

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS
SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES
DE ARGILAS – BENTONITA E BENTONITA/CAULINITA**

WHERLLYSON PATRICIO GONÇALVES

**CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO/2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS
SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES
DE ARGILAS – BENTONITA E BENTONITA/CAULINITA**

Wherllyson Patricio Gonçalves

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orientadora: Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientador: Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CAPES

**CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO/2014**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

G635a Gonçalves, Wherllyson Patricio.

Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases de argilas – bentonita e bentonita/caulinita / Wherllyson Patricio Gonçalves. – Campina Grande, 2014.

83 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".

Referências.

1. Argilas Bentonitas. 2. Delaminação. 3. Defloculante. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 666.322(043)

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,
mais evidente fica nossa ignorância”.
(John F. Kennedy)

Agradecimentos

Agradeço à Deus pela força que tem me dado dia a dia para vencer todas as dificuldades que se levantam e pela motivação diária que me instiga a alcançar novas metas para minha vida. Muito obrigado pela saúde e paz que me deste para concretizar mais esse objetivo que foi esse mestrado.

Agradeço ao meu pai Wallyson Cyreno, a minha mãe Socorro Patricio e a minha irmã Nathasha Patricio por sempre estarem ao meu lado com palavras de encorajamento e por sempre acreditarem no meu potencial. Agradeço a todos os meus familiares, pois sei que também torceram muito pelo meu êxito.

A minha queridíssima orientadora Profa. Dra. Lisiane Navarro, muito obrigado por tudo. Sempre muito competente, solícita, paciente e compreensiva. Uma excelente orientadora.

Obrigado ao meu orientador Prof. Dr. Gelmires de Araújo por todas as sugestões dadas durante o mestrado e por ter me orientado durante o período em que a Profa. Lisiane esteve realizando o Pós-doutorado em Portugal.

Agradeço a todos os professores do departamento de Engenharia de Materiais, que fazem desse departamento um centro de excelência. Um agradecimento especial ao Prof. Romualdo Menezes por todas as sugestões, orientações e ajuda na minha pesquisa no laboratório.

Agradeço ao Dr. Josileido Gomes por todas as orientações passadas durante a execução dessa pesquisa, à quem atribuo todo o conhecimento adquirido sobre a técnica delaminação empregada nesse estudo.

Agradeço ao Dr. Valmir José por todas as análises de DRX (que não foram poucas) e outras que fez para mim. Obrigado pelas orientações e sugestões dadas para o cumprimento desta pesquisa.

Agradeço também aos demais colegas de laboratório que também participaram dessa pesquisa, como: Renato, Juliana Melo, Juliana Marques, Danúbia, Michelle, Ivna, Isabelle, Mirtys.

Sou grato também aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, na pessoa de Márcia (Secretaria), Sr. Aluisio, Sr. Geraldo, Sr. Everaldo, Daniele e Emanuel (Obrigado pelos MEVs).

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS
SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DE ARGILAS – BENTONITA E
BENTONITA/CAULINITA.**

WHERLLYSON PATRÍCIO GONÇALVES

Dissertação Aprovada em 13/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Lisiane Navarro de Lima Santana

Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
(Orientadora)
UAEMa/UFCG

Gelmires de Araújo Neves

Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Orientador)
UAEMa/UFCG

Romualdo Rodrigues Menezes

Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG

Valmir José da Silva

Dr. Valmir José da Silva
(Examinador Externo)
Pesquisador/PNPD

RESUMO

Argilas são componentes fundamentais das massas dos materiais cerâmicos tradicionais e que promovem durante a sinterização o desenvolvimento de cristais de mulita, fase que confere resistência mecânica ao produto final. Uma inovação importante nas últimas décadas no setor cerâmico é a utilização de queima rápida, o que pode induzir mudanças durante as transformações térmicas das matérias-primas e de suas composições. Para se implementar mudanças nos parâmetros de queima é de fundamental importância o conhecimento prévio das transformações de fases das argilas e das massas, sendo necessária em algumas situações a formulação de novas composições. O objetivo desse trabalho é analisar a influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as mudanças de fases e microestruturais de argila esmectita e esmectita/caulinita, enfatizando a presença da mulita. Foram utilizadas três argilas, duas nacionais e uma importada. As amostras foram inicialmente submetidas a um processo de beneficiamento. Em seguida foi realizada a etapa de delaminação, por meio dos processos de hidratação, congelamento, desaglomeração, variando-se o teor de defloculante e o tempo de agitação. Posteriormente, foram submetidas às caracterizações granulométricas e mineralógicas. As amostras foram submetidas a tratamento térmico na faixa de temperaturas entre 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento entre 5 e 30°C/min e tempo de permanência de 10 e 60 min. Os melhores resultados do processo de delaminação foram observados para as amostras que não apresentaram óxido de sódio. A partir dos difratogramas de raios X observou-se que a taxa de aquecimento influencia sobre as reações durante o aquecimento, a estrutura da argila foi mantida até 800°C para as taxas mais rápidas, no entanto, para 5°C/min não se observou picos característicos da mesma. Foi observado também que a menor taxa influenciou sobre a nucleação de mulita e cordierita. Com relação às propriedades físico-mecânicas, observou-se que a amostra com maior relação alumina/sílica apresentou os melhores resultados.

Palavras-chave: argilas bentonitas, delaminação e defloculante.

ABSTRACT

Clays are essential components of the traditional ceramic materials and promote the development of mullite crystals during firing, which confers mechanical strength to the final product. An important innovation in recent decades in the ceramic industry is the use of fast firing, which can induce changes during thermal processing of the materials and their composition. To implement changes in firing parameters is crucial prior knowledge of phase transformations of clays and traditional ceramic materials, being necessary in some situations the formulation of new compositions. The aim of this study was analyze the influence of different heat treatments on the microstructure and phase changes of smectite and smectite/kaolinite clays, emphasizing the presence of mullite. It was used in this work two samples of natural bentonite and one imported. The effect of some parameters used on the delamination of clays such as: hydration, freezing, milling and centrifugation were investigated, varying the amount of dispersant and stirring time. The clays were heat treated between 800 and 1250°C with heating rate between 5 and 30°C/min and kept at the maximum temperature for 10 and 60 min. The phase evaluation in the powders before and after heating was investigated by X-ray diffraction and the surface morphology was investigated by a scanning electron microscope. The best results of the delamination process were observed for samples that showed no sodium oxide. From the diffraction X-ray observed that the heating rate influence on the reactions during heating, the structure of the clay was kept to 800°C for faster rates and the peaks of mullite and cordierite were detected to lower temperatures when the heating rate was slower. Regarding the physical and mechanical properties, it was observed that the sample with higher alumina/silica ratio showed the best results.

Keywords: bentonite, clay delamination and dispersant.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	Objetivos.....	16
2.1.	Objetivo Geral.....	16
2.2.	Objetivos Específicos.....	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1.	Bentonita.....	17
3.2.	Delaminação das Argilas Esmectitas.....	19
3.3.	Mulita.....	20
3.4.	Tratamento Térmico de Argilas.....	22
4.	METODOLOGIA.....	26
4.1.	Materiais.....	26
4.1.1.	Argilas.....	26
4.1.2.	Defloculante.....	26
4.2.	Métodos.....	26
4.2.1.	Etapa 1.....	26
4.2.2.	Etapa 2.....	27
4.2.3.	Etapa 3.....	27
4.2.4.	Etapa 4.....	27
4.3.	Caracterização dos Materiais.....	28
4.3.1.	Análise Química (AQ).....	28
4.3.2.	Análise Térmica Diferencial (ATD) E Gravimétrica (TG).....	28
4.3.3.	Análise Granulométrica (AG).....	29

4.3.4.	Difração de Raios X (DRX).....	29
4.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
4.4.	Propriedades Físico-Mecânicas.....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1.	Caracterização Física e Mineralógica das Amostras Beneficiadas.....	32
5.2.	Caracterização Física e Mineralógica das Amostras após Delaminação.	50
5.3.	Caracterização Mineralógica e Morfológica das Amostras Beneficiadas Queimadas.....	52
5.4.	Caracterização Física e Mecânica.....	67
5.5.	Caracterização Mineralógica das Amostras Purificadas Queimadas.....	71
5.6.	Caracterização Física dos Corpos de Prova das Amostras Purificadas..	74
6.	CONCLUSÕES.....	77
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama esquemático geral de argilas do tipo montmorilonita....	17
Figura 2 -	Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da motmorilonita sódica.....	18
Figura 3 -	Resumo das transformações térmicas observadas em uma argila montmorilonita.....	24
Figura 4 -	Fluxograma da metodologia empregada na pesquisa.....	28
Figura 5 -	DRX das amostras A, B e C.....	33
Figura 6 -	Análise térmica diferencial das amostras A, B e C (a) e análise termogravimétrica das amostras A, B e C (b).....	35
Figura 7 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra A com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação..	39
Figura 8 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra B com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação..	40
Figura 9 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra C com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação..	41
Figura 10 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra A com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação..	42
Figura 11 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra B com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação..	43
Figura 12 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra C com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação..	44
Figura 13 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra A com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação..	45
Figura 14 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra B com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação..	46
Figura 15 -	Gráfico da análise granulométrica da amostra C com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação..	47
Figura 16 -	Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <0,2 μ m obtido na amostra A.....	48

Figura 17 - Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <math><0,2\mu\text{m}</math> obtido na amostra B.....	49
Figura 18 - Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <math><0,2\mu\text{m}</math> obtido na amostra C.....	50
Figura 19 - DRX das amostras delaminadas.....	51
Figura 20 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 10min).....	52
Figura 21 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 10min).....	54
Figura 22 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 10min).....	56
Figura 23 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 60min).....	57
Figura 24 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 60min).....	58
Figura 25 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 60min).....	59
Figura 26 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60min).....	60
Figura 27 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60min).....	61
Figura 28 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60min).....	62
Figura 29 - DRX das amostras A, B e C a 1200°C, taxa 5°C/min e patamar 60 min.....	62
Figura 30 - Micrografias (a) e (b) e EDS(c) da amostra A após tratamento térmico a 1200 e 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min....	64
Figura 31 - Micrografias (a) e (b) e EDS(c) da amostra B após tratamento térmico a 1200 e 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min....	65
Figura 32 - Micrografias (a) e (b) e EDS(c) da amostra C após tratamento térmico a 1100°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min.....	66
Figura 33 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 5°C/min e	72

patamar 60 min)

Figura 34 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 5°C/min e 72
patamar 60 min)

Figura 35 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 5°C/min e 73
patamar 60 min)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição química em percentagem das amostra estudadas...	31
Tabela 2 -	Relação percentual de partículas <0,2µm das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,4%.....	35
Tabela 3 -	Relação percentual de partículas <0,2µm das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,5%.....	36
Tabela 4 -	Relação percentual de partículas <0,2µm das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,6%.....	37
Tabela 5 -	Composição Química das amostras delaminadas.....	49
Tabela 6 -	Percentuais de fases da amostra A após tratamento térmico.....	52
Tabela 7 -	Percentuais de fases da amostra B após tratamento térmico.....	54
Tabela 8 -	Percentuais de fases da amostra C após tratamento térmico.....	55
Tabela 9 -	Absorção de água das amostras A, B e C.....	57
Tabela 10 -	Porosidade aparente das amostras A, B e C.....	58
Tabela 11 -	Retração linear após queima das amostras A, B e C.....	60
Tabela 12 -	Módulo de resistência a flexão das amostras A, B e C.....	61
Tabela 13 -	Absorção de água das amostras A, B e C.....	62
Tabela 14 -	Porosidade aparente das amostras A, B e C.....	64
Tabela 15 -	Retração linear após queima das amostras A, B e C.....	65
Tabela 16 -	Módulo de resistência a flexão das amostras A, B e C.....	69

LISTA DE SIGLAS

Å – Angstroms;
AA – Absorção de Água;
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
AG – Análise Granulométrica;
AQ – Análise Química;
ATD – Análise Térmica Diferencial;
b – Largura;
DRX – Difração de Raios X;
EDX – Análise Química por Fluorescência de Raios X;
g – Peso em grama;
h – Altura;
HF – Ácido Fluorídrico;
L – Distância;
L₁ – Comprimento do Corpo de Prova após Secagem;
L₁₁ – Comprimento do Corpo de Prova após Queima;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
mm – Milímetros;
ND – Não Determinado;
nm – Nanômetros;
P – Carga;
PA – Porosidade Aparente;
P_S – Peso Seco;
P_U – Peso Úmido;
P_I – Peso Imerso;
PF – Perda ao Fogo;
R_Q – Retração Linear de Queima;
rpm – Rotação por Minuto;
TG – Análise Termogravimétrica;
TR – Tensão de Ruptura à Flexão;
TX – Texas;
µm – Micrômetros.

1. INTRODUÇÃO

Argilas são componentes fundamentais das massas dos produtos da cerâmica tradicional, atuam como ligantes, garantem a plasticidade necessária para a conformação a verde e durante o aquecimento em temperaturas elevadas sofrem transformações de fases. São matérias-primas naturais, e fatores como composições química e mineralógica dos argilominerais, presença de defeitos estruturais, impurezas e tipo de tratamento térmico determinam a formação das fases cristalina e líquida em altas temperaturas, as quais determinam as aplicações industriais (VOLZONE et al., 2012).

As características mineralógicas e microestrutural das argilas são afetadas quando estas são submetidas a aquecimento, e novas fases surgem quando altas temperaturas são alcançadas. Usando argilas, é difícil descrever os mecanismos que atuam durante o aquecimento, devido à presença de pequenas quantidades de diferentes componentes (impurezas ou não), a variabilidade do grau de cristalinidade e as diferentes interações ou reações que ocorrem entre os constituintes (LECOMTE-NANA et al., 2011).

Durante o tratamento térmico em altas temperaturas as argilas, dependendo das características, transformam-se em materiais amorfos ou em uma mistura de material amorfo e fases cristalinas (mulita e cristobalita) (MICHOT et al., 2008).

A Mulita é um dos alumino silicato mais importante da tecnologia cerâmica, sendo o único composto intermediário estável a pressão ambiente no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com a composição de $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$. É um importante constituinte para refratário e para as cerâmicas brancas e estruturais, devido às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas a altas temperaturas, tais como: alto ponto de fusão, baixa expansão e condutividade térmica, boa resistência à fratura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, excelente estabilidade térmica, baixa densidade e baixa constante dielétrica, além do uso crescente em corpos cerâmicos (CAVALCANTE, et al., 2006).

O entendimento das relações entre aspectos mineralógicos e físicos das argilas com as transformações sucedidas durante diferentes tratamentos térmicos é de fundamental importância para a indústria cerâmica, proporcionado à fabricação de produtos de melhor qualidade, assim como, poderá ampliar o uso destes insumos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Analisar a influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as mudanças de fases mineralógicas e microestruturais de argilas esmectita e esmectita/caulinita, enfatizando a formação da fase mulita.

2.2. Objetivos Específicos

- Definir o percentual de defloculante e o tempo de agitação ideal para o processo de delaminação.
- Caracterizar granulometricamente os pós obtidos após o processo de delaminação.
- Conformar (por prensagem) as amostras beneficiadas e delaminadas.
- Submeter os corpos-de-prova a tratamento térmico em forno convencional a 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C e taxas de 5 e 30°C/min, tempo de permanência na temperatura máxima 10 e 60 min;
- Caracterizar as amostras submetidas aos diferentes ciclos de aquecimento por difração de raios X (análise mineralógica) e microscopia eletrônica de varredura (análise morfológica).
- Quantificar as fases cristalinas formadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bentonita

Bentonita, também denominada esmectita, é uma argila de granulação muito fina, composta por minerais do grupo da montmorilonita. Os argilominerais deste grupo são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, como esquematizado na Figura 1 (SANTOS, 1992).

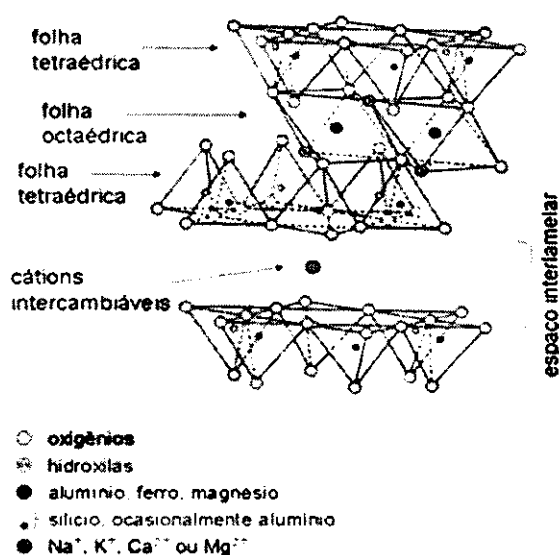


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura lamelar de argilas do tipo montmorilonita

Fonte: Neto e Neto, 2009

As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes, do tipo covalente. Em contraste, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica.

A fórmula química da montmorilonita é $A_{0,6}Al_{2,6}Mg_{1,4}Si_8O_{20}(OH)_4$, onde A representa os cátions adsorvidos, tais como: Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, nos quais a presença destes é resultado das substituições isomórficas (VANERREK et al., 2006).

Algumas argilas do tipo 2:1, como a bentonita, possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das

lamelas. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados alcalinos (Na^+ e K^+) ou alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) como esquematizado na Figura 1 (NETO e NETO, 2009).

As argilas do grupo das esmectitas exibem uma alta capacidade de troca de cátions, isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois, pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente, alterando as propriedades físico-químicas, ampliando as aplicações tecnológicas.

As argilas que possuem o Na^+ como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas, como esquematizado na Figura 2 (AMORIM et al., 2006).

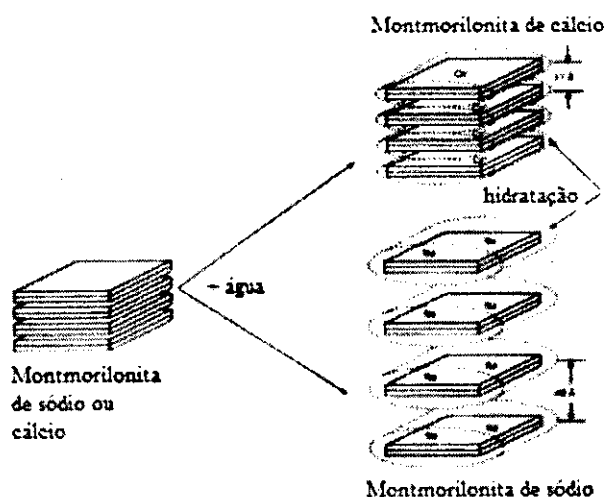


Figura 2 - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da motmorilonita sódica

Fonte: AMORIM et al., 2006

Existem diversos tipos de argilas presentes na natureza, sendo que cada uma dessas possuem características peculiares que são inerentes à sua gênese, resultando, assim, uma vasta aplicabilidade dessas dependendo da propriedade final desejada ao produto. Um dos tipos de argilas utilizadas amplamente pelas indústrias são as bentonitas ou esmectitas.

3.2 Delaminação das Argilas Esmectitas

A delaminação da bentonita é um processo onde as lamelas são completamente separadas. Para Poli et al., (2009), Lebaron ET al., (2000) e Gomes et al., (2011), as argilas bentoníticas podem ser delaminadas em cristalitos de dezenas de nanômetros de espessura ou até mesmo em lamelas individuais, com espessura de aproximadamente 1 nm.

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria a nível molecular e representa o início de uma nova era, na qual se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto (DURAN et al., 2012). Nesta escala, manifestam-se propriedades físicas e químicas diferenciadas, ausentes no mesmo material quando ele está em escalas maiores. O campo da nanotecnologia busca estudar essas novas propriedades e aproveitá-las para o desenvolvimento de produtos e processos.

Estudos na área de cerâmicas nanoestruturadas estão em plena evolução na engenharia de materiais. Isto se deve a necessidade do desenvolvimento de novos materiais conciliado ao avanço das tecnologias e à abundância de matérias-primas (GLEITER et al., 2000).

O fator limitante na obtenção de cerâmicas nanoestruturadas está relacionado diretamente à dificuldade do processamento destas. Devido às grandes forças interpartículas, os pós nanoparticulados possuem a característica de se aglomerar ou se agregar. Os aglomerados são definidos como um conjunto de nanopartículas mantidas próximas por forças fracas do tipo Van der Waals e os agregados são formados de nanopartículas fortemente ligadas entre si (NONO et al, 2006; FONSECA et al., 2006).

Durante o processo de delaminação também é possível remover alguns minerais acessórios indesejáveis, tais como, o quartzo, que são encontrados junto com o material na natureza.

O processo de delaminação favorece o aumento da área superficial e conseqüentemente o processo de difusão entre íons e cátions. Durante o processo de cristalização algumas variáveis são de fundamental importância, e quanto menor o tamanho de partícula, mais reativo será o sistema e maior será o grau de cristalização alcançado.

