



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.  
CENTRO DE ENGENHARIA ELÉTRICA E INFORMÁTICA.  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA.  
COORDENAÇÃO DE POS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA ELÉTRICA.**

## **TESE DE DOUTORADO**

**Ivson Ferreira dos Anjos**

**Campina Grande**

**2014**



Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Engenharia Elétrica e Informática  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Tese de Doutorado

**Efeitos da radiação de micro-ondas em minerais  
micáceos**

**Ivson Ferreira dos Anjos**

Orientadores:

Prof. Dr. Glauco Fontgalland

Prof. Dr. Sílvio Ernesto Barbin

Campina Grande , Paraíba, Brasil.

© Ivson Ferreira dos Anjos, Março de 2014

Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Engenharia Elétrica e Informática  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

**Efeitos da radiação de micro-ondas em minerais  
micáceos**

**Ivson Ferreira dos Anjos**

*Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.*

**Área de Concentração:** Micro-ondas e Eletromagnetismo Aplicados

Orientadores:

Prof. Dr. Glauco Fontgalland

Prof. Dr. Sílvio Ernesto Barbin

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A599e Anjos, Ivson Ferreira dos.  
Efeitos da radiação de micro-ondas em minerais micáceos / Ivson  
Ferreira dos Anjos. – Campina Grande, 2014.  
141 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de  
Campina Grande, Centro de Engenharia Elétrica e Informática, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Glauco Fontgalland, Prof. Dr. Sílvio Ernesto  
Barbin".

Referências.

1. Radiação de Micro-ondas – Engenharia Elétrica. 2. Constante  
Dielétrica. 3. Minerais Micáceos. 4. Vermiculita Expandida. I.  
Fontgalland, Glauco. II. Barbin, Sílvio Ernesto. III. Título.

CDU 621.3:54-732(043)

**"EFEITOS DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS EM MINERAIS MICÁCEOS"**

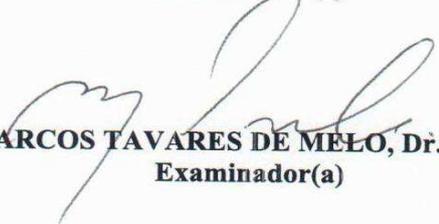
**IVSON FERREIRA DOS ANJOS**

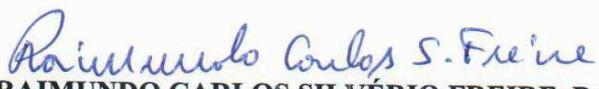
**TESE APROVADA EM 25/03/2**

**GLAUCO FONTGALLAND, Dr., UFCG**  
**Orientador(a)**

  
**SILVIO ERNESTO BARBIN, Dr., USP**  
**Orientador(a)**

  
**ADAILDO GOMES D'ASSUNÇÃO, Dr., UFRN**  
**Examinador(a)**

  
**MARCOS TAVARES DE MELO, Dr., UFPE**  
**Examinador(a)**

  
**RAIMUNDO CARLOS SILVÉRIO FREIRE, Dr., UFCG**  
**Examinador(a)**

  
**SEBASTIAN YURI CAVALCANTI CATUNDA, D.Sc., UFRN**  
**Examinador(a)**

**CAMPINA GRANDE - PB**

“Veni, vidi, vici...”

Júlio César 47 a.C

Dedico este trabalho à minha esposa Hosanete, meu filho Matheus e aos meus pais Genaldo dos Anjos e Iracy Ferreira dos Anjos (in memoriam).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à DEUS pois sem a fé nele nada podemos alcançar. Aos meus orientadores, Professor Dr. Glauco Fontgalland e Professor Dr. Sílvio Ernesto Barbin, pela orientação, conselhos e lições de vida. À minha família, minha esposa e meu filho que sempre me apoiaram durante a realização do doutorado e pelo entendimento nos momentos em que não pude dar a devida assistência que eles merecem. À UFCG pela oportunidade de realizar meus estudos de doutorado, à UFPB pelo apoio durante a realização da pesquisa, ao LEMA da UFCG pelo suporte nos experimentos realizados, ao LABEME e LABPAV da UFPB pelo valioso suporte durante as realizações de experimentos ao longo de toda a pesquisa. À EMBRAPA na pessoa do Dr. José Renato Cortez, Siusp/UFPB, ao Prof. Dr. Luiz Renato de Araújo Pontes (in memoriam), que nos incentivou a fazermos o doutorado.

Agradeço também a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização do doutorado, seja por palavras de incentivo ou críticas construtivas.

## RESUMO

A vermiculita,  $(\text{Mg, Ca})_{0,4} (\text{Mg, Fe})_3 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio, alumínio, ferro e outros elementos. A vermiculita na sua forma expandida é amplamente utilizada na construção civil (concreto leve e isolamento térmico e acústico), agricultura (controle de unidade de solos), indústria (embalagens, tintas e pastilhas de freios) e como agente adsorvente para tratamento de efluentes industriais e cursos d'água contaminados por petróleo e seus derivados. As técnicas atualmente utilizadas fazem o uso de fornos de chama direta ou chama indireta trabalhando a uma temperatura entre 800 °C-1000 °C. O objetivo da presente tese é estudar a expansão de vermiculita mediante o uso de radiação de micro-ondas, os efeitos que ocorrem no mineral vermiculita após ser submetida a uma radiação de micro-ondas, bem como avaliar o uso do material expandido por micro-ondas em uma aplicação prática na recuperação de água contaminada por óleo, simulando uma contaminação por petróleo.

No presente estudo amostras de vermiculita em seu estado natural foram expandidas mediante o uso de radiação de micro-ondas a uma potência de 700 W. A composição química e umidade da vermiculita em estado bruto e o nível de potência aplicada são fatores que influenciam a taxa de expansão. A partir dos dados obtidos no presente estudo constatou-se que o uso de radiação de micro-ondas manteve praticamente inalterado as características originais da fase mineral da vermiculita, fato este que contribui para a manutenção das propriedades acústicas e de isolamento térmico. Em experimento para avaliação da capacidade de adsorção de óleo da vermiculita expandida por micro-ondas, foi obtida uma taxa de recuperação de água de 93,55%, contra 80,32% obtida com vermiculita expandida comercial. O resultado obtido mostrou-se bastante promissor no tocante ao uso da vermiculita expandida por energia de micro-ondas em processos de adsorção de óleo e seus derivados.

**Palavras chave:** Radiação de micro-ondas, expansão, constante dielétrica, minerais micáceos, vermiculita expandida.

## ABSTRACT

Vermiculite  $(\text{Mg, Ca})_{0.4} (\text{Mg, Fe})_3 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , is a hydrated silicate of magnesium, aluminum and iron with lamellar micaceous structure, and basal cleavage. The term vermiculite is also commercially used to designate a group of micaceous minerals consisting of about nineteen varieties of hydrated silicates of magnesium, aluminum, iron and other elements. The vermiculite in its exfoliated form is widely used in construction (lightweight concrete, thermal /acoustic insulation), agriculture (humidity soil control), industry (packaging, paints and brake pads) and as an adsorbent agent for industrial wastewater treatment and waterways contaminated by oil. Present techniques used to exfoliate vermiculite make use of furnaces that use the direct flame or indirect flame systems generally working in temperature range from  $800^\circ \text{C}$  up to  $1000^\circ \text{C}$ . The objective of this thesis is to study the expansion of vermiculite by using microwave radiation, the effects that occur in the mineral vermiculite after being subjected to microwave radiation, as well as evaluating the use of expanded material by microwaves in a practical application in the recovery of water contaminated by oil, simulating an oil pollution.

In the present study vermiculite samples in their natural state have been expanded by the use of microwave radiation at a power of 700 W. The low thermal conductivity, diffusivity, chemical composition and moisture of vermiculite in its raw state and the power level applied are factors that influence the rate of expansion. From the data obtained in the present study it was found that the use of microwave radiation remained virtually unchanged the original characteristics of the mineral phase of Vermiculite (the oxides), a fact that contributes to the maintenance of acoustic and thermal insulation properties. In experiments to evaluate the capacity of the vermiculite exfoliated by microwave radiation in the adsorption of oil, a water recovery rate of 93.55 % was achieved, against 80.32 % obtained with commercial exfoliated vermiculite, this demonstrated the highest adsorption capacity of vermiculite exfoliated by microwave radiation which is a relevant factor in treatment of streams contaminated by oil.

**Keywords:** Microwave radiation, exfoliation, dielectric constant, micaceous minerals, exfoliated vermiculite.

## SUMÁRIO

Lista de figuras .....	7
Lista de tabelas .....	10
Lista de abreviaturas .....	11
Lista de símbolos .....	14
<b>Capítulo 1. Apresentação</b> .....	<b>18</b>
Introdução .....	18
1 Situação atual da expansão de vermiculita no Brasil .....	19
1.1 Apresentação do problema.....	21
1.2 Objetivos e hipóteses .....	21
1.2.1 Proposta.....	21
1.2.2 Objetivos .....	21
1.2.3 Hipóteses .....	22
1.3 Relevância do estudo .....	22
1.3.1 Benefícios resultantes do estudo proposto.....	22
1.3.2 Viabilidade do estudo.....	23
1.3.3 Conceituação do estudo .....	23

1.4 Mineral utilizado no estudo .....	24
1.5 Aplicações da radiação de micro-ondas na indústria, ciência, medicina e uso doméstico .....	25
1.6 Aplicações das micro-ondas na indústria mineral .....	26
1.7 Efeitos da radiação de micro-ondas em alguns minerais .....	26
1.8 Vermiculita .....	28
1.9 Mineralogia .....	30
1.10 Aspectos geológicos .....	32
1.11 Processamento da vermiculita .....	33
1.12 Aplicações da vermiculita .....	35
<b>Capítulo 2. Princípios do aquecimento dielétrico .....</b>	<b>36</b>
Introdução .....	36
2.1 Linearidade, homogeneidade, isotropia e meios não dispersivos .....	36
2.2 Permissividade dielétrica, condutividade elétrica e classificação dos fenômenos dielétricos .....	38
2.2.1 Permissividade absoluta .....	38
2.2.2 Permissividade relativa .....	39
2.2.3 Permissividade relativa complexa .....	39
2.2.4 Permissividade limitada .....	41
2.2.5 Condutividade dielétrica .....	41
2.2.6 Classificação dos fenômenos dielétricos .....	41
2.2.7 Descrição dos fenômenos .....	43
2.2.8 Efeito da frequência .....	46
2.2.9 Efeito da temperatura .....	47
2.2.10 Efeito da umidade .....	48

2.3 Polarização dielétrica.....	49
2.3.1 Mecanismos de polarização elétrica.....	50
2.3.2 Polarização eletrônica .....	51
2.3.3 Polarização iônica .....	51
2.3.4 Polarização de orientação.....	52
2.4 Aquecimento de materiais por MW.....	56
2.5 Os efeitos da radiação de micro-ondas em minerais .....	58
2.6 Parâmetros que afetam o aquecimento por micro-ondas.....	59
2.7 Potência absorvida e permissividade dielétrica.....	60
2.8 Temperatura e frequência .....	61
2.9 Umidade .....	61
2.10 Comportamento da vermiculita submetida à radiação de micro-ondas.....	61
2.11 Conclusão .....	62
<b>Capítulo3. Técnicas utilizadas para determinação das propriedades dielétricas da vermiculita.....</b>	<b>64</b>
Introdução.....	64
3.1 Reflectometria no domínio do tempo(TDR) .....	64
3.2 Reflectometria no domínio do tempo(TDR) na determinação da umidade.....	68
3.3 Constante dielétrica da água e componentes materiais .....	69
3.4 Linha de transmissão em microfita.....	73
3.5 Linhas de transmissão planares em micro-ondas .....	74
3.6 Microfita.....	75
3.7 Dimensionamento da linha de microfita.....	77

3.8 Método Nicholson-Ross-Weir .....	80
3.9 Conclusão .....	82
<b>Capítulo 4. Determinação da constante dielétrica da vermiculita .....</b>	<b>83</b>
Introdução .....	83
4.1 Relação entre umidade e constante dielétrica.....	83
4.2 Equações de calibração.....	85
4.3 Modelo dielétrico para determinação do conteúdo de água .....	85
4.4 Determinação da constante dielétrica da vermiculita por meio da TDR.....	87
4.5 A sonda Delta-T PR2.....	89
4.6 Amostra de vermiculita .....	91
4.7 Procedimento experimental .....	93
4.8 Resultados.....	95
4.9 Determinação da permissividade complexa da vermiculita .....	97
4.10 Conclusão .....	100
<b>Capítulo 5. Expansão de vermiculita por micro-ondas .....</b>	<b>101</b>
Introdução.....	101
5.1 Experimentos com amostras de vermiculita.....	101
5.2 Determinação da potência real de MW do forno.....	104
5.3 Ensaio com amostras de vermiculita.....	105
5.4 Imagens da expansão da vermiculita por MEV.....	107
5.5 Curva de aquecimento da vermiculita .....	109
5.6 Difractometria (DRX) da vermiculita expandida por MW .....	110
5.7 Análise das amostras de vermiculita .....	112

5.8 Conclusão .....	115
<b>Capítulo 6. Aplicação da vermiculita expandida por micro-ondas na remoção de óleo .....</b>	<b>116</b>
Introdução.....	116
6.1 Vermiculita como agente adsorvente .....	116
6.2 Metodologia.....	118
6.3 Aspectos teóricos da adsorção .....	118
6.4 Tipos de adsorção .....	119
6.5 Tipos de adsorvente .....	119
6.6 Adsorventes mais utilizados na indústria .....	120
6.7 Experimentos com vermiculita .....	121
6.8 Resultados.....	124
6.9 Conclusão .....	125
<b>Capítulo 7. Conclusão .....</b>	<b>126</b>
<b>Referências.....</b>	<b>128</b>
<b>Publicações.....</b>	<b>133</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>135</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estrutura da vermiculita .....	29
Figura 1.2 Imagens de microscopia de força atômica da estrutura da vermiculita .....	31
Figura 1.3 Amostra de vermiculita (Santa Luzia) .....	34
Figura 2.1 Definição do ângulo de perda.....	41
Figura 2.2 Representação de $\epsilon'$ e $\epsilon''$ como função de $f$ .....	42
Figura 2.3 Profundidade de penetração típica no interior de um material .....	45
Figura 2.4 Mecanismos que alteram o fator de perdas.....	47
Figura 2.5 Efeito da temperatura sobre o fator de perda.....	47
Figura 2.6 Momento dipolar da água .....	50
Figura 3.1 Diagrama representativo de uma linha de transmissão(LT) L,R,C e G.....	66
Figura 3.2-Permissividade aparente em função da condutividade em 250 e 750 MHz.....	67
Figura 3.3 Componentes real e imaginária da permissividade relativa da água a 25 °C.....	70
Figura 3.4 Gráfico típico de uma sonda TDR.....	71
Figura 3.3 Sonda PR2 parte do oscilador e conector de transferência de dados.....	61
Figura 3.4 linhas de transmissão planares básicas.....	75
Figura 3.6 Microfita.....	75
Figura 4.1 Sonda PR2 - oscilador e conector para transferência de dados .....	89
Figura 4.2 Sonda PR2 – tubo PVC, sonda e tubo de acesso .....	89
Figura 4.3 Medidor de umidade HH2.....	90
Figura 4.4 Amostra de vermiculita utilizada nos ensaios.....	92
Figura 4.5 Sonda PR2 inserida no tubo de acesso.....	92

Figura 4.6 Dispositivo desenvolvido para centralização do tubo de acesso.....	92
Figura 4.7 Vermiculita durante a secagem ao Sol.....	94
Figura 4.8 Amostra de vermiculita após secagem ao Sol por 8 horas.....	94
Figura 4.9 Amostra de vermiculita em estufa mufla a 110 °C por 24 horas.....	94
Figura 4.10 Amostra de vermiculita antes da retirada da umidade.....	95
Figura 4.11 Diminuição do volume devido à perda de umidade.....	95
Figura 4.12 Umidade volumétrica vs constante dielétrica .....	96
Figura 4.13 Umidade volumétrica vs umidade após 24 horas a 110 °C.....	96
Figura 4.14 Microfita e isopor para acomodar a amostra.....	98
Figura 4.15 Microfita e “sample holder” com os cabos de conexão ao VNA.....	99
Figura 4.16 Amostra de vermiculita colocada na estrutura.....	99
Figura 4.17 Realização das medições com o VNA.....	99
Figura 5.1 Aquecimento no interior do forno de micro-ondas .....	102
Figura 5.2 Posicionamento da amostra de vermiculita bruta no interior da cavidade do forno de MW .....	102
Figura 5.3 Amostra de vermiculita bruta no interior do forno .....	103
Figura 5.4 Amostra de vermiculita bruta da figura 5.2 após expansão.....	103
Figura 5.5 Amostra de vermiculita bruta da figura 5.3 após expansão.....	103
Figura 5.6 Determinação da potência real do forno de micro-ondas.....	104
Figura 5.7 Distribuição de calor na amostra no interior do forno.....	106
Figura 5.8 Partícula de vermiculita em estado natural.....	107
Figura 5.9 Expansão das lamelas após retirada das moléculas de água.....	108
Figura 5.10 Padrão de expansão das lamelas.....	108

Figura 5.11 Gráfico de aquecimento da vermiculita por micro-ondas .....	109
Figura 5.12 Representação dos planos de reflexão dos Raios X .....	111
Figura 5.13 Amostras enviadas para análise .....	112
Figura 5.14 Difratoograma da amostra de vermiculita bruta.....	113
Figura 5.15 Difratoograma da amostra de vermiculita expandida(comercial).....	113
Figura 5.16 Difratoograma da amostra de vermiculita expandida por MW.....	114
Figura 6.1 Vermiculita expandida por micro-ondas.....	121
Figura 6.2 Vermiculita expandida comercial.....	122
Figura 6.3 Recipiente utilizado para simular uma contaminação por óleo.....	122
Figura 6.4 Vermiculita expandida em fase de adsorção do óleo.....	122
Figura 6.5 Óleo em fase de adsorção pela vermiculita expandida.....	123
Figura 6.6 Etapa de filtragem para recuperação da água.....	123
Figura 6.7Água após adsorção do óleo pela vermiculita expandida.....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Composição química da vermiculita de Santa Luzia.....	24
Tabela 1.2 Resposta de minerais ao aquecimento por micro-ondas.....	27
Tabela 4.1 Permissividade complexa da vermiculita (medido).....	97
Tabela 4.2 Permissividade complexa da vermiculita (simulação CST MW STUDIO®).....	98
Tabela 5.1 Fator de expansão de amostras de vermiculitas expandidas por MW.....	105
Tabela 6.1 Resultados finais do experimento.....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAR-Analisador automático de rede

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas

ADD- Absorção dipolar de Debye

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Alumina

Al-Aluminio

ASTM- American Society of Treatment of Minerals

Ca-Cálcio

CaO- Calcita

C-Carbono

CEM-Campo eletromagnético

CO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trióxido dióxido de carbono

CuO-Óxido de cobre

CuS-Sulfato de cobre

DRX-Difratometria de Raios-X

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

EM- Eletromagnético

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ferrita

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Magnetita

FE-Fator de expansão

Fe-Ferro

g- grama

GHz-Gigahertz

H<sub>2</sub>O- Água

ISMD- Indústria, científico, médico e doméstico

ISMI-Indústria, medicina e científico e instrumentação

IV-Infravermelho

Kg-Quilograma

KW- Quilowatt

kWh-Quilowatt-hora

LABEME-Laboratório de Ensaio de Materiais (UFPB)

LCA-Linha coaxial aberta

LEMA-Laboratório de Eletromagnetismo Aplicado (UFCG)

LT-Linha de transmissão

MATLAB- Math laboratory

Meq- Mega elétron equivalente

Mg-Magnésio

MgO-Óxido de magnésio

MHz- Megahertz

MLT-Método da linha de transmissão

Mohr- Escala de dureza de materiais

MW-Micro-ondas

MST-Material sob teste

NRW-Nicholson- Ross-Weir

OH-Grupo hidroxila

O-Oxigênio

OR-Ondas de rádio

PVC- Cloreto de polivinila

RADAR-Radio Detection and Ranging

TDR-Reflectometria no domínio do tempo

RF-Rádio frequência

Si-Silício

SiO<sub>2</sub>-Sílica

SI-Sistema Internacional de Unidades

TEM- Transverso eletromagnético

TLR- Calibração Through line reflect

UFMG-Universidade Federal de Campina Grande

UFPB-Universidade Federal da Paraíba

UNPA-Unidade de Pesquisa Aplicada (UFRN)

UV-Ultra violeta

VNA-Vector network analyser

XRD- X-Ray Diffractometry

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon_r$ - Permissividade relativa

$\epsilon_0$ - Permissividade absoluta no vácuo=  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m

$\mu_0$ - Permeabilidade magnética no vácuo= $1,257 \times 10^{-6}$  H/m

$\mu_r$ - Permeabilidade magnética relativa

$\epsilon'$ -Componente real da permissividade complexa

$\epsilon''$ -Componente complexa da permissividade

$\tan\delta$ -Tangente de perdas

$\pi=3,1415592654$

$\theta$ - Umidade volumétrica

$\tau$ - Tempo de relaxação

$\wedge$ -Operador

$\omega$ - frequência em radianos por segundo

$f$ - Frequência em Hertz

$\sigma$ - Condutividade

$\mu$ -Permeabilidade magnética

$\lambda$ -Comprimento de onda

$\chi$ -Susceptibilidade magnética

$\kappa$ - Constante de Boltzman=  $1,3806503 \times 10^{-23}$  J/K

$\nu$ - Viscosidade

$\alpha_e$  – Polarizabilidade eletrônica

$V_p$ - Velocidade de propagação

$Z_{in}$ -Impedância de entrada

$\sqrt{\epsilon}$ - Índice de refração

# CAPÍTULO 1

## APRESENTAÇÃO

### INTRODUÇÃO

A engenharia por suas características, transforma os diversos elementos ( minérios, substâncias químicas) e fontes de energia (solar, eólica, petróleo, gás natural) presentes na natureza em dispositivos que serão utilizados pela humanidade. Este fato é bastante perceptível no tocante à indústria de beneficiamento de minério. De maneira realística, o Homem depende dos elementos presentes no meio ambiente para sobreviver. A natureza fornece os elementos básicos para manutenção da vida tais como, oxigênio, água, alimento e elementos básicos para confecção de roupas, bem como os materiais necessários à produção de bens de consumo indispensáveis na vida moderna (computadores, eletricidade, fornos de micro-ondas entre outros). Entretanto, os elementos básicos necessários à manutenção da vida, tais como, oxigênio e água, não necessitam de transformações industriais para que possam ser utilizados. Já a matéria prima necessária à fabricação de bens de consumo que proporcionem conforto e bem estar, necessita ser transformada por meio de processos industriais de forma a poder ser utilizada na manufatura de artigos de uso indispensável no cotidiano da vida moderna. Por exemplo, o aço é produzido a partir do minério de ferro, o qual requer operações de mineração para extraí-lo do subsolo, de forma a suprir as demandas pelo mineral de acordo com o crescimento da população mundial.

A indústria de processamento mineral é responsável pela produção e suprimento da matéria prima (minério em sua forma bruta) em quantidades suficientes para a produção de artigos de consumo. De forma a atingir este pré-requisito o mineral deve ser beneficiado de forma eficiente e efetivamente separado do material de ganga durante o processo de preparação do mesmo. O propósito da presente tese é propor o processamento da vermiculita mediante o uso de radiação de micro-ondas como uma alternativa aos métodos atualmente utilizados, de maneira a promover uma maior eficiência no processamento industrial da vermiculita, redução da perda de material em seu estado bruto (ganga), redução da poluição ambiental e redução do uso de combustíveis fósseis no beneficiamento deste mineral.

Dentre os diferentes tipos de minerais micáceos, a vermiculita é o mineral que apresenta maior uso comercial devido a sua importância em aplicações industriais, controle de umidade de solos, produção de concreto leve, isolamento termo acústico e tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos, petróleo e seus derivados.

Atualmente o processo de produção de vermiculita expandida é realizado mediante o uso de fornos que utilizam o método da chama direta ou chama indireta. Nesses dois tipos de processamento há uma grande perda de material, denominado ganga, resultante da não expansão completa das partículas de vermiculita, acarretando desta forma, um grande desperdício de matéria-prima já que esse material (a ganga) não pode ser reutilizado para reprocessamento.

O uso da radiação de micro-ondas para produção de vermiculita expandida, objeto de estudo da tese, é uma técnica promissora haja vista a possibilidade de redução do tempo de processamento do mineral e melhoria no processo industrial desse mineral. Outro ponto de grande relevância da pesquisa, é que com o uso de energia de micro-ondas para produção de vermiculita expandida, haja uma redução no uso de combustíveis fósseis (óleo, gás natural), de fumos (fumaça proveniente do processo de expansão), bem como redução da poluição do meio ambiente devido à redução do descarte de resíduos na natureza.

### **1- Situação atual da expansão de vermiculita no Brasil**

As técnicas atualmente utilizadas na produção de vermiculita expandida empregam em sua maior parte o uso de fornos de chama direta ou chama indireta. Nesses tipos de fornos, é geralmente empregado um maçarico que aquece o mineral (vermiculita bruta) a uma temperatura entre 800 °C e 1000 °C. Um primeiro problema que identificamos nesses tipos de processo é a impossibilidade de haver um controle da temperatura durante a expansão do material (vermiculita), com isso, há a possibilidade de se aplicar uma temperatura acima do necessário para o processo de expansão o que acarreta uma queima do material bruto, ocasionando perda de material, aumento no consumo de gás ou óleo.

O combustível geralmente empregado nesse tipo de processamento é o gás natural ou óleo. No processo denominado chama direta, a vermiculita bruta cai por gravidade em uma estrutura que tem um maçarico posicionado no ponto de passagem do mineral.

Na técnica da chama direta utiliza-se geralmente um maçarico e as partículas de vermiculita ao passarem pela chama do maçarico, sofrem um choque térmico o que causa a sua expansão.

No processo da chama indireta o material entra em contato com uma chapa metálica previamente aquecida por maçarico ou mediante uma resistência nos fornos rotativos, e quando a vermiculita bruta toca essa chapa metálica aquecida, há a expansão do material. Este processo também é utilizado em fornos rotativos elétricos, em que a vermiculita ao entrar no cilindro giratório, toca em um cilindro fixo aquecido por uma resistência disposta em seu interior, o que causa a sua expansão. Estes métodos são bastante ineficientes haja vista que há uma grande perda de material, denominado ganga, o qual não pode retornar à planta de beneficiamento, o que além de acarretar perdas monetárias, causa uma poluição ambiental, pois o material não processado (ganga) é descartado no meio ambiente.

Outro fator que leva a um baixo rendimento destes fornos é que a vermiculita apresenta uma baixa condução térmica, fator este que diminui o fator de expansão final, fazendo com estes fornos apresentem uma taxa de expansão, em torno de 6 a 8 vezes o volume inicial, valores bem abaixo das 30 vezes o volume inicial apresentados na literatura referente à vermiculita. Este fato ocorre devido ao fato da vermiculita apresentar uma baixa capacidade de transferência de calor. Com isso não há uma transmissão do calor ou convecção de um floco já aquecido para o outro ainda não aquecido.

Outros fatores também influem para que não seja obtida altas taxas de expansão da vermiculita, sendo eles:

**Umidade-** É responsável pelo aumento na superfície específica da vermiculita. Com seu aumento há um decaimento na taxa de expansão devido aos flocos de vermiculita ficarem mais úmidos dificultando assim a sua expansão.

**Composição química-** Vermiculitas que apresentam um alto valor nos níveis de potássio(K) apresentam uma menor expansão, pois o potássio dificulta a liberação das moléculas de água ligadas à estrutura tetraédrica.

**Baixa capacidade calorífica-** A vermiculita apresenta uma baixa capacidade de transferência de calor. Este fato faz com que os flocos expandidos já aquecidos não consigam transferir esse calor para os flocos ainda não aquecidos.

## **1.1- Apresentação do problema**

Conforme o que foi exposto no item anterior os principais problemas que podem ser identificados no processamento mineral para a produção de vermiculita expandida são:

- Ineficiência no aproveitamento total da matéria prima para produzir vermiculita expandida;
- Altas perdas de material que ocasionam rejeitos (ganga);
- Impossibilidade de controlar a temperatura durante a expansão, pois na técnica da chama direta não há como estabelecer a temperatura real durante o processamento;
- Produto final com baixa qualidade, resultando em menor valor agregado ao produto.

Do ponto de vista econômico se os problemas apresentados puderem ser resolvidos mediante o uso de radiação de micro-ondas no processo de expansão de vermiculita, pode-se obter um lucro econômico satisfatório, pois haverá uma redução dos custos operacionais, maior eficiência no tocante ao aproveitamento do material, maior qualidade do produto final e, por conseguinte, maior valor de revenda.

## **1.2- Objetivos e hipóteses**

### **1.2.1- Proposta**

A técnica utilizada na presente tese é o uso da radiação de micro-ondas para expansão da vermiculita bruta. Serão avaliados no presente estudo, as alterações que podem ocorrer na parte mineral da vermiculita (óxidos) e sua utilização como agente adsorvente em situações de contaminação de água por óleo.

### **1.2.2- Objetivos**

O propósito investigativo da tese é avaliar a possibilidade do uso da radiação de micro-ondas no processo de expansão de vermiculita, de maneira a permitir um maior aproveitamento do material bruto e, por conseguinte uma melhor eficiência no beneficiamento deste mineral. Também faz parte do presente estudo, verificar se há alterações na fase mineral da vermiculita, no tocante aos óxidos e avaliar o potencial de adsorção de óleo da vermiculita expandida por MW.

### **1.2.3- Hipóteses**

#### Hipótese 1

Se a vermiculita bruta puder ser expandida por energia de micro-ondas, os elementos que constituem a fase mineral (os óxidos) não sofrerão alterações significativas que interfiram nas propriedades de isolamento térmico e acústico do mineral estudado.

#### Hipótese 2

Se as características da fase mineral da vermiculita após o uso de energia de micro-ondas, não apresentarem variações em seus elementos químicos de forma significativa, a capacidade de adsorção de óleo poderá ser melhorada, auxiliando assim a recuperação de cursos d'água contaminados por óleo.

### **1.3- Relevância do estudo**

São apresentados nos próximos itens a importância e relevância do estudo proposto na presente tese, bem como a sua contribuição técnico-científica.

#### **1.3.1- Benefícios resultantes do estudo proposto**

Os benefícios que podem ser obtidos com o uso de micro-ondas na produção de vermiculita expandida são:

- Melhoria no processamento da vermiculita bruta;
- Possibilidade de controle do grau de expansão;
- Redução do desperdício de matéria prima (Ganga);
- Manutenção da fase mineral do material (óxidos);
- Maior qualidade do produto final (vermiculita expandida);
- Menor temperatura de processamento;
- Redução no uso de combustíveis fósseis;
- Redução da poluição ambiental.

