

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUIMICA

OBTENÇÃO DE MULITA E CORDIERITA SINTÉTICAS A PARTIR DE
ARGILAS ESMECTITICAS DO DISTRITO DE BOA VISTA - PB E
SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE SAIS.

DIS
SEP 2, 11 1990
S-63

MARIA CLAUDIA SILVA

CAMPINA GRANDE - PARAIBA

MARÇO - 1990

MARIA CLAUDIA SILVA

OBTENÇÃO DE MULITA E CORDIERITA SINTÉTICAS A PARTIR DE ARGILAS ESMECTITICAS DO DISTRITO DE BOA VISTA-PB E SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE SAIS.

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUIMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA, EM CUMPRIMENTO AS EXIGÊNCIAS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

AREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DOS MATERIAS NÃO METALICOS

PROFESSORA ORIENTADORA: RUTH H. GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI

CAMPINA GRANDE - PARAIBA

MARÇO - 1990



S586o Silva, Maria Cláudia.
Obtencao de mulita e cordierita sinteticas a partir de argilas esmectiticas do distrito de Boa Vista-PB e solucoes concentradas de sais / Maria Claudia Silva. - 1990.
122 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

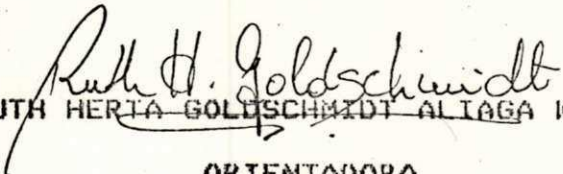
1. Cordierita Sintetica 2. Argilas Esmectiticas 3. Sais 4. Dissertacao I. Kiminami, Ruth Herta Goldschmidt Aliaga, Dra. II. Universidade Federal da Paraiba. Campina Grande(PB) III. Título

CDU 666.762.14(043)

OBTENÇÃO DE MULITA E CORDIERITA SINTÉTICAS A PARTIR DE
ARGILAS ESMECTÍTIAS DO DISTRITO DE BOA VISTA - PB E
SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE SAIS.

MARIA CLÁUDIA SILVA


DISSERTAÇÃO APROVADA EM:


RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI

ORIENTADORA


HEBER CARLOS FERREIRA

COMPONENTE DA BANCA


CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

COMPONENTE DA BANCA


EDNA CÉLIE DA CUNHA MACHADO

COMPONENTE DA BANCA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

MARÇO DE 1990

DEDICATORIA

Aos meus Pais, Irmãos e Sobrinha.

A Romildo.

AGRADECIMENTOS

- A DEUS por mais essa oportunidade de aprimoramento intelectual, restrita a tão poucos no Brasil.

- À Professora RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI, Orientadora desta Dissertação, pela dedicação, paciência, força de vontade principalmente nos momentos difíceis pelos quais passou e enfim, pelo total empenho com que orientou este trabalho.

- À Coordenação de Pós Graduação em Engenharia Química na pessoa do Coordenador KEPLER BORGES FRANÇA, da Vice-Coordenadora ODÉLSIA L. SANCHEZ DE ALSINA e das Secretárias MARIA JOSÉ BEZERRA CAVALCANTE e MARICÉ PEREIRA DA SILVA, pelo apoio concedido no decorrer do curso .

- Ao Departamento de Engenharia Química da UFPB-CAMPUS II na pessoa do Chefe deste Departamento Professor MICHEL FRANCOIS FOSSY pela concessão do Laboratório de Termoanálises para a realização dos ensaios de ATG e CDV.

- Ao laboratório de Análises Mineraiis da UFPB-CAMPUS II na pessoa do Coordenador ANTONIO TOMAZ DOS SANTOS por conceder a utilização dos equipamentos necessários para as Análises Químicas; à Sra. SEVERINA MARIA DE ARAÚJO pelos serviços prestados no desenvolvimento dos ensaios e ao Engenheiro FRANCISCO ESTRELA pela orientação durante a realização dos mesmos.

- Ao Professor HEBER CARLOS FERREIRA e à Engenheira SOLANGE MARIA DA ROCHA PATRICIO pela orientação dos ensaios de Superfície Específica (Blaine) e Massa Específica Real, realizados no Laboratório de Solos I da UFPB-CAMPUS II.

- À ELIRIA M. J. AGNOLON e MARCIO R. MORELLI do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR, pela realização dos ensaios de Refratariedade e Difração de Raios-X.

- A VALDIR APARECIDO ZAMPIERI da Associação Brasileira de Cimento Portland pela realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

- Aos Bolsistas de Iniciação Científica LISIANE NAVARRO DE LIMA, MARCIO JORGE LUCAS DE FARIAS E LENILDE MÉRGIA RIBEIRO LIMA pela colaboração na parte experimental deste trabalho.

- Ao meu Companheiro ROMILDO DOS SANTOS SILVA pela colaboração na digitação do texto e pelo apoio e incentivo que ofereceu durante toda a minha trajetória no decorrer do curso de mestrado.

- Ao casal CARLOS AUGUSTO DE LIMA e MARIA DE FATIMA MEDEIROS DE LIMA pela disponibilidade do seu computador e oportunidade de convivência.

- Ao Casal HÉLIO FRANCISCO BEZERRA e MAGNA CELI TAVARES BEZERRA pela atenção dispensada para auxiliar na utilização do Editor de Texto empregado.

- Ao Engenheiro CARLOS ANTONIO PEREIRA DE LIMA pela confecção dos desenhos apresentados nesta Dissertação.

- A MARIA DA PENHA R. SILVA, minha mãe, que apesar da distância me acompanhou dia após dia, dando todo apoio e incentivo necessário, às vezes financeiro, sem o qual seria impossível até mesmo começar este trabalho.

- As Companheiras de "República Estudantil" JACQUELINE FERREIRA DUARTE e CRISLENE RODRIGUES DA SILVA pela companhia e incentivo, principalmente nos momentos mais difíceis e desanimadores.

- Aos AMIGOS da Residência Universitária, em especial GABRIEL FRANCISCO DA SILVA, e aos FAMILIARES que me acolheram com muito carinho nesta cidade distante de casa.

- Por fim, agradeço a todos os AMIGOS do Rio de Janeiro pelo incentivo e aos AMIGOS que conquistei na Paraíba ao longo do curso, que contribuíram para o meu desenvolvimento social e científico.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo desenvolvido para a obtenção de mulita e cordierita sintéticas a partir de argilas esmectíticas e soluções concentradas de sais.

