

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

Julliana Marques Rocha de Figueirêdo

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO EM FORMULAÇÕES
CERÂMICAS À BASE DE ARGILAS**

Campina Grande - PB

2017

Julliana Marques Rocha de Figueirêdo

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO EM FORMULAÇÕES
CERÂMICAS À BASE DE ARGILAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- F475i Figueirêdo, Julliana Marques Rocha de.
Influência das variáveis de processamento em formulações cerâmicas à base de argilas / Julliana Marques Rocha de Figueirêdo. – Campina Grande, 2017.
95 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira".
Referências.
1. Argilas. 2. Variáveis de Processamento. 3. Propriedades – Peças Cerâmicas. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Ferreira, Heber Carlos. III. Título.

CDU 666.32(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2011).
- Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFCG (2013).
- Engenheira de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo-Americano (2017).

JULLIANA MARQUES ROCHA DE FIGUEIRÊDO

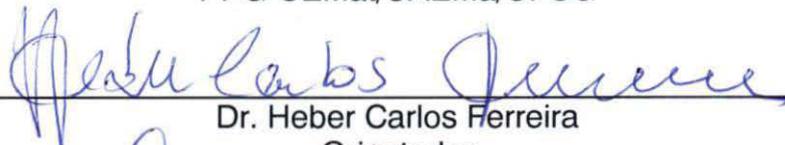
**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO EM FORMULAÇÕES
CERÂMICAS À BASE DE ARGILAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

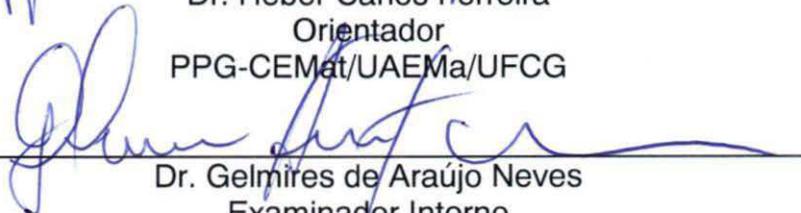
Aprovado em: 11/12/2017



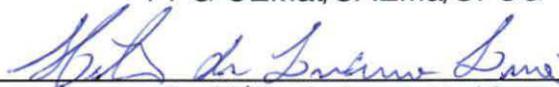
Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Sivini Ferreira
Examinador Externo
UFPB



Dr.^a Ester Pires de Almeida Barbosa
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

*Ao meu marido, Hugo;
Aos meus filhos, Igor, Heitor e Theo;
À minha mãe, Myrtis Beatriz;
Aos meus irmãos, Golbery e Gabryel*

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos, por me guiar e iluminar em todos os momentos.

Ao meu marido, Hugo, por todo amor, incentivos, ajuda, paciência e dedicação. Você foi primordial na minha vida para que eu conquistasse todos os meus objetivos.

Em especial, aos meus filhos, Igor, Heitor e Theo, meus presentes enviados por Deus. E a minha anjinha, Ana Júlia (*in memoriam*).

À minha mãe, Myrtis Beatriz, por estar sempre ao meu lado me apoiando nesta caminhada com muito amor e paciência.

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Heber Carlos Ferreira, pela dedicada orientação, amizade, pelas inúmeras críticas construtivas, ensinamentos e conhecimentos transmitidos para o desenvolvimento desta tese, além da contribuição profissional durante todas as etapas da minha carreira acadêmica.

À minha orientadora, professora Dr.^a Lisiane Navarro, pela paciência, apoio, incentivo, que de forma atenciosa e profissional contribuiu significativamente com seus conhecimentos e orientações para a realização deste trabalho.

Aos professores, Dr. Gelmires de Araújo Neves e Dr. Hélio de Lucena Lira, pela contribuição na revisão deste documento, pelo acompanhamento e importantíssima colaboração na discussão e desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca, professor Dr. Heber Jr. e Dr.^a Ester pela contribuição na revisão deste documento.

Aos meus irmãos Golbery e Gabryel, pela atenção, amor e carinho.

À minha sogra Rossana e cunhada Marcella, pela presteza, carinho, incentivos e conselhos.

À minha família.

Aos alunos de PIBIC, Ingrid Mayara e José Rodrigo, pela valiosa colaboração na parte experimental deste trabalho.

Aos meus amigos do LTM, pelas risadas, momentos de descontração e pelo constante aprendizado durante o nosso convívio. Em especial a Ivna, Isabelle, Ester, Juliana Melo, Alexandre Gama, Wherllyson, Valmir e Renato.

Aos funcionários, Emanuel, Aluizio, André e Márcia pela atenção e presteza.

À UFCG e ao PPG-CEMat, por toda minha formação acadêmica.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

As argilas são componentes fundamentais das massas utilizadas na fabricação de produtos da cerâmica tradicional, garantem plasticidade na etapa de conformação e resistência mecânica após a queima, devido às transformações de fases e microestruturais que sucedem em temperaturas elevadas. As alterações microestruturais e as propriedades dos materiais cerâmicos são dependentes das matérias-primas e do processamento, desde a etapa de beneficiamento até o tratamento térmico final. Este trabalho tem como objetivo analisar a influência dos parâmetros de processamento, tais como: tempo de maturação, método de conformação e temperatura de queima sobre as propriedades físico-mecânicas e os aspectos microestruturais de peças cerâmicas, produzidas com massas contendo argilas. As argilas foram caracterizadas por análise granulométrica, análise química, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica. As formulações foram submetidas à maturação por um período de uma a quatro semanas e caracterizadas, avaliando-se também a plasticidade. Em seguida, corpos de prova foram conformados pelos processos de prensagem e extrusão, esses foram submetidos a tratamento térmico nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C, posteriormente, foram analisadas as seguintes propriedades: absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão, aplicando-se análise estatística. Os aspectos microestruturais estabelecidos após a queima foram avaliados por: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos evidenciaram que para o fator tempo de maturação não foi identificado um comportamento padrão entre os ensaios para as formulações. Em termos de comportamento mecânico, o processo de prensagem se sobrepôs quando comparado com o processo de extrusão para as formulações estudadas. O fator temperatura de queima foi o que gerou uma maior alteração nos resultados, com supremacia da temperatura mais alta (1400°C) para obtenção dos melhores resultados. Por fim, verifica-se que as variáveis de processamento influenciaram sobre a orientação das partículas de argilas e nas propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos sinterizados.

Palavras-chave: Argilas. Variáveis de Processamento. Propriedades.

ABSTRACT

Clays are key components of mass for production of traditional ceramic materials because they ensure plasticity in the shaping step and mechanical strength after firing, due to the phase and microstructural transformations that happen at high temperatures. Microstructural changes and properties of ceramic materials are dependent of the raw materials and the processing, from the beneficiation step to the final heat treatment. This work aims to analyze the influence of processing parameters, such as maturation time, shaping method and firing temperature, on the physico-mechanical properties and the microstructural aspects of ceramic pieces produced with clay-containing masses. The clays were characterized by particle analysis, chemical analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. The formulations were submitted to maturation for a period of one to four weeks and characterized, also evaluating plasticity. Then, the samples were shaped by the pressing and extrusion processes, which were then subjected to heat treatment at temperatures of 1200, 1300 and 1400°C, after which the following properties were analyzed: water absorption, apparent porosity, apparent density, linear firing shrinkage and flexural strength. The microstructural aspects obtained after firing were evaluated by: X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results showed that for the maturation time factor, a standard behavior among the assays was not identified for the formulations. In terms of mechanical behavior, the pressing process was better than the extrusion process for the studied formulations. The firing temperature was the parameter that had the greatest influence on the evaluated properties, with the highest temperature (1400°C) exerting the most influence. Finally, it is verified that the processing variables influenced the orientation of the clay particles and the physical-mechanical properties of the sintered ceramic bodies.

Keywords: Clays. Processing variables. Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura básica dos filossilicatos do tipo 1:1 (Adaptado de Cheng <i>et al.</i> , 2012).	16
Figura 2 - Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita (Menezes <i>et al.</i> , 2014).....	16
Figura 3 - Representação esquemática da montmorilonita sódica (Adaptado de Motyka, 2015).....	20
Figura 4 - Mecanismos de compactação: (a) preenchimento do molde; (b) reordenação de grânulos; (c) deformação e destruição de grânulos; (d) reordenação das partículas no interior dos grânulos; (e) máximo empacotamento das partículas em pressões muito altas (Custódio <i>et al.</i> , 2012).	24
Figura 5 - Orientação das partículas obtidas por prensagem (Adaptado de Xu <i>et al.</i> , 2015).	25
Figura 6 - Orientação esperada das plaquetas (Adaptado de Bourret <i>et al.</i> , 2015). .	26
Figura 7 - Estrutura da (a) silimanita e (b) mulita, mostrando o deslocamento atômico em torno da vacância de oxigênio (Schneider <i>et al.</i> , 2008).....	30
Figura 8 - Fluxograma geral da metodologia utilizada neste trabalho.	36
Figura 9 – DRX das argilas (a) A, (b) B e (c) C.	46
Figura 10 – DTA e TG das argilas (a) A, (b) B e (c) C.....	47
Figura 11 - Distribuição granulométrica das argilas A, B e C.	49
Figura 12 - Distribuição granulométrica das massas cerâmicas formuladas.....	51
Figura 13 - Coloração dos corpos de prova conformados por prensagem: F1 (a), F2 (b); e por extrusão: F1 (c), F2 (d), após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C.	53
Figura 14 – DRX das amostras após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C; com tempo de maturação de uma semana para as formulações F1 (a) e F2 (b); conformadas por prensagem.....	54
Figura 15 - DRX das amostras após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C; com tempo de maturação de uma semana para as formulações F1 (a) e F2 (b); conformadas por extrusão.....	55
Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F1, conformadas por prensagem após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-	

1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (M = mulita, Q = quartzo; S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).....	58
Figura 17 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F2, conformadas por prensagem após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).....	59
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F1, conformadas por extrusão após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).....	60
Figura 19 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F2, conformadas por extrusão após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).....	61
Figura 20 - Micrografias obtidas por MET das amostras conformadas por prensagem após tratamento térmico: (a) F1-S1-1200°C; (b) F1-S1-1400°C; (c) F1-S4-1200°C; (d) F1-S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).	63
Figura 21 - Absorção de água dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.	64
Figura 22 - Absorção de água dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.	66
Figura 23 - Porosidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.	67
Figura 24 - Porosidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.	69
Figura 25 - Densidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.	70
Figura 26 - Densidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.	72
Figura 27 - Retração linear de queima dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.	73
Figura 28 - Retração linear de queima dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.	74
Figura 29 - Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.	76
Figura 30 - Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.	78

Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV das amostras conformadas por: (a) prensagem e (b) extrusão.80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das massas cerâmicas utilizadas.....	39
Tabela 2 - Composição química das matérias-primas.	45
Tabela 3 - Distribuição por tamanho de partículas das matérias-primas.....	49
Tabela 4 – Composição química das formulações.....	50
Tabela 5 - Ponto de fusão incongruente aproximado e cone pirométrico equivalente das massas cerâmicas formuladas.	51
Tabela 6 - Distribuição por tamanho de partículas das formulações.....	51
Tabela 7 – Plasticidade das argilas A, B e C e das massas cerâmicas.	52
Tabela 8 - Percentuais de fases cristalinas das amostras após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C; com tempo de maturação de uma semana para as formulações F1 e F2, conformadas por prensagem (P) e por extrusão (E).	57
Tabela 9 - Dimensões das agulhas de mulita.....	63
Tabela 10 - Valores médios de absorção de água (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.	65
Tabela 11 - Valores médios de absorção de água (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.....	66
Tabela 12 - Valores médios de porosidade aparente (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.	68
Tabela 13 - Valores médios de porosidade aparente (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.....	69
Tabela 14 - Valores médios de densidade aparente (g/cm ³) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.	71
Tabela 15 - Valores médios de densidade aparente (g/cm ³) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.	72
Tabela 16 - Valores médios de retração linear de queima (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.	73
Tabela 17 - Valores médios de retração linear de queima (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.	75

Tabela 18 - Valores médios de tensão de ruptura à flexão (MPa) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.	76
Tabela 19 - Valores médios de tensão de ruptura à flexão (MPa) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ρ - Densidade aparente

AA - Absorção de água

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG - Análise granulométrica por difração de laser

b - Largura

C_S - Comprimento do corpo de prova após secagem

C_Q - Comprimento do corpo de prova após queima

DRX - Difração de raios X

DTA - Análise térmica diferencial

EDX - Espectroscopia por fluorescência de raios X

F1 - Formulação 1

F2 - Formulação 2

h - Altura

L - Distância

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

PA - Porosidade aparente

P - Carga atingida no momento da ruptura

P_i - Peso imerso

P_S - Peso seco

P_U - Peso úmido

PR - Perda ao rubro

RLQ - Retração linear de queima

TG - Análise termogravimétrica

TRF - Tensão de ruptura à flexão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Filossilicatos.....	15
2.1.1	Caulim.....	15
2.1.2	<i>Ball clay</i>	18
2.1.3	Bentonita.....	19
2.2	Orientação Preferencial de Partículas.....	21
2.3	Prensagem.....	23
2.4	Extrusão	25
2.5	Evolução da Microestrutura de Filossilicatos quando Submetidos a Aquecimento	27
2.6	Mulita.....	29
2.7	Variáveis de Processamento.....	31
2.8	Análise da Revisão Bibliográfica	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Materiais.....	35
3.2	Metodologia.....	35
3.2.1	Beneficiamento e Caracterização das Matérias-Primas – Etapa I	37
3.2.2	Formulações das Massas Cerâmicas – Etapa II.....	39
3.2.3	Processos de Conformação – Etapa III	40
3.2.4	Tratamento Térmico - Etapa IV	40
3.2.5	Ensaio Físico-Mecânicos - Etapa V	40
3.2.6	Caracterização dos Pós após Tratamento Térmico	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Caracterização das Matérias-Primas (Etapa I).....	45
4.1.1	Composição Química por Fluorescência de Raios X.....	45
4.1.2	Difração de Raios X	46
4.1.3	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	47
4.1.4	Análise Granulométrica por Difração de Laser	48
4.2	Caracterização das Massas Cerâmicas (Etapa II)	50
4.2.1	Composição Química por Fluorescência de Raios X.....	50
4.2.2	Análise Granulométrica por Difração de Laser	51

4.2.3	Avaliação da Plasticidade	52
4.3	Caracterização e Ensaio Físico-Mecânico das Amostras Tratadas Termicamente (Etapa V)	53
4.3.1	Cor após Queima	53
4.3.2	Difração de Raios X	54
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	57
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
4.3.5	Ensaio Físico-Mecânico	64
5	CONCLUSÕES	81
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

A caulinita é composta principalmente por alumina e sílica, sendo esta última em maior proporção. Quando submetida ao processo de tratamento térmico sofre uma série de reações, nas quais os óxidos irão se combinar favorecendo a nucleação e crescimento dos cristais de mulita, fase de grande influência nas propriedades mecânicas (Magliano e Pandolfelli, 2010). Nesse sentido, alguns trabalhos (Aza *et al.*, 2014; Boussois *et al.*, 2014) buscaram agregar valor aos caulins através de sua incorporação em formulações cerâmicas para a produção de porcelanas, corpos mulíticos e refratários (Zhou *et al.*, 2014). Entretanto, alguns autores (Zbik *et al.*, 2010; Lecomte-Nana *et al.*, 2013a) relatam que os caulins não fornecem plasticidade à massa, sendo necessária à adição de pequenas quantidades de argila plástica para conferir trabalhabilidade a massa, plasticidade e resistência mecânica a verde, como é o caso das argilas *ball clays* e bentonitas.

As propriedades mecânicas dos produtos cerâmicos são dependentes da composição das argilas (Gridi-Bennadji *et al.*, 2009) e das condições de processamento empregadas. Alguns trabalhos na literatura tratam da influência do tempo de maturação na utilização de caulim, sendo verificado que essa variável influencia nas propriedades físico-mecânicas da cerâmica (Bell, 1996).

Além da composição e do tempo de maturação, a etapa de conformação é fundamental, uma vez que, durante este processo, o material adquire a forma e características estruturais pretendidas. Diversos métodos de conformação podem ser utilizados no processamento, podendo interferir no alinhamento preferencial das partículas, favorecendo a obtenção de peças cerâmicas com propriedades diferenciadas (Deniel *et al.*, 2010; Boussois *et al.*, 2013a). Assim, existe a necessidade da realização de estudos para avaliar a sua interferência, tanto na etapa de compactação, como na etapa de queima para as composições e outras variáveis de processamento estudadas.

Os métodos de conformação mais comuns são: prensagem (Kenfaui *et al.*, 2011; Romagnoli *et al.*, 2013), extrusão (Krakowiak *et al.*, 2011) e colagem em gesso (Boussois *et al.*, 2013a). Dentre estes, o processo de extrusão é bastante utilizado na cerâmica tradicional. Alguns autores asseguram que a tensão de cisalhamento durante a conformação não causa mudança na forma das partículas,

devido ao seu elevado módulo de elasticidade, mas irá causar a orientação (Zhang *et al.*, 1997). Outro processo bastante utilizado é a prensagem, no qual a orientação pode se desenvolver devido ao contato mútuo entre as partículas (Imran *et al.*, 2009), contudo a tensão de cisalhamento é mínima (Shui *et al.*, 2002).

Outra variável de processamento que tem grande nas propriedades mecânicas é a temperatura de queima. Silva *et al.* (2016) produziram blocos porosos de mulita, por prensagem uniaxial, a partir de composições contendo caulim e resíduo de alumina utilizando tratamento térmico em forno convencional em temperaturas elevadas (1450 e 1500°C). Os autores observaram que os valores de absorção de água e porosidade aparente diminuíram com o aumento da temperatura, contribuindo para uma maior densificação e aumento na resistência mecânica, que está relacionado, também, com as transformações de fases, destacando-se o aumento do teor de mulita.

Resultante de tratamentos térmicos, acima de 1000°C, a mulita é uma das fases cristalinas mais importantes, sendo encontrada na composição final das peças cerâmicas obtidas a partir de argilas, ocupando uma posição de destaque na indústria cerâmica devido à abundância de matérias-primas para sua obtenção e o grande leque de aplicações (Schneider *et al.*, 2008; Santana *et al.*, 2014).

Após esta breve contextualização, torna-se evidente que as condições de processamento podem interferir na obtenção de peças cerâmicas com propriedades diferenciadas em função da composição, tempo de maturação, processos de conformação, orientação e temperatura de queima. Diante da literatura consultada, não foi verificado um estudo comparativo que analisasse a correlação entre os efeitos das características das massas cerâmicas, do tempo de maturação, dos métodos de conformação e da temperatura de queima sobre propriedades mecânicas e microestruturas de peças produzidas com composições ricas em caulim. Esses aspectos são de fundamental importância, pois as propriedades dos materiais estão diretamente relacionadas com as variáveis de processamento.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo analisar a influência dos parâmetros de processamento, tais como: tempo de maturação da massa, método de conformação e temperatura de queima sobre as propriedades físico-mecânicas e os aspectos microestruturais de peças cerâmicas, produzidas com massas contendo argilas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Filossilicatos

De acordo com Souza Santos (1989), Miller e Spoolman (2009) e Lecomte-Nana *et al.* (2013a), as argilas são materiais naturais, de textura terrosa e possuem distribuição granulométrica com a predominância de pequenos tamanhos de partículas, desenvolvendo plasticidade quando misturada com uma quantidade limitada de água. Em virtude das propriedades para uso tecnológico serem influenciadas pela composição mineralógica do material, as argilas recebem designações especiais, tais como: caulins, bentonitas, argilas refratárias, *flint clays* e *ball clays*.

Estes materiais fazem parte do grupo dos filossilicatos, também conhecidos por silicatos em camadas ou lamelares. A estrutura dos filossilicatos é composta pelas seguintes unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaédros de alumina ou magnésio ligados pelas faces laterais. As folhas octaédricas e tetraédricas podem ser dispostas em camadas de argila de várias formas e dependendo da forma de empilhamento, um mineral argiloso pode ser referido como uma argila que possuem camadas do tipo 1:1 ou difórmicos, ou então como uma argila que possui camadas do tipo 2:1 ou trifórmicos.

Nas estruturas 1:1 está o grupo da caulinita, dentro desse grupo pode-se citar os caulins e *ball clays*, e nas estruturas 2:1 está o grupo da esmectita (bentonita) (Lopes *et al.*, 2011; Lecomte-Nana *et al.*, 2013a), sendo estes materiais alvo de estudo no presente trabalho.

2.1.1 Caulim

O caulim é uma rocha sedimentar cujo argilomineral predominante é a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), podendo conter também minerais acessórios na forma de mica, quartzo e feldspato, possuindo a cor branca devido ao baixo teor de ferro (Silva *et al.*, 2011).

Com relação a sua estrutura, é um aluminossilicato formado pelo empilhamento regular de camadas do tipo 1:1, isto é, cada camada é constituída de uma folha tetraédrica de sílica (SiO_4) e uma folha de octaédrica de hidróxido de

alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) ligadas entre si por oxigênios comuns, dando uma estrutura fortemente polar, conforme a Figura 1 (Brigatti *et al.*, 2013; Menezes *et al.*, 2014; Johnson e Arshad, 2014).

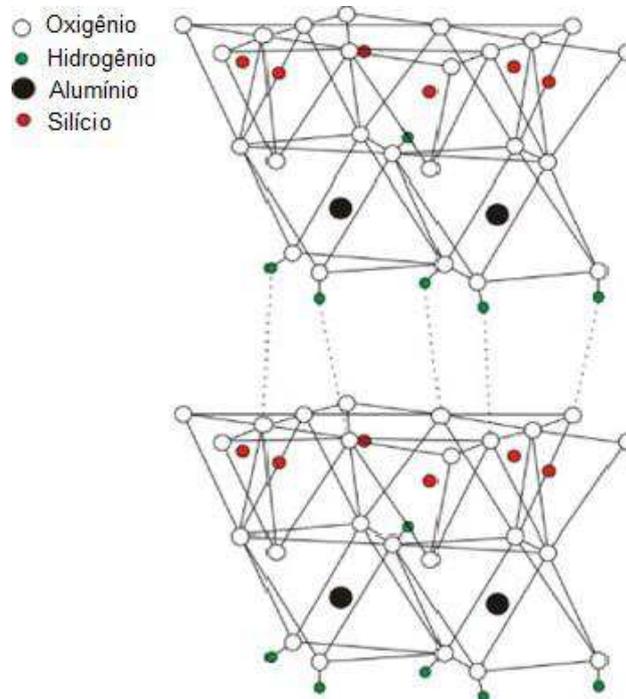


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura básica dos filossilicatos do tipo 1:1 (Adaptado de Cheng *et al.*, 2012).

As partículas ou cristais da caulinita bem cristalizada são hexagonais e de grande tamanho, o que confere baixa área específica. Por apresentarem baixo grau de substituição isomórfica, estas partículas são eletricamente neutras, possuindo baixa capacidade de troca de cátions (CTC). Esta baixa CTC dificulta a interação da caulinita com diversos agentes químicos orgânicos e inorgânicos (Nicolini *et al.*, 2009). A Figura 2 ilustra o empilhamento dessas camadas.

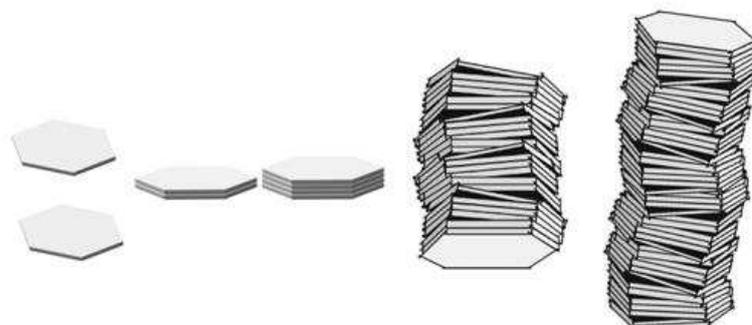


Figura 2 - Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita (Menezes *et al.*, 2014).

Os caulins apresentam vastas aplicações industriais por ser um mineral extremamente versátil, e dentre suas características pode-se destacar: é quimicamente inerte dentro de uma grande faixa de pH (3 a 9); antes e após queima em temperaturas da ordem de 1000°C, apresentam cor branca ou quase branca, possuindo alvura elevada; é de fácil dispersão; é macio e conseqüentemente pouco abrasivo; possui baixa condutividade de calor e eletricidade; não é tóxico; além de se ter como aliado seu baixo custo se comparado à maioria dos materiais concorrentes (Cheng *et al.*, 2012).

Conforme Luz & Chaves (2000), caulins são classificados em primários ou residuais e secundários ou sedimentares. Os depósitos de caulins primários, que são os típicos da região nordeste, resultam da decomposição de feldspatos e não sofrem qualquer processo de transporte, sendo ricos em caulinita e acessórios. Enquanto que, os secundários, são oriundos da deposição de materiais que sofreram processo de transporte por correntes de água doce, resultando em caulins caulínicos e com pequena porcentagem de acessórios, sendo mais adequados para os processos de beneficiamento, em contrapartida apresentam contaminação pelos óxidos de ferro e de titânio, o que prejudica sua alvura natural.

Para Silva *et al.* (2011), Barata e Angélica (2012), Cheng *et al.* (2012), as principais aplicações do caulim são como carga, cobertura na fabricação de papel, e na composição de pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, cimentos, dentre outros.

Como a caulinita é composta principalmente por alumina e sílica, sendo esta última em maior proporção, quando submetida ao processo de tratamento térmico sofre uma série de reações, nas quais estes óxidos irão se combinar favorecendo a nucleação e crescimento dos cristais de mulita, fase de grande influência nas propriedades mecânicas (Magliano e Pandolfelli, 2010). Nesse sentido alguns trabalhos (Aza *et al.*, 2014; Boussois *et al.*, 2014) buscaram agregar valor aos caulins através de sua incorporação em formulações cerâmicas para a produção de porcelanas, corpos mulíticos, sendo uma matéria-prima bastante utilizada para a fabricação de materiais refratários (Zhou *et al.*, 2014).