### **1.3.2- Viabilidade do estudo**

Grande parte dos sistemas industriais que fazem uso da radiação de micro-ondas para processamento de materiais são projetos tendo por base as propriedades dielétricas da água, entretanto no processamento de minerais as propriedades dielétricas são bastante diferentes das da água, e em se tratando da vermiculita, já que a mesma é constituída por uma combinação de óxidos e água Inter lamelar, as suas propriedades dielétricas são decorrentes da combinação dos elementos que fazem parte da sua constituição. Sistemas baseados na utilização de micro-ondas para aplicações industriais em grande escala, exigem sistemas de alta potência, em alguns casos 75 kW [1]. No caso da vermiculita sistemas com 23 kW foram utilizados com sucesso [2].

Embora se tenham estudos que provem que há uma redução considerável em kWh/t, com o uso de micro-ondas, há a necessidade de se fazer um estudo da viabilidade econômica de tais sistemas, haja vista que além da complexidade dos equipamentos, há ainda um custo de manutenção dos mesmos. Estes custos operacionais são mais altos dos que atualmente são necessários com as técnicas convencionais. Em termos de Brasil, em que há uma grande preocupação por parte do setor industrial com os gastos com energia, para que um sistema baseado em micro-ondas possa ser utilizado em grande escala para produzir vermiculita expandida, há a necessidade de que além de eficiente, o mesmo possa utilizar uma potência menor, e menor consumo kWh/Ton.

Este é um desafio que pode ser resolvido através do uso de um sistema de expansão assistida por micro-ondas, em que a produção de vermiculita expandida, trabalhando em baixa potência de micro-ondas. Desta forma haverá uma redução dos custos de manutenção do equipamento, facilidade de operação e produto final com um maior valor agregado junto ao mercado consumidor.

### **1.3.3- Conceituação do estudo**

O efeito do uso das micro-ondas tem levado a diversas discussões entre os pesquisadores nas últimas décadas. Basicamente o tipo de fonte de energia é a principal diferença encontrada entre os processos que utilizam micro-ondas e os processos que utilizam técnicas convencionais. De um modo geral, os processos convencionais são baseados no efeito da condução térmica e radiação do calor nos materiais. De maneira contrastante, o aquecimento dielétrico baseia-se nas vibrações das moléculas para aquecer os materiais, desta forma tem-se que o processamento de aquecimento inicia-se do interior do material para fora devido à fricção interna das moléculas.

No caso da vermiculita, o uso de micro-ondas no processo de expansão do material age unicamente nas moléculas de água (água estrutural) entre as lamelas do mineral, esta por sua vez ao se transformar em vapor ocasiona um aumento na pressão entre as lamelas, que ao ser liberado (vapor) leva a um aumento no espaço entre as lamelas, num processo denominado expansão ou exfoliação.

#### 1.4- Mineral utilizado no estudo

Durante a realização do estudo utilizamos vermiculita bruta (concentrado de vermiculita) proveniente do município de Santa Luzia no interior da Paraíba. Não utilizamos vermiculita proveniente de outros estados, pois o foco do estudo foi estudar a vermiculita proveniente da Paraíba. França [3] apresentou um estudo sobre a vermiculita da região de Santa Luzia na Paraíba. Como utilizamos vermiculita da mesma região (Santa Luzia) as amostras utilizadas na presente tese apresentam as mesmas características descritas em [3]. A tabela 1.1 apresenta os elementos que compõem a vermiculita utilizada na pesquisa. A composição química (elementos constituintes) da vermiculita utilizada durante todos os experimento é apresentada na tabela 1.1.

<b>Composto</b>	<b>Percentual (%)</b>
Na <sub>2</sub> O	1,0
K <sub>2</sub> O	4,6
MgO	19,9
SiO <sub>2</sub>	42,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8
H <sub>2</sub> O <sub>(umidade)</sub>	5,4
H <sub>2</sub> O <sub>(estrutural)</sub>	12,9

Tabela 1.1- Composição química da vermiculita de Santa Luzia Paraíba (França et al. 2002)

### **1.5- Aplicações da radiação de micro-ondas na indústria, ciência, medicina e uso doméstico**

As pesquisas das aplicações das micro-ondas nos ramos científicos, médico e doméstico (ISMD) desenvolveram-se de forma lenta segundo estudos feitos por Stuchly [4]. A primeira aplicação industrial das micro-ondas foi feita em 1937 para o aquecimento de materiais. A Raytheon na década de 1940 iniciou a utilização comercial da radiação de micro-ondas, com a comercialização de fornos de micro-ondas.

As primeiras unidades começaram a ser comercializadas pela Raytheon Corporation em 1947 de acordo com Gallawa [5].

A partir dos anos 70 do século passado, diversas publicações relataram os estudos realizados sobre a aplicação da radiação de micro-ondas no processamento de alimentos. Nestes artigos, foi constatado que embora as pesquisas no uso da radiação de micro-ondas no processamento de alimentos e outros materiais fossem menores do que as pesquisas da aplicação das micro-ondas em telecomunicações, um considerável avanço foi atingido principalmente devido aos custos energéticos observados na época, decorrentes da crise mundial do petróleo (1973), o que tornou o uso da radiação de micro-ondas bastante atrativo em aplicações industriais. Inicialmente a produção de cerâmicas usufruiu das vantagens do uso da radiação de micro-ondas, no processo sinterização de cerâmicas.

Comparando-se com as técnicas convencionais, em que há necessidade de aquecer o material de forma lenta até a temperatura adequada e em seguida o resfriamento gradual do material, a aplicação da radiação de micro-ondas no processo de sinterização, produziu os mesmos efeitos com a vantagem de reduzir os custos com energia e melhor qualidade do produto final. Agrawal [6] fez uso da radiação de micro-ondas na sinterização de cerâmicas, compósitos, metais e materiais transparentes às micro-ondas.

No caso da sinterização de compósitos de carbonato de tungstênio, as micro-ondas apresentaram vantagens em relação aos métodos tradicionais, devido à produção de microestruturas mais finas e condições de sinterização mais baixas. Embora os metais sejam excelentes refletores de micro-ondas à temperatura ambiente, quando estão na forma de pó, grande parte dos metais e ligas interage bem quando submetidos às micro-ondas. Em estudos realizados por Scharz [7] e Dalton [8] foi demonstrada a viabilidade do uso das micro-ondas no processo de vulcanização da borracha e medições sem contato físico na indústria do aço.

Na agricultura foram realizados estudos no controle de insetos mediante o uso de micro-ondas, tratamento de grãos entre outros. Morozv [9] realizou um estudo no qual demonstrou a influência de diferentes bandas de radiação de micro-ondas nas propriedades de sementes e crescimento de plantas.

### **1.6- Aplicações das micro-ondas na indústria mineral**

A maioria das aplicações industriais da radiação de micro-ondas, excluindo-se as aplicações na indústria das telecomunicações, baseiam-se no aquecimento das moléculas de água, semelhantes aos fornos de micro-ondas de uso doméstico. Entretanto, os aquecedores e fornos para uso industrial geralmente são projetados para o uso específico em determinado material de acordo com suas propriedades dielétricas. De um modo geral, os aquecedores industriais são adequados aos processos de secagem, já que são projetados em função das propriedades dielétricas da água. Entretanto, no caso do processamento de minerais, as propriedades dos minerais são bastante diferentes das da água, o que faz com que seja necessário um conhecimento prévio das propriedades dielétricas do material a ser processado por micro-ondas.

É importante enfatizar ainda, que devido às restrições quanto ao uso da faixa de micro-ondas por diversos países, os pesquisadores trabalham numa faixa de frequência não otimizada, o que impossibilita todo o potencial do uso da radiação de micro-ondas no processamento mineral. Embora haja esta limitação de ordem técnica, bons resultados são obtidos no processamento de minerais com radiação de micro-ondas com sistemas utilizando as bandas de frequências permitidas.

### **1.7- Efeitos da radiação de micro-ondas em alguns minerais**

Chen [10] em um trabalho que é considerado como uma importante referência realizou experimentos para a determinação da resposta de vários minerais quando submetidos a um aquecimento por micro-ondas (2,45 GHz) com uma potência de 650 W. A tabela 1.2 apresenta alguns elementos minerais que constituem a vermiculita e a sua resposta ao aquecimento por micro-ondas.

<b>Mineral</b>	<b>Tempo para atingir a temperatura máxima (minutos)</b>	<b>Temperatura máxima ( ° C )</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>24</b>	<b>1900</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.2</b>	<b>1000</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>0.5</b>	<b>500</b>
<b>MgO</b>	<b>40</b>	<b>1300</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>	<b>70</b>

Tabela 1.2- Resposta de minerais ao aquecimento por micro-ondas a uma potência de 650 W [10].

O comportamento dos minerais quando submetidos a um aquecimento por micro-ondas depende da sua composição. Por exemplo, quando o Fe substitui o Zn na esferalita, resultando na esferalita ferrosa, a mesma passa a responder a um aquecimento por micro-ondas. Este fato permite que a radiação de micro-ondas possa ser aplicada em tratamento mineral, bem como em processos de recuperação de minerais, como por exemplo, a extração da pirita do minério de ferro. Minerais de ganga como o SiO<sub>2</sub>, calcita e feldspato não aquecem. Em alguns minerais ocorre um rápido aquecimento quando submetidos a uma radiação de micro-ondas, gerando estresse térmico que leva ao surgimento de micro quebras na estrutura do mineral.

Este fato é utilizado nas técnicas de fragmentação de metais por micro-ondas, apresentando uma boa eficiência. O nível de potência de micro-ondas utilizado também influencia na resposta do mineral quando aquecido por micro-ondas, pois na medida em que o nível de potência aumenta, a taxa de aquecimento do mineral também aumenta, à exceção de minerais que apresentam baixas perdas (SiO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>) que não apresentam uma boa taxa de aquecimento em qualquer nível de potência utilizado. Por outro lado minerais com alta perdas (PbS, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) aquecem bem em vários níveis de potência [11].

Gasnier [12] utilizaram uma cavidade monomodo na realização de experimentos de síntese química em óxidos e hidróxidos na forma de pó. Nestes experimentos foi constatado que a redução e oxidação ocorrem de forma rápida, entretanto, o volume do material, as propriedades dielétricas e a potência de micro-ondas tem papel importante no processo. Harrison [13] e Rawson [14] conduziram estudos no aquecimento da bornita, calcocita,

chalcopirita, magnetita e pirita por micro-ondas em baixa potência (650 W a 2,45 GHz), comparando os resultados com as técnicas convencionais.

Foi observado neste estudo, um decaimento no Work Index (mede a energia necessária para cominuir um material) dos minerais estudados, e não ocorreram modificações na estrutura cristalina dos mesmos. Os estudos realizados na presente tese demonstraram que o processamento de vermiculita por micro-ondas não alteram de forma significativa as propriedades da fase mineral (óxidos) da vermiculita. Os resultados obtidos com as análises DRX, confirmaram o que foi exposto na literatura [15]. Dos Anjos [16], realizou experimentos em que demonstrou a importância da umidade durante o processo da expansão de vermiculita por micro-ondas, pois ficou demonstrado pelos experimentos que um aumento na umidade do material (vermiculita) causa um aumento na constante dielétrica da vermiculita, o que pode causar descasamentos entre o material e a cavidade de processamento, o que ocasiona perda na eficiência do sistema [16].

Este fato faz com que seja necessário um pré-aquecimento da vermiculita em seu estado natural de maneira a reduzir a umidade do material, evitando desta forma, que variações que possam ocorrer na umidade do material bruto ocasionem descasamentos entre a vermiculita e a cavidade de processamento, decorrentes de variações da constante dielétrica do material a ser processado.

### **1.8-A vermiculita**

A vermiculita,  $(\text{Mg,Ca})_{0,4} (\text{Mg, Fe})_3 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}$ , é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos.

O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato de que quando esse material expande sob aquecimento, suas partículas movimentam-se de forma semelhante à pequenos vermes.

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador (facilita o transporte de água em solos) [17].

A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e

absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados.

O valor comercial da vermiculita está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo seu elevado índice de expansão. Essas moléculas de água, quando aquecidas, de forma rápida, a temperaturas elevadas, transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral. Esse processo, chamado de expansão térmica, confere ao produto final múltiplas aplicações industriais. Na forma expandida a vermiculita é quimicamente ativa, biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade.

O mineral comercializado na forma expandida apresenta propriedades como baixos valores de massa específica aparente e de condutividade térmica. Essas características, associadas à granulometria, tornam o produto de vermiculita bastante atrativo para sua utilização em diversas áreas, dentre as quais, na construção civil, na agricultura, na fabricação de tintas, etc. A vermiculita expandida, quando recoberta por compostos de magnésio, pode remover com eficiência efluentes gasosos em usinas termo elétricas geradoras de eletricidade, promovendo a remoção de quantidades significativas de enxofre e nitrogênio dos efluentes gasosos, resultante da queima de combustíveis fósseis no processo de geração de energia, principalmente em usinas termoelétricas.

A vermiculita possui uma faixa de composições, que depende da composição da mica que a originou, da variação química durante o intemperismo (variações na temperatura do solo) e da troca iônica durante o processo de formação [17]. A figura 1.1 apresenta a estrutura da vermiculita.

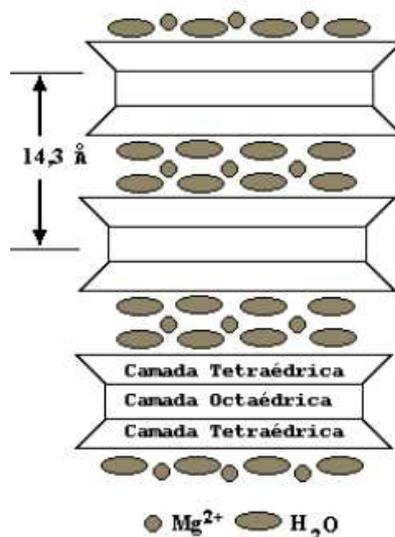


Figura 1.1- Estrutura da vermiculita

## 1.9 Mineralogia

Para que se tenha um maior entendimento das características mineralógicas da vermiculita, um mineral da família dos silicatos hidratados, faz-se necessário o conhecimento básico dos conceitos mineralógicos relacionados às micas, visto que a vermiculita tem semelhança com o grupo micáceo. Mica é um termo genérico aplicado a um grupo de minerais alumino-silicatados complexo, com estrutura lamelar e com diferentes composições químicas e propriedades físicas. As micas formam cristais planos hexagonais, com clivagem bem marcada, paralela à direção das superfícies planas, o que lhes confere a propriedade de laminação (se dividir em lâminas). Algumas micas apresentam maior facilidade de laminação, como é o caso da muscovita que, quando proveniente de pegmatitos, lamina mais facilmente do que a flogopita.

Em geral, as micas provenientes de pegmatitos intemperizados possuem maior facilidade de delaminação. Os depósitos de mica podem produzir micas em formato de folhas ou de lascas. As micas em formato de folhas são geralmente muscovitas e são encontradas em pegmatitos de granulometria grossa.

As micas em lascas são provenientes de depósitos pegmatitos intemperizados, antigamente as lascas de mica constituíam subproduto ou rejeito das operações com as micas em folha; porém, a sua demanda crescente incentivou o desenvolvimento de métodos de lavra nesses pegmatitos. Esse tipo de mica também é largamente encontrado em depósitos de mica xisto, que apresentam corpos largos e maior percentagem de micas do que os pegmatitos. A vermiculita é um silicato hidratado (apresenta moléculas de água em sua estrutura) de formato lamelar, contendo óxidos de ferro, magnésio, potássio e alumínio. Suas características físicas são as mesmas das micas, no que se refere à clivagem típica, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém sem elasticidade, e com cores que variam do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico [17]

A dureza do mineral pode variar de 2,1 a 2,8, na escala Mohs (medida do grau de dureza de um material, indo de 1 a 10. O diamante é o material de maior dureza apresentando um valor igual a 10 nessa escala), e a massa específica é 2,5 g/cm<sup>3</sup>. A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1 (uma estrutura octaédrica e duas tetraédricas), que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetra coordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexa coordenado) entre elas.

Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup>, eventualmente Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, nos grupos tetraédricos, e Al<sup>3++</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup>,

eventualmente  $\text{Cr}_3^+$ ,  $\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Zn}_2^+$  e  $\text{Li}^+$ , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma tri octaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidos (formas dioctaédricas).

Cabe mencionar que a estrutura cristalina tetraédrica ou octaédrica favorece a troca catiônica, no processo de intercalação da vermiculita, em que novas classes de materiais podem ser formadas, com a adsorção do agente intercalante, assim como sua aplicação na remoção de metais pesados e adsorção de óleo da indústria petrolífera. A figura 1.2 apresenta a estrutura atômica de algumas vermiculitas de diferentes regiões [18].

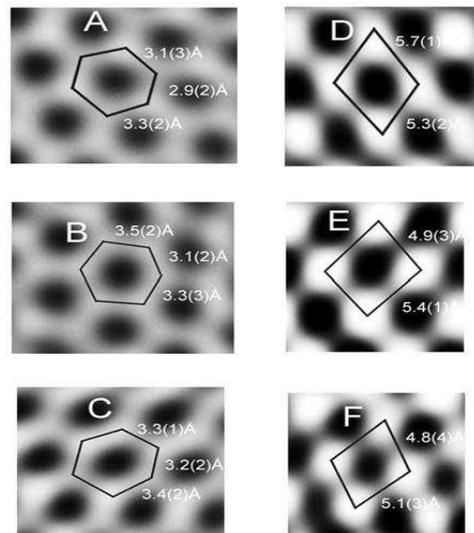


Figura 1.2- Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) apresentando as estruturas tetraédricas e octaédricas (plano 001) e grupos OH em torno dos cátions Interlamelares. AeD- Sta Olalla (Espanha), Be E-Paulistana (Piauí, Brasil), C e F Catalão (Goiás, Brasil), (Marcos et al.,2004).

A estrutura tetraédrica das vermiculitas de Santa Luzia na Paraíba é semelhante à disposição tetraédrica das vermiculitas de Paulistana no Piauí, devido a sua formação geológica, oriundas de depósitos carbonatitos. As vermiculitas de Catalão em Goiás são oriundas de depósitos ultramáficos complexos. As micas, especialmente a muscovita, são amplamente utilizadas na indústria devido às excepcionais propriedades físicas, químicas, elétricas, térmicas e mecânicas que apresentam.

Flogopita e vermiculita são as seguintes, na ordem de importância industrial; a biotita ainda não apresenta larga aplicação, devido ao elevado teor de ferro na sua estrutura.

### 1.10- Aspectos Geológicos

A vermiculita pode ser derivada da biotita, flogopita, diopsídio, Horn blenda e serpentito por um dos processos seguintes:

- Intemperismo, decorrente da variação da temperatura do solo em relação à profundidade ao longo da zona de formação do mineral até uma profundidade de 100 metros [17], já que com o aumento da profundidade;
- Alteração hidrotermal a baixa temperatura (menor que 350 °C) de piroxênitos, peridotitos, dunitos, carbonatitos e anfibolitos cortados por granodioritos e pegmatitos, ambos alcalinos [17].

O fato de a vermiculita ser instável nas temperaturas acima de 350 °C comprova a afirmação de que é possível à mesma, em profundidade da crosta terrestre, converter-se em biotita ou outros minerais como flogopita, diopsídio, Horn blenda ou serpentito. Este fato restringe o tamanho dos depósitos desse mineral, cuja existência em grande profundidade é considerada uma exceção. Assim, justifica-se o número reduzido de minas subterrâneas desse mineral. Em decorrência das alterações, relativas ao processo de formação da vermiculita, não serem completas, é comum a ocorrência do mineral intercalado com biotita ou clorita.

Decorre desse fato a existência de uma vermiculita natural de baixo valor agregado. Por outro lado, vermiculitas que resultaram da alteração da flogopita e biotita contêm partículas com granulometria grossa e, portanto, de boa qualidade. Os elementos químicos presentes na vermiculita, em especial ferro, alumínio e magnésio, estão relacionados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas. Esta, de um modo simples, pode ser entendida como uma solução aquosa aquecida, usualmente acima de 50 °C, caracterizada por composição química complexa dada por diversas substâncias dissolvidas.

Essa solução ou fluido pode ser gerada em diversos sistemas geológicos, donde a fase aquosa e seus solutos terem fontes diversas, como, por exemplo: magmática e metamórfica. Nestes ambientes geológicos, a água pode ser progressivamente aquecida e reagir quimicamente com os minerais e rochas percolados, transformando-se então numa solução hidrotermal.

Os depósitos brasileiros e mundiais de vermiculita ocorrem principalmente dentro das zonas de complexos máficos, ultramáficos e carbonatitos. Por exemplo, Libby nos Estados Unidos, considerado o maior do mundo e o de Palabora (África do Sul). Outros pequenos depósitos são formados por dunitos, piroxenitos, peridotitos ou rochas máficas cortadas por pegmatitos e sienitos e rochas graníticas.

Segundo estudos geológicos, os depósitos brasileiros são divididos em dois tipos:

- Derivados de alteração da mica flogopita em carbonatitos, e não silicática, como a maioria das rochas ígneas;
- Derivados de alteração da biotita em complexos metamórficos máficos e ultramáficos serpentinizados, quando expostos ao desgaste intenso e modificação em temperaturas elevadas.

A produção nacional é hoje restrita a corpos máficos e ultramáficos, que têm dimensões reduzidas e em geral são subverticais [17]. Os depósitos carbonatitos têm maior dimensão para lavra a céu aberto, como é o caso do depósito de Palabora, considerado o segundo maior do mundo, onde a vermiculita é um subproduto de lavra de cobre. Além disso, o Brasil conta com dezenas de depósitos carbonatitos os quais são descritos na literatura referente à nossa geologia e que ainda não foram estudados geologicamente para identificação de reservas adicionais de vermiculita.

### **1.11-Processamento da vermiculita**

O processo consiste no aquecimento do concentrado de vermiculita por meio de fornos especiais a gás ou a óleo, a uma temperatura na faixa de 800 °C a 1.100 °C. O objetivo do processo consiste em remover a água estrutural associada ao mineral, em um intervalo de tempo menor possível, com o melhor rendimento do processo. O aquecimento converte, bruscamente, a água Interlamelar em vapor, expandindo a vermiculita natural. Esse processo confere aos produtos resistência ao fogo, propriedades isolantes térmicas e acústicas, adesão, resistência à formação de rachaduras e enrugamentos, esterilidade e também elevada absorção de líquidos, devido à sua porosidade também elevada. As Figuras 1.3 (a) e (b) são fotografias de vermiculita natural e expandida, respectivamente.

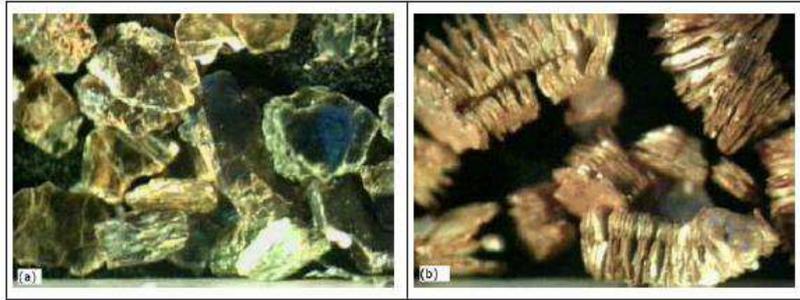


Figura 1.3-Amostras de vermiculita (Santa Luzia, PB): (a) vermiculita natural; (b) vermiculita expandida pelo método tradicional (CETEM 2005).

Quando se aquece o mineral até a temperatura de 150° C se remove apenas a água responsável pela umidade. Este é um processo reversível, ou seja, as situações de equilíbrio retornam-se nas condições de temperatura e pressão. Na faixa de temperatura que vai desde 150 °C até 250 °C elimina-se a água quimicamente ligada à vermiculita.

Finalmente, na faixa de temperatura entre 800 °C e 1.100° C ocorre o processo de remoção da água ligada à estrutura do mineral e, também, o processo de desidroxilação da vermiculita, considerados irreversíveis.

Teoricamente, a vermiculita expande até 30 ou 40 vezes o seu volume original, no entanto, a vermiculita na forma natural (concentrado de vermiculita) expande em média de 8 a 12 vezes e em alguns casos 6 a 8 vezes o volume inicial dependendo das características do solo que formou o mineral, teor de umidade, teor de potássio e eficiência do método de expansão utilizado.

Outros fatores podem ser relacionados às variações no grau de expansão que dependeram da ocorrência seja de impurezas (outros minerais agregados à vermiculita, tais como biotita e asbesto), como também das características físico-químicas (óxidos), principalmente a relação entre a quantidade de moléculas de água ligadas à estrutura tetraédrica. A densidade aparente da vermiculita é reduzida de 640-960 kg/m<sup>3</sup> para 56-192 kg/m<sup>3</sup> quando se obtém um produto expandido com 90% em volume de ar aprisionado entre as lamelas.

No caso do produto expandido a sua densidade e aparência dependem da:

- Temperatura e tempo de residência na zona de aquecimento;
- Natureza oxidante ou redutora do ambiente de aquecimento, que é função do combustível utilizado (óleo, gás natural).

As unidades produtoras de vermiculita expandida estão localizadas próximas ao mercado consumidor, pois é mais vantajoso transportar a vermiculita natural do que o material expandido com um volume cerca de 12 vezes maior, o que encareceria o transporte.

### **1.12- Aplicações da vermiculita**

O uso específico da vermiculita depende da sua granulometria e grau de pureza (sem agentes contaminantes tais como, biotita, asbesto entre outros.). Vermiculitas com granulometria fina são geralmente empregadas na construção civil, e utilizadas como agente carreador na produção de fertilizantes e ração animal.

As vermiculitas com granulação grossa são comumente utilizadas na horticultura, cultivo de sementes e para manutenção da umidade de solos. A vermiculita é ainda um material não abrasivo, inodoro e que apresenta propriedades de isolante termo acústico.

Por não conter asbesto na sua composição não acarreta danos à saúde e não polui o meio ambiente. Devido a sua hidrofobicidade, porosidade e carga superficial negativa, tornam a vermiculita um excelente agente material absorvente e agente carreador no tratamento de solos.

Na indústria a vermiculita pode ser utilizada na fabricação de embalagens, como elemento constituinte na fabricação de pastilhas de freios de automóveis.

Uma aplicação que tem sido muito estudada recentemente é o uso de vermiculita hidrofobizada como agente adsorvente para a remoção de compostos orgânicos e óleo em cursos d'água. Este tipo de aplicação é bastante relevante na recuperação de ambientes contaminados por óleo em acidentes na indústria do petróleo.

## CAPÍTULO 2

### PRINCÍPIOS DO AQUECIMENTO DIELÉTRICO

#### INTRODUÇÃO

A propagação das ondas eletromagnéticas em sistema de micro-ondas (MW) e rádio frequência (RF) são descritas matematicamente pelas equações de Maxwell, relacionadas às condições de contorno correspondentes. As propriedades dielétricas dos materiais com perdas, ou sem perdas, influenciam na distribuição do campo eletromagnético em seu interior. Desta forma, faz-se necessário conhecer as propriedades elétricas do meio, que interage com as ondas eletromagnéticas. Nas aplicações de micro-ondas em tratamentos térmicos de diferentes tipos de materiais, utilizando as frequências ISMI (industrial, Ciência, Medicina e Instrumentação), é necessário estudar os efeitos da frequência utilizada, da temperatura, e da umidade, sobre a permissividade do material a ser tratado, bem como os mecanismos envolvidos no processamento mediante micro-ondas. Neste capítulo são apresentados os principais elementos que devem ser considerados quando da aplicação de radiação de micro-ondas para processamento de materiais.

#### 2.1-Linearidade, homogeneidade, isotropia e meios não dispersivos.

O comportamento elétrico de materiais quando sujeitos a campos eletromagnéticos é caracterizado pelos seus parâmetros constitutivos, **permissividade**, **permeabilidade** e **condutividade** ( $\epsilon$ ,  $\mu$  e  $\sigma$ ). Materiais cujos parâmetros constitutivos não são funções do campo aplicado são geralmente considerados **lineares**, caso contrário eles são ditos, **não lineares**. Em termos práticos, muitos materiais apresentam características quase lineares, na medida em que o campo aplicado mantém-se dentro de certa faixa. Acima desta faixa, o material pode exibir um alto grau de não linearidade. Por exemplo, o ar é quase linear para campos elétricos aplicados até cerca de  $1 \times 10^6$  V/m. Acima deste valor, o ar se rompe (ruptura dielétrica), passando a exibir um alto grau de não linearidade.

Quando os parâmetros constitutivos do meio não são funções de sua posição, os materiais são ditos homogêneos, caso contrário, são denominados não homogêneos, exibindo algum grau de não homogeneidade, entretanto, para a maioria dos materiais utilizados, esta não homogeneidade é tão pequena que os materiais são tratados como se fossem puramente homogêneos [20]. Se os parâmetros constitutivos de um material variam como uma função da

frequência, eles são denotados como sendo **dispersivos**, caso contrário são denominados **não dispersivos**.

Todos os materiais utilizados na prática apresentam algum tipo de dispersão. A permissividade e a condutividade, especialmente em materiais dielétricos, e a permeabilidade em materiais ferromagnéticos exibem características dispersivas muito pronunciadas [19].

Materiais **anisotrópicos** e **não isotrópicos** são aqueles cujos parâmetros constitutivos são função da direção do campo aplicado, caso contrário, eles são considerados **isotrópicos**.

Muitos materiais, especialmente os cristais, apresentam um alto grau de anisotropia.

Por exemplo, os materiais dielétricos nos quais, cada componente de sua densidade de fluxo **D**, depende de mais de uma componente do campo elétrico **E**, são chamados de **dielétricos anisotrópicos**. Para tais materiais, a permissividade e a permeabilidade não podem ser representadas por um único valor. Em vez disto, por exemplo,  $[\bar{\epsilon}]$  assume a forma de um tensor 3 x 3, o qual é conhecido como **tensor permissividade**. A densidade de fluxo elétrico **D** e a intensidade de campo elétrico **E** não são paralelos entre si, e eles são relacionados pelo tensor permissividade  $[\bar{\epsilon}]$  numa forma dada por:

$$D = \bar{\epsilon} E \quad (2.1)$$

Na forma matricial a eq. 2.1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Desenvolvendo temos:

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{xx} E_x + \epsilon_{xy} E_y + \epsilon_{xz} E_z \\ D_y &= \epsilon_{yx} E_x + \epsilon_{yy} E_y + \epsilon_{yz} E_z \\ D_z &= \epsilon_{zx} E_x + \epsilon_{zy} E_y + \epsilon_{zz} E_z \end{aligned} \quad (2.3)$$

O tensor permissividade é escrito, em geral como uma matriz 3 x 3 na forma

$$[\bar{\epsilon}] = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Em que, cada termo da matriz pode assumir a forma complexa. Para materiais anisotrópicos, nem todos os termos do tensor permissividade são necessariamente não nulos. Para alguns materiais apenas os termos ( $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ ,  $\epsilon_{zz}$ ), referidos como as **permissividades principais**, são não nulos. Se isto não ocorrer, para alguns materiais um conjunto de novos eixos ( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ) pode ser selecionado pela rotação das coordenadas, de forma que o tensor permissividade, relacionado a este conjunto de eixos possua apenas termos diagonais (permissividades principais). Este processo é conhecido como **diagonalização** e o novo conjunto de eixos são definidos como coordenadas principais. Para materiais fisicamente realizados, os termos  $\epsilon_{ij}$  do tensor permissividade satisfazem a relação.

$$\epsilon_{ij} = \epsilon^*_{ji} \quad (2.5)$$

As matrizes que satisfazem a equação 2.5, são denominadas de Hermitianas. Se o material não apresenta perdas, as partes imaginárias de  $\epsilon_{ij}$  são nulas e os termos do tensor permissividade satisfazem a equação 2.5, neste caso o tensor permissividade é também considerado, simétrico.

