nature* 215, 844-846.

Manhães, R. S. T., Auler, L. T., Sthel, M. S., Alexandre, J., Massunaga, M. S. O., Carrió, J. G., dos Santos, D. R., da Silva, E. C. Garcia-Quiroz, A., Vargas, H., 2002. Soil characterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance. *Applied Clay Science* 21, 303-311.

Mansanares, A. M., Baesso, M. L., da Silva, E. C., Gandra, F. C. G., Vargas, H., Miranda, L. C. M., 1989. Photoacoustic and ESR studies of iron-doped soda-lime glasses-thermal diffusivity. *Physical Review B* 40, 7912-7915.

Mansanares, A. M., Bento, A. C., Vargas, H., Leite, N. F., Miranda, L. C. M., 1990. Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. *Physical Review B* 42, 4477-4486.

Marín, E., Marín Antuna. J., Díaz Arencibia, P., 2002. On the wave treatment of the conduction of heat in photothermal experiments of solids. *European Journal of Physics* 23, 523-532.

Marín, E., Delgado-Vasallo, O., Valiente, H., 2003. A temperature relaxation method for the measurement of the specific heat of solids at room temperature in student laboratories. *American Journal of Physics* 71, 1-5.

Marquezini, M. V., 1990. Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo *in vivo* da toxicidade metálica em plantas. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – Campinas-SP.

- Marquezini, M. V., Cella, N., Mansanares, A. M., Vargas, H., Miranda, L. C. M., 1991. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Measurement of Scientific Technology* 2, 396-401.
- Martan, J., Semmar, N., Boulmer-Leborgne, C., Platin, P., Le Menn, E., 2006. Thermal characterization of tungsten thin films by pulsed photothermal radiometry. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* 10, 333-344.
- Martín-Hernández, F., Hirt, A. M., 2003. The anisotropy of magnetic susceptibility in biotite, muscovite and chlorite single crystals. *Tectonophysics* 367, 13-28.
- Martínez, O. E., Cesa, Y., Mingolo, N., Romero, R., 2005. Photoacoustic detection of phase transitions with a resonant piezoelectric scheme with extreme sensitivity to small volume changes. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 80, 365-371.
- McDonald, F. A., Wetsel Jr., G. C., 1978. Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics* 49, 2313-2322.
- McQueen, D. H., 1983. A simplified open photoacoustic cell and its applications. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16, 738-739.
- Menezes, R. R., Neves, G. A., Ferreira, H. C., 2002. O estado da arte sobre o uso de resíduos com matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 6, 303-313.
- Mesquita, R. C., Mansanares, A. M., da Silva, E. C., Barja, P. R., Miranda, L. C. M., Vargas, H., 2006. Open photoacoustic cell: application to plant photosynthesis studies. *Instrumentation Science and Technology* 43, 33-58.
- Milheiro, F. A. C., Freire, M. N., Silva, A. G. P., Holanda, J. N. F., 2005. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceramics International* 31, 757-763.

Mombourquette, M. J., Tennant, W. C., Weil, J. A., 1986. EPR study of Fe^{3+} in α -quartz: a reexamination of the so called *I* center. *Journal of Quematical Physics* 85, 68-79.

Monteiro, S. N., Peçanha, L. A., Vieira, C. M. F., 2004. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2349-2356.

Monteiro, S. N., Vieira, C. M. F., 2004. Influence on firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Applied Clay Science* 27, 229-234.

Moore, D. M., Reynolds Jr., R. C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.

Morete, G. F., Paranhos, R. P. R., Holanda, J. N. F., 2006. Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem. *Revista Matéria* 11, 232-237.

Nastro, V., Vuono, D., Guzzo, M., Niceforo, G., Bruno, I., De Luca, P., 2006. Characterisation of raw materials for production of ceramics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84, 181-184.

Ngai, A. K. Y., Persijn, S. T., Lindsay, I. D., Kosterev, A. A., Grob, P., Lee, C. J., Cristescu, S. M., Tittel, F. K., Boller, K. J., Harren, F. J. M., 2007. Continuous wave optical parametric oscillator for quartz-enhanced photoacoustic trace gas sensing. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 89, 123-128.

Nussenzveig, H. M., 2002. *Curso de Física Básica, Volume 4*. Editora Edgard Blücher LTDA.

Okada, K., Otsuka, N., Ossaka, J., 1986. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *Journal of the American Ceramic Society* 69, C251-C253.

Parker, J. G., 1973. Optical absorption in glass – investigation using an acoustic technique. *Applied Optics* 12, 2974-2977.

Perondi, L. F., Miranda, L. C. M., 1987. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of the thermoelastic sample bending. *Journal of Applied Physics* 62, 2955-2959.

Philippe, F. X., Laitat, M., Canart, B., Vandenheede, M., Nicks, B., 2007. Comparison of ammonia and greenhouse gas emissions during the fattening of pigs, kept either on fully slatted floor or on deep litter. *Livestock Science* 111, 144-152.

Phillips, A. C., 2003. *Introduction to Quantum Mechanics*. Editora John Wiley & Sons.

Pichardo, J. L., Marín, E., Alvarado-Gil, J. J., Mendoza-Alvarez, J. G., Cruz-Orea, A., Delgadillo, I., Torres-Delgado, G., Vargas, H., 1997. Photoacoustic measurements of the thermal properties of $Al_yGa_{1-y}As$ alloys in the region $0 < y < 0,5$. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 65, 69-72.

Pichardo-Molina, J. L., Alvarado-Gil, J. J., 2004. Heat diffusion and thermoelastic vibration influence on the signal of an open photoacoustic cell for two layer systems. *Journal of Applied Physics* 95, 6450-6456.

Pradanovic, D., Zuvkovic, Z. D., Dumic, M., 1989. The kinetics of dehydroxylation and mullitization of zettlitz kaolin in the presence of calcium (II) as an ingredient. *Thermochimica Acta* 156, 61-67.

Pradère, C., Goyhénèche, J. M., Batsale, J. C., Dilhaire, S., Paillet, R., 2006. Thermal diffusivity measurements on a single fiber with microscale diameter at very high temperature. *International Journal of Thermal Sciences* 45, 443-453.

Rohling, J. H., Shen, J., Wang, C., Zhou, J., Gu, C. E., 2007. Determination of binary diffusion coefficients of gases using photothermal beam deflection technique. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 87, 355-362.

Rosencwaig, A., Gersho, A., 1976. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics* 47, 64-69.

Rosencwaig, A., 1977. Photo-acoustic spectroscopy of solids. *Review of Scientific Instruments* 48, 1133-11337.

Rosencwaig, A., 1980. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. Editora John Wiley & Sons.

Rousset, G., Lepoutre, F., Bertrand, L., 1983. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *Journal of Applied Physics* 54, 2383-2391.

Santos, P. S., 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas, Volume 1*. Editora Edgard Blücher LTDA.

Satoshi, S., Contreras, C., Juárez, H., Aguilera, A., Serrato, J., 2001. Homogeneous precipitation and thermal phase transformation of mullite ceramic precursor. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 625-632.

Sei, J., Abba Touré, A., Olivier-Fourcade, J., Quiquampoix, H., Staunton, S., Jumas, J. C., Womes, M., 2004. Characterisation of kaolinitic clays from the Ivory Coast (West Africa). *Applied Clay Science* 27, 235-239.

Sessler, G. M., 1963. Electrostatic microphones with electret foil. *Journal of Acoustic Society of America* 35, 1354-1357.

Sugano, S., Tanabe, Y., Kamimura, H., 1970. *Multiplets of Transition-metal Ions in Crystals*. Editora Academic Press.

Suguio, K., 2003. *Geologia Sedimentar*. Editora Edgard Blücher LTDA.

Takiguchi, H., Okamoto, Y., Aruga, A., 2007. Direct Measurement of Optical Absorption for Si-Ge-Au Amorphous Thin Films by Using Photoacoustic Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* 46, 4622-4625.

Tanabe, Y., Sugano, S., 1954. On the absorption of complex ions. *Journal of the Physical Society of Japan* 9, 753-779.

Tedesco, J. C. G., 2006. Caracterização dos monocristais $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6: \text{Cr}^{3+}$ e $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6: \text{Fe}^{3+}$ por meio de ressonância paramagnética eletrônica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – Campinas-SP.

Todor, D. N., 1976. Thermal analysis of minerals. Abacus Press, Tunbridge Wells.

Toledo, R., dos Santos, D. R., Faria Jr., R. T., Carrió, J. G., Auler, L. T., Vargas, H., 2004. Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties. *Applied Clay Science* 27, 151-157.

Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Nicolaou, M. C., 1973. Thermophysical Properties of Matter, Volume 10. Editora IFI/Plenum Data Corporation.

Vargas, H., Miranda, L. C. M., 1988. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports* 161, 43-101.

Vieira, C. M. F., Soares, T. M., Sánchez, R., Monteiro, S. N., 2004. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering A* 373, 115-121.

Vieira, C. M. F., Sánchez, R., Monteiro, S. N., 2008. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction and Building Materials* 22, 781-787.

Wildan, M., Edrees, H. J., Hendry, A., 2002. Ceramic matrix composites of zirconia reinforced with metal particles. *Materials Chemistry and Physics* 75, 276-283.