Muitas pesquisas foram desenvolvidas utilizando o caulim como precursor principal em suas composições, entretanto, a caulinita é considerada como um

argilomineral com baixa plasticidade em comparação com as *ball clays* e as esmectitas (Zbik *et al.*, 2010). Lecomte-Nana *et al.* (2013a) destacam que é necessária a adição de pequenas quantidades de argila mais plásticas (entre 5 e 10%) para conferir trabalhabilidade a massa e assegurar uma boa coesão em corpos cerâmicos a verde, além de permitir baixar a temperatura de sinterização, devido à presença de cátions alcalinos e alcalino-terrosos (agentes fundentes), como é o caso das *ball clays* e das argilas esmectíticas também denominadas de bentonitas.

2.1.2 *Ball clay*

De acordo com Dondi *et al.* (2014) e Zanellia *et al.* (2015), as argilas do tipo *ball clay* são sedimentares essencialmente cauliníticas que, devido ao seu tamanho de partícula muito pequeno, apresentam elevada plasticidade e cuja cor após queima é branca ou quase branca.

Menezes *et al.* (2014) relatam que as argilas sedimentares ou secundárias são oriundas da deposição de materiais que foram transportados geologicamente do local de sua formação para outros locais por ação do meio ambiente. No Brasil, as argilas do tipo *ball clay* são denominadas argilas plásticas para cerâmica branca.

Mineralogicamente, as argilas sedimentares do tipo *ball clay* são compostas predominantemente por caulinita, de perfil hexagonal, muito fina (ver Figura 2), no entanto, outros argilominerais e minerais acessórios também são observados, incluindo haloisita, ilita, quartzo, feldspatos e, ocasionalmente, calcita e gibsita, sendo a caulinita, geralmente, mal cristalizada e de fina granulometria (Cheng *et al.*, 2012; Menezes *et al.*, 2014).

Essas argilas têm sido muito utilizadas na indústria cerâmica, pois desempenham funções imprescindíveis na etapa de conformação das peças, atuando como um agente de ligação, conferindo trabalhabilidade, resistência mecânica às peças à verde e a seco, plasticidade e tenacidade à massa. Adicionalmente, devido à presença da caulinita, contribui na formação da mulita no processamento térmico, o que propicia a elevada resistência dos produtos cerâmicos (Galos, 2011). São empregadas em massas para confecção de produtos, tais como: azulejos, revestimentos, porcelanas domésticas, louça de mesa, louça sanitária e isolantes elétricos de porcelana (Dondi *et al.*, 2014; Zanellia *et al.*, 2015).

Portanto, diante dessas características, observa-se que a *ball clay* apresenta uma ampla gama de propriedades tecnológicas, que resulta em plasticidade e comportamento satisfatório durante a compactação, secagem e queima, e como consequência, são valorizadas comercialmente (Dondi *et al.*, 2014), justificando seu uso no presente trabalho.

2.1.3 Bentonita

A bentonita pode ser definida como sendo uma rocha composta principalmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de material vítreo, oriundo da decomposição de rochas vulcânicas, de preferência ácidas, depositadas em lagos ou rios de baixa turbulência (Ferreira *et al.*, 2013; Gama *et al.*, 2017). Minerais acessórios como quartzo, cristobalita, mica e feldspato, além de outros argilominerais como os do grupo da caulinita podem estar associados (Boylu *et al.*, 2010; Barbosa *et al.*, 2012).

As argilas bentoníticas constituem uma classe de argilominerais estruturadas na forma de lamelas que pertencem à família dos filossilicatos de estrutura do tipo 2:1, formadas por uma folha central octaédrica de alumina (Al_2O_3) entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), unidas entre si por oxigênio comuns às folhas. Nas posições tetraédricas podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e outros, isoladamente ou em combinação.

No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ . Essas camadas se organizam na forma de pilhas, com espaçamento regulares (galerias). À distância interplanar de uma argila natural é determinada pelos tipos de cátions posicionados na galeria e pelo grau de hidratação. A Figura 3 apresenta uma representação da montmorilonita sódica, formadas por várias camadas empilhadas de espessura nanométricas, separadas por forças de van der Waals. Detalhamento maior sobre a estrutura da argila esmectítica pode ser encontrada nas referências (Anderson *et al.*, 2010; Lopes *et al.*, 2011; Ferreira *et al.*, 2013).

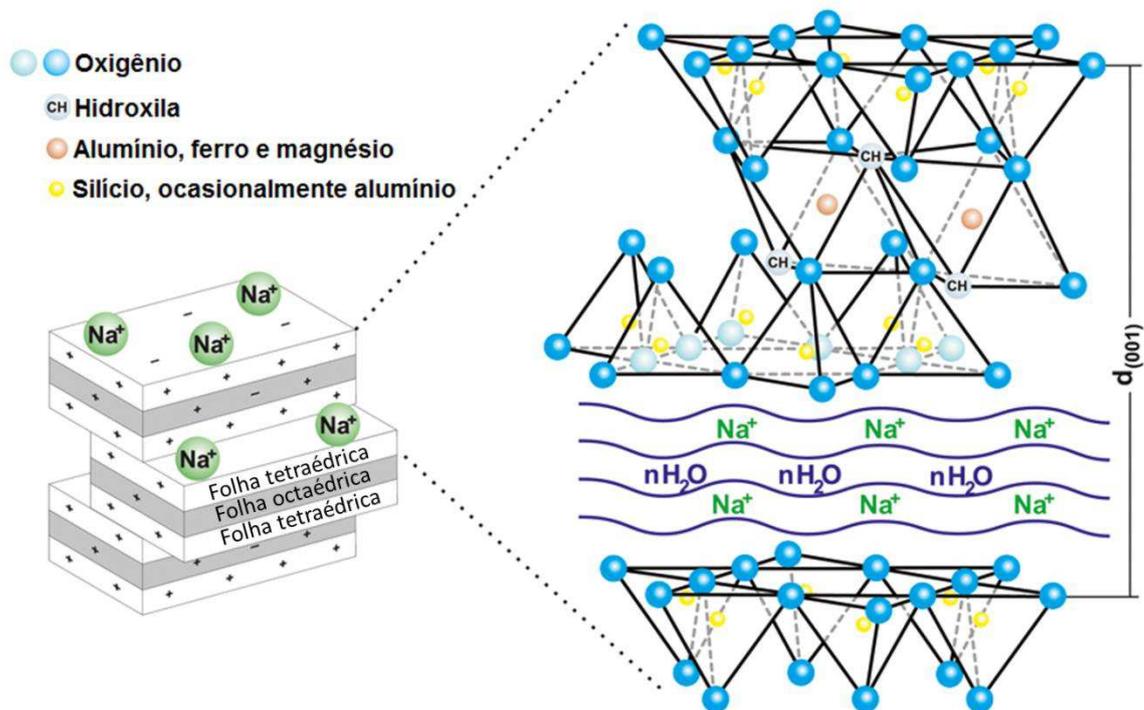


Figura 3 - Representação esquemática da montmorilonita sódica (Adaptado de Motyka, 2015).

As bentonitas sódicas apresentam propriedades como: granulometrias muito finas, elevada carga superficial, alta capacidade de troca de cátions, elevada área específica, incham na presença de água e resistência à temperatura e a solventes, além de sua abundância na natureza. Por essas e outras características especiais, essas argilas estão sendo muito estudadas e vêm sendo amplamente utilizadas em algumas aplicações industriais (Lopes *et al.*, 2011; Gridi-Bennadji *et al.*, 2012).

No presente trabalho, a bentonita foi adicionada para conferir plasticidade a massa cerâmica. Souza Santos (1989) afirma que plasticidade é a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. Assim, as bentonitas trazem mais plasticidade e asseguram uma boa coesão entre as partículas, em corpos cerâmicos a verde. Também permite baixar a temperatura de sinterização, devido à presença de alcalinos e alcalinos-terrosos (fundentes). Mas o caráter de inchamento destas argilas é muito prejudicial para produtos cerâmicos porque, durante a fase de secagem, a perda de água está associada com uma elevada retração de secagem, que promove desenvolvimento e propagação de fissuras. Por esta razão, a quantidade de bentonita é sempre reduzida sendo da ordem de até 10% em massa (Lecomte-Nana *et al.*, 2013a).

2.2 Orientação Preferencial de Partículas

Na cerâmica cristalina, algumas vezes, a microestrutura pode ser composta de vários grãos que possuem uma orientação cristalográfica preferencial. Neste caso, diz-se que o material possui “textura” (Zabotto *et al.*, 2006; Callister, 2008).

A textura obtida, quando se trata de materiais cerâmicos, depende da composição, do processo empregado, bem como da temperatura de queima. Os materiais texturizados são anisotrópicos, ou seja, irão ocasionar variações das propriedades mecânicas com a direção, possuindo uma orientação preferencial. Os materiais cerâmicos exibindo propriedades anisotrópicas têm um grande interesse científico e importância tecnológica (Bourret *et al.*, 2015).

A orientação das partículas em peças cerâmicas pode ser promovida pelo método de conformação escolhido, tais como: prensagem (Kenfaui *et al.*, 2011; Romagnoli *et al.*, 2013), extrusão (Krakowiak *et al.*, 2011) e colagem (Boussois *et al.*, 2013a). Desta forma, o estudo de diferentes métodos de conformação pode contribuir para analisar o alinhamento preferencial das partículas sobre a morfologia, textura, e principalmente sobre as propriedades dos materiais cerâmicos (Deniel *et al.*, 2010; Boussois *et al.*, 2013a).

Ning *et al.* (2007) estudaram a influência da textura na resistividade elétrica de ZnO. O método de conformação utilizado foi extrusão, com boquilha na forma retangular e orifício de 12mm de largura e 0,5mm de altura. Os resultados mostraram que as partículas foram orientadas na direção [001] (eixo c), mesma direção da extrusão. Os autores concluíram que o processo de extrusão é uma técnica eficaz para induzir a textura em ZnO. A textura de fibra foi capaz de reduzir a resistência elétrica de cerâmicas de ZnO.

Zhou *et al.* (2007), realizaram uma investigação da relação entre o grau de orientação, as propriedades estruturais, os parâmetros para prensagem a quente e a temperatura de sinterização. O material utilizado foi niobato de bismuto e titânio (BTNO) e o método de conformação foi prensagem a quente com temperatura de sinterização de 1000-1080°C e pressão da prensagem de 10 e 60MPa. Os autores observaram uma textura paralela e perpendicular ao eixo de prensagem e o grau de orientação da cerâmica texturizada BTNO aumentou com a pressão aplicada, bem como a temperatura de sinterização. BTNO altamente orientado com um grau de 0,78 foi obtido sob uma pressão aplicada de 60MPa a 1050°C.

Gridi-Bennadji *et al.* (2009) estudaram uma composição contendo caulinita, mica moscovita e experimentos foram realizados com adição de óxido de bismuto, buscando favorecer a formação de fase vítrea. Após os tratamentos térmicos, foi analisada a composição com e sem o bismuto, obtendo-se diferentes aspectos microestruturais. Na composição contendo o bismuto, o grau de organização da microestrutura diminuiu simultaneamente com o aumento de tamanho dos cristais mulita.

Subsequente a essas pesquisas, Boussois *et al.* (2013a) realizaram um estudo com o objetivo de obter cerâmicas de silicato com uma microestrutura organizada, para melhorar propriedades mecânicas. Para tanto, os autores utilizaram caulim e mica e os métodos de conformação foram colagem de fitas (*tape casting*) e centrifugação. Em seguida, os corpos de prova foram sinterizados com taxa de aquecimento de 5°C/min e temperatura máxima de 1410°C por 2h. O módulo de elasticidade e a resistência à flexão biaxial foram alterados pelos parâmetros de processamento, independente dos métodos de conformação, aumentando com o índice de textura.

Lecomte-Nana *et al.* (2013a) realizaram uma investigação da texturização de massas contendo caulim e montmorilonita. O método para obtenção da texturização foi colagem de fitas e congelamento. Os corpos de prova obtidos foram congelados em nitrogênio líquido, liofilizados e, em seguida, foram sinterizados a 1050 e 1200°C. A texturização foi obtida a 1050°C. Já em 1200°C, foi observada a formação de fase vítrea e a texturização foi grosseiramente modificada. Através dos resultados obtidos, Lecomte-Nana *et al.* (2013a) constataram que a quantidade de montmorilonita é um parâmetro crítico que controla a coesão dos produtos secos. Abaixo de 20% em massa de montmorilonita, a coesão dos produtos secos foi satisfatória e uma texturização macroscópica foi também observada. Acima de 20% em massa de montmorilonita, os produtos exibiram múltiplas fissuras após liofilização.

Além de um importante papel na organização microestrutural, a etapa de conformação é de fundamental importância, uma vez que, durante este processo, o material adquire a forma e características estruturais pretendidas. Peças prensadas e extrudadas, dentre outras submetidas aos diferentes processos de conformação de produtos cerâmicos, apresentam tipicamente uma orientação preferencial, e têm

suas propriedades relacionadas a uma dada direção cristalográfica (Custódio *et al.*, 2012).

2.3 Prensagem

O processo de prensagem é bastante utilizado na cerâmica tradicional em virtude de sua elevada produtividade, fácil automatização e versatilidade, sendo possível a produção de peças de tamanhos e formas variadas. Além disso, permite a conformação de peças com baixa retração de secagem devido ao uso de baixos teores de umidade, e como consequência, apresentam estabilidade dimensional (Custódio *et al.*, 2012).

Este método consiste em colocar um material em pó ou granular no interior de uma matriz rígida, ou de um molde flexível, que é compactada através da aplicação de pressão. A operação compreende basicamente três etapas: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Destas três etapas, o preenchimento e a compactação definem as características da microestrutura do compacto verde. A matriz utilizada tem a forma da peça pretendida, ficando esta com um aspecto praticamente definitivo após a compactação e uma resistência mecânica que permite suportar os tratamentos posteriores (Freitas *et al.*, 2009).

Diversos tipos de prensas são utilizados, como hidráulica, hidráulica-mecânica e isostática, podendo ser uni ou biaxial e ainda ter dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento (Hu *et al.*, 2014).

Atualmente, a prensagem uniaxial é a técnica de conformação mais empregada no processamento de materiais cerâmicos. Esse processo consiste na compactação do pó em uma matriz rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial, através de punções rígidos. Na prensagem uniaxial de ação simples a pressão é aplicada em apenas um sentido através do punção superior, sendo utilizado quando se deseja obter peças com pequena espessura e geometria simples (Bristot *et al.*, 2014). Por outro lado, para obtenção de peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (prensagem uniaxial de dupla ação), ou então que se empregue um molde complexo com múltiplos punções

(Amorós, 2000). Devido à fricção entre as partículas do pó e também entre estas e a superfície do molde, surgem gradientes de densidade na peça (Bristot *et al.*, 2014).

Mesmo utilizando a mesma pressão em todas as faces horizontais da peça, o processo de prensagem uniaxial não deforma por igual todos os grãos presentes no molde, e também não remove por completo todo o espaço intergranular. Portanto, a peça fica compactada (ou empacotada), porém porosa. A porosidade está diretamente relacionada à diferença entre os tamanhos dos grãos. Se há uniformidade no tamanho dos grãos, o espaço intergranular é relativamente grande. Mas se os grãos forem não uniformes, os grãos pequenos podem preencher o espaço entre os grandes, diminuindo a porosidade (Custódio *et al.*, 2012).

Na Figura 4 está apresentado um detalhamento do mecanismo de conformação por prensagem de um pó cerâmico.

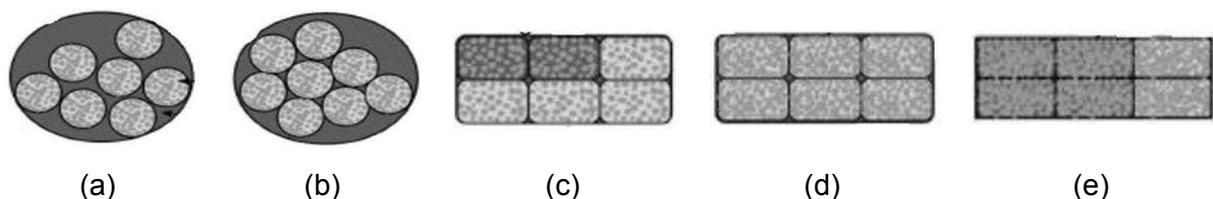


Figura 4 - Mecanismos de compactação: (a) preenchimento do molde; (b) reordenação de grânulos; (c) deformação e destruição de grânulos; (d) reordenação das partículas no interior dos grânulos; (e) máximo empacotamento das partículas em pressões muito altas (Custódio *et al.*, 2012).

Para que esta operação de prensagem se desenvolva rapidamente e para que a distribuição da quantidade de massa na cavidade do molde seja uniforme e reproduzível, é imprescindível que a massa flua bem sob o efeito das forças de gravidade, ou seja, possua uma boa fluidez (Amorós, 2000).

Em estudo realizado por Zhou *et al.* (2007), foi verificada a influência da pressão aplicada e temperatura de sinterização no alinhamento de partículas obtido por prensagem à quente, sendo que a pressão aplicada apresentou um efeito mais significativo na orientação dos grãos do que a temperatura de sinterização.

Xu *et al.* (2015) apresentam uma micrografia tridimensional obtida por prensagem, sendo observado um entrelaçamento dos cristais de mulita com uma orientação do tipo planar, alinhado paralelamente ao plano perpendicular à direção de prensagem do corpo de prova, como pode ser observado na Figura 5. Segundo

os autores, esse modo de entrelaçamento das agulhas favorece a melhoria da resistência mecânica.

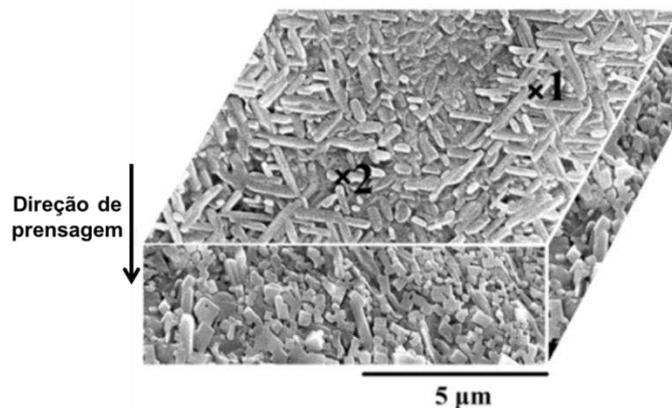


Figura 5 - Orientação das partículas obtidas por prensagem (Adaptado de Xu *et al.*, 2015).

2.4 Extrusão

Extrusão é um processo de conformação plástica muito utilizada na indústria cerâmica, na obtenção de blocos cerâmicos e telhas. Está associada a uma alta produtividade, onde a homogeneização e a retirada do ar da massa dentro da extrusora têm grande importância para as características finais do produto acabado. Esta é uma técnica limitada para fabricação de objetos de seção transversal constante, já que a geometria da matriz permanece inalterada e é a mais indicada para corpos com elevada simetria (Wieck e Fh *et al.*, 2013).

A extrusão consiste em colocar uma massa plástica na extrusora, também conhecida como maromba, onde esta é compactada em uma câmara de alta pressão equipada com um sistema de desaeração (vácuo), e forçada por uma hélice, contra um molde (boquilha) que possui a forma do produto que se deseja obter. Como resultado, obtém-se uma coluna extrudada, com seção transversal no formato e nas dimensões desejada. Em seguida, essa coluna é cortada, obtendo-se peças com formatos regulares (Freitas *et al.*, 2009; Custódio *et al.*, 2012).

A principal característica do processo de extrusão é a orientação preferencial na direção do plano da extrusão que as partículas do pó dos argilominerais assumem quando submetidas à elevada força de cisalhamento do pistão da extrusora, favorecendo tanto a densificação à verde como após queima do produto (Menezes *et al.*, 2007). O grau desta orientação é proporcional à tensão de

cisalhamento: quanto maior a taxa de cisalhamento, maior é o grau de orientação das partículas.

Na extrusão, as partículas que estão em contato com a boquilha sofrem uma tensão de cisalhamento muito maior do que a tensão que atua sobre as partículas no centro do material. Como resultado, podem ser originadas duas regiões distintas na peça: a região externa, onde as partículas encontram-se altamente orientadas, e a região interna, onde as partículas estão pouco orientadas. Na primeira, as partículas ocupam melhor o espaço disponível, estão mais bem empacotadas e o corpo a verde é menos poroso. Na segunda, a densidade local é menor e a densidade do compacto é maior. Por este motivo, a retração nestas regiões durante a secagem e posterior sinterização do compacto será diferenciada (Sudério, 2005).

Para Bourret *et al.* (2015), como o corpo a verde é constituído por pequenas partículas de argila sob a forma de camadas finas empilhadas, pode presumir-se que o processo de extrusão impõe uma orientação preferencial de partículas e, mais particularmente, que suas faces basais (\vec{a} , \vec{b}) são paralelas a direção da extrusão (Figura 6). Os autores consideraram dois cortes como referência para a análise do alinhamento preferencial de partículas: um paralelo e o outro perpendicular à direção de extrusão (Figura 6).

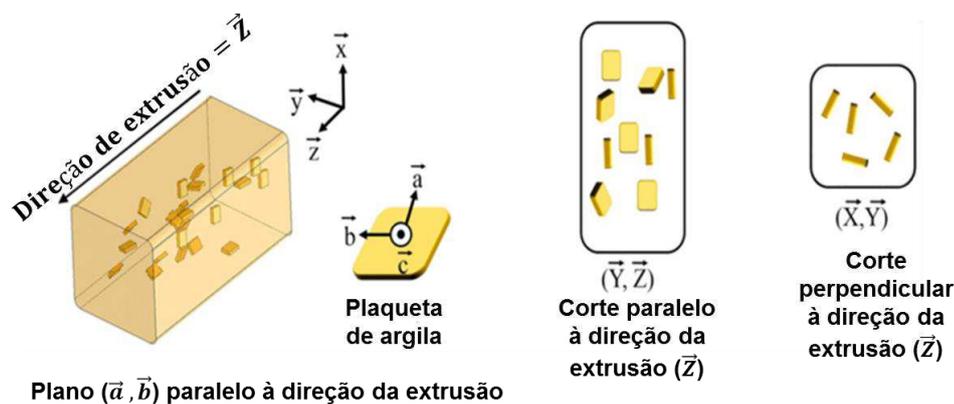


Figura 6 - Orientação esperada das plaquetas (Adaptado de Bourret *et al.*, 2015).

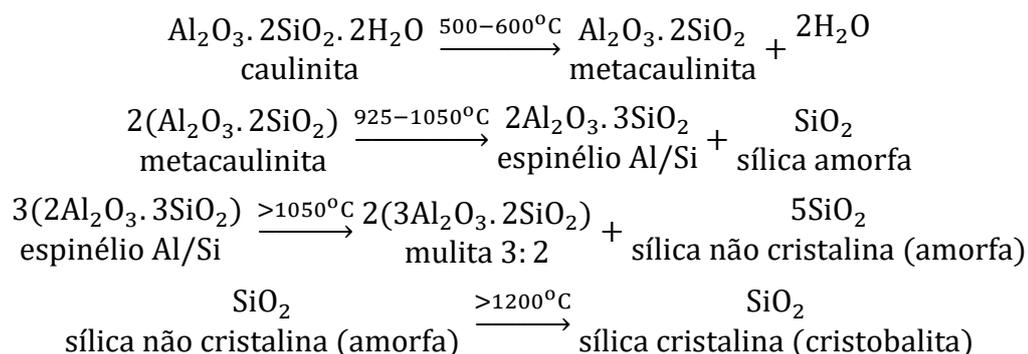
Bourret *et al.* (2015) concluíram que uma massa extrudada composta por quartzo, caulim e mica, conduziu um comportamento anisotrópico após tratamentos térmicos com temperaturas variando entre 70 e 1000°C, mesmo após a desidroxilação da caulinita. Entretanto, acima de 1000°C apresenta um comportamento isotrópico juntamente com a formação de mulita. Todavia, os pesquisadores não citaram no texto o número de corpos de prova utilizados para se

obter uma média e desvio padrão, além disso, não trabalharam com uma análise estatística dos resultados para uma maior confiabilidade dos resultados.

Durante a extrusão ocorre também orientação preferencial dos poros, sendo este um aspecto importante, pois a direção desta orientação é que determina a direção da retração que ocorre no compacto cujo volume é função do formato dos poros (Sudério, 2005).

2.5 Evolução da Microestrutura de Filossilicatos quando Submetidos a Aquecimento

Quando a caulinita é aquecida em temperaturas crescentes, passa por várias transformações, resultantes de reações químicas e de modificações das estruturas cristalinas até a formação da mulita obedecendo à sequência de reações (Cheng *et al.*, 2012):



Inicialmente, ao aquecer o caulim a 100-200°C existe perda de água de umidade e de água adsorvida. Em 500°C a caulinita é desidratada iniciando-se a reação de desidroxilação, ou seja, perda dos grupos (-OH) de sua estrutura cristalina, que é completada a 600°C, temperatura essa que é revelada pela posição do pico endotérmico na curva de análise térmica do caulim, isso ocasiona a mudança estrutural levando a uma reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas, transformando-se em metacaulinita (metacaulim) (Mcconville e Lee, 2005; Magliano e Pandolfelli, 2010; Zhou *et al.*, 2013). Com a perda de hidroxilas há apenas uma diminuição de cristalinidade com pequenas distorções dos íons alumínio na camada octaédrica (Souza Santos, 1989).

À medida que a temperatura aumenta, em aproximadamente a 950°C, no caso para a caulinita bem cristalizada, há um pequeno pico endotérmico antes do pico exotérmico intenso, cujo máximo ocorre a 975°C.