## 2.2-Permissividade dielétrica, condutividade elétrica e classificação dos fenômenos dielétricos.

Nos processos de transformação de materiais mediante o uso de radiação de micro-ondas faz-se necessário o entendimento dos aspectos que envolvem como os fenômenos dielétricos interagem com o material a ser processado. Descrevemos nesta parte do trabalho, a teoria relativa à permissividade dielétrica, a condutividade elétrica e a classificação dos fenômenos dielétricos.

### 2.2.1-Permissividade absoluta

A permissividade absoluta ( $\epsilon$ ) de um material isotrópico pode ser definida em termos gerais, como o quociente entre a densidade de fluxo ( $\vec{D}$ ) e o campo elétrico ( $\vec{E}$ ), ou seja,

$$\varepsilon = \frac{|\vec{D}|}{|\vec{E}|} \quad (2.6)$$

Considerando-se que o campo elétrico e a indução sejam nulos [19] em um metal em equilíbrio a equação de continuidade na interface entre um eletrodo metálico e um dielétrico, significa que para a componente normal  $[D_n]_{\text{dielétrico}}$  ( $=D$  na presente configuração) para o dielétrico é dada por:

$$[D_n]_{\text{diel}} - [D_n]_{\text{metal}} = D - 0 = D = \sigma_{\text{real}} \quad (2.7)$$

Em que,  $\sigma_{\text{real}} = \varepsilon E$ .

Se considerarmos dois eletrodos de mesma superfície (S), separados por um dielétrico, de forma que estejam a uma distância (d) entre si, com uma diferença de potencial (V) a qual provoca um aumento numa carga (Q), então teremos:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_{\text{real}}}{E} = \frac{Q/S}{V/d} = \frac{C.V}{S} \quad (2.8)$$

Em que, C é a capacitância em Farads.

Como consequência da expressão acima, a permissividade absoluta é expressa em Farads por metro (F/m). Se o material em questão for o vácuo então temos que:

$$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

### 2.2.2-Permissividade relativa

Geralmente na prática, utiliza-se a permissividade relativa ( $\varepsilon_r$ )-comumente descrita simplesmente como “permissividade”- a qual é definida pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (2.9)$$

em que  $\varepsilon_r$  é um número adimensional que é igual à permissividade absoluta (ou constante dielétrica), isto explica a confusão geralmente encontrada entre as duas grandezas.

### 2.2.3-Permissividade relativa complexa

Os materiais dielétricos em sua maioria não são perfeitos, e de fato, produzem uma grande variedade de correntes. Todavia, as diferentes causas para as variações na corrente no material, resultam em efeitos similares. Por exemplo, portadores livres ou vinculados, podem resultar em aquecimento e perdas dielétricas.

Tais correntes são inteiramente devido ao material dielétrico, podendo ser caracterizada por uma componente imaginária, sendo a permissividade relativa dada por:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (2.10)$$

A fim de simplificar a notação utilizada, os índices (r) são geralmente omitidos, o que ocasiona alguns erros de interpretação, levando o leitor a distinguir se um determinado trabalho refere-se à permissividade absoluta ou à permissividade relativa. Desta forma, a intensidade de corrente em um capacitor é dada por:

$$I = w\varepsilon_r''C_0V + jw\varepsilon_r'C_0V = I_R + I_C \quad (2.11)$$

O segundo termo, correspondente a uma defasagem de 90 graus entre a tensão e a corrente, é puramente capacitivo, e  $\varepsilon_r'$  apenas caracteriza a capacitância (isolamento) do dielétrico. O primeiro termo, em que a tensão (V) e a intensidade de corrente estão em fase, corresponde à parte resistiva do dielétrico a qual é caracterizada por  $\varepsilon_r''$ . A potência dissipada por efeito Joule é representada por:

$$P_J = \frac{1}{2} V_0 I_{R0} = \frac{1}{2} C_0 \varepsilon_r'' w V_0^2 \quad (2.12)$$

Em que,  $I_R = w\varepsilon_r''C_0V_0 e^{j\omega t} = I_{R0}e^{j\omega t}$

O termo  $\varepsilon_r''$  é denominado, **absorção dielétrica**, já que este termo intervém na equação, através da conversão de energia elétrica em calor no meio (portanto absorvida pelo dielétrico) e então perdida no circuito elétrico.

A relação dada por:

$$\tan\delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{w\varepsilon_r''C_0}{w\varepsilon_r'C_0} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (2.13)$$

É denominada perda (dielétrica) tangencial ou simplesmente tangente de perdas, possibilitando determinar o ângulo de perda ( $\delta$ ) o qual representa a defasagem entre a corrente resultante e a “capacitância ideal” ( $I_C$ ) para esta corrente.

O valor dado por:

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} \quad (2.14)$$

É denominado **fator de qualidade** do capacitor e aumenta a medida em a  $\tan\delta$  diminui (figura 2.1).

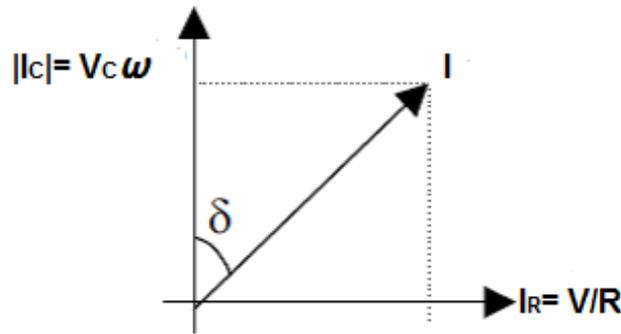


Figura 2.1- Definição do ângulo de perda  $\delta$  (tangente de perdas)

#### 2.2.4- Permissividade limitada

A permissividade limitada em baixa frequência ( $\epsilon_s$ ) pode ser absoluta ou - ocasionalmente- relativa com o “r” sendo omitido por convenção. À frequência nula o campo elétrico tem efeito estático [17]. Há ainda uma permissividade limitada às altas frequências ( $\epsilon_\infty$ ) (frequências infinitas).

#### 2.2.5- Condutividade dielétrica

Combinando-se as equações  $E=V/d$  e  $C_o=\epsilon_0 S/d$ , para obtermos a equação para I, temos:

$$I = w\epsilon_r''\epsilon_0 S/d Ed + jw\epsilon_r'\epsilon_0 S/d \quad (2.15)$$

É possível escrever a equação complexa utilizando-se as equações  $J = \gamma Ee$

$$I = \iint J ds = JS, \text{ tal que, } \gamma = J/E = w\epsilon_r''\epsilon_0 + jw\epsilon_r'\epsilon_0 \quad (2.16)$$

A componente real da condutividade é neste caso, denominada **condutividade elétrica**, sendo representada por,

$$\gamma_d = w\epsilon_r'\epsilon_0 \quad (2.17)$$

### 2.2.6-Classificação dos fenômenos dielétricos

Conforme apresentado anteriormente, com a introdução de um termo imaginário ( $\epsilon''$ ) para a permissividade dielétrica, para levarmos em conta uma corrente em fase com a tensão, não se fez menção alguma à origem desta corrente, sua condução ou qualquer perda a ela associada. De fato, um grande número de fenômenos podem ser responsáveis por esta absorção dielétrica, sendo eles:

**I**-Absorção devido à condução de carga livre. Por exemplo, portadores térmicos gerados na banda permitida presente nas baixas densidades em isoladores, devido a grande banda proibida que limita a sua geração (portadores térmicos) e íons que aumentam a condução iônica em baixas frequências;

**II**-O efeito **Maxwell-Wagner** devido ao acúmulo de carga nas discontinuidades presentes no dielétrico, por exemplo, as discontinuidades encontradas nos materiais em forma de pó;

**III**-Absorção dipolar de Debye devido aos portadores vinculados e dipolos elétricos;

**IV**-Anomalias em  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  causadas por mudanças de orientação por impurezas tais como, partículas de água na superfície do sólido;

**V**- Anomalias em  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  causadas por mudanças de fases;

**VI**-Absorção devido a ressonâncias.

Cada fenômeno pode ser classificado como uma função do seu aparecimento em uma dada frequência particular, ou faixa de temperatura, conforme indicado na representação de Freymann, a qual é apresentada na figura 2.2.

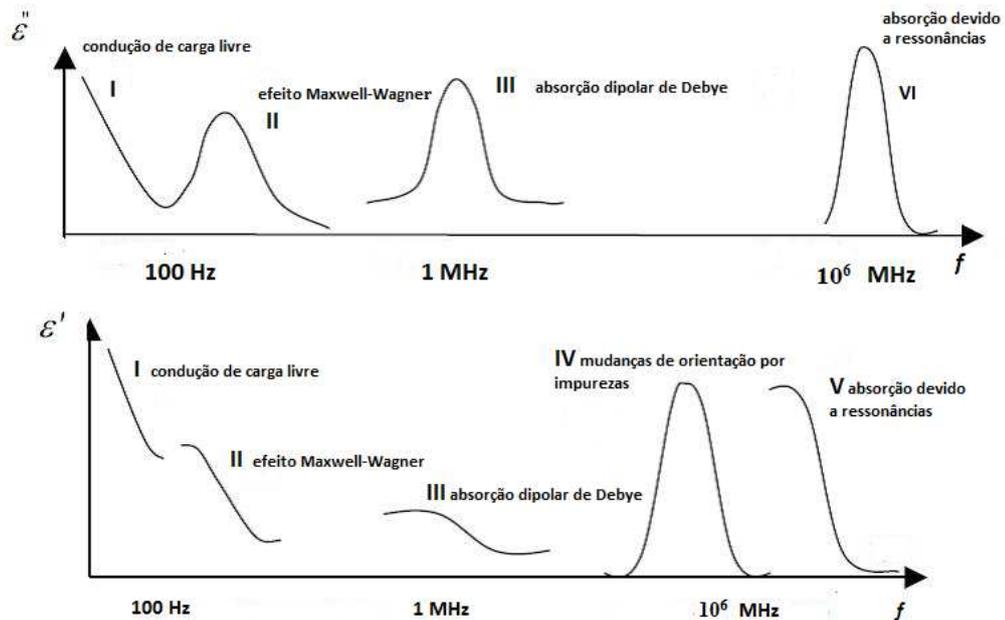


Figura 2.2- Representação de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  como função de  $f$ .

### 2.2.7- Descrição dos fenômenos

Segue-se abaixo a descrição dos fenômenos apresentados no item anterior.

**Fenômeno I-** É causado pelas correntes de fuga de cargas livres, as quais podem ter seu número aumentado pela introdução de impurezas, na medida em que elas inserem níveis de ionização na banda proibida do dielétrico. Como exemplo deste fenômeno, podemos citar o ZnS (sulfeto de zinco) e CdS (sulfeto de cádmio) dopados com Cu (cobre), de modo similar aos semicondutores. São os elétrons das impurezas que, sob a ação de um campo elétrico forte, atingem níveis de energia altos o suficiente, para que as suas colisões, contra a latência do material, resultem em uma ionização dos átomos. Isto facilita a ejeção de elétrons para a banda de condução, resultando no que se denomina, ruptura intrínseca do dielétrico.

**Fenômeno II-** Corresponde a um acúmulo de cargas tais como, elétrons em torno de discontinuidades no dielétrico. Este problema pode ser modelado por um capacitor constituído de várias camadas de dielétrico.

**Fenômeno III-** Absorção dipolar de Debye (ADD), geralmente resultante de duas cargas dipolares (+, -) fortemente ligadas e vizinhas, também chamadas portadores de ligação (Bond

carriers). Isto é causado pela relaxação dielétrica associada com a orientação dos dipolos excitados por um campo elétrico aplicado. Esta orientação apresenta um atraso (tempo de relaxação) devido à inércia no movimento do dipolo devido às fricções viscosas no material [20].

**Fenômeno IV-** Pode corresponder à condutividade superficial causada por materiais “condutores” tais como: poeira, sujeira, água (apresenta alta constante dielétrica, em torno de 80, e que é condutora quando impura), entre outros, depositados sobre a superfície do isolador. Esta é a razão pela qual as superfícies dielétricas devem ser limpas, antes da realização de estudos/testes, e as medições realizadas em um ambiente seco.

**Fenômeno V-** Corresponde a uma evolução em  $\epsilon'$ , segundo uma mudança na densidade dielétrica em conjunto com uma mudança de fase. Quando o dielétrico é polar, há mais ou menos um travamento do dipolos em sua nova fase, por exemplo, quando o material passa de um estado líquido para um estado sólido. Este mecanismo é às vezes acompanhado por forças friccionais exercidas entre as vizinhanças dos dipolos. Isto resulta num aquecimento do dipolo num efeito semelhante àquele causado por uma corrente.

**Fenômeno VI-** Pode ser explicado considerando-se que as cargas presentes no meio (elétrons e íons) estão elasticamente ligados às suas posições de equilíbrio. Na maioria dos casos, podem ser consideradas osciladores harmônicos. Uma vez retirado o campo que causa o desequilíbrio, as cargas retornam às suas condições de equilíbrio, através de uma oscilação, cuja amplitude diminui rapidamente, devido as grandes forças de amortecimento. Este modelo indica a possibilidade dessas forças serem uma absorção ressonante [18], em que a potência do campo alternado está em seu valor máximo.

Portanto, a partir do anteriormente exposto podemos considerar que os principais mecanismos/fenômenos que contribuem para as perdas dielétricas em materiais, incluem ligações heterogêneas (polar, eletrônica e atômica), além de respostas Maxwell-Wagner. Nas frequências de RF e MW de importância prática em aplicações de processamento de materiais (RF 1-50 MHz e MW 915-2450 MHz), a condução iônica e a rotação dipolar são os mecanismos mais importantes [20].

Nos materiais dielétricos, a força do campo elétrico  $E$ , diminui com a distância  $z$ , com relação à superfície do material. Sendo dada por:

$$E = E_0 e^{-\alpha z} \quad (2.18)$$

O fator de atenuação  $\alpha$ , depende das propriedades dielétricas do material, sendo representado por:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left[ \frac{1}{2} \varepsilon' \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right) \right]^{-1/2} \quad (2.19)$$

Em que,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no espaço livre. Substituindo a equação 2.18 na equação 2.17, obtemos:

$$P = P_0 e^{-2\alpha z} \quad (2.20)$$

A profundidade da penetração da potência de micro-ondas é definida como sendo a profundidade em que a potência é reduzida a  $1/e$  ( $e=2,718$ ) da potência aplicada na superfície do material (fig.2.3). A profundidade de penetração  $d_p$ , em metros, da radiação de micro-ondas, em um material é dada por:

$$d_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\varepsilon' \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right]}} \quad (2.21)$$

Em que  $c$  é a velocidade da luz no espaço livre ( $3 \times 10^8$  m/s). Após obtermos as propriedades dielétricas do material, a profundidade de penetração da energia eletromagnética, pode ser determinada para a frequência selecionada.

Para valores fixos das propriedades dielétricas (constante dielétrica e tangente de perdas) do material, a profundidade de penetração é inversamente proporcional à frequência. Espera-se teoricamente que a profundidade de penetração, seja maior nas frequências mais baixas e que nas frequências mais altas, haja um aquecimento maior na superfície do material.

Devemos observar ainda, que as propriedades dielétricas de um material com perdas (dielétricas), variam com a frequência. Por outro lado, a profundidade de penetração não varia exatamente com o inverso da frequência ( $1/f$ ). Todavia, ondas eletromagnéticas apresentando pequenos comprimentos de onda  $\lambda$ , (cm, mm) não penetram profundamente na maioria dos meios (materiais) úmidos [19], nos quais a constante dielétrica e o fator de perdas, apresentam valores elevados.

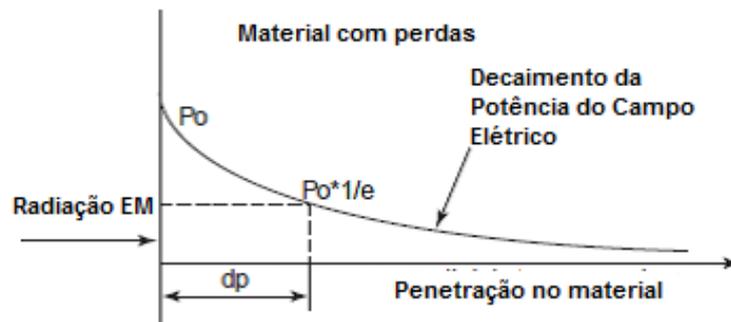


Figura 2.3-Profundidade de penetração típica no interior de um material de grande porte (maior que o comprimento de onda).

### 2.2.8-Efeito da frequência

As propriedades dielétricas de materiais são afetados por muitos fatores, tais como, frequência, temperatura e teor de umidade. Por serem dependentes da frequência, as propriedades dielétricas, podem fornecer informações importantes sobre as características do material sob estudo. Teoricamente, a condução elétrica e os vários mecanismos de polarização (rotação dipolar, condução eletrônica, condução iônica, e resposta de Maxwell-Wagner), contribuem para o fator de perda dielétrica (Fig. 2.4).

Para materiais dielétricos, que possuem teor de umidade, a condutividade iônica desempenha um papel importante em frequências mais baixas ( $f < 200$  MHz). Considerando-se que, tanto a condutividade iônica, como a rotação dipolar da água em estado livre, desempenham um papel importante nas frequências de micro-ondas.

A polarização de Maxwell-Wagner surge do acúmulo de cargas, na interface entre componentes de sistemas heterogêneos.

O efeito da polarização Maxwell-Wagner, atinge um pico a 0.1 MHz, mas, em geral, a sua contribuição é pequena comparada com a de condutividade iônica. Para meios apresentando baixa umidade, a água vinculada ao mesmo, desempenha um papel importante

no aquecimento dielétrico na faixa de frequência entre 20 e 30GHz, à temperatura ambiente (20 °C). Para líquidos puros, o modelo de Debye [20] descreve as propriedades dielétricas, dependentes da frequência, na forma retangular.

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.22)$$

Em que,  $\epsilon_{\infty}$  é a permissividade infinita, ou permissividade relativa em alta frequência,  $\epsilon_s$  é a permissividade relativa estática, ou permissividade relativa em frequência nula, e  $t$  é o tempo de relaxamento em segundos, do material. De um modo geral, quanto maior a molécula, maior o tempo de relaxamento. Para um líquido puro, como a água, o fator de perda dielétrica atinge o máximo em uma frequência fundamental, relacionada ao tempo de relaxamento,  $f_c = 1/2\pi\tau$ . Moléculas de água são polares, sendo o componente mais importante, que contribui para as propriedades dielétricas de materiais dielétricos, apresentando teor de umidade.

As moléculas de água ligada à superfície de materiais polares em monocamadas, ou multicamadas apresentam tempos de relaxamento, maiores do que o tempo de relaxamento das moléculas de água livre.

Por exemplo, o tempo de relaxamento da água, presente em alimentos, a 20 °C situa-se entre 0,98 e 2,00 ns, apresentando um pico na  $\epsilon''$  em torno de 100 MHz, considerando que o tempo  $\tau$  de relaxamento da água livre nos alimentos a 20 °C, situa-se entre, 0,0071 e 0,00148 ns, apresentando um pico na  $\epsilon''$  em torno 16GHz[19].

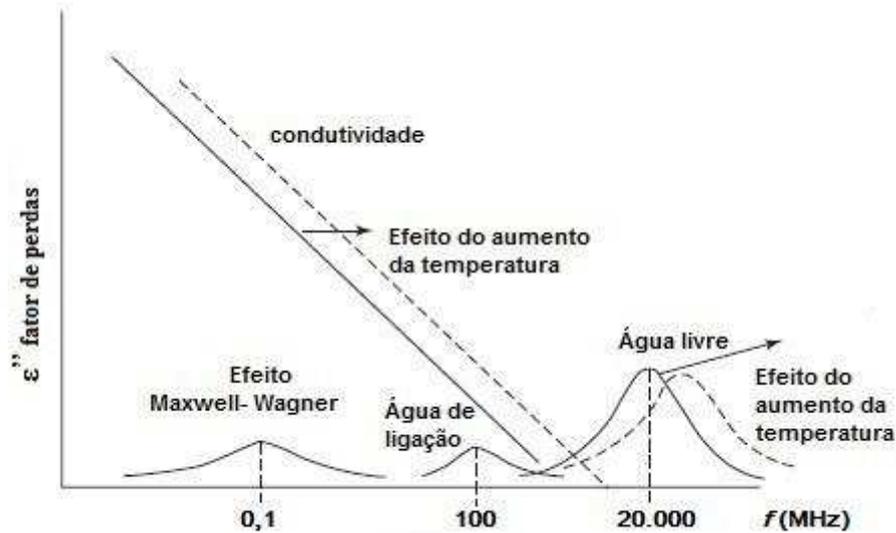


Figura 2.4- Mecanismos que alteram o fator de perda ( $\epsilon''$ ).

### 2.2.9-Efeito da temperatura

A temperatura de um material tem um efeito significativo sobre as propriedades dielétricas. Geralmente, o fator de perdas aumenta com o aumento da temperatura, em baixas frequências, devido à condutividade iônica e diminui com o aumento da temperatura nas altas frequências, devido à dispersão na água.

Em materiais multi dispersos, por exemplo, a transição é gradual, devido aos efeitos combinados de relaxamento e de condução iônica, e há uma resposta em frequência em forma de U para  $\epsilon''$  (figura 2.5).

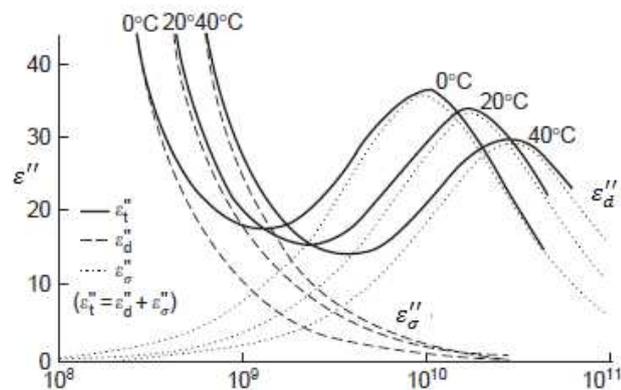


Figura 2.5-Efeito da temperatura sobre o fator de perda dielétrica  $\epsilon''$  de solução aquosa, de cloreto de sódio em três temperaturas.

Debye relacionou o tempo de relaxação, para uma molécula esférica, à viscosidade e à temperatura, como o resultado das agitações aleatórias do movimento Browniano [19], que pode ser representado por:

$$\tau = V \frac{3\nu}{kt} \quad (2.23)$$

Em que,  $\nu$  é a viscosidade,  $t$  é a temperatura absoluta,  $V$  é o volume, e  $k$  é uma constante (cte de Boltzman,  $1,3806503 \times 10^{-23}$  J/K). Para moléculas de água não esféricas, podemos ter a seguinte relação:

$$\tau \propto \frac{\nu}{T} \quad (2.24)$$

enquanto que a viscosidade do fluido diminui com o aumento da temperatura. ou seja,

$$\nu = \nu_o e^{\frac{E_a}{R_g T}} \quad (2.25)$$

Em que,  $E_a$  é a energia de ativação e  $R_g$ , é a constante universal dos gases. Portanto, se a temperatura aumentar, o tempo de relaxamento de água diminuirá. O deslocamento do tempo de relaxamento para um valor menor reduz o valor da  $\epsilon''$  da água para uma dada frequência de micro-ondas.

### 2.2.10-Efeito da umidade

O teor de umidade é um dos principais componentes da maioria dos materiais biológicos. Em geral, quanto maior o teor de umidade, maior a constante dielétrica e o fator de perda de materiais. Água nos materiais dielétricos, que apresentam teor de umidade, pode ser dividida, em ordem decrescente de mobilidade, em:

- Água retida no espaço intercelular ou capilares;
- Água multicamadas;
- Água monocamada (que está fortemente ligada às estruturas polares).

As moléculas de água livre apresentam propriedades dielétricas semelhantes às da água em estado líquido, enquanto a água de ligação apresenta (estrutural) propriedades dielétricas semelhantes ao gelo.

### 2.3-Polarização dielétrica

O deslocamento de partículas carregadas nos átomos ou moléculas de um material dielétrico, de forma que os momentos dos dipolos no material alinhem-se com a direção do campo elétrico aplicado, é denominado, polarização dielétrica. A polarização é medida em momentos de dipolo por unidade de volume, sendo uma grandeza vetorial, ou seja:

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \quad (2.26)$$

Em que, o vetor  $\mu$ , é o momento de dipolo médio, por molécula e N é o número de moléculas por unidade de volume. Temos ainda que:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.27)$$

Em que,  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, denominada polarizabilidade. Em materiais dielétricos polares, quando o campo elétrico é aplicado, todos os dipolos tendem a alinharem-se, na mesma direção do campo e o momento de dipolo desenvolve-se de forma cruzada (perpendicular) ao material dielétrico.

Isto se denomina, **polarização de materiais dielétricos polares**. Em um material dielétrico apolar, os dipolos são induzidos devido ao campo elétrico aplicado, resultando em um alinhamento dos momentos de dipolo, no material dielétrico, na direção do campo aplicado. A isto se denomina, **polarização dielétrica de materiais dielétricos apolares**.

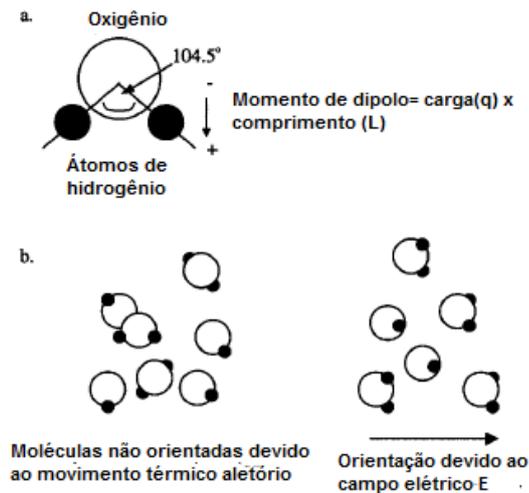


Figura 2.6- (a) O momento dipolar de uma molécula de água. (b) molécula de água aleatoriamente alinhada (esquerda) e sendo alinhada por campo elétrico externo aplicado (direita).

Este alinhamento causa o armazenamento da energia na parte real da permissividade. Já que a polarização mede a densidade de fluxo adicional do material dielétrico, em comparação ao esforço livre, ela apresenta a mesma unidade de D, sendo relacionada à densidade de fluxo por:

$$D = \epsilon_o E + P \quad (2.28)$$

$$D = \epsilon_o \epsilon_r E \quad (2.29)$$

Levando-se a equação 2.16 na equação 2.15, temos:

$$P = \epsilon_o (\epsilon_r - 1) E \quad (2.30)$$

A partir da equação 2.17, podemos determinar a expressão para susceptibilidade do material, ou seja:

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_o E} = (\epsilon_r - 1) \quad (2.31)$$

### 2.3.1- Mecanismos de polarização elétrica

A polarização elétrica pode ocorrer por meio de quatro mecanismos distintos, sendo eles:

- Polarização eletrônica;
- Polarização iônica;
- Polarização de orientação;
- Polarização espacial de carga.

A polarização do material é devido à contribuição de todos os quatro mecanismos de polarização, ou seja.

$$P = P_e + P_i + P_o + P_s \quad (2.32)$$

Em que:

P é polarização total do material;

$P_e$  é a polarização eletrônica;

$P_i$  é a polarização iônica;

$P_s$  é polarização espacial de carga.

### 2.3.2- Polarização eletrônica

A polarização eletrônica ocorre nos materiais dielétricos, devido à separação do centro efetivo das cargas positivas, em relação ao centro efetivo das cargas negativas, nos átomos, devido ao campo elétrico aplicado. Isto leva ao surgimento de um momento de dipolo no material, o qual é a soma dos momentos dos dipolos individuais. O momento eletrônico do dipolo é dado por:

$$\mu_e = 4\pi\epsilon_0 R^3 E \quad (2.33)$$

$$\mu_\alpha E = \mu_e = \alpha_e E \quad (2.34)$$

Em que,

$\alpha_e$  é a polarização eletrônica, portanto a polarização é dada por:

$$P_o = N\mu_e = N\alpha_e E \quad (2.35)$$

Em que, N é o número de átomos por  $m^3$  da equação 2.16 temos que:

$$P = \epsilon_o (\epsilon_r - 1) E \quad (2.36)$$

A polarizabilidade eletrônica  $\alpha_e$ , é dada por:

$$\alpha_e = \frac{\epsilon_o (\epsilon_r - 1)}{N} \quad (2.37)$$

### 2.3.3-Polarização iônica

A polarização iônica ocorre em sólidos iônicos, tais como cloreto de sódio (Na Cl), entre outros. Os materiais iônicos possuem um momento de dipolo total, mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Entretanto, quando um campo elétrico externo é aplicado, a separação entre os íons aumenta. Desta forma, o momento de dipolo também aumenta. O momento de dipolo iônico, também é proporcional à força do campo aplicado, ou seja:

$$\mu_i = \alpha_i E \quad (2.38)$$

Em que,

$\alpha_i$  é a polarizabilidade iônica.

A polarização iônica é dada em momento de dipolo por unidade de volume, ou seja:

$$P_i = N\mu_i \quad (2.39)$$

Ou ainda,

$$P_i = N\alpha_i E \quad (2.40)$$

Em que, N é o número de átomos por unidade de volume.

### 2.3.4-Polarização de orientação

A polarização de orientação ocorre em materiais dielétricos polares, os quais apresentam um momento dipolar elétrico permanente. Em um material dielétrico polar, os dipolos estão orientados aleatoriamente, devido à agitação térmica. Desta forma, o momento de dipolo total líquido no material, é nulo. Entretanto, quando um campo elétrico externo é aplicado, todos os dipolos tendem a alinharem-se na direção do campo aplicado.

O momento de dipolo desenvolve-se ao longo do material. A isto denominamos de **polarização de orientação  $P_o$** . A polarização de orientação depende da temperatura. na medida em que a temperatura aumenta, maior é a aleatoriedade na orientação dos dipolos, sendo, portanto menor o momento de dipolo.

A polarizabilidade de orientação é dada por:

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3KT} \quad (2.41)$$

Em que,

K é a constante de Boltzman  $k = 1,3806503 \times 10^{-23}$  em J/K

T é a temperatura em Kelvin

$\mu$  é o momento de dipolo permanente.