White, W. B., Matsumura M., Linnehan, D. G., Furukawa, T., Chandrasekhar, B. K., 1986. Absorption and luminescence of Fe³⁺ in single crystal orthoclase. *American Mineralogist* 71, 1415-1419.

Zallen, R., 1983. *The physics of amorphous solids*. Editora John Wiley & Sons.

ANEXO A

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA
MATÉRIA-PRIMA E ENSAIOS
TECNOLÓGICOS DAS AMOSTRAS**

A.1 – Caracterização física da matéria-prima

As distribuições granulométricas do material após secagem e peneiramento foram determinadas de acordo com a norma NBR 7181-84 (ABNT). A classificação para partículas com tamanho de grãos menor que 200 mesh, foi determinada utilizando a técnica de sedimentação através da Pipeta de Andreasen. Para partículas com tamanho de grãos até 200 mesh, a matéria-prima foi classificada por peneiramento via úmida.

A.2 – Ensaio tecnológicos dos corpos de prova

Para a realização dos ensaios tecnológicos, a matéria-prima já devidamente preparada, isto é, após secagem e peneiramento, foi prensada uniaxialmente com o auxílio de uma prensa (Schwing Siwa – modelo phma) em matriz metálica de aço inoxidável formando corpos de prova com comprimento, largura e altura de 115mm , 25mm e 7mm respectivamente e aproximadamente. A pressão aplicada foi de 15 toneladas por cerca de 1 minuto. A massa para a confecção desses corpos de prova foi padronizada em cerca de 40g fazendo uso de uma balança digital (Marte – AS 5500 C). Após a prensagem, os corpos de prova foram depositados em um dessecador durante 76h , e então tiveram suas dimensões medidas. O fato de deixar as amostras em dessecador foi para garantir a homogeneização das mesmas.

A.2.1 – Retração linear de queima (RL_q) norma MB-305 (ABNT)

$$RL_q = \frac{L_s - L_q}{L_q} \times 100, \quad (\text{A.1})$$

L_s → comprimento da amostra seca;

L_q → comprimento da amostra queimada.

A.2.2 – Perda de massa durante a queima (PF)

O ensaio de perda de massa durante a queima ou perda ao fogo foi realizado em todas as temperaturas. A equação (A.2) mostra como determinar esta propriedade.

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100. \quad (\text{A.2})$$

Sendo M_s a massa seca (110 °C) e M_c a massa calcinada (900 °C – 1100 °C).

A.2.3 – Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente das peças secas e tratadas termicamente, é obtida obedecendo à norma C373-88 (ASTM). Pode-se determinar esse parâmetro de acordo com a equação apresentada abaixo:

$$MEA = \frac{M}{V} \times 100. \quad (\text{A.3})$$

A.2.4 – Absorção de água (AA) norma NBR-6480 (ABNT)

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100, \quad (\text{A.4})$$

M_u → massa saturada de água;

M_s → massa seca.

A.2.5 – Porosidade aparente (PA) norma C373-88 (ASTM)

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100, \quad (\text{A.5})$$

onde M_i é a massa imersa em água (balança hidrostática).

A.3 – Resultados e discussões

Os corpos cerâmicos fabricados em Campos dos Goytacazes são predominantemente cauliníticos, associados com alta plasticidade. Devido à excessiva plasticidade é comum observar defeitos dimensionais, que ocorrem após a queima (Monteiro, 2004). As argilas de Campos são caracterizadas por alta perda de massa, pouca sílica, muita alumina e baixos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos. A alta perda de massa associada com pouca sílica e muita alumina são devido à elevada quantidade de minerais de argila (Tabela A.1). A baixa quantidade de óxidos álcalis é uma consequência da argila caulinítica que naturalmente tem baixa porcentagem de fundentes. A baixa quantidade de óxidos alcalinos terrosos (CaO, MgO) indica a ausência de carbonatos. A elevada quantidade de óxido de ferro confere ao produto final a típica cor vermelha (Monteiro e Vieira, 2004). A Figura A.1 mostra a distribuição granulométrica do material após secagem e peneiramento.

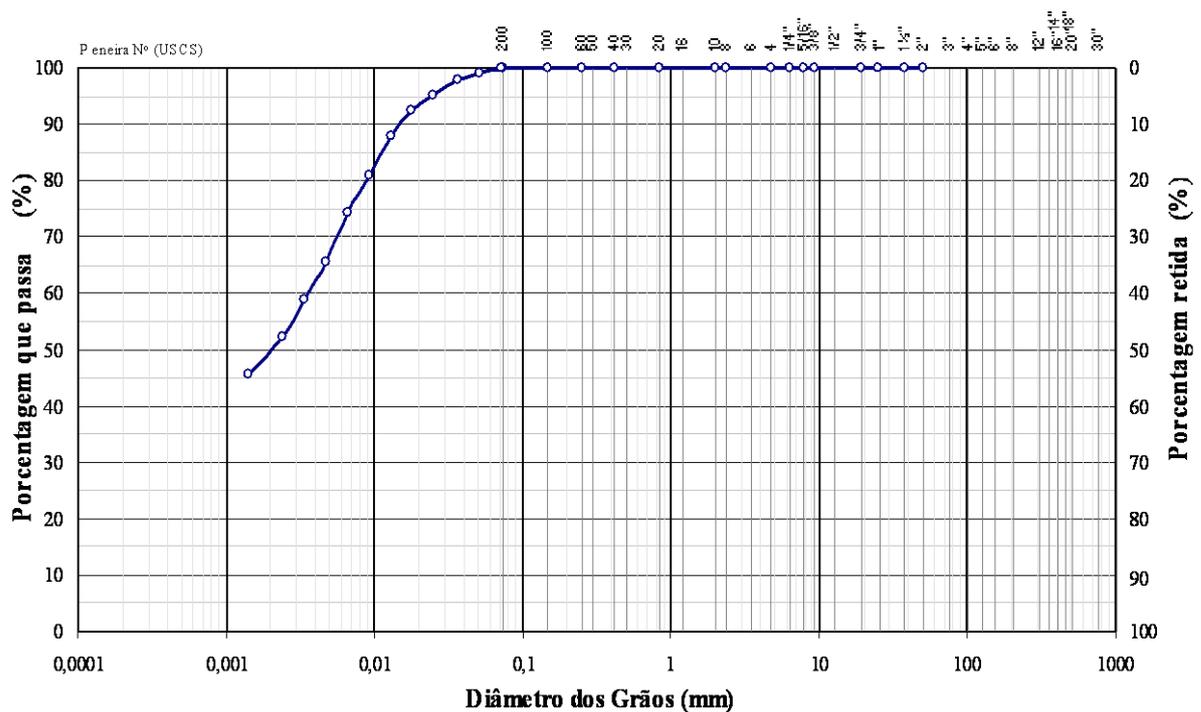


Figura A.1 – Ensaio de identificação das frações granulométricas presentes no material peneirado.

Podemos notar uma elevada porcentagem de minerais de argila (cerca de 49,5%). Temos ainda a presença muito significativa da fração silte (50%), além de

pouca areia fina (0,5%). A Tabela A.1 resume a granulometria do material natural de acordo com a USCS (United Soil Classification System).

Tabela A.1 – Granulometria do material natural após peneiramento (% em peso).

Argila ($< 2 \mu m$)	Silte ($2 \leq x \leq 60 \mu m$)	Areia ($60 \leq x \leq 600 \mu m$)
49,5	50	0,5

Os resultados obtidos para a retração linear dos corpos de prova estão mostrados na Figura A.2. Notamos uma retração máxima de aproximadamente 5% para a amostra sinterizada em 1100°C, porém valores mais elevados foram obtidos por outros pesquisadores (Monteiro e Vieira, 2004; Monteiro, 2004; Milheiro, 2005). Acreditamos que estes valores mais elevados estejam associados à distribuição granulométrica, uma vez que nesta dissertação fora utilizada uma peneira de mesh 200, enquanto nos trabalhos citados anteriormente foram usadas peneiras de mesh 20, 40 e 60, respectivamente. Outra característica dos corpos aqui estudados foi o fato de não apresentarem sinais de defeitos significativos.

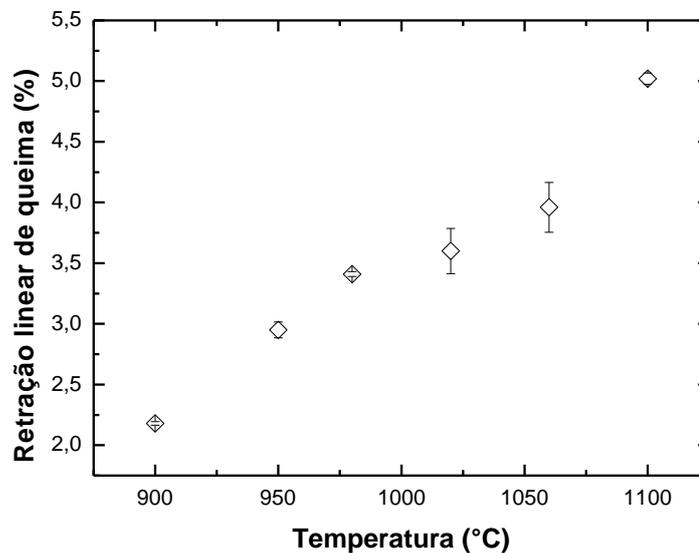


Figura A.2 – Retração linear dos corpos de prova em função da temperatura de queima.