Diferentes métodos de delaminação têm sido propostos na literatura, entre estes destacam-se: mecânicos, tratamento por ultra-som (PACULA et al., 2006; HA THUC et al., 2010), centrifugação (HA THUC et al., 2010) e delaminação mecânica associada a centrifugação, hidratação e congelamento (GOMES et al., 2011). O tratamento de delaminação de argilas é de grande importância na preparação e processamento de matérias-primas, a granulometria pode ser reduzida, a área superficial é aumentada assim como, a reatividade do pó (POLI et al., 2008).

Dos vários métodos de delaminação citados anteriormente, neste trabalho de dissertação serão usados os processos de agitação mecânica, hidratação e congelamento das amostras associados a sedimentação por gravidade e centrifugação.

3.3 Mulita

A mulita, fase cristalina alumino-silicosa, apresenta propriedades de interesse para a indústria cerâmica (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010). Como mineral, é raro na natureza e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer o mercado crescente em função da inserção deste em novas aplicações. É um material que vem sendo amplamente empregado na indústria, tanto de cerâmica tradicional (presente em porcelana) como em materiais de engenharia (cerâmica avançada) (KONG et al., 2004; SCHMUCKER e SCHNEIDER, 2005; LEE et al., 2008; SAHNOUNE et al., 2008).

As principais propriedades que justificam o vasto emprego deste mineral no setor cerâmico são: alta refratariedade, baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica, boa estabilidade química, resistência ao choque térmico, baixa constante dielétrica, excelente resistência a corrosão, alta resistência a

fluência e resistência mecânica estável a temperaturas relativamente altas (OKADA, 2008; EBADZADEH, 2010; AKPINAR et al., 2012; SANAD et al., 2012; ABDI e EBADZADEH, 2013). Estas propriedades dependem dos precursores, da composição e pureza dos reagentes e do processo de síntese (OLIVEIRA, 2008).

Em função de ser um mineral raro na natureza e apresentar excelentes propriedades, a síntese de mulita a partir de misturas dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de silício (SiO_2) ou a partir de materiais que apresentam estes óxidos é amplamente investigada. Muitas pesquisas já foram desenvolvidas buscando sintetizá-la a partir de minerais que apresentam óxidos de alumínio e sódio em sua composição (JOHNSON e PASK, 1982; BRASILEIRO et al., 2006; ROMERO et al., 2006; LEE et al., 2008; KIM et al., 2009; GOMES et al., 2012; LECOMTE-NANA et al., 2013).

O processo de mulitização pode ser influenciado por vários fatores, tais como: precursores, impurezas, tempo, temperatura, pelo aumento da reatividade das partículas sólidas dos materiais de partida e dos métodos de síntese utilizados (LEE, 2008 e LI, 2009).

Vários métodos de síntese de mulita têm sido investigados e citados na literatura, no entanto, o processo utilizando minerais que contenham óxidos de alumínio e silício é cada vez mais explorados. Normalmente, estes envolvem temperaturas altas e interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido sílico-aluminoso (SUNG, 2001). Com o aumento da temperatura, a difusão dos íons prossegue e de forma gradativa o líquido se enriquece de íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase, iniciando, assim, a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

Para que ocorra o processo de mulitização, duas etapas são de fundamental importância: à dissolução dos íons alumina no líquido silicoso e a difusão dos mesmos, cujas etapas são governadas pela cinética da reação. Um estudo mais detalhado destas etapas foi desenvolvido por Sacks et al., (1997). Estes pesquisadores fizeram o seguinte experimento: Sobre as partículas de alumina foram colocadas camadas de sílica amorfa, variando-se a espessura, cujas amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (entre 1200 a 1560°C) e

tempos variados. Os resultados revelaram que a concentração de íons alumínio na camada silicosa não varia com a espessura da camada, ou seja, não varia com a distância que os íons devem percorrer, mas com a temperatura do tratamento térmico.

3.4 Tratamento Térmico de Argilas

O tratamento térmico altera as propriedades físicas e mecânicas das argilas. A estabilização de argilas por tratamento térmico possibilita a elas novas propriedades permanentes, que podem ser importantes dependendo da aplicabilidade final (TAN et al., 2004).

Argilas são um dos mais complicados sistemas cerâmicos, devido à relação complexa entre o comportamento dos minerais durante o processamento e as transformações químicas e físicas durante o aquecimento. As novas fases cristalinas são muitas vezes agrupadas como novos minerais (SERRA et al., 2013).

A temperatura de queima é uma das mais importantes variáveis no processo de fabricação de peças de cerâmica. Na verdade, em alguns casos, ela define o custo final do produto (SERRA et al., 2014).

Durante o processo de queima cerâmica, uma vez que as estruturas cristalinas dos argilominerais excederem seus limites de estabilidade, elas são parcialmente (ou completamente) decompostas, enquanto outras estão sendo simultaneamente formadas. A destruição da estrutura pré-existente não ocorre imediatamente, os processos são regidos pelo sistema termodinâmico e propriedades cinéticas. Além disso, essas transformações determinam as propriedades finais dos produtos cerâmicos (CARTY et al., 1998; LISIANE et al., 2012; IQBAL et al., 2000; NONI et al., 2011; CASTELIEN et al., 2001).

Argilas são as matérias-primas básicas utilizadas nas indústrias de produtos da cerâmica tradicional, tais como: telhas, revestimentos, produtos da cerâmica branca e refratários (MICHOT et al., 2008). No entanto, nas últimas décadas estão sendo cada vez mais utilizadas em aplicações mais avançadas, por exemplo, em suportes de catalisadores, como aditivos para cimentos e na indústria de refratários.

Durante o aquecimento diferentes reações termoquímicas ocorrem e a sequência de transição de fase e a composição das fases dependem do tipo e da composição das argilas (LI et al., 2009), assim como, do tratamento térmico.

Quando estas são submetidas a temperaturas acima de 1000°C, normalmente, a microestrutura final contém diferentes formas de cristais de mulita e grãos de quartzo, os quais estão dispersos na matriz vítrea.

Os cristais de mulita apresentam várias formas, composição e tamanhos e são controlados pela fluidez da fase líquida da qual eles precipitaram. A formação dessa fase líquida depende das interações entre os diversos óxidos presentes na composição e pode ser afetada por qualquer variação no tratamento térmico. O tamanho e a forma dos cristais estão associados à fluidez da matriz líquida das quais estes precipitaram, a temperatura e a composição.

As reações de mulitização a partir de argilas geralmente produzem sílica amorfa, esta sílica pode reagir com íons de alumina dispersos para formar mulita secundária ou recristalizar para SiO_2 . Esta competição pode resultar em uma microestrutura que nem sempre é favorável a resistência mecânica das peças cerâmicas (KAMSEU et al., 2007). O aumento do tamanho dos cristais e da quantidade de fase vítrea podem comprometer as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos (LEE e IQBAL, 2001).

Estudos feitos por Johnson e Pask (1982) sobre o efeito das impurezas no sistema Al_2O_3 e SiO_2 mostraram que, de um modo geral, a presença de impurezas reduz a temperatura de formação do líquido silicoso metaestável e diminui sua viscosidade favorecendo a mulitização. As impurezas, quando em solução na estrutura cristalina da mulita, abaixam a energia de superfície em algumas direções do cristal, levando a um crescimento preferencial nas outras direções, resultando na formação de grãos alongados. Portanto, quanto maior a solubilidade da impureza na mulita, mais acicular será o formato do cristal.

Os cristais de mulita obtidos a partir de aluminossilicatos apresentam morfologia acicular, em formato de agulhas, para composições ricas em sílica, enquanto nas composições ricas em alumina tendem a ser mais equiaxiais (GANESH e FERREIRA, 2009).

Lecomte-nana e colaboradores (2013) analisaram a influência do ferro na cristalização de mulita a partir do caulinita rica em ferro, eles observaram que, acima de 1300°C as interações entre as diferentes fases em equilíbrio acarretam na formação de líquidos eutéticos, como esperado pelo diagrama de fases, favorecendo o crescimento dos grãos de mulita.

As fases formadas na queima de argilas do grupo da ilita e da esmectita têm sido estudadas por muitos anos, mas existem relativamente poucos estudos abordando a evolução da microestrutura destes materiais (LEE et al., 2008). Alguns trabalhos (WU et al., 2005; LEE et al., 2008; GOMES, 2012) foram realizados buscando-se obter informações referentes as transformações térmicas que ocorrem quando as bentonitas são submetidas a aquecimento em elevadas temperaturas.

Segundo McConville et al. (2005) que analisaram as transformações de fases de argilas esmectitas submetidas a tratamento térmico entre 800 e 1300°C, os picos característicos do argilomineral ainda foram detectados até 800°C, no entanto, a 900°C não foram observados picos característicos do mesmo.

Os picos da fase de espinélio começam a ser detectados a partir de 900°C, sendo observados até 1200°C e a cristobalita cristaliza acima de 1000°C. A cristalização da mulita começa em 1100°C e a intensidade dos picos aumenta com a temperatura.

Com o aumento da temperatura (1200-1350°C) a fase espinélio desaparece, surgem novas fases, a cordierita, cristobalita e mulita, no entanto, ainda observa-se a presença da fase vítrea rica em sílica. A Figura 3 mostra de forma esquemática as microestruturas das fases observadas quando uma argila do tipo montmorilonita é submetida ao tratamento em diferentes temperaturas.

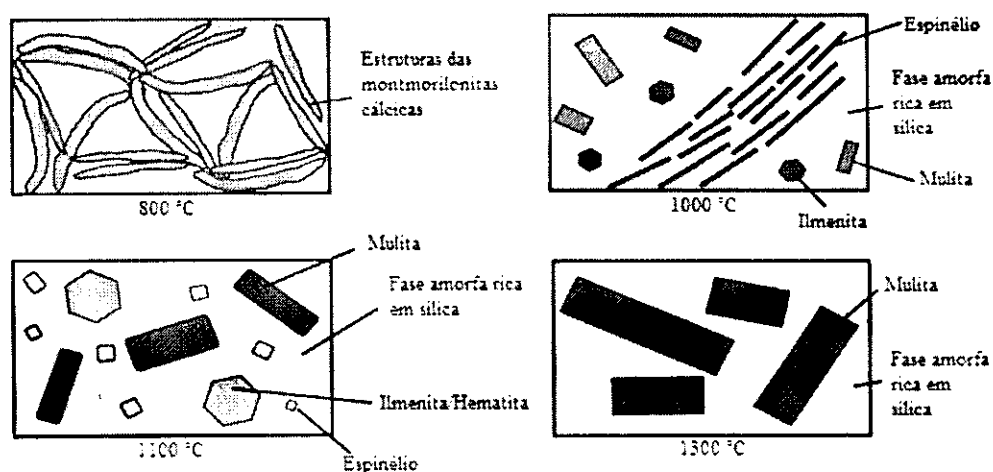


Figura 3 - Resumo das transformações de fases observadas em uma argila montmorilonita

Fonte: Mcconville e Lee, 2005

Wu et al., (2005) analisaram as transformações de montmorilonitas e estes pesquisadores observaram que, para a temperatura de 900°C os picos

característicos do argilomineral desaparecem e a 1000°C são identificados picos de cordierita e quartzo. Quando a temperatura alcança 1200°C pode-se observar picos característicos da cristobalita, cordierita e mulita. Quando o tratamento térmico chega a 1350°C os picos de mulita e cristobalita apresentam menor intensidade, sendo observada uma maior quantidade da cordierita rica em ferro (Fe).

Para Lee et al., (2008) o processo de formação da mulita a partir de argilas, muitas vezes apresentam algumas dificuldades devido à presença de impurezas nas argilas naturais. No entanto, há uma compreensão básica da decomposição da argila e a seqüência de fases de cristalização de acordo com o material de partida e tipo de processamento.

Gomes et al., (2012) estudaram os efeitos da delaminação da bentonita sobre a síntese da mulita, utilizando fornos de micro-ondas no tratamento térmico. Os resultados mostraram que o processo de delaminação favoreceu a concentração de maior quantidade de partículas finas, acentuando as reações durante o aquecimento, as partículas de mulita apresentaram morfologia acicular, na forma de fibras.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

4.1.1. Argilas

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas três amostras de bentonitas, sendo duas naturais e uma industrializada. As argilas naturais são denominadas de Branca (A) e Cinza (B), proveniente do município de Cubati, Paraíba. A terceira amostra é denominada de Closite Na⁺, proveniente da empresa Southern Clay localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos, a qual foi denominada de amostra C.

Os pós obtidos após a etapa de delaminação foram denominados de A1, B1 e C1.

4.1.2. Defloculante

O defloculante utilizado foi o LIOSPERSE 511, da marca Miracema-Nuodex Indústria Química. É um defloculante à base de Poliacrilato de Amônio, de médio peso molecular, para sistemas aquosos, especialmente, indicados para dispersão de cargas minerais e pigmentos inorgânicos em água na fabricação de tintas e barbotinas.

4.2. Métodos

A metodologia empregada neste trabalho está apresentada na Figura 4. A seguir serão descritas as etapas da pesquisa.

4.2.1. Etapa 1

A etapa 1 consistiu no beneficiamento (secagem das amostras A e B em estufa a 60°C, moagem em moinho de galga por 4 h e peneiramento em peneira vibratória ABNT nº 200) das argilas naturais e posterior caracterização química, térmica e mineralógica.

4.2.2. Etapa 2

A etapa 2 consistiu no processo de delaminação das amostras, sendo definido o teor de defloculante e tempo ideal para cada amostra analisada. Após o processo de delaminação os pós foram submetidos a caracterização química, física e mineralógica.

4.2.3. Etapa 3

A etapa 3 consistiu na moldagem dos corpos de prova e realização dos diferentes tratamentos térmicos. Posteriormente, foram determinadas as propriedades físico-mecânicas, tais como: absorção de água, retração linear, porosidade e resistência à flexão.

4.2.4. Etapa 4

Após o tratamento térmico foi realizado o tratamento com ácido fluorídrico (HF) a 40% por 10 min em algumas amostras, as quais foram submetidas as caracterizações por difração de raios X (análise mineralógica), microscopia eletrônica de varredura (análise morfológica).

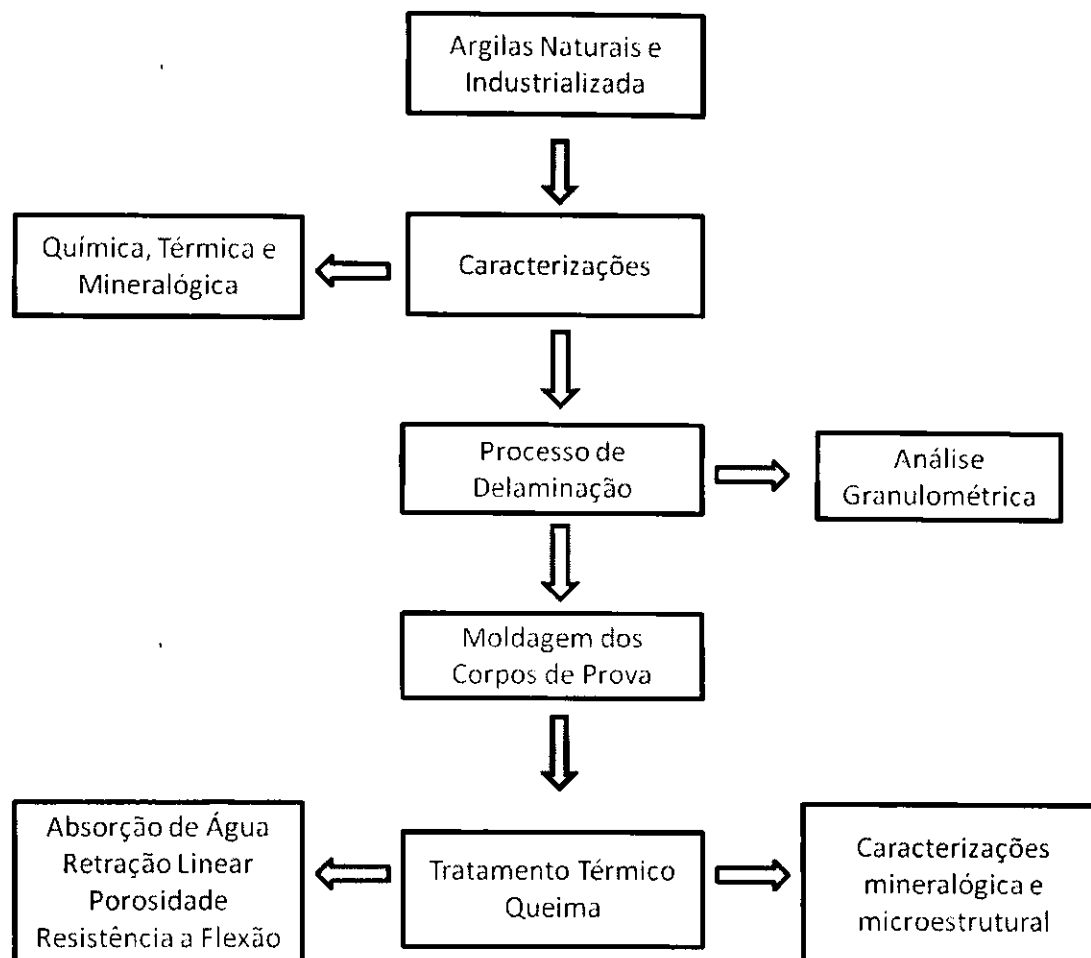


Figura 4 - Fluxograma da metodologia empregada na pesquisa

4.3. Caracterização dos Materiais

4.3.1. Análise Química (AQ)

A composição química foi determinada por meio de fluorescência de raios X (EDX), modelo EDX-720, da marca *SHIMADZU*. Todas as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm).

4.3.2. Análise Térmica Diferencial (ATD) E Gravimétrica (TG)

As amostras analisadas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), e não foram secas antes das análises. Utilizou-se uma aparelhagem de análises térmicas RB – 300, da BP Engenharia, utilizando velocidade de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura máxima de 1000°C.

4.3.3. Análise Granulométrica (AG)

Para esta finalidade utilizou-se um granulômetro CILAS modelo 1064 LD. Antes do ensaio as argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), e dispersas em 315mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 na velocidade de 23.000rpm, por 10, 20, 30 e 40 min. Em seguida, retirou-se 55ml do material e diluiu-se em 1L de água destilada (preparar 15g/L), para posterior centrifugação.

4.3.4. Difração de Raios X (DRX)

Para análise mineralógica foi utilizado o difratômetro XRD-6000 da SHIMADZU, com radiação Cu K α (40KV/40 mA), tensão de 40KV, corrente de 30mA, passo de 0,02° com tempo de contagem de 1,0 s por passo. A difração de raios X foi usada para identificar os minerais presentes nas amostras após beneficiamento e tratamento térmico. Todas as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm).

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, Phillips, modelo XL30FEG. Foi analisada a superfície de fratura das amostras atacadas com HF (40%) para observar a morfologia dos grãos de mulita.

4.4. Propriedades Físico-Mecânicas

Os corpos de prova foram conformados pelo método de prensagem uniaxial, utilizando-se um molde retangular de dimensões 30mm x 5mm x 5mm. A prensa utilizada foi do tipo hidráulica marca Ribeiro 15 ton. A pressão aplicada nos corpos de prova foi de 0,5 ton. por 10 s e, 1 ton por 20 s como pressão final de prensagem.

Ao término da conformação dos corpos de prova foram colocados em estufa a 110°C por 24 h para secar. Em seguida, foram determinadas a retração linear. Após secagem os corpos de prova queimados em dois fornos (forno de laboratório tipo

mufla e forno de queima rápida) da marca *Maitec Inti* nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1250°C, em duas taxas de aquecimento 5°C/min e 30°C/min com patamares de 10 min e 60 min. Após este processo foram determinadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração linear, porosidade aparente e resistência mecânica à flexão em três pontos.

- Absorção de Água

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

sendo AA a absorção de água (em %); P_u o peso do corpo de prova úmido (em g); e P_s o peso do corpo de prova seco (em g).

- Retração Linear

$$R_Q (\%) = \frac{L_{11} - L_1}{L_1} \times 100$$

sendo R_Q as variações das dimensões lineares em porcentagem após queima; L_1 o comprimento (em cm) do corpo de prova após secagem a 110°C; L_{11} o comprimento (em cm) do corpo de prova após queima.

- Porosidade Aparente

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100$$

sendo PA a porosidade aparente (em %); P_u o peso do corpo de prova úmido (em g); P_s o peso do corpo de prova seco (em g); e P_i o peso do corpo de prova imerso em água (em g).

- Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica dos corpos de prova prensados foi determinada pela tensão ou módulo de ruptura à flexão em 3 pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos da EMIC DL 10000, capacidade máxima de 100KN. O ensaio foi realizado com célula de carga de 200Kgf e velocidade de 0,5mm/min.

$$TR \left(\text{Kgf/cm}^2 \right) = \frac{3PL}{2bh^2}$$

sendo TR a tensão de ruptura à flexão (em kgf/cm²); P a carga (em kgf) atingida no momento da ruptura; L a distância (em cm) entre os apoios do corpo de prova; b a largura (em cm) do corpo de prova; e h a altura (em cm) do corpo de prova.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Física e Mineralógica das Amostras Beneficiadas

A Tabela 1 apresenta a composição química das amostras A, B e C. Analisando os valores da Tabela 1, verifica-se que as amostras apresentaram perda de massa de 8,83 a 13,92%, que está relacionada a perdas de água livre, adsorvidas e das hidroxilas dos argilominerais, assim como, a queima de matéria orgânica e decomposição de impurezas. Observa-se que o teor de SiO_2 variou de 49,99 a 57,86%, estando estes valores entre os encontrados por Souza Santos (1992) para as bentonitas brasileiras e americanas. Com relação ao teor de Al_2O_3 , observa-se que a amostra A apresentou maior porcentagem, favorecendo a relação alumina/silica, que foi de 0,54 para esta amostra, para a amostra B foi 0,47 e de 0,38 para a amostra C. Este é um parâmetro significativo para o processo de obtenção da mulita, que é uma das metas deste estudo.

Tabela 1 - Composição química em porcentagem das amostras estudadas

Amostras	PF	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2	Outros Óxidos
A	13,50	49,99	27,49	4,16	1,98	0,00	0,85	0,56	0,98	0,44
B	13,92	51,74	24,76	3,82	3,10	0,00	0,72	0,67	0,83	0,40
C	8,83	57,86	22,42	4,66	2,23	2,50	0,05	0,72	0,00	0,69

PF – Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C, após secagem a 110°C

As amostras A e B não apresentaram Na_2O em suas composições, enquanto que a amostra C apresentou elevado teor (2,50%), o que provavelmente esta relacionado ao seu beneficiamento. Pode-se observar também que a amostra B apresentou maior teor de MgO e a amostra A maior teor de K_2O , sendo estes também óxidos significativos para o processo de síntese, pois irão favorecer o processo de difusão devido a formação da fase líquida e podem provocar o surgimento de novas fases como a cordierita. Quanto ao óxido de ferro (Fe_2O_3), este variou de 3,82 a 4,66%.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X das amostras A, B e C.

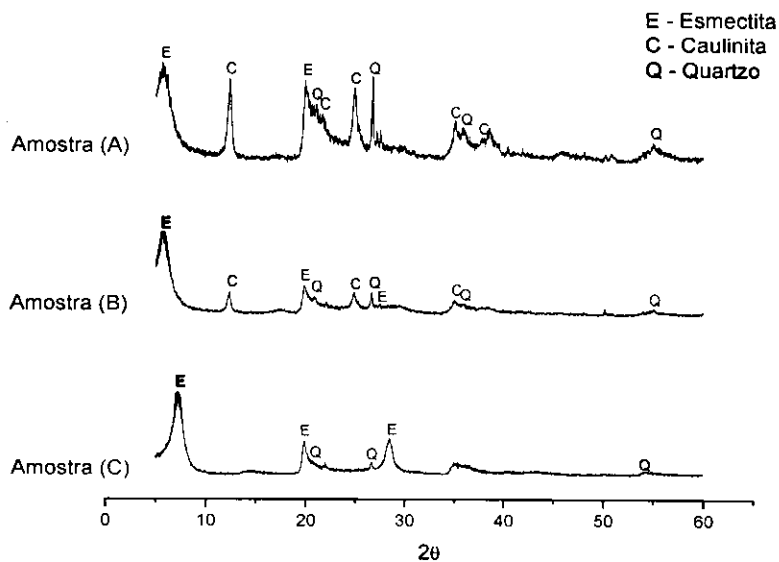


Figura 5 - DRX das amostras A, B e C

Analisando os difratogramas, Figura 5, verificou-se as fases mineralógicas: esmeclita com distância interplanar basal de 16,26 e 3,24Å para a amostra A; Para a amostra B 14,74; 4,50 e 3,50Å. e para a amostra C, 12,33; 4,47 e 3,12Å. A presença do quartzo foi identificada nas amostras A, B e C com distâncias interplanares basais de 4,21; 3,56; 2,48 e 1,66Å para a amostra A. Para amostra B, distâncias interplanares basais de 4,21; 3,56; 2,46; 1,66Å. Para amostra C, 4,02; 3,32 e 1,66Å. Os picos característicos da fase esmeclita foram analisados (JCPDS: 10-0357).

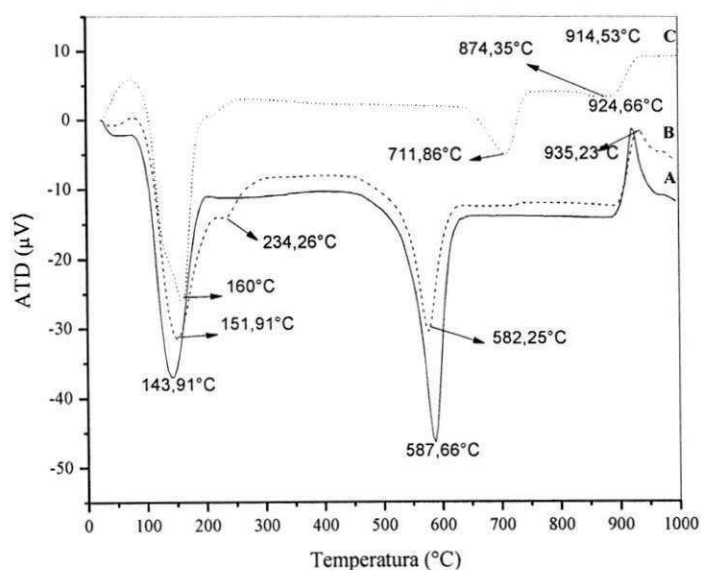
Também foram encontrados picos característicos de caulinita (JCPDS: 14-0081) nas amostras A e B, com distâncias interplanares basais 7,09 e 7,21Å. Enquanto na amostra C não foi encontrada a presença da mesma.

Pode-se verificar que o Fe_2O_3 presente nas amostras A, B e C (Tabela 1) está, provavelmente, relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmeclita, já que não foi observada a presença de goetita, ilita ou outras fases que poderiam ser fontes de óxidos e hidróxidos de ferro.

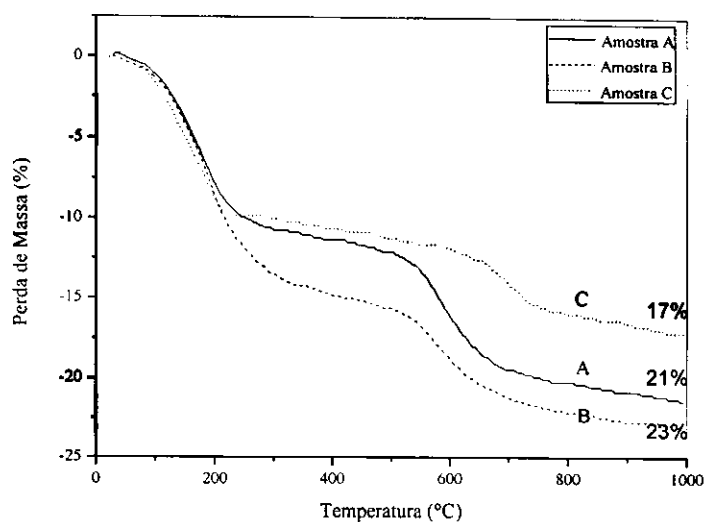
A Figura 6 apresenta as curvas das análises térmica diferencial e gravimétrica das argilas estudadas. Analisando a curva de ATD da amostra A (Figura 6(a)) observou-se as seguintes transformações térmicas: um grande pico endotérmico com temperatura máxima em 143,9°C, característico da presença de água livre e da água adsorvida na superfície das partículas. Segundo estudos realizados por Wu et al., (2005), a profundidade e área deste pico é proporcional a capacidade de

adsorção de água da montmorilonita, servindo, também, como parâmetro para classificar se a mesma é cálcica ou sódica, quanto maior o conteúdo de água da esmectita mais largo e profundo será este pico. Outro pico endotérmico na faixa de temperaturas entre 530 a 650°C foi observado, o qual está relacionado a desidroxilação das argilas. Segundo Wu et. al., (2005) a temperatura na qual a água estrutural começa a ser eliminada reflete a estabilidade da esmectita e é uma das formas de avaliar a resistência térmica. Pode-se observar um pico exotérmico na faixa 910 a 980°C, este é característico da cristalização da fase espinélio.

Com relação à análise gravimétrica (Figura 6(b)), observou-se que ocorreu entre as temperaturas de 25°C e 225°C uma perda de massa de 12% característico da perda de água livre e adsorvida, e de 9% referente à perda de hidroxila para o intervalo entre as temperaturas de 405 e 685°C, observando-se, portanto, uma perda total em torno de 21%.



(a)



(b)

Figura 6 - Análise térmica diferencial das amostras A, B e C (a) e análise termogravimétrica das amostras A, B e C (b)

A amostra B (Figura 6(a)) apresentou comportamento semelhante à amostra A. Pode-se observar as seguintes inflexões: o primeiro pico endotérmico com máximo a $151,91^{\circ}\text{C}$, é atribuído a presença de água livre e adsorvida; pequeno pico endotérmico a $234,26^{\circ}\text{C}$ correspondente a presença de água coordenada aos cátions; pico endotérmico com máximo em $582,25^{\circ}\text{C}$, característico da presença de hidroxilas. Um pico exotérmico a $935,23^{\circ}\text{C}$ típico do surgimento da fase espinélio.

Com relação à análise gravimétrica (Figura 6(b)) observou-se que ocorreu entre as temperaturas de 25°C e 315°C uma perda de massa de 14% característico da perda de água livre e água adsorvida, e de 9% no intervalo de 405 e 675°C referente à desidroxilação dos argilominerais. A perda de massa total foi de 23%.

Analisando a curva de ATD da amostra C (Figura 6(a)) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em $160,76^{\circ}\text{C}$, característico da presença de água livre e adsorvida; pico intenso endotérmico com no máximo $711,86^{\circ}\text{C}$, característico da desidroxilação do argilomineral. Um pico endotérmico a $874,35^{\circ}\text{C}$, característico da destruição da estrutura da esmectita, e um pico exotérmico com máximo em $914,53^{\circ}\text{C}$, característico da fase espinélio.

Com relação à análise gravimétrica (Figura 6(b)), observou-se que ocorreu entre as temperaturas de 25°C e 280°C uma perda de massa de 11% característico da perda de água livre e água adsorvida. No intervalo entre 580 e 815°C uma perda

de massa de 6% referente à perda de hidroxila. Observou-se uma perda de massa total de 17%.

Comparando-se as curvas de análise térmica diferencial das três amostras pode-se constatar que, a temperatura de desidroxilação das amostras A e B são bem aproximadas, sendo diferenciada para a amostra C, a qual apresenta uma temperatura bem maior que as demais. Segundo Wu et. al., (2005) essa temperatura depende dos íons que fazem parte da camada octaédrica da estrutura do argilomineral, em função das substituições do alumínio (Al). Com o aumento das substituições isomórficas haverá redução da temperatura de desidroxilação, e este comportamento é fortemente influenciada pelo Fe^{3+} , as montmorilonitas com mais Fe^{3+} têm temperatura de desidroxilação menor.

Fazendo uma correlação com a análise mineralógica (Figura 5) das amostras pode-se constatar que a amostra C apresentou picos apenas do argilomineral esmectita, já as amostras A e B apresentaram além de esmectita, picos característicos da caulinita. Portanto, a menor temperatura de desidroxilação detectada para estas amostras pode está relacionada com a presença da caulinita, que apresenta a transformação para metacaulinita na faixa de 500 a 600°C, proveniente da desidroxilação.

A Tabela 2 apresenta a relação do tempo de agitação e fração $<0,2\mu m$ obtida após processo de centrifugação das amostras A, B e C para o teor de defloculante 0,4%, velocidade de centrifugação de 1500rpm. De acordo com estudos realizados por Gomes (2011) o melhor tempo de centrifugação para a amostra C foi de 4 min.

Tabela 2 – Relação percentual de partículas $<0,2\mu m$ das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,4%

Amostra	Tempo de Agitação (min)	Tempo de Centrifugação (min)	Percentual de Partículas $<0,2\mu m$
A	10	6	62,71
	20	6	56,64
	30	6	65,45
	40	6	86,54
B	10	6	29,47
	20	6	20,36
	30	6	30,37
	40	6	7,68
C	10	4	46,34
	20	4	3,27
	30	4	1,73
	40	4	0,00

De acordo com os dados da Tabela 2 observa-se um comportamento muito diferenciado para as três amostras. A amostra A apresentou maior percentual de fração $<0,2\mu\text{m}$ e a tendência foi aumentar a concentração de partículas finas com o tempo de agitação. Este comportamento pode estar relacionado, provavelmente, com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante e do tempo de agitação. Para a amostra B o maior percentual de fração $<0,2\mu\text{m}$ foi observado para 30 min de agitação, sendo o seu valor de 30,37%. A amostra C apresentou comportamento diferenciado, uma vez que foi observada uma redução na quantidade de finos (partículas nanométricas) com o tempo, provavelmente, houve a formação de aglomerados.

A Tabela 3 apresenta a relação do tempo de agitação e fração $<0,2\mu\text{m}$ obtida após processo de centrifugação das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,5%, velocidade de centrifugação de 1500rpm.

Observou-se que o aumento do teor de defloculante não proporcionou um aumento significativo na quantidade de partículas de diâmetros menores da amostra A, provavelmente não influenciou sobre a estabilidade da suspensão. Para a amostra B a concentração de partículas finas aumentou e para a amostra C a tendência foi reduzir a percentagem de finos, ou seja, houve a formação de aglomerados. Provavelmente, a amostra C por ser industrializada tem uma maior quantidade de finos, o teor de defloculante utilizado foi baixo e não envolveu todas as partículas, e estas por sua vez tende a se aglomerar. Dando ênfase ao tempo, para a amostra A, foi observado maior concentração de finos para o tempo de 20 min, enquanto para amostra B foi de 30 min.

Tabela 3 – Relação percentual de partículas $<0,2\mu\text{m}$ das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,5%

Amostra	Tempo de Agitação (min)	Tempo de Centrifugação (min)	Percentual de Partículas $<0,2\mu\text{m}$
A	10	6	52,43
	20	6	86,71
	30	6	86,65
	40	6	61,15
B	10	6	18,63
	20	6	29,56
	30	6	36,76
	40	6	36,57
C	10	4	8,07
	20	4	4,45
	30	4	0,73
	40	4	0,99

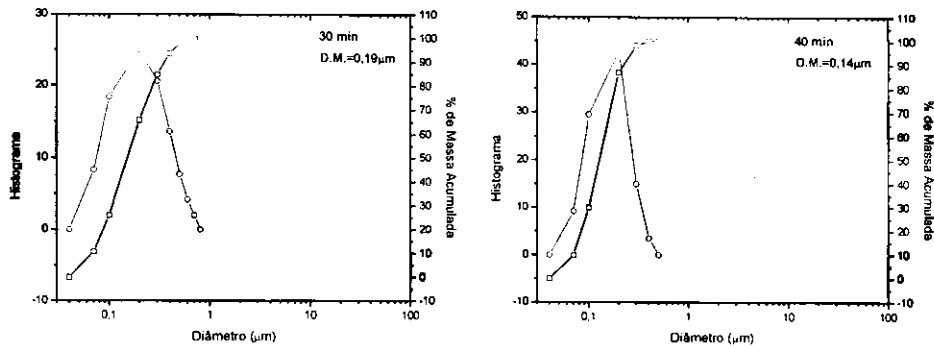
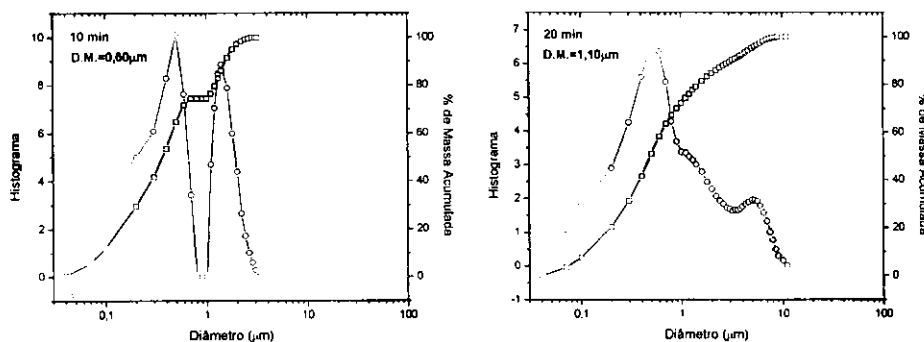


Figura 7 – Gráfico da análise granulométrica da amostra A com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação

A partir da análise granulométrica observou-se que, o diâmetro médio das partículas para 10 min de agitação foi de $0,20\mu\text{m}$ e esta apresentou 62,71% da massa acumulada para partículas com diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$, enquanto que para 20 min o diâmetro médio ficou em $0,22\mu\text{m}$ e a massa acumulada abaixo de $0,20\mu\text{m}$ foi de 56,64%. Com o aumento do tempo de agitação para 30 min. observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,19\mu\text{m}$ e 65,45% da massa acumulada abaixo de $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de agitação de 40 min. constatou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,14\mu\text{m}$ e que 86,54% da massa acumulada possui diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. De uma forma geral, pode-se observar um acréscimo da fração acumulada das partículas com diâmetro abaixo de $0,20\mu\text{m}$ sendo esse um indicativo que o tempo de agitação está favorecendo o processo de delaminação da argila. Observa-se que as curvas dos histogramas para os tempos de 10 a 40 min tiveram comportamento monomodal.

A Figura 8 apresenta a análise granulométrica da amostra B com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação.



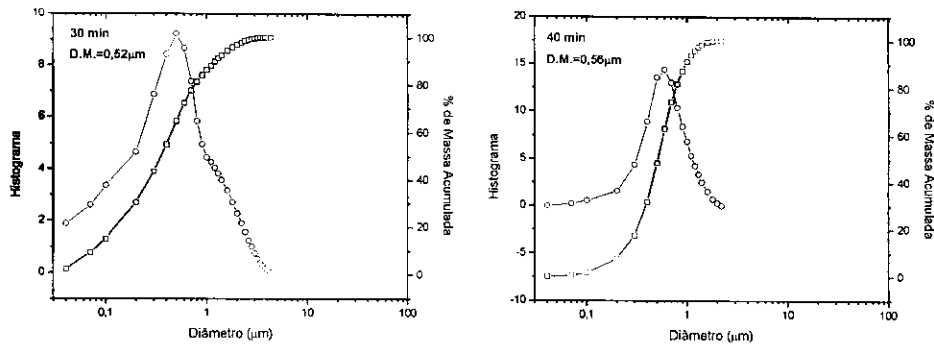
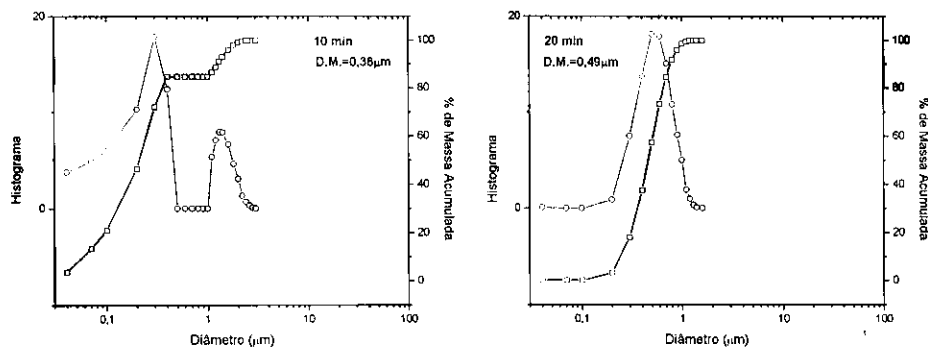


Figura 8 – Gráfico da análise granulométrica da amostra B com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação

Através da análise granulométrica observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,60\mu\text{m}$. Constatou-se que 29,47% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 20 min. de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $1,10\mu\text{m}$. Constatou-se que 20,36% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Em 30 min de agitação constatou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,52\mu\text{m}$. e que 30,37% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de 40 min de agitação o diâmetro médio das partículas foi de $0,56\mu\text{m}$ e 7,68% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Observa-se que com o aumento da quantidade de defloculante as partículas tiveram tendência de flocular, visto que a quantidade de partículas abaixo de $0,20\mu\text{m}$ diminuiu. A curva do histograma para o tempo de 10 min teve comportamento bimodal, enquanto que para os tempos de 20, 30 e 40 min foi monomodal.

A Figura 9 apresenta a análise granulométrica da amostra C com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação.