#### 2.4- Geração de micro-ondas

As fontes geradoras micro-ondas são constituídas por três componentes principais: A fonte, as linhas de transmissão, e o aplicador. As fontes de micro-ondas geram a radiação eletromagnética, e as linhas de transmissão são responsáveis pelo transporte da energia eletromagnética proveniente da fonte (magnetron) para o aplicador. No aplicador, a energia é então absorvida ou refletida pelo material. A análise teórica de cada um desses componentes das micro-ondas é governada por condições de fronteira dadas pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \partial t / \partial \mathbf{B} \quad (2.42)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.43)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \partial t / \partial \mathbf{D} + \mathbf{J} \quad (2.44)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.45)$$

Em que,

E é o vetor campo elétrico,

H, é o vetor campo magnético,

D, vetor densidade deslocamento de corrente,

B, vetor densidade de fluxo magnético,

J, vetor densidade de corrente,

$\rho$ , densidade de carga.

As equações de Maxwell são as leis físicas que descrevem campos eletromagnéticos que variam com o tempo [50]. Apesar do uso das micro-ondas no cozimento de alimentos ser muito difundido, sua aplicação na tecnologia de processamento de materiais é relativamente nova.

O uso da radiação de micro-ondas para o processamento de materiais possui potencial para oferecer vantagens quanto à redução do tempo de processamento e economia de energia. Na literatura recente, muitos pesquisadores reportaram um fenômeno não térmico que em geral tem sido denominado “efeitos de micro-ondas”.

Exemplos de efeitos de micro-ondas incluem o aumento das taxas de reação em resinas durante a cura [51] e taxas mais rápida de densificação em processos de síntese de cerâmicas [52]. Entretanto, há um considerável debate a cerca da existência dos efeitos de micro-ondas, muitos artigos apresentam resultados inesperados que parecem não ser consequência da possível redução do gradiente térmico no interior dos materiais processados por radiação de micro-ondas.

Críticos dos efeitos das micro-ondas afirmam que estas diferenças podem ser atribuídas à falta de controle na medida da temperatura nas condições experimentais que resultam num erro sistemático.

A existência (ou não existência) dos efeitos de micro-ondas continua sendo área de debate entre pesquisadores. Embora o aquecimento direto por micro-ondas possa oferecer vantagens em relação ao aquecimento convencional, o mecanismo diferente na transferência de energia, culmina com novos desafios. Em virtude de a energia ser transferida pelo campo eletromagnético, tem-se um aquecimento não uniforme.

À medida que os materiais são processados, eles geralmente sofrem modificações físicas e estruturais que afetam as propriedades dielétricas.

Dessa maneira, a habilidade das micro-ondas em gerar calor varia durante o processo. Acentuadas transformações na habilidade das micro-ondas gerarem calor podem gerar dificuldades com o controle do processo. O entendimento da geração, propagação e interação das micro-ondas com os materiais é muito importante. Devido o equipamento de processamento determinar o campo eletromagnético, as particularidades do equipamento de micro-ondas são fundamentais.

As propriedades do campo eletromagnético, a composição química do material a ser processado, as mudanças estruturais que ocorrem durante o processamento, o tamanho e formato do objeto a ser aquecido, e a física das interações entre o material e as micro-ondas devem ser levadas em considerações no processamento por micro-ondas.

As micro-ondas são absorvidas pelos componentes que tem alta perda dielétrica com pequena perda de energia. Este processo de aquecimento seletivo não é possível em aquecimentos convencionais. Dois parâmetros importantes no processamento por micro-ondas são: a energia absorvida (P) e a profundidade de penetração de micro-ondas (D). Diferentemente do aquecimento convencional, estes parâmetros são altamente dependentes das propriedades dielétricas dos materiais e, na prática, podem promover outro grau na flexibilidade do processo. O aquecimento por micro-ondas é o resultado da absorção de radiação de micro-ondas pelo material exposto num campo eletromagnético distribuído dentro de uma cavidade refletiva.

Isto é baseado na energia de absorção por unidade de volume, equação 2.46

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi \varepsilon''_{eff} |E|^2 = 2\pi \varepsilon'_r \tan\delta |E|^2 \quad (2.46)$$

Em que  $E$  é a magnitude do campo magnético interno,  $\varepsilon''_{eff}$  é a permissividade complexa efetiva,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $f$  é a frequência de micro-ondas,  $\sigma$  é a condutividade em  $S.m^{-1}$ ,  $\varepsilon'_r$  é a constante dielétrica relativa, e  $\tan \delta$  é a tangente de perdas.

Como podemos ver nesta equação, as propriedades dielétricas ( $\varepsilon''_{eff}$ ,  $\varepsilon'_r$  e  $\tan\delta$ ) assumem uma função importante no grau de energia absorvida pelo material. A maior parte da radiação de micro-ondas absorvida é convertida em calor dentro do material, como demonstra a equação 2.47:

$$\Delta T / \Delta t = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{eff} |E|^2 / \rho C_p \quad (2.47)$$

Em que  $T$  é a temperatura,  $t$  é o tempo,  $\rho$  é a densidade e  $C_p$  é a capacidade calorífica. As propriedades dielétricas são também parâmetros importantes na determinação da profundidade que as micro-ondas irão penetrar no material. Como podemos ver na equação 2.48, quanto maior for o valor da  $\tan \delta$  e de  $\varepsilon'_r$ , menor será a profundidade de penetração no material para um dado comprimento de onda específico:

$$D = 3\lambda_0 / 8,686 \pi \tan\delta \left( \varepsilon'_r / \varepsilon_0 \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

Sendo  $D$  a profundidade da penetração em que a energia incidente é reduzida pela metade,  $\lambda_0$ , é o comprimento de onda incidente. A profundidade da penetração é importante desde que se possa determinar a profundidade do aquecimento através do material. Altas frequências e altos valores de propriedades dielétricas podem resultar no aquecimento da superfície, enquanto que baixas frequências e baixos valores das propriedades dielétricas podem resultar num maior aquecimento volumétrico. Uma das limitações no uso da radiação de micro-ondas no processamento de materiais é a falta de informações dielétricas do material na frequência de micro-ondas a ser utilizada no processamento.

## 2.5- Aquecimento de materiais por MW

Os princípios envolvidos no aquecimento por MW envolvem conceitos físico-químicos, como temperatura, capacidade calorífica, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, constante dielétrica, estado de excitação, relaxamento, etc [55]. O princípio de funcionamento do aquecimento por MW, podem ser compreendidos satisfatoriamente tanto se lançando mão de conceitos Físico-Químicos clássicos quanto dos conceitos advindos da Mecânica Quântica.

Do ponto de vista clássico, o aquecimento de um material devido à irradiação por MW dá-se em virtude da interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. O aquecimento de uma substância em um forno de MW, pode então ser entendido como uma analogia do que acontece com as moléculas quando estas são submetidas à ação de um campo elétrico.

Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido, ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor. A princípio, quanto maior for o dipolo elétrico, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico. Se um material possui maior valor de constante dielétrica ( $\epsilon$ ), então maior quantidade de energia pode, a princípio, ser armazenada.

Em um campo variante no tempo que alterna as fases (onda eletromagnética), a orientação molecular varia ciclicamente. O tempo de relaxação requerido para os dipolos reduzirem o ordenamento dependerá fundamentalmente de dois fatores: o tamanho das moléculas e a da viscosidade do meio. Em uma fase condensada, o tempo de relaxação também dependerá da “altura” da barreira de energia (associada com a interação entre as moléculas) que precisa ser alcançada no processo de reorientação molecular.

Haverá na verdade uma faixa de tempos de relaxação, pois existe certo número de estados de equilíbrio para os dipolos separados por barreiras de potencial de diferentes magnitudes. Em relação ao aquecimento de uma substância por radiação de micro-ondas, pode-se dizer, que se uma amostra possuir uma frequência de relaxação (recíproca do tempo de relaxação) próxima da frequência da onda eletromagnética, então a quantidade de calor produzida será elevada. Em outras palavras, é importante que haja sincronismo entre a frequência de relaxação molecular e do campo eletromagnético.

A interação da radiação de micro-ondas com as moléculas pode ser descrito também pela mecânica quântica. E para isto, vamos considerar um conjunto de moléculas no estado gasoso em uma determinada temperatura. Em uma atmosfera rarefeita as moléculas praticamente não interagem umas com as outras.

As moléculas transladam, vibram e giram livremente, no entanto, apenas nos possíveis níveis de vibração e rotação previstos quanticamente. As moléculas da substância gasosa estão distribuídas nos vários níveis de vibração e rotação. Esta distribuição é descrita pela distribuição de Boltzmann.

No caso de moléculas que possuem dipolo permanente, a rotação do dipolo (devido à rotação molecular) gera um campo elétrico que pode interagir com o componente elétrico da MW. Se a diferença de energia entre o nível rotacional em que a molécula se encontra e seu adjacente for igual à energia do fóton de MW, então pode ocorrer absorção de energia e a molécula é excitada em um outro nível rotacional.

Ao irradiar a amostra gasosa com MW, as moléculas absorvem energia alterando a distribuição das moléculas nos diferentes níveis de energia rotacional. A população de moléculas nos níveis excitados aumenta e a energia contida nas moléculas que estão nos níveis energéticos mais altos são transferidas para outras moléculas, principalmente por meio de processos de colisão. Assim ocorre uma distribuição da energia absorvida e a temperatura da substância aumenta.

Em uma fase condensada, as moléculas estão interagindo intensamente umas com as outras, de forma que a rotação molecular deixa de ser livre, isto é, passam a existir barreiras de energias potenciais associadas com as possíveis interações intermoleculares. Existe, portanto, um grande número de estados de equilíbrio para os dipolos moleculares. Desta forma não haverá níveis de rotação molecular, mas uma região espectral onde ocorre excitação por MW.

No caso de materiais em estado sólido, as moléculas no cristal possuem um menor grau de liberdade para mudar as suas orientações, impedindo a rotação molecular, esta é a razão pela qual o gelo não absorve significativamente energia MW. Entretanto, se o campo elétrico altera sua direção muito rapidamente, as moléculas não têm tempo de reagir ao campo aplicado e permanecem orientadas de forma aleatória.

As frequências de micro-ondas (ISMI) usualmente empregadas para aquecimento se igualam ao domínio do tempo a partir da qual as moléculas polares não conseguem acompanhar as alterações na direção do campo aplicado.

## 2.6- Os efeitos da radiação de micro-ondas nos metais óxidos

A maioria das aplicações industriais da tecnologia micro-ondas, excluindo os da indústria de telecomunicações, baseiam-se no aquecimento das moléculas de água, como em fornos domésticos. No entanto, como [56] afirma que "fornos e aquecedores para aplicações industriais geralmente têm de ser feitos para o aplicativo específico". Aquecedores de micro-ondas em grande escala podem ser adequados para fins de secagem, já que geralmente são projetados especificamente para as propriedades dielétricas da água, mas as propriedades dielétricas dos minerais diferem substancialmente das propriedades dielétricas da água. A tabela 2.1 apresenta a resposta de alguns metais óxidos quando submetidos à radiação de micro-ondas (2,45 GHz).

<b>Mineral</b>	<b>Tempo até atingir a temperatura máxima (minutos)</b>	<b>Temp. Máxima (°C)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1900
CaO	40	200
CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	900
CuO	4	800
CuS	5	600
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	1000
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5	500
MgO	40	1300

Tabela 2.1- Resposta de alguns metais óxidos ao aquecimento por micro-ondas.

Walkiewicz et al. [57] constatou que a radiação de micro-ondas pode ser usada para induzir a quebra por stress de minerais. Ao aquecer-se Talconita em uma câmara de micro-ondas à frequência de 2,45 GHz com potência de 3 kW, foi verificado que o índice de trabalho (Work Index) pode ser reduzido, com uma diminuição de 13% a 197 °C. Neste estudo também foi demonstrado que as amostras não precisam ser aquecidas a temperaturas elevadas.

A única exigência seria que o aquecimento fosse rápido e de forma seletiva. Gasnier et al. [11] utilizou um micro-ondas monomodo para conduzir experimentos de síntese química em óxidos e hidróxidos na forma de pó. Estabeleceu-se que a redução e a oxidação ocorre rapidamente, mas que o tempo de exposição, o volume do pó mineral, as propriedades dielétricas e a potência de micro-ondas desempenham um papel vital nos processos envolvidos.

## **2.7 -Parâmetros que afetam o aquecimento por micro-ondas**

Standish [58] realizou estudos para verificar os efeitos do tamanho das partículas sobre a taxa de aquecimento. Nesse estudo verificou-se que o tamanho das partículas do material de fato afetam a taxa de aquecimento, embora a literatura apresentasse alguns resultados contraditórios.

Walkiewicz et al. tratou magnetita, hematita martínica, hematita especular e minérios de Talconita com micro-ondas a 2,45 GHz e potência 3 kW. Uma avaliação ótica das amostras tratadas mostrou que o craqueamento (quebra das estruturas de ligação) por estresse ocorrem em minérios de ferro após 25 s com tratamento por micro-ondas.

Salsman et al [59] demonstrou que a taxa de aquecimento de sulfetos é diretamente proporcional à massa de material perdido, indicando que a blindagem de grãos minerais não afeta a taxa de aquecimento por micro-ondas. Também foi demonstrado que a taxa de aquecimento foi diretamente proporcional ao tamanho dos grãos dos sulfetos. Dobson et al [60], conduziu experimentos com uma variedade de minerais, para determinar a frequência ideal para aquecer diferentes minerais. Foi mostrado que os minerais podem ter frequências específicas em que a radiação de micro-ondas pode ser absorvida com mais eficiência.

Devido ao uso por parte da indústria de telecomunicações de uma ampla faixa de frequências, aplicações ISM tem sido limitadas as frequências entre 915 MHz e 2,45 GHz, devido a esta limitação, é provável que a frequência de micro-ondas ideal para o aquecimento para qualquer mineral nunca seja utilizada.

Worner et al.[61] relatou que apenas cerca de 70% da entrada de energia elétrica em um forno de micro-ondas é utilizada. No entanto, Worner et al. considerou que há muitas vantagens em utilizar a radiação de micro-ondas no processamento de minerais que compensam a baixa eficiência elétrica.

As principais vantagens do uso de micro-ondas no processamento industrial de minerais são:

- Os minerais podem ser aquecidos mediante de micro-ondas, obtendo-se altas temperaturas em um curto período de tempo ;
- Os minerais de um modo geral, interagem melhor com as micro-ondas à medida que a temperatura aumenta;
- O uso das micro-ondas em processos industriais permite uma rápida inicialização e desligamento dos equipamentos o que ajuda a aumentar o grau de controle durante todo o processamento do material.

McGill et al [62] conduziu experimentos para determinar o efeito do nível de potência de micro-ondas sobre a taxa de aquecimento de minerais. Verificou-se que, com exceção de materiais de baixa perda (por exemplo,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  que não aquecem bem) ou materiais de alta perda (como o  $\text{PbS}$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que aquece muito bem), as taxas de aquecimento aumentam com um aumento do nível de potência.

O aquecimento por micro-ondas depende de vários fatores tais como, permissividade, perdas condutivas, temperatura, intensidade do campo elétrico, densidade do material bem como do tipo de cavidade utilizada. Uma descrição detalhada de cada efeito no aquecimento dielétrico não é tão simples, já que interações entre eles (efeitos) pode ocorrer.

## 2.8- Potência absorvida e Permissividade dielétrica

A potência absorvida por unidade de volume do material dielétrico pode ser descrito pela expressão .

$$P_a = 2\pi f E^2 \varepsilon''_{ef} [W.m^{-3}] \quad (2.49)$$

$E$  é o campo elétrico em  $V.m^{-1}$

$\varepsilon''_{ef}$  é a permissividade efetiva dada por:

$$\varepsilon''_{ef} = \varepsilon'' + \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f} \quad (2.50)$$

A permissividade efetiva descreve a combinação das perdas capacitivas no material aquecido e as perdas condutivas. A parte real da permissividade também afeta o aquecimento dielétrico, já que tem um efeito direto no campo elétrico aplicado  $E_0$  ou seja,

$$E = \frac{3\varepsilon'}{2\varepsilon'+1} E_0 \quad (2.51)$$

## 2.9- temperatura e frequência

Nelson et al [63] demonstrou que as propriedades dos metais óxidos tais como hematita, ilmenita e óxido de magnésio, são fortemente influenciados pela frequência de micro-ondas. A permissividade é dependente da temperatura. Isto é intuitivamente correto já que o alinhamento dos dipolos torna-se mais difícil à medida que a temperatura aumenta devido à energia cinética dos dipolos. O comportamento do etanol a 2,2 GHz é um bom exemplo disso.

À temperatura ambiente as moléculas do etanol relaxam a 1 GHz. À medida que a temperatura aumenta, a frequência de relaxação das moléculas também aumenta, com um aumento de  $\varepsilon''$ . Inicialmente esta relaxação das moléculas ocorre sem problemas até uma frequência de 2,2 GHz.

Entretanto a 50 °C, a frequência de relaxação das moléculas excede 2,2 GHz, fazendo com o tempo de relaxação das moléculas do etanol diminua, causando uma diminuição de  $\varepsilon''$  o que torna o aquecimento ineficiente.

## 2.10- Umidade

Ivson et al [16] demonstrou que o teor umidade volumétrica ( $\theta$ ) do material influencia diretamente nos valores da constante dielétrica do material. Nesse estudo demonstrou-se que há uma relação linear entre a umidade e a constante dielétrica, de forma que à medida que a umidade volumétrica do material aumenta, a constante dielétrica também aumenta. Em um processo de aquecimento dielétrico para obtenção de vermiculita expandida isto é de suma importância, pois há a necessidade de se manter os níveis de umidade do material dentro de uma faixa, de forma a permitir certa homogeneidade da constante dielétrica do material a ser aquecido de maneira a minimizar possíveis descasamentos entre a carga (material) e o sistema de aquecimento dielétrico, o que leva a uma redução na taxa de expansão do mineral.

### **2.11- Comportamento da vermiculita submetida à radiação de micro-ondas**

Na técnica convencional para a produção de vermiculita expandida, o material em seu estado natural, é processado em forno de chama direta ou indireta, trabalhando a uma temperatura entre 800 °C a 1000 °C. A vermiculita é colocada em contato direto com a chama de um maçarico, no método direto, ou toca uma superfície aquecida.

Este processo causa um choque térmico no material, aquecendo a fase mineral da vermiculita, em especial os óxidos, o que ocasiona uma evaporação das moléculas de água ligadas à sua estrutura. Essa evaporação da água, faz com que haja um aumento da pressão entre as lamelas, até um ponto que o vapor de água é liberado, acarretando assim, a expansão das lamelas.

No processo convencional, para que se obtenha o material expandido, aquece inicialmente a parte mineral da vermiculita, que é constituída principalmente de ferrita , alumina, quartzo, óxido de magnésio e potássio. Através do aquecimento desta fase mineral, as moléculas de água irão evaporar-se ocasionando a expansão das lamelas. Este processo de aquecimento dos minerais, leva a uma mudança em suas características, fazendo com surjam outras fases minerais, alterando desta forma, algumas propriedades da vermiculita.

No processo de expansão por micro-ondas, a fase mineral da vermiculita não é aquecida inicialmente, pois a radiação de micro-ondas, agirá diretamente nas moléculas de água presente entre as lamelas, fazendo com que a mesma se evapore e cause uma expansão lamelar.

A vantagem do uso da radiação de micro-ondas para expandir vermiculita, está no fato de não haver a necessidade de aquecer a fase mineral (o que pode acarretar alterações nas características do mineral), rapidez no processo de expansão e possibilidade de se controlar as etapas de expansão da vermiculita, de forma a permitir um controle do grau de expansão das folhas de vermiculita, de acordo com a aplicação a ser dada ao material expandido.

## 2.12-CONCLUSÃO

O entendimento dos fenômenos dielétricos permite que seja possível compreender o comportamento dos materiais quando submetidos a uma radiação de micro-ondas, fator este primordial no dimensionamento de sistemas para processos industriais baseados no uso de radiação de micro-ondas.

O uso da radiação de micro-ondas em processos que envolvam o aquecimento de materiais, apresenta uma série de vantagens em relação ao uso das técnicas convencionais que se baseiam no fenômeno da condução térmica para produzir aquecimento. Diversos minerais respondem bem ao aquecimento com radiação de micro-ondas.

No caso da vermiculita, objeto de estudo desta tese, a principal vantagem do uso de radiação de micro-ondas num processo de expansão, é o fato de não ser necessário aquecer a vermiculita em seu estado bruto (concentrado de vermiculita) utilizando altas temperaturas (800 °C - 1000 °C), pois com o uso de radiação de micro-ondas, haverá apenas a atuação nas moléculas de água presentes na sua estrutura, sem a necessidade de aquecer a fase mineral (óxidos) da mesma, fato este que contribui para a manutenção das suas propriedades termo acústicas.

## CAPÍTULO 3

### TÉCNICAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA VERMICULITA

#### INTRODUÇÃO

No presente capítulo são apresentados os aspectos teóricos das técnicas utilizadas na pesquisa para a determinação das propriedades dielétricas da vermiculita. Dada às características do material, foram utilizadas duas técnicas não destrutivas da amostra e que permitem uma maior reprodutibilidade dos testes. As técnicas empregadas foram a reflectometria no domínio do tempo, e a linha de transmissão em microfita. Estas técnicas se adequam ao tipo de material estudado, apresentando uma boa confiabilidade na determinação da constante dielétrica de minerais micáceos.

#### 3.1-Reflectometria no domínio do tempo (TDR)

Basicamente, reflectometria no domínio do tempo (TDR), mede a velocidade de propagação de um pulso retangular, com uma largura de faixa de 20 kHz até 1,5 GHz [23].

A velocidade do sinal é basicamente uma função da permissividade do material através do qual ele percorre, com alterações em seu potencial devido às perdas de condução. Geralmente considera-se a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética plana dependente das propriedades eletromagnéticas do material, ou seja:

$$V_p = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad (3.1)$$

Em que,  $C$  é a velocidade da luz ( $3 \times 10^8$  m/s),  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo ( $1,257 \times 10^{-6}$  H/m), e  $\mu_r$  é a permeabilidade magnética relativa. A permeabilidade magnética relativa é unitária na maioria dos materiais terrestres, com exceção de alguns óxidos ferrosos [24].

Um pulso de tensão retangular é aplicado entre os condutores através de um gerador de pulsos. O sinal propaga-se ao longo da linha de transmissão (sonda), sendo refletido ao final da mesma. O sinal de retorno é amostrado no equipamento TDR. A velocidade do sinal em um material dielétrico é dado por:

$$V = \frac{2l}{T} \quad (3.2)$$

$$V = \frac{c}{\varepsilon_r} \quad (3.3)$$

Em que,  $l$  é o comprimento em metros da L.T e  $t$  é o tempo que a onda “vai” e “volta”, ao longo da L.T. Levando-se a equação 3.1, na equação 3.2, podemos obter o tempo de propagação da onda, como uma função do comprimento da L.T,  $l$  e da permissividade do material.

$$t = \frac{2l\sqrt{\varepsilon_r}}{c} \quad (3.4)$$

Portanto, a partir da equação 3.3, podemos determinar a permissividade de um dado material, medindo-se o tempo em que o sinal leva para percorrer a linha de transmissão (L.T). Um sinal senoidal com frequência  $\omega$  ( $2\pi f$ ), pode ser considerado, para termos um entendimento de como o sistema funciona como um todo. Uma abordagem bastante utilizada é usarmos o modelo de L.T representado na figura 3.1. Neste modelo a L.T pode ser analisada como um circuito com uma impedância série  $Z_s$ .

$$Z_s = R + j\omega L \quad (3.5)$$

e uma admitância  $Y$  paralela, a qual é o inverso da impedância paralela  $Z_p$ , ou seja:

$$Y = \frac{1}{Z_p} = G + j\omega C \quad (3.6)$$

Em que,  $L$  é a indutância da linha de transmissão (L.T), em série com uma resistência  $R$ , decorrente do efeito skin, ao longo da haste da sonda,  $C$  é a capacitância da L.T, por

unidade de comprimento, dependente do material e da geometria da L.T. G é a condutância da L.T.

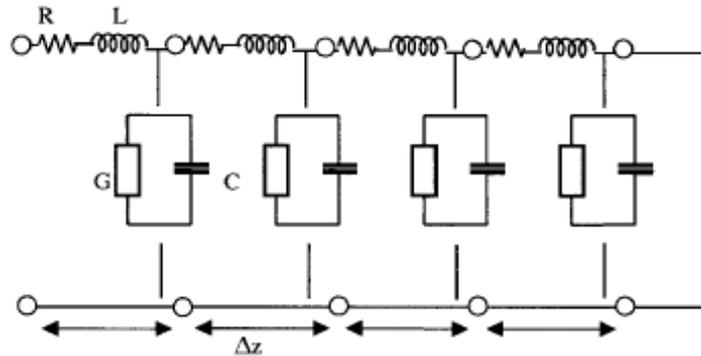


Figura 3.1- Diagrama representativo de uma linha de transmissão (L.T). L,R,C e G são: a indutância, resistência skin do condutor, capacitância do meio, e a condutância média por unidade de comprimento  $\Delta Z$ , respectivamente, da L.T

Considerando-se a linha tendo uma constante de propagação  $\gamma$ , geralmente um número complexo, dada por:

$$\gamma = \sqrt{(Z_s Y)} = \alpha + j\beta \quad (3.7)$$

As partes real ( $\alpha$ ) e imaginária ( $j\beta$ ) são denominadas, constante de atenuação e de fase, respectivamente. Da teoria eletromagnética, a velocidade de fase  $V_p$ , é determinada a partir da parte imaginária da equação 2.58 (cte de fase), por meio da expressão:

$$V_p = \frac{\omega}{\beta} = \frac{\omega}{\text{Im} \sqrt{Z_s Y}} = \frac{\omega}{\sqrt{\text{Im}(R + j\omega L)(G + j\omega C)}} \quad (3.8)$$

Para uma L.T sem perdas, temos que velocidade de propagação é dada por:

$$V_p = \frac{\omega}{\omega \sqrt{LC}} = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (3.9)$$

Podemos observar ainda, que a onda se propaga ao longo de uma linha de transmissão real, com fator de geometria  $g$  (m), uma capacitância  $C$  ( $C=g\epsilon_0\epsilon_r$ ) e indutância  $L$  [ $L=(1/g)\mu_0\mu_r$ ], sendo a velocidade de fase, a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^8$  m/s), e em qualquer material, a equação para a velocidade de propagação, é dada pela equação 3.10.

No caso de um linha de transmissão com perdas (em que  $G$  é  $\ll \omega C$ ) ao longo do dielétrico, o termo da condutância na equação 3.9, não pode ser desprezado, e portanto, a velocidade de propagação da onda é modificada. Isto reduz a velocidade da onda através do meio, relativamente à velocidade da luz, de acordo com a expressão:

$$V_p = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\mu_r \epsilon_r'}{2}\right) 1 + \sqrt{1 + \left\{ \left[ \epsilon_{relax}'' + \left(\frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}\right) \right] / \epsilon_r' \right\}^2}}} \quad (3.10)$$

Isto significa que a permissividade determinada através do tempo de propagação da onda, não é mais equivalente à parte real, mas sim, à permissividade aparente  $K_a$ . Ela também é uma função da dissipação ao longo das hastes (sonda), causada ou pelas perdas de relaxação ou pela condutividade elétrica.

O efeito das perdas, pode ser incluído na equação, para a permissividade aparente medida, considerando-se as equações 3.11 e 3.12, de forma que  $K_a$  é dada por:

$$K_a = \left(\frac{\mu_r \epsilon_r'}{2}\right) 1 + \sqrt{1 + \left\{ \left[ \epsilon_{relax}'' + \left(\frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}\right) \right] / \epsilon_r' \right\}^2} \quad (3.11)$$

Na medida em que as perdas tornam-se mais significantes, o tempo de propagação aumenta, e portanto, valores mais elevados para a permissividade aparente  $K_a$  são medidos, conforme demonstra a figura 3.2.

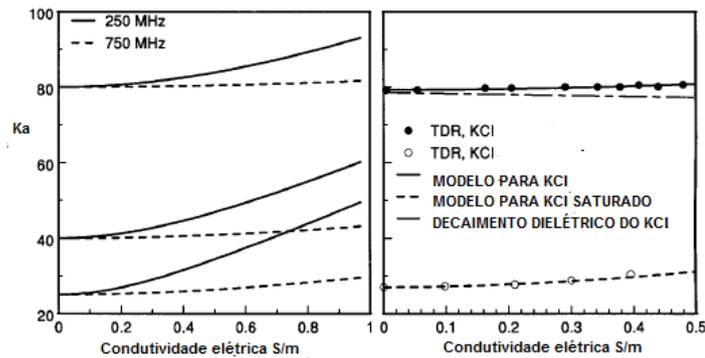


Figura 3.2- **Esquerda**, permissividade aparente em função da condutividade, para duas frequências, 250 e 750 MHz. **Direita**, medições TDR para solução KCl, com a equação 3.11 ajustada para uma frequência de 400 MHz.

A dificuldade encontrada em utilizar-se a equação 3.10, advém do fato da mesma ser formulada para uma onda plana, para uma dada frequência.

O método TDR é um método banda larga. Entretanto, os dados apresentados na figura 3.2, confirmam que o impacto devido a uma baixa condutividade iônica ( $\sim 10$  ds/m), podem ser descritos pela equação 3.12. Neste caso os dados são para uma solução KCl (cloreto de potássio). Para uma frequência de 400 MHz. A frequência efetiva depende do dispositivo TDR utilizado, do tipo de construção da sonda e da natureza dispersiva do dielétrico.

A tangente de perdas, é a razão entre a componente imaginária e a componente real da permissividade sendo representada pela equação:

$$\tan^2 \delta = \left\{ \left[ \varepsilon'_{relax} + \left( \frac{\sigma_{dc}}{2\pi f \varepsilon_0} \right) \right] / \varepsilon'_r \right\}^2 \quad (3.12)$$

Embora a teoria envolvendo o método TDR seja de certa forma complexa, principalmente a geometria das sondas (probes), o método apresenta muitas vantagens sendo elas:

- Não é necessário uma preparação rigorosa da amostra, ou seja o método é não destrutivo sob este aspecto;
- Apresenta fácil implementação e construção das sondas;
- Facilidade de processamento e automação.

### **3.2- Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) na determinação da umidade**

A utilização das técnicas para determinação do teor de água de solos tem aumentado significativamente nas últimas décadas, desde as primeiras aplicações de métodos em alta frequência em estudos de solos a mais de 30 anos. [25]. A técnica de Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) foi inicialmente utilizada com sucesso nos anos 70 [26-27]. Nas décadas seguintes, a TDR, tornou-se amplamente empregada em estudos de solos e atualmente mais de 10 companhias fabricam equipamentos destinados à determinação do teor de água em solos, utilizando os princípios da técnica TDR. Estes equipamentos fazem uso das propriedades elétricas da água presente na matriz do solo.

A técnica TDR, é uma técnica que faz uso de propriedades eletromagnéticas. Os equipamentos envolvidos na TDR, foram desenvolvidos inicialmente, para medições em sistemas de comunicação, e por isso, apresentam bons tempos de resposta e estabilidade na presença de variações de temperatura. Estas características tornam a aplicação da TDR, significativamente vantajosa em relação a outras técnicas, tais como, linha coaxial aberta, cavidade ressonante e espaço livre, na determinação da constante dielétrica de materiais.