A perda de massa está ilustrada na Figura A.3. Vemos altos valores para esta propriedade, uma característica da argila encontrada no município de Campos-RJ (Vieira, 2004; Milheiro, 2005). Esta alta porcentagem está diretamente relacionada

com a elevada quantidade de minerais de argila (Tabela A.1; Monteiro e Vieira, 2004). Milheiro e colaboradores (Milheiro, 2005) dizem ainda que além dos minerais de argila, hidróxidos e matéria orgânica também contribuem para a elevada percentagem de perda de massa.

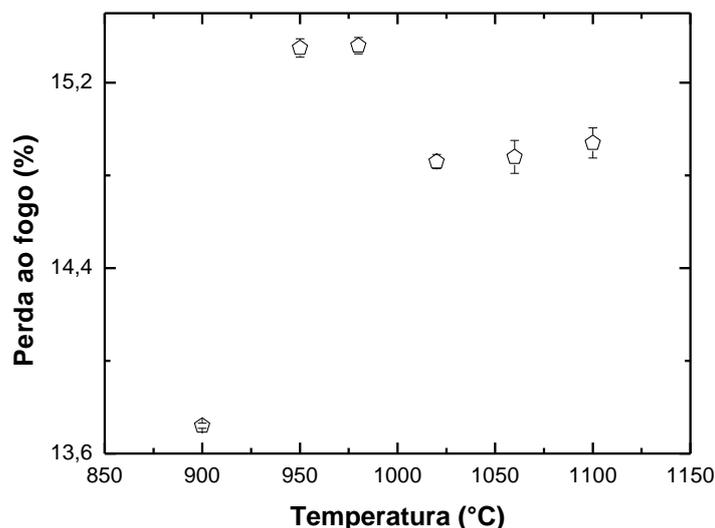


Figura A.3 – Perda de massa dos corpos de prova em função da temperatura de queima.

Pode-se observar na Figura A.4 abaixo a evolução do comportamento da densidade dos corpos de prova. Percebemos valores oscilando levemente em torno de $1,95\text{g}/\text{cm}^3$ para os corpos sinterizados em 900°C e 950°C . Este comportamento pode ser justificado pela presença da fase meta-estável (metacaulinita) remanescente do processo de desidroxilação da caulinita (Brindley e Nakahira, 1959b; Milheiro, 2005). Em 980°C a densidade experimenta um razoável aumento, caracterizando a formação de fase espinélio seguida por um processo de recristalização. Em 1020°C um suave decréscimo é observado na densidade, bem como na difusividade térmica (Figura 4.6). Tal fato pode estar associado à dissolução parcial do quartzo em fase líquida (Monteiro, 2004).

No intervalo compreendido entre 1020°C e 1100°C a densidade dos corpos de prova revela um comportamento linear em direção à densificação. Este desempenho era esperado, uma vez que nestas temperaturas há um aumento de fase líquida, associada ao aumento na cristalinidade observado no difratograma (Figura 4.1), caracterizado pela formação de fases cristalinas mais bem definidas

hematita, cristobalita e mulita, além do quartzo remanescente, favorecendo o processo de sinterização das amostras.

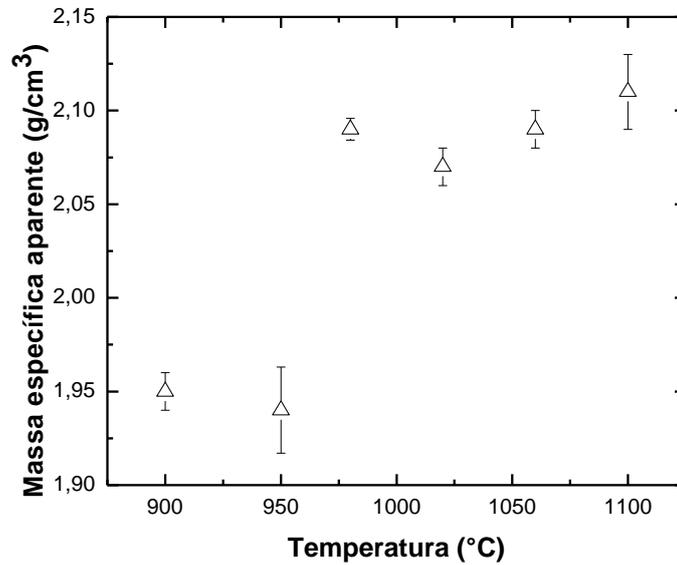


Figura A.4 – Massa específica aparente dos corpos de prova em função da temperatura de queima.

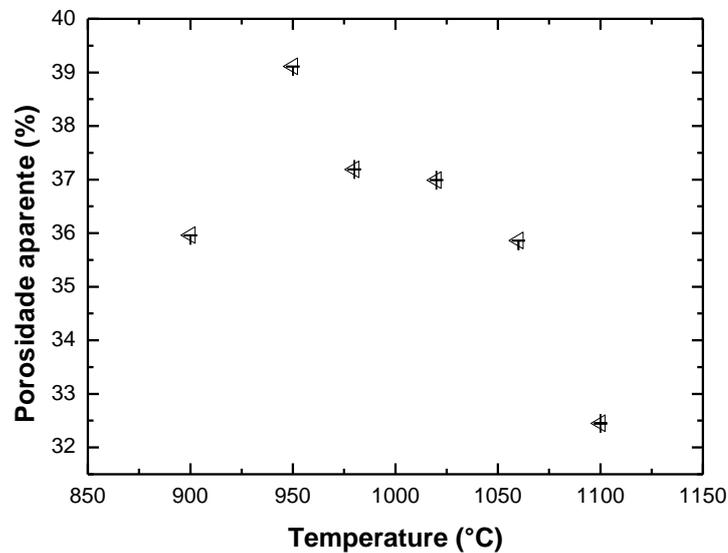


Figura A.5 – Porosidade aparente dos corpos de prova em função da temperatura de queima.

A absorção de água está relacionada com o volume de poros abertos, isto é, os poros que estão conectados com a superfície da amostra (Milheiro, 2005). A presença de hidróxido de alumínio (gibsite) confere um comportamento refratário para as argilas locais, que tende a inibir a sinterização durante a queima

(Monteiro, 2004). No caso da argila empregada para a indústria de construção civil, isto resulta em grande percentual de porosidade (Figura A.5) associada com altos valores de absorção de água (A.6). Do ponto de vista prático, para a produção telhas, os valores recomendados de absorção de água são menores que 18% (Monteiro, 2004). Assim, podemos perceber que este resultado só é alcançado nesta dissertação para a amostra sinterizada em 1100 °C. No entanto, para a produção de tijolos e blocos cerâmicos, os valores adequados são aqueles inferiores a 25% (Monteiro, 2004; Monteiro e Vieira, 2004), ou seja, todas as temperaturas satisfazem esta condição.

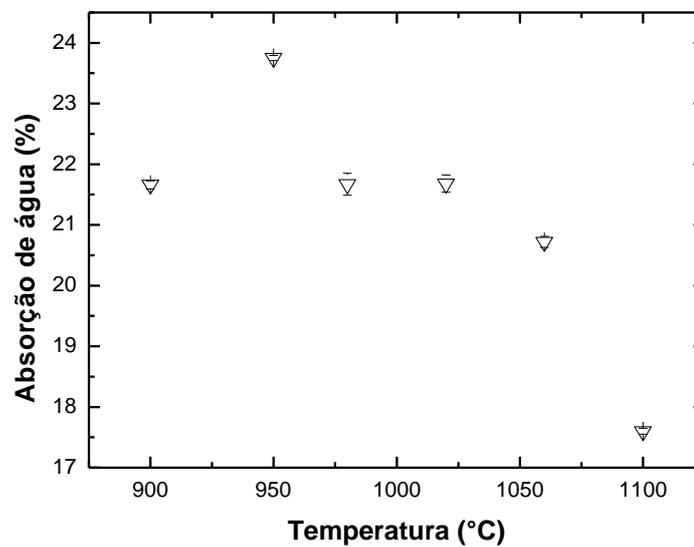


Figura A.6 – Absorção de água dos corpos de prova em função da temperatura de queima.

ANEXO B

MOMENTOS MAGNÉTICOS E O EXPERIMENTO DE STERN- GERLACH

B.1 – Momentos magnéticos

Classicamente, o momento magnético consiste de uma partícula carregada descrevendo uma órbita circular em torno de um ponto O (núcleo). Este momento magnético está diretamente relacionado com o momento angular orbital e ele é dado por

$$\vec{\mu} = \frac{q\vec{L}}{2m}, \quad (\text{B.1})$$

onde q é a carga e m a massa da partícula.

Podemos conferir a validade desta relação considerando uma partícula movendo-se em uma órbita circular de raio r e velocidade v , ilustrada na Figura B.1.