As argilas esmectíticas usadas foram cinco diferentes amostras, caracterizadas pelas cores que apresentam, provenientes de Boa Vista - PB. Para obtenção da mulita e da cordierita, as argilas após tratadas com sulfato de alumínio e com sulfato de alumínio e sulfato de magnésio respectivamente, foram calcinadas à temperaturas na faixa de 1000°C a 1300°C durante 1 h e/ou 3 h. Os produtos obtidos foram caracterizados por análise química, determinação da superfície específica real, análise termogravimétrica e análise por calorimetria diferencial de varredura, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de refratariedade.

Os resultados mostram que tanto a mulita como a cordierita podem ser obtidas pelo processo utilizado, sendo que a pureza de ambas dependem das composições químicas das argilas usadas assim como da temperatura e tempo de calcinação.

Dentre as argilas em estudo, a de cor verde-escura resultou em mulita como fase única à menor temperatura de calcinação. Para a obtenção da cordierita, embora todas apresentem alto teor de Fe_2O_3 , a argila de cor chocolate foi

a que apresentou composição química mais próxima da teórica e menor temperatura de calcinação.

ABSTRACT

This work report a study on production of sintetic mulite and cordierite from smectite clays and concentrated salt solutions.

Five smectite clays samples, having different colours, from Boa Vista - PB were used. Firstly, the clays were treated with aluminum sulfate and with aluminum sulfate and magnesium sulfate. Then they were calcinated at 1000-1300°C during 1 h and/or 3 h. The products were characterized by chemical analyse, determination of specific surface and real specific mass, thermogravimetric analyse, diferential scanning calorimeter, X-ray Aanalyse, scanning eletronic microscope and refractoriness testing.

The results has shown that both mulite and cordierite can be produced, and their purity depend of the clays chemical composition, calcination temperature and calcination time.

Mulite was produced as unique phase at lowest calcination temperature from the dark-green colour clay. Although in all samples the Fe_2O_3 was present, cordierite was produced at lowest calcination temperature and with nearest theoretical chemical composition from the chocolate colour clays.

ABREVIACOES

| | |
|------|--|
| ATD | Análise termodiferencial |
| ATG | Análise termogravimétrica |
| BET | Método de determinao da área superficial de Brunauer Emmett e Teller. |
| C-B | Cordierita obtida a partir da esmectita bofe |
| C-C | Cordierita obtida a partir da esmectita chocolate |
| CDV | Calorimetria diferencial de varredura |
| C-S | Cordierita obtida a partir da esmectita sortida |
| C-V | Cordierita obtida a partir da esmectita vermelha |
| C-VA | Cordierita obtida a partir da esmectita vermelha pelo método A. |
| C-VB | Cordierita obtida a partir da esmectita vermelha pelo método B. |
| C-VE | Cordierita obtida a partir da esmectita verde escura |
| DRX | Difraco de raios-X |
| E-B | Argila esmectítica do tipo bofe |
| E-C | Argila esmectítica de cor chocolate |
| E-S | Argila esmectítica de cor sortida |
| E-T | Argila esmectítica teórica |
| E-V | Argila esmectítica de cor vermelha |
| E-VE | Argila esmectítica de cor verde escura |
| M-B | Mulita obtida a partir da esmectita bofe |
| M-C | Mulita obtida a partir da esmectita chocolate |
| ME | Microscopia eletrnica |
| MEV | Microscopia eletrnica de varredura |

- M-S Mulita obtida a partir da esmectita sortida
- M-V Mulita obtida a partir da esmectita vermelha
- M-V1 Mulita obtida com 1 hora de aquecimento a 1300°C a partir da esmectita vermelha
- M-VE Mulita obtida a partir da esmectita verde escura
- M-VE1 Mulita obtida com 1 hora de aquecimento a 1300°C a partir da esmectita verde escura.

SUMARIO

| | |
|--|----|
| CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.2 OBJETIVO..... | 4 |
| CAPITULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA..... | 5 |
| 2.1 ARGILAS ESMECTITICAS..... | 5 |
| 2.2 MULITA..... | 10 |
| 2.3 CORDIERITA..... | 30 |
| CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |
| 3.1 MATERIAIS..... | 47 |
| 3.2 MÉTODOS..... | 47 |
| 3.2.1 MÉTODOS DE OBTENÇÃO..... | 47 |
| 3.2.1.1 MULITA..... | 47 |
| 3.2.1.2 CORDIERITA..... | 49 |
| 3.2.2 MÉTODOS DE ENSAIO DE CARACTERIZAÇÃO..... | 50 |
| 3.2.2.1 ANÁLISES QUÍMICAS..... | 50 |
| 3.2.2.2 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA..... | 50 |
| 3.2.2.3 MASSA ESPECÍFICA REAL..... | 51 |
| 3.2.2.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS..... | 51 |
| 3.2.2.5 DIFRAÇÃO DE RAÍOS-X..... | 52 |
| 3.2.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 52 |
| 3.2.2.7 REFRACTARIEDADE..... | 53 |

| | |
|--|-----|
| CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 58 |
| 4.1 ARGILAS ESMECTITICAS..... | 58 |
| 4.1.1 ANALISES QUIMICAS..... | 58 |
| 4.1.2 CARACTERISTICAS FISICAS..... | 60 |
| 4.1.3 ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA..... | 61 |
| 4.2 MULITA | 63 |
| 4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 63 |
| 4.2.2 ANALISES QUIMICAS..... | 71 |
| 4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 75 |
| 4.2.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA..... | 75 |
| 4.2.5 CARACTERISTICAS FISICAS..... | 79 |
| 4.3 CORDIERITA..... | 83 |
| 4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 83 |
| 4.3.2 ANALISES QUIMICAS..... | 96 |
| 4.3.3 ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA..... | 99 |
| CAPITULO 5 - CONCLUSÕES..... | 103 |
| 5.1 MULITA..... | 103 |
| 5.2 CORDIERITA..... | 104 |
| CAPITULO 6 - SUGESTÕES..... | 106 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS..... | 108 |

APENDICE I.....113

APENDICE II.....118

CAPITULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

A ciência e engenharia dos materiais vem tendo um desenvolvimento acentuado, notadamente após a segunda guerra mundial, devido às necessidades impostas pelas novas tecnologias em se ter materiais com conjunto de propriedades complexas, serem mais resistentes e confiáveis. Nesse grupo de materiais modernos destacam-se os novos materiais cerâmicos, caracterizados como cerâmicas avançadas ou cerâmicas especiais. Esses materiais são aqueles obtidos a partir de partículas ultra finas e extremamente puras, processadas e/ou conformadas, sinterizadas e tratadas (acabadas) sob rigorosas condições de controle e que apresentam alto desempenho em diversas aplicações de engenharia. Tais cerâmicas são classificadas em função de suas propriedades elétricas e magnéticas, térmicas, mecânicas, óticas, químicas, biológicas e nucleares.