Souza Santos (1989) relata que uma das possibilidades é considerar o pico exotérmico como sendo devido à nucleação de mulita. A reação atribuída por vários autores (Brindley e Nakahira, 1959; Chen e Tuan, 2001; Tatli *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2008) é que ocorre a transformação da metacaulinita bruscamente em uma estrutura do tipo espinélio (contendo silício e alumínio) e libera grande quantidade de fase amorfa de sílica livre (Ghorbel *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2012).

A formação da fase mulita tem início a temperatura aproximadamente acima de 1000°C a partir da fase do espinélio, e a quantidade de mulita aumenta com o aumento da temperatura. Como a estrutura do espinélio não é bem definida há dificuldades no entendimento do mecanismo de formação da mulita a partir dessa fase. A mulita formada apresenta uma morfologia acicular (forma de agulhas), com orientação preferencial ao longo do eixo "c" (Schneider *et al.*, 1994). Material amorfo rico em silício (Si) também é visível a esta temperatura, tendo sido desenvolvido a partir da metacaulinita.

Entre 1050-1200°C, a estrutura do espinélio se transforma em mulita, nas quais seus cristais alongados começam a se desenvolver.

Acima de 1200°C, a fase amorfa rica em sílica livre liberada durante o processo, converte-se em cristobalita, até restarem as únicas fases cristalinas do corpo mulita e cristobalita, e a 1750°C há fusão completa do sistema.

Todavia, as temperaturas das reações da síntese da mulita podem ser modificadas por alguns fatores que vão interferir na curva de análise térmica, tais como: distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas inicialmente utilizadas, formulações (relação de Al/Si), condições de conformação, grau de cristalinidade, velocidade de aquecimento (Lee *et al.*, 2008). Ademais, Ghorbel *et al.* (2008) mencionam que as impurezas no precursor, como por exemplo mica, pode induzir uma fase líquida durante a queima, e a presença desta fase pode variar um pouco a temperatura de formação de cada fase e a sua quantidade.

Alguns estudos foram realizados sobre evolução microestrutural em argilas sinterizadas do grupo da esmectita, podendo-se destacar: Souza Santos (1989) observou que entre 500 e 550°C, ocorre a perda de hidroxilas estruturais para o

caso das bentonitas com ferro, nas bentonitas sem ferro, o pico ocorre a 700°C. A estrutura das esmectitas é preservada, após a perda de hidroxilas, até 800°C no caso das esmectitas dioctaédricas; a perda de hidroxilas destrói a estrutura cristalina das esmectitas trioctaédricas. Acima de 800°C, há um pico duplo, endo-exotérmico, cujos máximos estão a cerca de 880 e 930°C, respectivamente. O primeiro refere-se à destruição do retículo cristalino e o segundo a formação de quartzo-β de mulita. Entre 1400-1500°C há fusão completa.

Wu *et al.* (2005) analisaram as transformações microestruturais de argilas bentoníticas submetidas a tratamentos térmicos, e observaram que abaixo de 150°C, a bentonita desidrata, havendo um pico endotérmico de perda de água absorvida e água intercalada, e este processo é reversível. Quando a temperatura atinge 900°C, caso contenha MgO, a estrutura da argila é destruída completamente, surgindo uma nova fase, a cordierita, quando a temperatura atinge os 1200°C, a cordierita perde estabilidade e é substituída por cristobalita e mulita. Quando a temperatura atinge 1350°C, aparecem às três fases: cordierita (contendo ferro), cristobalita e mulita.

Para Lee *et al.* (2008), a desidroxilação ocorre abaixo de 500°C e a estrutura cristalina característica é, geralmente, perdida acima de 800°C. Uma fase do tipo espinélio cristaliza a partir de 850°C e funde entre 1100 e 1300°C. Um líquido rico em sílica é formado a uma temperatura entre 800-850°C a partir de tetraedros de sílica da estrutura original. A cristobalita se cristaliza em temperaturas acima de 1000°C. A cristalização da mulita começa em torno de 1050°C, e os cristais crescem com o aumento da temperatura de sinterização, resultando na formação de ligações fortes em estrutura com propriedades refratárias que melhoraram as propriedades mecânicas.

Em resumo, pode ser observado que não há uma concordância entre os autores quanto as fases formadas entre as temperaturas de 500 e 1300°C.

Diante do exposto, verifica-se que quando submetidas a tratamentos térmicos (acima de 1000°C) as argilas apresentam uma microestrutura final contendo mulita, fase de grande interesse pois dita as propriedades dos materiais.

2.6 Mulita

A mulita é uma das fases minerais mais importantes tanto em cerâmica tradicional como na avançada. Nos últimos anos vem crescendo o número de

estudos para obtenção de mulita devido as suas características e propriedades refratárias. É consideravelmente rara na natureza em função das suas condições de formação, com altas temperaturas e baixas pressões. A sua ocorrência foi o resultado de atividades vulcânicas, que propiciaram o contato entre o magma superaquecido com rochas sedimentares ricas em alumina produzindo assim o mineral (Schneider *et al.*, 2008; Farias *et al.*, 2015).

De acordo com Schneider *et al.* (2008), estruturalmente, a mulita apresenta-se na forma de uma solução sólida, que corresponde a única fase estável sob condições atmosféricas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Conforme a composição química, a mulita pode ser classificada em mulita primária e secundária, com proporções alumina/sílica de 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), respectivamente. A diferença composicional também reflete em sua microestrutura, na qual varia de um formato de escamas (2:1) para um formato de agulhas (3:2) (Farias *et al.*, 2015).

A mulita estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) de estrutura do tipo ortorrômbica consiste de cadeias octaédricas (AlO_6), localizados nos vértices e no centro da célula unitária paralelo ao eixo cristalográfico c, e ligadas transversalmente por cadeias duplas de tetraedros de alumínio-oxigênio e silício-oxigênio ($\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$), também alinhados paralelamente ao eixo c (Johnson *et al.*, 2001). Os íons Al^{3+} , que substituem íons Si^{4+} , formam vacâncias de oxigênio pela remoção de seus átomos, a fim de proporcionar o balanceamento das cargas. Na Figura 7 está ilustrada a estrutura da mulita e da silimanita (Schneider *et al.*, 2008).

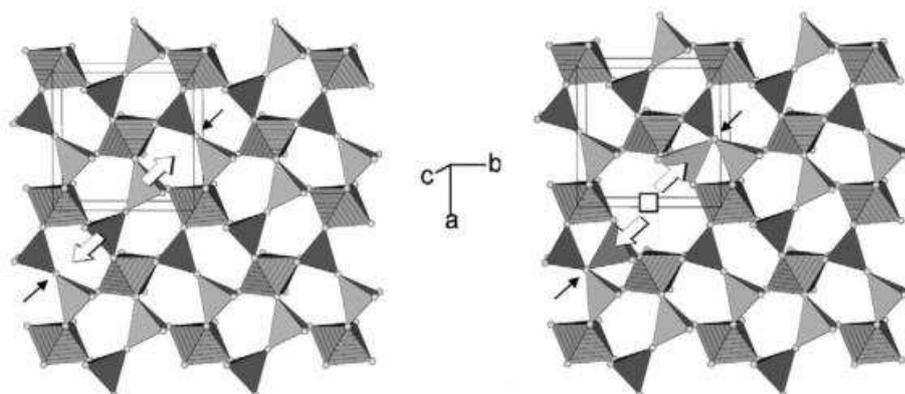


Figura 7 - Estrutura da (a) silimanita e (b) mulita, mostrando o deslocamento atômico em torno da vacância de oxigênio (Schneider *et al.*, 2008).

Tem sido relatado (Souto *et al.*, 2011; Abdi e Ebadzadeh, 2013) que a posição de destaque da mulita em cerâmica é devido às suas excelentes

propriedades químicas, físicas e mecânicas, tais como: boa estabilidade química, elevadas propriedades mecânicas a elevadas temperaturas mesmo em ambientes oxidantes, baixo coeficiente de expansão térmica associado com um bom comportamento ao choque térmico, baixa condutividade térmica e elétrica, excelente resistência à fluência (Akpinar *et al.*, 2012; Sanad *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2013; Santana *et al.*, 2014).

Como consequência, a mulita tornou-se um material cerâmico de grande aplicação tecnológica e está presente em diversas modalidades da indústria cerâmica tradicional (como por exemplo: porcelana e refratários), e também em vários setores da cerâmica avançada (tais como: trocadores de calor, catalisador, filtros, dispositivos ópticos) (Schneider *et al.*, 2008; Bagchi *et al.*, 2010).

2.7 Variáveis de Processamento

Vários estudos vêm sendo realizados com objetivo de desenvolver metodologias para melhorar o processamento dos materiais cerâmico. Nesta subseção, destacam-se alguns dos trabalhos encontrados na literatura que estudaram variáveis de processamento cerâmico similares aos estudados neste trabalho. Uma ordem cronológica é utilizada para apresentação.

Bell (1996) realizou um estudo buscando verificar a influência do tempo de maturação (7, 14 e 28 dias) sobre algumas argilas utilizadas na construção de estradas, concluindo que o tempo de maturação influenciou no módulo de Young de uma mistura de caulim e cal.

Azevedo *et al.* (2003) avaliaram o efeito do teor de umidade associado ao tempo de maturação (4, 8 e 12 dias) da massa sobre as propriedades de placas cerâmicas laminadas. Os resultados evidenciaram que os teores de umidade associados ao tempo de maturação influenciaram nas propriedades das placas cerâmicas.

Nour e Awad (2008) investigaram o efeito da adição de até 4% de MgO e da temperatura de sinterização (1200-1400°C) sobre as propriedades físico-mecânicas de peças obtidas a partir de massas contendo argilas, demonstrando-se que a adição realizada e o aumento de temperatura teve um papel importante no crescimento do grão de mulita e nas propriedades físico-mecânicas.

Ebadzadeh *et al.* (2009) analisaram o efeito do forno elétrico convencional e do microondas para obtenção de mulitas preparadas a partir de argila e alumina prensadas uniaxialmente. Estes observaram que, densidades mais altas foram obtidas para as peças submetidas a aquecimento em forno microondas. Também foi observado que os grãos microestruturais de mulita cresceram com o aumento da densidade a verde em amostras sinterizadas em forno convencional, enquanto que o aquecimento mais rápido no forno de microondas, aparentemente, ajudou a reduzir o crescimento de grãos.

Freitas *et al.* (2009) estudaram três métodos de conformação usados na indústria cerâmica (extrusão, enchimento e prensagem), avaliando as propriedades finais dos materiais na temperatura de queima de 1050°C. Os pesquisadores observaram que, os valores de resistência mecânica foram superiores para as peças obtidas pelo processo de extrusão.

Gonçalves *et al.* (2016) analisaram o comportamento de massas contendo aluminossilicatos e resíduo de alumina submetidas a diferentes tratamentos térmicos (entre 900 e 1400°C), vislumbrando correlacionar às fases formadas com as propriedades finais dos produtos cerâmicos. Os resultados obtidos pelos autores evidenciaram que é possível obter mulita a partir de formulações de argilas com resíduo de alumina, e que a composição, granulometria e temperatura influenciaram sobre a quantidade da fase mulita formada.

Silva *et al.* (2016) estudaram composições contendo caulim e resíduo de alumina, sinterizadas em forno convencional com temperaturas variando de 1450 a 1500°C. Os autores observaram que os valores de absorção de água e porosidade aparente diminuíram com o aumento da temperatura, contribuindo para uma maior densificação e aumento na resistência mecânica, que está relacionado, também, com as transformações de fases, destacando-se o aumento do teor de mulita.

Santana *et al.* (2017) investigaram as mudanças de microestrutura de argilas submetidas a diferentes tratamentos térmicos (taxa de aquecimento, temperatura de sinterização e tempo de permanência na temperatura máxima), buscando uma relação mais direta entre as transformações de fase e a influência de impurezas (ferro e álcalis) no estabelecimento do estado de equilíbrio. Os experimentos foram realizados com aquecimento convencional e microondas. Através dos resultados obtidos, Santana *et al.* (2017) constataram que composições e tratamentos térmicos

que resultam em fase líquida mais abundante obtêm agulhas de mulita mais longas. Além disso, composições químicas que resultam em fases líquidas menos viscosas obtêm agulhas de mulita mais longas e com uma maior razão de aspecto. No entanto, as taxas de aquecimento mais rápidas tendem a atrasar ligeiramente o estabelecimento do equilíbrio, o que parece ter um efeito especial na viscosidade da fase líquida, portanto, no crescimento do grão. Como consequência, a microestrutura resultante contém agulhas de mulita que são menores e mais uniformes em tamanho.

2.8 Análise da Revisão Bibliográfica

Diante do que foi observado na literatura pesquisada pode-se tomar como pontos de interesse a ser considerados na pesquisa os seguintes itens:

- a microestrutura, morfologia dos materiais cerâmicos e, conseqüentemente suas propriedades, são dependentes das matérias-primas e das condições de processamento empregadas, sendo o alinhamento das partículas, alcançado na etapa de conformação, um parâmetro predominante sobre a obtenção de uma microestrutura mais organizada;
- a etapa de conformação é de fundamental importância para o processo cerâmico, uma vez que o material adquire a forma e características estruturais pretendidas. Os processos mais comuns de conformação existentes são: extrusão, prensagem a seco e colagem;
- durante o processo de prensagem uniaxial a força exercida sobre os grânulos não é suficiente para acomodá-los corretamente, provavelmente devido a falta de homogeneidade da pressão, deixando o material com espaços vazios, os quais podem comprometer as propriedades mecânicas dos materiais;
- no processo de extrusão a massa argilosa apresenta, aparentemente, uma maior coesão entre as partículas, no entanto, pode ocorrer orientação preferencial, comprometendo as propriedades do material;
- o controle dos parâmetros envolvidos nos diversos processos de conformação são essenciais para a obtenção de um alinhamento preferencial das partículas;

- a prensagem gera um alinhamento planar e a extrusão um alinhamento preferencial das partículas que é impactado por uma maior tensão de cisalhamento;
- as argilas quando aquecidas, em temperaturas elevadas, passam por várias transformações de fases, as quais influenciam as propriedades dos materiais cerâmicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas argilas do tipo:

- caulim - fornecido pela empresa Rocha Minérios, localizada no município de Juazeirinho - PB, denominada de argila A;
- argila plástica - fornecida pela indústria Armil Mineração do Nordeste, localizada em Parelhas – RN, sendo oriunda do município de Oeiras - PI, denominada de argila B;
- bentonita - uma argila bentonítica natural, policatiônica, proveniente do município de Cubati - PB, denominada de argila C.

3.2 Metodologia

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está resumida no fluxograma mostrado na Figura 8. As seguintes etapas foram executadas.

Etapa I: esta etapa foi constituída pelo beneficiamento e caracterização das matérias-primas.

Etapa II: nesta etapa, são formuladas várias composições a partir das matérias-primas.

Etapa III: esta etapa é de fundamental importância, nas quais são moldados os corpos de prova com as formulações feitas na etapa anterior, por dois processos de conformação (prensagem e extrusão).

Etapa IV: os corpos de prova foram secos em estufa à 110°C e, em seguida, queimados em temperaturas que variaram de 1200 a 1400°C, e taxa de aquecimento de 5°C/min, com permanência de 60min.

Etapa V: por fim, os corpos de prova tratados termicamente são submetidos aos ensaios físico-mecânicos e de caracterização microestrutural.

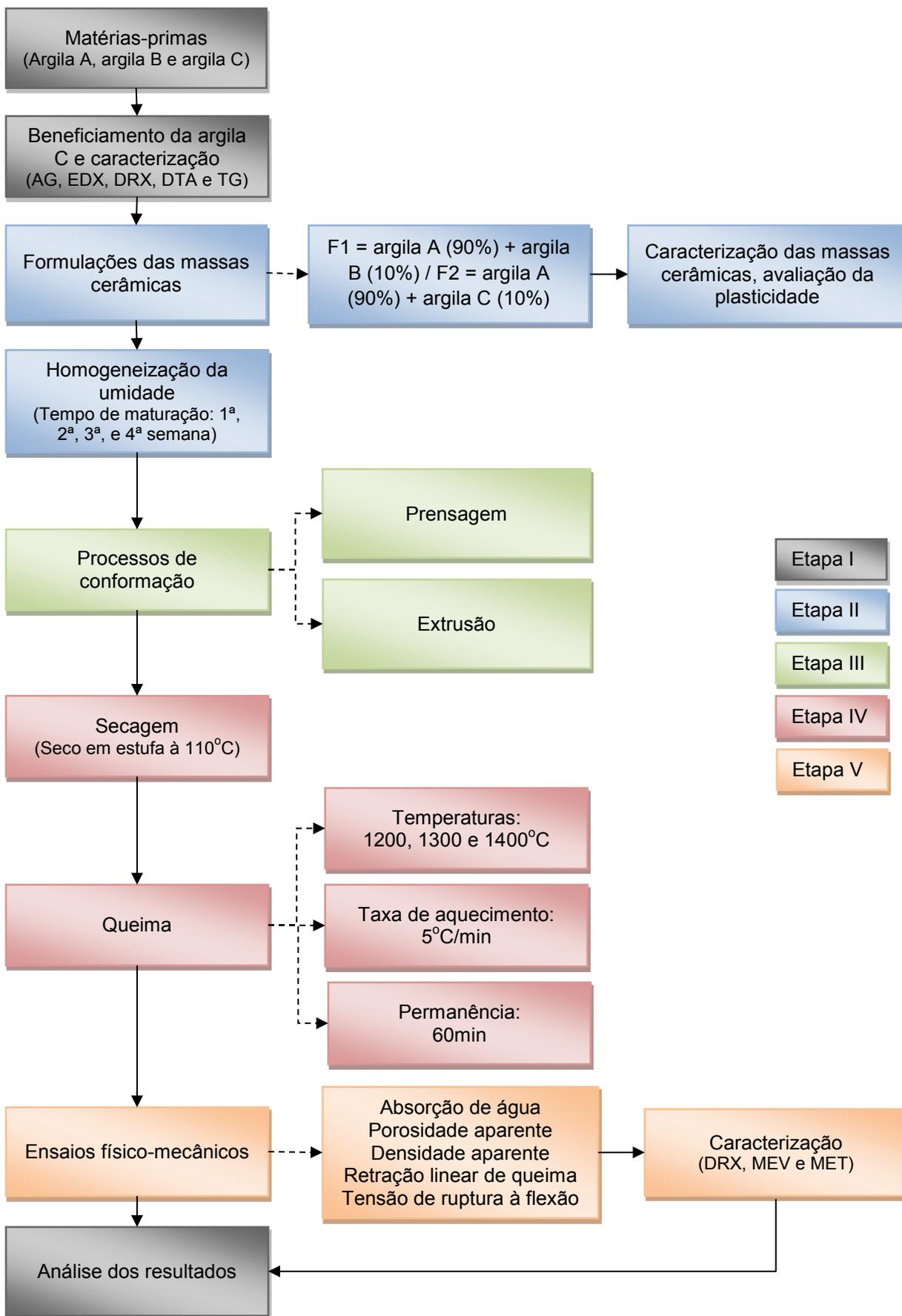


Figura 8 - Fluxograma geral da metodologia utilizada neste trabalho.

3.2.1 Beneficiamento e Caracterização das Matérias-Primas – Etapa I

As argilas A e B foram recebidas já beneficiadas nas malhas ABNT n° 200 (0,074mm) e ABNT n° 325 (0,044mm), respectivamente. A argila C foi seca em estufa na temperatura de 60°C, em seguida submetida ao processo de britagem, em um britador de mandíbula, para proporcionar redução no tamanho dos aglomerados. Posteriormente, a etapa de britagem, a argila foi submetida à etapa de moagem, em moinhos de martelo e galga com objetivo de transformá-la em pó. Após a moagem, foi passada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm).

A caracterização foi efetuada utilizando seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), análise química por fluorescência de raios X (EDX), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) e análise granulométrica por difração de laser (AG).

Os ensaios de DTA, TG e AG, foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB. Os ensaios de EDX e DRX foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

3.2.1.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização, pois promove a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras em análise. Para a realização deste ensaio as amostras foram acondicionadas em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura de 5° até 60° e velocidade do goniômetro foi de 2°/min. Para a identificação das fases cristalinas, foram utilizados os arquivos do banco de dados PCPDFWIN.

3.2.1.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X

A espectroscopia por fluorescência de raios X é uma técnica utilizada para determinar a composição química dos materiais, fornecendo os percentuais de óxidos presentes. As análises químicas das matérias-primas e dos produtos obtidos foram realizadas pelo método semiquantitativo sob vácuo. Os elementos presentes

foram determinados na forma de óxidos. Para esta finalidade, foi utilizado o equipamento da Shimadzu EDX 720 da Shimadzu.

O valor aproximado do ponto de fusão incongruente das amostras foi calculado a partir da composição química por EDX utilizando a fórmula de Schuen (Souza Santos, 1989), sendo:

$$\text{Temperatura de fusão} = \frac{360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}}{0,228} \text{ (em } ^\circ\text{C)} \quad (1)$$

Onde: Al_2O_3 é dada pela razão entre o teor alumina e a soma de teores de alumina e sílica; e RO é a soma dos teores dos outros óxidos (em base calcinada, desconsiderando a fração da perda ao fogo). O valor obtido é aproximadamente igual à refratariedade ou cone pirométrico Orton equivalente da argila, que é definida pela norma da ABNT NBR ISSO 528 (2014). Os cones pirométricos são adimensionais e cada temperatura de fusão corresponde a um cone (Souza Santos, 1989).

3.2.1.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

A análise térmica diferencial (DTA) indica as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações de fases endotérmicas e exotérmicas e a análise termogravimétrica (TG) indica as faixas de temperatura onde ocorrem as perdas de massa, além de serem bastante úteis para auxiliar na determinação da composição mineralógica. Para a realização do ensaio de DTA, as curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3020 da BP Engenharia. Para a realização do ensaio de TG, as curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Simultâneo Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de ar comprimido. A temperatura máxima foi de 1000°C e o padrão óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado. Para ambos os casos foram utilizadas as mesmas condições de aquecimento.

3.2.1.4 Análise Granulométrica por Difração de Laser

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado ao processo de medida óptica através da difração de laser, combinando a relação proporcional entre a difração do laser, a concentração e o tamanho de partículas. Para realização deste ensaio, 5g das

argilas foram dispersas em 250mL de água destilada e 8,9mL de hexametáfosfato de sódio, em um agitador mecânico Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 5min e deixadas em repouso por 24h. Em seguida, as dispersões foram agitadas por 5min e uma alíquota foi coletada e inserida dentro do equipamento CILAS modelo 1064, via úmida, até atingir a concentração de 170 unidades de difração/área de incidência.

3.2.2 Formulações das Massas Cerâmicas – Etapa II

Após a etapa de caracterização, foram formuladas duas composições a partir das matérias-primas. A alta refratariedade do caulim, mineral que apresenta elevada quantidade do argilomineral caulinita, permite o seu uso em massas utilizadas na fabricação de peças de cerâmica branca, enfatizando peças refratárias. Dessa forma, foram formuladas massas com maior quantidade de caulim, pois o objetivo deste trabalho foi produzir materiais que apresentem alta refratariedade. Procurou-se também estabelecer uma proporção de argilas que favorecesse a trabalhabilidade das massas, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das massas cerâmicas utilizadas.

Formulação	Argila A	Argila B	Argila C
F1	90%	10%	-
F2	90%	-	10%

Foram testadas também composições com variação de 5, 7 e 9% das argilas B e C, não obtendo-se resultados satisfatórios. Ademais, para o processo de prensagem, utilizou-se um teor de umidade de 7% segundo a norma ABNT NBR 6457 (2016). Para a conformação dos corpos de prova por extrusão, foi determinada também a plasticidade das diferentes massas, utilizando o método de Casagrande para posterior extrusão, segundo metodologia da ABNT NBR 6459 (2016) e NBR 7180 (2016).

Após formulação, as massas cerâmicas com teores de umidade adequados para os processos de conformação utilizados, ficaram em maturação pelos períodos de 1, 2, 3 e 4 semanas, com o objetivo de melhorar a homogeneização da umidade na massa.

Quando se trabalha com argila plástica para cerâmica vermelha e *ball clays* que contém matéria orgânica, há uma vantagem de se deixar o tempo de maturação maior, pois influencia sobre o grau de hidratação e, conseqüentemente, melhora a plasticidade, devido a presença do ácido húmico e trabalhabilidade da massa. Neste contexto, o tempo de maturação foi escolhido como uma variável a ser analisada dentro de um intervalo de quatro semanas para fabricação de peças da cerâmica branca.

3.2.3 Processos de Conformação – Etapa III

Para confecção dos corpos de prova foram utilizados os processos de prensagem e extrusão. No processo de prensagem a massa foi colocada em um molde rígido, e os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial utilizando uma prensa hidráulica semiautomática (*Servitech*, modelo CT-335), com um molde retangular de dimensões 50mm x 15mm, aplicando uma pré-prensagem de 13,33MPa por 10s e uma prensagem de 20,0MPa por 20s. No processo de extrusão, a massa foi colocada em uma extrusora (*Sew do Brasil LTDA*, modelo FZ52M6), em uma matriz com molde retangular.

3.2.4 Tratamento Térmico - Etapa IV

Após a etapa de conformação, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24h e em seguida, submetidos ao processo de queima em um forno elétrico convencional (*Flyever* Equipamento FE 50 RP) nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e com permanência de 60min na temperatura máxima de queima. O resfriamento ocorreu no próprio forno até a temperatura ambiente.

3.2.5 Ensaio Físico-Mecânicos - Etapa V

Após a etapa de queima, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios físico-mecânicos, determinando-se: absorção de água (segundo o princípio de Arquimedes), porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão em três pontos. Os resultados foram referentes à média de dez corpos de prova, sendo realizada uma análise estatística para cada ensaio físico-mecânico.