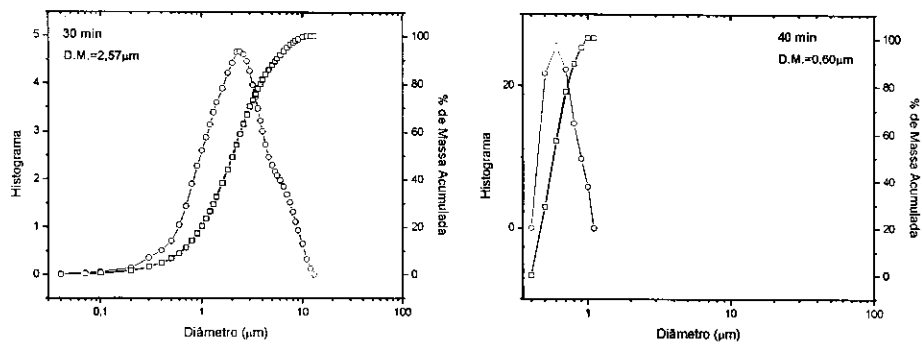
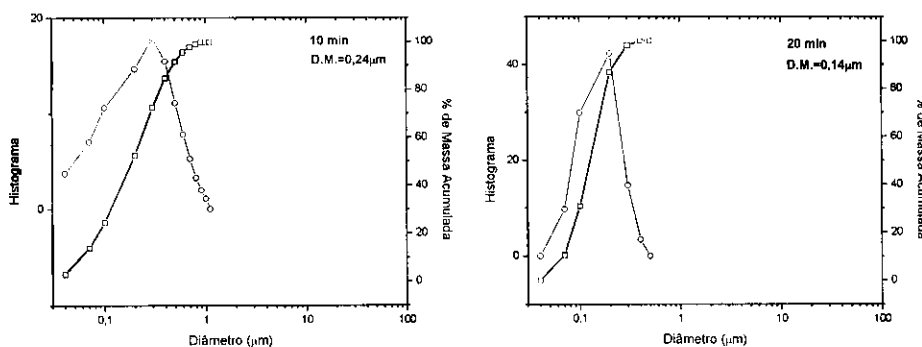


Figura 9 – Gráfico da análise granulométrica da amostra C com 0,4% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação

Através da análise granulométrica para 10 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,38\mu\text{m}$. Constatou-se que 46,34% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,49\mu\text{m}$. Constatou-se que 3,27% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Em 30 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $2,57\mu\text{m}$ e que 1,73% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,60\mu\text{m}$. Constatou-se que 0,00% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Dessa forma, fica evidente que o aumento da quantidade de defloculante a amostra proporcionou a aglomeração das partículas. A curva do histograma para o tempo de 10 min teve comportamento bimodal e para os tempos de 20, 30 e 40 min tiveram comportamento monomodal.

A Figura 10 apresenta a análise granulométrica da amostra A com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação.



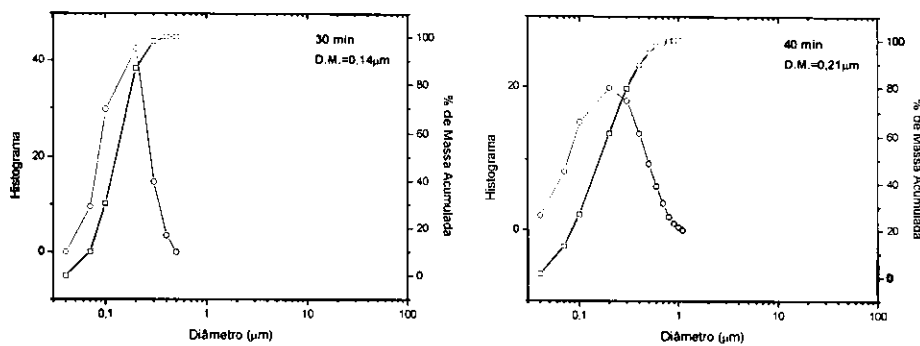
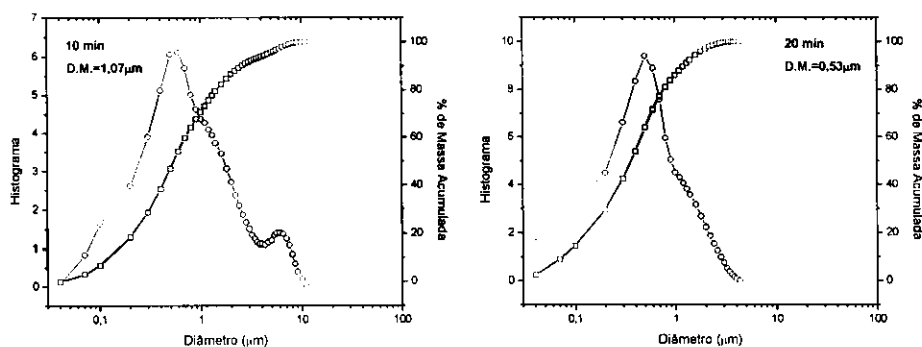


Figura 10 – Gráfico da análise granulométrica da amostra A com 0,5 % de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação

Através da análise granulométrica da amostra 10 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,24\mu\text{m}$ e que 52,43% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,14\mu\text{m}$ e que 86,71% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de agitação de 30 min observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,14\mu\text{m}$ e 86,65% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,21\mu\text{m}$ e que 61,15% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No contexto geral, pode-se observar que com o aumento da quantidade de defloculante conseguiu-se uma maior quantidade de partículas com diâmetro menor que $0,20\mu\text{m}$, ou seja, houve a delaminação da argila. As curvas dos histogramas para os tempos de 10 à 40 minutos tiveram comportamento monomodal.

A Figura 11 apresenta a análise granulométrica da amostra B com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação.



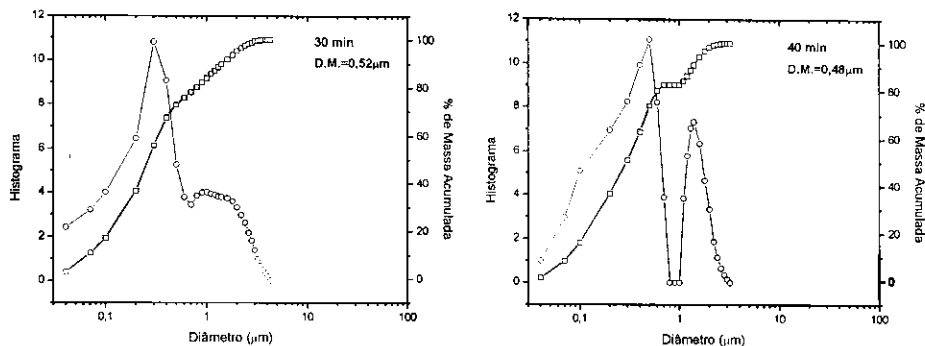
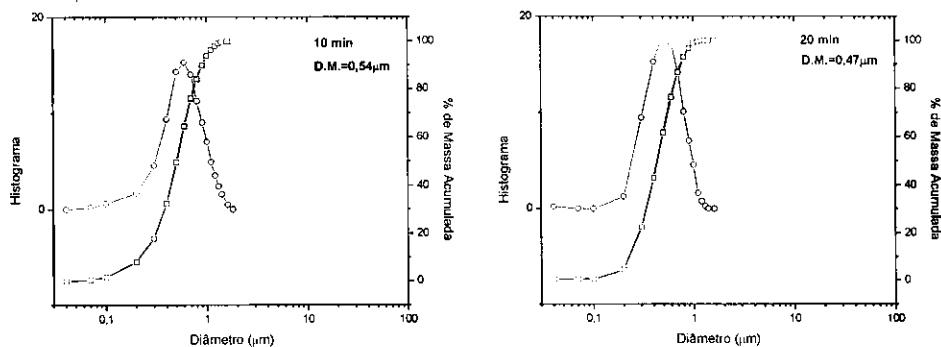


Figura 11 – Gráfico da análise granulométrica da amostra B com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação

Através da análise granulométrica observou-se que para 10 min de agitação o diâmetro médio das partículas foi de $1,07\mu\text{m}$ e que 18,63% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,53\mu\text{m}$ e 29,56% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Em 30 min de agitação constatou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,52\mu\text{m}$ e 36,76% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,48\mu\text{m}$ e 36,57% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. De forma geral, observou-se que com o aumento de defloculante houve um aumento da quantidade de massa acumulada com diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$, o que favoreceu o processo de delaminação da argila. As curvas de histogramas para os tempos de 10, 20 e 30 min tiveram comportamento monomodal, enquanto que para o tempo de 40 min a curva teve comportamento bimodal.

A Figura 12 apresenta a análise granulométrica da amostra C com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação.



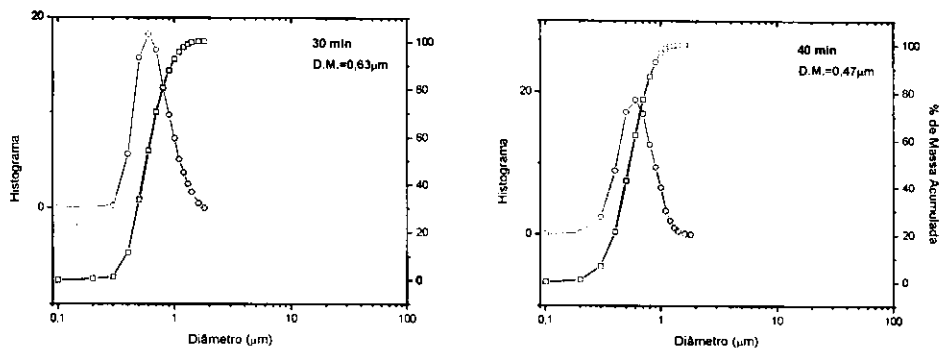
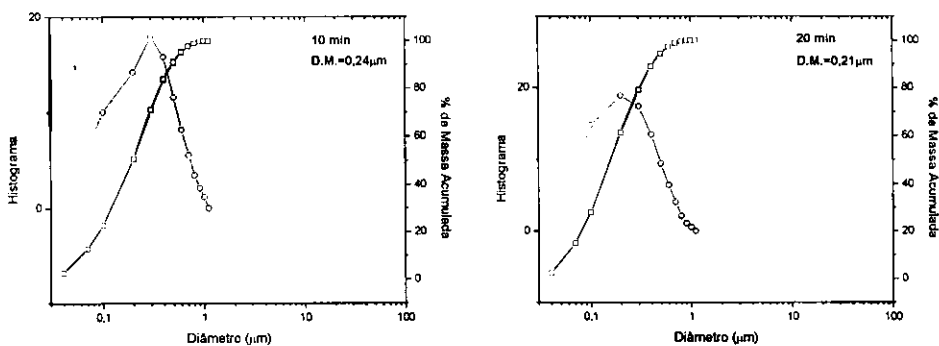


Figura 12 – Gráfico da análise granulométrica da amostra C com 0,5% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação

Através da análise granulométrica para o tempo de 10 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,54\mu\text{m}$ e que 8,07% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,47\mu\text{m}$ e que 4,45% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 30 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,63\mu\text{m}$ e 0,73% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,57\mu\text{m}$ e que 0,99% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. De forma geral, observa-se que aumento da quantidade de defloculante funcionou como meio flocculante para as partículas, visto que o percentual da massa acumulada diminuiu consideravelmente. As curvas de histogramas tiveram comportamentos semelhantes para todos os tempos analisados, sendo essas monomodais.

A Figura 13 apresenta a análise granulométrica da amostra A com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação.



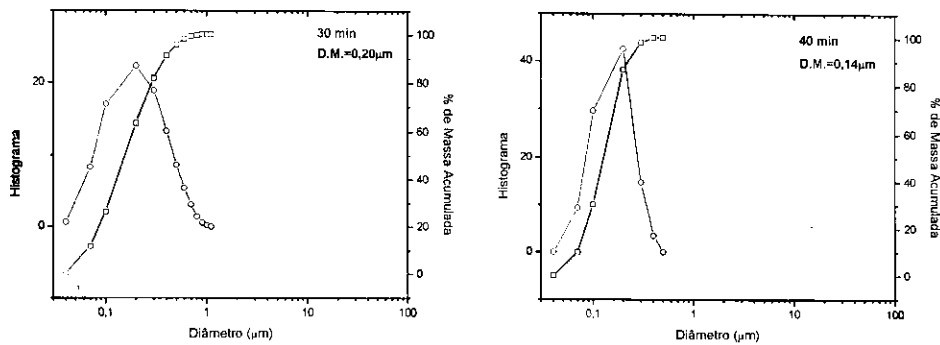
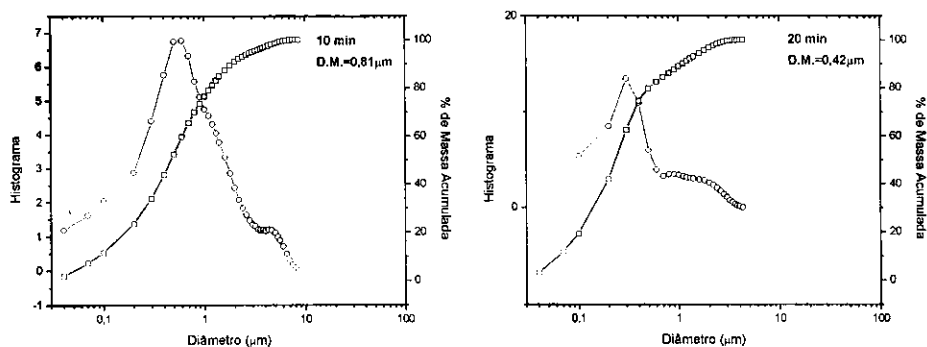


Figura 13 – Gráfico da análise granulométrica da amostra A com 0,6 % de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação

Através da análise granulométrica para 10 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,24\mu\text{m}$ e que 50,66% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,21\mu\text{m}$ e que 61,17% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 30 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,20\mu\text{m}$ e que 63,37% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,14\mu\text{m}$ e 86,62% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. De modo geral, observou-se que com o acréscimo do defloculante houve um aumento da quantidade de fração de partículas manométricas, resultantes do processo de delaminação da argila. As curvas de histogramas para os tempos de 10 à 40 min tiveram comportamento monomodal.

A Figura 14 apresenta a análise granulométrica da amostra B com 0,6% de defloculante, 10 min de agitação e 6 min de centrifugação.



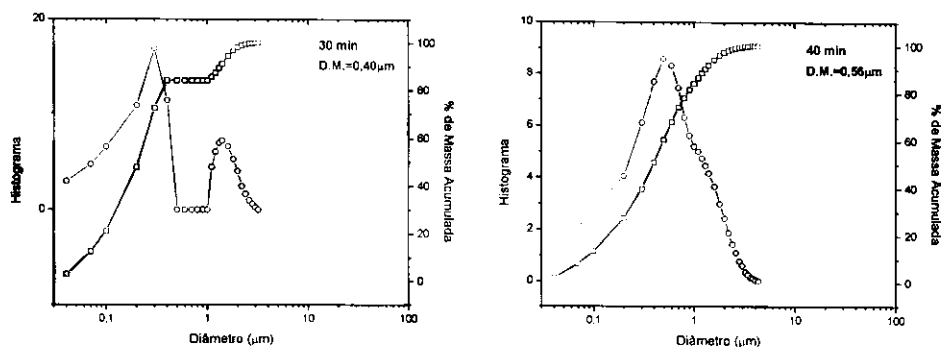
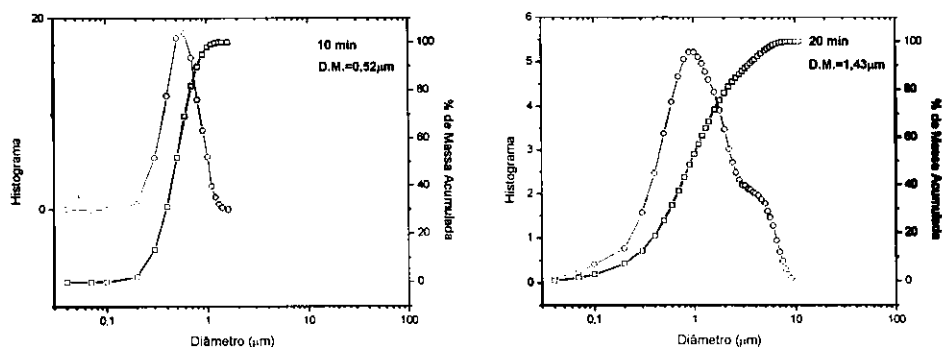


Figura 14 – Gráfico da análise granulométrica da amostra B com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 6 min de centrifugação

Através da análise granulométrica para 10 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,81\mu\text{m}$ e 23,47% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,42\mu\text{m}$ e 41,73% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para 30 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,40\mu\text{m}$ e 47,73% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,56\mu\text{m}$ e 27,44% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. De maneira geral, o aumento da quantidade de defloculante aumentou a quantidade de partículas menores que $0,20\mu\text{m}$, favorecendo a delaminação da argila. As curvas de histogramas para os tempos de 10, 20 e 40 min tiveram comportamento monomodal, enquanto que para 30 min a curva de histograma teve comportamento bimodal.

A Figura 15 apresenta a análise granulométrica da amostra C com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação.



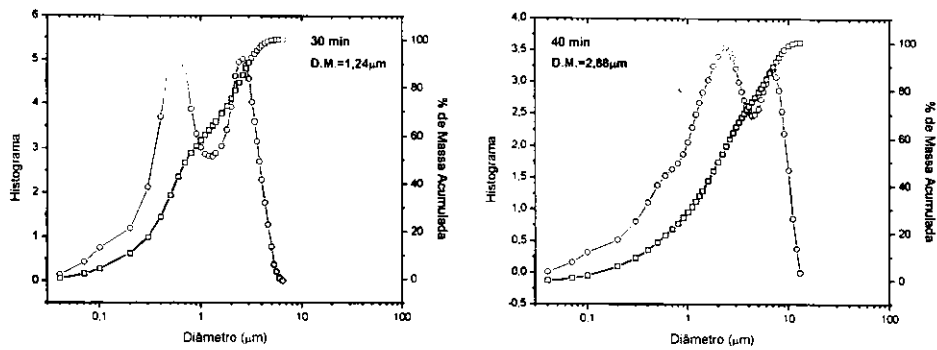


Figura 15 – Gráfico da análise granulométrica da amostra C com 0,6% de defloculante, 10 a 40 min de agitação e 4 min de centrifugação

Através da análise granulométrica para 10 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $0,52\mu\text{m}$ e 2,19% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de 20 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $1,43\mu\text{m}$ e 7,21% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. Para o tempo de 30 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $1,24\mu\text{m}$ e 10,77% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. No tempo de 40 min de agitação observou-se que o diâmetro médio das partículas foi de $2,88\mu\text{m}$ e 5,97% da massa acumulada tem diâmetro inferior a $0,20\mu\text{m}$. De modo geral, observou-se que o defloculante atuou nas partículas de forma a aglomerar as partículas, o que não favoreceu o processo de delaminação da argila. As curvas de histogramas para os tempos de 10 e 20 min tiveram comportamento monomodal, enquanto que as curvas de histogramas para os tempos de 30 e 40 min tiveram comportamento bimodal.

A Figura 16 apresenta o gráfico da relação do teor de defloculante, tempo de agitação e fração $<0,2\mu\text{m}$ obtida da amostra A.

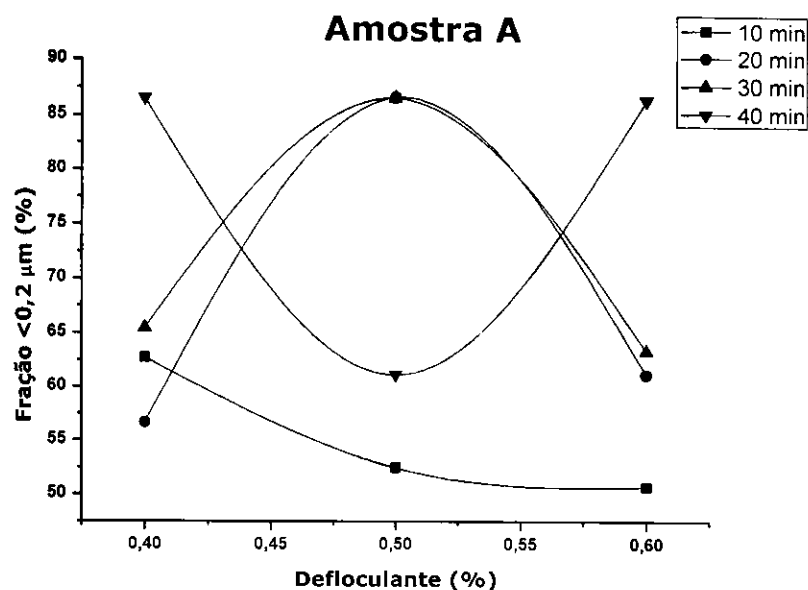


Figura 16 – Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <0,2 μ m obtido na amostra A

Observa-se que para o tempo de 10 min a tendência é a fração abaixo de 0,2 μ m diminuir com o aumento do teor de defloculante. Para os tempos de 20 e 30 min observou-se um aumento até o teor de 0,5% de defloculante, sendo alcançado 86,71 e 86,65% de fração <0,2 μ m, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado as forças de ligação, sendo necessário um tempo maior para quebrar os aglomerados e favorecer a obtenção de uma quantidade maior de finos. Ao se adicionar mais defloculante a quantidade de finos fica bem próxima da inicial, provavelmente, este já começa a atuar como um floculante. Portanto, para a amostra A, a quantidade adequada de defloculante é 0,5% e o tempo de agitação de 20 min.