Outra vantagem da técnica é o fato de não causar destruição da amostra utilizada nos testes, seja na forma de cortes, cominuição ou outra forma de preparação que exija modificações na estruturas física da mesma. Comparando-se com os métodos tradicionais, tais como, a gravimetria e o teste com carbonato de cálcio (carbureto)-método Speedy- além da precisão e rapidez nas leituras, não há necessidade de utilizarem-se elementos químicos, como no método Speedy, o qual produz gases, que além de tóxicos, podem dependendo do ambiente de realização das medições, ocasionar explosões.

### **3.3 Constante dielétrica da água e componentes materiais**

A natureza dipolar das moléculas da água, resulta numa interação mútua entre ela a água e os elementos sólidos do material, gerando um alto grau de polarização. Esta propriedade é evidenciada, por um alto valor na permissividade dielétrica relativa  $\epsilon_r$  estática, em baixa frequência. A permissividade da água,  $\epsilon_{rw}$  a 25 °C, é 78,5. Outros valores comparativos são 1 para o ar e entre 3 e 5 para a parte sólida encontrados na maioria dos solos (argilosos e minerais) e minérios. Esta grande diferença existente entre a permissividade dielétrica da água e os demais componentes do solo, é útil na determinação e monitoramento de seu conteúdo de água, bem como da umidade.

Quando um campo eletromagnético percorre um material poroso, tal como, solo, ou um mineral argiloso como a bentonita, a sua energia pode ser dissipada devido a dois fatores [28]. O primeiro, ocorre devido ao fato das moléculas constituintes serem dipolares, e requerem um tempo finito para se ajustarem-se às mudanças na força do campo eletromagnético aplicado. Este tempo necessário para o realinhamento das moléculas, entre um ciclo e outro é denominado tempo de relaxação  $\tau$ . Este processo de polarização ou relaxação dá origem a uma defasagem entre o campo aplicado, e a resposta do material a esse campo aplicado. Esta defasagem por sua vez, é dependente da frequência angular,  $\omega$ , do campo aplicado.

Devido a este atraso, a permissividade dielétrica relativa  $\epsilon_r$  é representada como uma grandeza complexa. Ela é representada através da soma de uma componente em fase com o campo aplicado, a parte real, e uma componente defasada com relação a este campo, a parte imaginária.

Geralmente estas componentes são representadas por  $\epsilon_r(\omega)$  e  $\epsilon_r''(\omega)$ , respectivamente. A resposta de um material à aplicação de um campo eletromagnético (CEM) é determinada basicamente pelas propriedades eletromagnéticas da água presente neste material.

Abaixo de 10 GHz, a resposta em frequência da água livre é relativamente independente da frequência (Figura 3.3). Para equipamentos operando em baixas frequências, abaixo de 10 MHz, a condutividade iônica do material é um fator que interfere na determinação da permissividade dielétrica.

De um modo geral equipamentos baseados em TDR, operam numa frequência acima de 10 MHz. A eficiência dos modernos equipamentos TDR, para a determinação do teor de água em solos, por exemplo, depende basicamente do valor relativamente constante de  $\epsilon_r'(\omega)$  e do baixo valor correspondente de  $\epsilon_r''(\omega)$ , na frequência de trabalho em que operam.

O segundo fator responsável pela dissipação de energia ou perda dielétrica, é a condutividade elétrica do meio. Esta condutividade pode surgir em ambas as superfícies (água e parte sólida) de condução  $\sigma_s$ , é causada pelas cargas elétricas nas superfícies da parte sólida, sendo  $\sigma_w$  causada pelos eletrólitos dissolvidos na fase líquida do material, por exemplo em solos e na vermiculita devido a presença de água em suas lamelas.

A contribuição da condutividade elétrica na determinação da permissividade complexa é dada por:

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r(\omega) - j \left[ \varepsilon''_r(\omega) + \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0} \right] = \varepsilon'_r(\omega)(1 - j \tan \delta) \quad (3.13)$$

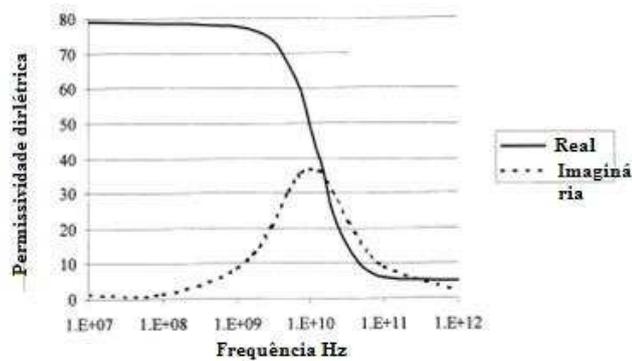


Figura 3.3- Componentes real e imaginária da permissividade relativa da água a 25 °C como uma função da frequência.

Em que  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\sigma_0$  é a condutividade elétrica à frequência nula ou de corrente contínua da amostra,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do espaço livre, um valor constante.

A tangente de perdas,  $\tan \delta$ , é definida pela seguinte equação:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r(\omega) + \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0}}{\varepsilon'_r(\omega)} \quad (3.14)$$

A tangente de perdas representa todas as perdas dielétricas que ocorrem num dado material. As perdas devido ao mecanismo de relaxação dipolar, aumentam à medida que frequência do sinal aplicado, aproxima-se do inverso do tempo de relaxação,  $\frac{1}{\tau}$ . Pela equação 3.13, podemos observar as perdas condutivas que ocorrem nas baixas frequências são mais significativas na medida em que a frequência angular diminui.

Nas aplicações envolvendo o uso da TDR, considera-se que os instrumentos operam entre esses dois limites de frequência, numa região em que as perdas por relaxação dipolar e pela condutividade, possam ser ignoradas. Na técnica TDR, um pulso de tensão, com um rápido tempo de subida, propaga-se ao longo de uma linha inserida (sonda) no solo ou outro meio. Um gráfico de resposta típico de uma sonda TDR é apresentado na figura 3.4

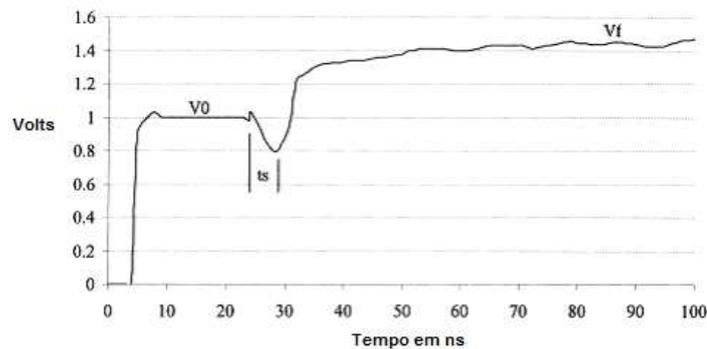


Figura 3.4- Gráfico típico de uma sonda TDR.

O pulso de tensão propaga-se como uma onda planar, no modo EM, que percorre o solo ou o material sob teste, sendo guiada pelo guia de onda (sonda). Este guia de onda, é geralmente denominado de sonda TDR. As propriedades do solo ou do material que determinam a propagação das ondas EM, são representadas pela constante de propagação do material. De um modo geral, a constante de propagação é uma grandeza complexa, tendo uma componente real  $\alpha$  e uma componente imaginária  $\beta$ . A velocidade de propagação é dada por:

$$V = \frac{c}{\sqrt{\frac{\epsilon_r}{2} [1 + (\tan^2 \delta)^2]}} \quad (3.15)$$

A constante de atenuação real é definida por:

$$\alpha = \frac{60\pi(\omega\epsilon_o'' + \sigma_o)}{\sqrt{\frac{\epsilon_r}{2} [1 + (\tan^2 \delta)^2]}} \quad (3.16)$$

A resposta de um equipamento TDR, é geralmente na forma de uma tensão (v) ou através do coeficiente de reflexão ( $\rho$ ), em função do tempo (t), (Figura 3.4). Por meio de um gráfico TDR, é possível obter-se a velocidade de propagação  $v$  e a velocidade de propagação  $\alpha$ , e o coeficiente de atenuação, respectivamente. O pulso aplicado, percorre uma distância  $L$ , até a porção final do guia de onda e retorna. Isto permite determinar a velocidade do sinal, ao percorrer o guia de onda nos dois sentidos (ida e volta), sabendo-se o comprimento da sonda (guia de onda) e o tempo de percurso do sinal, através da equação:

$$v = \frac{2L}{t} \quad (3.17)$$

A permissividade dielétrica relativa de um determinado meio, é definida pela velocidade de propagação de uma onda eletromagnética EM, da seguinte forma:

$$\epsilon_{ra} = \left(\frac{c}{v}\right)^2 \quad (3.18)$$

Medições do tempo de percurso de sinal do sinal RDT, pode ser utilizado para estimar a permissividade dielétrica relativa aparente,  $\epsilon_{ra}$ , por:

$$\epsilon_{ra} = \left(\frac{ct}{2L}\right)^2 \quad (3.19)$$

Comparando-se as expressões 3.18 e 3.19 temos que:

$$\epsilon_{ra} = \frac{\epsilon_r'}{2} [1 + (1 + \tan^2 \delta)^{\frac{1}{2}}] \quad (3.20)$$

No início das aplicações da técnica TDR para determinação do conteúdo de água em solos, considerava-se  $\epsilon_{ra}$  como uma aproximação de  $\epsilon_r$ , levando-se em conta ainda que,  $\tan \delta \ll 1$ .

Assumindo-se que  $\left[\epsilon_r'' + \left(\frac{\sigma_0}{w\epsilon_0}\right)\right] \ll \epsilon_r'$  as equações 3.15 e 3.16, podem ser simplificadas para:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (3.21)$$

$$\alpha = \frac{60\pi(w\epsilon_0\epsilon_r'\sigma_0)}{\sqrt{\epsilon_r'}} \quad (3.22)$$

As equações 3.21 e 3.22 são geralmente utilizadas nas análises dos gráficos TDR, o que permite determinar tanto o conteúdo de água bem como a condutividade elétrica. Nestas simplificações, as perdas dielétricas (componente imaginária), não aparecem na equação 3.21, de forma que  $\varepsilon_r'$  pode ser determinada diretamente no eixo do tempo de um gráfico TDR (figura 3.2). Entretanto,  $\varepsilon_r'$  pode ser determinado independentemente da equação 3.21 e desta forma, utilizado para determinar a condutividade elétrica, por meio do eixo vertical da figura 3.4.

### 3.4- Linha de transmissão em microfita

Estruturas planares de microfita tem sido amplamente utilizadas em diversos estudos envolvendo a determinação das características dielétricas de materiais, pela praticidade em sua construção, facilidade em sua instalação e pela possibilidade de utilização de uma parte do espectro menos congestionada do que, por exemplo, a faixa de RF.

Existem diversos tipos de estruturas planares, entre eles transformadores de impedâncias, acopladores direcionais, filtros passa-baixas, entre outras.

As linhas de transmissão e os guias de onda são estruturas utilizadas para transportar energia eletromagnética, em frequência de micro-ondas, de um ponto a outro, sem perda por radiação. As duas principais características desejadas em uma linha de transmissão ou em um guia de onda são: a propagação de um único modo numa larga faixa de frequências e uma baixa atenuação.

A maioria das estruturas analisadas enquadra-se em uma das seguintes categorias:

- Linhas de transmissão (estrutura de dois ou mais condutores), nas quais o modo de propagação dominante é uma onda transversal eletromagnética (TEM);
- Condutores ocos (guias de onda) propagando modos TE e TM;
- Estruturas abertas que suportam um modo de propagação superficial.

As linhas de transmissão são definidas como estruturas que apresentam dois ou mais condutores paralelos que guiam uma onda eletromagnética transversal (TEM).

As formas mais comuns de linha de transmissão são: as linhas de dois condutores, a linha de dois condutores blindada, a linha coaxial e as linha de fita. Muitas delas, como a linha coaxial, o par aberto, e a linha de transmissão blindada (stripline) são bastante utilizadas nas frequências mais baixas do espectro de micro-ondas, bem como a microfita [39].

### 3.5- Linhas de transmissão planares em micro-ondas

As linhas de transmissão planares são o meio básico de transmissão para circuitos integrados de micro-ondas quando se utiliza a tecnologia híbrida ou monolítica. São diferentes as configurações que geram as três linhas básicas, oferecendo vantagens dependendo do tipo de circuito projetado. A topologia escolhida deve ser implementada através de linhas de transmissão planares. A escolha da linha de transmissão é condicionada ao tipo de aplicação, em nosso estudo, do tipo de material sob teste (vermiculita), faixa de frequência de operação, valores de impedância necessários e relação custo/benefício. A Figura 3.5 mostra a seção transversal das três tipos de linhas de transmissão.

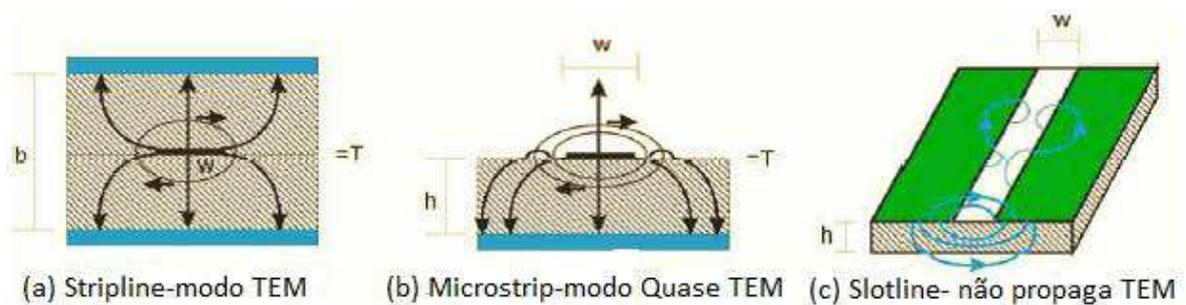


Figura 3.5 – Linhas de transmissão planares básicas.

### 3.6- Microfita

Os estudos relativos a estruturas planares em microfita de um modo geral abordam basicamente duas linhas de análise:

**Análise Quase Estática ou Quase TEM:** O modo de propagação na linha de microfita é aproximado para o modo quase TEM, o que possibilita a obtenção de equações de fácil aplicação e implementação computacional, mas aplicáveis apenas a determinadas faixas de valores, que por serem ajuste de curvas de resposta, apresentam resultados aproximados.

**Método de onda completo:** Um método geral, aplicado que é aplicado em inúmeros de tipos de estruturas planares. Este método apresenta uma complexidade matemática muito maior em seus modelos quando comparados ao método Quase TEM, entretanto apresentam resultados mais precisos.

Uma linha de microfita é apresentada na Figura 3.6, sendo  $w$  a largura da microfita;  $h$  a altura do substrato dielétrico;  $l$  o comprimento da microfita;  $\epsilon_r$  a permissividade do substrato;  $t$  a espessura da fita condutora e do plano de terra.

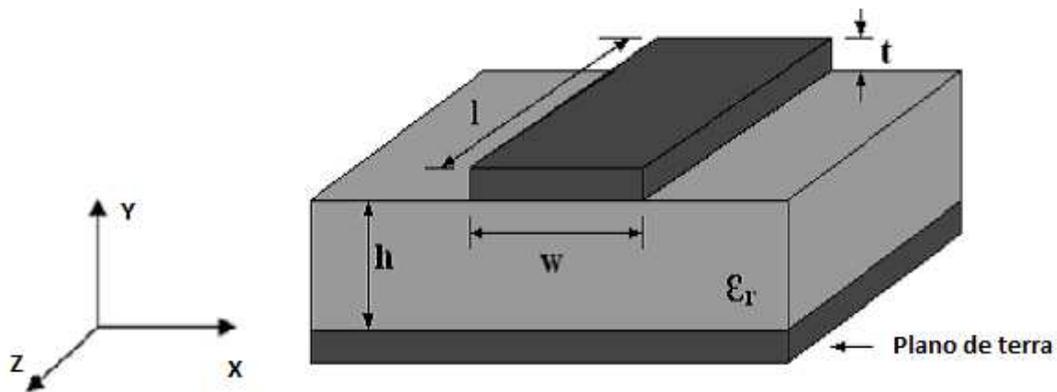


Figura 3.6 – Microfita.

As linhas de campo elétrico e magnético são concentradas predominantemente no substrato dielétrico, abaixo da fita condutora e algumas delas na região de espaço livre acima da fita, o que torna a fita imersa num meio não homogêneo. Devido a essa natureza não homogênea, a linha de transmissão em microfita não suporta o modo de transmissão TEM puro. O modo de transmissão TEM puro possui somente componentes transversais à direção de propagação. A velocidade de propagação depende das propriedades do meio, da permeabilidade  $\mu$  e da permissividade  $\epsilon$ .

No caso em que a propagação ocorra em dois meios, ar e o dielétrico, a onda eletromagnética que se propaga na microfita possui uma componente longitudinal não nula e, deste modo, a velocidade de propagação não depende apenas das características do meio, mas também das dimensões físicas da fita.

Quando a amplitude das componentes longitudinais do modo dominante de propagação de uma linha de transmissão em microfita é muito menor que a amplitude dominante das componentes transversais, elas podem ser desprezadas.

Neste caso, o modo dominante se comporta como o modo TEM e a teoria de análise para linhas de transmissão em modo TEM pode ser aplicada também às linhas de transmissão em microfita.

O princípio do método de reflexão para medir a permissividade complexa de materiais baseia-se na medição do coeficiente de reflexão na interface entre a linha de transmissão de microfita e o material sob teste (MUT). Este método é baseado no fato de que o coeficiente de reflexão de uma linha de transmissão de microfita depende da permissividade dielétrica complexa do MUT (vermiculita), que é ligado a ela (linha de transmissão). A medição da permissividade de diferentes tipos de materiais com perdas, usados como substratos em

placas de circuito impresso e circuitos de película fina, por exemplo, é amplamente relatada por muitos autores [40-41].

Geralmente, uma permissividade eficaz é definida por relativos à capacitância medida com e sem ar de enchimento. A permissividade efetiva  $\epsilon_{ff}$  depende, pois, dos campos no material e a franja. Haja visto que as estruturas estão abertas, modelos de permissividade aproximado são geralmente usados. A permissividade eficaz  $\epsilon_{ff}$  relaciona estruturas complexas de campo a um único parâmetro. Se apenas a permissividade eficaz é usada, a mesma tem pouca importância. No entanto, se a permissividade eficaz é acoplada a um modelo de fixação mais extensivo [42-43], ela (permissividade eficaz) pode ser usada para obter a permissividade complexa do MUT [44-45].

Perdas dielétricas são geralmente difíceis de medir em linhas de transmissão tais como, microfita, guia de onda coplanar e striplines. Linhas de microfita ressonantes ou striplines geralmente permitem um cálculo mais preciso da tangente de perda do que nos casos não ressonantes.

A permissividade é obtida a partir da mudança na frequência ressonante. Em uma linha de microfita a perda total do condutor tem contribuições do elemento condutor (fita) e o plano de terra.

Para um microfita estreita, a perda no plano de terra é uma pequena parte da perda total. Em contrapartida, para uma microfita larga, as perdas no plano de terra torna-se importantes [46]. Na verdade, para  $w/h \gg 1$ , as perdas no plano de terra são iguais às perdas na fita. No projeto da linha de transmissão de microfita utilizada no presente estudo consideramos a seguinte relação entre a largura da fita e a altura.

### 3.7- Dimensionamento da linha de microfita

Existem equações e relações amplamente utilizadas em diversos estudos, e que são utilizadas para o dimensionamento dos parâmetros de uma linha de microfita. O valor de  $w/h$  pode ser obtido em função de  $\epsilon_{ef}$  (permissividade efetiva), a partir do valor de  $\epsilon_r$  [46]. Esses valores considerando-se  $w/h \leq 1$  e  $w/h \geq 1$ , são representados pelas seguintes equações:

Para  $w/h \leq 1$

$$\epsilon_{ef} = \left(\frac{\epsilon_r+1}{2}\right) + \left(\frac{\epsilon_r-1}{2}\right) \left[ \left(1 + \frac{12h}{w}\right)^{-1/2} + 0,004 \left(1 - \frac{h}{w}\right)^2 \right] \quad (3.23)$$

Para  $w/h \geq 1$

$$\varepsilon_{ef} = \left(\frac{\varepsilon_r+1}{2}\right) + \left(\frac{\varepsilon_r-1}{2}\right) \left(1 + \frac{12h}{w}\right)^{-1/2} \quad (3.24)$$

A impedância  $Z_0$  de uma linha de microfita com largura  $w$  e espessura  $t$  ( $t/h \leq 0,005$ ) em um substrato com altura  $h$ , pode ser obtida pelas seguintes equações:

Para  $w/h \leq 1$

$$Z_0 = \frac{60}{\sqrt{\varepsilon_{ef}}} \ln \left( \frac{8h}{w} + \frac{w}{4h} \right) \quad (3.25)$$

Para  $w/h > 1$

$$Z_0 = \frac{120\pi / \sqrt{\varepsilon_{ef}}}{\sqrt{\varepsilon_{ef} \left[ \frac{w}{h} + 1,393 + 0,667 \ln \left( \frac{w}{h} + 1,44 \right) \right]}} \quad (3.26)$$

Conhecendo-se o valor da impedância  $Z_0$  e sabendo-se o valor  $\varepsilon_r$ , é possível calcular a relação  $w/h$  pelas seguintes equações:

Para  $w/h \leq 2$  temos:

$$\frac{w}{h} = \frac{8e^A}{e^{2A}-2} \quad (3.27)$$

Em que:

$$A = \frac{Z_0}{60} \sqrt{\frac{\varepsilon_{ef}}{2}} + \frac{\varepsilon_{ef}-1}{\varepsilon_{ef}+1} \left( 0,23 + \frac{0,11}{\varepsilon_{ef}} \right) \quad (3.28)$$

Para  $w/h > 2$  temos:

$$\frac{w}{h} = 2\pi \left\{ B - 1 - \ln(2B - 1) + \frac{\varepsilon_{ef}}{2\varepsilon_{ef}} \left[ \ln(B - 1) + 0,39 - \frac{0,61}{\varepsilon_{ef}} \right] \right\} \quad (3.29)$$

Em que:

$$B = \frac{377}{2Z_0\sqrt{\epsilon_{ef}}} \quad (3.30)$$

Para uma onda em propagação, a velocidade de fase é calculada mediante produto entre a frequência e o comprimento de onda.

Para o ar:

$$c = \lambda_0 f \quad (3.31)$$

para uma linha de microfita, a velocidade de fase é dada por:

$$v_p = \lambda_g f. \quad (3.32)$$

O comprimento físico  $l$  da microfita, em função de um comprimento específico elétrico  $\theta$  pode ser determinado a partir das seguintes equações:

$$\beta = l\theta \quad (3.33)$$

$$\theta = \frac{2\pi l}{\lambda_g} \quad (3.34)$$

Com  $\theta$  em graus

Sendo o comprimento físico da linha de microfita dado por:

$$l = \frac{\theta \lambda_g}{360} \quad (3.35)$$

No projeto da linha de transmissão utilizada nos experimentos através das equações anteriormente apresentadas, chegou-se aos seguintes valores:

$$a = w/h > 1 \quad a = 2,86 / 1,6 = 1,788$$

Em que:

w (a largura da fita) é 2.86 mm

h (a altura do substrato) é 1.6 mm.

Considerando-se uma microfita casada para uma impedância de 50 Ohms a permissividade eficaz, foi calculada pela equação 4.2, e o valor obtido foi o seguinte:

$$\varepsilon_{ef} = \left(\frac{\varepsilon_r+1}{2}\right) + \left(\frac{\varepsilon_r-1}{2}\right)\left(1 + \frac{12h}{w}\right)^{-1/2} = \varepsilon_{ef} = 3.62$$

O comprimento de onda do meio guiado foi determinado pela seguinte equação :

$$\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{ef}}} \cdot \lambda_0 = 0,0878 = 87,8mm \quad (3.36)$$

Sendo a constante de fase dada por:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_g} = 71,56 \quad (3.37)$$

O comprimento da linha de transmissão de microfita é obtido pela seguinte equação:

$$l = \frac{7\pi}{2 \cdot \pi \cdot 3} \cdot 87.8 = 102.43 \text{ mm} \quad (3.38)$$

### 3.8- Método Nicholson -Ross –Weir (NRW)

As equações de Nicholson-Ross-Weir (NRW) permitem o cálculo da permissividade complexa e permeabilidade de uma amostra de material desconhecida, a partir dos parâmetros-S medidos. A ligação entre a medida dos valores dos parâmetros-S e as propriedades dos materiais é realizada considerando-se as reflexões múltiplas de uma onda incidente na interface ar-amostra na linha de transmissão de microfita. Basicamente, o método pode ser expresso através das seguintes equações [48].

$$S_{11} = \frac{\Gamma_1(1-Z^2)}{(1-Z\Gamma_1^2)} \quad (3.39)$$

$$S_{21} = \frac{Z(1-\Gamma_1^2)}{1-\Gamma_1^2 Z^2} \quad (3.40)$$

Os valores medidos de  $S_{11}$  e  $S_{21}$  podem ser expressos em termos dos dois valores indeterminados  $\Gamma_1$  e  $Z$ , cujos valores são determinados pela permissividade complexa e permeabilidade do material em teste (vermiculita neste trabalho).

O cálculo dos valores destas duas incógnitas  $\Gamma_1$  e as propriedades dielétricas do material envolve o uso da soma e diferença dos parâmetros-S da seguinte maneira:

$$V_1 = S_{21} + S_{11} \quad (3.41)$$

$$V_2 = S_{21} - S_{11} \quad (3.42)$$

O coeficiente de reflexão é dado por:

$$\Gamma_1 = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad (3.43)$$

Em que o termo  $X$  é determinado por:

$$X = \frac{1-V_1 V_2}{V_1 - V_2} \quad (3.44)$$

Considerar  $|\Gamma_1| \leq 1$  é importante para que se possa obter uma solução possível. Com o coeficiente de reflexão  $\Gamma_1$  propriamente determinado, seu valor pode ser utilizado em conjunto com os valores de  $S_{11}$  e  $S_{21}$  para determinar o valor do coeficiente de transmissão  $Z_1$ .

$Z_1$  pode ser determinado por:

$$Z_1 = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma_1}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma_1} \quad (3.45)$$

A permeabilidade relativa  $\mu_r$  do material pode ser determinada por:

$$\mu_r = \frac{1+\Gamma_1}{(1-\Gamma_1) \Lambda \sqrt{\frac{1-\Gamma_1}{\lambda_0^2} \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (3.46)$$

Em que,

$\lambda_0$  é o comprimento de onda no espaço livre ;

$\lambda_c$  é o comprimento de onda na frequência de corte na microfita

$$1/\Lambda = \gamma/j2\pi$$

Sendo a permissividade complexa do material determinada por:

$$\varepsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r^2} \left\{ \frac{1}{\lambda_c^2} - \left[ \frac{1}{2\pi L} \ln \left( \frac{1}{Z_1} \right) \right]^2 \right\} \quad (3.47)$$

Em que,

$$\ln \left( \frac{1}{Z_1} \right) = \gamma d \quad (3.48)$$

O conhecimento do comprimento da amostra e sua espessura, a constante de propagação e a impedância característica da seção da linha de transmissão de microfita fornecem todas as informações necessárias para determinar o complexa permissividade e a permeabilidade do material. O problema da resolução numérica das equações NRW ocorre na equação 4.26 em que o logaritmo natural de um número complexo tem que ser calculado. Escolher a raiz correta é importante para determinar corretamente o complexa permissividade e permeabilidade da amostra sob teste.

### **3.9-CONCLUSÃO**

Devido às características da vermiculita que por ser um material micáceo não permite uma preparação prévia (corte) da amostra, optamos por técnicas que não necessitem de preparação prévia da amostra, no tocante a sua adequação ao tipo de sonda. Dentre as técnicas apresentadas, as técnicas mais adequadas são, técnica TDR e a linha de transmissão em microfita. Estes métodos além de serem não destrutivos, apresentam uma boa precisão, fácil implementação, possibilidade de realização de vários experimentos e mais adequados ao tipo de material utilizado na pesquisa e que pode ser utilizado em outros minerais da família micácea.

## CAPÍTULO 4

### DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA DA VERMICULITA

#### INTRODUÇÃO

Neste capítulo abordamos a determinação da constante dielétrica da vermiculita mediante o uso de uma sonda (PR2 da DELTA-T™) e uma linha de microfita. Para a realização dos testes para determinarmos a constante dielétrica da vermiculita, utilizamos uma sonda para determinação da umidade de solos cedida pela EMBRAPA e uma microfita desenvolvida no LEMA/UFCG. A sonda PR2 tem por princípio o uso das variações que ocorrem no índice de refração  $\sqrt{\epsilon}$  por meio de uma equação que relaciona a constante dielétrica do material (vermiculita neste estudo) e a umidade do material sob teste (MUT).

A determinação da umidade da vermiculita bem como da sua constante dielétrica, são fatores importantes no dimensionamento de sistemas para produção de vermiculita expandida mediante o uso de radiação de micro-ondas. Alterações na umidade do material levam a variações na sua constante dielétrica, fatores estes que comprometem a eficiência do sistema de expansão da vermiculita, devido à redução da taxa de expansão. Para a determinação da permissividade complexa da vermiculita, utilizou-se uma linha de microfita, sendo os valores dos parâmetros S, obtidos mediante um VNA, e os dados processados por um código desenvolvido em ambiente MATLAB™ baseado no método NRW, para cálculo numérico da permissividade complexa.

#### 4.1- Relação entre umidade e a constante dielétrica

O alto valor da constante dielétrica da água, impõe a um material úmido (solo úmido ou vermiculita) uma forte dependência de seu conteúdo de água, denominado por alguns autores de teor de água ou simplesmente umidade. Um relacionamento empírico foi determinado em laboratório para grande variedade de solos (argilosos, minerais, salinos e rochosos).

Esta aproximação empírica, não faz considerações sobre o estado da água, em materiais porosos, em vez disso, leva em consideração a permissividade relativa  $\epsilon_{ra}$ , medida por um sistema TDR, relacionando-a com o teor de água ou umidade de uma amostra submetida a um forno de secagem a uma temperatura de 110 °C.

Diversas regressões polinomiais foram utilizadas para representar, esta relação entre o teor de água e a permissividade dielétrica, para diferentes tipos de solos.

Os estudos realizados por Topp et al., demonstraram que a relação existente entre o teor de água e a permissividade dielétrica, independe da densidade do material, temperatura ambiente, e teor de salinidade. A equação mais utilizada atualmente na calibração de sistemas baseados em TDR é a equação empírica representada pela equação 4.1 [29].

$$\theta = 4,3 \times 10^{-6} \varepsilon_{ra}^3 - 5,5 \times 10^{-4} \varepsilon_{ra}^2 + 2,92 \times 10^{-2} \varepsilon_{ra} - 5,3 \times 10^{-2} \quad (4.1)$$

Esta equação também é conhecida como equação universal ou ainda por equação de Topp. Esta equação se mostrou bastante versátil em termos de sua aplicabilidade, sendo utilizada na determinação do teor de água de solos vulcânicos ricos em ferro, teor de água não congelada em solos congelados, e ainda na determinação do teor de água em solos com até 50% de cascalho em sua composição. Nos estudos realizados por diversos autores, comprovou-se que a permissividade dielétrica não depende da susceptibilidade magnética do meio, embora a presença de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ) tenha afetado a permissividade dielétrica relativa, em um estudo realizado por Topp.