Os insumos utilizados são sintéticos, possuindo distribuição granulométrica e pureza controladas, obtidos geralmente através de processos químicos. Dentre os principais insumos destacam-se os óxidos cerâmicos (alumina, sílica, zircônia, titânia, nióbia, magnésia, óxido de zinco etc.) e os materiais cerâmicos covalentes (carbeto e nitreto de silício, de titânio, de alumínio, de boro etc.).

Estes novos materiais vêm tendo crescente expansão nos países desenvolvidos em razão de suas enormes potencialidades de aplicação em diversos campos da engenharia, propiciando melhoria de desempenho, redução de custos e economia de energia. Em 1985, o mercado mundial destes materiais se situava na casa dos 5 bilhões de dólares, devendo crescer a uma taxa média global de 15% ao ano, estimando-se que na primeira década do próximo século o mercado representará cerca de 60 bilhões de dólares (DUAILIBI FILHO, 1987).

A mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e a cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), que são obtidas geralmente sinteticamente por serem raras na natureza, fazem parte da cerâmica tradicional apresentando propriedades excelentes requeridas pela indústria refratária, onde são utilizadas já há muitos anos. A mulita é o único aluminossilicato estável a baixas e altas temperaturas, possui um alto ponto de fusão ($1880^\circ C$), baixo coeficiente de expansão térmica ($5,2 \times 10^{-6} K^{-1}$ entre 20° e $1000^\circ C$), é inerte e apresenta alta capacidade de moldagem em peças. E a cordierita, apesar da sua baixa temperatura de fusão ($1460^\circ C$), como refratário, é de fundamental importância nas indústrias com processos de queima rápida por apresentar um baixo coeficiente de expansão térmica ($1,0 \times 10^{-6} K^{-1}$ entre 0° e $1000^\circ C$), e que conseqüentemente lhe dá uma alta resistência ao choque térmico. Apesar da utilização já tradicional, tanto a mulita quanto a cordierita começam a ter importância singular nas

tecnologias avançadas que as colocam hoje no papel de importantes materiais na cerâmica avançada. Nessa nova área quando classificadas pelas funções que exercem, a mulita faz parte do grupo que apresenta funções óticas, aplicável como envólucro interno de lâmpadas de sódio sob alta pressão, e do grupo que apresenta funções mecânicas como material resistente à temperatura e ao calor. E a cordierita pertence ao grupo que apresenta funções químicas aplicável como suporte para catalisadores de platina usados para oxidar o monóxido de carbono residual dos gases de escapamento de motores de combustão de veículos automotores. Ambas são usadas principalmente como acessórios para forno, onde os produtos a base de cordierita são utilizados à temperaturas inferiores (até 1250°C) que os produtos à base de mulita em torno de 1500°C.

Essas modernas aplicações, ou melhor, "novas" aplicações desses materiais tradicionais exigem que os processos para sintetizá-las sejam cada vez mais aperfeiçoados, visando o controle rígido da pureza e morfologia.

A argila esmectítica beneficiada que é utilizada principalmente como fluido de perfuração de petróleo, aglomerantes de areia de fundição, na fabricação de tintas, plásticos e borrachas e como agentes descorantes de óleos. Tem sua maior reserva brasileira localizada na região de Bravo, Distrito de Boa Vista, Campina Grande, PB, estimada em 8.000.000 t até 1982. A importância econômica desta

argila para a região nordeste é bastante significativa sendo de grande interesse que as aplicações desta argila seja ampliada, preferivelmente naquelas aplicações que contenha alto valor agregado, tecnológico e econômico.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consistiu em obter tanto a mulita como a cordierita sinteticamente a partir de argilas esmectíticas do Distrito de Boa Vista-PB e soluções concentradas de sais. As análises das reações de formação e caracterização física e química dos produtos foram realizadas através de ensaios de difração de raios-X, análises termogravimétricas e calorimetria diferencial de varredura, análises químicas, determinação da massa específica, determinação da superfície específica, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de refratariedade.

CAPITULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como objetivo apresentar as contribuições de outros autores na evolução científica do assunto tratado neste trabalho, e que serviram como base para o desenvolvimento do mesmo. O presente capítulo foi dividido em três partes; a primeira trata da caracterização mineralógica e propriedades das argilas esmectíticas (matéria prima) e a segunda e terceira das propriedades e métodos de obtenção da mulita e cordierita sintéticas.

2.1 ARGILAS ESMECTITICAS

As argilas esmectíticas de Boa Vista, mais comumente conhecidas por bentonitas, são constituídas de partículas muito finas, contendo não menos de 85% de montmorilonita ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com pequenas quantidades de minerais de rochas ígneas. A beidelita ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que pertence ao mesmo grupo do argilomineral montmorilonítico, é geralmente encontrada na argila esmectítica e forma uma série isomorfa com a nontronita, a qual é semelhante à beidelita onde o Al_2O_3 é completamente substituído pelo Fe_2O_3 (DA ROCHA & MARTINS, 1967).

As argilas esmectíticas tem como propriedade principal, a alta capacidade de absorção de água. Os melhores tipos expandem de 12 a 15 e até mesmo

excepcionalmente 30 vezes seu volume original, formando emulsões ou suspensões permanentes na água. Algumas, após tratamento com ácidos, adquirem a habilidade de absorver material colorido dos óleos, gorduras e graxas competindo com as "terras-fuller". Os usos industriais são dependentes dos cátions trocáveis existentes na argila no seu estado natural ou após tratamento químico. De uma maneira geral, os cátions trocáveis são os seguintes: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , e H_3O^+ (KIMINAMI & FERREIRA, 1980). Na natureza, as argilas montmoriloníticas são policatiônicas, havendo necessidade de tratamentos químicos para que haja predominância de um cátion, existindo exceção como é o caso das argilas bentoníticas de Wyoming nos EEUU, que são naturalmente sódicas. Geralmente, os tratamentos químicos são efetuados com a finalidade de se ter uma argila montmorilonítica sódica ou cálcica. Em todos os casos onde há a necessidade de dispersão espontânea em meios aquosos, com formação de géis tixotrópicos, poder ligante, etc., há necessidade da presença do sódio como cátion trocável predominante. Para obtenção das montmorilonitas sódicas existem inúmeros processos através do uso de uma variada gama de produtos químicos. Contudo foi determinado que um dos mais eficientes processos é utilizando uma solução saturada de carbonato de sódio, na proporção de 100 meq/100g de argila (KIMINAMI & FERREIRA, 1980).