3.2.5.1 Absorção de Água

Este ensaio consiste em pesar os corpos de prova queimados e, em seguida, pesar novamente depois de submersos em água destilada por 24h. Esta propriedade é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta, ou seja, determina a quantidade de água necessária para preencher os poros presentes nos corpos de prova cerâmicos. O percentual de água é determinado pela equação a seguir:

$$AA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) 100 \quad (2)$$

onde: AA = absorção de água (%); P_u = peso do corpo de prova úmido (em g); P_s = peso do corpo de prova seco (em g).

3.2.5.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente é expressa percentualmente pela equação a seguir:

$$PA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) 100 \quad (3)$$

onde: PA = porosidade aparente (%); P_u = peso do corpo de prova úmido (em g); P_s = peso do corpo de prova seco (em g); P_i = peso do corpo de prova imerso em água (em g).

3.2.5.3 Densidade Aparente

O procedimento habitualmente utilizado para determinar a densidade aparente consiste em pesar a peça e calcular seu volume baseando-se no princípio de Arquimedes, determinando o líquido deslocado pela peça. Deste modo, calcula-se a densidade aparente (ρ) a partir da seguinte expressão:

$$\rho(g/cm^3) = \left(\frac{P_s}{P_u - P_i} \right) \quad (4)$$

onde: ρ = densidade aparente (g/cm^3); P_s = peso do corpo de prova seco (em g); P_u = peso do corpo de prova úmido (em g); P_i = peso do corpo de prova imerso em água (em g).

3.2.5.4 Retração Linear de Queima

Avalia-se a redução das dimensões lineares dos corpos de prova após queima. A retração linear de queima é calculada a partir dos comprimentos antes e após queima, através da seguinte expressão:

$$RLQ(\%) = \left(\frac{C_S - C_Q}{C_S} \right) 100 \quad (5)$$

onde: RLQ = variações das dimensões lineares após queima (%); C_S = comprimento do corpo de prova após secagem a 110°C (mm); C_Q = comprimento do corpo de prova após queima (mm).

3.2.5.5 Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura mecânica à flexão dos corpos de prova conformados foi determinada pelo ensaio de flexão em três pontos, sendo obtido o valor da carga que é aplicado ao corpo de prova ensaiado utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos da Shimadzu Autograph modelo AG-X, capacidade máxima de 50kN. O ensaio foi realizado nas condições de temperatura ambiente, com célula de carga máxima de 5kN e com velocidade de aplicação de carga de 0,5mm/min e é calculada através da seguinte equação:

$$TRF(MPa) = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (6)$$

onde: TRF = tensão de ruptura à flexão (MPa); P = carga atingida no momento da ruptura (N); L = distância entre os apoios do corpo de prova (mm); b = largura do corpo de prova (mm) e h = espessura do corpo de prova (mm).

3.2.5.6 Análise Estatística

Para cada ensaio físico-mecânico realizado, foi feita a análise estatística utilizando-se um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 4 x 3 (tempo de maturação: 1^a, 2^a, 3^a e 4^a semana; temperatura: 1200, 1300 e 1400°C) e dez repetições usando o software estatístico ASSISTAT 7.7 (Silva, 2009). Para a comparação entre médias foi aplicado o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

3.2.6 Caracterização dos Pós após Tratamento Térmico

Por fim, as fases formadas e a microestrutura desenvolvida após a queima também foram investigadas, para tanto, foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para as caracterizações por DRX e MET, as amostras tratadas termicamente foram submetidas ao processo de moagem e passadas em peneira ABNT nº 200. Já por MEV, foi feita a análise examinando a superfície do corpo de prova. Além disso, os picos característicos das fases contidas nas matérias-primas foram identificados e quantificados com o auxílio de fichas cristalográficas contidas no banco de dados do programa Shimadzu XRD-6000. Para o MEV e MET, foi realizado o tratamento com ácido fluorídrico (HF) a 40% por 10min, a fim remover a fase vítrea em sílica, para posterior análise da morfologia dos cristais de mulita. Os diâmetros das agulhas de mulita foram mensurados através da utilização do programa ImageJ a partir das imagens de obtidas por MET.

As caracterizações de MEV e MET, para os corpos de prova conformados por prensagem referentes à formulação F1, foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise – LAMM, pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife - PE. Os ensaios de MEV dos corpos de prova conformados por prensagem referentes à formulação F2 e por extrusão foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

3.2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para os corpos de prova conformados por prensagem referentes à formulação F1, a caracterização morfológica foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio modelo Quanta 200 FEG, fabricado pela FEI, tensão de 20kV, e ampliação de 60.000X. Para os demais corpos de prova, foi utilizando um microscópio da Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras foram recobertas com ouro, utilizando um evaporador a vácuo, a fim de aumentar a condutividade elétrica superficial.

3.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão, cujas imagens foram obtidas utilizando um microscópio fabricado pela FEI, modelo MORGAGNI 268D, com tensão de 50kV e ampliação de até 180.000X. Esta técnica foi empregada com o intuito de investigar a morfologia e os tamanhos de partículas das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos nos ensaios de caracterização (Etapas I, II e V) e físico-mecânicos (Etapas IV e V) utilizando-se o processo de conformação por prensagem e extrusão para as formulações F1 e F2.

4.1 Caracterização das Matérias-Primas (Etapa I)

4.1.1 Composição Química por Fluorescência de Raios X

Na Tabela 2 estão contidos os valores da composição química das matérias-primas.

Tabela 2 - Composição química das matérias-primas.

Amostras	Óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Outros	PR
Argila A	45,69	39,47	0,46	0,89	NE	NE	NE	0,22	13,27
Argila B	54,48	27,46	2,58	3,97	1,49	0,76	0,87	0,62	7,77
Argila C	46,76	29,13	6,40	0,52	2,45	0,80	1,15	1,63	11,16

ND – Não Encontrado; PR – Perda ao Rubro.

Os principais óxidos são SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e MgO, ao passo que o CaO e TiO₂ estão presentes apenas em pequenas quantidades.

Verifica-se a partir dos dados da Tabela 2 que a quantidade de SiO₂ (média de 48,98%) indica a presença de argilominerais, tais como: caulinita e mica, bem como a presença de quartzo livre e feldspato na amostra. A quantidade de Al₂O₃ está relacionada à caulinita, apresentando elevados teores (média de 32,02%) que tende a aumentar a refratariedade da massa argilosa.

Observa-se que a argila A apresentou baixo teor de óxido de ferro (Fe₂O₃), 0,46%, e teores mais elevados de 2,58% para a argila B e 6,40% para a argila C. Logo, os produtos de queima destas argilas, provavelmente, apresentarão cores claras, devido ao baixo teor de Fe₂O₃ (Nzeukou *et al.*, 2013).

Quanto aos óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO), observa-se que a argila B contém uma quantidade mais elevada de K₂O (3,97%) e a argila C de MgO (2,45%). A principal função dos álcalis presentes nas

amostras é atuar como fundentes, contribuindo para formação de fase vítrea e diminuir a sua refratariedade (Mahmoudi *et al.*, 2016).

Os valores de perda ao rubro (PR) variaram entre 7,77% e 13,27% para a argila B e para a argila A, respectivamente, que representam a perda de água livre, adsorvida, coordenada e perda das hidroxilas dos argilominerais.

Os resultados evidenciaram que as argilas possuem composição química típica de argilas da cerâmica tradicionais e/ou avançadas, e valores similares foram observados em estudos feitos por Aza *et al.* (2014) e Mahmoudi *et al.* (2016). Além disso, a argila B apresentou composição química similar com as argilas plásticas do tipo *ball clay* do município de Oeiras no Piauí (Souza Santos, 1989), sendo diferente das *ball clays* clássicas, visto que o teor de K_2O é muito elevado e ausência de matéria orgânica.

4.1.2 Difração de Raios X

Na Figura 9 estão apresentados os padrões de difração de raios X das argilas A, B e C.

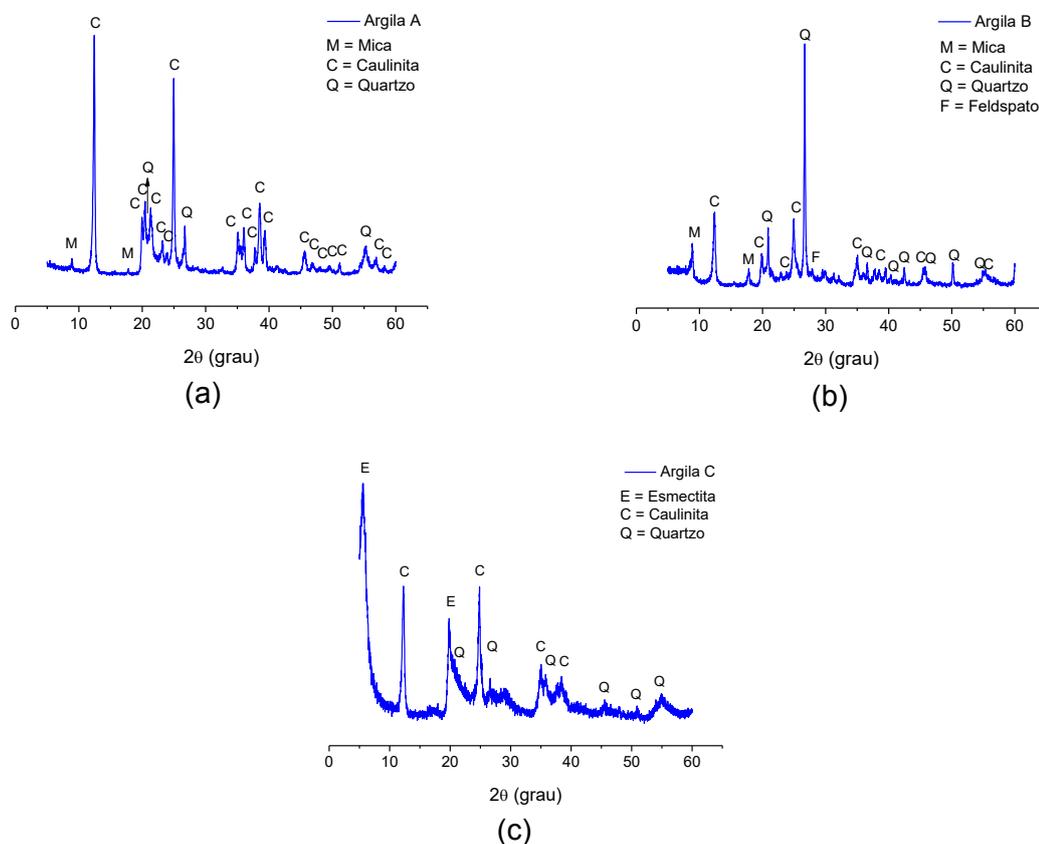


Figura 9 – DRX das argilas (a) A, (b) B e (c) C.

Analisando os padrões de difração de raios X, observa-se nas amostras das argilas A e B a presença, predominantemente, de caulinita (JCPDS 78-2110) e, em menor quantidade, por mica (JCPDS 83-1808) e quartzo (JCPDS 46-1045) como fases cristalinas. A argila B apresentou ainda um pico característico de feldspato potássico (JCPDS 89-8573). Por outro lado, a argila C apresentou picos de esmectita (JCPDS 13-0135), caulinita (JCPDS 79-1570) e quartzo (JCPDS 46-1045).

Pode-se verificar que o Fe_2O_3 presente na argila C (Tabela 2) está relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita, já que não foi observada a presença de goetita, ilita ou outras fases que poderiam ser fontes de óxidos e hidróxidos de ferro. Os picos característicos dos argilominerais encontrados nas argilas A, B e C, estão compatíveis com os trabalhos reportados por Xu *et al.* (2015) e Alves *et al.* (2016) para a argila A, Menezes *et al.* (2014) para a argila B e Silva *et al.* (2017) para a argila C.

4.1.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Na Figura 10 estão apresentadas, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) das argilas A, B e C.

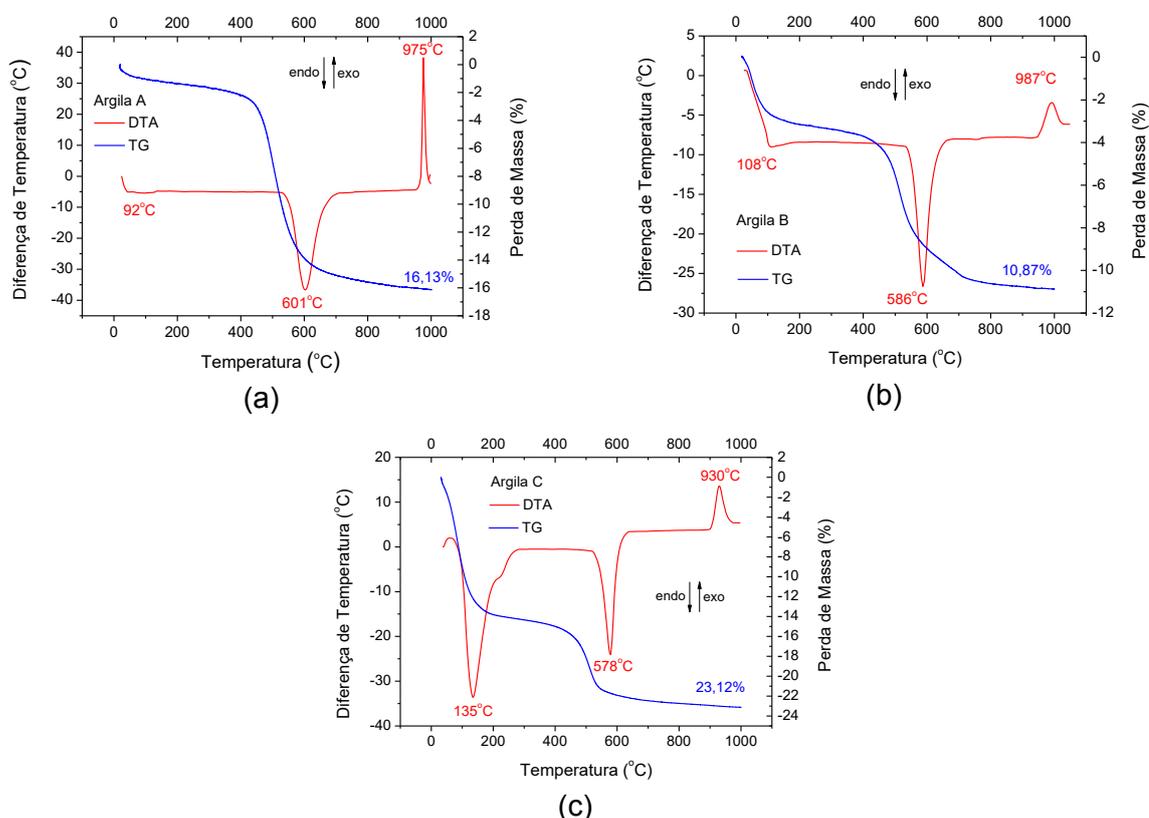


Figura 10 – DTA e TG das argilas (a) A, (b) B e (c) C.

Pela curva de DTA da argila A, pode-se observar um pequeno pico endotérmico com máximo em 92°C, caracterizando a perda de água livre; um intenso pico endotérmico a aproximadamente 601°C, que está relacionado a perda de hidroxilas da folha octaédrica; e pico exotérmico com máximo em 975°C, característico da nucleação da mulita com liberação de quartzo-β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

De acordo com a curva de DTA da argila B, foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico com máximo em 108°C, característico da perda de água livre; um pico endotérmico a aproximadamente 586°C, característico da perda de hidroxilas da folha octaédrica; e pico exotérmico com máximo em 987°C, característico da nucleação da mulita com liberação de quartzo-β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Analisando a curva de DTA da argila C, pode-se observar um grande pico endotérmico com máximo em 135°C, caracterizando a perda de água livre e adsorvida; uma pequena banda endotérmica em torno de 220°C, característico da perda de água coordenada; pico endotérmico com máximo em 578°C caracterizando a perda de hidroxilas da folha octaédrica e pico exotérmico com máximo em 930°C característica da nucleação da mulita com liberação de quartzo-β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Mediante análise das curvas de TG das argilas A, B e C, observa-se que a perda total de massa foi de 16,13, 10,87 e 23,12%, respectivamente, correspondente às perdas de águas e hidroxilas dos argilominerais. Transformações térmicas semelhantes também foram observadas por Issaoui *et al.* (2016) para a argila A, Cartaxo *et al.* (2017) para a argila B e Gama *et al.* (2017) para a argila C.

4.1.4 Análise Granulométrica por Difração de Laser

Na Figura 11 estão apresentados os resultados da distribuição de tamanho de partícula por difração de laser das matérias-primas. Além disso, na Tabela 3 estão relacionados os valores das frações acumuladas abaixo de 2μm, entre 2 e 20μm e superior a 20μm, assim como os valores do diâmetro médio das partículas.

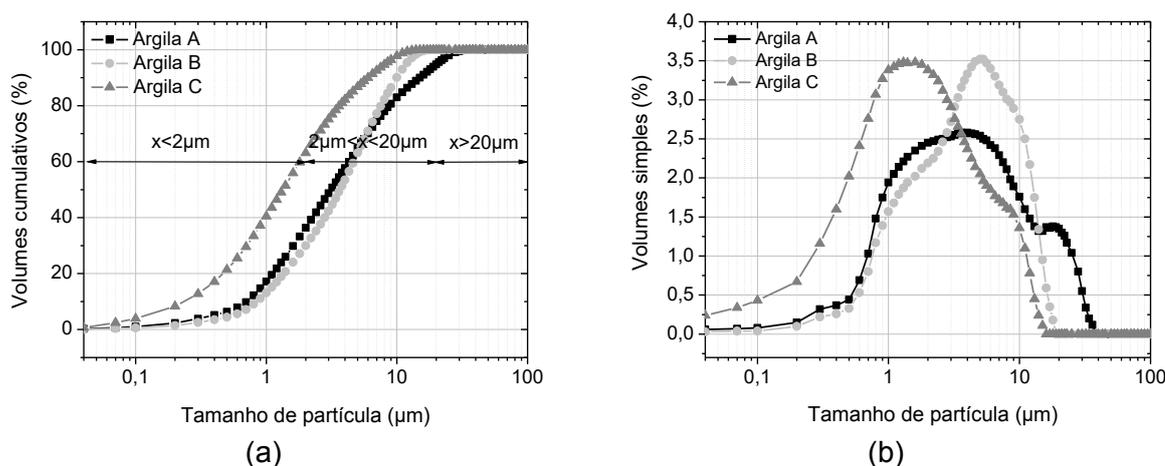


Figura 11 - Distribuição granulométrica das argilas A, B e C.

Tabela 3 - Distribuição por tamanho de partículas das matérias-primas.

Amostras	($x \leq 2 \mu\text{m}$) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
Argila A	36,40	0,71	3,13	14,99	5,58
Argila B	30,00	0,85	3,67	9,98	4,59
Argila C	63,16	0,23	1,34	5,99	2,30

x = fração acumulada; D10 = Diâmetro a 10%; D50 = Diâmetro a 50%; D90 = Diâmetro a 90%.

As curvas de distribuição granulométrica das argilas apresentaram comportamento do tipo bimodal. A argila A apresentou maior diâmetro médio de partículas ($5,58 \mu\text{m}$) e a argila C o menor diâmetro, equivalente a $2,30 \mu\text{m}$. Também foi possível observar um teor elevado ($63,16\%$) de partículas abaixo de $2 \mu\text{m}$ (comumente denominado fração argila) para a argila C e menor para argila B, equivalente a $30,0\%$. No que se refere aos diâmetros nas faixas de D10, D50 e D90, verifica-se que variou de $0,71$ a $14,99 \mu\text{m}$ para a argila A, de $0,85$ a $9,98 \mu\text{m}$ para a argila B e $0,23$ a $5,99 \mu\text{m}$ para a argila C, respectivamente.

A distribuição granulométrica tem grande influência no empacotamento de partículas a verde e na sinterização do produto queimado. Comparando os resultados da distribuição do tamanho de partículas da argila C com argilas bentoníticas de Boa Vista, PB (Costa *et al.*, 2012), Pedra Lavrada, PB (Silva *et al.*, 2013) e Sossego, PB (Pereira *et al.*, 2014), verifica-se que a argila em estudo apresenta maior quantidade de partículas finas. Conforme Chen e Tuan (2001), quanto menor o tamanho de partícula, maior é a área superficial, sendo este um

fator importante para o aumento da reatividade entre as partículas, acelerando a cinética das reações e favorecendo o processo de difusão que dita às transformações de fase.

4.2 Caracterização das Massas Cerâmicas (Etapa II)

4.2.1 Composição Química por Fluorescência de Raios X

Na Tabela 4 estão contidos os valores composição química das massas cerâmicas formuladas.

Tabela 4 – Composição química das formulações.

Amostras	Óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Outros	PR
F1	45,05	37,85	0,62	1,11	0,82	NE	0,07	0,22	14,26
F2	44,62	38,52	0,78	0,70	1,14	0,10	0,05	0,22	13,87

ND – Não Encontrado; PR – Perda ao Rubro.

Observa-se que a quantidade de óxido de silício (SiO₂) foi de 45,05% e 44,62% para as formulações F1 e F2, respectivamente. Observou-se uma pequena quantidade do teor de Fe₂O₃ nas massas que corresponde a 0,62 para a formulação F1 e de 0,78 para a formulação F2, estando dentro dos valores aceitáveis para queima branca. A maior porcentagem de K₂O presente na formulação F1 é outro fator preponderante para o processo de densificação, devido à grande tendência de formação de fase líquida durante a queima, facilitando a difusão de íons alumínio, beneficiando a nucleação e o crescimento da fase mulita (Santana *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2017).

A partir da composição química das massas cerâmicas formuladas (Tabela 4) e da fórmula de Shuen foi calculado o ponto de fusão incongruente aproximado que estão apresentados na Tabela 5, na mesma tabela também estão contidos os valores do cone pirométrico (CO) equivalente ou refratariedade.

Tabela 5 - Ponto de fusão incongruente aproximado e cone pirométrico equivalente das massas cerâmicas formuladas.

Formulações	Ponto de Fusão Incongruente (°C)	Classificação	Cone Pirométrico
F1	1764	Alta refratariedade	34
F2	1766	Alta refratariedade	34

Analisando os valores do cone pirométrico, observar-se que as formulações apresentaram aproximadamente, uma refratariedade de CO 34 (1763°C). A refratariedade mínima, ou cone pirométrico mínimo, para que um material possa ser considerado refratário, corresponde a CO 15 (1435°C), sendo tanto melhor a refratariedade quanto mais alto for o cone. Logo, essas composições possuem elevada refratariedade, sendo consideradas como sílico-aluminosas refratárias.

4.2.2 Análise Granulométrica por Difração de Laser

Na Figura 12 e na Tabela 6 estão apresentados os resultados da distribuição de tamanho de partícula por difração de laser das massas cerâmicas formuladas.

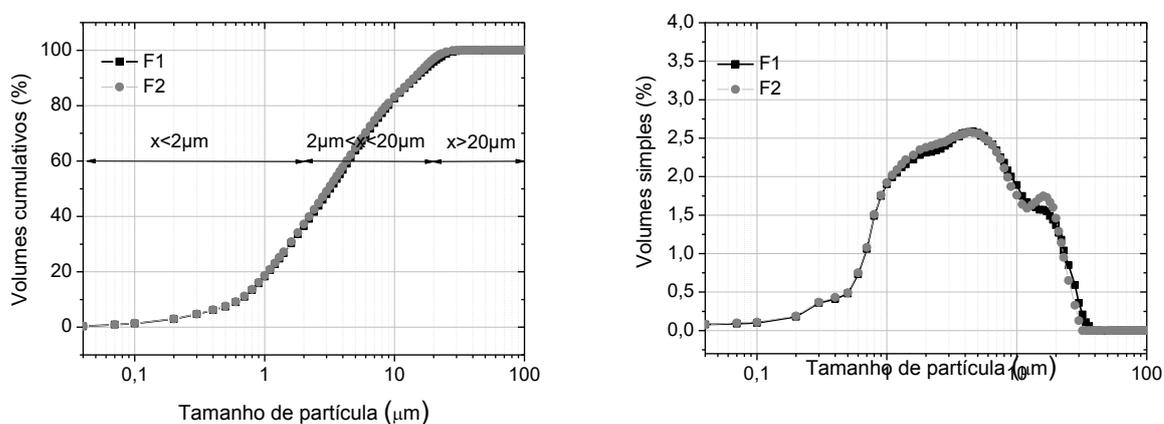


Figura 12 - Distribuição granulométrica das massas cerâmicas formuladas.

Tabela 6 - Distribuição por tamanho de partículas das formulações.

Amostras	($x \leq 2 \mu\text{m}$) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
F1	36,45	0,65	3,20	14,58	5,50
F2	37,20	0,64	3,09	14,18	5,27

x = fração acumulada.

Observando os dados da Tabela 6 verifica-se que o diâmetro médio das partículas foi de 5,50 μ m para a formulação F1 e de 5,27 μ m para a formulação F2. Também foi possível observar um percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μ m, equivalente a 36,45% para a formulação F1, correspondente a fração argila, e de 37,20% para a formulação F2. No que se refere aos diâmetros nas faixas de D10, D50 e D90, verifica-se que a formulação F1 variou de 0,65 a 14,58 μ m e a formulação F2 variou de 0,64 a 14,18 μ m, respectivamente.

Estas distribuições estão compatíveis com os dados da distribuição granulométrica das matérias-primas precursoras, respeitando os percentuais das misturas, pois levando em consideração que 90% dessa composição é da argila A, houve pouca variação. Para a formulação F2, verifica-se um pequeno ombro que é influência dos 10% da argila C.

4.2.3 Avaliação da Plasticidade

Na Tabela 7 estão apresentados os dados dos limites de Atterberg das argilas A, B e C e das formulações F1 e F2.

Tabela 7 – Plasticidade das argilas A, B e C e das massas cerâmicas.