Vale-se ressaltar que embora esta a equação 4.1, tenha uma vasta aplicabilidade, a sua aplicação em solos orgânicos ou altamente argilosos, pode apresentar problemas, o que faz com seja utilizada uma calibração específica para este tipo de material.

A equação apresentada por Topp et al. Embora amplamente aplicada em diversos estudos, apresenta alguns desvios na determinação do teor de água de solos com baixa densidade e em solos com alto teor orgânico ou de argilas e também em solos artificiais contendo grânulos de vidro. Os desvios que foram observados em solos com um alto valor de superfície específica (área por unidade de volume), podem ser decorrentes de grandes percentuais de água de ligação (Bond water) que pode ocasionar um fenômeno de relaxação, na faixa de frequência utilizada nas medições.

A equação de calibração universal também se mostrou inadequada em situações em que o teor de água, seja abaixo de 5%. Este fato foi comprovado em nossos experimentos com amostra de vermiculita expandida comercial. Em experimento realizado com uma sonda PR2, foi observado que o equipamento não conseguiu apresentar leituras, para teor de água (umidade), de amostras de vermiculita expandida, que por não apresentar água em sua

estrutura e não absorver a umidade externa, possui valores de umidade abaixo de 5% impossibilitando que o equipamento fornecesse alguma leitura de umidade da amostra

#### 4.2-Equações de calibração

A vasta utilização da TDR resultou num grande número de aplicações em que a equação 4.1 não poderia ser utilizada a contento. Este fato levou a um esforço por parte dos pesquisadores, no intuito de encontrar relações alternativas, para a relação entre a constante dielétrica e o teor de água. Inicialmente estudos foram realizados para a densidade da neve [29], e para quantidade de água congelada, em solos com baixo teor de água.

Os Materiais argilosos, como por exemplo, bentonita, apresentam duas regiões lineares distintas de correlação entre a permissividade  $\epsilon$  e o tempo de percurso do sinal no material, diferentemente do que ocorre nos materiais não argilosos, como é o caso da vermiculita.

#### 4.3- Modelo dielétrico para determinação do conteúdo de água

Uma maneira alternativa de utilizarem-se calibrações alternativas, é por meio das equações de mistura dielétrica. De um modo geral, aplicando-se a lei das misturas, um solo é considerado como sendo uma mistura constituída de três fase distintas: Água, solo, e ar. Equacionando-se estas fases, a lei das misturas possibilita obter-se a seguinte expressão [30],

$$\epsilon_r^\beta = \theta \epsilon_{rw}^\beta + (1 - \phi) \epsilon_{rs}^\beta + (\phi - \theta) \epsilon_{rair}^\beta \quad (4.2)$$

Em que,  $\epsilon_r$  é a permissividade dielétrica relativa da mistura composta (água, solo, e água),  $\phi$  é a porosidade do solo, e  $\epsilon_{rs}$ ,  $\epsilon_{rs}$  e  $\epsilon_{rair}$  são a permissividade dielétrica da água, da parte sólida do solo e do ar, respectivamente. O expoente  $\beta$  é denominado de fator geométrico, estando relacionado à geometria dos grãos que constituem o material, a equação 4.2 personifica a consideração gera da lei das misturas, na qual a permissividade dielétrica da mistura total, ou seja o conjunto de todos os elementos constituintes de um solo ou mineral, depende inicialmente dos volumes fracionários dos elementos e da permissividade dos elementos constituintes “puros” do material. Outro fator importante, é a forma geométrica dos componentes e sua respectiva orientação, quando submetidos a um campo eletromagnético externo.

Um terceiro fator que deve se levar em conta, é a interação que ocorre entre as permissividades dos elementos constituintes do material, que ocasiona um desvio nas permissividades das fases, em relação aos valores esperados das mesmas em uma condição pura, em que não há mistura com outros elementos.

A equação 4.2 entretanto, não relaciona explicitamente estas interações que ocorrem entre os elementos. Uma maneira de descrever estas interações entre a água presente nos poros do material e a parte sólida, é utilizar-se a equação de Maxwell-De Loor.

As partições de água, livre e de ligação com diferentes permissividades dielétricas, levam a um modelo misto com quatro componentes. Na prática, a fração de água de ligação ou a permissividade dielétrica relativa desta fase é utilizada como um parâmetro de ajuste para casar o modelo aos dados obtidos nos testes.

As leis de mistura estabelecem os valores limites corretos para solo seco e completamente saturados por água e os parâmetros de ajuste, são fixados para representar os relacionamentos  $\theta(\epsilon_{ra})$ . Enquanto que as equações empíricas não exigem um conhecimento prévio das propriedades do solo, por outro lado, a aplicação e uso das equações de mistura requerem vários níveis de informação sobre os componentes do solo, como os relativos às componentes da permissividade dielétrica ( $\epsilon_{rw}$ ,  $\epsilon_{rair}$  e  $\epsilon_{rs}$ ), porosidade e densidade aparente. Foram encontrados valores para o fator geométrico  $\beta$  de **0,50**, **0,65**, **0,60**, **0,46** e **0,47** por muitos autores [30]. Le Dieu et al. [31], Al Harthi e Lange [32] e Whalley [33], encontraram uma relação de raiz quadrada mista, com  $\beta = 0.5$ .

Dada a relação entre o tempo de percurso e a permissividade dielétrica relativa, uma raiz quadrada direita da lei mista é equivalente a uma relação linear entre a  $\epsilon_r$  medida e o tempo de percurso  $t$ . As revisões dos modelos lineares estudados mostram que um valor  $\beta$  de 0,5 dá uma melhor representação estatística do que os outros modelos de mistos.

Ferré et al.[34] explicam que uma calibração linear subestima a habilidade da TDR para medir o teor de água ao longo da sonda, se o teor de água variar ao longo da sonda, como foi demonstrado por Topp et al.[35]. Entretanto, a menos que o teor de água seja conhecido como sendo espacialmente uniforme no volume da amostra só um modelo de raiz quadrada mista pode se ajustar à calibração dos dados.

Al Harthi e Lange demonstraram ainda que substituindo os valores para  $\epsilon_{rw}$ ,  $\epsilon_{rs}$  e  $\epsilon_{rair}$  e ajustando  $\beta$  para 0,5 obtém-se a seguinte expressão:

$$\sqrt{\epsilon_{ra}} = 7.83(\theta) + 1.594 \quad (4.3)$$

Whalley também ajustou  $\beta$  para 0,5 obtendo um expressão similar:

$$\sqrt{\varepsilon_{ra}} = 8.546(\theta) + 0.5698\sqrt{\varepsilon_{rs}} + 0.43 \quad (4.4)$$

A equação linear encontrada por Ledieu também pode ser convertida para uma forma similar:

$$\sqrt{\varepsilon_{ra}} = 8.546(\theta) + 0.5698\sqrt{\varepsilon_{rs}} + 0.43 \quad (4.5)$$

No caso da vermiculita na sua forma bruta, a equação 4.2 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\varepsilon_r^\beta = \theta \varepsilon_{r\acute{a}gua}^\beta + \varepsilon_{rs}^\beta \quad (4.6)$$

Em que,

$\varepsilon_{r\acute{a}gua}^\beta$  é a permissividade relativa da água presente na estrutura;

$\varepsilon_{rs}^\beta$  é a permissividade relativa devido à parte mineral representada pelos óxidos de alumínio, ferro, magnésio e silício;

$\theta$  é a umidade da vermiculita devido à influência do ambiente externo;

$\beta$  no caso da vermiculita que apresenta 1 estrutura octaédrica e 2 estruturas tetraédricas é igual a 0,5.

Pode-se ainda observar pela equação 3.16 que no caso da vermiculita, não temos a porosidade  $\phi$ , nem a permissividade relativa do ar, pois não há ar na estrutura da vermiculita em seu estado natural. Este fato possibilita que se possa aplicar a equação de mistura e os modelos que relacionam a umidade e a constante dielétrica apresentados anteriormente.

#### **4.4- Determinação da constante dielétrica da vermiculita por meio da TDR**

A determinação do teor de água do solo é importante para a gestão da água, em estudos hidrológicos e para o desenvolvimento de modelos de equilíbrio solo-água. O monitoramento do teor de água do solo para fins de agendamento de irrigação rápido, requer técnicas precisas e não destrutivas. Os métodos geralmente utilizados no laboratório para a determinação do teor de água do solo são baseados em métodos gravimétricos e os quais falham no cumprimento desses requisitos. Os métodos gravimétricos são muito usados em todo o mundo em processos de calibração.

O método da reflectometria no domínio do tempo (TDR) utilizado neste trabalho emprega um sinal de rádio frequência (RF) de 100 MHz na determinação da capacitância elétrica na haste de uma ponta de prova tendo uma amostra de vermiculita como dielétrico. Assim, a constante dielétrica pode ser facilmente determinada e, portanto, o teor de água da amostra.

Muitos outros métodos podem ser usados para determinar o teor de água do solo e que são vastamente relatados na literatura [36]. Eles podem ser classificados como métodos diretos ou indiretos.

O mais importante e amplamente utilizado método direto é o método termogravimétrico[37]. As principais desvantagens do método gravimétrico são:

- A natureza destrutiva do teste (a amostra não pode ser reutilizada);
- A impossibilidade de repetição dos testes com uma única amostra;
- Necessidade de um período de 24 horas para conclusão dos testes;
- A existência de imprecisões durante a aquisição dos dados.

Os métodos indiretos são definidos como as técnicas que dependem de propriedades mensuráveis de um dado solo ou mineral as quais são uma função do teor de água. Estes métodos requerem a colocação dos instrumentos de medição na superfície do solo, utilizando amostras do solo para medição ou fazendo uso de sensoriamento remoto. Neste trabalho um método indireto que depende das propriedades dielétricas da vermiculita foi utilizado. O método é baseado na técnica da reflectometria no domínio do tempo, mediante o uso de uma sonda Profile Probe type2 (DELTA-T Devices™, Cambridge UK).

As principais vantagens do uso da reflectometria para determinar o teor de água são:

- A natureza não destrutiva do teste;
- Possibilidade de repetição dos testes com a mesma amostra;
- A existência de equipamentos confiáveis;
- Medições em tempo real;
- Excelente precisão.

De acordo com o anteriormente exposto a técnica TDR se adequa ao tipo de material estudado, permitindo desta forma a obtenção de resultados com uma boa precisão, não destrutiva, além de permitir uma análise mais rápida dos dados coletados no experimento.

#### 4.5- A sonda DELTA-T PR2

A sonda Profile Probe PR2 (Figura 4.1) é essencialmente um sensor por reflectometria no domínio da frequência que detecta a relação entre a tensão de um oscilador e a tensão do sinal refletido por uma haste selada de policarbonato (25 mm de diâmetro) inserida no solo.



Figura 4.1- Sonda PR2- Parte do oscilador e conector de transferência dos dados.



Figura 4.2- Sonda PR2- De cima para baixo: a) tubo de PVC utilizado nos ensaios, b) sonda PR2 e c) tubo de acesso.



Figura 4.3– Medidor de umidade HH2. É responsável pela leitura e processamento dos dados obtidos pela sonda PR2.

A razão entre as duas tensões é dependente da constante dielétrica aparente do solo ( $\epsilon_a$ ), a qual depende do teor de água no solo. Um polinômio de sexta ordem para a tensão de saída do sensor  $V$  (em volts) é usado para estimar a raiz quadrada da constante dielétrica (índice refrativo) de amostras de vermiculita [39].

$$\sqrt{\epsilon} = -0.057 - 0.66V + 8.00V^2 - 27.91V^3 + 49.23V^4 - 42.46V^5 + 14.47V^6 \quad (4.7)$$

O teor de água volumétrico  $\theta_v$  é calculado a partir da constante dielétrica utilizando-se as constantes de calibração para solos  $a_0$  e  $a_1$  na seguinte equação:

$$\theta_v = (\sqrt{\epsilon} - a_0) / a_1 \quad (4.8)$$

Em que,

$a_0$  é a raiz quadrada da constante dielétrica do solo seco ( $\sqrt{\epsilon}$ ) calculado utilizando a tensão medida correspondente da sonda na expressão .

$a_1$  é a diferença entre a raiz quadrada da constante dielétrica do solo saturado ( $\sqrt{\epsilon_w}$ ) e a constante dielétrica do solo seco dividida pelo conteúdo solo-água na saturação ( $\theta_{vs}$ ), dado por:

$$a_1 = (\sqrt{\epsilon_w} - \sqrt{\epsilon_0}) / \theta_v \quad (4.9)$$

P.A Farré e G.C.Topp mostraram que há uma relação entre o índice refrativo complexo e o teor de água volumétrica dada pela seguinte expressão:

$$\sqrt{\varepsilon} = a_0 + a_1 \theta_v \quad (4.10)$$

O fabricante da sonda Profile PR2 apresenta uma relação entre o índice refrativo  $\sqrt{\varepsilon}$  a tensão de saída da sonda. Os valores para  $a_0$  e  $a_1$  são 1,6 e 8,4 para solos minerais e 1,3 e 7,3 para solos orgânicos respectivamente [38]. A determinação destes valores também pode ser determinado por um procedimento descrito pelo fabricante como calibração específica. Neste trabalho utilizamos a calibração genérica para solos minerais. A relação entre o índice refrativo e o teor de água volumétrico usando a calibração genérica é dada pela seguinte expressão[38]:

$$\sqrt{\varepsilon} = 1,6 + 8,4 \theta_v \quad (4.11)$$

Em que,

$a_0=1,6$  e  $a_1= 8,4$  (para solos minerais)

#### 4.6- Amostra de vermiculita

Para a realização do presente trabalho foram utilizados 6,5 Kg de vermiculita ( Santa Luzia-PB) (Fig.4.4). A sonda PR2 foi então colocada em um tubo de PVC com diâmetro de 100 mm e comprimento de 1200 mm (Fig.4.5). Antes da colocação da vermiculita no interior do tubo de PVC a sonda foi cuidadosamente alinhada para garantir que a mesma estivesse centralizada no interior do tubo.

Para isso, foi desenvolvido um dispositivo simples para centralização do tubo de acesso no interior do tubo de PVC (Fig. 4.6). Se a sonda não estiver corretamente centralizada poderão ocorrer erros nas medições. Após isso, a amostra de vermiculita é então colocada no interior do tubo de PVC até uma marca existente no tubo de acesso.



Figura 4.4- Amostra de vermiculita utilizada nos ensaios.



Figura 4.5- Sonda PR2 inserida no tubo de acesso.



Figura 4.6-Dispositivo desenvolvido para centralização do tubo de acesso.

#### 4.7- Procedimento experimental

A amostra de vermiculita foi inicialmente colocada para secar a luz do sol por um período de oito horas . Após este período o material foi peneirado para remoção de pequenas impurezas tais como, areia e pequenos gravetos. Em seguida a amostra foi acondicionada em um saco plástico para manter a integridade da amostra. O tubo de PVC antes do início dos testes foi inicialmente limpo e colocado numa posição vertical pronto para a colocação do tubo de acesso da sonda. Um pequeno dispositivo foi desenvolvido de maneira garantir a centralização do tubo de acesso no interior do tubo de PVC.

Após a verificação da correta centralização do tubo de acesso, o tubo de PVC foi preenchido com vermiculita até uma marca existente no tubo de acesso da sonda correspondente a uma profundidade de 1000 mm. A sonda PR2 fornece leituras para o teor de água volumétrica em seis níveis de profundidade, 100 mm, 200 mm, 300 mm, 400 mm, 600 mm e 1000 mm. A sonda foi inserida no interior do tubo de acesso e o leitor HH2 conectado a ela. As leituras do leitor HH2 foram transferidas para um notebook para análise dos dados.

Cada conjunto de medições forneceu seis valores para o conteúdo de água volumétrica em diferentes profundidades, Foi realizados um total de 10 conjuntos de medições totalizando 60 leituras, 10 leituras para cada profundidade. Após a realização dos testes a amostra utilizada foi colocada em forno tipo mufla e mantida em uma temperatura de 110 °C por 24 horas (Fig. 3.11) e mantidas por mais 24 horas em um saco plástico para homogeneizar a sua umidade.

Este procedimento foi realizado para verificação a influência da umidade da amostra na medição do teor de água volumétrica. O mesmo procedimento utilizado para a amostra anterior foi aplicado à amostrada tratada. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente para determinação do coeficiente de correlação, desvio padrão e intervalo de confiança para 95% de confiabilidade. As medições foram realizadas a uma temperatura ambiente de 26,8 °C e humidade relativa de 74%.



Figura 4.7- Vermiculita durante a secagem ao Sol.



Figura 4.8 – Amostra de vermiculita após secagem ao Sol por 8 horas



Figura 4.9 – Amostra de vermiculita em estufa mufla a 110 °C por 24 horas



Figura 4.10- Amostra de vermiculita antes de ser submetida a 110 °C por 24 horas.



Figura 4.11- Diminuição do volume devido à perda de umidade após 24 horas a 110 °C..

#### 4.8- Resultados

A figura 3.14 apresenta a relação entre a constante dielétrica e a umidade volumétrica. O coeficiente de correlação  $R^2=0,999$ , indica que há uma forte relação entre a umidade volumétrica e a constante dielétrica. O valor médio para a constante dielétrica da vermiculita foi de 4,87 com um desvio padrão de 0,06. O intervalo de confiança para 95% de confiabilidade é IC[4,77;4,99]. A figura 3.15 apresenta a relação constante dielétrica vs umidade volumétrica para a amostra tratada a 110 °C por 24 horas.

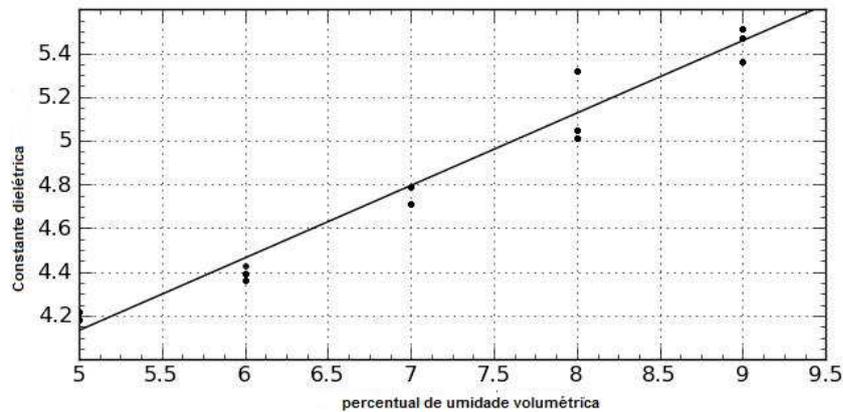


Figura 4.12- Umidade volumétrica vs constante dielétrica(Ivson et al.2011).

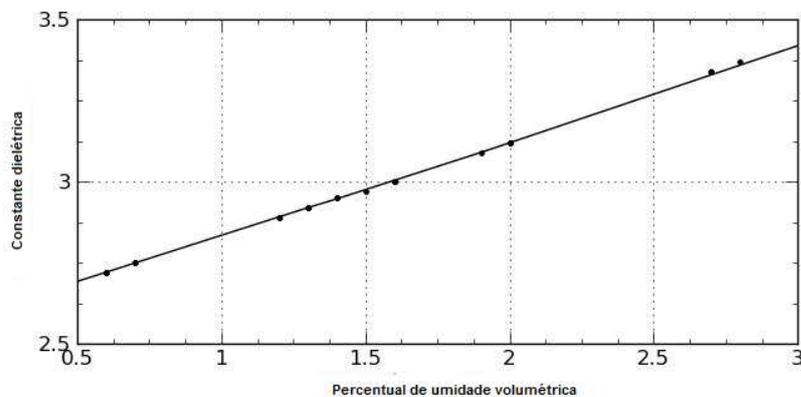


Figura 4.13- Umidade volumétrica vs constante dielétrica da amostra depois de submetida à temperatura de 110 °C por 24 horas(Ivson et al. 2011).

Comparando-se a Figura 4.12 com a Figura 4.13 pode-se notar que há uma diminuição na umidade volumétrica após a amostra ser aquecida a 110 °C por 24 horas. Esta diminuição pode ser explicada pela redução da água presente na superfície da amostra de vermiculita, o que reduz o teor de água volumétrica do material.

O valor da constante dielétrica para a amostra tratada foi  $\epsilon = 3,00$ , sendo o IC(95%)=[2,95;3,05]. Os valores encontrados para a constante da vermiculita em estado bruto ( $\epsilon=4,87$ ) é bastante próximo dos valores encontrados na literatura relativa aos minerais micáceos, como a mica ( $\epsilon=5,8$ ). O erro padrão das medições foi de 6%, bem maior que os 0,2% para a determinação da umidade volumétrica  $\theta$ . Isto ocorreu devido ao processo de obtenção da constante dielétrica a partir da equação 4.21, com os dados de umidade obtidos do equipamento, em que os truncamentos (arredondamentos) dos valores, podem levar a um aumento no erro final da medida.

Entretanto, a correlação encontrada com um valor  $R^2 = 0.999$ , garante ao método utilizado uma boa precisão e adequado ao tipo de estudo realizado.

#### 4.9- Determinação da permissividade complexa da vermiculita

Após os estudos relativos à teoria do uso de microfita e do método NRW para determinação da permissividade de materiais mediante a medição dos parâmetros S, realizamos os experimentos para determinação da permissividade complexa de uma amostra de vermiculita bruta.

Uma amostra de vermiculita pensando 20g foi colocada em uma linha de transmissão de microfita, figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17. Para evitar uma distribuição desigual da amostra sobre a microfita usamos uma estrutura de isopor com 20 mm de altura para acomodar a amostra. A estrutura em isopor foi escolhida por apresentar um  $\epsilon_r = 1,06$ , valor este bastante próximo do ar que é 1, facilitando a análise do sistema. Em seguida a estrutura foi conectada a um VNA (Agilent E5062A) para determinar os parâmetros-S. Tendo os valores de S11 e S21 obtidos com o VNA, usamos um código desenvolvido em MATLAB para o cálculo numérico da permissividade complexa da amostra de vermiculita com base em equações do método NRW. Os valores encontrados nas medições são apresentados na tabela 4.1.

Frequência (GHz)	Permissividade complexa da vermiculita		
	Permissividade complexa $\epsilon_r$	$ \epsilon_r $	$Tan\delta$
1,6	4,19-j0,16	4,19	0,03
1,8	4,18-j0,20	4,18	0,04
2,0	3,55-j0,43	3,58	0,12
2,45	3,50-j0,44	3,53	0,13

Tabela 4.1- Permissividade complexa da vermiculita (Ivson et al.2013).

A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos na simulação no CST MW STUDIO™

Frequência (GHz)	Permissividade complexa da vermiculita		
	Permissividade complexa $\epsilon_r$	$ \epsilon_r $	$Tan\delta$
1,6	4,29-j0,17	4,29	0,04
1,8	4,26-j0,36	4,27	0,05
2,0	4,24-j0,42	4,26	0,10
2,45	4,18-j0,45	4,20	0,11

Tabela 4.2- Permissividade complexa da vermiculita (simulação CST MW STUDIO™).

Pode-se perceber que os resultados obtidos com a simulação no CST MW STUDIO™ e com as medições foram bastante próximos, não havendo variações discrepantes entre os resultados. O valor médio para a constante dielétrica da vermiculita pela simulação foi de  $\epsilon_r = 4,25$ , para os valores medidos com o experimento foi um obtido um valor médio para a constante dielétrica  $\epsilon_r = 3,87$ . Considerando-se que o valor de referência é o valor simulado no CST MW STUDIO™, o erro percentual do experimento foi de 9,82%. Este valor é considerado satisfatório, levando em consideração as características do material, as perdas ocorridas na microfita, conectores e os possíveis erros resultantes do processamento.

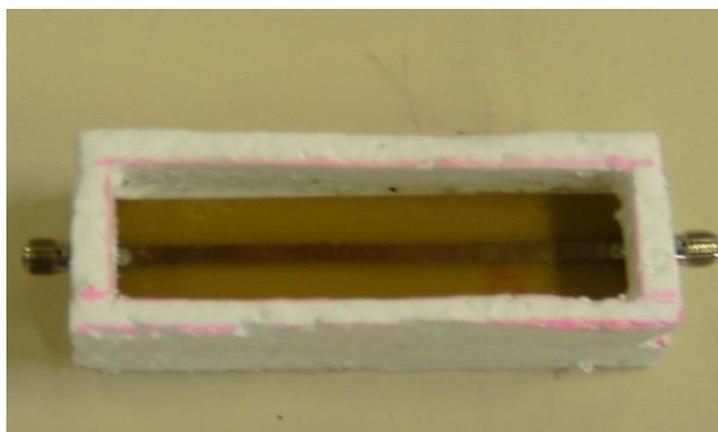


Figura 4.14- Microfita e isopor ( $\epsilon=1,06$ ) para acomodar a amostra.

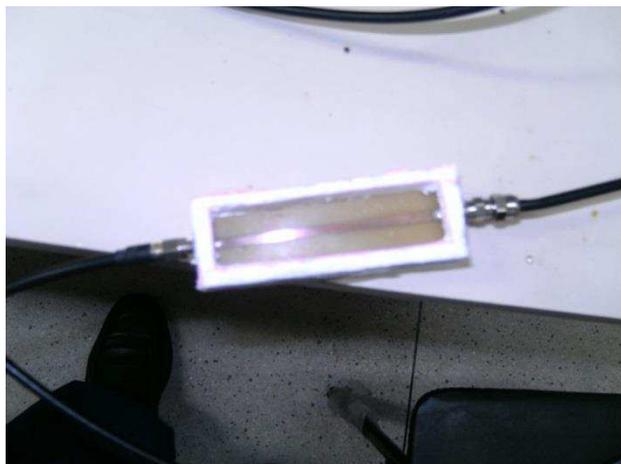


Figura 4.15- Microfita e “sample holder” com os cabos de conexão ao VNA.



Figura 4.16- Amostra de vermiculita colocada na estrutura para realização das medições.

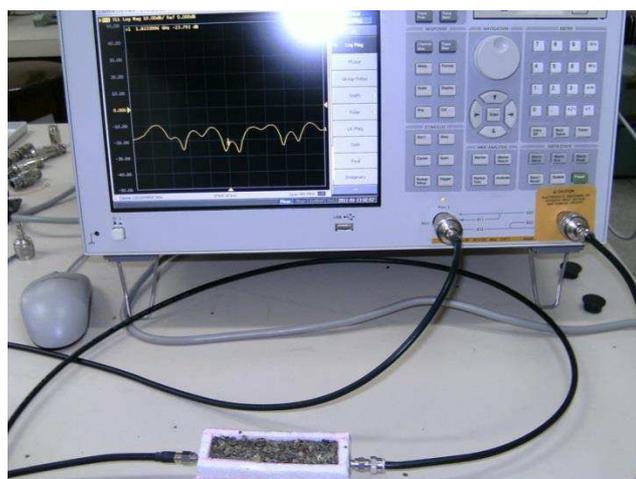


Figura 4.17- Realização das medições com o VNA

#### 4.10- CONCLUSÃO

Os valores obtidos a partir dos ensaios utilizando a sonda PR2 para determinação da constante dielétrica da vermiculita situaram-se dentro da faixa encontrada para os minerais da família das micas (4,5- 6,8). O uso da TDR é bastante difundido em estudos os mais diversos, apresentando bons resultados na determinação da permissividade complexa de solos e minerais.

Com os ensaios realizados constatou-se uma forte relação entre o teor de umidade e a constante dielétrica da amostra de vermiculita, este fato pode influir de forma significativa no processamento deste mineral mediante o uso de radiação de micro-ondas, já que alterações na constante dielétrica, devido a variações na umidade podem ocasionar um descasamento entre a vermiculita e a cavidade de micro-ondas, levando a baixas taxas de expansão.

O uso de uma microfita e dos parâmetros S para determinação da permissividade complexa da vermiculita, apresentou valores compatíveis com o esperado em se tratando das características dos filis silicatos, em especial os minerais da família dos minerais micáceos da qual faz parte a vermiculita. Vale-se frisar que devido às características da vermiculita, que é um mineral que apresenta características físicas, químicas e estruturais que ocasionam grandes dificuldades em seu estudo, as técnicas utilizadas (TDR e microfita) apresentaram uma série de vantagens em especial o fato de serem métodos de ensaio não destrutivos, ou seja, não havendo a necessidade de preparação prévia do material através de cortes etc.

O método NRW se mostrou adequado ao tipo de estudo realizado, apresentando uma boa precisão adequando-se bem para o uso em estudos envolvendo minerais com as características da vermiculita. O código desenvolvido em ambiente MATLAB™ também se mostrou satisfatório, sendo os valores obtidos bastante próximos aos obtidos com a sonda PR2.

## CAPÍTULO 5

### EXPANSÃO DE VERMICULITA POR MICRO-ONDAS

#### INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos os experimentos para expansão de vermiculita mediante o uso de micro-ondas. Os experimentos foram realizados no LABEME-Laboratório de Ensaio de Materiais da UFPB. A potência utilizada nos ensaios foi de 700 W com o uso de um forno de micro-ondas doméstico. Foram avaliados nestes experimentos, o nível de expansão do material e análise difratométrica de Raios-X, para avaliar a influencia da expansão por Micro-ondas, e comparar as fases presentes no material expandido por MO com aquelas do material expandido pela técnica convencional.

#### 5.1 -Experimentos com amostras de vermiculita

Para a realização dos estudos da expansão da vermiculita por meio de micro-ondas, utilizamos um forno de micro-ondas doméstico da marca Consul, modelo CNNM18, 18 litros, com potência de 700 W. Nenhuma modificação foi realizada no forno, excetuando-se a retirada do motor de acionamento do prato giratório. Para verificarmos a melhor posição para colocarmos as amostras de vermiculita no interior da cavidade, foi realizado um levantamento dos pontos de maior aquecimento no interior da cavidade do forno, por meio do uso de papel termo sensível, papel de fax. Para isto colocamos dez camadas de papel de fax, dispostas em plataformas de isopor de 25 mm de espessura.

Após a colocação das camadas, ligamos o forno na sua potência máxima por 120 segundos, não utilizamos tempos maiores por conta do derretimento do isopor das plataformas. Em seguida retirávamos as camadas de isopor e a distribuição de calor no papel térmico era observada. Após esta observação, constatou-se que o ponto de maior aquecimento no interior da cavidade, encontrava-se no lado esquerdo da cavidade, isto visto pela parte frontal do forno, conforme a figura 5.1



Figura 5.1- Aquecimento no interior do forno de micro-ondas.

Os testes com vermiculita foram realizados com as amostras colocadas nesta posição, figura 5.2. As amostras de vermiculita utilizadas em todos os testes foram de granulação média, provenientes do município de Santa Luzia no interior da Paraíba. Durante a realização dos testes de expansão por MW não foi feita nenhuma preparação prévia das amostras. Isto foi feito para simular as condições de processamento industrial, em que o material bruto é colocado diretamente no sistema de expansão. A figura 5.3 apresenta uma amostra de vermiculita após a expansão.



Figura 5.2- Posicionamento da amostra de vermiculita bruta no interior da cavidade do forno de MW.