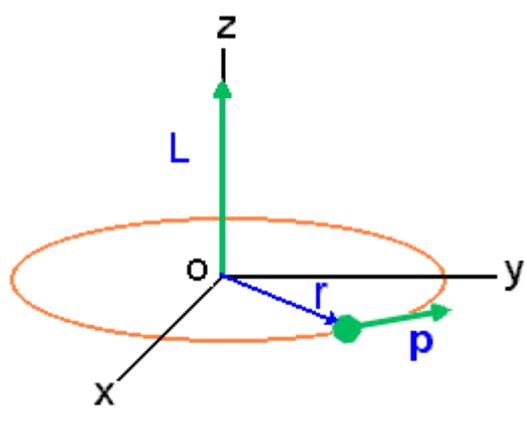


Figura B.1 – Uma partícula de carga q e massa m movendo-se em uma órbita circular com momento angular orbital $\vec{L} = m\vec{r} \times \vec{v}$ faz surgir um momento magnético

$$\vec{\mu} = \frac{q\vec{L}}{2m}.$$

Sabemos que uma carga em movimento dá origem a uma corrente elétrica, i , em torno da área, A , da órbita, resultando em um momento magnético com magnitude iA . Como a corrente é igual à carga dividida pelo período da órbita $\frac{2\pi r}{v}$, temos:

$$\mu = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{qvr}{2}, \quad (\text{B.2})$$

que pode ser reescrita como a (B.1) utilizando o momento angular $L = mrv$.

Em Física Quântica, momentos magnéticos são também proporcionais aos momentos angulares. As propriedades magnéticas de um elétron surgem de um spin com magnitude e componente z dados por

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)}\hbar \text{ e } S_z = m_s \hbar, \quad (\text{B.3})$$

e de um momento angular com magnitude e componente z ,

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \text{ e } L_z = m_l \hbar. \quad (\text{B.4})$$

Os momentos magnéticos associados são dados pela fórmula similar à equação B.1, mas com pequenas modificações. Em particular, as componentes z dos momentos magnéticos devido ao spin do elétron são:

$$\mu_z^{(spin)} = -2 \frac{e}{2m_e} S_z = -2 \frac{e\hbar}{2m_e} m_s \quad (\text{B.5})$$

e aquelas devido ao momento angular orbital são:

$$\mu_z^{(orbital)} = -\frac{e}{2m_e} L_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l, \quad (\text{B.6})$$

onde m_e é a massa e $-e$ é a carga de um elétron.

O momento magnético atômico aparece de uma combinação entre os momentos angulares de spin e orbital que podem ser descritos por números quânticos j e m_j . A componente z do momento magnético de um átomo é

$$\mu_z^{(\text{átomo})} = -g \frac{e}{2m_e} J_z = -g \frac{e\hbar}{2m_e} m_j, \quad (\text{B.7})$$

sendo $J_z = m_j \hbar$ a componente z do momento angular e g é o fator de Landé. De fato, o fator de Landé para um estado atômico com números quânticos j , l e s é

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}. \quad (\text{B.8})$$

Quando este fator é igual a 2, a única fonte de magnetismo no átomo é devido ao spin eletrônico, e igual a 1 se devido ao momento angular orbital. Nos casos em que este fator é devido à resultante dos dois momentos, isto implica que o valor de g depende da maneira na qual l e s se acoplam.

As equações B.5, B.6 e B.7 indicam que a unidade natural para momentos magnéticos associados com elétrons é

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}. \quad (\text{B.9})$$

Esta constante fundamental é chamada de magneton de Bohr.

B.2 – Energias magnéticas e o experimento de Stern-Gerlach

Quando um momento magnético clássico é colocado em um campo magnético, ele tem uma energia de orientação dada por:

$$E_{\text{mag}} = -\mu \cdot B \quad (\text{B.10})$$

Se escolhermos a direção do campo magnético como sendo a z , temos:

$$E_{\text{mag}} = -\mu_z B, \quad (\text{B.11})$$

onde μ_z é a componente z do momento magnético, que pode tomar qualquer valor

entre $\pm \mu$. Daí, para um ímã magnético, há um contínuo de energias de orientações entre $\pm \mu B$.

Em evidente contraste, a energia de orientação de um ímã quântico em um campo magnético é quantizada. Essa energia de um átomo em um estado atômico com números quântico angular j e m_j é

$$E_{mag} = m_j g \mu_B B, \quad (\text{B.12})$$

sendo μ_B o magneton de Bohr e g o fator de Landé. Assim, para um dado valor de j , existem $2j+1$ níveis de energia magnética dados por:

$$E_{mag} = \begin{cases} + jg\mu_B B \\ + (j-1)g\mu_B B \\ \cdot \\ \cdot \\ - j(j-1)g\mu_B B \\ - jg\mu_B B. \end{cases} \quad (\text{B.13})$$

Evidência indireta para a existência de níveis de energia magnética em átomos é fornecida pela observação do efeito de um campo magnético em linhas espectrais. O campo magnético separa níveis atômicos de energia em $2j+1$, cujos níveis seguem os diferentes valores para m_j , e transições radiativas entre estados com diferentes valores de j agora dão origem a diversas linhas espectrais proximamente espaçadas ao invés de uma. Este efeito é denominado Efeito Zeeman.

No entanto, evidência direta para a quantização de energias magnéticas é fornecida pelo experimento de Stern-Gerlach. Neste experimento átomos individuais passam através de um campo magnético altamente não homogêneo que separa estes átomos de acordo com o valor de seus momentos magnéticos em uma dada direção. Em seu experimento original, Stern e Gerlach descobriram que um feixe de átomos de prata, em seu estado fundamental, era dividido em dois feixes separados. Isto implica que uma medida do momento magnético de uma componente cartesiana de um átomo de prata em seu estado fundamental pode assumir apenas dois

valores possíveis e que os números quânticos para o momento angular do átomo são $j = \frac{1}{2}$ e $m_j = \pm \frac{1}{2}$. Eles também mostraram, medindo a separação entre os dois feixes de átomos emergindo do eletroímã, que a magnitude do momento magnético de um átomo de prata é da ordem de um magneton de Bohr (Phillips, 2003).

ANEXO C

TEORIA DO CAMPO LIGANTE (TCL)

C.1 – Introdução

A teoria do campo ligante (TCL) é um desenvolvimento teórico que nos permite encontrar o número e a localização relativa dos níveis de energia de um íon, levando em conta o número e a simetria dos demais íons e/ou átomos, chamados ligantes, que formam uma determinada estrutura (Nakamura, 1991), permitindo assim uma comparação direta, por exemplo, com as bandas de absorção óptica presentes nos espectros (Baesso, 1990). Esta correspondência entre níveis energéticos e bandas de absorção deve-se ao fato de que, em primeira aproximação, os máximos das bandas estão associados com transições do estado fundamental para os estados excitados (García-Quiroz, 2002).

A teoria do campo ligante (Balhausen, 1962) considera que as nuvens eletrônicas do íon central e as dos ligantes não se sobrepõem. Ademais, levam-se em conta as estruturas de níveis eletrônicos dos íons centrais que não são mais aproximados por cargas pontuais. O ponto central da teoria é estudar as mudanças no sistema eletrônico do íon central devidas à ação dos campos elétricos dos ligantes (o assim chamado campo ligante), que são considerados como cargas pontuais ou dipolos. Desta forma, a influência destes campos ligantes dependerá da carga, do número e do arranjo espacial destes ligantes.

C.1.2 Teoria do campo ligante

Vamos aplicar esta teoria em elementos $3d^5$ dado que nosso trabalho está relacionado com íons Fe^{3+} presentes nas estruturas da argila vermelha. Isto é, vamos ver qual é a teoria aplicada aos metais de transição da primeira série, ou seja, os íons $3d$, o que implica em um número quântico $n = 3$ e $L = 2$ (Balhausen, 1962).

Na próxima seção iremos encontrar os estados de energia de um sistema de N elétrons equivalentes movimentando-se num campo central sem nenhuma perturbação externa, ou seja, consideraremos as energias correspondentes de um íon livre.

C.1.2.1 Autovalores e autoestados

As funções de onda do íon livre, em um átomo tipo-hidrogênio são calculadas usando a equação hamiltoniana (García-Quiroz, 2002)

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - Z \frac{e^2}{r}, \quad (\text{C.1})$$

onde Z é a carga nuclear efetiva. Os autoestados são dados por

$$H\Psi(n, L, m_L, S, m_S) = E\Psi(n, L, m_L, S, m_S), \quad (\text{C.2})$$

tendo em consideração que o íon está num estado estacionário e num potencial eletrostático $V(r) = Z \frac{e^2}{r}$. As autofunções Ψ da hamiltoniana são caracterizadas por dois números quânticos n e m , e identificadas pelos orbitais eletrônicos l assim como pelos números quânticos de spin S e m_S . Estas autofunções de H são simultâneas dos operadores L^2 e L_z e, nesta consideração, poderão ser representadas por uma parte radial e uma angular (Cohen-Tannoudji, 1997). Ou seja,

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (\text{C.3})$$

onde Y_l^m são funções harmônicas esféricas e $R(r)$, função radial, é uma função que faz com que Ψ seja uma função quadrado integrável. Para normalizar as autofunções é conveniente normalizar suas partes radial e angular, separadamente. Isto é

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\theta = 1 \quad (\text{C.4})$$

e

$$\int_0^{\infty} r^2 |R(r)|^2 dr = 1. \quad (\text{C.5})$$

Para maior simplificação, do autovalor do operador L_Z aplicado sobre Y_l^m teremos:

$$L_Z Y_l^m(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{C.6})$$

com

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{C.7})$$

Para os íons tipo-hidrogênio, as energias dos elétrons são funções apenas de n e são, portanto $(2l+1)(2s+1)$ degeneradas. Por outro lado, para sistemas de N_e elétrons o número N de estados degenerados é contado pela relação (Nakamura, 1991; García-Quiroz, 2002):

$$N = \frac{\{2(2l+1)\}!}{\{2(2l+1) - N_e\}!} = \frac{10!}{n!(10-n)!}. \quad (\text{C.8})$$

Agora, para sistemas de íons com mais de um elétron é necessário estabelecer a configuração destes num certo conjunto de orbitais e especificar o nível de energia do sistema. Por exemplo, em nosso caso dos orbitais "d", e supondo ter dois elétrons de valência, poderemos escrever d^2 . Em outra nomenclatura, usada por Sugano, Tanabe e Kamimura (Sugano, 1970), por exemplo, quando há quatro elétrons d ($n=4$), dois deles estarão em T_{2g} e os outros dois em E_g , isto implica que a configuração de energia será $T_{2g}^2 E_g$.