A Figura 17 apresenta o gráfico da relação do teor de defloculante, tempo de agitação e fração <0,2 μ m obtida da amostra B.

Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com o percentual de 0,6% de defloculante, para 20 e 30 min de agitação, sendo, respectivamente, 41,73 e 47,73% de fração <0,2 μ m. Pode-se observar que com o aumento de 10 min no tempo de agitação houve uma melhoria no processo de delaminação, aumento na fração de finos, o que pode estar relacionado com as forças de ligação. Comparando-se estes percentuais com a amostra A, verifica-se que a amostra B apresentou um percentual de finos bem inferior, apesar de se adicionar mais defloculante. Este comportamento pode estar associado a concentração de íons

sódio na superfície da argila, que pode estar influenciando no desenvolvimento da estrutura de castelo de cartas, formando aglomerados.

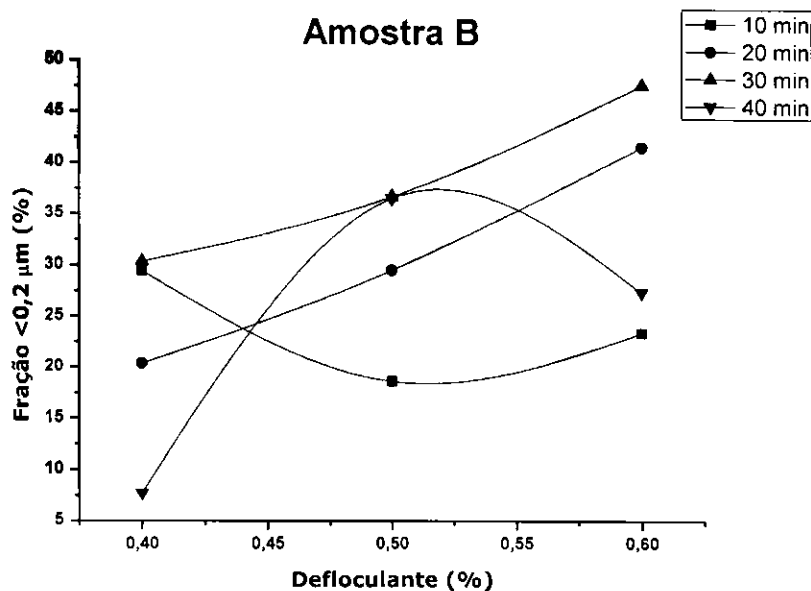


Figura 17 – Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <0,2 μ m obtido na amostra B

A Figura 18 apresenta o gráfico da relação do teor de defloculante, tempo de agitação e fração <0,2 μ m obtida da amostra C. Observou-se que o melhor resultado foi obtido para o percentual de 0,4% de defloculante e 10 min de agitação, obtendo-se 46,34% de partículas com diâmetro abaixo de 0,2 μ m. Com o aumento do teor de defloculante nota-se uma redução bastante significativa da fração acumulada (partículas com diâmetro abaixo de 0,2 μ m), indicativo de que houve a formação de aglomerados. Para os tempos de 20, 30 e 40 min a fração acumulada foi baixa para todos os teores de defloculante, sendo esta uma argila industrializada, com maior teor de argilomineral e de partículas finas, provavelmente, com o aumento do tempo as partículas também formam aglomerados.

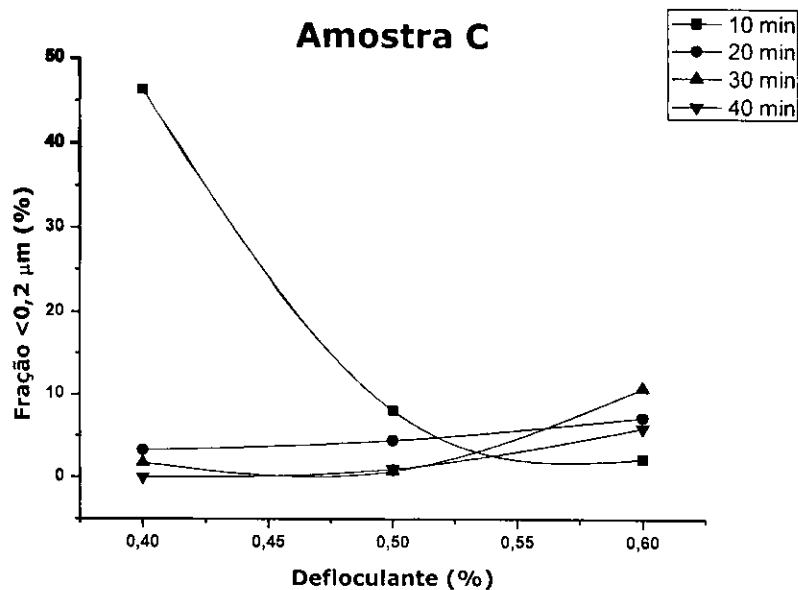


Figura 18 – Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <0,2 μ m obtido na amostra C

5.2 Caracterização Física e Mineralógica das Amostras após Delaminação.

A Tabela 5 apresenta a composição química das amostras A, B e C submetidas a delaminação. A amostra A com 0,5% de defloculante e submetida a 20 min de agitação; A amostra B com 0,6% de defloculante e submetida a 30 min de agitação e a amostra C com 0,4% de defloculante e submetida a 10 min de agitação.

Tabela 5 - Composição química das amostras delaminadas

Amostras	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Outros Óxidos
A1	12,60	49,25	29,50	4,42	2,09	0,00	0,31	0,46	0,82	0,50
B1	13,76	50,89	26,24	4,07	2,94	0,00	0,40	0,61	0,88	0,15
C1	8,48	57,78	22,85	4,69	2,21	2,73	0,00	0,51	0,00	0,72

PF – Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C, após secagem a 110°C

Analisando a Tabela 5 observa-se que a relação alumina/sílica para a amostra A1 é de 0,59 e para B1 é de 0,51, enquanto que esta relação para a amostra C1 é menor, está em torno de 0,39. Comparando estes resultados com os apresentados na Tabela 1, observar-se um pequeno aumento na relação alumina/sílica, que pode favorecer no processo de cristalização da mulita.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios X das amostras após o processo de delaminação.

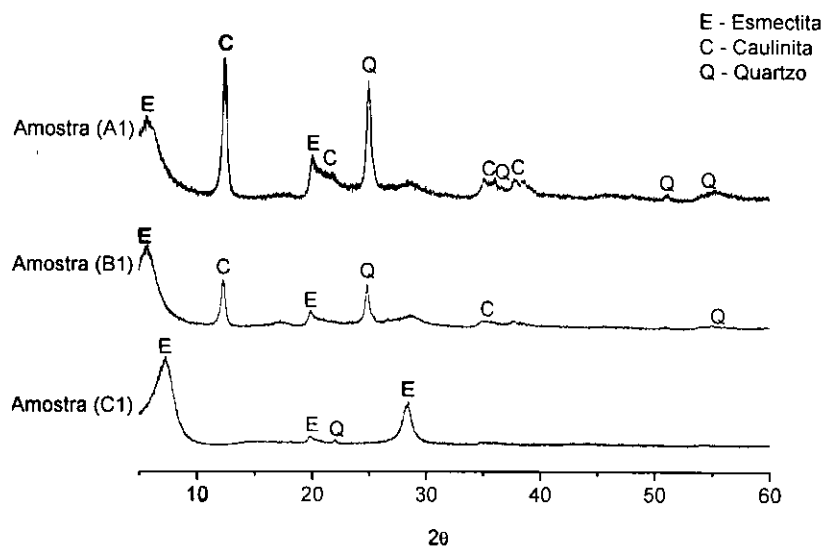


Figura 19 - DRX das amostras delaminadas

Por meio dos difratogramas da Figura 19, verifica-se picos característicos da esmeclita com distância interplanar basal de 15,69, 4,55 e 3,28Å; picos de caulinita com distância interplanar basal 7,26 , 4,24 , 2,69 e 2,53Å para as amostras A1 e B1, respectivamente. Também foram detectados picos característicos do quartzo com distâncias de 3,69, 2,50, 2,00Å. Os picos característicos das fases contidas nas matérias-primas foram analisados com o auxílio de fichas cristalográficas contidas no arquivo do difratômetro, para a esmeclita, caulinita e quartzo, JCPDS: 10-0357, 14-0081 e 46-1045, respectivamente. Para a amostra C1 os picos de esmeclita tiveram distâncias interplanares basais 12,19 , 4,47 e 3,13Å; para o quartzo distância basal de 4,01Å.

Analisando os valores das distâncias interplanares basais das fases encontradas nas amostras identificadas nos difratogramas da amostra que foi beneficiada e as amostras que sofreram processo de delaminação, nota-se que estas distâncias pouco diferiram, o que, provavelmente, ocorreu foi a separação das partículas mais grosseiras, por exemplo, as de quartzo, pois quando o processo de delaminação ocorre de forma efetiva as distâncias interplanares basais aumentam.

5.3 Caracterização Mineralógica e Morfológica das Amostras Beneficiadas e Queimadas

A Figura 20 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra A, após tratamento térmico de 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de queima de 10 min.

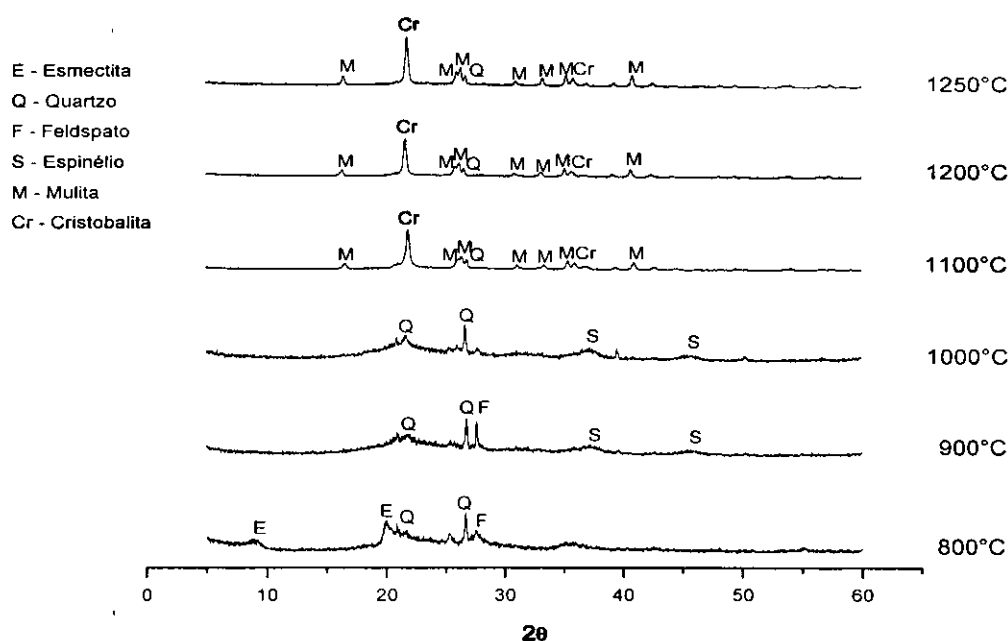


Figura 20 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 10 min)

Para a temperatura de 800°C as fases presentes foram esmectita (JCPDS: 10-0357), feldspato (JCPDS: 89-8575) e quartzo (JCPDS: 46-1045). A 900°C não foram observados picos característicos da esmectita, o que corrobora com os resultados de outros pesquisadores, como Mcconville e Lee (2005), no entanto, aparece uma banda na faixa de 2θ entre 15 a 25°, indicando a presença de material amorfo. Para as argilas esmectitas entre as temperaturas de 800 e 900°C um líquido rico em sílica é formado, proveniente da sílica da camada tetraédrica da estrutura original e dos álcalis (MCCONVILLE e LEE, 2005). Para 900°C surge à fase espinélio (JCPDS: 21-1152). Nas esmectitas pode haver substituição do Al^{3+} por Fe^{2+} e Mg^{2+} na camada octaédrica. Durante o aquecimento ocorre a desidroxilação, e prosseguindo com o tratamento térmico observa-se a destruição da estrutura da

argila e surgimento de cristais da fase espinélio (MCCONVILLE e LEE et. al., 2005). Para 1000°C o principal fenômeno observado foi à intensificação dos picos de espinélio. Em 1100°C começaram a surgir os picos de mulita (JCPDS: 79-1276) e de cristobalita (JCPDS: 89-3435). Segundo a literatura, nesta faixa de temperatura a mulita derivada de argilominerais apresenta composição mais rica em alumina, com composição próxima de $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (mulita 2:1) sendo denominada mulita primária (LEE e IQBAL, 2001; MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010). Com o aumento da temperatura para 1200 e 1250°C foram observados picos de mulita e de cristobalita, no entanto, estes apresentaram maior intensidade.

A Tabela 6 apresenta os percentuais de fases da amostra A obtidos pelos difratogramas de raios X da Figura 20 após tratamento térmico.

Analisando a Tabela 6 observa-se que para a temperatura de 1100°C as fases majoritárias foram mulita e cristobalita, com percentuais de 29,84 e 22,29%, respectivamente. Outras fases como o espinélio (4,76%) e quartzo (6,97%) estavam presentes em menor proporção. Com o aumento da temperatura para 1200°C observa-se um aumento no percentual das fases cristalinas, sendo a mulita (52,29%) a fase que aparece em maior quantidade.

Tabela 6 - Percentuais de fases da amostra A após tratamento térmico

Amostras	%				
	Quartzo	Espinélio	Cristobalita	Mulita	Cristalinidade
A (1100°C)	6,97	4,76	22,29	29,84	63,86
A (1200°C)	6,92	3,06	19,32	52,29	81,59
A (1250°C)	6,86	4,16	1,14	67,59	79,75

Para a temperatura de 1250°C observou-se baixo percentual de cristobalita e elevada quantidade de mulita, sendo o valor máximo de 67,59%. Isto pode estar relacionado com a importância da fase líquida no processo de cristalização da mulita.

Com relação à cristalinidade pode-se verificar um aumento quando a temperatura passou de 1100 para 1200°C, nesta faixa ocorre a difusão de íons de Al na fase líquida rica em Si, favorecendo a formação e aumento dos cristais de mulita. Para a temperatura de 1250°C a cristalinidade foi reduzida, fato este relacionado ao surgimento de fase vítrea.

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X da evolução mineralógica da amostra B, após tratamento térmico de 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de queima de 10 min. Observa-se que a 800°C as fases presentes são: esmectita (JCPDS: 10-0357) e quartzo (JCPDS: 46-1045). A presença dos picos de esmectita é um indicativo de que esta é dioctaédrica, pois segundo a literatura (Bayram et. al., 2010) a estrutura da esmectita trioctaédrica é destruída quando ocorre a perda de hidroxilas.

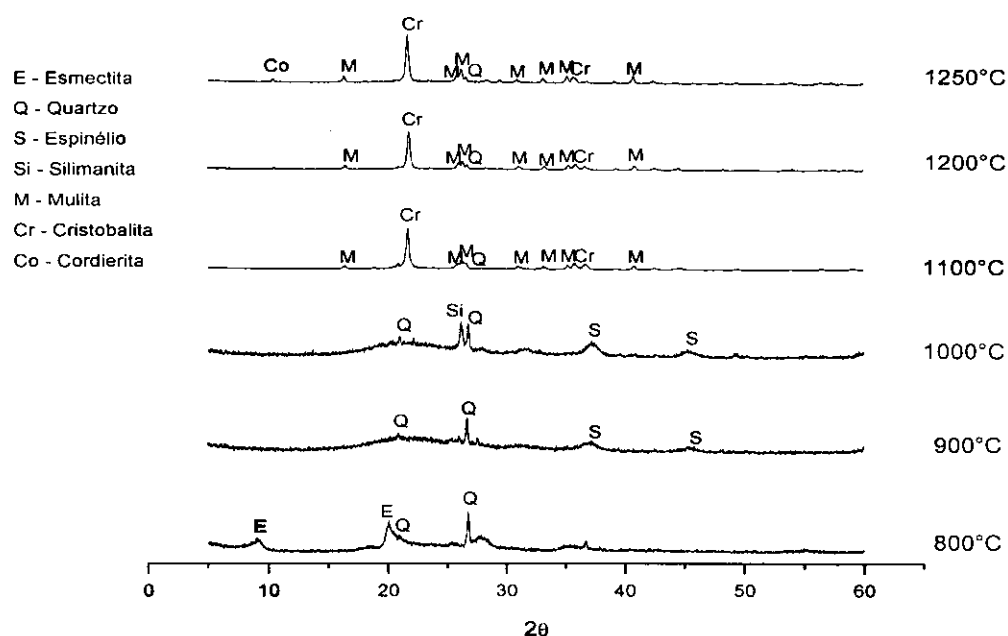


Figura 21 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 30°C/min e patamar 10 min)

Com o aumento da temperatura para 900°C não observar-se picos característicos da fase esmectítica, caracterizando que para esta temperatura houve a destruição da estrutura desta fase. Para 900°C também é possível observar a presença de espinélio (JCPDS: 21-1152), assim como, de uma banda em 2θ variando de 15 a 25°, caracterizando a presença da fase amorfa rica em sílica.

Segundo Mcconville e Lee (2005), depois que a estrutura da argila é destruída, a fase líquida rica em sílica separa-se da camada octaédrica rica em alumina, a qual, então, se rearranja formando a fase espinélio. Para a temperatura de 1000°C surge uma nova fase, a silimanita (JCPDS: 38-0471) que surgiu provavelmente, devido à grande quantidade de sílica que reagiu durante o tratamento térmico. Em 1100°C começaram a surgir os primeiros picos de mulita

(JCPDS: 79-1276) e picos de cristobalita (JCPDS: 89-3435). A 1200°C os picos de mulita se intensificaram. A 1250°C ocorre o surgimento da fase cordierita (JCPDS: 89-1487), além da presença da mulita e cristobalita.

A Tabela 7 apresenta os percentuais de fases da amostra B obtidos pelos difratogramas de raios X da Figura 21 após tratamento térmico.

Fazendo uma análise da Tabela 7 observa-se, também, que para 1100 e 1200°C a mulita e a cristobalita foram às fases majoritárias, no entanto, para a temperatura de 1250°C, de acordo com o resultado já observado no difratograma, surge a fase cordierita, apresentado um percentual de 5,65%, cuja cristalinidade para esta mesma temperatura apresenta-se semelhante a da amostra A.

Tabela 7 - Percentuais de fases da amostra B após tratamento térmico

Amostras	%					
	Quartzo	Espinélio	Cristobalita	Cordierita	Mulita	Cristalinidade
B (1100°C)	5,58	9,43	22,73	0,0	35,65	73,39
B (1200°C)	6,47	0,0	22,20	0,0	55,26	83,93
B (1250°C)	3,55	2,86	21,96	5,65	45,20	79,22

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X da evolução mineralógica da amostra C, após tratamento térmico de 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de queima de 10 min. Observa-se que na temperatura de 800°C as fases presentes são: esmectita (JCPDS: 10-0357) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Aumentando-se a temperatura para 900°C pode-se observar o surgimento de uma banda em 2θ variando de 15 a 30°, relacionada a fase amorfa, a qual foi formada a partir da sílica proveniente da destruição da estrutura da esmectita e dos álcalis presentes.

O surgimento de picos característicos da fase tipo espinélio (JCPDS: 21-1152) foram observados a partir de 900°C. Para 1000°C surgem os picos de cristobalita (JCPDS: 89-3435) e a 1100°C surgem os picos de mulita (JCPDS: 79-1276), que se intensificam com o aumento da temperatura para 1200 e 1250°C. Observa-se ainda que para a temperatura de 1200 e 1250°C surge novamente uma banda entre 15 e 25°, podendo esta relacionada à fusão da fase espinélio.