Amostras	Limites de Atterberg (%)		
	LL	LP	IP
Argila A	48,55	37,68	10,87
Argila B	48,55	26,21	22,34
Argila C	47,15	31,13	16,02
F1	47,15	33,38	13,77
F2	48,55	33,64	14,91

LL - Limite de Liquidez; LP - Limite de Plasticidade; IP - Índice de Plasticidade.

Materiais que apresentam IP entre 1 e 7% são considerados fracamente plásticos, de 7 a 15% são medianamente plásticos e acima de 15% altamente plásticos. De acordo com essa classificação, os valores de IP determinados para as argilas B e C indicam que são altamente plásticas (IP > 15%). Por outro lado, a argila A e as formulações F1 e F2 são moderadamente plásticas (7 < IP ≤ 15%) (Caputo e Caputo, 2015). Segundo Sousa Santos (1992), o índice de trabalhabilidade para o processo de extrusão encontra-se no intervalo de 28 a 34%.

Além disso, o índice de plasticidade obteve valores satisfatórios para conformação por prensagem.

A plasticidade depende da presença de fração argilosa e é também influenciada pela morfologia das partículas, composição química e mineralógica. Observa-se uma pequena diferença no limite de plasticidade das formulações, provavelmente a granulometria mais fina (Tabela 3) da formulação F2, favoreceu a maior consistência observada para essa massa.

4.3 Caracterização e Ensaio Físico-Mecânicos das Amostras Tratadas Termicamente (Etapa V)

4.3.1 Cor após Queima

A Figura 13 ilustra a mudança de coloração dos corpos de prova das formulações F1 e F2, conformados por prensagem e por extrusão, em função da temperatura de queima.

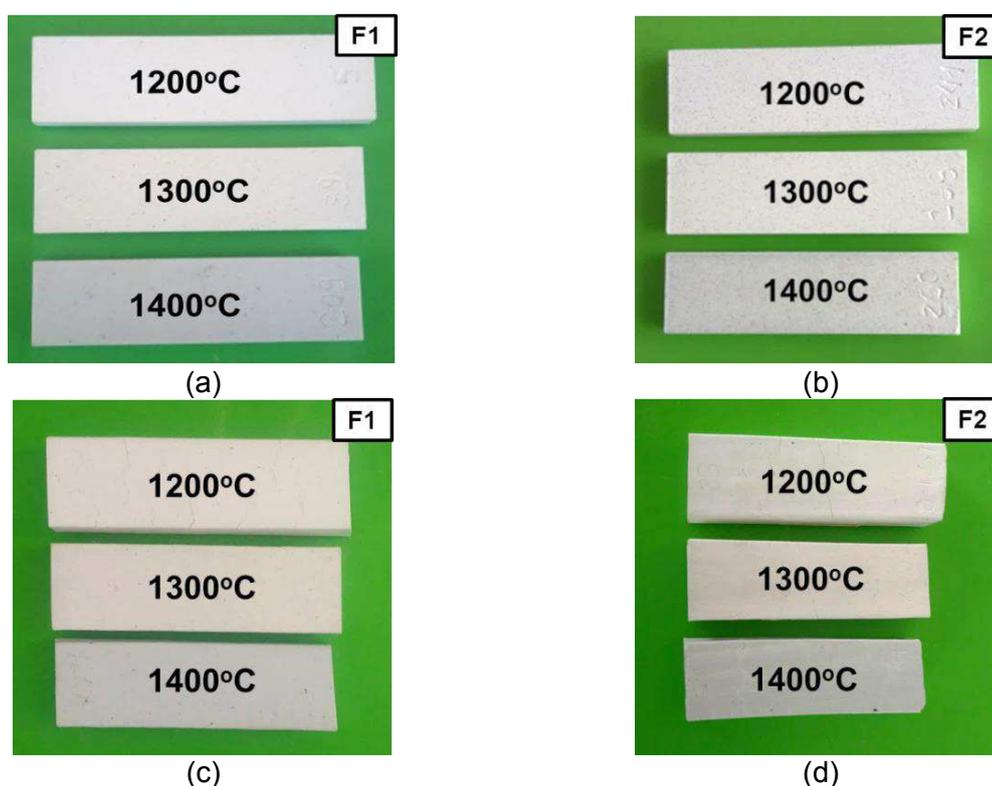


Figura 13 - Coloração dos corpos de prova conformados por prensagem: F1 (a), F2 (b); e por extrusão: F1 (c), F2 (d), após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C.

Observa-se que com o aumento da temperatura de queima ocorreu uma leve intensificação na cor dos corpos de prova das formulações F1 e F2,

conformados pelos processos de prensagem e de extrusão, variando de uma tonalidade branca até cinza claro. Fazendo uma correlação dos aspectos observados na coloração dos corpos de prova com a composição química (Tabela 4), pode-se observar que o baixo teor Fe_2O_3 e TiO_2 , que são conhecidos como os principais corantes, exerceu pouca influência sobre a coloração das amostras após a queima, apresentando cores claras, como observado na Figura 13. Aspectos semelhantes foram observados por Xu *et al.* (2015). Logo, com base nas cores dos corpos de prova após queima, conclui-se que as amostras têm uso provável na fabricação de material refratário sílico-aluminoso, segundo Sousa Santos (1989).

4.3.2 Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X da evolução das fases mineralógicas das amostras referentes às formulações F1 e F2, com tempo de maturação de uma semana, após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C, conformadas por prensagem e extrusão, estão apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

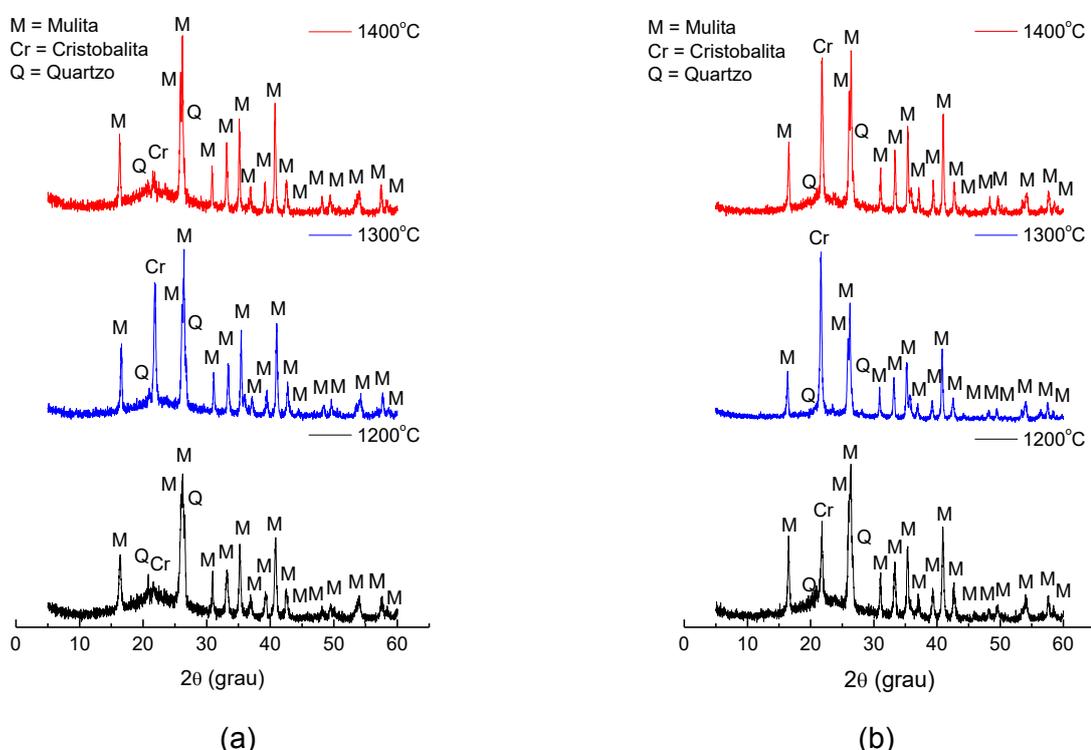


Figura 14 – DRX das amostras após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C; com tempo de maturação de uma semana para as formulações F1 (a) e F2 (b); conformadas por prensagem.

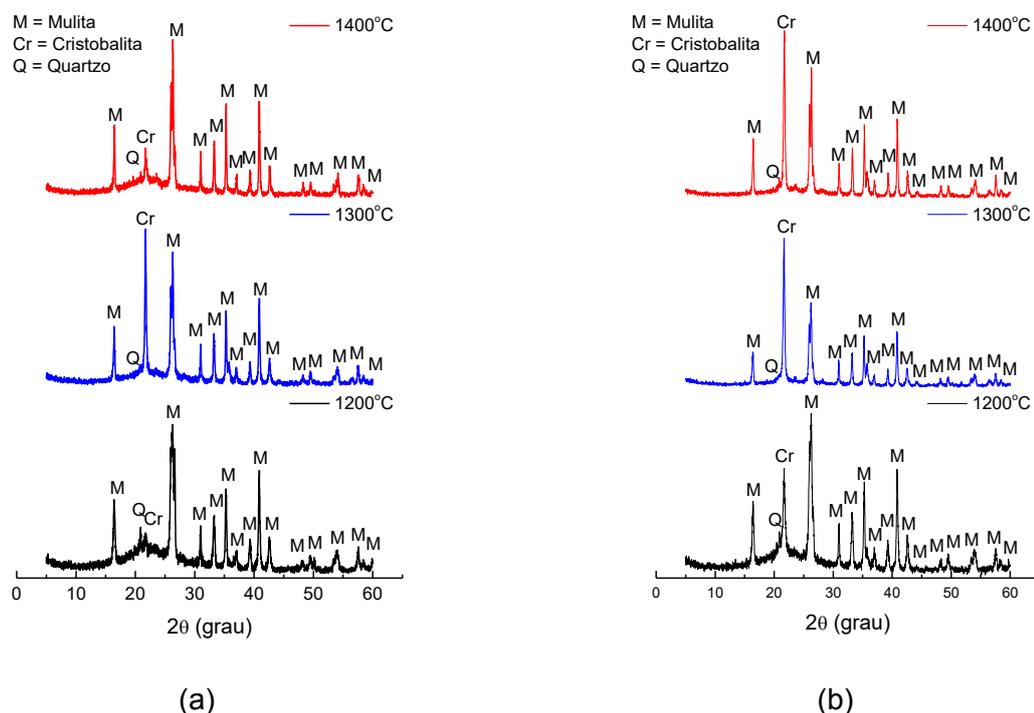


Figura 15 - DRX das amostras após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C; com tempo de maturação de uma semana para as formulações F1 (a) e F2 (b); conformadas por extrusão.

Os resultados para os outros tempos de maturação, referentes às formulações F1 e F2, não são apresentados devido aos comportamentos semelhantes.

Analisando os padrões de difração de raios X apresentados, observa-se para todas as amostras a presença das seguintes fases mineralógicas: mulita (JCPDS 79-1276), cristobalita (JCPDS 82-0512) e quartzo (JCPDS 46-1045), com predominância dos picos de mulita. A presença destas fases também foram observadas por Alves *et al.* (2016) utilizando formulações à base de caulins e com intervalo de temperatura 1300-1500°C.

Verifica-se também a presença de uma pequena banda, em 2θ variando de 15 à 30°, principalmente, nas temperaturas de 1200°C, característica da presença de material amorfo, ou seja, fase vítrea devido ao excesso de SiO_2 , como reportado na literatura (Mcconville e Lee, 2005; Silva *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2017). Observa-se que a formulação F1 é mais rica em K_2O (Tabela 4) então, provavelmente, a maior quantidade de fase vítrea pode estar relacionado com esse óxido que tem o ponto de fusão menor, formando uma viscosidade mais baixa.

Nas formulações F1 e F2, pode-se observar um pico de cristobalita caracterizado pela distância interplanar de 4,04Å. Para a formulação F1, observa-se que houve uma intensificação desse pico com o aumento da temperatura de 1200 para 1300°C. Segundo Cheng *et al.* (2012) e Alves *et al.* (2016), forma-se cristobalita devido ao excesso de sílica a partir de 1000°C. Magliano e Pandolfelli (2010) explicam em termos da cinética da reação que a mistura de alumina e sílica gera picos de cristobalita em amostras aquecidas por volta de 1200°C devido a cristalização da sílica amorfa. Em 1400°C observa-se uma redução na intensidade desses picos, indicando que ocorreu a difusão da cristobalita, formando sílica amorfa, esta por sua vez reage com a alumina para a formação da mulita (Magliano e Pandolfelli, 2010; Yu *et al.*, 2015).

A formulação F2, nas temperaturas de 1200 e 1400°C apresentou pico de cristobalita mais intenso quando comparado com a formulação F1. Fazendo uma correlação com a composição química, observa-se que a formulação F2 contém maior teor de óxidos fundentes, com o aumento da temperatura pode ter acelerado o processo de nucleação da cristobalita, provocando, possivelmente, o surgimento de uma grande quantidade de fase líquida de baixa viscosidade.

Com o aumento da temperatura percebe-se que os picos de mulita se intensificaram e os de quartzo diminuíram de intensidade, comportamento este observado nas duas formulações, o que pode estar relacionado com a maior interação entre as partículas de alumina e sílica.

Na Tabela 8 estão apresentados os percentuais de fases cristalinas obtidos pelos padrões de difração de raios X, das amostras referentes às formulações F1 e F2, com tempo de maturação de uma semana, após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C, conformadas por prensagem e extrusão.

Mediante análise dos dados da Tabela 8, observa-se que a fase majoritária é mulita. Outras fases como quartzo e cristobalita estão presentes em menores proporções. Com a elevação da temperatura de 1200 para 1400°C, verifica-se para todas as amostras, uma redução no percentual de quartzo e um aumento no teor de mulita, o que pode estar relacionado com a maior interação entre as partículas de sílica e alumina.

Tabela 8 - Percentuais de fases cristalinas das amostras após tratamento térmico de 1200, 1300 e 1400°C; com tempo de maturação de uma semana para as formulações F1 e F2, conformadas por prensagem (P) e por extrusão (E).

Amostras	Quartzo (%)	Cristobalita (%)	Mulita (%)	Cristalinidade (%)
F1-1200-P	9,75	0,95	57,23	67,92
F1-1300-P	7,63	7,99	63,86	79,48
F1-1400-P	3,14	1,10	74,53	78,77
F2-1200-P	6,68	4,01	59,33	70,03
F2-1300-P	3,86	14,34	64,34	82,54
F2-1400-P	2,66	10,17	65,54	78,37
F1-1200-E	10,74	1,12	54,83	66,70
F1-1300-E	4,19	10,46	62,64	77,29
F1-1400-E	3,67	1,68	63,09	68,44
F2-1200-E	10,57	4,56	58,26	73,39
F2-1300-E	3,37	16,47	64,96	84,79
F2-1400-E	2,92	12,90	69,93	85,76

No que se refere à cristalinidade, verifica-se um aumento quando a temperatura passou de 1200 para 1300°C. Através dos resultados apresentados na Tabela 8 e dos padrões de difração (Figuras 14 e 15), observa-se que ocorreu um aumento também na intensidade das fases cristalinas presentes (cristobalita e mulita). Para a temperatura de 1400°C a cristalinidade foi reduzida, provavelmente está relacionada com o aumento da fase amorfa, já que é possível observar uma redução na intensidade dos picos de cristobalita.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 16 e 17 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das formulações F1 e F2, respectivamente, com tempo de maturação de uma semana e quatro semanas, após tratamento térmico de 1200 e 1400°C, conformadas por prensagem.

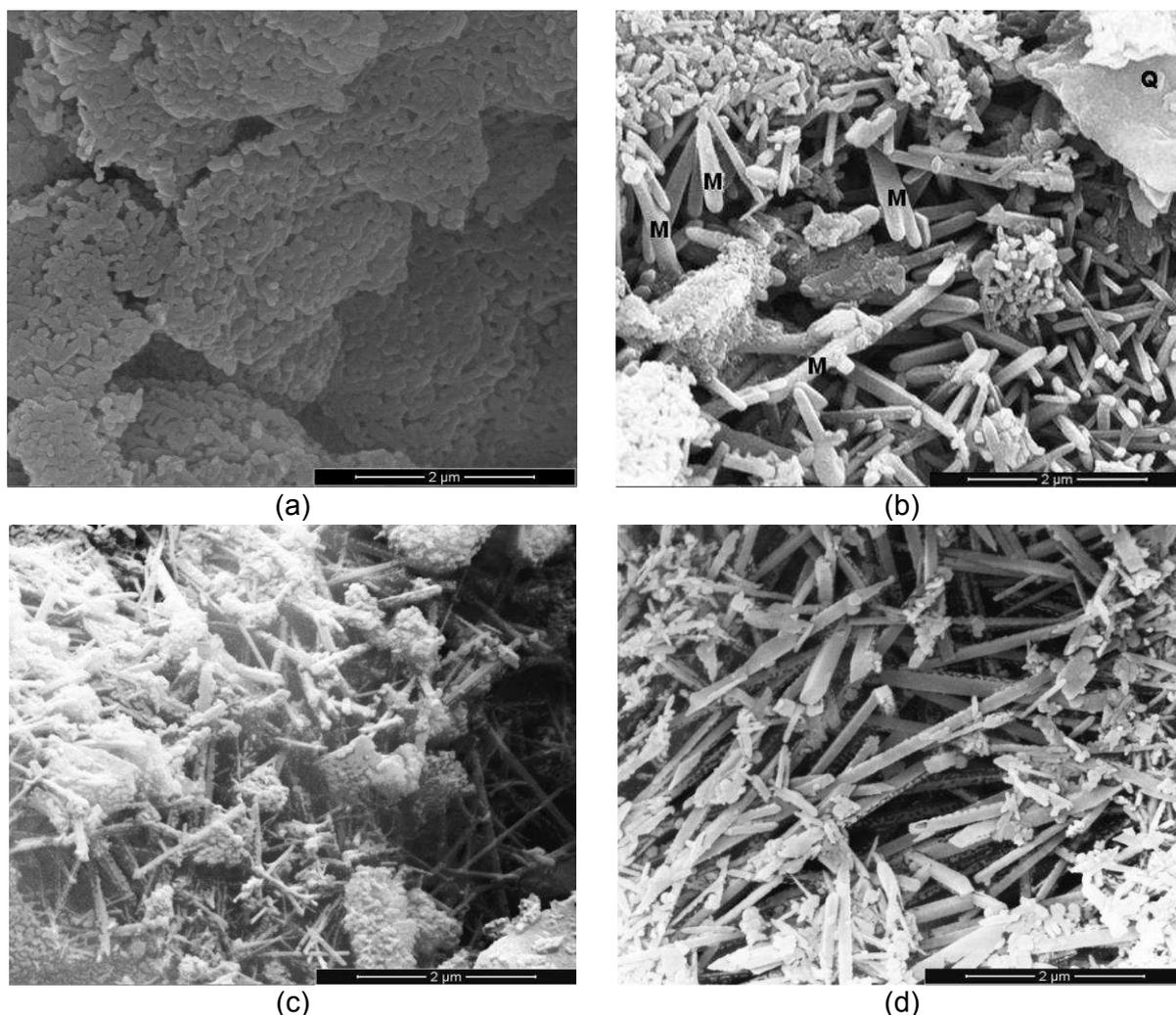


Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F1, conformadas por prensagem após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (M = mulita, Q = quartzo; S1 = 1^a semana; S4 = 4^a semana).

A partir das micrografias das Figuras 16 e 17, pode-se observar que o tratamento térmico à 1200°C proporcionou uma microestrutura caracterizada pela formação de pequenas agulhas de mulita, provavelmente de mulita primária, pois segundo alguns pesquisadores (Lee *et al.*, 1999; Mcconville e Lee, 2005; Lee *et al.*, 2008; Deniel *et al.*, 2010), essa é a fase característica dessa faixa de temperatura quando argilas são submetidas a tratamentos térmicos. Com o aumento da temperatura para 1400°C observa-se a presença de cristais de mulita com maiores dimensões, que é caracterizada pelo crescimento dos grãos anteriormente formados, tornando-os mais alongados, mantendo a forma do tipo agulhas, provavelmente, são de mulita secundária. A formação da mulita secundária ocorre da fase líquida transitória, onde acontece a precipitação dos cristais. Além disso, nas micrografias é perceptível a presença de algumas partículas dispersas que,

provavelmente, são oriundas de quartzo e também de fase vítrea que se origina a partir do líquido a alta temperatura. Micrografias com aspectos similares foram obtidos por Lecomte-Nana *et al.* (2013b).

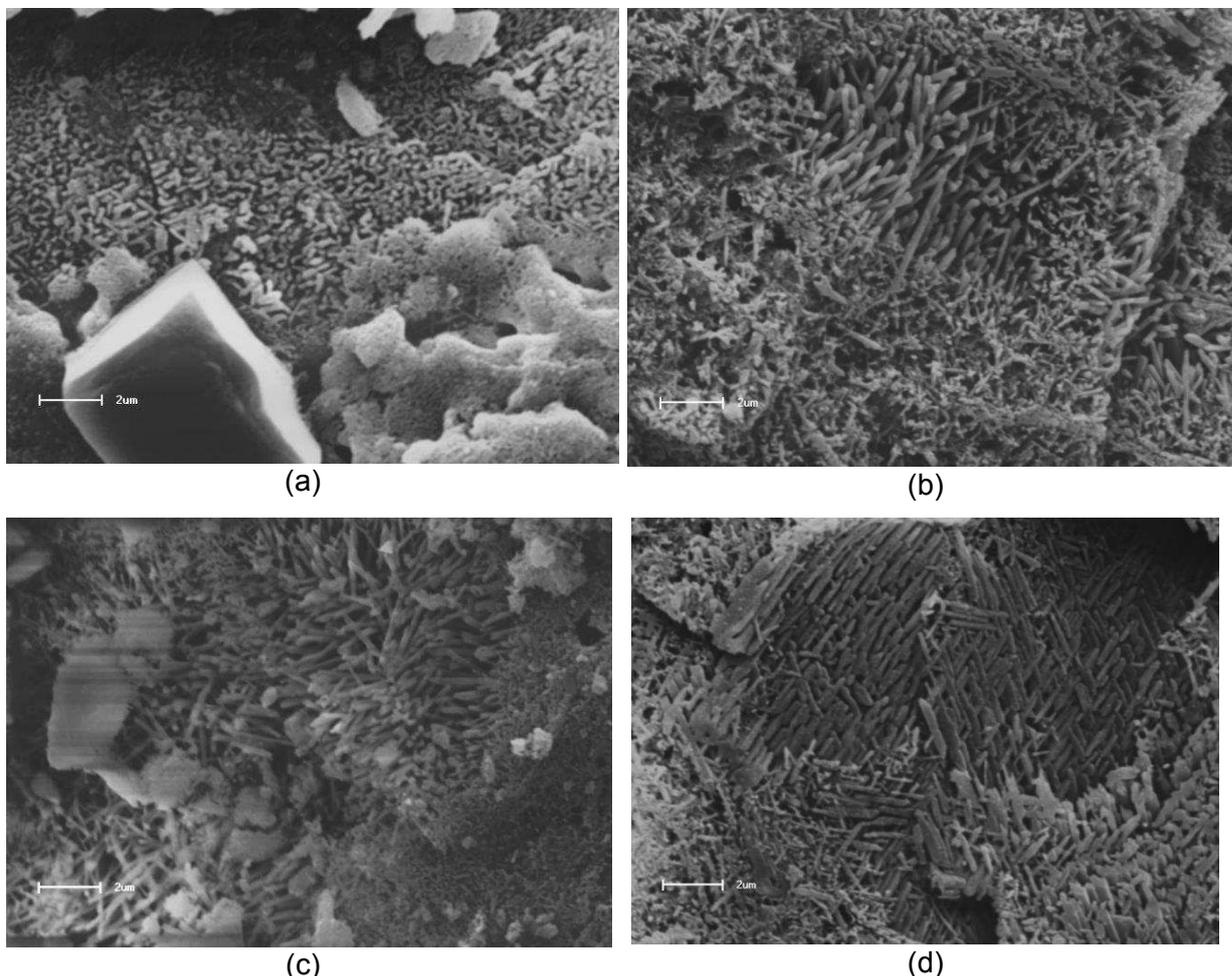


Figura 17 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F2, conformadas por prensagem após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).

Na Figura 17 (d), observa-se ainda uma estrutura em camadas com agulhas intercaladas, não foi observada uma tendência de alinhamento preferencial, e sim uma estrutura com orientação do tipo planar e o entrelaçamento destas agulhas, que é típica do processo de prensagem. Resultados similares foram obtidos por Gridi-Bennadji *et al.* (2009) e Xu *et al.* (2015), obtendo-se uma textura planar perpendicular ao eixo da pressão aplicada. Além disso, as amostras obtidas pelo processo de prensagem, apresentam um entrelaçamento que, de acordo com Xu *et al.* (2015), favorece a melhoria da resistência mecânica.

De acordo com Magliano e Pandolfelli (2010), as impurezas quando em solução na estrutura de cristal de mulita, reduzem a energia de superfície em

algumas direções do cristal, conduzindo a um crescimento preferencial em outras direções, resultando na formação de grãos alongados. Portanto, quanto maior a solubilidade de impurezas na mulita, mais acicular será o formato cristal. Piva *et al.* (2015) ainda relatam que menores viscosidades da fase líquida aumentam a difusão das espécies envolvidas na cristalização da mulita e, conseqüentemente, atenuam o crescimento do cristal. Chen *et al.* (2004) acrescentam que o contínuo crescimento no tamanho dos grãos com o aumento da temperatura indica a possibilidade de transformação da mulita primária em mulita secundária.

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das formulações F1 e F2, respectivamente, com tempo de maturação de uma semana e quatro semanas, após tratamento térmico de 1200 e 1400°C, conformadas por extrusão.