Assumimos que não há interação eletrônica de uma camada de valência para as outras camadas completas, o que significa que elas atuam como blindagem em relação à carga nuclear. No entanto, os elétrons dentro da mesma camada de valência repelem-se mutuamente e a energia da configuração irá depender de como os elétrons ocupam os orbitais desta camada. Os termos que surgem da configuração podem ser representados pela função Hamiltoniana do tipo

$$H_0 = \sum_{j=1}^n (H_{0i} + \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}), \quad (\text{C.9})$$

onde o segundo termo é o potencial de repulsão eletrônica.

Os termos do íon livre são caracterizados por seu momento angular orbital $L = \sum l_i$ mais o momento angular de spin $S = \sum s_i$. Eles são simbolizados como $L^{(2S+1)}$ e $2S + 1$ é sua multiplicidade (Ayscough, 1967).

Os termos são simbolizados da mesma forma que os orbitais de um elétron individual, mas com a diferença de que são utilizadas letras maiúsculas ao invés de minúsculas, (Tabela A.2).

Tabela C.1: Números quânticos associados aos níveis de energia do sistema (Sugano, 1970).

Número quântico	0	1	2	3	4	5
Termos	S	P	D	F	G	H

As funções de onda associadas aos autoestados Ψ de um sistema de N elétrons são descritas pelos números quânticos (L, M_L, S, M_S) onde $(M_L = \pm L)$ e $(M_S = \pm S)$. Todavia, estão relacionados com os elétrons individuais por $M_L = \sum m_l$ e $M_S = \sum m_s$.

A hamiltoniana que resolve os estados de N elétrons na camada de valência de um íon é escrito como:

$$H = -\sum_i^N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N H_{so_i} - \sum_i^N eV(\vec{r}_i), \quad (\text{C.10})$$

em que os dois primeiros termos representam o hamiltoniano não perturbado, o terceiro designa o potencial coulombiano de repulsão inter eletrônica, o quarto indica a interação spin-órbita e o último nos fornece a energia de interação entre o i -ésimo elétron do íon e todos os ligantes.

Para a teoria do campo ligante é importante conhecer qual é a relação de magnitude entre $V(\vec{r})$ e os demais termos. Se o íon livre é colocado na presença de um CL, os níveis de energia se modificam e passam a depender tanto da interação eletrostática entre os elétrons como da influência do campo ligante. Os cálculos destes níveis de energia são feitos através de duas aproximações:

$$\text{a) campo ligante fraco: } \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} > \sum_i^N eV(\vec{r}_i)$$

$$\text{b) campo ligante forte: } \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} < \sum_i^N eV(\vec{r}_i)$$

A aproximação para campo fraco considera que os níveis de energia são determinados pelas interações eletrônicas, sendo o campo ligante uma perturbação que apenas abre os níveis de energia do íon livre. Enquanto que para campo forte, os níveis de energia dependem essencialmente do CL e as interações eletrostáticas são tratadas como uma perturbação que desdobra a configuração de campo ligante.

C.2 – Sistemas d^N

Para um sistema onde o íon do metal de transição tem na última camada eletrônica N elétrons, e de acordo com a teoria de campo ligante, a hamiltoniana A.10 será aplicável. Mas, pela mesma razão já considerada antes, o acoplamento spin-órbita para íons 3d será desprezado. Tem-se, assim a seguinte equação de estado:

$$H = H_0^* + H_{el} + H_{cris}^*, \quad (\text{C.11})$$

onde

$$H_0^* = - \sum_i^N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right], \quad (\text{C.12})$$

$$H_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (\text{C.13})$$

$$H_{cris}^* = -\sum_i^N eV(\vec{r}_i). \quad (C.14)$$

Como já fora descrito antes, a relação entre os potenciais de repulsão Coulombiana e de campo ligante, determinarão o tipo de interação presente, ou seja, isto determinará se a interação vai ser de campo ligante forte ou fraco. No caso do campo ligante fraco o problema pode ser resolvido em duas etapas: considerando a energia da repulsão eletrônica como perturbação, que é muito maior do que a do campo ligante ou estudar a maneira como o campo ligante fraco afeta os termos de energia resultantes, que é o que interessa nesta dissertação.

C.3 – Diagramas de Tanabe e Sugano

Muitas informações importantes relativas aos espectros ópticos dos metais de transição estão contidas nos chamados diagramas de Tanabe-Sugano (Tanabe e Sugano, 1954). Estes diagramas originaram-se da diagonalização das matrizes que foram obtidas através de cálculos complexos, empregando-se métodos de campo ligante forte. As matrizes resolvidas por Tanabe e Sugano estão representadas nas Figuras C.1 a C.7.

As notações utilizadas diferem entre autores, mas para passar de uma para outra a Tabela C.1 pode ser considerada.

Tabela C.2 – Diferentes notações utilizadas na literatura para definir termos de energia.

Mulliken	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Tanabe-Sugano	A_1	A_2	E	F_1	F_2
Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5

As matrizes são dadas em função dos parâmetros de Racah B e C , de modo que para resolvê-las é necessário dividi-las por B e a energia encontrada é normalizada em relação a B . Mesmo assim, restarão dentro da matriz elementos dependentes da razão entre C/B . Mas isto não acarreta problema uma vez que para os íons livres do grupo de transição esta razão é praticamente constante $\cong 4,5$

como mostra a Tabela C.2. A notação nesta Tabela é tal que I denota o átomo neutro, $Cr^{II} = Cr^{2+}$, $Fe^{III} = Fe^{3+}$, e assim sucessivamente.

Assim, para complexos de um dado íon, o valor de C/B é tomado do íon livre mesmo que os valores de B e C possam variar em relação aos originais.

Tabela C.3: Valores de B , C e C/B para os diferentes metais de transição descritos por Tanabe e Sugano (Tanabe e Sugano, 1954).

Íons (3+)	B	C	C/B
Ti	694,6	2910,4	4,190
V	755,4	3257,2	4,312
Cr	810	3565	4,401
Mn	860	3850	4,477
Fe	917	4040	4,406
Co	971	4497	4,633
Ni	1080	4850	4,709

A Figura C.4 mostra o diagrama de energia, em termos de Dq/B contra E/B , de um sistema $3d^5$. As linhas pontilhadas na faixa $Dq/B > 2$ são níveis de energia calculados com a aproximação do campo ligante forte (Tanabe e Sugano, 1954). Alguns dos níveis de energia de íon livre $3d^5$ são mostrados no eixo esquerdo do diagrama e no direito são os níveis de energia desdobrados pelo campo ligante.

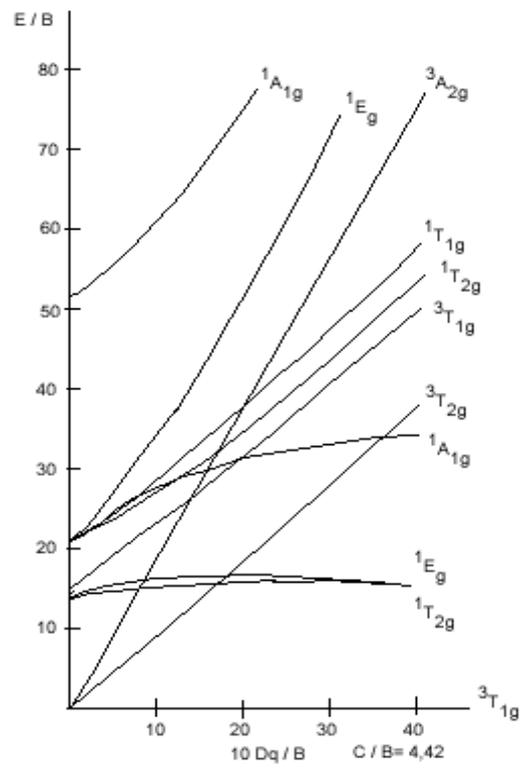


Figura C.1 – Diagrama de energia para a configuração d^2 .

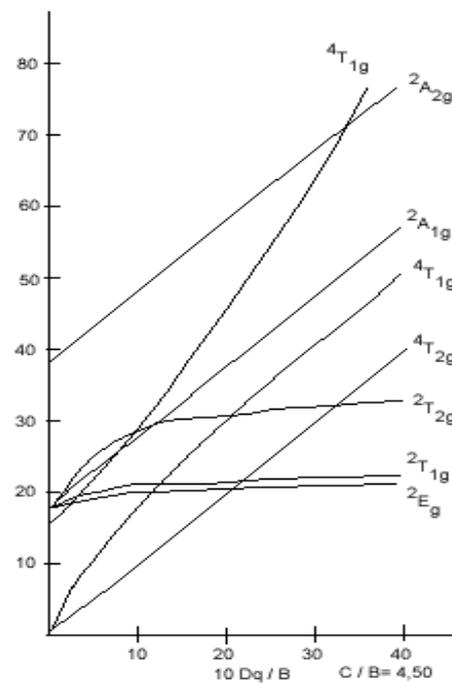


Figura C.2 – Diagrama de energia para a configuração d^3 .