As argilas esmectíticas sofrem transformações quando são submetidas a um tratamento térmico. GRIM & KULBICKI

(1961) estudaram o comportamento durante o aquecimento de quarenta argilas esmectíticas procedentes de vários lugares do mundo. Através de ensaios de DRX e ATD, as argilas foram classificadas em três tipos de acordo com as reações sofridas, que foram as seguintes:

TIPO CHETO

| REAÇÃO | TEMPERATURA (°C) | |
|--------------|------------------|-----------------------------|
| Endotérmica | 100 | - perda de água adsorvida |
| Endotérmica | 600-700 | - perda de hidroxila |
| Endotérmica | 850-900 | - destruição da estrutura |
| Exotérmica | 950-1050 | - aparecimento Beta-quartzo |
| Exotérmica | 1100 | - formação da cristobalita |
| Exotérmica* | 1200-1300 | - fase cordierita |
| Endotérmica* | 1250 | - quebra da cristobalita |
| Endotérmica | 1400 | - fusão |

TIPO WYOMING

| REAÇÃO | TEMPERATURA (°C) | |
|---------------|------------------|--|
| Endotérmica** | 600-700 | - desidroxilação |
| Endotérmica | 900-950 | - destruição da estrutura |
| Exotérmica | 1100-1150 | - aparecimento de mulita e cristobalita permanecendo até a fusão |
| Endotérmica | 1400-1500 | - fusão. |

* as reações acima de 1200°C são sugeridas pelo autor.
 ** algumas apresentaram pico duplo para desidroxilação entre 500° e 600°C.

TIPO "AMOSTRAS DIVERSAS"

São as montmorilonitas com alto teor de ferro e nontronita. À altas temperaturas ocorre ausência de mulita, mas a cristobalita aparece como a única fase presente. A destruição do reticulado cristalino da montmorilonita se dá em temperaturas mais baixas (800-900°C), assim como o desaparecimento da cristobalita e a desidroxilação (endotérmica) quando comparadas aos tipos anteriormente citados. A reação exotérmica de 800° a 900°C representa provavelmente segundo o autor a nucleação da fase com um tipo de cristalização de sílica, e a segunda reação exotérmica a 1200°C se dá devido a formação da cristobalita.

Segundo DA ROCHA & MARTINS (1967) os depósitos principais das argilas esmectíticas no Brasil se encontram em São Gabriel (RS), Uberaba e Sacramento (MG) onde o argilomineral predominante é a nontronita e em Boa Vista (PB). Os depósitos de Boa Vista conformam pequenas bacias espalhadas irregularmente na direção leste-oeste da região, e estão localizadas nas áreas de Juá, Lages e Bravo, onde estão situadas quase a totalidade das reservas brasileiras de argilas esmectíticas reconhecidas oficialmente. A Bacia de Bravo é a de maior dimensão e de maior profundidade entre as demais existentes na área de Boa Vista (COPINATH et alii, 1981). Essas três jazidas são as únicas fontes em grande escala de esmectitas sódicas sintéticas brasileiras para aditivos tixotrópicos aos fluidos de perfuração de poços de petróleo usados pela PETROBRAS (SOUZA SANTOS et alii, 1980).

As argilas montmoriloníticas de Boa Vista são misturas de nontronita ou nontronita-beidelita, com illita, caulinita, quartzo e camadas mistas de illita-montmorilonita. O teor ponderal de montmorilonita varia de 55% a 70% (COPINATH et alii, 1981). A presença desses argilominerais foi também confirmada posteriormente por KIMINAMI E COLABORADORES (1983).

A razão principal para o emprego industrial das argilas esmectíticas são os cátions trocáveis do seu argilomineral. As esmectitas sódicas naturais ou sintéticas são as únicas que se dispersam em água formando géis tixotrópicos a partir da concentração de 2% e apresentam poder ligante elevado em estado cru. Graças a isso, as aplicações industriais das bentonitas são muitas e diversificadas) No Brasil, além dos setores de perfuração de petróleo (KIMINAMI E FERREIRA, 1980) e fundição (FALEIRO, 1979), que consomem a grande produção do minério, emprega-se também bentonita nos setores de cerâmica, abrasivos, vidro, borracha, produtos asfálticos, produtos farmacêuticos e veterinários, perfumaria, sabões e velas, bebidas, eletrodos para solda, construção (FERREIRA, 1978 ; KENKITI TAN e FERREIRA, 1979), pelletização (aglomerante de finos de minério de ferro e manganês), refino de óleos vegetais, minerais e tintas entre outros (DIAS et alii, 1983).

2.2 MULITA

A mulita é a única fase cristalina estável no sistema aluminossilicato desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1880°C sob pressão de ar atmosférico. É rara sua ocorrência natural, ocorrendo unicamente na Ilha de Mull na costa oeste da Escócia (SKOOG & MOORE, 1988). Tem uma composição química variável sobre a faixa de $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ a $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Sinterizando o pó na ausência da fase líquida produz-se mulita de composição 3:2 com uma forma granular, enquanto que o resfriamento de fase líquida forma uma composição 2:1 com uma forma acicular (MAZDIYASNI & BROWN, 1972). Segundo PANHORST & SCHENEIDER (1978), Konopicky e Patzak em 1974 descreveram a ocorrência da mulita 1:1 ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$). A estrutura cristalina é de simetria ortorrômbica (MENG & HUGGINS, 1983).