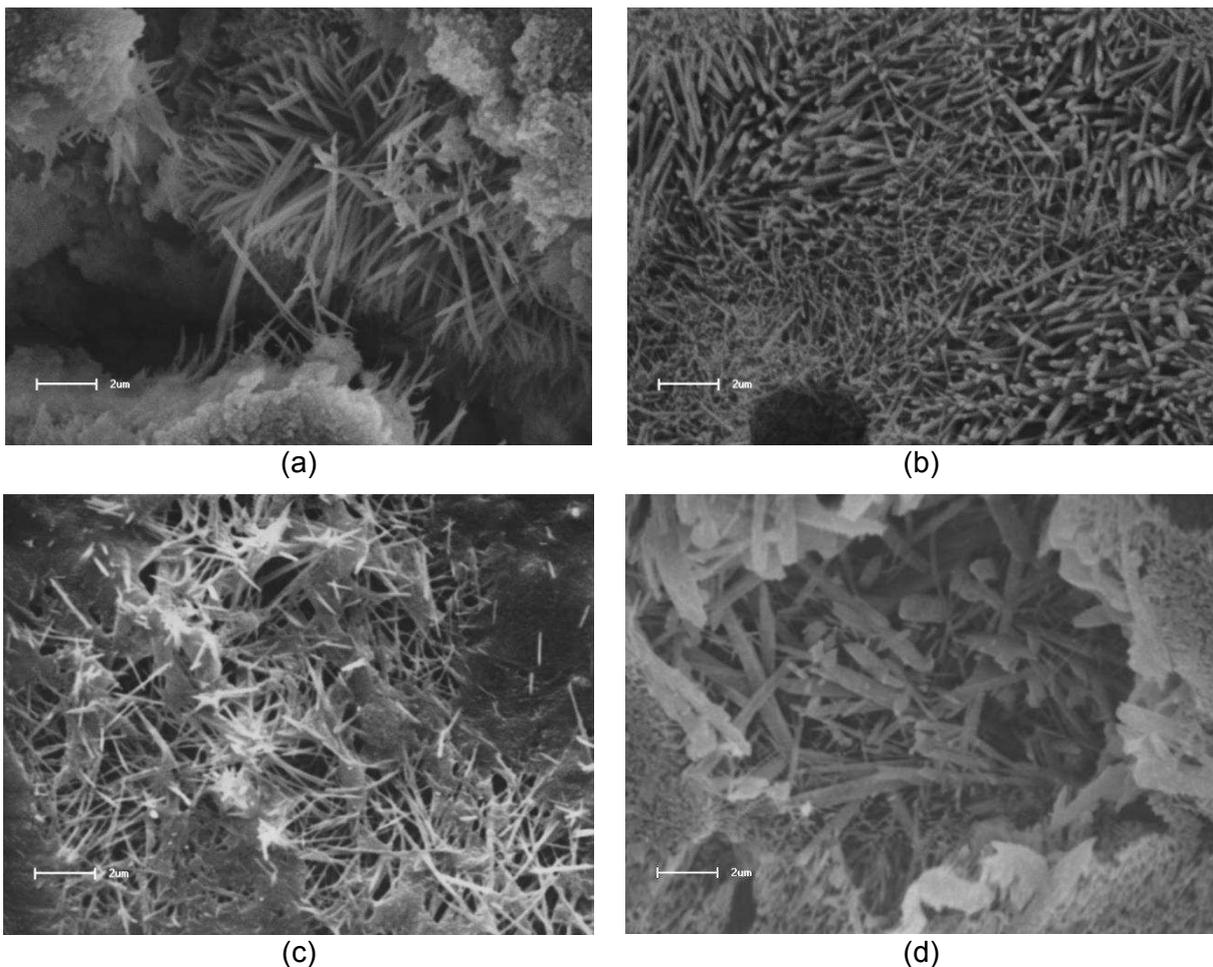


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F1, conformadas por extrusão após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).

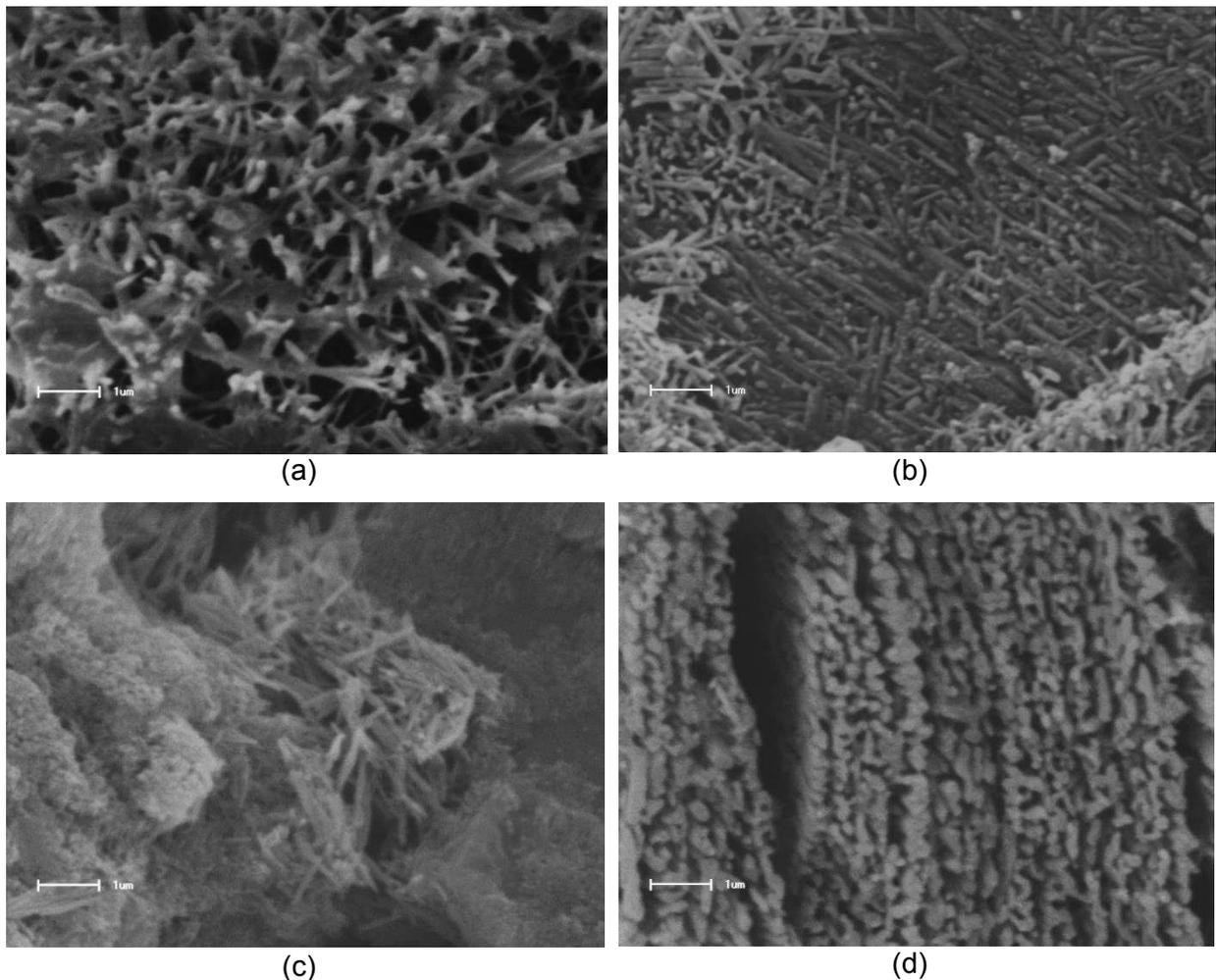


Figura 19 - Micrografias obtidas por MEV das amostras referentes à formulação F2, conformadas por extrusão após tratamento térmico: (a) S1-1200°C; (b) S1-1400°C; (c) S4-1200°C; (d) S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).

Comparando as micrografias das amostras prensadas (Figura 16 (a) e Figura 17 (a)) e extrudadas (Figura 18 (a) e Figura 19 (a)) queimadas a 1200°C, observa-se que as peças conformadas por prensagem apresentam uma textura menos rugosa e com defeitos volumétricos menores. Uma estrutura mais homogênea contribuiu para a maior resistência mecânica das peças cerâmicas. Segundo Oliveira e Holanda (2008), a superfície de fratura com textura aparentemente mais suave é resultado de um maior grau de sinterização da peça cerâmica, correspondendo a uma microestrutura mais densa.

Para as amostras extrudadas, através do corte perpendicular (Figura 19 (d)) verifica-se a presença de fissuras. De acordo com Sousa Santos (1992), tal comportamento pode estar ligado à morfologia das mesmas e facilidade de orientação preferencial sob tensão, criando planos de alívio de tensão ao longo dos

quais se desenvolvem trincas, já que o processo de extrusão necessita de uma maior quantidade de água que por sua vez torna a massa mais plástica.

Além disso, a partir das micrografias, nas temperaturas de 1200°C, pode-se observar uma microestrutura caracterizadas por pequenas agulhas de mulita, provavelmente de mulita primária. Com o aumento da temperatura para 1400°C observa-se a presença de cristais de mulita com maiores dimensões, provavelmente, são de mulita secundária, sendo perceptível também à presença de fase vítrea e regiões de agulhas entrelaçadas. Micrografias com aspectos semelhantes foram observadas por Martín-Márquez *et al.*, (2010) e Boussois *et al.* (2013b), Luo *et al.* (2018), utilizando a mesma faixa de temperatura.

Na Figura 19 (c), pode ser observada uma tendência a um alinhamento preferencial referente ao corte paralelo, havendo uma orientação dos cristais de mulita. Microestruturas organizadas de modo similar, para as amostras extrudadas, foram observados por Bourret *et al.* (2015) e de acordo com esses autores, materiais extrudados possuem uma orientação preferencial paralela à direção de extrusão. Contudo, em outros encontrados na literatura (Gridi-Bennadji *et al.*, 2009; Deniel *et al.*, 2010; Lecomte-Nana *et al.*, 2013a; Boussois *et al.*, 2013; Bourret *et al.*, 2015), outras técnicas são utilizadas para determinar o grau de orientação da mulita e informações mais precisas sobre a organização macroscópica, tais como: análise quantitativa da textura (QTA) e microscopia eletrônica de interferometria.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na Figura 20 estão apresentadas as micrografias obtidas por MET das amostras referentes à formulação F1, com tempo de maturação de uma e quatro semanas, após tratamento térmico de 1200 e 1400°C das amostras prensadas.

Mediante essas micrografias, observam-se os cristais de mulita crescendo com o aumento da temperatura resultando na formação uma rede de estruturas em forma de agulhas, que aumenta a resistência do material (KUMAR *et al.*, 2014).

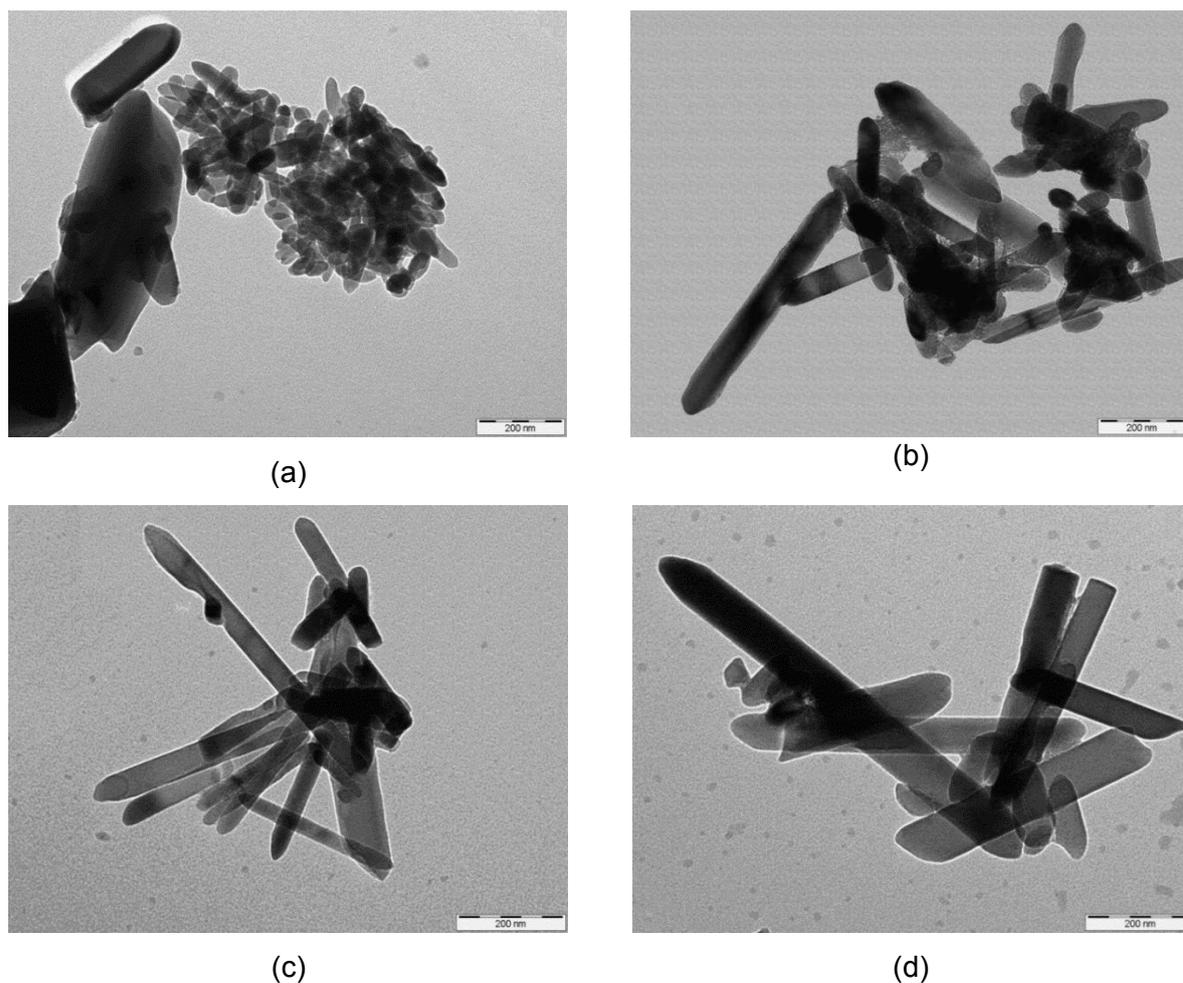


Figura 20 - Micrografias obtidas por MET das amostras conformadas por prensagem após tratamento térmico: (a) F1-S1-1200°C; (b) F1-S1-1400°C; (c) F1-S4-1200°C; (d) F1-S4-1400°C (S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana).

Determinou-se o comprimento (L) e diâmetro (D) médio das agulhas de mulita a partir das imagens obtidas por MET, obtendo-se o valor médio para a razão de aspecto ($RA = L/D$), que estão apresentados na Tabela 9. Estas agulhas apresentaram uma estrutura com orientação planar, observando-se seu entrelaçamento com tamanho variando de 0,14 a 0,39 μm .

Tabela 9 - Dimensões das agulhas de mulita.

Amostras	L médio (μm)	D médio (μm)	RA mínimo	RA máximo	RA médio
F1-S1-1200	0,14	0,04	1,57	4,98	3,05
F1-S1-1400	0,35	0,07	3,44	8,09	5,22
F1-S4-1200	0,30	0,04	2,87	14,13	8,45
F1-S4-1400	0,39	0,07	2,05	9,91	5,57

L – Largura; D – Diâmetro; RA – Razão de Aspecto; S1 = 1ª semana; S4 = 4ª semana.

Para um material ser considerado nanométrico, no caso da mulita na forma de agulhas, o diâmetro dessas agulhas tem que ser menor ou igual a 100nm. De acordo com o exposto, considera-se que o material em estudo, é considerado nanométrico devido ao diâmetro das agulhas serem menor do que 100nm. As formas, dimensões e razões de aspecto estão alinhadas com as reportadas na literatura (Chen *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2009; Cao *et al.*, 2014).

4.3.5 Ensaios Físico-Mecânicos

Nesta seção são apresentados os resultados das propriedades físico-mecânicas, realizados na Etapa V da metodologia, para as formulações F1 e F2, conformados por prensagem e por extrusão, com tempo de maturação variando da 1ª a 4ª semana, e tratadas termicamente nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C. Como supracitado, os ensaios realizados foram: absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão bem como a análise estatística de cada ensaio realizado.

4.3.5.1 Absorção de água

Na Figura 21 estão apresentados os percentuais de absorção de água. Além disso, na Tabela 10 estão contidos os valores médios de absorção de água em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por prensagem.

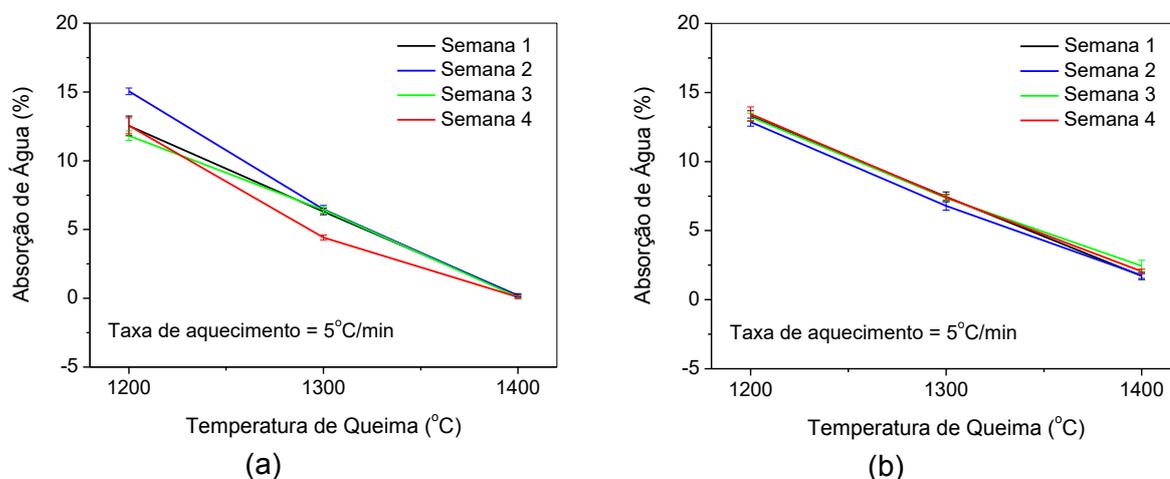


Figura 21 - Absorção de água dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.

Tabela 10 - Valores médios de absorção de água (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	12,54 bA	6,31 aB	0,20 aC
	2 ^a	15,05 aA	6,46 aB	0,18 aC
	3 ^a	11,82 cA	6,43 aB	0,09 aC
	4 ^a	12,55 bA	4,42 bB	0,09 aC
F2	1 ^a	13,30 aA	7,45 aB	1,72 bC
	2 ^a	12,86 bA	6,79 bB	1,75 bC
	3 ^a	13,22 abA	7,37 aB	2,45 aC
	4 ^a	13,45 aA	7,41 aB	2,05 bC

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 5,20% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,38 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,35.

F2: coeficiente de variação = 4,19% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,37 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,33.

Mediante análise dos resultados, observa-se que com o aumento da temperatura de queima, ocorre um decréscimo no percentual de absorção de água. Esse decréscimo em peças cerâmicas após queima pode estar relacionado ao preenchimento dos poros pela fase líquida formada, devido à fusão dos óxidos fundentes presente nas massas cerâmicas, acarretando uma redução da porosidade e, conseqüentemente, melhorando o empacotamento da peça.

Para a formulação F1, observa-se que não houve diferenças estatisticamente significativas entre a 1^a e a 4^a semana, contudo, as amostras da 3^a semana apresentaram menor absorção de água na temperatura de 1200°C, correspondente a 11,82%. Para 1300°C, as amostras da 4^a semana apresentaram menor absorção de água, correspondente a 4,42%. Na temperatura de 1400°C, não houve influência estatisticamente significativa do tempo de maturação e os valores variaram de 0,09 a 0,20%.

Para a formulação F2, fazendo uma comparação entre a 1^a e a 4^a semana verifica-se que não houve diferenças estatisticamente significativa nas temperaturas de 1200 e 1300°C, observa-se também que as amostras da 2^a semana apresentaram menor absorção de água nessas temperaturas, correspondente a 12,86% e 6,79%, respectivamente. Para 1400°C, as amostras da 1^a, 2^a e 4^a semana apresentaram menor absorção, não havendo diferenças significativas.

Na Figura 22 estão apresentados os percentuais de absorção de água. Além disso, na Tabela 11 estão contidos os valores médios de absorção de água em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por extrusão.

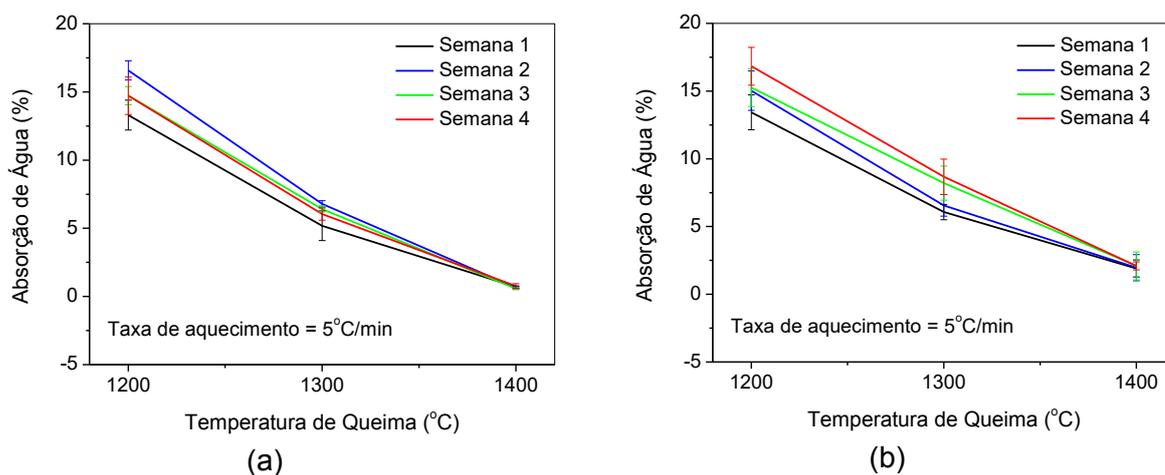


Figura 22 - Absorção de água dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.

Tabela 11 - Valores médios de absorção de água (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	13,30 cA	5,19 bB	0,71 aC
	2 ^a	16,58 aA	6,79 aB	0,65 aC
	3 ^a	14,73 bA	6,42 abB	0,57 aC
	4 ^a	14,72 bA	6,03 abB	0,77 aC
F2	1 ^a	13,44 cA	6,07 bB	1,91 aC
	2 ^a	15,03 bA	6,56 bB	1,97 aC
	3 ^a	15,26 bA	8,20 aB	2,09 aC
	4 ^a	16,83 aA	8,67 aB	2,09 aC

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 15,22% / Desvio mínimo significativo para coluna = 1,28 / Desvio mínimo significativo para linha = 1,17.

F2: coeficiente de variação = 15,41% / Desvio mínimo significativo para coluna = 1,47 / Desvio mínimo significativo para linha = 1,34.

Para as formulações F1 e F2, observa-se que as amostras da 1^a semana apresentaram menor absorção de água nas temperaturas de 1200 e 1300°C. Na

temperatura de 1400°C, não houve influência estatisticamente significativa do tempo de maturação e os valores variaram de 0,57 a 0,77% para a formulação F1 e de 1,91 a 2,09% para a formulação F2.

Em termos de composição, verifica-se que a formulação F2, apesar de conter maior quantidade de óxidos fundentes (Fe_2O_3 , K_2O , CaO e MgO), apresentou maior absorção de água quando comparada com a formulação F1. Isto pode ter ocorrido devido às amostras da formulação F1 conter maior quantidade de K_2O (óxido alcalino), que é um dos principais responsáveis pela formação de fase vítrea. Em temperaturas superiores à 1000°C ocorre uma reação deste óxido com a SiO_2 proveniente da decomposição dos argilominerais formando fase líquida. Assim, o líquido formado escoou, preenchendo os espaços vazios e promove, por força da capilaridade, a aproximação das partículas, aumentando a densificação do corpo cerâmico (Vieira *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2016).

4.3.5.2 Porosidade aparente

Na Figura 23 estão apresentados os percentuais de porosidade aparente das amostras conformadas por prensagem. Na Tabela 12 estão contidos os valores médios de porosidade aparente em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por prensagem.

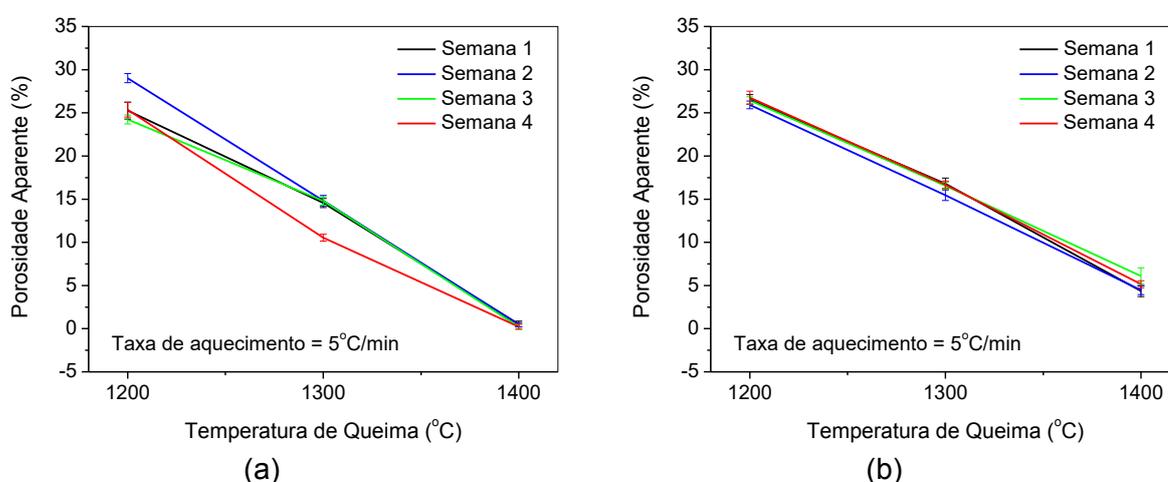


Figura 23 - Porosidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.