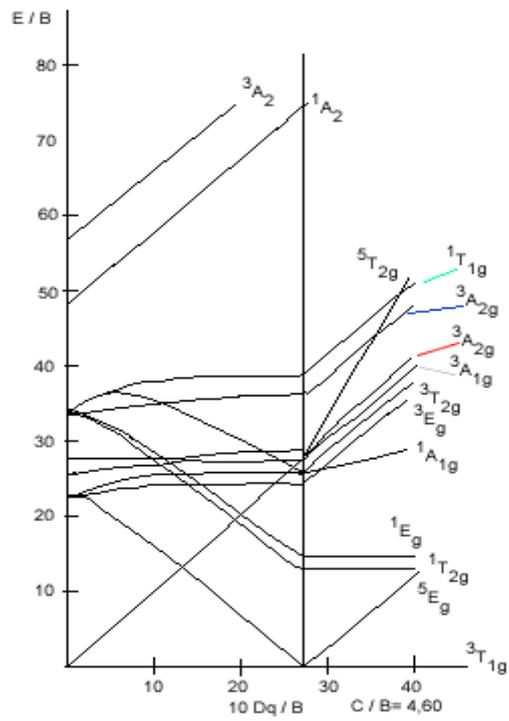


Figura C.3 – Diagrama de energia para a configuração d^4 .

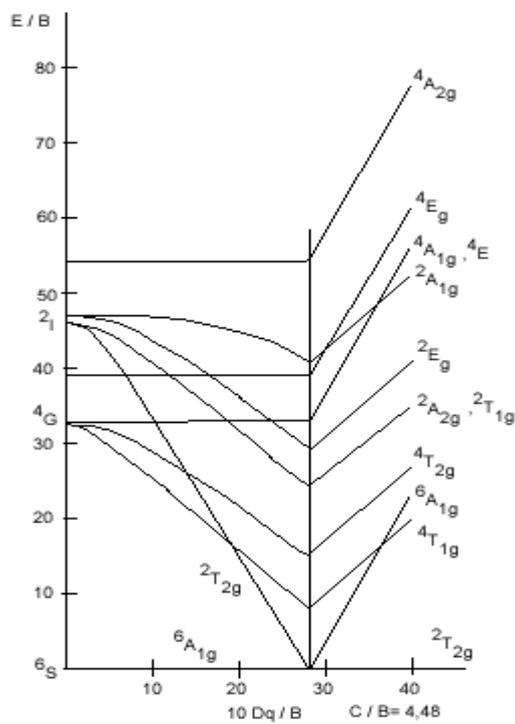


Figura C.4 – Diagrama de energia para a configuração d^5 .

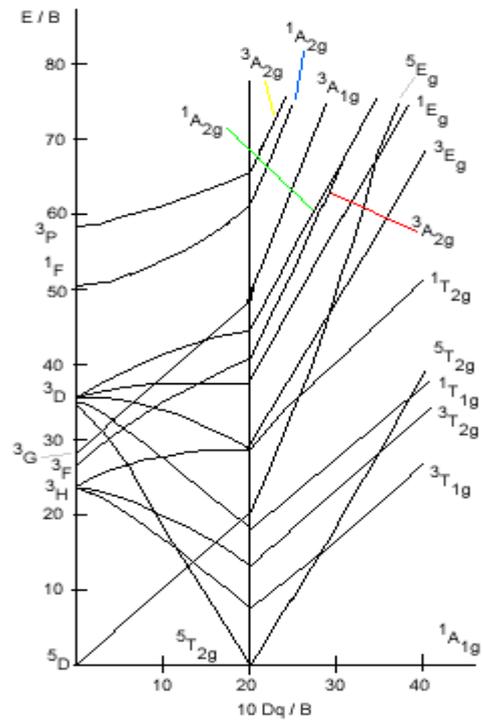


Figura C.5 – Diagrama de energia para a configuração d^6 .

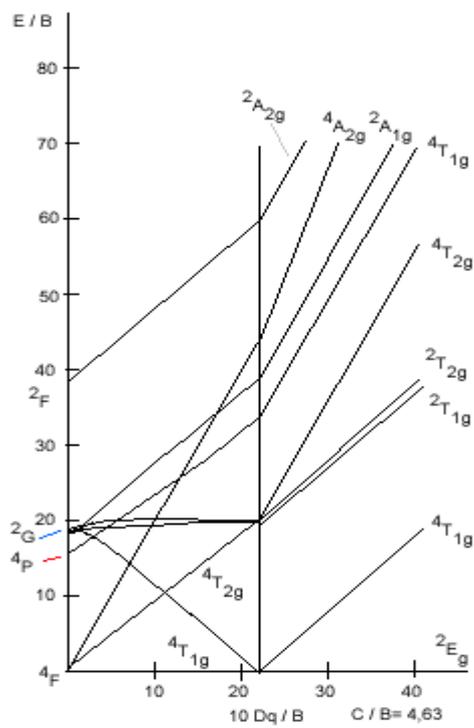


Figura C.6 – Diagrama de energia para a configuração d^7 .

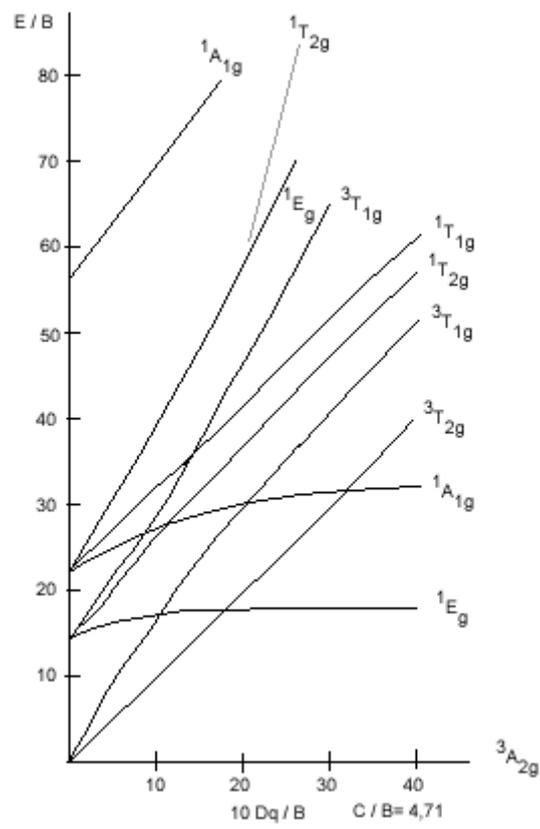


Figura C.7 – Diagrama de energia para a configuração d^8 .

ANEXO D

**AJUSTE DOS RESULTADOS
EXPERIMENTAIS PARA AS
MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE
TÉRMICA E CAPACIDADE TÉRMICA
ESPECÍFICA**

A seguir estão mostrados os ajustes dos resultados experimentais para as medidas de difusividade térmica e capacidade térmica específica das amostras de argila vermelha em diferentes temperaturas de sinterização, respectivamente.

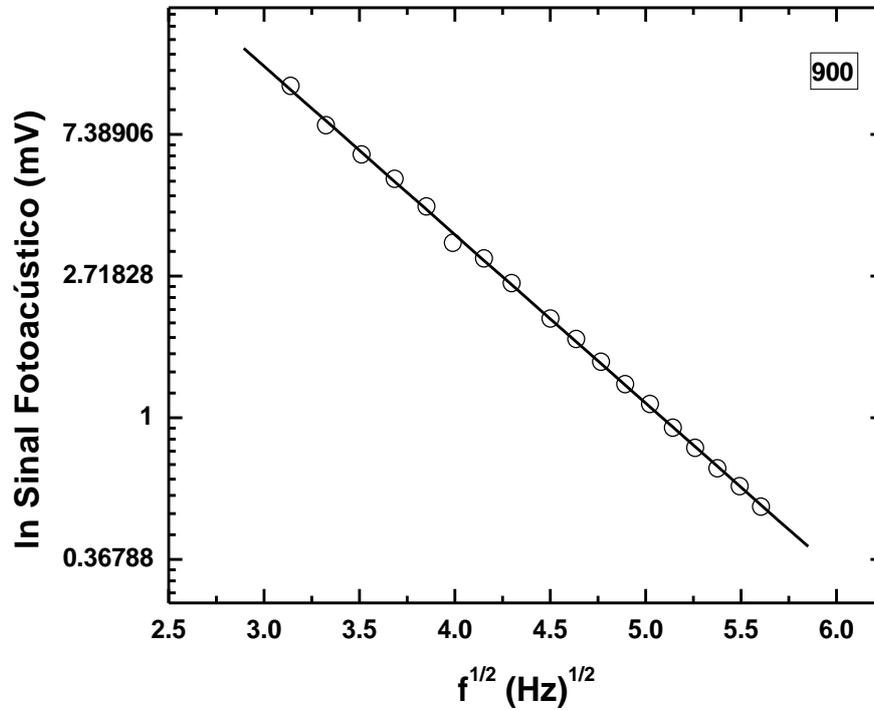


Figura D.1 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).