A mulita possui uma alta temperatura de fusão ($1828^\circ \pm 10^\circ C$), sendo portanto, uma candidata em potencial para aplicações estruturais a altas temperaturas (MAH & MAZDIYASNI, 1983), tendo também como propriedade desejável o baixo coeficiente de expansão térmica, que é em torno de $5,2 \times 10^{-6} K^{-1}$ entre 20° e $1000^\circ C$ segundo MENG & HUGGINS (1983). A mulita é usada na confecção de refratários, cerâmica avançada, em acessórios para forno, cerâmica estrutural e aparatos eletrônicos, devido a sua refratariedade, inércia e capacidade de moldagem da peça. Recentemente tem se examinado a possibilidade de usar materiais cerâmicos de

mulita como base para célula solar de silício (GELOTTI et alii, 1983; MCNAMARA JR., 1970). Essa variedade de aplicações se dá principalmente porque muitas matérias primas podem ser usadas para produzir mulita, e as propriedades obtidas através do processamento cerâmico e aquecimento são ótimas (SKOOG & MOORE, 1988). Entretanto as variadas impurezas comprometem suas propriedades físicas (MENG & HUGGINS, 1983). Mulita como uma fase de ligação exibe alta refratariedade, baixa taxa de fluência, baixa expansão e condutibilidade térmica, boa estabilidade térmica e química e boa maciez e resistência (SKOOG & MOORE, 1988). Mulita homogênea requer altas temperaturas (1700° - 1800°C) e prolongadas queimas na sua formação, e o produto final pode conter alfa-alumina e cristobalita pela própria interdifusão lenta e mistura inadequada dos precursores (MENG & HUGGINS, 1983).

Alumina e sílica são componentes de muitas cerâmicas comerciais e minerais importantes, sendo portanto seu diagrama de fase um dos de maior importância dentre todos os pares de óxido. Entretanto, existe uma substancial discordância sobre o diagrama na região da composição de mulita (KLUG et alii, 1987). É bem aceito hoje que a mulita não tem composição fixa mas exibe uma faixa de solução sólida. Essa faixa é ponto de intensiva discussão devido aos resultados conflitantes obtidos por vários pesquisadores. O processamento da matéria prima, as condições de aquecimento (SKOOG & MOORE, 1988), dificuldades experimentais devido à

altas temperaturas, volatilidade da sílica, taxa de reação lenta em sólidos e medidas de temperaturas têm levado a diferentes resultados experimentais e interpretações) (KLUG et alii, 1987).

Em 1924 um estudo clássico feito por BOWEN & GREIG mostrou que a mulita era somente uma fase estável intermediária a altas temperaturas no sistema $Al_2O_3-SiO_2$. Estes autores determinaram que a mulita tinha uma composição específica de $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (71,8% em massa de Al_2O_3) e fusão incongruente a $1810^\circ C$ (Figura 1). Esse trabalho na forma de diagrama de fase foi aceito por vinte anos. Nos últimos trinta anos, entretanto, muitos investigadores têm questionado os resultados no comportamento da fusão e composição da mulita. Segundo SKOOG & MOORE (1988) em 1962 Aramaki e Roy propuseram um diagrama de fase modificado (Figura 2) com uma solução sólida estável de mulita na faixa de composição de 71,8 a 74,3% (massa) de Al_2O_3 , que mostrou fusão congruente a $1850^\circ C$. Os autores introduziram a idéia de alargamento desta faixa de solução sólida sob condição metaestável a 77,5% (massa) de Al_2O_3 . Entretanto, o comportamento da fusão incongruente observado por Bowen e Greig está até agora inexplicado.

Segundo KLUG et alii (1987), em 1975 Askay e Pask concluíram que a mulita funde incongruentemente a $1828^\circ \pm 10^\circ C$ com um peritético a 52,3% (massa) de alumina. O limite do equilíbrio da solução sólida foi verificado ser quase idêntico com os de Aramaki e Roy variando

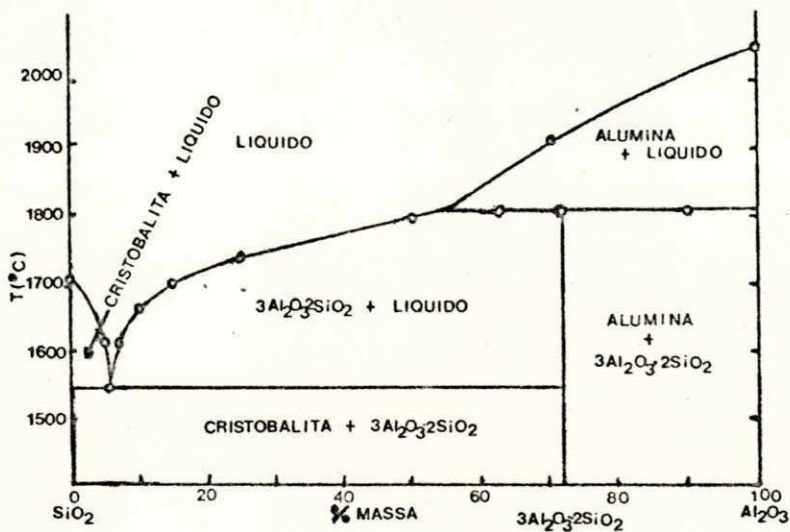


FIGURA 1: Sistema Binário Al_2O_3 - SiO_2 proposto por BOWEN & GREIG (1924).

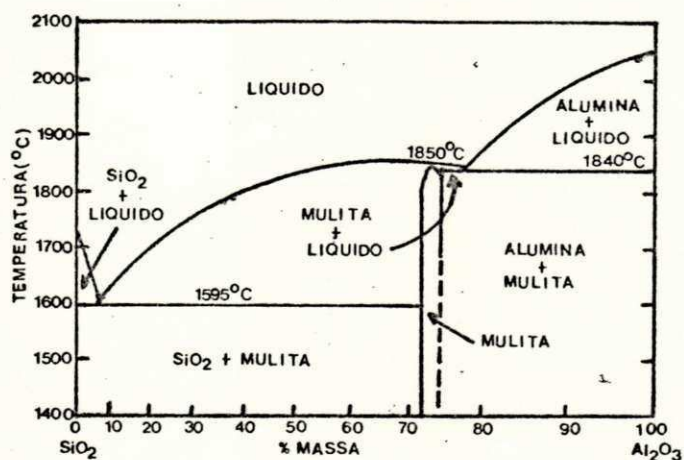


FIGURA 2: Diagrama de fase do sistema Al_2O_3 - SiO_2 proposto por ARAMAKI & ROY (1962).

de 70,5 a 74,0% (massa) de alumina. As linhas de líquidas no diagrama de fase mostrado na Figura (3) são quase as mesmas que as que Bowen e Greig encontraram.