Tabela 12 - Valores médios de porosidade aparente (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	25,26 bA	14,56 aB	0,53 aC
	2 ^a	29,01 aA	14,82 aB	0,47 aC
	3 ^a	24,22 cA	14,80 aB	0,23 aC
	4 ^a	25,36 bA	10,55 bB	0,23 aC
F2	1 ^a	26,55 abA	16,78 aB	4,35 cC
	2 ^a	25,92 bA	15,47 bB	4,45 cC
	3 ^a	26,43 abA	16,57 aB	6,10 aC
	4 ^a	26,76 aA	16,67 aB	5,15 bC

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 4,12% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,64 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,58.

F2: coeficiente de variação = 3,72% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,69 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,63.

Para a formulação F1, observa-se que não houve diferenças estatisticamente significativas entre a 1^a e a 4^a semana, porém, as amostras da 3^a semana apresentaram menor porosidade aparente na temperatura de 1200°C, correspondente a 24,22%, o que confirma o valor da absorção de água, uma vez que quanto maior a porosidade, maior a capacidade de absorção de água. Para 1300°C, as amostras da 4^a semana apresentaram menor porosidade aparente, correspondente a 10,55%. Na temperatura de 1400°C, não houve influência estatisticamente significativa do tempo de maturação e os valores variaram de 0,23 a 0,53%.

Para a formulação F2, fazendo uma comparação entre a 1^a e a 4^a semana verifica-se que não houve diferenças estatisticamente significativa nas temperaturas de 1200 e 1300°C, observa-se também que as amostras da 2^a semana apresentaram menor porosidade aparente nessas temperaturas, correspondente a 25,92% e 15,47%, respectivamente. Para 1400°C, as amostras da 1^a e 2^a semana apresentaram menor porosidade, não havendo diferenças significativas.

Na Figura 24 estão apresentados os percentuais de porosidade aparente das amostras conformadas por extrusão. Além disso, na Tabela 13 estão contidos os valores médios de porosidade em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por extrusão.

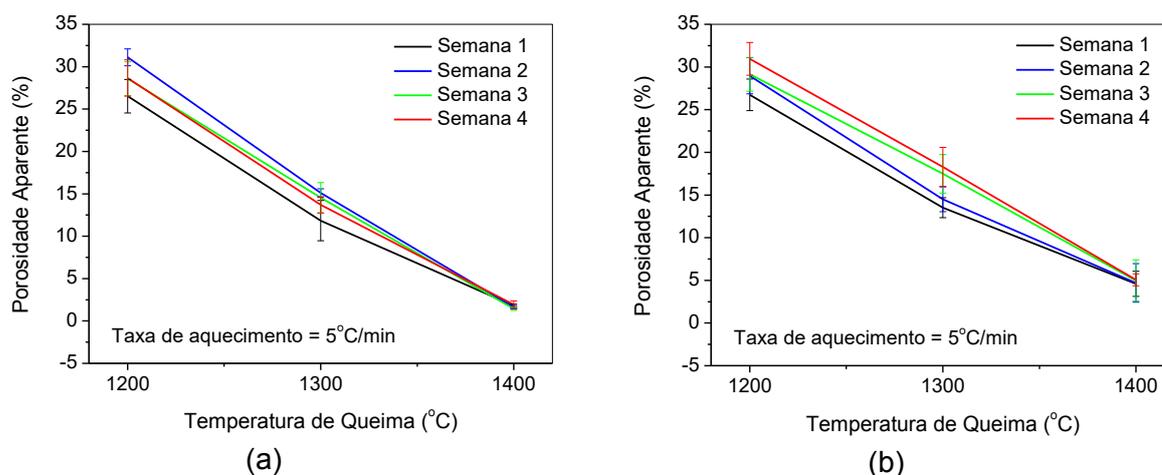


Figura 24 - Porosidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.

Tabela 13 - Valores médios de porosidade aparente (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	26,52 bA	11,83 bB	1,79 aC
	2 ^a	31,10 aA	15,10 aB	1,61 aC
	3 ^a	28,58 aA	14,53 aB	1,44 aC
	4 ^a	28,66 abA	13,69 abB	1,93 aC
F2	1 ^a	26,74 bA	13,51 cB	4,60 aC
	2 ^a	28,97 abA	14,50 bcB	4,69 aC
	3 ^a	29,14 abA	17,49 abB	4,98 aC
	4 ^a	30,95 aA	18,29 aB	5,06 aC

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 14,32% / Desvio mínimo significativo para coluna = 2,46 / Desvio mínimo significativo para linha = 2,24.

F2: coeficiente de variação = 15,67% / Desvio mínimo significativo para coluna = 3,03 / Desvio mínimo significativo para linha = 2,76.

Para as formulações F1 e F2, observa-se que as amostras da 1^a semana apresentaram menor porosidade aparente nas temperaturas de 1200 e 1300°C. Para a temperatura de 1400°C, não houve influência estatisticamente significativa do tempo de maturação e os valores variaram de 1,44 a 1,93% para a formulação F1 e de 4,60 a 5,06% para a formulação F2.

Observando os resultados, verifica-se que reduziu a porosidade com o aumento da temperatura, principalmente acima de 1200°C. Esses resultados

corroboram com os de absorção de água, uma vez que quanto maior a porosidade, maior a capacidade de absorção de água.

Fazendo uma comparação entre os métodos de conformação e as formulações estudadas, observa-se que a formulação F2, apesar de conter maior quantidade de óxidos fundentes, apresentou maior porosidade aparente quando comparada com a formulação F1. Este fato pode ser explicado de acordo com a composição química, a maior porcentagem de K_2O presente na formulação F1 é um fator preponderante para o processo de densificação, devido à grande tendência de formação de fase líquida durante a queima. Por outro lado, a formulação F2 apresentou maior quantidade de CaO e MgO , que são menos fundentes, tendem a apresentar maior porosidade e menor resistência mecânica após a queima (Santos *et al.*, 2016). Em termos de processamento, verifica-se também que ao analisar os resultados de porosidade aparente da formulação F1, foi possível detectar que o método de conformação por extrusão apresentou maiores valores, o que corrobora com as micrografias obtidas por MEV.

4.3.5.3 Densidade aparente

Na Figura 25 estão apresentados os valores de densidade aparente das amostras. Na Tabela 14 estão contidos os valores médios em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, conformados por prensagem.

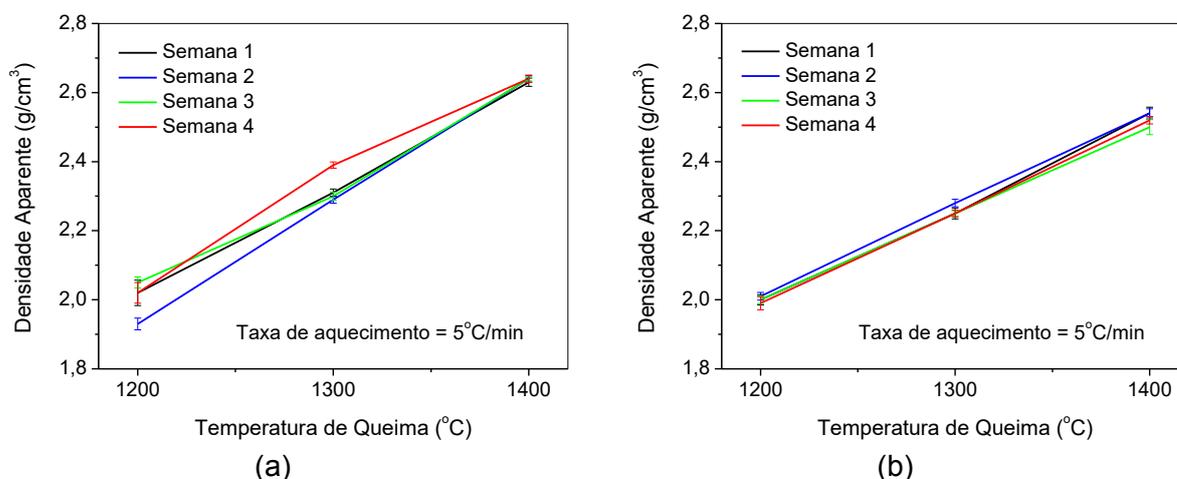


Figura 25 - Densidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.

Tabela 14 - Valores médios de densidade aparente (g/cm^3) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	2,02 bC	2,31 bB	2,63 aA
	2 ^a	1,93 cC	2,29 bB	2,64 aA
	3 ^a	2,05 aC	2,30 bB	2,64 aA
	4 ^a	2,02 bC	2,39 aB	2,64 aA
F2	1 ^a	2,00 bC	2,25 bB	2,54 aA
	2 ^a	2,01 aC	2,28 aB	2,54 aA
	3 ^a	2,00 abC	2,25 bB	2,50 cA
	4 ^a	1,99 bC	2,25 bB	2,52 bA

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 0,73% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,019 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,018.

F2: coeficiente de variação = 0,64% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,017 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,015.

Observa-se que a densidade aparente aumenta com a elevação da temperatura, indicando um bom grau de sinterização das partículas que compõem as massas cerâmicas. Isso ocorre pela melhor acomodação das partículas devido ao processo de difusão e, também, formação da fase líquida que, durante o processo de queima, penetra nos poros existentes, tornando o corpo de prova mais denso.

Para a formulação F1, fazendo uma comparação entre a 1^a e a 4^a semana verifica-se que não houve diferenças estatisticamente significativa nas temperaturas de 1200 $^{\circ}\text{C}$, observa-se também que nessa temperatura as amostras da 3^a semana apresentaram maior densidade aparente (2,05 g/cm^3). Na temperatura de 1300 $^{\circ}\text{C}$, as amostras da 4^a semana apresentaram maior densidade aparente, correspondente a 2,39 g/cm^3 . Na temperatura de 1400 $^{\circ}\text{C}$ não foram observadas diferenças significativas no tempo de maturação, variando entre 2,63 a 2,64 g/cm^3 .

Para a formulação F2, observa-se que nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400 $^{\circ}\text{C}$ as amostras da 2^a semana apresentaram maior densidade aparente, variando de 2,01 a 2,54 g/cm^3 com o aumento da temperatura.

Na Figura 26 estão apresentados os valores de densidade aparente dos corpos de prova e na Tabela 15 estão contidos os valores médios de em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por extrusão.

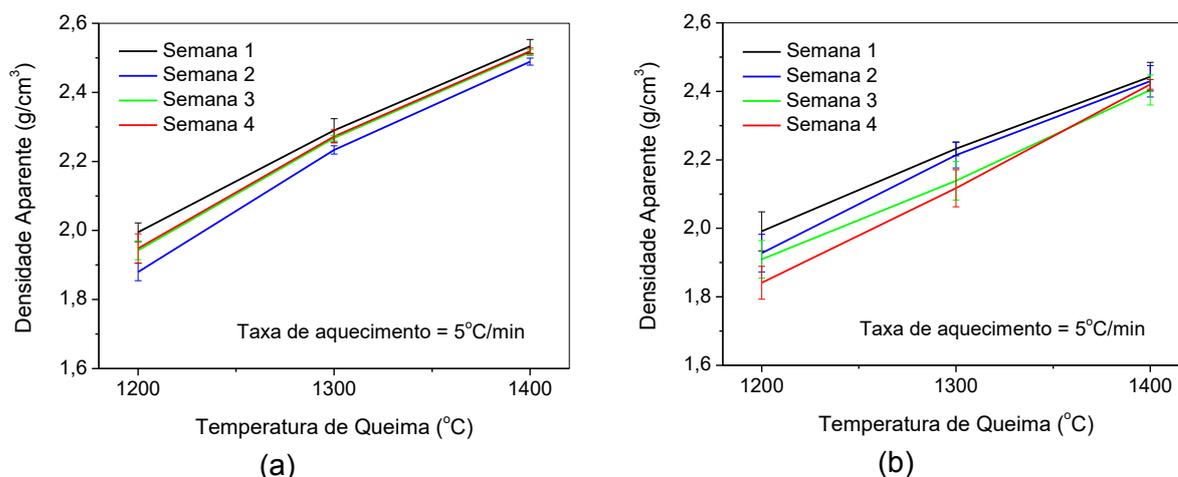


Figura 26 - Densidade aparente dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.

Tabela 15 - Valores médios de densidade aparente (g/cm³) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	1,99 aC	2,29 aB	2,53 aA
	2 ^a	1,88 cC	2,23 bB	2,49 aA
	3 ^a	1,94 bC	2,27 abB	2,52 aA
	4 ^a	1,95 abC	2,27 abB	2,52 aA
F2	1 ^a	2,03 aC	2,23 aB	2,44 aA
	2 ^a	1,96 bC	2,21 aB	2,43 aA
	3 ^a	1,94 bC	2,14 bB	2,40 aA
	4 ^a	1,86 cC	2,12 bB	2,42 aA

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 1,90% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,049 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,045.

F2: coeficiente de variação = 7,92% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,049 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,044.

Para as formulações F1 e F2, observa-se que as amostras da 1^a semana apresentaram maior densidade aparente nas temperaturas de 1200°C, com valor de 1,99g/cm³. Nas temperaturas de 1300 e 1400°C para a formulação F1, não houve influência estatisticamente significativa. Para a formulação F2, as amostras da 1^a e 2^a semana apresentaram maior densidade na temperatura de 1300, não havendo influência estatisticamente significativa na temperatura de 1400°C. Sendo assim, as formulações F1 e F2 obtidas pelo processo de conformação por prensagem,

apresentaram melhores resultados de densidade aparente, quando comparado com os resultados para as amostras extrudadas.

4.3.5.4 Retração linear de queima

Na Figura 27 estão apresentados os percentuais de retração linear de queima dos corpos de prova e na Tabela 16 estão contidos os valores médios em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por prensagem.

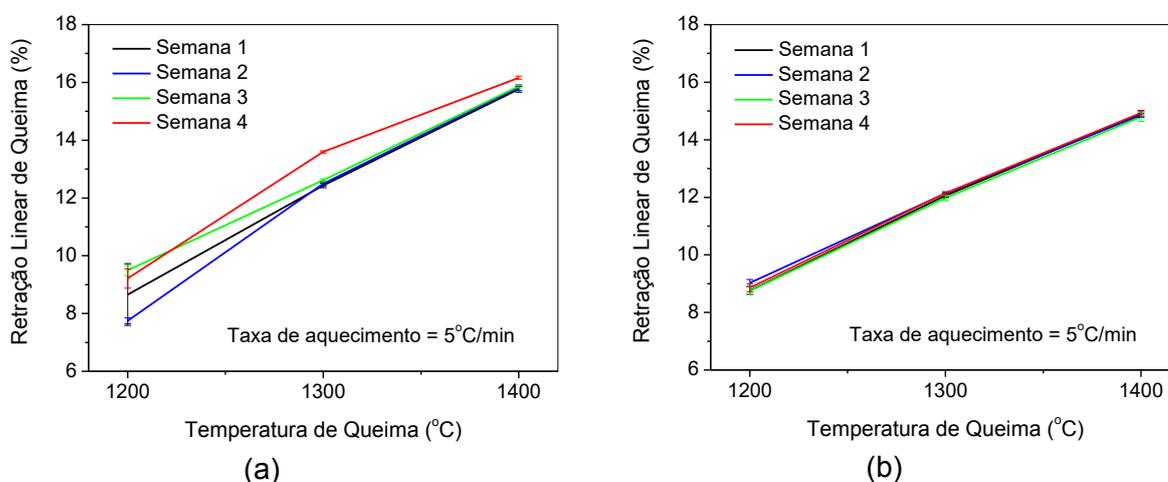


Figura 27 - Retração linear de queima dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.

Tabela 16 - Valores médios de retração linear de queima (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	8,66 bC	12,43 bB	15,77 bA
	2 ^a	7,75 cC	12,49 bB	15,82 abA
	3 ^a	9,49 aC	12,61 bB	15,86 abA
	4 ^a	9,21 aC	13,59 aB	16,16 aA
F2	1 ^a	8,76 bC	12,06 abB	14,90 abA
	2 ^a	9,03 aC	12,14 aB	14,85 abA
	3 ^a	8,75 bC	11,97 bB	14,79 bA
	4 ^a	8,86 bC	12,15 aB	14,93 aA

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 2,68% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,39 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,35. F2: Coeficiente de variação = 0,83% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,11 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,10.

A retração linear é uma propriedade que indica o grau de densificação da peça durante a queima, provocado por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova, sendo importante para o controle dimensional do produto final.

Para a formulação F1, observa-se em 1200°C a retração linear de queima variou de 7,75 a 9,49%. Em 1300°C a variação foi de 12,43 a 12,61% para 1^a, 2^a e 3^a semana, porém a 4^a semana apresentou uma maior retração linear de queima correspondente a 13,59%. Na temperatura de 1400°C a variação foi de 15,77 a 16,16%, não sendo observadas diferenças significativas para estas temperaturas.

Para a formulação F2, observa-se que as amostras da 2^a semana apresentaram maior retração linear de queima nas temperaturas de 1200°C, correspondente a 9,03%. Entretanto, nas temperaturas de 1300 e 1400°C, não houve influência estatisticamente significativa do tempo de maturação.

Na Figura 28 estão apresentados os percentuais de retração linear de queima das amostras. Na Tabela 17 estão contidos os valores médios de retração linear de queima em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por extrusão.

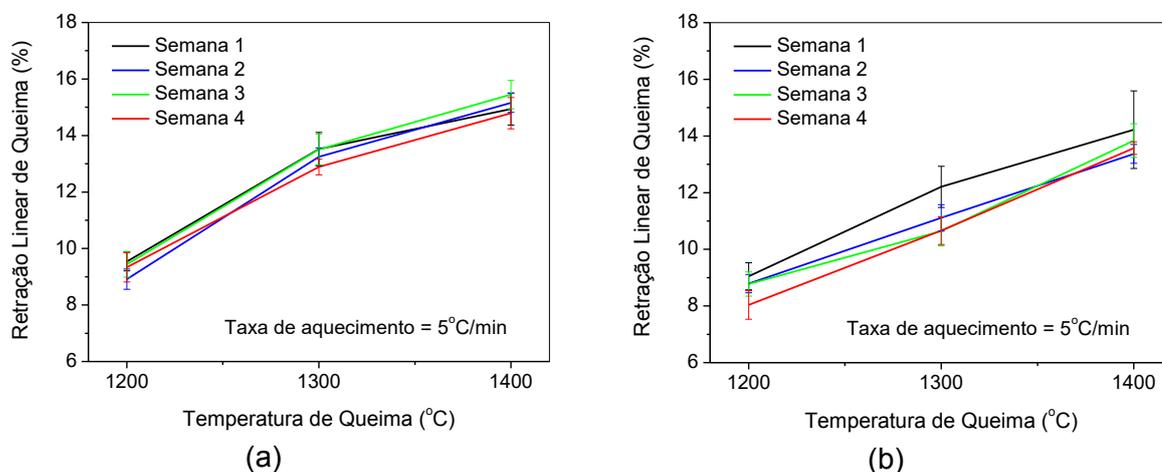


Figura 28 - Retração linear de queima dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.

Para a formulação F1, nas temperaturas de 1200 e 1300°C, observa-se que a retração linear de queima foi maior na 1^a semana. Na temperatura de 1400°C, a 1^a, 2^a e 3^a apresentaram maiores retrações, variando de 14,94 a 15,45%. Para a formulação F2, observa-se que a retração linear de queima foi maior na 1^a semana nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C.

Tabela 17 - Valores médios de retração linear de queima (%) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	9,54 aC	13,52 aB	14,94 abA
	2 ^a	8,92 bC	13,25 abB	15,16 abA
	3 ^a	9,44 abC	13,51 aB	15,45 aA
	4 ^a	9,33 abC	12,89 bB	14,79 bA
F2	1 ^a	9,05 aC	12,20 aB	14,22 aA
	2 ^a	8,79 aC	11,11 bB	13,37 bA
	3 ^a	8,77 aC	10,64 bB	13,84 abA
	4 ^a	8,03 bC	10,66 bB	13,57 abA

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 3,66% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,54 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,49.

F2: Coeficiente de variação = 5,42% / Desvio mínimo significativo para coluna = 0,71 / Desvio mínimo significativo para linha = 0,64.

De acordo com os dados apresentados, observa-se que a retração linear de queima aumenta com o aumento da temperatura de queima para todas as amostras, sendo os maiores valores encontrados para os corpos de prova submetidos a queima a 1400°C. Este comportamento estaria relacionado ao maior grau de sinterização e densificação, provocado por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova. Verifica-se que tanto as amostras conformadas por prensagem quanto as extrudadas, a formulação F1 apresentou maiores valores de retração. Provavelmente, por ser uma composição rica em K₂O, diminui a viscosidade da fase líquida, que tende a favorecer a difusão e, conseqüentemente, reflete em uma maior retração linear de queima.

4.3.5.5 Tensão de ruptura à flexão

Na Figura 29 estão apresentados os valores de tensão de ruptura à flexão e na Tabela 18 estão contidos os valores médios em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por prensagem.

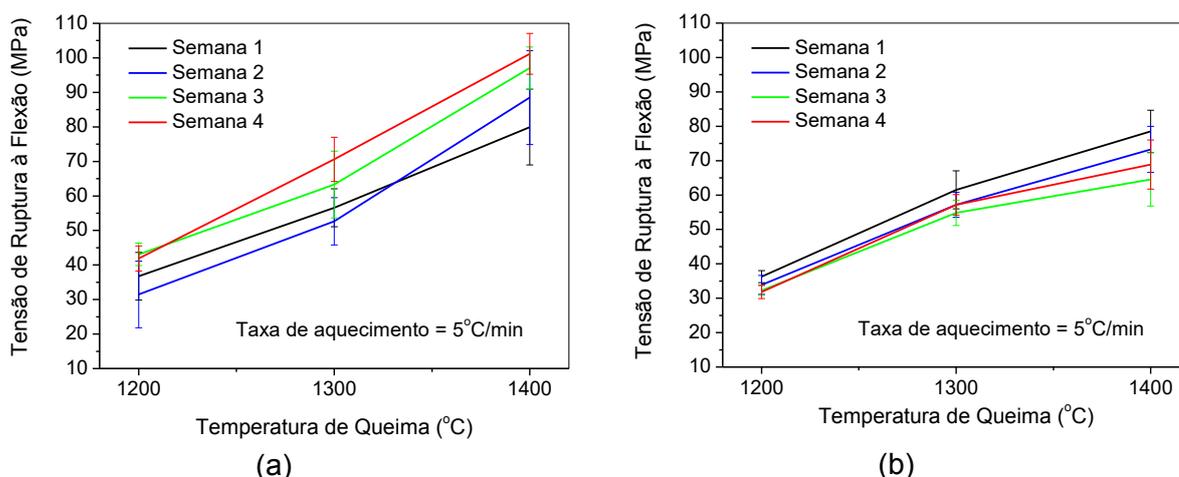


Figura 29 - Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por prensagem.

Tabela 18 - Valores médios de tensão de ruptura à flexão (MPa) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por prensagem.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	36,75 abC	56,59 bcB	79,94 cA
	2 ^a	31,49 bC	52,66 cB	88,50 bcA
	3 ^a	43,08 aC	63,30 abB	97,05 abA
	4 ^a	41,91 aC	70,60 aB	101,16 aA
F2	1 ^a	36,27 aC	61,52 aB	78,53 aA
	2 ^a	33,88 aC	57,16 abB	73,28 abA
	3 ^a	32,26 aC	54,83 bB	64,56 cA
	4 ^a	31,82 aC	57,17 abB	68,85 bcA

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 12,46% / Desvio mínimo significativo para coluna = 9,26 / Desvio mínimo significativo para linha = 8,43.

F2: coeficiente de variação = 8,85% / Desvio mínimo significativo para coluna = 5,60 / Desvio mínimo significativo para linha = 5,10.

Mediante análise dos dados, observa-se que a tensão de ruptura à flexão cresce com o aumento da temperatura de queima para todas as amostras.

Para a formulação F1, observa-se que em 1200°C não houve diferenças estatisticamente significativas entre as amostras da 1^a, 3^a e 4^a semana, com valores variando de 36,75 a 43,08MPa, observando uma menor tensão de ruptura para a 2^a semana (31,49MPa). Em 1300 e 1400°C as amostras das 3^a e 4^a semana

conduziram maior tensão de ruptura à flexão, havendo influência no tempo de maturação dos corpos de prova.

Diante do exposto, observa-se que a melhor tensão de ruptura foi de 101,15 MPa alcançado na 4ª semana, submetida a temperatura de 1400°C. Este resultado pode estar relacionado com a cinética de reação, ou seja, uma maior temperatura favorece a formação de maior quantidade de mulita, cuja fase é responsável pela resistência mecânica de peças cerâmicas à base de argila, quando submetidas a elevadas temperaturas (Santana *et al.*, 2014).

Entretanto, de acordo com a formulação F2, verifica-se que não foram observadas diferenças significativas para as variações entre os valores de tempo de maturação para as temperaturas de 1200°C. Para as temperaturas de 1300 e 1400°C as amostras da 1ª semana apresentou maior resistência mecânica, variando de 61,52 a 78,53 MPa, respectivamente.