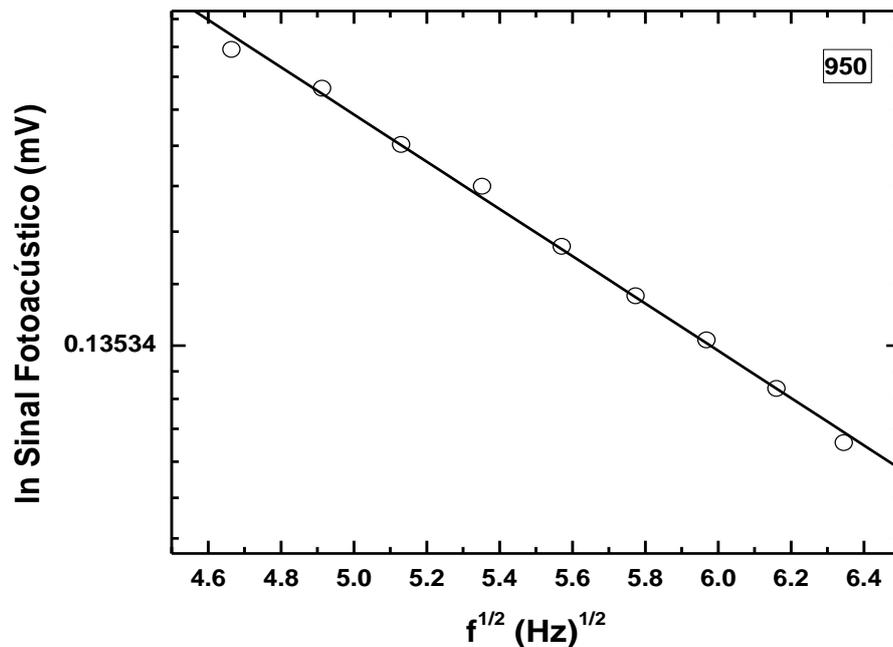


Figura D.2 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).

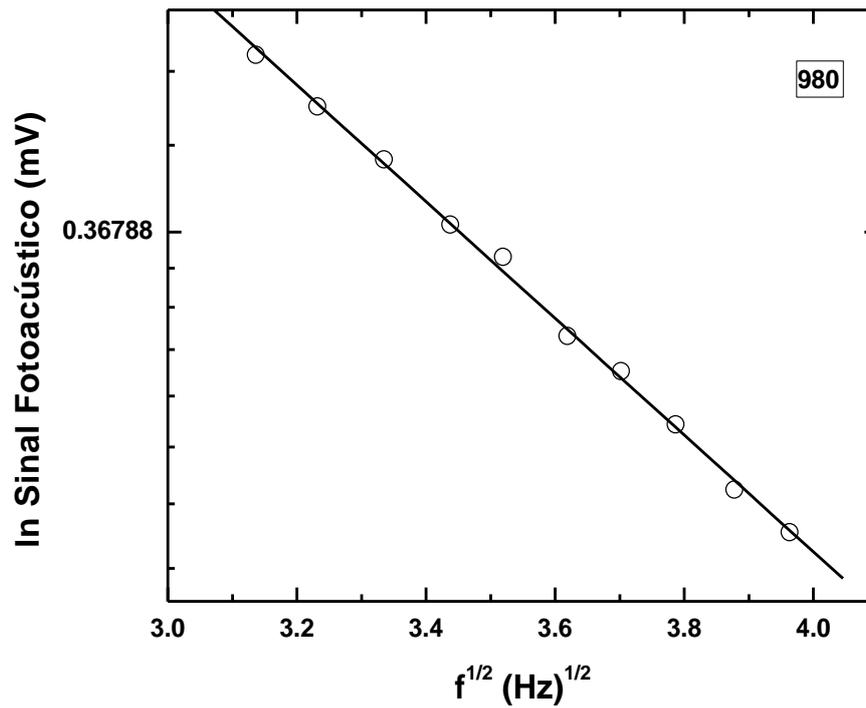


Figura D.3 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).

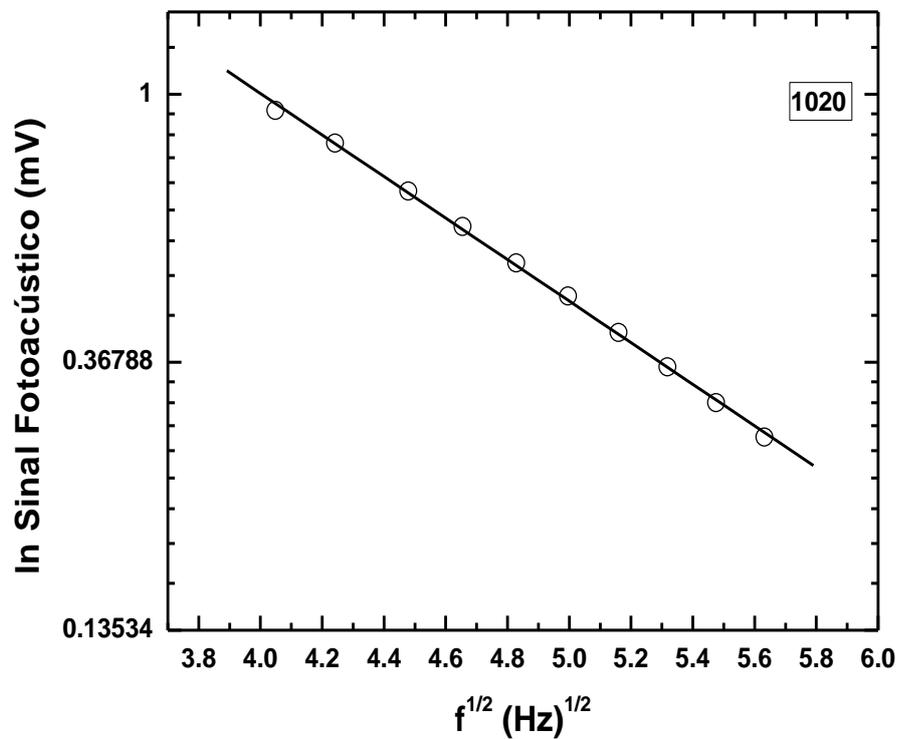


Figura D.4 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).

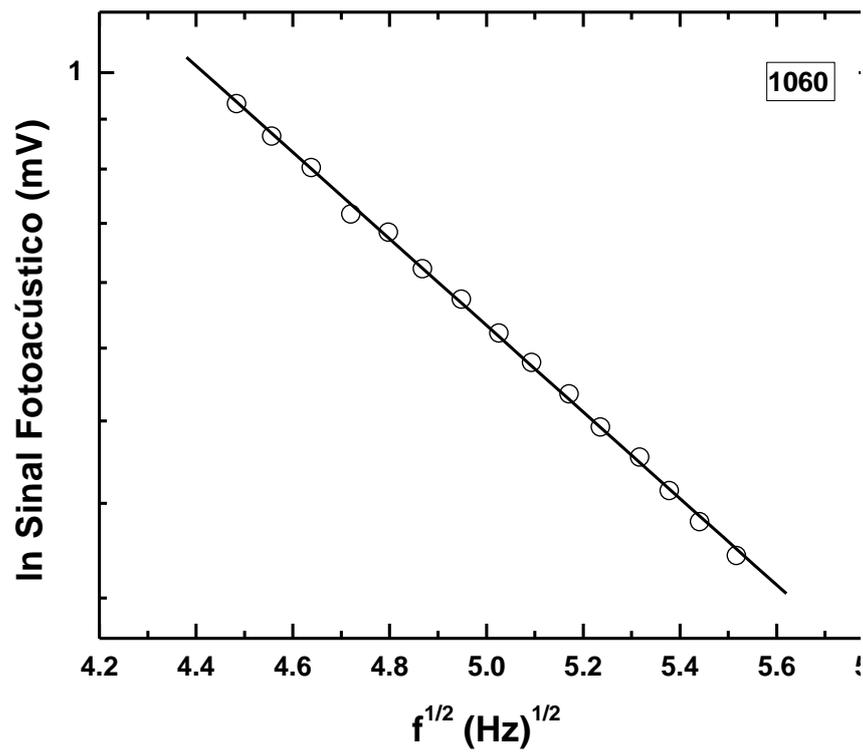


Figura D.5 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).