Askay e Pask estudaram também o efeito da velocidade de resfriamento, concluindo que a difusão da sílica na alumina fundida em um resfriamento rápido forma mulita e fase vítrea, em um resfriamento lento forma alumina e fase vítrea, e com velocidade intermediária formam-se as três fases. Resultados similares foram também observados com 78 a 80% (massa) de alumina fundida. A mulita formada do silicato altamente aluminoso fundido forma mulita metaestável com

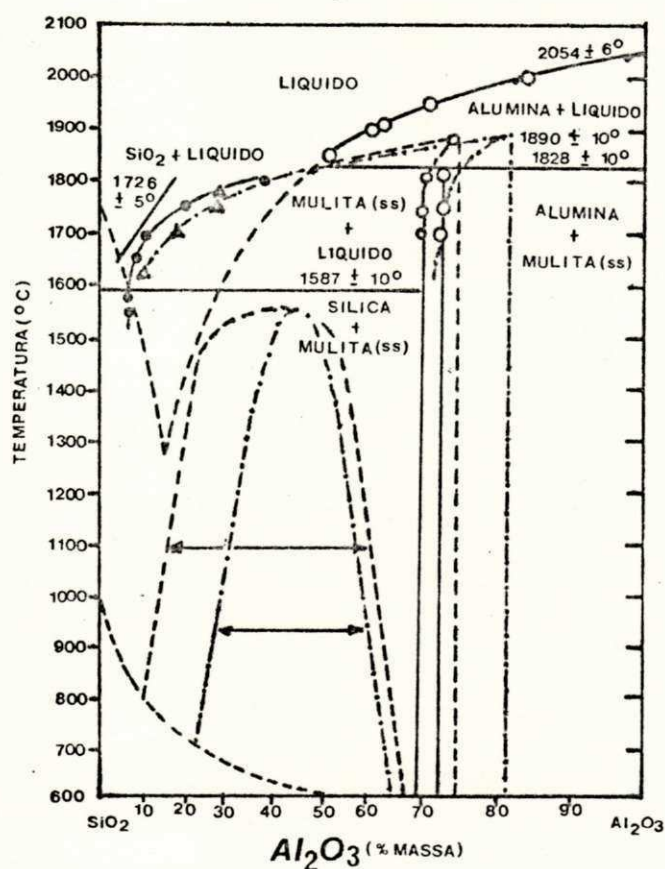


FIGURA 3: Diagrama de fase do sistema $Al_2O_3-SiO_2$ proposto por Askay & Pask em 1975 (SKOOG & MOORE, 1988).

alto teor de alumina (83,2% em massa). Askay e Pask encontraram também o ponto de fusão da mulita à 1880°C, e temperatura peritética de 1828°C. As linhas tracejadas na Figura (3) mostram essa e outras regiões metaestáveis no diagrama de fase.

Muitos outros pesquisadores deram continuidade ao estudo do diagrama de fase $Al_2O_3-SiO_2$, mas as controvérsias em torno das três principais questões abaixo ainda estão sendo estudadas:

1- Mulita funde congruente ou incongruente?

2- Qual é a temperatura que a mulita funde ou se decompõe?

3- Quais são os limites de solução sólida da mulita?

RISBUD E COLABORADORES (1978) desenvolveram um experimento para procurar melhor determinar a faixa de solução sólida do diagrama e esclarecer o comportamento de fase no sistema $SiO_2-Al_2O_3$. Estes resultados indicaram que a precipitação da alfa-alumina, ou da fase líquida na fusão incongruente da mulita depende da nucleação que aparentemente não se forma facilmente nesse sistema.

KLUG E COLABORADORES (1987) usando a técnica sol-gel obtiveram aluminossilicatos altamente homogêneos de diferentes composições, convertidos em mulita ou misturas de fases acima de 1300°C. Concluíram que a temperatura de fusão da mulita é de 1890°C (Figura 4). E que as amostras contendo 77,8, 77,5, 78,0 e 79,0% de alumina fundem à 1895°C. As composições da mulita nestas amostras foram

analisadas por microscópio eletrônico, obtendo-se inicialmente e após o aquecimento à 1880°C, 76,5 % de alumina.

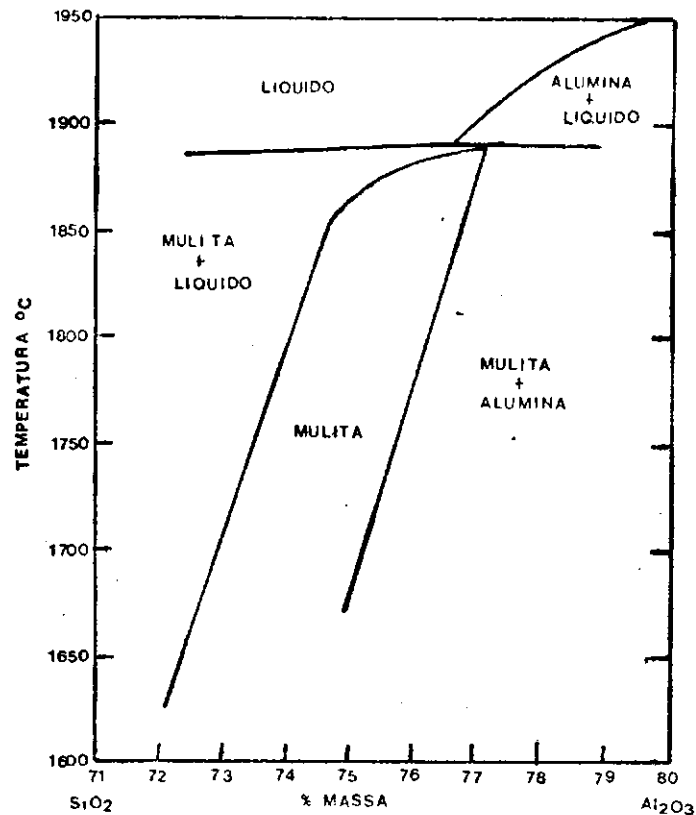


FIGURA 4: Faixa de Solução Sólida da mulita encontrada por KLUG E PROCHAZKA (1987).