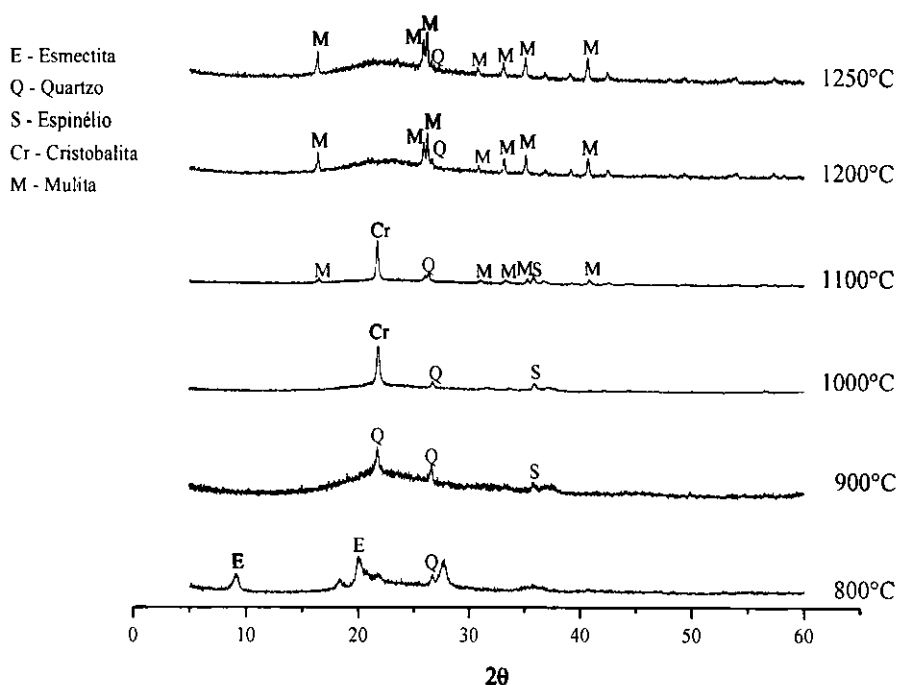


Figura 22 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 30 °C/min e patamar 10 min)

A Tabela 8 apresenta os percentuais de fases da amostra C obtidos pelos difratogramas de raios X da Figura 22 após tratamento térmico.

Analisando a Tabela 8 observa-se que a amostra C para 1100°C teve como fases majoritárias a cristobalita e a mulita. Com o aumento da temperatura para 1200 e 1250°C a cristalinidade diminui, consideravelmente, o que está relacionado com o aumento da fase amorfa, caracterizada pela banda observada nos difratogramas da Figura 22. Comparando a quantidade de mulita da amostra C com as outras amostras, A e B, observou-se um menor percentual de mulita, o que já era esperado, em função da menor relação Al/Si.

Tabela 8 - Percentuais de fases da amostra C após tratamento térmico

Amostras	%				
	Quartzo	Espinélio	Cristobalita	Mulita	Cristalinidade
C (1100°C)	2,52	7,87	8,05	40,30	58,74
C (1200°C)	2,08	0,0	0,66	39,89	42,63
C (1250°C)	1,61	0,0	0,68	36,88	39,17

A Figura 23 apresenta o difratograma da evolução mineralógica da amostra A, após tratamento térmico de 800 a 1200°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de queima de 60 min.

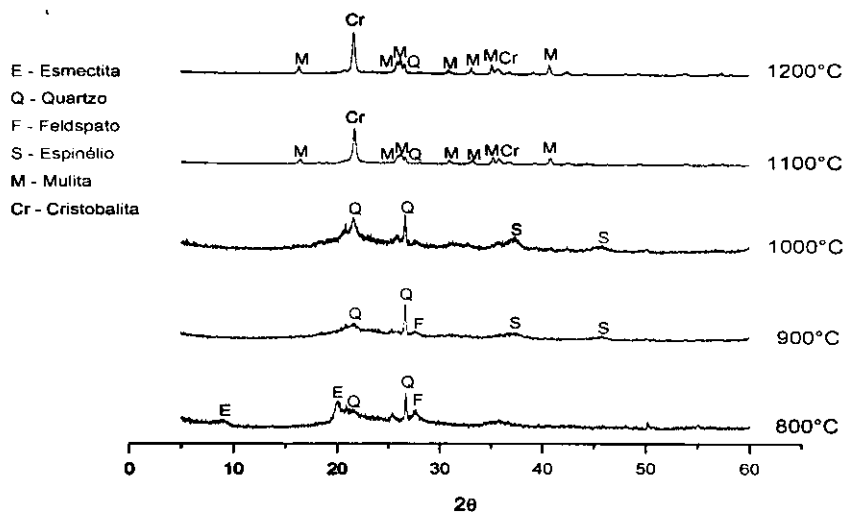


Figura 23 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 30 °C/min e patamar 60 min)

Para a temperatura de 800°C as fases presentes foram esmectita (JCPDS: 10-0357), feldspato (JCPDS: 89-8575) e quartzo (JCPDS: 46-1045). A 900°C não foram observados picos característicos da esmectita, no entanto, aparece uma banda na faixa de 2θ entre 15 a 25°, indicando a presença de material amorfo. Dessa forma, surge para essa temperatura a fase espinélio (JCPDS: 21-1152). Para 1000°C o principal fenômeno observado foi a intensificação dos picos de espinélio. Em 1100°C começam a surgir os picos de mulita (JCPDS: 79-1276) e de cristobalita (JCPDS: 89-3435). Com o aumento da temperatura para 1200 foram observados picos de mulita e de cristobalita, no entanto, estes apresentaram maior intensidade.

A Figura 24 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra B, após tratamento térmico de 800 a 1200°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de queima de 60 min.

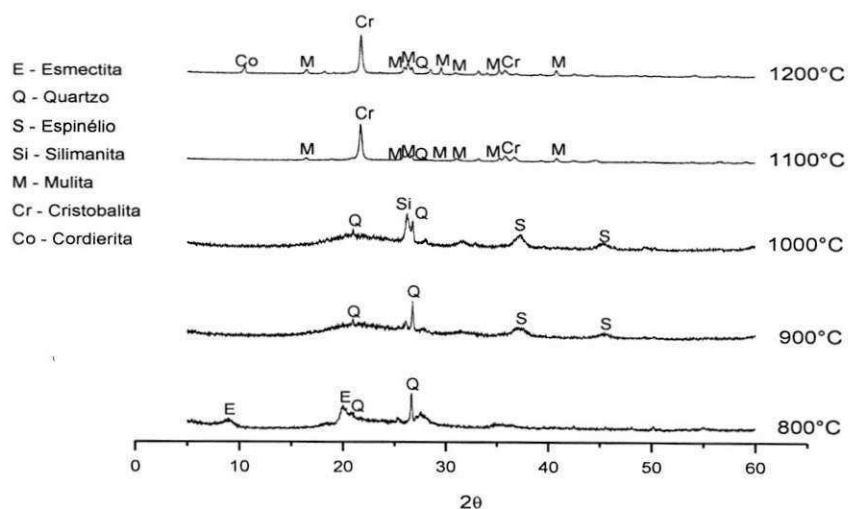


Figura 24 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 30 °C/min e patamar 60 min)

Observa-se que a 800°C as fases presentes são: esmeclita (JCPDS: 10-0357) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Com o aumento da temperatura para 900°C não observam-se picos característicos da fase esmeclítica, caracterizando que para esta temperatura houve a destruição da estrutura desta fase. Para 900°C também é possível observar a presença de espinélio (JCPDS: 21-1152), assim como, de uma banda em 2θ variando de 15 a 25°, caracterizando a presença da fase amorfa rica em sílica. Para a temperatura de 1000°C surge uma nova fase, a silimanita (JCPDS: 38-0471) que surgiu, provavelmente, devido à grande quantidade de sílica que reagiu durante o tratamento térmico. Em 1100°C começam a surgir os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276) e picos de cristobalita (JCPDS: 89-3435). A 1200°C os picos de mulita se intensificam e ocorre o surgimento da fase da cordierita (JCPDS: 89-1487).

A Figura 25 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra C, após tratamento térmico de 800 a 1200°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de queima de 60 min.

Observa-se que na temperatura de 800°C as fases presentes são esmeclita (JCPDS: 10-0357) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Aumentando a temperatura para 900°C pode-se observar o surgimento de uma banda em 2θ variando de 15 a 30°, relacionada com a fase amorfa, a qual foi formada a partir da sílica proveniente da destruição da estrutura da esmeclita e dos álcalis presentes. O surgimento de picos característicos da fase tipo espinélio (JCPDS: 21-1152) foram observados a partir de

900°C. Para 1000°C surgem os picos de cristobalita (JCPDS: 89-3435) e a 1100°C surgem os picos de mulita (JCPDS: 79-1276), que se intensificam com o aumento da temperatura para 1200°C. Observa-se ainda que para a temperatura de 1200°C surge novamente uma banda entre 15 e 25°, podendo esta relacionada à fusão da fase espinélio.

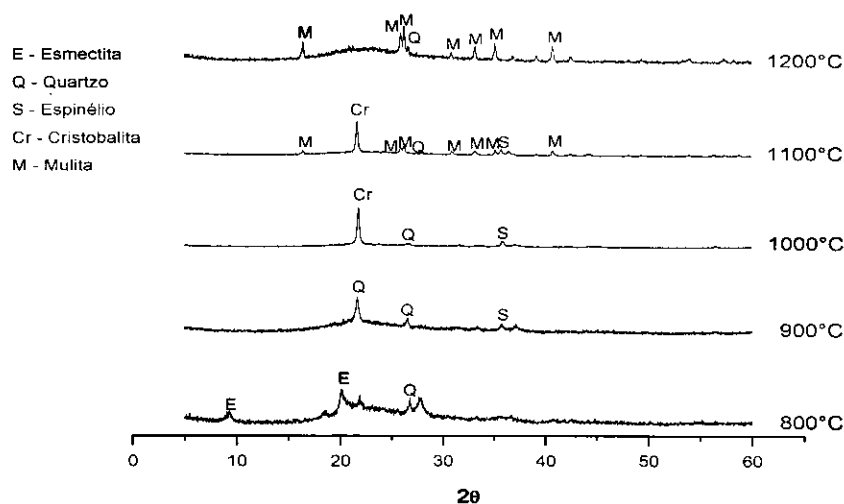


Figura 25 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 30 °C/min e patamar 60 min)

A Figura 26 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra A, após tratamento térmico de 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min. Observa-se que a 800°C a fase presente é o quartzo (JCPDS: 46-1045).

Com o aumento da temperatura para 900°C constatou-se que houve uma maior formação de fase vítrea proveniente da grande quantidade de sílica, isto é evidente no aparecimento de uma banda em 2θ entre 15 e 25° no difratograma. Além disto, nota-se também o surgimento da fase espinélio (JCPDS: 21-1152). Em 1000°C surgem os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276) e o pico de cristobalita (JCPDS: 89-3435) proveniente da transformação do quartzo. Para as temperaturas de 1100, 1200 e 1250°C o que se observou foi uma intensificação dos picos de mulita, como também um aumento de sua cristalinidade, além da presença das fases de cristobalita e quartzo.

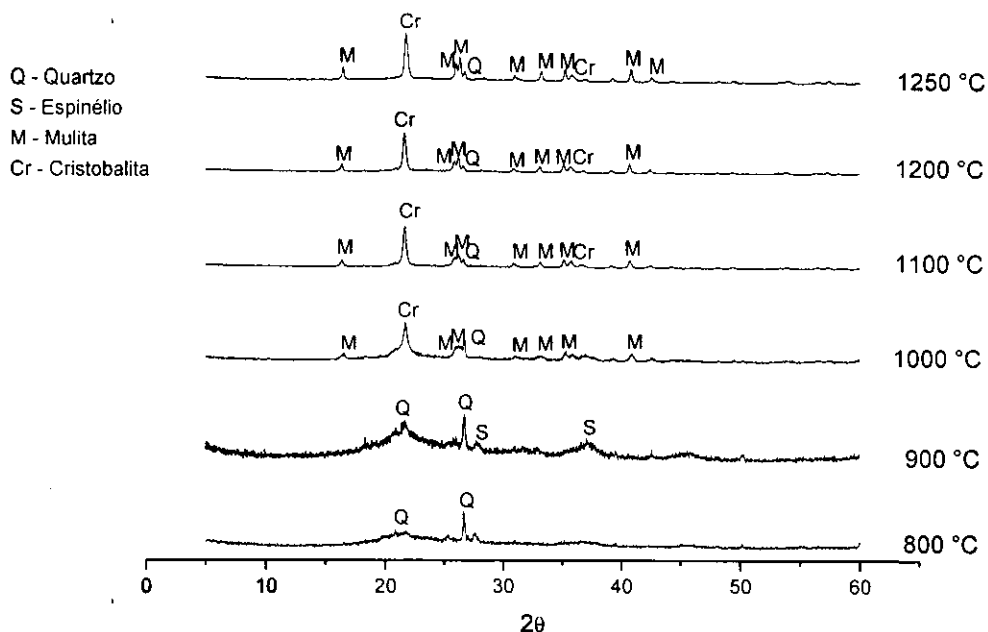


Figura 26 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 5 °C/min e patamar 60 min)

A Figura 27 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra B, após tratamento térmico de 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min. Constata-se que a 800°C a fase presente foi o quartzo (JCPDS: 46-1045). Aumentando o aquecimento para 900°C há formação de fase vítrea rica em sílica e o surgimento de uma nova fase cristalina, a silimanita (JCPDS: 38-0471), além da presença da fase espinélio (JCPDS: 21-1152). A 1000°C surge o primeiro pico de cristobalita (JCPDS: 89-3435), proveniente da transformação do quartzo, e os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276).

A 1100°C a silimanita desaparece e origina picos de mulita. Em 1200°C surge a fase cordierita (JCPDS: 89-1487), característica deste tipo de material. Com o aumento da temperatura para 1250°C observou-se que os picos de mulita e cristobalita tornaram-se mais intensos e houve um aumento de cristalinidade destas fases.

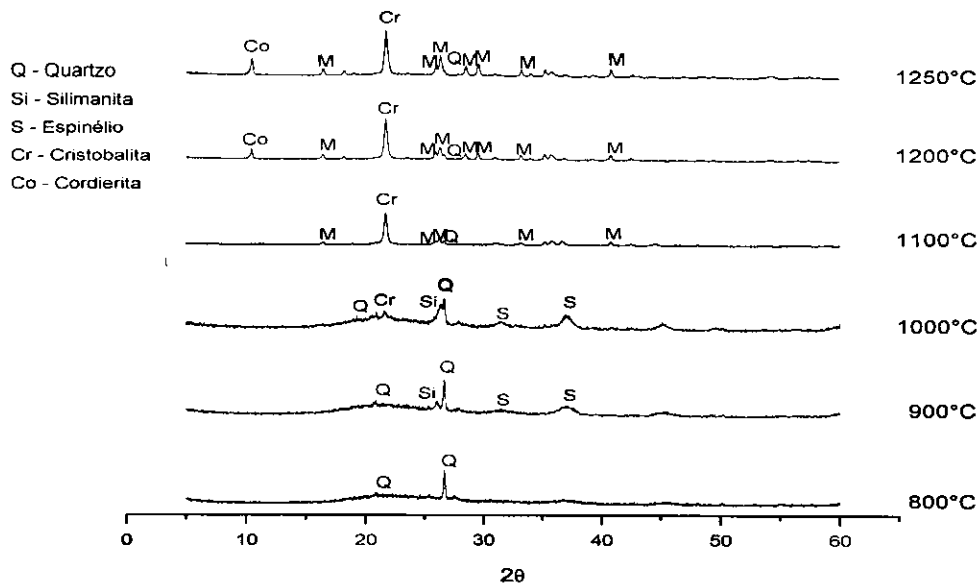


Figura 27 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60 min)

A Figura 28 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra C, após tratamento térmico de 800 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min. Observa-se que a 800°C as fases presentes na amostra são cristobalita (JCPDS: 89-3435) e quartzo (JCPDS: 46-1045), há uma grande quantidade de fase vítrea rica em sílica, presente no material bastante perceptível no difratograma em 2θ entre 15 e 35°. A 900°C percebe-se que toda a fase vítrea foi decomposta e se rearranjou favorecendo a intensificação das fases cristalinas, cristobalita e quartzo. A 1000°C surgem os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276). Com o aumento da temperatura para 1100°C observa-se uma intensificação dos picos de mulita e da cristobalita. Para 1200°C observa-se que há uma formação de uma fase vítrea rica em sílica proveniente da decomposição da cristobalita e uma intensificação dos picos de mulita. Para 1250°C ainda existe fase vítrea na amostra, picos de quartzo e mulita.

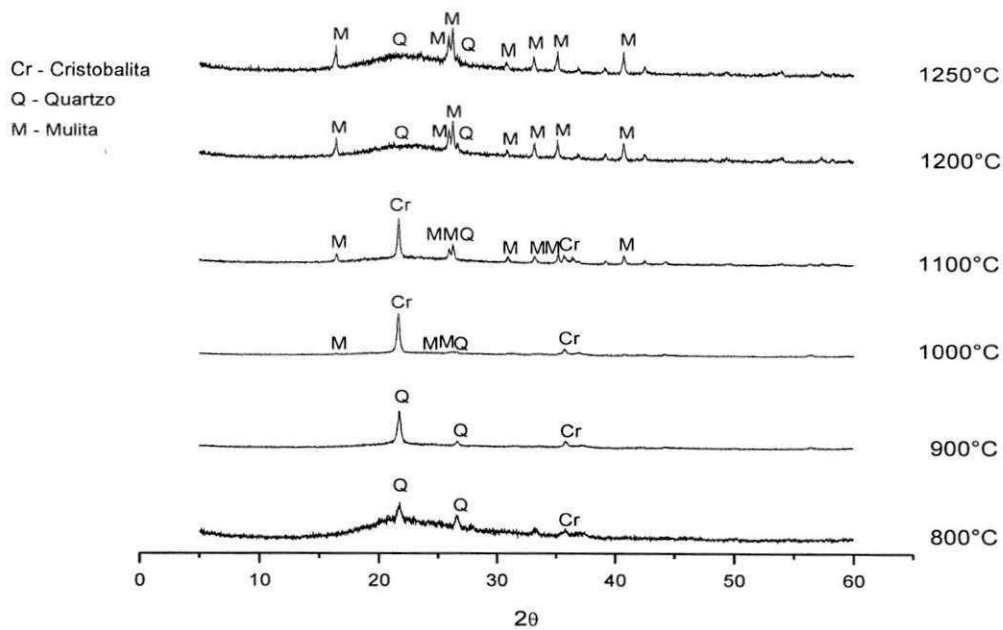


Figura 28 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60 min)

A Figura 29 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica das amostras A, B e C, após tratamento térmico a 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min.

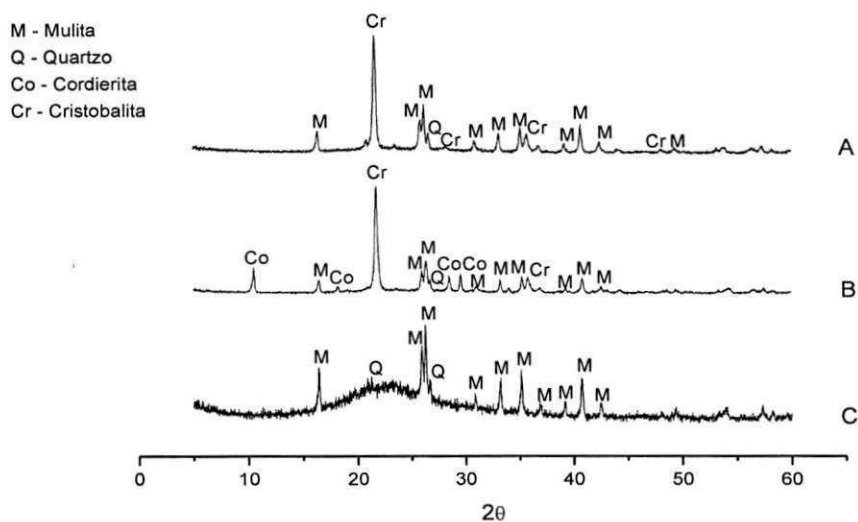
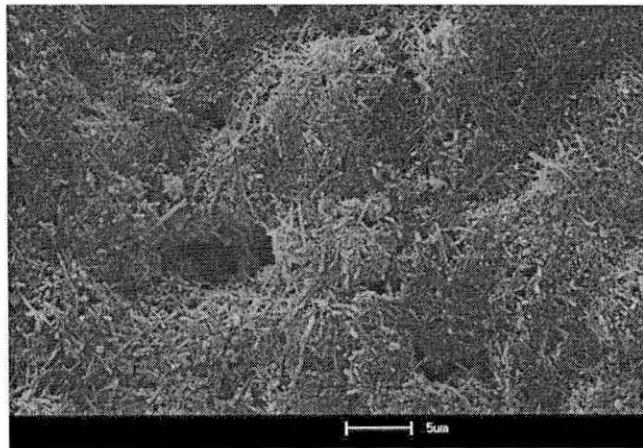


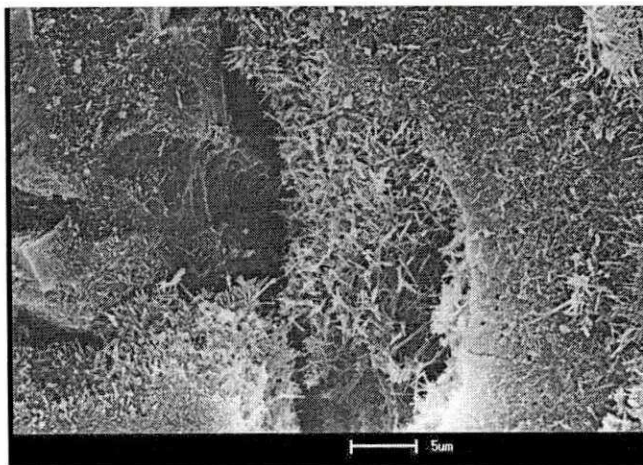
Figura 29 - DRX das amostras A, B e C a 1200 °C, taxa 5 °C/min e patamar 60 min

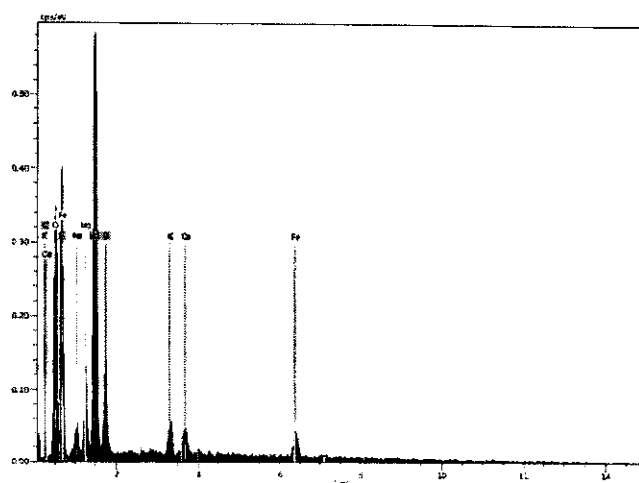
Comparando-se os difratogramas observa-se que as fases presentes na amostra A são: mulita (JCPDS: 79-1276), cristobalita (JCPDS: 89-3435) e quartzo (JCPDS: 46-1045), já para a amostra B observa-se que surge uma fase característica desta amostra, a cordierita (JCPDS: 89-1487). Para a amostra C observa-se que houve uma grande formação de fase vítrea perceptível através da banda em 2θ entre 15 e 30°. Esta fase vítrea é decorrente da composição química da amostra C ser rica em óxidos alcalinos.