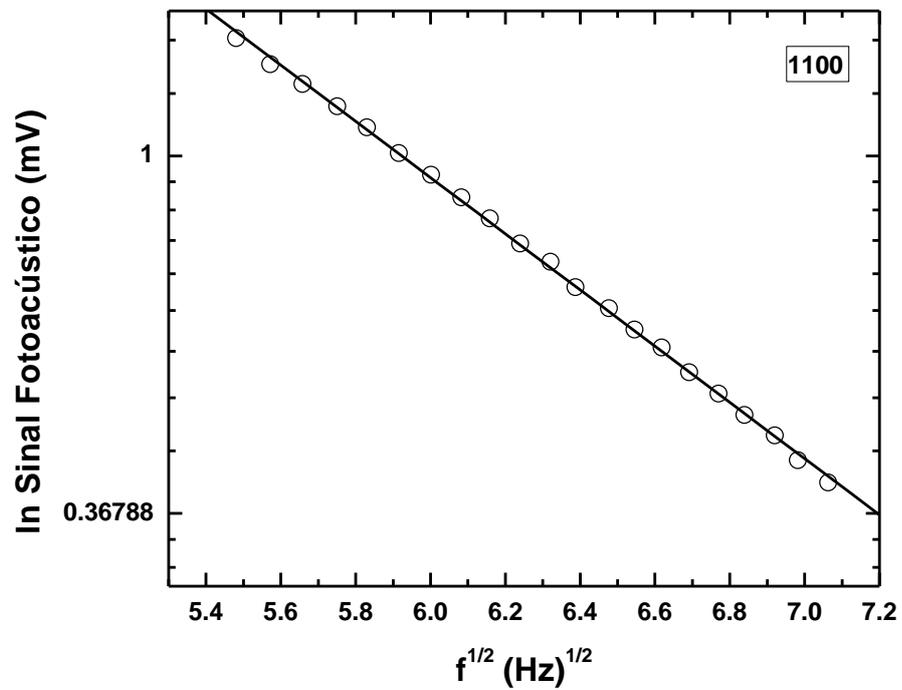


Figura D.6 – Sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste para os resultados experimentais (círculos).

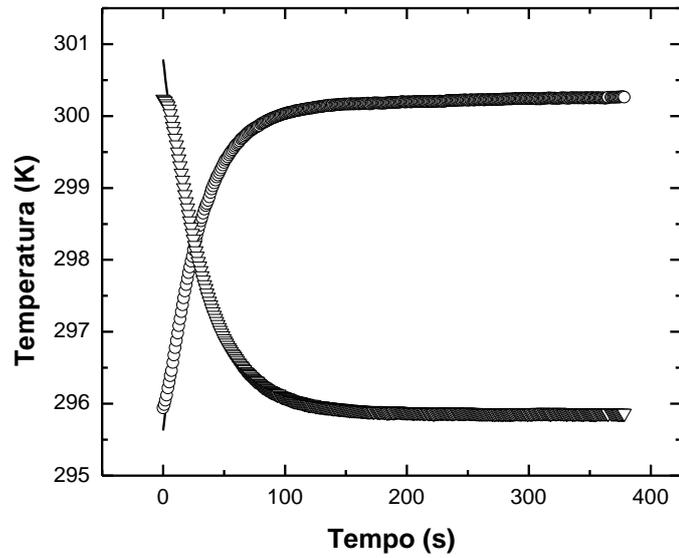


Figura D.7 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 900°C.

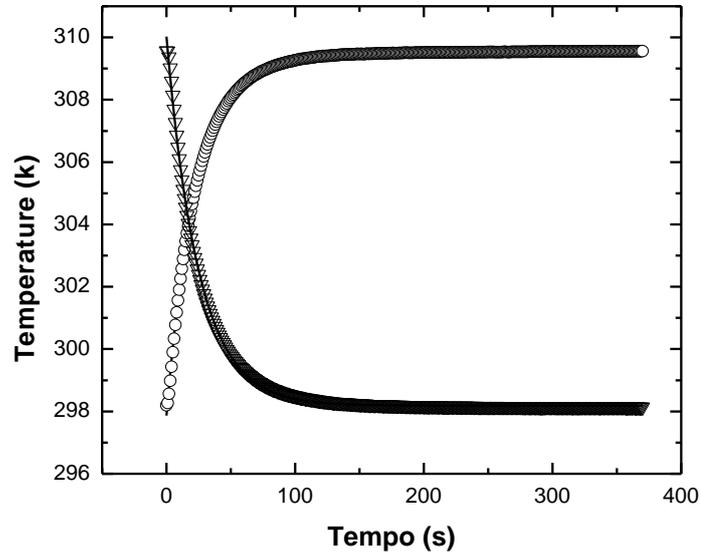


Figura D.8 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 950°C.

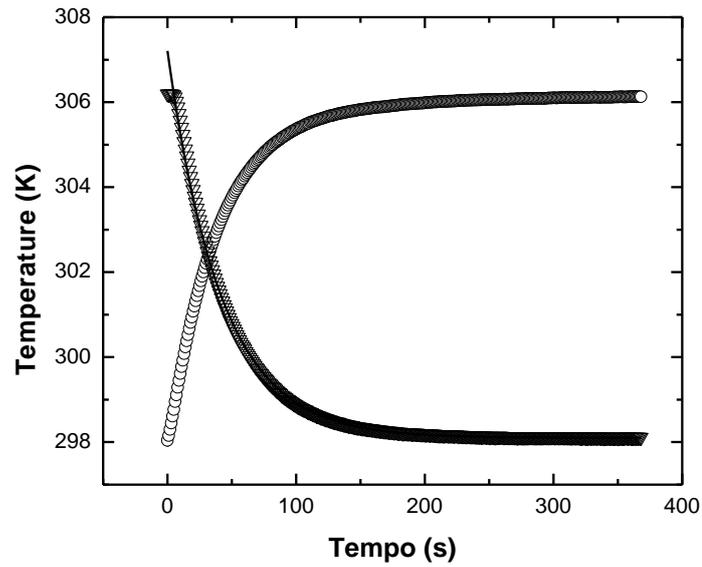


Figura D.9 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 980°C.

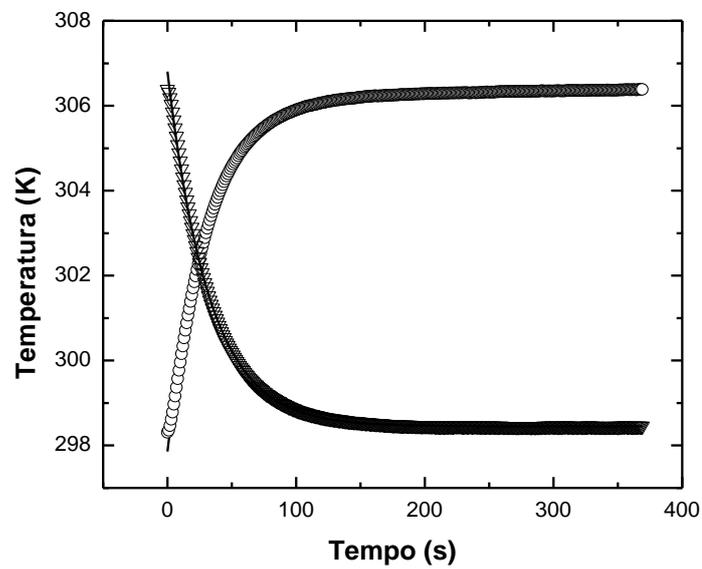


Figura D.10 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 1020°C.

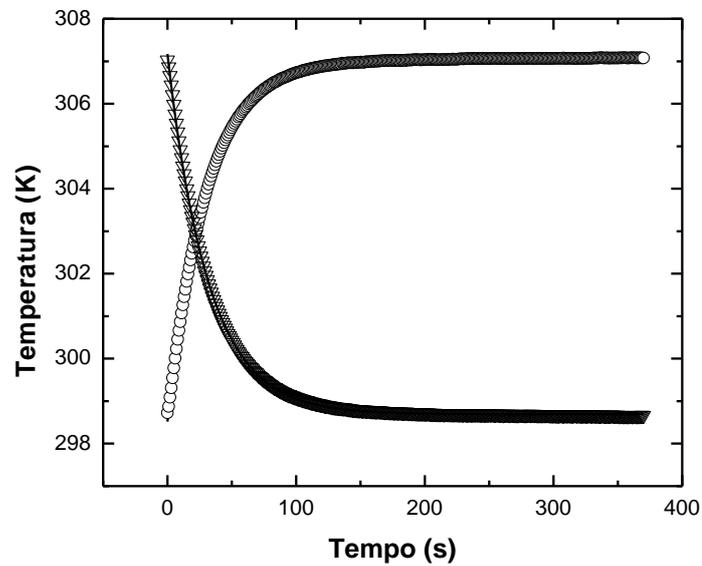


Figura D.11 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 1060°C.

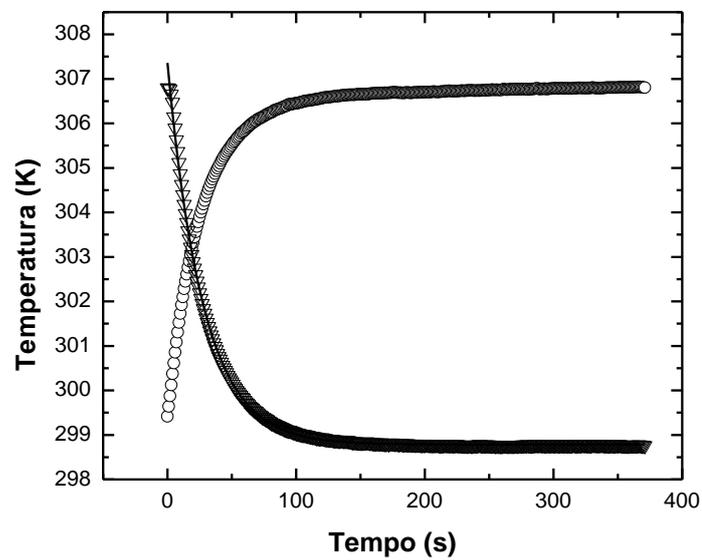


Figura D.12 – Curvas teóricas e experimentais de subida (círculos) e descida (triângulos) em função do tempo para a amostra sinterizada em 1100°C.