Muitos materiais produzidos sinteticamente são utilizados atualmente para formar mulita de alta pureza, tais como: gama-alumina, fluoreto de alumínio, hidróxido de alumínio e alfa-alumina como fonte de Al_2O_3 , e quartzo natural puro, cristobalita, sílica amorfa, coloidal e precipitada como fonte de sílica pura. (SKOOG E MOORE, 1988).

Em 1972 MAZDIYASNI & BROWN estudaram a mulita obtida a partir da mistura de pós de óxidos de alta pureza. Os pós foram preparados pela decomposição da mistura de alcóxidos metálicos. Esse método foi aplicado na preparação do pó de mulita com composição de $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (71,8% de Al_2O_3), que envolveu a caracterização do pó estequiométrico tal como, fusão, análise microestrutural e medidas das propriedades mecânicas a temperatura ambiente dos corpos de mulita fabricados por estes pós.

Os resultados da DRX e MEV indicaram que as partículas finas, inicialmente agulhas amorfas, transformaram-se em mulita ortorrômbica altamente cristalina a $1200^\circ C$. Os resultados da ATG do pó preparado em ar atmosférico da temperatura ambiente até $1000^\circ C$, apresentaram perda de massa gradual de 31,8% a $600^\circ C$, e foi atribuído à perda de H_2O absorvida, CO_2 e resíduo do solvente orgânico. Na ATD, exceto pela reação endotérmica entre 50° e $200^\circ C$ como resultado da desidratação, nenhuma outra reação endotérmica ou exotérmica foi observada da temperatura ambiente até $1200^\circ C$. As propriedades mecânicas à temperatura ambiente foram medidas e correlacionadas com a microestrutura e estrutura cristalina do compacto cerâmico. A curva de expansão térmica mostrou uma expansão linear média de $5,6 \times 10^{-6} \text{ m/m}^\circ C$ de 25° a $1500^\circ C$. O módulo de elasticidade da mulita com densidade aparente de 3,15 a 3,16 g/cm^3 foi de $2,28 \times 10^6 \text{ Kgf/cm}^2$. O ponto de fusão da mulita derivada de alcóxido foi de $1880^\circ \pm 5^\circ C$, um pouco

maior que a temperatura de fusão que foi previamente estudada. Todos os corpos apresentaram superfície polida e excelente resistência ao choque térmico de 1200°C para a temperatura ambiente.

Mulita foi sintetizada por GHATE & COLABORADORES (1973), utilizando como matéria prima pó de alumina consistindo predominantemente da forma gama e uma dispersão aquosa estabilizada do íon amônio de sílica coloidal. A técnica do gel foi utilizada para mistura dos pós. Foi encontrado que apesar da mulita poder ser observada a 1200°C, a mulitização foi completada a 1400°C. A morfologia das partículas foi de total ausência da forma acicular, os agregados globulares ou esféricos resultaram de uma reação no estado sólido, ao passo que, mesmo a presença insignificante de uma fase líquida do silicato promove uma morfologia acicular. Esta foi a primeira vez que o conceito da síntese da mulita baseada na deficiência da estrutura espinélica de gama-alumina em conjunção com sílica amorfa foi proposta, em analogia à fase espinélio formada da metacaulinita e sua subsequente transformação para mulita.

ABDEL REHIM (1975) examinou a influência do fluoreto de alumínio no comportamento térmico do quartzo e a formação do topázio, mulita e coríndon, usando a derivatografia. As curvas de ATD indicaram a formação, do topázio a 760°C e a formação da mulita a 1000°C usando a quantidade teórica de fluoreto de alumínio. A reação entre quartzo e fluoreto de alumínio se deu em duas etapas distintas usando 50% em

excesso de fluoreto de alumínio. A primeira é marcada pelo largo pico endotérmico a 780°C, representando a formação do topázio, e a segunda por um pico endotérmico agudo a 960°C, representando sua subsequente dissociação com a formação de coríndon ou óxido de alfa-alumina.

REYNEN (1976) obteve mulita a partir da mistura de bentonita a uma solução aquosa concentrada de sulfato de alumínio a 50°C. Para melhor homogeneização foi adicionado Teepol ($\text{RCH}(\text{OSO}_3\text{Na})\text{CH}_3$). O pó foi preparado a partir dessa solução estabilizada, utilizando para essa preparação um "spray drying", sofrendo depois tratamento térmico a 1200°C em forno a gás. Os gases SO_2/SO_3 foram conduzidos a uma torre de absorção. A análise de DRX mostrou mulita como a única fase cristalina. Mas a composição química determinada pela análise de fluorescência de raios-X mostrou uma razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ de 2,66, maior que a teórica (2,57) e 2,76% (massa) de Fe_2O_3 . A área específica medida pelo método de BET foi de 19,7 m^2/g .

PANNHORST & SCHNEIDER (1978) estudaram a transformação da andalusita brasileira (MG) para mulita. Sob altas temperaturas e pressão atmosférica, andalusita e silimanita transformam-se em 3/2 mulita e SiO_2 . Na natureza a transformação da andalusita em mulita provavelmente ocorre somente sob circunstâncias muito especiais, e ela é metaestável com respeito à transição andalusita-silimanita. Entretanto a andalusita é uma matéria prima mais comum em cerâmica e produtos refratários. A transformação foi

estudada no intervalo de temperatura de 1300° a 1600°C pelo ensaio de raios-X usando a técnica do pó e do monocristal, e pela espectroscopia de infra-vermelho. Os resultados foram interpretados em termos da transformação topotática, os eixos a e b da andalusita e da 3/2 mulita são trocados entre si. Por fim concluíram que a série octaédrica alumínio-oxigênio, ocorreu em ambas estruturas paralela ao eixo-c cristalográfico.