A Figura 30 apresenta as micrografias e o EDS da amostra A após tratamento térmico a 1200 e 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min, respectivamente.



(a)





(c)

Figura 30 – Micrografias (a) e (b) e EDS(c) da amostra A após tratamento térmico a 1200 e 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min

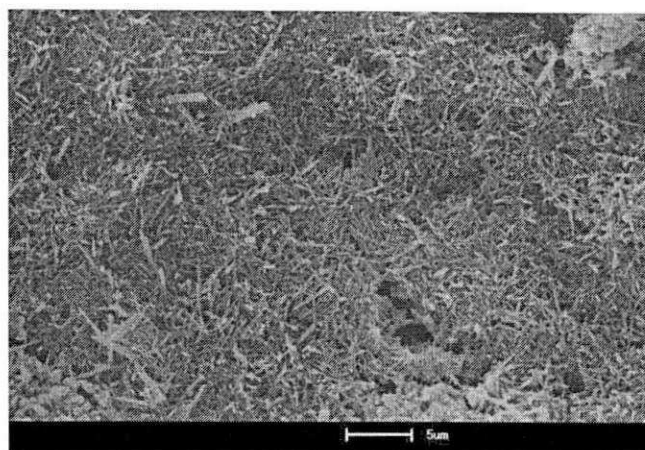
Pode-se observar por meio das micrografias a presença de cristais de mulita apresentando características acicular e formato de agulhas. Além disso, é perceptível a presença da fase vítrea e de algumas partículas dispersas, que provavelmente são de quartzo.

A Figura 30(c) apresenta uma análise da composição da região referente a micrografia da Figura 30b. De acordo com os resultados, além do Si e Al, o Fe também está presente nas agulhas de mulita. Alguns pesquisadores (JOHNSON e PASK, 1982) já observaram que o ferro tende a formar solução sólida com a mulita, a solubilidade pode ser de até 12% em peso.

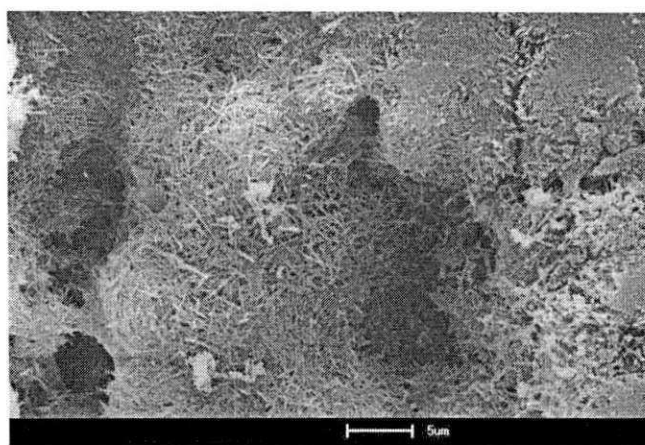
A Figura 31 apresenta as micrografias e o EDS da amostra B após tratamento térmico a 1200 e 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min, respectivamente.

Pode-se observar a presença de cristais de mulita apresentando características acicular e formato de agulhas, o que já era esperado, pois esta é uma característica da mulita obtida a partir de argilominerais. Além disso, é perceptível a presença de fase vítrea.

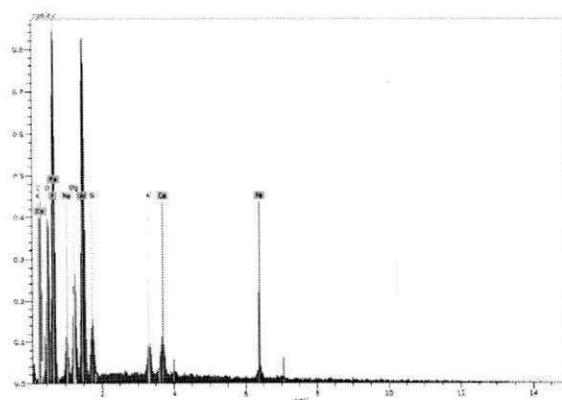
A Figura 31(c) apresenta uma análise composicional da região Figura 31(b) analisada, pode observar a presença do Al, Si, Fe e de outros elementos, como o Na, K e Ca, estes últimos provavelmente estão presentes na matriz vítrea.



(a)



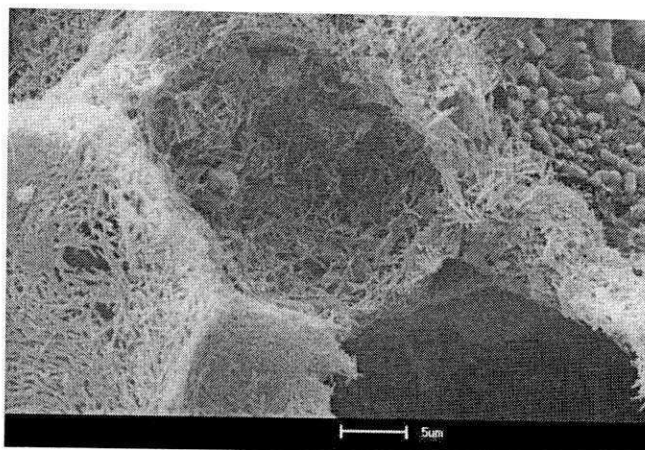
(b)



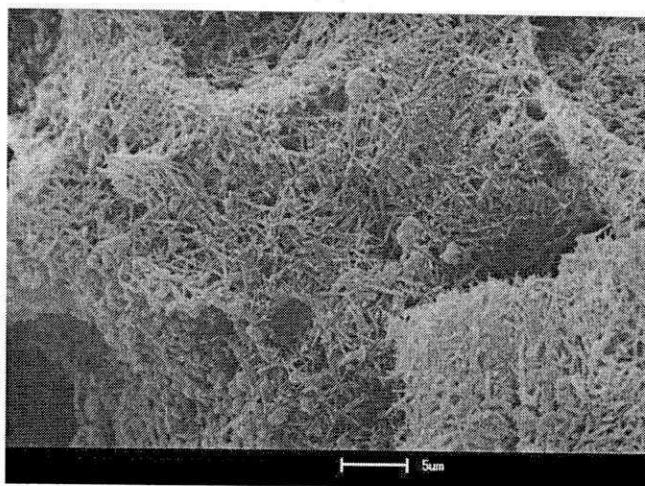
(c)

Figura 31 – Micrografias (a) e (b) e EDS(c) da amostra B após tratamento térmico a 1200 e 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min

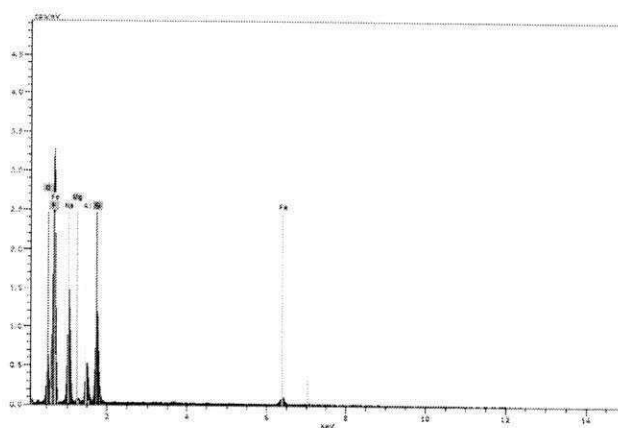
A Figura 32 apresenta as micrografias e o EDS da amostra C após tratamento térmico a 1100°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 32 – Micrografias (a) e (b) e EDS(c) da amostra C após tratamento térmico a 1100°C, 30°C/min e patamar de 60 e 10 min

Pode-se observar a presença de cristais de mulita apresentando características acicular e formato de agulhas ainda crescendo devido a temperatura de queima não ter sido suficiente para que estes cristais se desenvolvessem completamente, cujo tamanho médio dos mesmos é de 2,81 μ m.

A Figura 32(c) apresenta uma análise composicional da área (Figura 32(b)) cuja técnica possibilitou identificar os cátions Al, Si, Fe e outros elementos que constituem a fase vítrea.

5.4. Caracterização Física e Mecânica

A Tabela 9 apresenta o percentual de absorção de água dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 9 - Absorção de água das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Absorção de Água (%)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	16,31 ^{0,5}	11,94 ^{0,5}	6,52 ^{0,2}
900	5°C/min	60 min	14,72 ^{0,4}	9,69 ^{0,3}	1,03 ^{0,9}
1000	5°C/min	60 min	5,33 ^{0,4}	6,41 ^{0,2}	0,03 ^{0,04}
1100	5°C/min	60 min	4,76 ^{0,2}	4,78 ^{0,03}	9,73 ^{1,5}
1200	5°C/min	60 min	4,83 ^{0,07}	5,60 ^{0,3}	ND
1250	5°C/min	60 min	1,37 ^{0,4}	2,16 ^{0,3}	ND
800	30°C/min	10 min	20,94 ^{0,8}	17,54 ^{0,1}	11,39 ^{1,8}
900	30°C/min	10 min	16,05 ^{0,5}	7,17 ^{0,2}	1,31 ^{0,1}
1000	30°C/min	10 min	13,05 ^{0,2}	6,14 ^{0,1}	0,13 ^{0,2}
1100	30°C/min	10 min	4,11 ^{0,1}	2,83 ^{0,2}	4,45 ^{1,5}
1200	30°C/min	10 min	2,66 ^{0,2}	0,57 ^{0,1}	ND
1250	30°C/min	10 min	2,55 ^{0,3}	1,26 ^{0,3}	ND
800	30°C/min	60 min	19,37 ^{0,7}	16,62 ^{0,3}	8,12 ^{1,0}
900	30°C/min	60 min	15,16 ^{1,0}	7,81 ^{0,5}	0,63 ^{0,1}
1000	30°C/min	60 min	9,58 ^{0,2}	5,62 ^{0,1}	0,50 ^{0,1}
1100	30°C/min	60 min	1,68 ^{0,1}	3,59 ^{0,2}	8,88 ^{0,5}
1200	30°C/min	60 min	1,03 ^{0,8}	1,75 ^{0,2}	ND
1250	30°C/min	60 min	ND	ND	ND

*ND – Não Determinado

Observa-se que com o aumento da temperatura, a absorção de água diminui, fato este relacionado ao surgimento da fase líquida e preenchimento dos poros. Fazendo uma correlação com os difratogramas (Figura 20) pode-se observar o surgimento de uma banda em 2θ na faixa de 17 a 22°, característica da fase vítrea, que se torna mais intensa com o aumento da temperatura.

Comparando-se os dados com relação à taxa de aquecimento e o tempo de permanência na temperatura máxima pode-se verificar que o tempo teve uma significância maior. O maior tempo pode ter favorecido a melhor acomodação das partículas, proporcionando a formação de uma estrutura fechada. Para a amostra C, submetida a tratamentos térmicos a 1200 e 1250°C, não foi possível determinar o valor da absorção.

A Tabela 10 apresenta os valores da porosidade aparente dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 10 - Porosidade aparente das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Porosidade Aparente (%)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	29,97 ^{0,7}	23,89 ^{0,9}	27,39 ^{0,9}
900	5°C/min	60 min	28,16 ^{0,5}	20,70 ^{0,6}	21,71 ^{0,7}
1000	5°C/min	60 min	12,29 ^{0,8}	15,12 ^{0,4}	18,53 ^{0,8}
1100	5°C/min	60 min	12,12 ^{0,4}	11,67 ^{0,04}	20,07 ^{0,5}
1200	5°C/min	60 min	11,96 ^{0,1}	12,77 ^{0,5}	ND
1250	5°C/min	60 min	3,15 ^{0,9}	4,46 ^{0,7}	ND
800	30°C/min	10 min	35,10 ^{1,0}	30,65 ^{0,1}	19,20 ^{0,9}
900	30°C/min	10 min	29,89 ^{0,8}	15,12 ^{0,4}	3,69 ^{0,3}
1000	30°C/min	10 min	25,92 ^{0,3}	13,40 ^{0,3}	1,42 ^{0,3}
1100	30°C/min	10 min	9,88 ^{0,4}	6,72 ^{0,4}	4,38 ^{2,5}
1200	30°C/min	10 min	6,66 ^{0,7}	1,39 ^{0,2}	ND
1250	30°C/min	10 min	6,26 ^{0,8}	6,68 ^{1,8}	ND
800	30°C/min	60 min	32,63 ^{0,3}	29,56 ^{0,6}	15,95 ^{1,4}
900	30°C/min	60 min	27,21 ^{0,7}	16,56 ^{1,0}	2,22 ^{1,0}
1000	30°C/min	60 min	19,89 ^{0,5}	12,70 ^{0,2}	1,78 ^{0,6}
1100	30°C/min	60 min	4,14 ^{0,4}	8,63 ^{0,4}	11,02 ^{1,2}
1200	30°C/min	60 min	1,17 ^{0,4}	4,13 ^{0,5}	ND
1250	30°C/min	60 min	ND	ND	ND

*ND – Não Determinado

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 10 pode-se verificar que com o aumento da temperatura a porosidade aparente diminuiu para todas as amostras estudadas. A porosidade dos corpos de prova foi menor para queima rápida (taxa 30°C/min e patamar 60 min) sendo os menores valores 2,60%, 8,63% e 1,78% para as amostras A, B e C, respectivamente. As amostras B e C apresentaram maiores teores de óxidos fundentes (Na₂O, K₂O, CaO e MgO) totalizando um teor de 4,49% e 5,50%, respectivamente. Sendo este fator fundamental para formação de fase líquida, que favoreceu o preenchimento dos poros.

A Tabela 11 apresenta os resultados da retração linear após queima dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 11 - Retração linear após queima das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Retração Linear após Queima (%)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	3,46 ^{0,5}	4,95 ^{0,1}	5,02 ^{0,3}
900	5°C/min	60 min	4,66 ^{0,1}	6,58 ^{0,1}	7,20 ^{0,4}
1000	5°C/min	60 min	10,48 ^{0,1}	9,48 ^{0,1}	5,70 ^{0,4}
1100	5°C/min	60 min	13,08 ^{0,09}	10,64 ^{0,2}	- 7,42 ^{0,3}
1200	5°C/min	60 min	12,61 ^{0,2}	8,60 ^{0,6}	ND
1250	5°C/min	60 min	10,78 ^{0,6}	7,70 ^{0,2}	ND
800	30°C/min	10 min	0,86 ^{0,04}	0,47 ^{0,1}	0,01 ^{0,4}
900	30°C/min	10 min	4,20 ^{0,04}	6,47 ^{0,1}	6,04 ^{0,1}
1000	30°C/min	10 min	6,26 ^{0,1}	7,40 ^{0,09}	4,59 ^{0,3}
1100	30°C/min	10 min	11,95 ^{0,1}	10,14 ^{0,2}	- 21,68 ^{1,2}
1200	30°C/min	10 min	12,77 ^{0,2}	10,25 ^{0,1}	ND
1250	30°C/min	10 min	12,35 ^{0,1}	7,18 ^{0,2}	ND
800	30°C/min	60 min	1,12 ^{0,1}	1,06 ^{0,1}	1,15 ^{0,1}
900	30°C/min	60 min	4,48 ^{0,06}	6,43 ^{0,1}	7,04 ^{0,1}
1000	30°C/min	60 min	7,89 ^{0,1}	8,28 ^{0,4}	2,63 ^{0,4}
1100	30°C/min	60 min	12,63 ^{0,2}	9,94 ^{0,3}	- 21,89 ^{0,7}
1200	30°C/min	60 min	13,00 ^{0,08}	9,22 ^{0,3}	ND
1250	30°C/min	60 min	ND	ND	ND

*ND – Não Determinado

Pode-se observar para todas as amostras que a menor retração linear foi para a temperatura de 800°C, os menores valores foram, respectivamente, 0,86%, 0,47%

e 0,01%. Para as amostras A e B, com o aumento da temperatura até 1100°C observou-se um aumento da retração, provavelmente, devido a melhor organização das partículas.

Para as temperaturas de 1200 e 1250°C, taxa de aquecimento de 5°C/min observou-se uma certa instabilidade, isto pode estar relacionado as transformações de fases. Alguns corpos de prova apresentaram comportamento de expansão para amostra C (temperaturas de 1100°C, taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar 60 min; 1100°C, taxa 30°C/min e patamar 10 min, e 1100°C, taxa 30°C/min e patamar 60 min).

A Tabela 12 apresenta os resultados do ensaio de flexão em 3 pontos dos corpos de prova das amostras A, B e C. As amostras A e B apresentam aumento da resistência mecânica com a temperatura.

Tabela 12 - Módulo de resistência a flexão das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Módulo de Resistência a Flexão (MPa)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	1,46 ^{0,5}	8,68 ^{1,5}	2,30 ^{1,2}
900	5°C/min	60 min	3,04 ^{0,9}	1,53 ^{0,5}	0,75 ^{0,2}
1000	5°C/min	60 min	3,16 ^{0,04}	1,54 ^{0,5}	1,32 ^{1,1}
1100	5°C/min	60 min	1,34 ^{0,4}	1,37 ^{0,6}	0,57 ^{0,2}
1200	5°C/min	60 min	2,39 ^{0,4}	3,38 ^{0,9}	ND
1250	5°C/min	60 min	6,40 ^{0,09}	3,97 ^{0,7}	ND
800	30°C/min	10 min	2,36 ^{0,4}	2,94 ^{0,5}	2,16 ^{0,1}
900	30°C/min	10 min	4,40 ^{1,2}	1,92 ^{0,8}	1,70 ^{1,0}
1000	30°C/min	10 min	4,68 ^{2,7}	1,98 ^{0,5}	1,84 ^{0,2}
1100	30°C/min	10 min	2,23 ^{1,0}	4,52 ^{3,1}	0,6 ^{0,5}
1200	30°C/min	10 min	5,14 ^{2,9}	3,21 ^{2,0}	ND
1250	30°C/min	10 min	3,76 ^{1,2}	3,40 ^{0,9}	ND
800	30°C/min	60 min	1,13 ^{0,7}	2,90 ^{1,0}	4,24 ^{2,5}
900	30°C/min	60 min	1,98 ^{0,7}	3,34 ^{1,3}	2,81 ^{1,0}
1000	30°C/min	60 min	3,07 ^{2,1}	2,42 ^{0,9}	1,53 ^{0,3}
1100	30°C/min	60 min	2,27 ^{1,5}	2,01 ^{1,1}	0,19 ^{0,08}
1200	30°C/min	60 min	3,25 ^{0,9}	2,06 ^{0,4}	ND
1250	30°C/min	60 min	ND	ND	ND

*ND – Não Determinado

Observa-se que o melhor módulo de ruptura foi de 12,01Mpa, alcançado para a amostra B, submetida a temperatura de 1250°C (taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar 60 min). Este resultado pode estar relacionado com a cinética de reação (mais lenta, maior temperatura e tempo de permanência) que favorecem as reações entre os constituintes, maior equilíbrio, estrutura mais densa, compacta, fatores que favorecem o aumento da resistência mecânica, como também pode ter favorecido a formação de maior quantidade de mulita, cuja fase segundo a literatura, é responsável pela resistência de cerâmicas a base de argila, quando submetidas a elevadas temperaturas (ROMERO et al., 2006; CARBAJAL et al., 2007).