Figura 5.3- Amostra bruta de vermiculita no interior do forno



Figura 5.4- Amostra de vermiculita bruta da figura 5.2 após expansão.



Figura 5.5- Amostra de vermiculita bruta da figura 5.3 após expansão.

## 5.2- Determinação da potência real de MW do forno

De acordo com as informações contidas no equipamento a sua potência nominal é de 700 W. Entretanto, essa não é a potência real de micro-ondas fornecida pelo equipamento. Para avaliarmos a potência real de micro-ondas, utilizamos o método da medida indireta da elevação da temperatura da água, aquecida por um determinado tempo (norma IEC-702).

Este método está de acordo com a norma para testes com fornos de micro-ondas domésticos. Neste método, coloca-se um 1litro de água em béquer com capacidade para 2 litros, figura 5.6 Inicialmente mede-se a temperatura da água com um termômetro, em seguida aquece-se a água por 120 segundos, medindo-se novamente a temperatura da mesma após o aquecimento.



Figura 5.6- Procedimento para a determinação da potência real do forno de micro-ondas.

A potência (P) fornecida pelo forno é determinada pela razão entre a energia absorvida pela água e o tempo de irradiação de micro-ondas, isto é representado pela expressão.

$$P = nC_p (\Delta T)/t \quad (5.1)$$

Em que:

$n$  é o número de moles da água – 55,6 moles.

$C_p$  é a capacidade calorífica da água- 75,3 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

$\Delta T$  é a variação de temperatura em Kelvin

$t$  é o tempo de irradiação de micro-ondas em segundos.

A potência máxima real calculada para o forno utilizado nos experimentos foi de 593 Watts, ou seja bem abaixo dos 700W mencionados pelo fabricante do equipamento.

### 5.3-Ensaio com amostras de vermiculita

Foram utilizadas nos testes para determinação do grau de expansão de vermiculita por MW, amostras pensando 100g, equivalentes a 125 ml medidos em uma bureta graduada. O fator de expansão é determinado dividindo-se o volume do material expandido, pelo volume do material inicial.

$$FE = V_{exp}/V_{inicial} \quad (5.2)$$

Em que:

$V_{exp}$  é o volume do material expandido

$V_{inicial}$  é o volume inicial da amostra

O tempo de exposição à irradiação às micro-ondas das amostras foi de 300 segundos(5minutos), as amostras não foram tratadas previamente para retirada da umidade. A potência utilizada durante o experimento foi a potência máxima fornecida pelo equipamento, ajustada no dial do forno. A tabela 5.1 apresenta os resultados.

Amostra	Volume inicial(ml)	Volume final(ml)	Fator de Expansão
1	125	480	3,84
2	125	485	3,88
3	125	485	3,88
4	125	490	3,92
5	125	485	3,88
6	125	488	3,90
7	125	490	3,92
8	125	495	3,96

Tabela 5.1- Fator de expansão de amostras de vermiculita expandidas por MW

O fator de expansão médio foi de 3,89 vezes o volume inicial. Este valor situa-se abaixo dos valores obtidos nos fornos convencionais, em que o fator de expansão fica em torno de 6 a 8 vezes o volume inicial. Um fator que pode ter influenciado nos resultados, é a composição química da vermiculita proveniente da Paraíba, a qual apresenta um teor de potássio(K) de 4,2% em comparação aos níveis encontrados em vermiculitas provenientes de

outras regiões, como por exemplo na vermiculita proveniente do Piauí que apresenta um teor de potássio(K) em torno de 0,5%.

Um alto nível de Potássio (K) dificulta a liberação da água da estrutura tetraédrica a qual ela esteja ligada quimicamente. Devido a isso, vermiculitas que apresentem baixos níveis de Potássio(K), apresentarão níveis de expansão maiores. A umidade é outro fator que pode influenciar o nível de expansão, já que conforme apresentando anteriormente no presente trabalho, variações no teor de umidade causam variações na constante dielétrica do material, o que pode levar a um descasamento em o material e o sistema de micro-ondas. Além disso a vermiculita apresenta uma condutividade térmica,  $\lambda = 0,034 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  e difusidade térmica,  $a = 0,40 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  o que dificulta o nível de expansão do material, pois a distribuição de calor no material não apresenta uma uniformidade no volume do material . Isto pode ser observado na figura 5.7 em que há a existência de pontos (mais escuros) que estão mais aquecidos enquanto que em outros pontos a temperatura é menor.

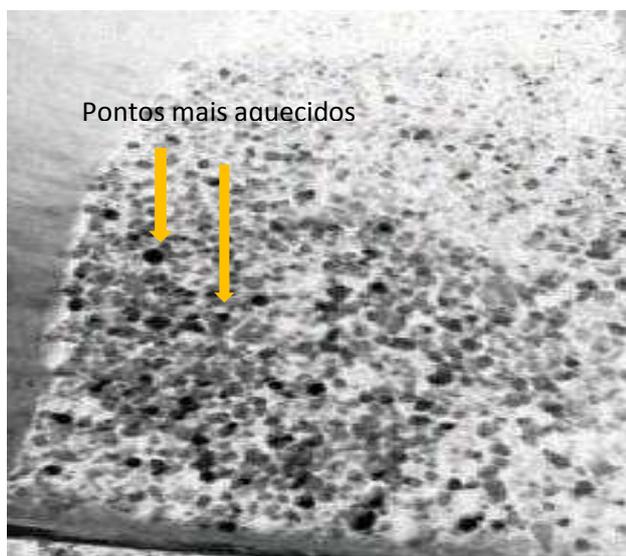


Figura 5.7 - Distribuição do calor na amostra no interior do forno.

A ocorrência de pontos com maior aquecimento é devido a baixa condutividade da vermiculita que dificulta a transmissão do calor de forma uniforme por todo o volume da amostra, esta característica é típica da propriedade de isolamento térmico da vermiculita, fato que a torna um ótimo material para uso em que há a necessidade de um isolamento térmico. A presença de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na composição da vermiculita são os elementos responsáveis pelos valores para a condutividade térmica e difusidade.

Outro fator que tem uma parcela de contribuição na baixa expansão do material obtido, é o tipo de cavidade do forno utilizado que não foi otimizada para processar este tipo de material, que apresenta uma baixa condutividade térmica.

Alguns autores em um estudo afirma a que para um processamento adequado para esse tipo de material há a necessidade que a cavidade apresente uma densidade de potência por metro quadrado em torno de  $10^6$  W/m<sup>2</sup> [64] aliada a uma alta potência de micro-ondas (23 kW).

Entretanto, como o intuito do experimento era verificar a possibilidade de expandir vermiculita por micro-ondas, consideramos que os resultados obtidos na expansão de vermiculita por micro-ondas foram satisfatórios.

#### 5.4- Imagens da expansão da vermiculita por MEV

De maneira a permitir uma análise da expansão da vermiculita por micro-ondas foram realizadas imagens mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LNTM (Laboratório de Novas Tecnologias de Materiais) da UFPB. Nas imagens obtidas é possível verificar como a radiação de micro-ondas atua no processo de expansão das lamelas. Na figura 5.8 é possível observar como as lamelas estão distribuídas antes da expansão da vermiculita.

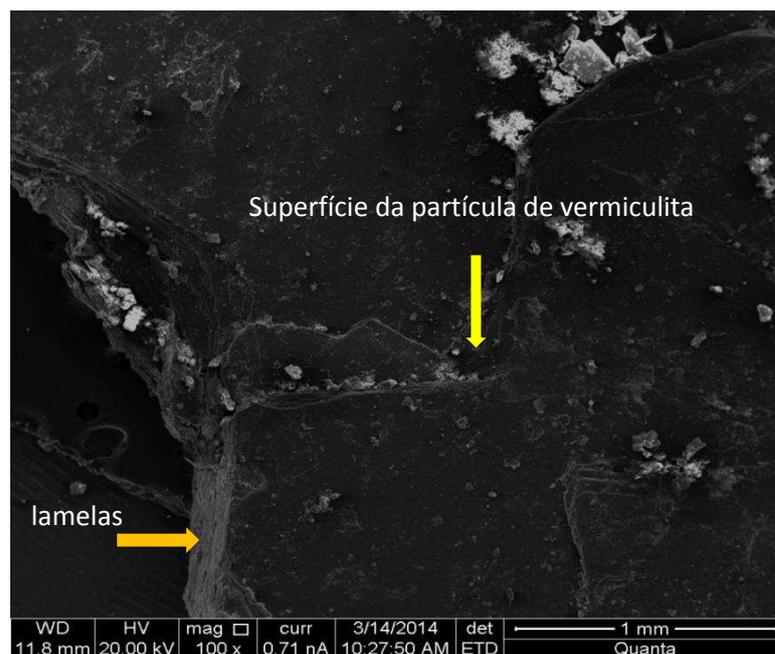


Figura 5.8- Partícula de vermiculita em estado natural.

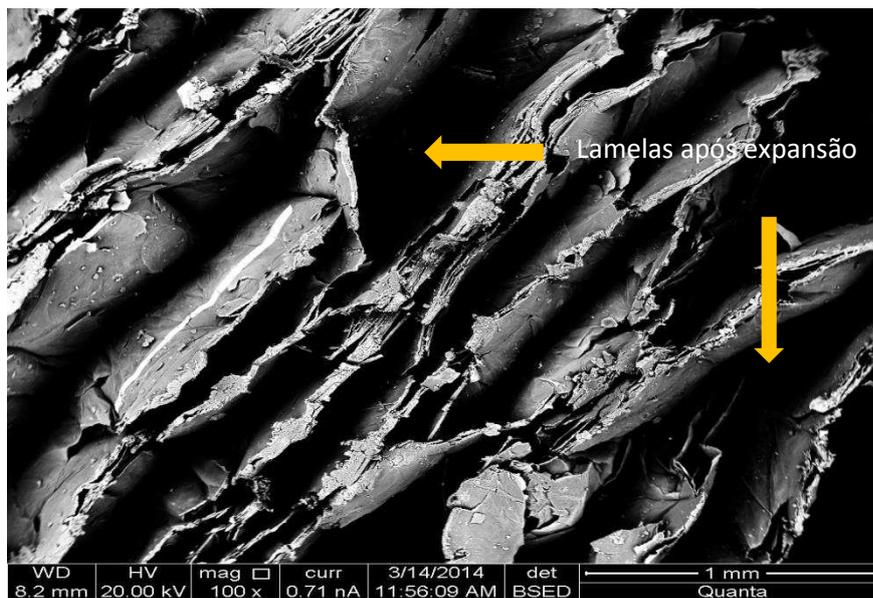


Figura 5.9- Expansão das lamelas após a retirada das moléculas de água por radiação de micro-ondas.

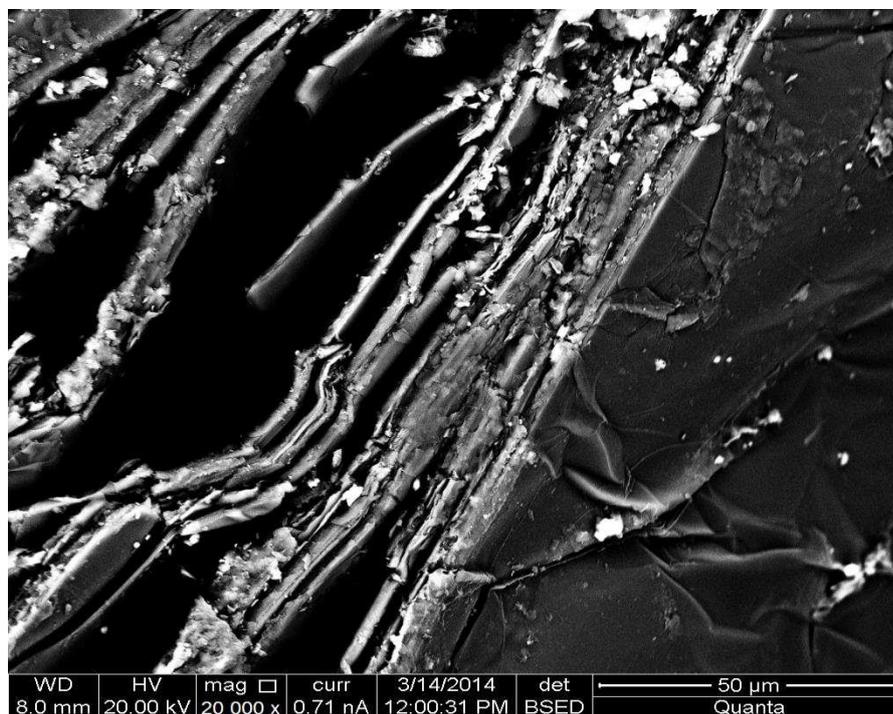


Figura 5.10- Padrão da expansão das lamelas

Pela figura 5.10 pode-se observar que a expansão das lamelas por radiação de micro-ondas não ocorre de maneira paralela. Percebe-se ainda que as lamelas expandem-se de uma forma que sugere um acompanhamento ao campo eletromagnético aplicado ao material. Esta peculiaridade entretanto, não interfere nas características finais do material expandido.

### 5.5- Curva de aquecimento da vermiculita

Para estimarmos e entendermos como ocorre o processo de aquecimento da vermiculita quando submetida a uma irradiação de MW, selecionamos 5 amostras de vermiculita, pesando 100g, 0,24 mol, equivalente a um volume inicial de 125 ml, medido em um bureta graduada. As amostras foram submetidas a tempos de exposição de 1 min, 2 min, 3 min, 4 min e 5 min. Inicialmente a amostra era colocada no interior do forno de micro-ondas, selecionando-se a potência do forno para o seu valor máximo, de acordo com o dial do equipamento, e em seguida ajustando-se o tempo de exposição também pelo dial do equipamento.

Após o término do tempo de exposição selecionado, a temperatura da amostra foi medida com um termômetro digital, por meio de um termopar. A figura 5.11 apresenta o resultado do experimento.

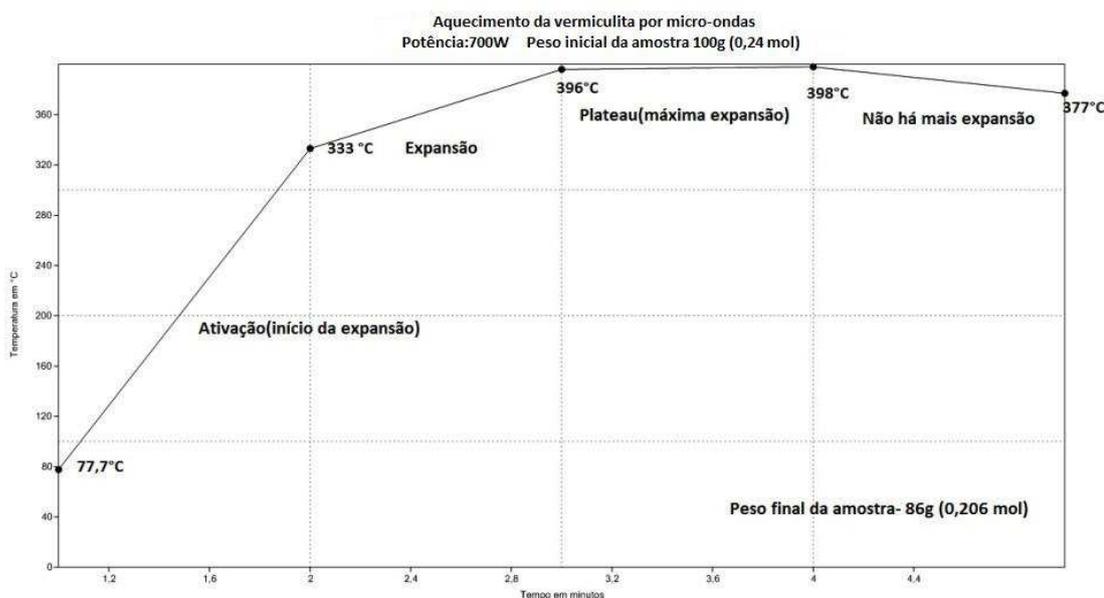


Figura 5.11- Gráfico de aquecimento da vermiculita por micro-ondas.

Pode-se observar pelo gráfico que há o material apresenta uma alta taxa de aquecimento nos primeiros 2 minutos. Nesta fase inicia-se o processo de expansão do material (ativação), em que as moléculas de água interagindo com as micro-ondas começam a se transformar em vapor. Entre 2 e 3 minutos tem-se o processo de expansão do material.

Nesta fase a pressão exercida pelo vapor de água causa um aumento nas lamelas levando a um aumento entre elas, caracterizando assim, o aumento volumétrico do material. A expansão máxima do material ocorreu aos 4 minutos. Neste ponto temos a temperatura máxima atingida pela amostra durante a expansão, 398 °C.

A partir daí, como já não há praticamente nenhuma molécula de água na estrutura, há uma diminuição na interação da radiação de micro-ondas com o material, o que fez com que a temperatura caia para 377 °C, não sendo observada nenhuma expansão na amostra. Esse fenômeno observado, condiz com o que foi descrito por Vorster [64], embora não tenha sido apresentado em seu trabalho um detalhamento das temperaturas da amostra, nas fases de ativação, expansão e plateau.

Entretanto, vale-se ressaltar, que embora não se tenha mais moléculas de água na estrutura da vermiculita expandida, se o tempo de exposição a MW for prolongado, passaremos a ter um aquecimento da parte mineral da vermiculita, ou seja, aqueceremos os óxidos de ferro, alumínio, silício e magnésio. Em um experimento realizado, uma amostra de vermiculita submetida à radiação de MW, por tempo de exposição de 15 minutos, atingiu a temperatura de 542 °C.

Em outro experimento, o material submetido a um tempo de exposição de 25 minutos, atingiu a temperatura de 1450 °C, fundindo a amostra contida num cadinho de material cerâmico.

## **5.6- Difratometria (DRX) da vermiculita expandida por MW**

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) conforme apresentado na figura 5.12.

Matematicamente esse fenômeno pode ser representado pela equação 5.3.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (5.3)$$

Em que:

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

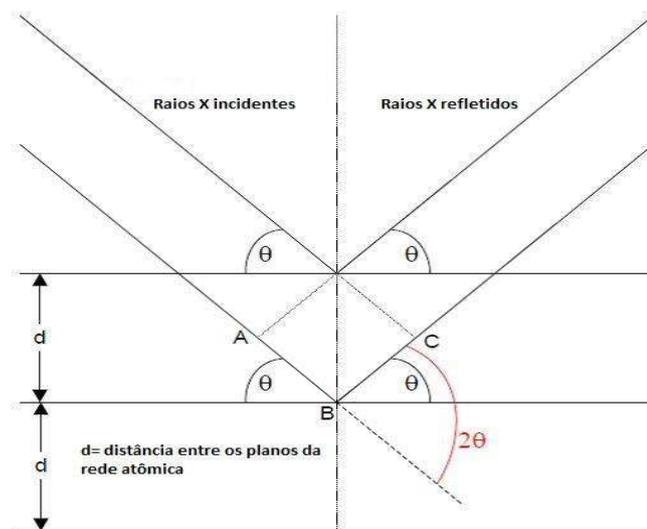


Figura 5.12- Representação dos planos de reflexão dos Raios X.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Ao se caracterizar um mineral micáceo como a vermiculita, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como os elementos estão ligados entre si.

### 5.7- Análise das amostras de vermiculita

No presente estudo foram selecionadas para análise amostras de concentrado de vermiculita (Santa Luzia-PB), expandida pela técnica convencional (Santa Luzia-PB), e expandida (por MW). As amostras pesando 20g cada uma, foram acondicionadas em sacos plásticos, etiquetadas para sua identificação e enviadas para análise no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis, UNPA - Unidade de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia, Laboratório de Ensaio de Materiais, em Natal. A análise mineralógica (DRX) com identificação de fases cristalinas foi realizada por meio de um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. A figura 6.10 mostra as amostras enviadas para análise.

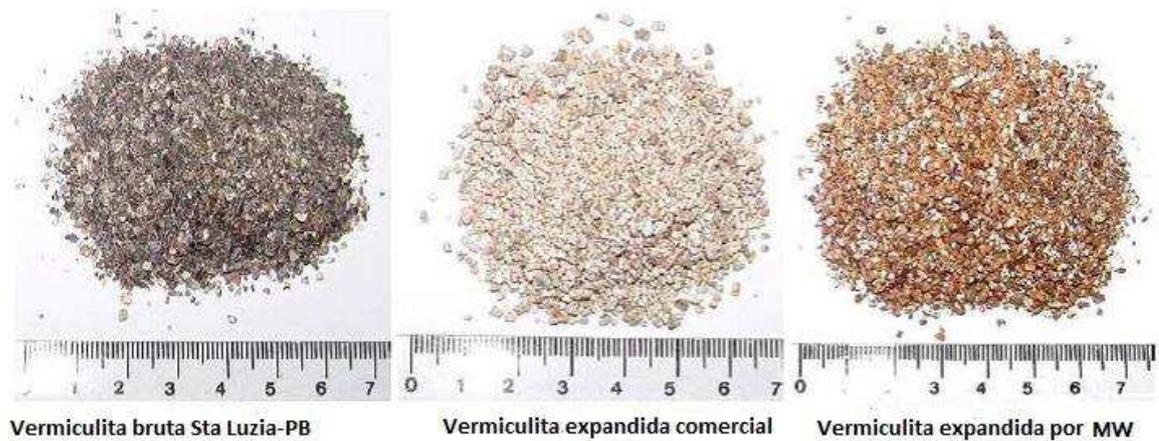


Figura 5.13- Amostras enviadas para análise

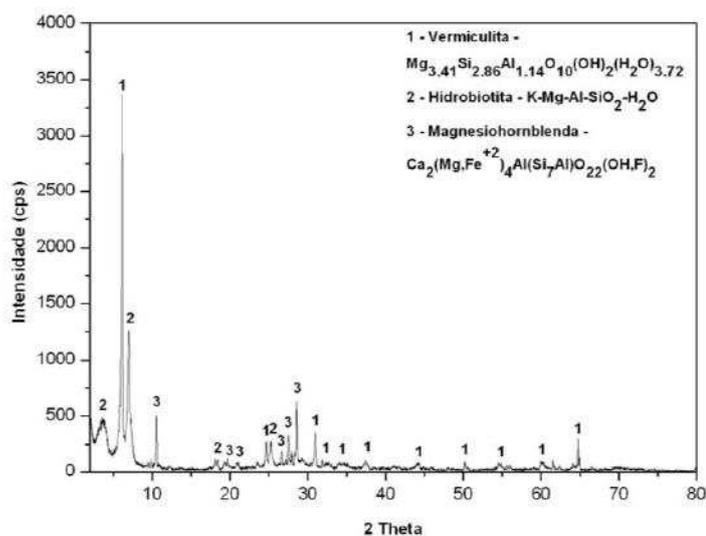


Figura 5.14- Difratoograma da amostra de vermiculita bruta (Santa Luzia-PB).

Neste difratograma da amostra bruta Figura 5.14, pode-se observar os elementos que constituem a vermiculita em seu estado bruto, algumas fases são observadas em conjunto com a vermiculita (1), hidrobiotita (2) e magnésio hornblenda (3). A ocorrência destas fases em conjunto com a fase vermiculita é normal e depende dos depósitos que originaram a sua formação. Pode-se observar ainda que estas fases, ocorrem em menor número em relação à fase vermiculita, o que não compromete a qualidade do material estudado, pois os elementos hidrobiotita, Mg normalmente ocorrem na vermiculita e dependem da sua formação geológica.

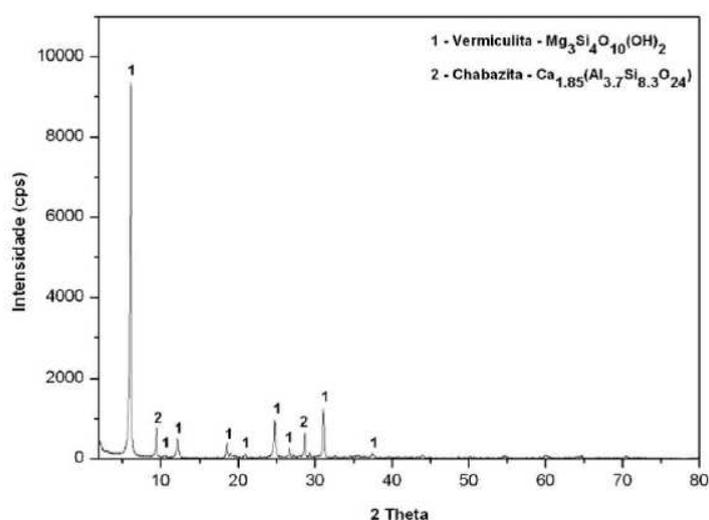


Figura 5.15- Difratoograma da amostra de vermiculita expandida (comercial), pelo método da chama indireta.

Pelo difratograma acima se percebe um pico de vermiculita em 2 Theta = 6 em conjunto outras fases minerais (chabazita). Devido às transformações químicas ocorridas durante o processo de aquecimento, surgiu uma fase de chabazita, que apresenta picos em 2 Theta=9 e 2 Theta=26. Não são observadas outras fases adicionais além da chabazita, havendo uma predominância da vermiculita.

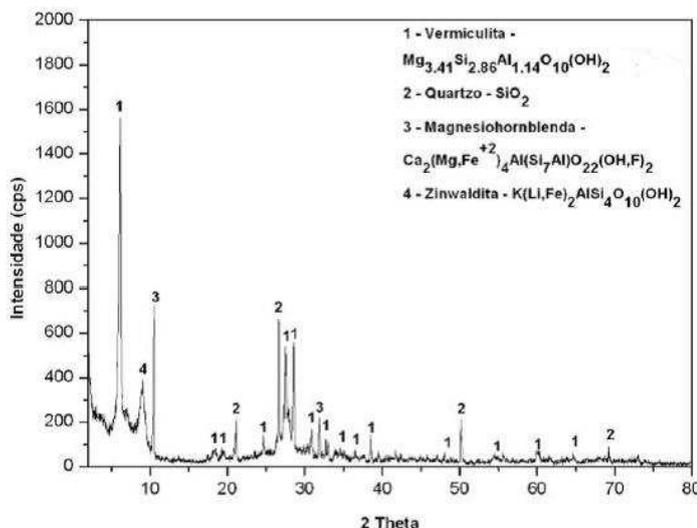


Figura 5.16- Difratograma de amostra de vermiculita expandida por MW.

A figura 5.16 é o difratograma da amostra de vermiculita expandida por MW. Pelo difratograma pode-se perceber que há a ocorrência de fases de quartzo (2), magnésio hornblenda(3) e zinwaldita(4). Houve um pico na fase vermiculita (1) em 2 Theta= 6, e picos menores até 2 Theta= 65.

As fases adicionais observadas não interferem na qualidade do material, pois são elementos que ocorrem também no material bruto, excetuando-se a zinwaldita. Os picos menores de vermiculita observados, caracterizam que a expansão por MW mantém as características do material em estado natural (concentrado de vermiculita).

Isto demonstra que a técnica de expansão por micro-ondas não afeta as fases minerais do mineral, preservando desta forma as suas características iniciais, excetuando-se a retirada da água presente na sua estrutura.

Embora não tenha sido obtida uma expansão nos níveis da amostra de vermiculita expandida comercial, o experimento foi satisfatório, pois se comprovou a possibilidade de expansão de vermiculita por MW e a manutenção das características originais da fase mineral do material estudado.

Mesmo o nível de expansão ter sido menor (3,89) em relação aos métodos convencionais, o material produzido com o uso de baixa potência pode ser utilizado comercialmente, principalmente em aplicações em portas anti-chamas, haja vista que em uma situação de emergência, o aumento da temperatura na porta, causaria uma continuidade do processo de expansão, devido ao aquecimento dos óxidos de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e da Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## 5.8- CONCLUSÃO

A expansão de vermiculita mediante o uso micro-ondas preserva a fase mineral (óxidos) deste mineral o que contribui para a manutenção das suas características de isolamento térmico e propriedade de troca iônica. Nos experimentos realizados, o fator de expansão do material foi bem abaixo dos valores obtidos pelo método convencional da chama direta. Isto ocorreu devido ao fato de ter-se utilizado um forno de MW com uma cavidade não otimizada para uso com o tipo de material estudado e a baixa potência utilizada (700 W). Outro fator de relevante importância é a baixa condutividade térmica da vermiculita, que é uma característica intrínseca do material, e que dá ao mesmo a sua característica de isolante térmico que dificulta a sua expansão.

Mesmo com um baixo fator de expansão, o material obtido pode ser utilizado em sistemas anti-chamas, com o intuito de aumentar o tempo de exposição ao fogo, fato primordial em situações de evacuações de instalações prediais em caso de incêndio.

## CAPÍTULO 6

### APLICAÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA POR MICRO-ONDAS NA REMOÇÃO DE ÓLEO

#### INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição das águas (mares e rios) é um problema que requer atenção especial e solução rápida. Tendo em vista minimizar esse problema ambiental, novas técnicas de descontaminação estão sendo desenvolvidas. De um modo geral, estas técnicas se baseiam na utilização de minerais não metálicos no tratamento de resíduos industriais e de poluentes danosos ao meio ambiente provenientes de vazamentos tais como, petróleo, ocasionados por ruptura de tubulações e ou acidentes com navios petroleiros.

Entre os materiais utilizados, podemos destacar minerais que possuem capacidade de adsorver (absorver) compostos apolares, ou seja, reter óleos e seus derivados descartados no meio ambiente. Dentre os potenciais minerais destaca-se um argilomineral da família dos filos silicatos hidratados e pertencente à família das micas, a vermiculita.

Através de um processo de tratamento da vermiculita por micro-ondas, esperasse obter um material com características de adsorção bastante eficaz na separação e limpeza de águas contaminadas por óleo e com a possibilidade de reutilização após um processo de dessorção, ou seja retirada do óleo absorvido pela vermiculita.

Outra característica importante deve-se ao fato da vermiculita ser um material natural, o que torna o processo de tratamento ecologicamente correto e sem riscos ao meio ambiente.

Neste capítulo é apresentada uma aplicação prática em que é demonstrada a capacidade de adsorção de uma amostra de vermiculita expandida por micro-ondas em retirar uma amostra de óleo que foi inserida em um recipiente contendo água.

O experimento foi realizado sem a realização de uma hidrofobização prévia da vermiculita.

## 6.1 – Vermiculita como agente adsorvente

Dentre as características já descritas na literatura sobre a vermiculita, a adsorção, ou seja a capacidade da vermiculita absorver elementos contaminantes, como por exemplo o petróleo em mares e rios é de suma importância em aplicações de recuperação ambiental, especialmente em casos de desastres com embarcações petrolíferas, uma vez que para o meio ambiente, há a possibilidade de remediação de águas contaminados por óleo com o uso de vermiculita expandida por micro-ondas.

A utilização da vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora, devido às propriedades de troca iônica que possui semelhante às zeólitas e algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados não só nas superfícies de água doce ou salgada, mas também a alguns centímetros de profundidade, o que é um fator importante principalmente em acidentes em plataformas offshore em alto mar.