Em termos de composição, comparando os resultados das formulações F1 e F2, observa-se que a formulação F1 apresentou maior resistência mecânica, o que condiz com os resultados de absorção de água, pois esta foi a que apresentou menores valores, provavelmente tem menor porosidade, que são concentradores de tensões. Fazendo uma correlação com os difratogramas da Figura 14, a formulação F1 apresentou picos de mulita com maior intensidade quando comparado com a formulação F2, provavelmente devido a maior quantidade formada. Segundo alguns autores (Magliano e Pandolfelli, 2010; Chen *et al.*, 2004; Carbajal *et al.*, 2007) esta fase é responsável pela resistência mecânica dos materiais obtidos a partir de argilas. Conforme também observado na Figura 14 a formulação F2 apresentou picos de cristobalita com maior intensidade que, provavelmente, podem comprometer as propriedades mecânicas (Liang *et al.*, 2017).

Na Figura 30 estão apresentados os valores de tensão de ruptura à flexão e na Tabela 19 estão contidos os valores médios de tensão de ruptura à flexão em função da temperatura e tempo de maturação para as formulações F1 e F2, dos corpos de prova conformados por extrusão.

Analisando a Tabela 19, para as formulações F1 e F2, verifica-se que estatisticamente a resistência mecânica não variou com o tempo de maturação, observando uma maior resistência mecânica para a temperatura de 1400°C.

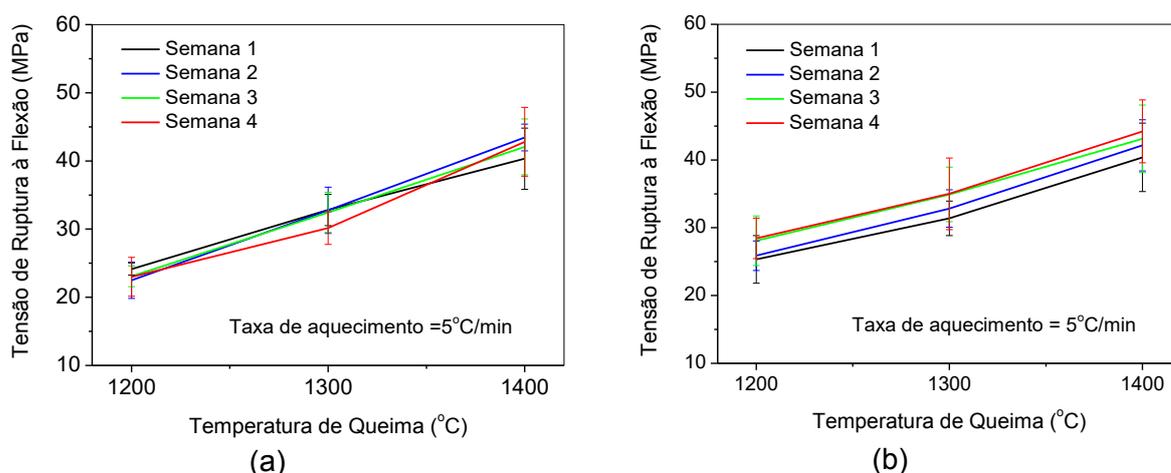


Figura 30 - Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova após queima para as formulações F1 (a) e F2 (b), conformados por extrusão.

Tabela 19 - Valores médios de tensão de ruptura à flexão (MPa) em função da temperatura e tempo de maturação, dos corpos de prova conformados por extrusão.

Formulações	Tempo de maturação (semana)	Temperatura de queima (°C)		
		1200	1300	1400
F1	1 ^a	24,14 aC	32,81 aB	40,33 aA
	2 ^a	22,50 aC	32,76 aB	43,45 aA
	3 ^a	23,07 aC	32,45 aB	42,06 aA
	4 ^a	23,00 aC	30,15 aB	42,81 aA
F2	1 ^a	25,33 aC	31,37 aB	40,38 aA
	2 ^a	25,87 aC	32,83 aB	42,16 aA
	3 ^a	28,08 aC	34,91 aB	43,13 aA
	4 ^a	28,43 aC	35,00 aB	44,21 aA

Obs: As médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade de acordo com o teste de Tukey.

F1: coeficiente de variação = 9,58% / Desvio mínimo significativo para coluna = 3,63 / Desvio mínimo significativo para linha = 3,31.

F2: coeficiente de variação = 11,40% / Desvio mínimo significativo para coluna = 4,57 / Desvio mínimo significativo para linha = 4,16.

Na menor temperatura de queima (1200°C), o tamanho do cristal de mulita é pequeno, resultando numa rede de mulita fracamente interligada, limitando a resistência à flexão. Quando a temperatura de queima aumenta para 1400°C, as microestruturas se tornam mais organizadas e comprimentos de cristal mulita são grandes o suficiente para criar uma rede interligada, resultando no aumento das características mecânicas (Gridi-Bennadji *et al.*, 2009; Boussois *et al.*, 2013a; Boussois *et al.*, 2014).

Em termos de processamento, comparando os processos de conformação, e correlacionando com as microestruturas (Figuras 18 e 19), observa-se que diferentemente dos corpos de prova confeccionados por prensagem, os obtidos por extrusão apresentaram fissuras e orientações preferenciais. Provavelmente, as tensões internas geradas durante o processo de extrusão intensificaram-se com o tratamento térmico, proporcionando um aumento dos defeitos volumétricos. Logo, estes defeitos influenciaram negativamente sobre as propriedades mecânicas dos corpos de prova confeccionados por extrusão.

Segundo Macedo *et al.* (2008), a provável solução para os defeitos ocorridos na peça é melhorar a extrudabilidade da massa utilizando um aditivo, pois irá facilitar o escoamento, minimizar problemas de fissuras por laminações e de orientação preferencial, podendo melhorar o desempenho mecânico do produto final. Dessa forma, observa-se que as formulações ou o processo adotado necessitam de modificações para obtenção de melhores resultados utilizando o método de extrusão.

Foram avaliados também diferentes teores de água no processo de conformação por extrusão (2, 3 e 4% acima do limite de plasticidade), porém os resultados obtidos não são apresentados, devido ao comportamento similar.

Apesar dos resultados dos corpos de prova conformados por prensagem serem superiores aos de extrusão, este obteve melhores resultados do que outros trabalhos encontrados na literatura. Dentre esses, pode-se citar o trabalho recente de Cartaxo *et al.* (2016), que estudaram a obtenção de mulita a partir de argilas plásticas de novos depósitos da região nordeste do Brasil para uso como matérias-primas para produção de cerâmicas refratárias, obtendo-se valores máximos de resistência mecânica de 36,68MPa para a temperatura de 1400°C. Da mesma forma, valores máximos de 31,87MPa para a temperatura de 1450°C foram observados por Souza Santos (1989) referentes às três argilas do Paraná com aplicações em materiais refratários sílico-aluminosos.

De forma geral, comparando todos os resultados obtidos, observa-se que o tempo de maturação não teve tanta influência devido às composições apresentarem um baixo teor de matéria orgânica, que seria influenciada por um aumento do grau de hidratação e, conseqüentemente, uma maior plasticidade e trabalhabilidade da massa.

A Figura 31 apresenta a microestrutura obtidas por MEV das amostras, submetidos à queima na temperatura de 1200°C.

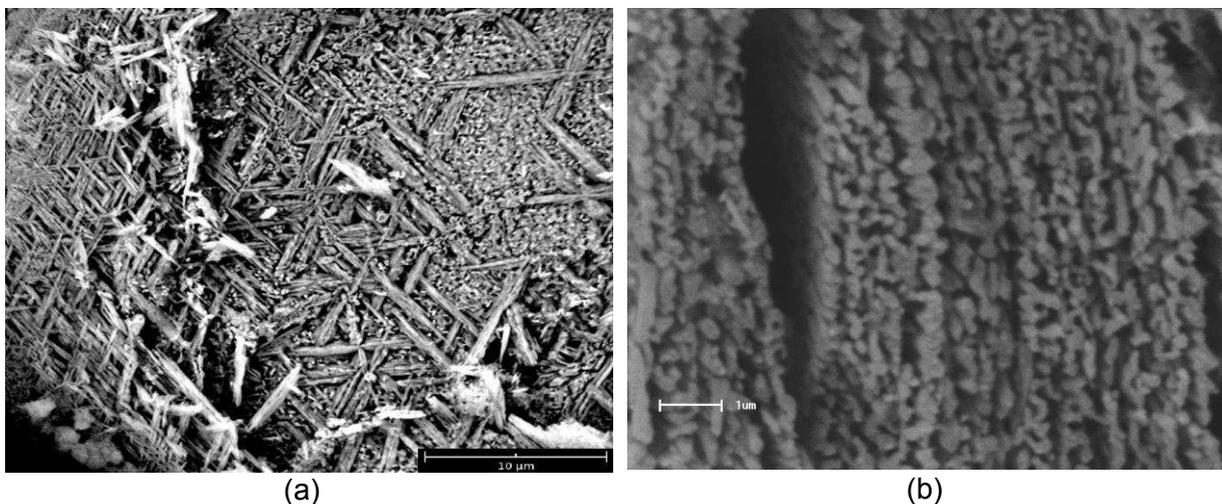


Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV das amostras conformadas por: (a) prensagem e (b) extrusão.

Por meio da micrografia de uma das amostras das peças cerâmicas obtidas por prensagem, Figura 31 (a), destacam-se agulhas de mulitas, o seu entrelaçamento e uma menor porosidade, sendo responsáveis por uma estrutura mais densa, refletindo em melhores propriedades mecânicas. De acordo com Santos *et al.* (2016), a densidade do corpo cerâmico queimado possui correlação direta com a absorção de água e o módulo de resistência à flexão, pois quanto maior for a densificação, menor será a absorção de água e porosidade. Enquanto que para as amostras submetidas ao processo de extrusão, Figura 31 (b), através do corte perpendicular observa-se a presença de fissuras que provavelmente justificam a menor resistência mecânica.

5 CONCLUSÕES

Nesta seção, são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados alcançados no desenvolvimento desta pesquisa.

- Para o fator tempo de maturação, não foi identificado um comportamento padrão entre os ensaios para as duas formulações. Observa-se também que, apesar do tempo de maturação ter uma diferença estatisticamente significativa em alguns ensaios físico-mecânicos, não foi considerável devido às composições possuírem pouca matéria orgânica.
- Em termos de comportamento mecânico, para as massas estudadas, o processo de prensagem se sobrepôs quando comparado com o processo de extrusão para as formulações estudadas. Dessa forma, observa-se que as formulações e/ou o processo de extrusão necessitam de modificações para obtenção de melhores resultados.
- O fator temperatura de queima foi indubitavelmente o que gerou uma maior alteração nos resultados, com supremacia da temperatura mais alta (1400°C) para obtenção dos melhores resultados.
- Por meio das micrografias, observa-se que as agulhas de mulita apresentaram uma estrutura com orientação planar para os corpos de prova conformados por prensagem, além de apresentar uma estrutura mais homogênea e mais compacta. Já os corpos de provas extrudados possuem uma tendência à orientação preferencial paralela à direção de extrusão que é resultante de uma maior tensão de cisalhamento.
- Quanto às composições, de uma forma geral, os melhores resultados foram observados para a massa formulada com as argilas A e B.

Em resumo, diante dos resultados obtidos verifica-se que as variáveis de processamento, destacando-se o método de conformação, influenciaram sobre a orientação das partículas de argilas, conduzindo a diferentes valores de propriedades físico-mecânicas dos corpos de provas tratados termicamente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de tese, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

1. Estudar outras massas contendo diferentes tipos de argilas.
2. Aumentar o teor das matérias-primas plásticas nas massas cerâmicas.
3. Melhorar o processo de mistura das massas, destacando-se as submetidas ao processo de extrusão.
4. Estudar outros parâmetros de queima, taxa de aquecimento e tempo de permanência na temperatura máxima.
5. Estudar a orientação das partículas de mulita e sua influência na resistência mecânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR ISO 528: Produtos refratários - Determinação do cone pirométrico equivalente (refratariedade). Rio de Janeiro, 2014.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6457: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6459: Solo - Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2016.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7180: Solo - Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016.

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.

ALVES, H. P.; SILVA, J. B.; CAMPOS, L. F. A.; TORRES, S. M.; DUTRA, R. P. S.; MACEDO, D. A. Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19086–19090, 2016.

AMORÓS, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte I: o preenchimento das cavidades do molde. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 23-28, 2000.

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P. V. Clay swelling - A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 201–216, 2010.

AZA, A. H.; TURRILLAS, X.; RODRIGUEZ, M. A.; DURAN, T.; PEN, P. Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1409–1421, 2014.

AZEVEDO, J. B.; LEITE, I. F.; SUDÉRIO, V. M.; NEVES, G. A; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Efeito do teor de umidade e do tempo de repouso na preparação de placas cerâmicas laminadas. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 283-291, 2003.

BAGCHI, B.; DAS, S.; BHATTACHARYA, A.; BASU, R; NANDY, P. Mullite phase enhancement in Indian kaolins by addition of vanadium pentoxide. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 2-3, p. 409-413, 2010.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 36-42, 2012.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos: parte II. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 495-499, 2012.

BELL, F.G. Lime stabilization of clay minerals and soils. **Engineering Geology**, v. 42, p. 223-237, 1996.

BOUSSOIS, K.; DENIEL, S.; TESSIER-DOYEN, N.; CHATEIGNER, D.; DUBLANCHE-TIXIER, C.; BLANCHART, P. Characterization of textured ceramics containing mullite from phyllosilicates. **Ceramics International**, v. 39, p. 5327–5333, 2013a.

BOUSSOIS, K.; TESSIER-DOYEN, N.; BLANCHART, P. Anisotropic kinetic of the kaolinite to mullite reaction sequence in multilayer ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 243–249, 2013.

BOUSSOIS, K.; TESSIER-DOYEN, N.; BLANCHART P. High-toughness silicate ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 119–126, 2014.

BOYLU, F.; ÇINKU, K; ESENLİ, F; ÇELİK, M. S. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 196-202, 2010.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. Structure and mineralogy of clay minerals. **Developments in Clay Science**, v. 5, p. 21-81, 2013.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite–mullite reaction series: II, metakaolin. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 314-318, 1959.

BRISTOT, V. M.; BRISTOT, V. M; SCHAEFFER, L.; GRUBER, V.; FILHO, L. P. G. Estudo para utilização de prensagem uniaxial de ação simples para compactação de corpos moedores utilizada na indústria de placas de revestimentos cerâmicos. **Revista Iberoamericana de Engenharia Mecânica**, v. 18, n. 1, p. 47-55, 2014.

BOURRET, J.; TESSIER-DOYEN, N.; GUINEBRETIERE, R.; JOUSSEIN, E.; SMITH, D. S. Anisotropy of thermal conductivity and elastic properties of extruded clay-based materials: Evolution with thermal treatment. **Applied Clay Science**, v. 116–117, p. 150–157, 2015.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7 Ed., 2008.

CAO, J.; DONG, X.; LI, L.; DONG, Y.; HAMPSHIRE, S. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramicmembrane supports with increased porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 3181–3194, 2014.

CAPUTO, H. P.; CAPUTO, A. N. **Mecânica Dos Solos e Suas Aplicações - Fundamentos**, Editora LTC, 7ª edição, v. 1, 2015.

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, n. 13-15, p. 4065-4069, 2007.

CARTAXO, J. M.; BASTOS, P. M.; SANTANA, L. N. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA H. C. Estudo de novas ocorrências de argilas plásticas (*ball clays*)

do nordeste do Brasil para uso em cerâmicas refratárias. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 338-344, 2016.

CHEN, C.Y.; LAN, G. S.; TUAN; W.H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. **Ceramics International**, v. 26, p. 715-720, 2000.

CHEN, C. Y.; TUAN, W. H. The processing of kaolin powder compact. **Ceramics International**, v. 27, n. 7, p. 795–800, 2001.

CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389-2397, 2004.

CHENG, H.; QINFU, L.; YANG, J.; MA, S.; GEADA, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012.

COSTA, J. M. R.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 419-435, 2012.

CUSTÓDIO, A.; CUSTÓDIO, M.; COREGGIO, R. P.; CARGNIN, M. Estudo da compactação de massas para cerâmica vermelha. **Revista Técnico Científica**, v. 3, n. 1, p. 215-225, 2012.

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.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91–109, 2014.

EBADZADEH, T.; SARRAFI, M. H.; SALAHI, E. Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite. **Ceramics International**, v. 35, p. 3175–3179, 2009.

FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Fibras e nanofibras de mullita: Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, p. 01–11, 2015.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 277-284, 2013.

FREITAS, C. S. R.; PEREIRA, Í. A. F. S.; PEREIRA, M. L. G.; SIMÕES, T. C. R.; FERREIRA, A. A. L. Influência de diferentes processos de conformação nas características finais de produtos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 3, p. 15-18, 2009.

GALOS, K. Composition and ceramic properties of *ball clays* for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1–2, p. 74–85, 2011.

GAMA, A. J. A.; FIGUEIRÊDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; GAMA, M. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo do hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 336-342, 2017.

GHORBEL, A.; MOHIEDDINE F.; BOUAZIZ, J. Microstructural evolution and phase transformation of different sintered kaolins powder compacts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 3, p. 876–885, 2008.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. **Applied Clay Science**, v. 137, n. 1, p. 259–265, 2017.

GRIDI-BENNADJI, F.; CHATEIGNER, D.; DI VITA, G.; BLANCHART, P. Mechanical properties of textured ceramics from muscovite–kaolinite alternate layers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 11, p. 2177–2184, 2009.

GRIDI-BENNADJI, F.; LECOMTE-NANA, G. L.; BONNET, J. P.; ROSSIGNOL, S.; Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2809–2817, 2012.

HU, C.; LI, F.; QU, D.; WANG, Q. XIE, R. Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites. **Advances in Ceramic Matrix Composites**, p. 164-189, 2014.

IMRAN, Z. M.; TANAKA, S. UEMATSU, K. Effect of polyacrylic acid (PAA) binder system on particle orientation during dry-pressing. **Powder Technology**, v. 196, p. 133–138, 2009.

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L.; LEBEAU, B.; BOUAZIZ, J.; FOURATI, M. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, p. 496-504, 2016.

JOHNSON, B. R.; KRIVEN, W. M.; SCHNEIDER J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 14, p. 2541-2562, 2001.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. **Applied Clay Science**, v. 97–98, p. 215–221, 2014.

KENFAUI, D.; CHATEIGNER, D.; GOMINA, M.; NOUDEM, J.G. Anisotropy of the mechanical and thermoelectric properties of hot-pressed single-layer and multilayer thick $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, p. 214–226, 2011.

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.

KRAKOWIAK, K.J.; LOURENÇO, P.B.; ULM, F.J. Multitechnique investigation of extruded clay brick microstructure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 3012–3022, 2011.

KUMAR, P. H.; SRIVASTAVA, A.; KUMAR, V.; SINGH, V. K. Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of calcined alumina. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, p. 371–379, 2014.

LEE, S.; KIM, Y. J.; MOON, H. Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 10, p. 2841-2848, 1999.

LEE, W. E.; SOUZA, G. P.; McCONVILLE, C. J.; TARVORN PANICH, T.; IQBAL, Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 465–471, 2008.

LECOMTE-NANA, G.; MOKRANI, A.; TESSIER-DOYEN, N.; BOUSSOIS, H.; GOURE-DOUBI, H. Texturation of model clay materials using tape casting and freezing. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9047-9053, 2013a.

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. 26, p. 3761–3768, 2013b.

LIANG, J.J.; LIN, Q.H.; ZHANG, X.; JIN, T.; ZHOU, Y.Z.; SUN, X.F.; CHOI, B.G.; KIM, I.S.; DO, J.H.; JO, C.Y. Effects of Alumina on Cristobalite Crystallization and Properties of Silica-Based Ceramic Cores. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 2, p. 204–209, 2017.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

LUO, Y.; MA, S.; ZHENG, S.; LIU, C.; HAN, D.; WANG, X. Mullite-based ceramic tiles produced solely from high-alumina fly ash: Preparation and sintering mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 828-837, 2018.

LUZ, A. B., CHAVES, A. P., Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel In: Rochas e Minerais Industriais, v. 01, p. 72, Centro de Tecnologia Mineral, 2000.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência de aditivos na produção de blocos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 373-381, 2008.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368-375, 2010.

MAHMOUDI, S.; BENNOUR, A.; MEGUEBLI, A.; SRASRA, E.; ZARGOUNI, F. Characterization and traditional ceramic application of clays from the Douiret region in South Tunisia. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 78-87, 2016.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 3063–3069, 2010.

McCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that on kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 8, p. 2267-2276, 2005.

MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos múltiplos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388-395, 2007.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas plásticas do tipo “*Ball clay*”. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 118–124, 2014.

MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. **Living in the environment: principles, connections and solutions**. 16 ed. Belmont: Brooks/Cole, p. 353, 2009.

MOTYKA, P. Podróż do wnętrza bentonitu: poznaj materiał, który stosujesz. Cz. 4, Produkcja bentonitu wiertniczego. **Revista Engenharia Trenchless (Inżynieria Bezwykopowa)**, Ed. Publisher Engineering Ltd., v. 1, p. 44-45, 2015.

NICOLINI, K. P.; FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 338, p. 474, 2009.

NING, J. L.; JIANG, D. M.; KIM, K. H.; SHIM, K. B. Influence of texture on electrical properties of ZnO ceramics prepared by extrusion and spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 33, p. 107–114, 2007.

NOUR, W. M. N.; AWAD, H. M. Effect of MgO on phase formation and mullite morphology of different Egyptian clays. **Journal Australian Ceramic Society**, v. 44, p. 27–37, 2008.

NZEUKOU, A. N.; FAGEL, N.; NJOYA, A.; KAMGANG, V. B.; MEDJO, R. E.; MELO, U. C. Mineralogy and physico-chemical properties of alluvial clays from Sanaga valley (Center, Cameroon): Suitability for ceramic application. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 238-243, 2013.

OLIVEIRA, E. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p.167-173, 2008.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 223-230, 2014.

PIVA, D. H.; PIVA, R. H.; VENTURINI, J.; MORELLI, M. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura, fases cristalinas e propriedades elétricas de porcelanas aluminosas contendo diferentes concentrações de Fe₂O₃ sinterizadas em atmosfera redutora e oxidante. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 374-382, 2015.

ROMAGNOLI, M.; LASSINANTTI GUALTIERI, M.; GUALTIERI, A. F.; SLITERIS, R.; KAZYS, R.; TARI, G. Anisotropy of green stoneware evaluated by ultrasound measurements in combination with texture analyses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2785–2792, 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.

SANTANA, L. N. L.; J. GOMES; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; MENEZES, R. R.; SEGADÃES, A. M. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 28–33, 2014.

SANTANA, L. N. L.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SEGADÃES, A. M. Microstructure development in clays upon heat treatment: kinetics and equilibrium. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 325-332, 2017.

SANTOS, C. P.; OLIVEIRA, H. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MACEDO, Z. S. Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe – Brasil. **Cerâmica**, v. 62, p. 147-156, 2016.

SCHNEIDER, H, OKADA, K., PASK, J. Mullite synthesis. **Mullite and mullite ceramics**. Chichester: Editora John Wiley & Sons Ltda, p. 105-119, 1994.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 329-344, 2008.

SHUI, A.; KATO, Z.; TANAKA, S.; UCHIDA, N.; UEMATSU, K. Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 311–316, 2002.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. In:WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SILVA, F. A. N. G.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; MELLO, L. S.; LUZ, A. B. Alveamento químico de caulins brasileiros: Efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do pH. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 262-267, 2011.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de novas ocorrências de argilas bentoníticas do Estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração base água. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 4, p. 485-491, 2013.

SILVA, V. J.; SILVA, M. F.; GONÇALVES, W. P.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15471–15478, 2016.

SOUTO, P. M; MENEZES, R. R; KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of Y_2O_3 additive on conventional and microwave sintering of mullite. **Ceramics International**, v. 37, p. 241–248, 2011.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª edição, v. 1, São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª edição, v. 2, São Paulo, 1992.

SUDÉRIO, V. M. **Estudo do processamento de laminação na fabricação de placas cerâmicas em comparação com outros métodos convencionais**. 2005. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande - Paraíba.

TALOU, M. H.; CAMERUCCI, M. A. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 1021–1030, 2015.

TATLI, Z.; DEMIR, A.; YILMAZ, R.; CALISKAN, F.; KURT, A. O. Effects of processing parameters on the production of β -SiAlON powder from kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 743-747, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; FILHO, J. D. Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 43-49, 2001.

WIECKA, R.; FH, J. D. Extrusão em cerâmica vermelha: Princípios básicos, problemas e soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 3, p. 16-23, 2013.

WU, P.; WU, H.; R. The microstructural study of thermal treatment montmorillonite from Heping, China. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, p. 3020–3025, 2005.

XU, X.; LAO, X.; WU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; LI, K. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 76–86, 2015.

YU, P. C.; TSAI, Y. W.; YEN, F. S.; YANG, W. P.; HUANG, C. L. Thermal characteristic difference between α -Al₂O₃ and cristobalite powders during mullite synthesis induced by size reduction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 673–680, 2015.

ZABOTTO, F. L.; VENET, M.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D. Dependência da morfologia dos grãos na textura de cerâmicas ferroelétricas de PBN. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 76-81, 2006.

ZANELIA, C.; IGLESIASB, C.; DOMÍNGUEZC, E.; GARDINIA, D.; RAIMONDOA, M.; GUARINIA, G.; DONDIA, M. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian *ball clays*. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 102–110, 2015.

ZBIK, M. S.; SONG, Y. F.; FROST, R. L. Kaolinite flocculation induced by smectite addition – A transmission X-ray microscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 86–92, 2010.

ZHANG, T.; BLACKBURNJ, S.; BRIDGWATERT, J. The orientation of binders and particles during ceramic injection moulding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 101-108, 1997.

ZHOU, Z.; CHENG, B.; LI, Y.; DONG, X. Preparation of textured Bi₃TiNbO₉ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, n. 2-3, p. 225-229, 2007.

ZHOU, H. M.; QIAO, X. C.; YU, J. G. Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 176-181, 2013.

ZHOU, Z.; JIN, G.; LIU, H.; WU, J.; MEI, J. Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 110-114, 2014.