Para a amostra C observa-se que ocorre um decréscimo do módulo de ruptura com o aumento da temperatura para a taxa de aquecimento lenta e rápida, isto, provavelmente, está relacionado a acentuada formação de fase vítrea, como já abordado anteriormente. Esta argila apresenta maior teor de fundentes, o aumento da temperatura e do tempo, provocou o surgimento de uma grande quantidade de fase líquida associada ao fenômeno de super queima. A fase vítrea, quando em excesso, tende a comprometer as propriedades mecânicas (LEE e IQBAL, 2001).

5.5 Caracterização Mineralógica das Amostras Purificadas Queimadas

A Figura 33 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra A, após tratamento térmico nas temperaturas de 800, 1000 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min.

Observa-se que a 800°C a fase presente é o quartzo (JCPDS: 46-1045). Em 1000°C surgem os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276) e de β -cristobalita (JCPDS: 89-3435) proveniente da transformação do quartzo. Para a temperatura de 1200°C o que se observou foi uma intensificação dos picos de mulita, como também um aumento de sua cristalinidade, além da presença das fases de cristobalita e quartzo. Nota-se que com o processo de purificação da amostra os picos de mulita e cristobalita tornaram-se mais intensos em comparação com a amostra beneficiada.

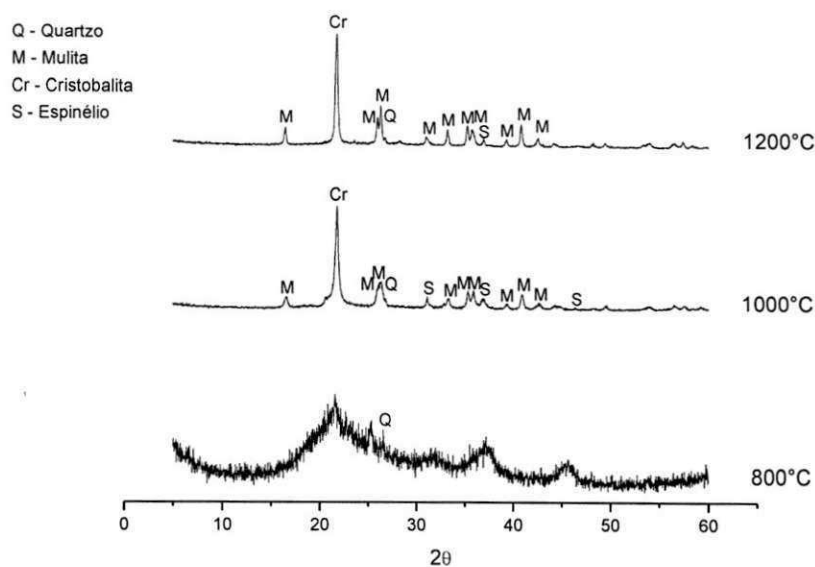


Figura 33 - DRX da amostra A após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60 min)

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X da evolução mineralógica da amostra B, após tratamento térmico nas temperaturas de 800, 1000 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min.

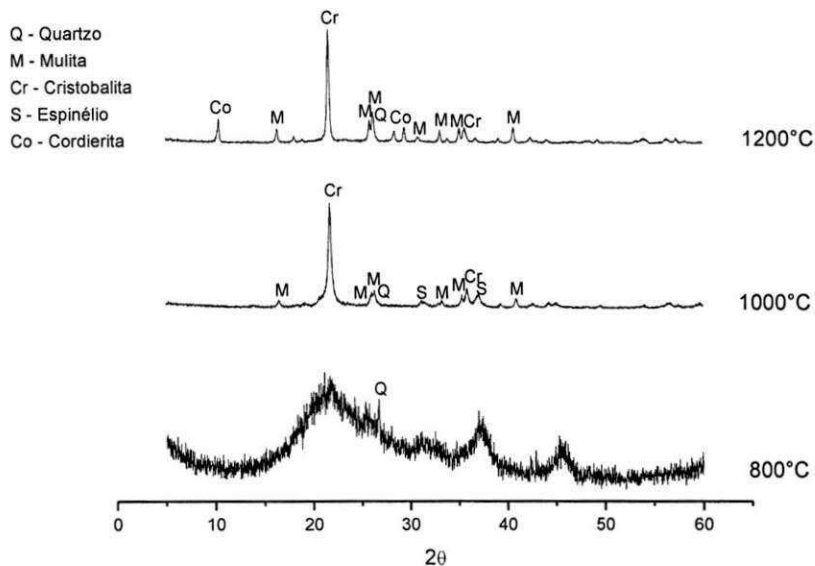


Figura 34 - DRX da amostra B após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60 min)

É possível observar que a 800°C a fase presente é o quartzo (JCPDS: 46-1045). A 1000°C surge cristobalita (JCPDS: 89-3435), proveniente da transformação do quartzo, e os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276). Em 1200°C surge a fase cordierita (JCPDS: 89-1487), característica desse tipo de material.

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios X da evolução mineralógica da amostra C após tratamento térmico nas temperaturas de 800, 1000 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 min. Observa-se que a 800°C a fase presente é o quartzo (JCPDS: 46-1045) e cristobalita (JCPDS: 89-3435). Em 1000°C surgem os primeiros picos de mulita (JCPDS: 79-1276) proveniente da transformação do quartzo.

Para a temperatura de 1200°C o que se observou foi uma intensificação dos picos de mulita, como também um aumento de sua cristalinidade, além da presença das fases de cristobalita e quartzo. Com o aumento da temperatura de 1000 para 1200°C observa-se que houve formação de fase vítrea, resultando na diminuição da cristalinidade da amostra.

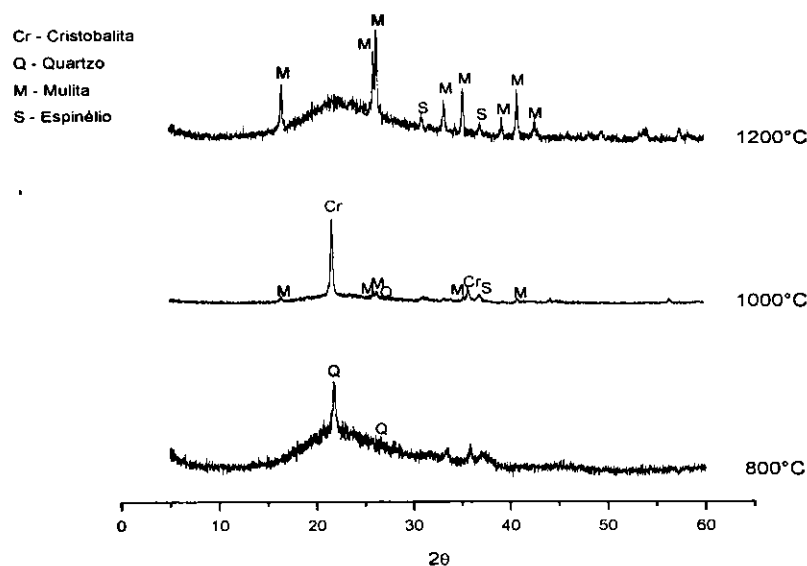


Figura 35 - DRX da amostra C após tratamento térmico (taxa 5°C/min e patamar 60 min)

5.6 Caracterização Física dos Corpos de Prova das Amostras Purificadas

A Tabela 13 apresenta a absorção de água dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 13 - Absorção de água das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Absorção de Água (%)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	14,38 ^{0,3}	9,93 ^{0,2}	6,80 ^{0,1}
1000	5°C/min	60 min	5,27 ^{0,4}	5,65 ^{0,2}	1,32 ^{0,3}
1200	5°C/min	60 min	1,25 ^{0,2}	0,60 ^{0,2}	2,98 ^{0,0}

Através dos dados apresentados observa-se que com o aumento da temperatura, a absorção de água diminui, fato este relacionado ao surgimento da fase líquida e preenchimento dos poros. Este comportamento também foi verificado para as amostras que passaram apenas pelo processo de beneficiamento, no entanto, para as amostras purificadas nota-se que com o aumento da temperatura a redução de absorção de água foi mais acentuada.

A Tabela 14 apresenta os valores da porosidade aparente dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 14 - Porosidade aparente das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Porosidade Aparente (%)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	27,22 ^{0,3}	19,77 ^{0,4}	13,67 ^{0,2}
1000	5°C/min	60 min	12,27 ^{0,8}	12,72 ^{0,4}	1,68 ^{0,3}
1200	5°C/min	60 min	3,08 ^{0,4}	1,31 ^{0,4}	2,51 ^{0,0}

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 14 pode-se inferir que, com o aumento da temperatura a porosidade aparente diminuiu em todas as amostras estudadas. A porosidade dos corpos de prova foi menor para queima de 1200°C com valores de 3,08% e 1,31% para as amostras A e B, respectivamente.

Para a mostra C o menor valor de porosidade aparente se deu a 1100°C no valor de 1,68.

A Tabela 15 apresenta os resultados da retração linear após queima dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 15 - Retração linear após queima das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Retração Linear após Queima (%)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	5,35 ^{0,07}	5,78 ^{0,06}	5,48 ^{0,1}
1000	5°C/min	60 min	11,08 ^{0,1}	9,20 ^{0,3}	2,16 ^{0,9}
1200	5°C/min	60 min	12,17 ^{0,1}	9,24 ^{0,3}	-2,51 ^{0,0}

Pode-se observar que para as amostras A e B a menor retração linear foi na temperatura de 800°C, sendo os respectivos valores 5,35% e 5,78%. Para a amostra C a menor retração foi observada na temperatura de 1000°C no valor de 2,16, tendo esta amostra um comportamento bastante diferenciado, visto que a mesma sofreu uma expansão na temperatura de 1200°C.

A Tabela 16 apresenta os resultados do ensaio de flexão em 3 pontos dos corpos de prova das amostras A, B e C.

Tabela 16 - Módulo de resistência a flexão das amostras A, B e C

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar de Queima	Módulo de Resistência a Flexão (MPa)		
			A	B	C
800	5°C/min	60 min	25,90 ^{0,4}	27,13 ^{0,8}	30,19 ^{0,7}
1000	5°C/min	60 min	23,52 ^{1,7}	12,00 ^{1,1}	2,11 ^{0,08}
1200	5°C/min	60 min	96,21 ^{0,3}	63,74 ^{2,8}	0,52 ^{0,0}

Observa-se que o melhor módulo de ruptura foi de 96,21Mpa, alcançado para a amostra A, submetida a temperatura de 1200°C (taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar 60 min). Este resultado pode estar relacionado com a cinética de reação (mais lenta, maior temperatura e tempo de permanência) que favorecem as reações entre os constituintes, maior equilíbrio, estrutura mais densa, compacta, fatores que favorecem o aumento da resistência mecânica, como também pode ter favorecido a

formação de maior quantidade de mulita, fase esta que segundo a literatura é responsável pela resistência de cerâmicas a base de argila, quando submetidas a elevadas temperaturas (ROMERO et al., 2006 e CARBAJAL et al., 2007).

Para a amostra C observa-se que ocorre um decréscimo do módulo de ruptura com o aumento da temperatura para a taxa de aquecimento lenta e rápida, isto, provavelmente, está relacionado a acentuada formação de fase vítrea, como já abordado anteriormente. Esta argila apresenta maior teor de fundentes, e com isto pode ter possibilitado o aumento da temperatura e do tempo, o surgimento de uma maior quantidade de fase líquida. A fase vítrea, quando em excesso, tende a comprometer as propriedades mecânicas (LEE e IQBAL, 2001).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se chegar as seguintes conclusões:

A composição química das argilas teve influência no processo de delaminação, uma vez que o melhor resultado obtido foi observado para a amostra que apresentou maior relação alumina/sílica e não apresentou óxido de sódio na sua composição.

O teor de defloculante e tempo de agitação foram os parâmetros que interferiram de forma diferenciada para cada argila.

A partir dos difratogramas de raios X observou-se que a taxa de aquecimento influencia sobre as reações durante o aquecimento, a estrutura da argila foi mantida até 800°C para as taxas mais rápidas, no entanto, para 5°C/min não se observou picos característicos da mesma. Foi observado também que a menor taxa influenciou sobre a nucleação de mulita e cordierita.

Com relação às propriedades mecânicas, observou-se um comportamento diferenciado para a amostra contendo maior teor de fundentes (amostra C), com o aumento da temperatura a resistência mecânica diminui.

Diante dos resultados alcançados pode-se concluir que a composição química das argilas, assim como, os parâmetros do tratamento térmico influenciam sobre as mudanças mineralógicas e microestruturais de argilas bentonita e bentonita/caulinita.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões estão descritas a seguir:

- Formular massas com adição de resíduo de alumina;
- Avaliar a influência do comportamento térmico entre 1100 e 1400°C e taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min;
- Realizar análise de microscopia eletrônica de transmissão;
- Inserir análises com Diagrama de Fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, M. S. e EBADZADEH, T. Mullitization, microstructure and physical properties of mechanically activated andalusite sintered by microwave. **Ceramics International**, v. 39, p. 1451-1454, 2013.

AKPINAR, S., KUSOGLU, I. M., ERTUGRUL, O., ONEL, K. In situ mullite foam fabrication using microwave energy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 843–848, 2012.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, pp. 30 – 40, 2006.

BAYRAM, H., ONAL M., YILMAZ, H., SARIKAYA Y. Thermal analysis of a white calcium bentonite, **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 101, p. 873–879, 2010.

BRASILEIRO, M. I.; OLIVEIRA D. H. S.; LIRA, H. L.; SANTANA L. N. L., NEVES G. A., MORAIS, A. P., ASAKIJ. M. S, **Materials Science Forum**, 530-531, 2006.

CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS F.; BENGOCHEA M.A.; FERNANDEZ J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.4065–4069, 2007.

CATELEIN O.; SOULESTIN B.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P.; The influence of heating rate on the thermal behavior and mullite formation from a kaolin raw material. **Ceramics International**, v. 27, p. 517-522, 2001.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 3-20, 1998.

CAVALCANTE, D. G. L.; SANTANA, L. N. L.; LIMA, S. J. G.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L. **Identificação de Mullita através da Caracterização Microestrutural de Composições Formados pela Sinterização de Resíduo de Caulim, Ball Clay e Alumina**. In Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 1- 12, 2006.

DENIEL, S., TESSIER-DOYEN, N., DUBLANCHE-TIXIER, C., CHATEIGNER, D., BLANCHART, P., Processing and characterization of textured mullite ceramics from Phyllosilicates, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 2427–2434, 2010.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C. **Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber Editora Ltda, 2012.

EBADZADEH, T. Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 125-129, 2010.

FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsized particles. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 661-664, 2006.

GANESH, I.; FERREIRA, J. M. F. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates. **Ceramics International**, v. 35, p. 2007–2015, 2009.

GLEITER, H. Nanostructured Materials: basic concepts and microstructures. **Acta Materials**, v. 48, p. 1-29, 2000.

GOMES, J.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. BRASILEIRO, M. I.; SANTANA, L. N. L. Synthesis of mulita nanometric from delaminated bentonite - study of the percentage of stages and size of crystal. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 781-786, 2012.

GOMES, J. **Obtenção de Mulita Nanométrica a partir de Bentonitas Delaminadas**. 2011. 102 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba. 2011.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 3121-3127, 2000.

JOHNSON, S. M.; PASK, J. A., Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Mixtures. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 61, p. 838-842, 1982.

KAMSEU, E., LEONELLI, E., C., BOCCACCINI, D. N., VERONESI, P., MISELLI, P., PELLACANI, G., CHINJE MELO, U. Characterization of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. **Ceramics International**, v. 33, p. 851–857, 2007.

KIM, B. M., CHO, Y. K., YOON, S. Y., STEVENS, R., PARK, H. C. Mullite whiskers derived from kaolin. **Ceramics International**, v. 35, p. 579–583, 2009.

KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z.; MA, J.; BOEY, F.; HUANG, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process. **Ceramics International**, v. 30, p. 1313-1317, 2004.

LEBARON, P.; PINNAVAIA, J., Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer. **Chemistry Materials**, v.13, p.3760-3765, 2000.

LECOMTE-NANA, G. L., BONNET, J. P., BLANCHART, P. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 445–451, 2011.

LECOMTE-NANA, G.; BONNET, J.; SORO, N., Influence of iron on the occurrence of primary mullite in kaolin based materials: A semi-quantitative X-ray diffraction study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, pp. 669–677, 2013.

LEE, W. E., IQBAL Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583–2586, 2001.

LEE W. E.; SOUZA G. P.; McCONVILLE C. J.; TARVORNPANICH, T.; IQBAL Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**; v.28, p.465-71, 2008.

LI, J.; LIN, H.; LI, J.; WU, J., Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, 29, p. 2929–2936, 2009.

N.L.S.Lisiane, J.S.Bartolomeu, P.G.Wherllyson, M.C.Juliana, S. L. Bruna, C.S.Renato, R.M.Romualdo, Influence of firing conditions on properties of red ceramic, **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 721-726, 2012.

MAGLIANO, M. V. M. e PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v. 56, p. 368-375, 2010.

MCCONVILLE, C. J., LEE, W. E. Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2267–2276, 2005.

MICHOT, A., SMITH, D. S., DEGOT, S., GAULT, C. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2639–2644, 2008.

NETO, E. T.; NETO, A. A. T. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado. **Química Nova**, Vol. 32, Nº. 3, 809-817, 2009.

NONI, A.; HOTZA, D.; SOLER, V. C.; VILCHES, E. S. Influence of composition on mechanical behavior of porcelain tile. PartIII: effect of the cooling rate of the firing cycle, **Materials Science and Engineering**, v. 528, p. 3330-3336, 2011.

NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 461-466, 2006.

OKADA, K. Activation energy of mullitization from various starting materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 377–382, 2008.

PACULA, A., BIELANSKA, A., GAWEL, A., BAHRANOWSKI, K., SERWICKA, E. M., Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. **Applied Clay Science**, v. 32, p. 64–72, 2006.

POLI, L. A.; BATISTA, T.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G., Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays, **Journal of colloid and Interface Science**, v. 325, p. 386–390, 2009.

ROMERO, M., MARTÍN-MARQUEZ, J., RINCÓN, J. Ma. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European**

Ceramic Society, v. 26, p. 1647–1652, 2006.

SACKS, M. D., et al. Effect of seeding on phase development, densification behavior, and microstructure evolution in mullite fabricated from microcomposite particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 11, p. 2897-2906, 1997.

SAHNOUNE, F.; CHEGAAR, M.; SAHEB, N.; GOEURLOT, P.; VALDIVIESO, F. Algerian kaolinite used for mullite formation. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 304–310, 2008.

SANAD, M. M. S.; RASHAD, M. M.; ABDEL-AAL, E. A.; EL-SHAHAT, M. F. Synthesis and characterization of nanocrystalline mullite powders at low annealing temperature using a new technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 4249-4255, 2012.

SANAD, M. M. S.; RASHAD, M. M.; ABDEL-AAL, E. A.; EL-SHAHAT, M. F. Mechanical, morphological and dielectric properties of sintered mullite ceramics at two different heating rates prepared from alkaline monophasic salts. **Ceramics International**, v. 39, p. 1547-1554, 2013.

SANAD, M. M. S.; RASHAD, M. M.; ABDEL-AAL, E. A.; EL-SHAHAT, M. F. Synthesis and characterization of nanocrystalline mullite powders at low annealing temperature using a new technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 4249-4255, 2012.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Volume 1. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1992.

SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; SUAREZ, G.; AGIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Firing transformations of an argentine an calcareous commercial clay, **Cerâmica**, v.59, p. 254-261, 2013.

SERRA, M. F.; ACEBEDO, M. F.; CONCONI, M. S.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Thermal evolution of the mechanical properties of calcareous earthenware. **Ceramics International**, v. 40, p. 1709-1716, 2014.

SCHMÜCKER, M. e SCHNEIDER, H. $\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$ Distribution in tetrahedral double chains of mullite. **Journal American Ceramic Society**, v. 88, p. 2935–2937, 2005.

SOUTO, P. M., MENEZES, R. R., KIMINAMI, R. H. G. A., **American Ceramic Society Bulletin**. v. 86, 1 9201, 2007.

SOUTO, P.M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sintering of commercial mullite powder: Effect of MgO dopant. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 548-553, 2009.

SUNG, Y. Determination of Interdiffusion Coefficient of Mullite Formation Reaction via Kinetics Analysis. **Journal Materials Science Letters**, v. 20, p. 1433-1434, 2001.