Vale ressaltar, que tentativas de se utilizar a vermiculita expandida, no tratamento de águas contaminadas com óleos ou no combate a vazamentos de petróleo e seus derivados demonstraram que, apesar das suas altas porosidade e superfície específica, a vermiculita expandida possui baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, havendo a necessidade da sua hidrofobização. Entretanto, ao transformar a vermiculita em um mineral hidrofóbico (que rejeita água) o mineral transformado é capaz de atrair compostos orgânicos, podendo ser usado no tratamento de águas poluídas por rejeitos industriais e óleos (hidrocarbonetos).

A técnica pode também ajudar a remediar desastres ambientais tais como derramamentos de petróleo em rios e mares. Estudos realizados por diversos autores comprovam a viabilidade da utilização da vermiculita hidrofobizada como um material de alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos, podendo ser empregada no tratamento de derramamentos de óleos e derivados do petróleo, em superfícies aquáticas.

A continuidade de estudos de processos de dessorção de óleo é de grande importância para a confirmação do uso racional da vermiculita expandida e hidrofobizada como material adsorvente. Neste capítulo analisamos a adsorção de óleo com o uso de vermiculita expandida por MW, sendo os resultados comparados com a adsorção do óleo realizada com vermiculita expandida comercial.

No estudo apresentado neste capítulo, não foi utilizado nenhum agente hidrofobizador para tratar a vermiculita expandida por MW, pois a intenção do estudo é verificar a sua capacidade de adsorção sem o uso de aditivos. Isto é importante para a redução dos custos com material hidrofobizante e simplificação do método.

## 6.2- Metodologia

Para a realização do estudo sobre a capacidade de adsorção da vermiculita expandida por MO, foram realizados alguns estudos prévios de maneira a permitir a caracterização do material utilizado no tocante as suas propriedades dielétricas, teor de umidade, composição química, expansão por micro-ondas e difratometria de Raios-X (DRX) para determinar as fases presentes na vermiculita depois de expandida mediante o uso de radiação de micro-ondas. A vermiculita utilizada durante os ensaios e na presente tese é proveniente do município de Santa Luzia na Paraíba. Os estudos realizados previamente foram os seguintes.

- Caracterização química da vermiculita;
- Determinação da relação umidade e constante dielétrica;
- Determinação da permissividade complexa e tangente de perdas;
- Estudo das técnicas de expansão da vermiculita;
- Estudo da expansão da vermiculita por radiação de micro-ondas;
- Difratometria de raios-X da vermiculita expandida por MW para identificação das fases presentes no material.

## 6.3- Aspectos teóricos da adsorção

O termo *adsorção* foi inicialmente apresentado por Kayser, em 1881 no século XIX, para descrever o fenômeno de condensação dos gases em superfícies de maneira a diferenciar a *adsorção* com o fenômeno de *absorção*, onde as moléculas do gás penetram no interior do sólido.

A *adsorção* é atualmente definida como sendo o incremento de um ou mais componentes em uma dada região interfacial decorrente de um não balanceamento de forças

[66]. Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (sólido poroso) e os componentes que são retidos pela superfície.

Define-se o *adsorvente* como sendo o sólido responsável pelo fenômeno de adsorção. O elemento fluido que mantém contato com o elemento adsorvente é denominado de *adsortivo*.

O *Adsorbato* é a fase constituída pelos componentes que são retidos pelo agente adsorvente. O fenômeno da adsorção é bastante difundida como um processo de purificação há bastante tempo.

Atualmente o uso da adsorção teve um grande incremento em seu uso para processos de purificação em diversos ramos industriais e controle ambiental. A sua aplicação vai desde a purificação de água, açúcar e ar, bem como na separação de óleos.

#### 6.4 Tipos de adsorção

Dependendo das forças que podem estar envolvidas, a interação existente entre o adsorbato e o adsorvente (na sua superfície), pode-se classificar o fenômeno da adsorção de duas maneiras:

- Adsorção Física ou fisorção- A relação entre o adsorvente e o adsorbato é fraca, já que de um modo geral envolvem ligações de Van der Waals;
- Adsorção química ou quimissorção- Neste caso, a relação entre o adsorvente (sólido) e o adsorbato apresenta ligações tão fortes quanto às ligações químicas.

Desta forma pode-se se concluir que na adsorção física, predominam as forças de Van der Waals entre as moléculas. Por outro lado, na adsorção química tem-se uma transferência de elétrons entre o agente adsorvente e o adsorbato.

#### 6.5 Tipos de adsorvente

De acordo com a sua composição química os elementos adsorventes podem ser definidos como:

##### **Adsorventes amorfos**

Sílica gel, alumina ativada e carvão ativado são definidos como adsorventes amorfos, apresentando uma área específica (área por unidade de volume) entre 200 – 1000 m<sup>2</sup>/g. Adsorventes com uma área específica acima de 1500 m<sup>2</sup>/g não muito empregados em usos industriais devido às perdas em sua força física em interagir com o adsorbato.

### **Adsorventes cristalinos**

As zeólitas e análogos de zeólitas, apresentam dimensões dos microporos que são determinadas pela estrutura cristalina. Estes elementos proporcionam uma retenção ou exclusão de algumas substância em nível das moléculas da substância.

### **Adsorventes dessecantes**

Neste tipo de adsorvente há um grande capacidade de adsorção de umidade, de maneira que permite a sua utilização em processos de adsorção da umidade de fluxos de gases ou líquidos. Dentre os mais utilizados destacam-se as zeólitas com alto teor de alumínio, a sílica gel e a alumina ativada.

## **6.6 Adsorventes mais utilizados na indústria**

Em aplicações industriais em se faz necessário o uso de elementos adsorventes no processamento de materiais, os mais utilizados são:

### **Carvão Ativado**

O carvão ativado foi o primeiro adsorvente utilizado em grande escala em processos industriais. A sua produção ocorre mediante a decomposição térmica de materiais carbonáceos tais como osso, carvão, casca de coco entre outros. O carvão resultante desta decomposição pode ser ativado por elemento oxidante, vapor, ar ou dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  ou pode ser ativado por um agente, em temperaturas entre 700-1100°C, devido a sua apolaridade, é largamente utilizado em processos de purificação de água, branqueamento de açúcar e na recuperação de solventes.

### **Sílica Gel**

A sílica-gel é granular, amorfa e dura, apresentando uma grande porosidade a qual é obtida através da sílica no processo de precipitação. Apresenta uma maior capacidade de adsorver moléculas polares, sendo utilizada na separação de parafínicos e naftênicos, é também utilizada na remoção de umidade de gases, fracionamento de hidrocarbonetos e na refinação de destilados de petróleo, e ainda na remoção de vapores em solventes orgânicos.

### **Alumina ativada**

A alumina ativada é um adsorvente poroso, apresentado boa resistência. É obtida geralmente a partir da bauxita por desidratação e cristalização a elevadas temperaturas [66]. Apresenta forte afinidade por compostos orgânicos. É amplamente utilizada na desidratação de fluxos gasosos, líquidos, bem como na dessulfurização de petróleo. Também pode ser utilizada na remoção de elementos contaminantes em meios líquidos.

### **6.7- Experimentos com vermiculita**

Para realização de um experimento para avaliar a capacidade de uma amostra de vermiculita expandida por micro-ondas ser usada como agente adsorvente, foi utilizada uma amostra de vermiculita expandida com um volume de 31 ml, 310 ml de água e 31 ml de óleo. A ideia principal do experimento era avaliar se a vermiculita expandida por micro-ondas é eficiente na remoção de óleo da água. Foi utilizada ainda uma amostra de vermiculita expandida pelo método da chama indireta para compararmos a eficiência da vermiculita expandida por micro-ondas em adsorver óleo.

Para simularmos uma contaminação por óleo, utilizamos um recipiente contendo 310 ml de água, no qual colocamos 31 ml de óleo (SAE40) queimado, correspondendo a 10% do volume de água. Em seguida colocamos uma quantidade de vermiculita expandida (por micro-ondas e comercial) sobre a mistura, e aguardamos 30 minutos para que o óleo fosse adsorvido pela vermiculita expandida.

Para realização da filtragem foi utilizado um filtro de papel, especial de laboratório. As figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 apresentam as fases do experimento.



Figura 6.1- Vermiculita expandida por micro-ondas



Figura 6.2- Vermiculita expandida comercial.



Figura 6.3- Recipiente utilizado para simular uma contaminação por óleo.



Figura 6.4- Vermiculita expandida em fase de adsorção do óleo. À esquerda vermiculita expandida comercial, à direita vermiculita expandida por MW.



Figura 6.5- Óleo em fase de adsorção pela vermiculita expandida.

Na foto pode-se notar a formação de uma estrutura formada pelo óleo e pela vermiculita. A vermiculita expandida por MW (à direita) apresenta um maior poder de adsorção, o que pode ser observado pela formação de uma massa vermiculita-óleo mais coesa.



Figura 6.6- Etapa de filtragem para recuperação da água (vermiculita expandida por MW).



Figura 6.7- Água após adsorção do óleo pela vermiculita expandida. À esquerda adsorção por vermiculita expandida comercial. À direita adsorção pela vermiculita expandida por MW.

### 6.8- Resultados

Para avaliarmos a capacidade da vermiculita expandida por micro-ondas adsorver óleo, medimos em um volume de água após ser separa do óleo. A tabela 6.1 apresenta os resultados do experimento.

Tipo	Vermiculita(ml)	Óleo (ml)	Água <sub>inicial</sub> (ml)	Água <sub>final</sub> (ml)
<b>Micro-ondas</b>	31	31	310	290
<b>Comercial</b>	31	31	310	249

Tabela-6.1- Resultados finais do experimento

Pela tabela 6.1 verificamos que a vermiculita expandida por micro-ondas apresentou um nível de adsorção de 93,55%. Em contrapartida a vermiculita comercial, apresentou um nível de adsorção de 80,32%. Isto mostra que o fato de que a expansão por micro-ondas, não afeta de forma direta a parte mineral da vermiculita, com isso há a manutenção da sua propriedade de elevada troca iônica, fator primordial em processos de adsorção.

Não foi realizada nesta etapa da pesquisa o processo de dessorção (separação do óleo da vermiculita) e nem a determinação da taxa de adsorção da vermiculita levando-se em consideração a quantidade de vermiculita e óleo, pois o intuito do experimento era avaliar apenas a possibilidade da vermiculita expandida por micro-ondas separar o óleo da água sem o uso de agentes hidrofobizantes.

## **6.9- CONCLUSÃO-**

Embora a amostra de vermiculita expandida por MW não tenha sido previamente hidrofobizada, os resultados demonstram a viabilidade do uso de vermiculita expandida por MW no processo de adsorção de óleo contaminante.

O fato de que a expansão por MW atuar apenas nas moléculas de água presentes na estrutura sem atingir a parte mineral, os óxidos, é um grande diferencial do método, pois com isso há a manutenção das propriedades de troca iônica, o que torna o material adequado ao uso em processos de adsorção.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos ao longo das nossas pesquisas e experimentos realizados, podemos concluir que o processo de expansão de vermiculita mediante o uso de radiação de micro-ondas tem como uma característica principal a manutenção das características da fase mineral (os óxidos) fato este que promove uma melhor capacidade de adsorção de óleos.

Levando-se em conta que a grande preocupação do setor industrial seja a redução dos custos fixos (energia, insumos, etc.), um sistema de produção industrial de vermiculita expandida por MW pode possibilitar uma redução nos custos com energia e ou combustíveis fósseis (óleo, gás natural), apresentando ainda várias vantagens, tais como, menor temperatura final do produto e manutenção das características originais da fase mineral da vermiculita.

O uso da vermiculita expandida por micro-ondas em processos de separação de óleo na água apresentou resultados satisfatórios. Este fato é bastante promissor pois pode possibilitar uma redução nos custos envolvidos em um processo de recuperação de cursos d'água.

A partir dos resultados obtidos na presente tese, sugerimos as seguintes pesquisas que podem ser realizadas em futuros trabalhos de pesquisa.

- Estudos de novas técnicas não destrutivas para determinação da permissividade de minerais baseadas em TDR e linhas planares;
- Determinação da curva de aquecimento da vermiculita em alta potência de micro-ondas;
- Influência do nível de potência da radiação de micro-ondas no processo de exfoliação de minerais micáceos;
- Sistemas para tratamento de efluentes industriais mediante micro-ondas;
- Estudos relativos ao desenvolvimento de modelo matemático de materiais para aplicação em processos industriais por micro-ondas;
- Análise das perturbações causadas pelos campos eletromagnéticos nas estruturas de minerais e outros materiais;

- Estudo do comportamento dos portadores de carga e sua influência nas perdas dielétricas de materiais mediante espectroscopia dielétrica de banda larga.

## REFERÊNCIAS

- [1] Vorster W. et al, Applications of microwave radiation for the processing of minerals, Proceedings of the 9<sup>th</sup> National Meeting of South African Institute of Chemical Engineers, 2000.
- [2] Kingam S. and Rawson N.A., Microwave treatment of minerals-A review, Mineral Engineering, vol.11, pp.1081-1087, 1998.
- [3] França S.C.A., Utilização de vermiculite como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do Petróleo, CETEM, pp.1-10, 2002.
- [4] Stuchly M.A., Industrial, Scientific, Medical and Domestic applications of microwaves, IEEE Proceedings, vol.30, No.8, pp.467-503.
- [5] Galawa J.C., acessado em Out de 2010, How Stuff Works, [Http//www.galawa.com](http://www.galawa.com).
- [6] Agrawal D., Microwave sintering of ceramics, composites, metal and transparent materials: Recent developments at MRL/PSU, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Valencia, Spain, 1999.
- [7] Scharz H.F. et al., Microwave curing of synthetic rubbers, Journal of microwave power and electromagnetic energy, Vol.8, No3/4, pp.303-322, International Microwave Power Institute.
- [8] Dalton B.L., Microwave non-contact measurement and instrumentation in steel industry, Journal of microwave power and electromagnetic energy, Vol.8, No.3, pp.235-244, International Microwave Power Institute.
- [9] Morozov G.A. et al., Microwave seeds pretreatment, 7<sup>th</sup> International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Valencia, Spain, 1999.
- [10] Chen T.T et al., The relative transparency of minerals to microwave radiation, Canadian Mining Quarterly, Vol.33, No.3, pp.349-351, Pergamon, 1984.
- [11] Haque K.E., Microwave energy for mineral treatment process-A brief review, Int. J. Miner. Process, Vol. 57, pp.1-24, 1999.
- [12] Gasnier M. et al, New developments in the field of energy transfer by means of monomode microwaves for various oxides and hydroxides, Journal of alloys and compounds, Vol.204, pp.165-172, Elsevier, 1994.
- [13] Harrison P.C, A fundamental study of the heating effect of 2.45 GHz radiation on minerals, Phd Thesis, University of Birmingham.

- [14] Rowson N.A. and Rice N.M., Technical note: Desulphurization of coal using low power microwave energy, *Mineral Engineering*, Vol.3, No 3/4, pp.363-368.
- [15] Forelunso O., Dodds C., Dimitrakis G., Kingman S. Continuous energy efficient exfoliation of vermiculite through microwave heating, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.114-117, pp.69-79, Elsevier, 2012.
- [16] I.F. Dos Anjos, G.Fontgaland, R.C.S. Freire, B.B. Lira, S.E. Barbin, Measurement of the relative permittivity of vermiculite at 100 MHz using a volumetric water content probe, *I2MTC 2011, International Instrumentation and Measurement Conference I2MTC Proceedings*, Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2011, pp. 1278-1282.
- [17] Ugarte J.F., Sampaio J.A., França S.C.A., Vermiculite, *Cap.32*, pp.677-698, CT2005-143-00, CETEM 2005.
- [18] Marcos, C., Rodriguez I., Rennó L.C., and Paredes I.I, Vermiculite surface structure as imaged by contact mode AFM, *Eur. J.Mineral*, Vol.16, pp.597-607, 2004.
- [19] Molton A. *Applied electromagnetics and materials*, Chapter 1, pp.1-33, Springer, 2007.
- [20] P.S. Neelekonte, *Handbook of electromagnetics materials: Molitic and composite versions of their applications*, CRC Press LLC, 1995.
- [21] Molton A. *Applied electromagnetics and materials*, Chapter 2, pp.34-65, Springer, 2007.
- [22] V.Komerov, S.Wang, J.Tang, *Permittivity and measurement*, Shankar Anuradha, pp.1-20, 2002.
- [23] D.K. Misra, *Permittivity measurement*, CRC Press LLC, 1999.
- [24] D.A. Robinson et al, A review of advances in dielectric and electric conductivity measurement in soils using time domain reflectometry, *Vadose Zone Journal*, Vol.2, pp.444-475, 2003.
- [25] G.C.Topp et al, The early development of TDR for soil measurements, *Vadose Zone Journal*, Vol.2 pp.492-499, 2003
- [26] P.A Farré and G.C. Topp, *Sensors update*, Vol.7, issue 1, pp.277-300, Willey-UCH verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000.
- [27] I.F. dos Anjos et al, Determination of the humidity and dielectric constant of bentonite using an FDR based probe. In XVIII TC04 IMEKO Symposium and IX International Congress on Electrical Metrology, pp.1-4, Natal, 2011.
- [28] A.Obut and I.Girgin, Exfoliation of Phlogopite and Vermiculite by microwave, *Mineral Engineering*, Vol.15, pp.683-687, 2002.
- [29] User Manual for the Profile Probe type PR2-Delta-T devices, pp.4.42, Cambridge, UK.

- [30] Petterson and Smith, The measurement of frozen water content by time-domain reflectometry: Results from laboratory tests, *Can. Geotech. J.*, Vol.18,pp.131-144,1981.
- [31] Feng S.and Sen P.N., Geometrical model of conductive and dielectric properties of partially saturated rocks. *Journal of applied Physics*, Vol.58, pp.3236-3243,1985.
- [32] Ledieu et al, A method measuring soil water moisture by time-domain reflectometry, *J. Hydrol.* Vol.88,pp. 319-328,1986.
- [33] Al Harthi A. Lange J., Soil water saturation: Dielectric determination, *Water Resources Research*, Vol.23, pp.591-595, 1987.
- [34] Whalley B., Geomorphological techniques, *Journal of Hydrology*, Vol.57, Issues 3-4, pp. 396-397,1988.
- [35] Ferré et al, Spatial averaging of water content by time-domain reflectometry:Implications for twin rod probes with and without dielectric coating, *Water Resources Research*, pp.271-279,1996.
- [36] Topp G.C et al, The measurement of soil water content using a portable probe, *Can. J. Soil Sci.*,Vol.64,pp-313-321,1984.
- [37] Heimovaar et l, Frequency domain analysis of time-domain reflectometry waveform. 1.Measurement of complex permittivity of soils, *Water Resources Research*, Vol.30, pp.189-199,1994
- [38] Dos Anjos I.F et al, Frequency domain reflectometry in the determination of dielectric constant of bentonite, *IMOC, SBMO/IEEE MTT International*, pp.533-536, ISBN 978-1-4577-1662-1
- [39] User manual for the Profile Type PR2-DELTA T devices,pp.1-42, Cambridge,UK.
- [40] Radim ZAJÍČEK, Ladislav OPPL, Jan VRBA, Broadband Measurement of Complex Permittivity Using Reflection Method and Coaxial Probes, *RADIOENGINEERING*, Vol.17, No. 1, pp.14-19, 2008
- [41] Getsinger, W. J. Microstrip dispersion model. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* IM-21: 34–39; 1973.
- [42] Wheeler, H. A. Transmission-line properties of parallel-wide strips separated by a dielectric sheet. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* MTT-13: 172–185; 1965.
- [43] Janezic, M. D.; Kuester, E. F.; J.Baker-Jarvis. Broadband permittivity and losstangent measurements using a split-cylinder resonator. 2003 Ceramic Interconnect Technology Conf. pp. 101–106; 2003.
- [44] Bahl, I. J.; Stuchly, S. S. Analysis of a microstrip covered with a lossy dielectric. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* MTT-28(2): 104–109; 1980 .

- [45] Olyphant, M.; Ball, J. H. Stripline methods for dielectric measurements at microwave frequencies. *IEEE Trans. Electron. Insul.* EI-5(1): 26–32; 1970.
- [46] Sadiku, Matthew N.O, *Elements of Electromagnetics*, 5<sup>th</sup> edition, Chapter 11, pp.473, Oxford University Press Inc.;2010
- [47]J.Baker-Jarvis, *Transmission/Reflection and Short-circuit Line Permittivity Measurements*, NIST tech note 1341,1990.
- [48] Church R.H. and Webb W.E., *Measurement of dielectric properties of minerals at microwave frequencies*, US Bureau of Mines Report of investigations, RI 9035, 1986.
- [49] Balanis C. A., *Advanced Engineering Electromagnetics*, John Willey and Sons, Inc., 1989.
- [50] Metaxas A.C. and Meredith R.J., *Industrial microwave heating*, Peter Peregrinus, London, 1983.
- [51] Thostotenson E. T., Choy T. W., *Microwave processing: fundamentals and applications*. *Applied Science and Manufacturing*, Vol.30, pp. 1055-1071, 1999.
- [52] Marand E., Baker K. R., Graybeal J. D., *Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy*, *Macromolecules*, Vol.25, p. 2243 – 2252, 1992.
- [53] Janney M. A., Kimrey, H. D. *Microwave processing of materials II*, *Materials Research Society*, pp.215, 1991.
- [54] KITAGAWA K., KANUMA Y., *Journal of Microwave Power*, Vol.21, pp.149, 1986.
- [55] Gerling J. E., *J. Microw. Pow.*, Vol.22, p.149, 1987.
- [56] Watkins K. W., *Heating in microwave ovens: an example of dipole moments in action*. *Journal of Chemical Education.*, Vol.60, pp.1043-1044, 1983.
- [57] Roddy D., *Microwave Technology*, pp.363-377, pp. 521-584, Prentice Hall, New Jersey, ISBN 0 8359 4390 9,1986
- [58] Walkiewicz J.W et al., *Microwave assisted grinding*, *IEEE Transactions on Industrial Applications*, Vol.27, No.2, P.239-242, 1991.
- [59] Standish N., *Unusual effects of microwave irradiation in granular materials*, *Proceedings of the First Australian Symposium on Microwave Power Applications*, pp.227-234, 1989.
- [60] Salsman J.B., et al., *Short pulse microwave treatment of disseminated sulfide ores*, *Minerals Engineering*, Vol.9, No.1, pp. 43-54, Pergamon, ISSN 0892 6875,1995.
- [61] Dobson R.M., *Mineral behavior in microwave energy fields*, Undergraduate Project Report, the University of Birmingham, UK, 1992.

- [62] Worner H.K., Microwave in prometallurgy, Proceedings of the First Australian Symposium on Microwave Power Applications, pp.179-184,1989.
- [63] McGill S.L., et al., The effects of power level on the microwave heating of selected chemicals and minerals, Materials Research Society Proceedings, Vol.124,pp.247-252, 1988.
- [64] Nelson S.O., et al., Dielectric properties of selected and purified minerals at 1 to 22GHz, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, Vol.24,No.4, pp.213-220, 1989.
- [65] Vorster W., The effect of microwave on mineral processing, PhD thesis, School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, UK, 2001.
- [66] França S.C.A e Luz A.B., Utilização da Vermiculita como Adsorvente de compostos orgânicos poluentes na indústria do Petróleo, CETEM,CT2002-074-00 Comunicação Técnica elaborado para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife – Pernambuco, 2002.
- [67] Ruthven D. M., “Adsorption”, in: Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition, New York: John Wiley & Sons Inc., pp. 493-528, 1991.

## PUBLICAÇÕES

### Artigo completo publicado em periódico

1. Anjos, I. F., Fontgalland, G., Barbin, S.E. . Determination of the Complex Permittivity of Vermiculite using a Microstrip Line. Revista IEEE América Latina, v. 12, p. 93-97, 2014

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. Dos Anjos, I.F., Fontgalland G., Barbin, S. E., Complex permittivity of vermiculite at L- Band upper frequencies. In: International Instrumentation and Measurement Conference, 2013, Minneapolis. I2MTC Proceedings of the International Instrumentation and Measurement Conference. Piscataway, NJ: IEEE, 2013. v. 1. p. 122-125.
2. Anjos, I. F., Fontgalland G., Freire R.C.S, Barbin, S. E., Lira B.Belarmino. Vermiculite dielectric constant measurement using a volumetric water content probe. In: International Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2011, 2011, Hangzhou. 2011 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference I2MTC Proceedings. Piscataway, NJ: IEEE, 2011. p. 1278-1282.
3. Anjos, I. F. ; Lira B.Belarmino ; Fontgalland G. ; Barbin, S. E. ; Freire, R.C.S., Determination of the Humidity and Dielectric Constant of Bentonite Using and FDR Based Probe. In: XVIII TC04 IMEKO Symposium and IX International Congress on Electrical Metrology, 2011., 2011, Natal. XVIII TC04 IMEKO Symposium and IX International Congress on Electrical Metrology, 2011., 2011. v. 1. p. 1-4.
4. Anjos, I. F. ; Freire, R.C.S ; Barbin, S. E., Frequency Domain Reflectometry in the Determination of Dielectric Constant of Bentonite. In: 2011 SBMO/IEEE MTT-S International Microwaves and Optoelectronics Conference, 2011, Natal. 2011 SBMO/IEEE MTT-S International Microwaves and Optoelectronics Conference. Piscataway: IEEE, 2011. v. 1. p. 533-536.

5. Lira B.Belarmino ; S.A.B.C. Rêgo ; Anjos, I. F., Pontencial Mineral das argilas que recobrem as jazidas de gipsita na região de Araripina. In: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Recife. Anais do 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011. v. 1. p. 068.
6. Anjos, I. F., Fontgalland G., Lira B.Belarmino, Micro-ondas uma energia limpa. Global Fórum NE-Call for Action, 2009, João Pessoa. Global Fórum NE-Call for Action, 2009.
7. Fontgalland G., Barbin, S. E., Anjos, I. F., Use of TDR to Determine the Dielectric Constant of Vermiculite. In: PIERS 2009 in Moscow, 2009, Moscow. PIERS PROCEEDINGS-Progress In Electromagnetics Research Symposium, 2009.
8. Lira B.Belarmino ; Anjos, I. F., Fornos para calcinação, sinterização e expansão dos minerais industriais: gipsita, caulim e vermiculita. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia., 2009, Gramado-RS. Livro de resumos-XIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia.. Porto Alegre: Palloti Gráfica e Editora, 2009. v. 02. p. 555-560.

## ANEXOS

### ANEXO A

#### Condutividade térmica e difusidade térmica.



Procedimento para determinação da condutividade térmica e difusidade da vermiculita.

Valores obtidos para a vermiculita

**Condutividade térmica ( $\lambda$ ) - 0,034 (W/m.K)**

**Difusidade térmica ( $a$ ) - 0,40 ( $m^2/s$ )**

## ANEXO B

### Características dos minerais micáceos.

**FAMÍLIA /GRUPO:** Família dos Filossilicatos; Grupo das Micas

**CRISTALOGRAFIA:** Moscovita ,biotita e vermiculita cristalizam-se no sistema monoclinico, classe prismática.

**PROPRIEDADES ÓPTICAS:** Biaxial

**HÁBITO:** placoso, laminado, foliado

**CLIVAGEM:** pinacóide basal perfeita {001}.

**DUREZA (escala de MHO):** Moscovita apresenta dureza 2 a 2,5. A biotita apresenta dureza 2,5 a 3. A vermiculita apresenta dureza 1,5 a 2.

**DENSIDADE:** Moscovita apresenta densidade 2,76 a 3,1. A biotita apresenta densidade 2,8 a 3,2. A vermiculita apresenta densidade 0,15 a 0,25.

**FRATURA:** Não se observa fraturas, devido a sua clivagem perfeita resultando folhas bem finas que são bastante flexíveis e elásticas.

**BRILHO:** Na moscovita o brilho é vítreo a sedoso ou nacarado, na biotita é reluzente.

**VARIAÇÕES:** As principais espécies de micas são a moscovita e a biotita. Como variações existem a flogopita, lepidolita, **vermiculita**, glauconita e outras.

**CONSIDERAÇÕES GERAIS:** A palavra mica deriva do latim, micare (brilhar).

A moscovita recebeu esta denominação por causa do nome popular do mineral, chamado de vidro da Moscóvia, pois era usado como vidro na antiga Rússia (Moscóvia).

A biotita ganhou esse nome em homenagem ao físico francês J. B. Biot.

A vermiculita forma uma alteração da biotita. A estrutura é constituída de folhas de mica interestratificadas com moléculas de água. Quando aquecida, perde água e expande-se dando origem a formas semelhantes a vermes.

A vermiculita, na forma expandida, é usada extensamente no isolamento térmico e acústico. No Brasil explora-se a vermiculita nos estados da Paraíba, Piauí ,Bahia e Goiás.

## ANEXO C

**Principais depósitos de vermiculita no Brasil (Fonte:CETEM-Centro de Tecnologia Mineral - Ministério de Ciência e Tecnologia).**

<b>Depósito</b>	<b>Localização</b>	<b>Tipo</b>	<b>Vermiculita 10<sup>6</sup>(toneladas)*</b>
Catalão I	Ouvidor (GO)	Carbonatito	10 (20%)
Queimada Nova	Queimada Nova (PI)	Máfico e ultramáfico	1,95 (20%)
<b>Santa Luzia</b>	<b>Santa Luzia (PB)</b>	<b>Máfico e ultramáfico</b>	<b>&gt;7 (30%)</b>
Sancrelândia	Sancrelândia (GO)	Máfico e ultramáfico	1,5 (30%)
Montes Belos	Montes Belos (GO)	Máfico e ultramáfico	2 (30%)
Brumado	Brumado (BA)	Máfico e ultramáfico	2 (25%)

\* Quantidade estimada de vermiculita existente em relação ao total de minerais presentes no depósito.

## ANEXO D

### Padrões de granulometria dos concentrados de vermiculita (estado bruto).

(Fonte: CETEM-Centro de Tecnologia Mineral- Ministério de Ciência e Tecnologia)

<b>Padrão Internacional</b>	<b>Tamanho (mm)</b>	<b>Padrão Americano</b>	<b>Tamanho (mm)</b>	<b>Padrão Brasileiro</b>	<b>Tamanho (mm)</b>
Grossa	-8,0+2,8	1	-7,0+3,327	-	-
Média	-4,0+1,4	2	-3,5+1,75	<b>Média</b>	<b>55-95%&gt;2,4</b>
Fina	-2,0+0,71	3	-2,0+0,6	<b>Fina</b>	<b>65-95%&gt;1,2</b>
Superfina	-1,0+0,355	4	-0,85+0,212	<b>Superfina</b>	<b>70-95%&gt;0,6</b>

## **ANEXO E**

### **Estimativa da redução do consumo de energia com o uso de radiação de micro-ondas na produção de vermiculita expandida**

O consumo de energia estimado no processamento industrial de vermiculita é da ordem de 1,24 GJ/t o que equivale a 206,66 MW/t [1]. Utilizando-se um sistema para produção de vermiculita expandida mediante radiação de micro-ondas estima-se que o consumo seja de 352MJ/t equivalente a 58,6 MW/t (valores tendo como base um tempo de expansão de 6 segundos). Com isso estima-se que a redução no consumo de energia com o uso de micro-ondas na produção de vermiculita expandida seria da ordem de 71,64% .