SACKS & PASK (1982) estudaram a cinética de densificação. A medida de densificação foi feita por ambos sistemas de fase líquida e sólido. Pequenas quantidades de fase líquida tem efeito significativo na taxa de densificação. O transporte de contorno de grão ou difusão parecem ser o mecanismo primário da densificação. Para se chegar a essas conclusões foram usadas alfa- Al_2O_3 99,8% e quartzo 99,6%, composições variando de 60/40 a 90/10 de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. A homogeneização e desaglomeração foi obtida pela moagem a úmido (álcool isopropílico) em moinho de bolas de porcelana (condição I de mistura) e em moinho vibratório recoberto com teflon (condição P de mistura). Depois da secagem e peneiramento a mistura foi calcinada a 1700°C por 8 h, para formar mulita e alumina (dependendo da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), como segue:

| COMPOSIÇÃO (*) | AREA SUPERFICIAL (m ² /g) | DRX |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 60IP | 1,9 | MULITA |
| 73IP | 1,8 | MULITA |
| 73PP | 2,1 | MULITA E TRACOS DE ALFA- Al_2O_3 |
| 75PP | 1,7 | MULITA E ALFA- Al_2O_3 (traços) |

MENG & HUNGGINS (1983) estudaram um novo método químico para preparação de mulita pura e dopada. Foram testados os seguintes sistemas de reação:

- (A) $Si(C_2H_5O_2)_4$ + solução $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em água
- (B) $Si(C_2H_5O_2)_4$ + solução $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ em metanol
- (C) $Si(C_2H_5O_2)_4$ + solução $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em metanol

O acetato de silício decompõe-se em solução produzindo sílica hidratada muito finamente dividida, seca em placa de aquecimento. Um precursor de mulita formado a 500°C, foi triturado, peletizado sob pressão de 16 ton/cm², e calcinado a várias temperaturas em ar para produzir mulita cristalina. Para amostras dopadas com ZrO_2 , V_2O_5 e Fe_2O_3 usou-se composto dopante solúvel (nitrato) dissolvido em solução de sal de alumínio para a adição do acetato de silício. A caracterização foi feita por análises de DRX, ATD e ME. O método produziu diversos resultados, mas a fase mulita esteve presente em maior quantidade, variando com o sistema usado.

(*) O pó foi identificado pela composição (teor de Al_2O_3 na mistura), condições de mistura e de moagem (I ou P).

MAH & MAZDIYASNI (1983) estudaram as propriedades mecânicas da mulita obtida com alta pureza, transparentes e teoricamente densa, através do derivado alcoxi de Mazdiyasi e Brown. Foi investigada uma faixa de temperatura da ambiente até 1500°C. Os corpos de prova transparentes foram obtidos sob pressão a quente de 1500° a 1600°C, 35 a 50 MN/m², de 15 a 60 min.

DEBÉLY et alii (1985) obtiveram a mulita a partir da mistura de grãos finos do composto SiO₂-Al₂O₃ preparados pela técnica de heterocoagulação. A densidade máxima foi alcançada a 1550°C com a formação da fase mulita. Densidade relativa de 83 e 98% (tamanho de grãos de 0,3 microns) foram medidas para amostras sinterizadas a 1200°C por 13 h e a 1400°C por 1 h, respectivamente.

MARPLE & GREEN (1988) estudaram a obtenção da mulita como uma segunda fase nos corpos de alumina pela técnica da infiltração. O processo foi desenvolvido para incorporar mulita em corpos de alumina parcialmente sinterizada (porosa) com uma solução de etil silicato pré-hidrolizado. Os espécimes infiltrados, sinterizados a 1600°C por 12 h produziram corpos com densidade relativa maior que 98%. Foi um trabalho preliminar no uso dessa técnica para formação de compósitos mulita/Al₂O₃. A vantagem para formação da mulita é que o Al₂O₃ já está presente nos poros dos compactos, sendo necessário apenas introduzir SiO₂ no sistema. Os compactos cilíndricos com pó de alumina, parcialmente sinterizados, foram infiltrados pela imersão em uma solução

de etil silicato, e foram aquecidos na faixa de 1600° a 1700°C em ar atmosférico para decompor o infiltrante, gerando a reação de formação da mulita e densificação dos corpos. Foi observado também que o teor de mulita no final variou com a solução usada, de 9,3 a 14,7% (volume). Os resultados da DRX indicaram mulita e alumina como as únicas fases presentes. A incorporação da mulita afetou significativamente o crescimento de grão na alumina (micrografias) alterando a densidade do corpo de prova que para alumina pura é de 99,6% da teórica e para alumina com 13,2% (volume) de mulita apresentou 98,4% da densidade teórica.

CHAKSAVORTY & GHOSH (1988) estudaram por ATD E DRX a mudança térmica de alguns géis de mulita, sintetizadas pelo uso de diferentes precursores e pela variação de pH e teor de água durante o processo de gelificação. Nesse trabalho foram estudados os métodos da coprecipitação e o método do nitrato de alumínio e silício orgânico. Foi mostrado que a transformação térmica do gel aluminossilicato é análogo ao da caulinita. Existe controvérsia sobre o pico a 980°C na ATD do gel $Al_2O_3-SiO_2$, sua fase de desenvolvimento é uma função da matéria prima da sílica e alumina, que também reagem diferentemente com a variação do pH. Moléculas maiores de sílica não homogêneas não levaram à formação de mulita ortorrômbica por volta de 980°C. Por fim os resultados mostraram que são formados dois tipos de aluminossilicatos. Primeiro produz direto mulita

ortorrômbica a 980°C, o segundo forma mulita cúbica a 980°C e ortorrômbica no aquecimento posterior.

Segundo SKOOG & MOORE (1988), Boch et alii usaram a reação de sinterização para produzir mulita inteiramente densa a 1620°C, em três discretos estágios:

I- Início da densificação a menos de 1250° até 1300°C da sílica amorfa e mistura de quartzo-alumina.

II- De 1300° a 1400°C, a sílica é convertida a beta cristobalita e a taxa de contração decresce.

III- Acima de 1400°C mulita se desenvolve, e continua a densificação.

SANCHEZ-SOTO & RODRIGUEZ (1989) obtiveram mulita através de tratamento térmico e mecânico da pirofilita ($Al_4Si_4O_{20}(OH)_4$). Mostraram a formação da mulita a partir da pirofilita à temperaturas mais baixas que a obtida sem tratamento mecânico. A amostra utilizada apresentou 90% de pirofilita, 5% de caulinita e 5% de mica. A moagem a seco foi feita em moinho de bolas a uma rotação de 250 rpm variando de 5 a 325 min. Os resultados da análise de DRX mostraram mudanças significantes quando o tempo de moagem aumentou. No intervalo de 30 para 32 min de moagem foi mostrada uma maior desordem na estrutura indicando uma gradual quebra da estrutura com o tratamento mecânico. Os autores concluíram que o aumento do tempo de moagem promove gradual aumento de mulita a temperaturas mais baixas do que apenas com o tratamento térmico. A formação da cristobalita

também foi detectada por DRX à temperaturas menores que no material não moído.

SKOOG & MOORE (1988) verificaram que a formação da mulita se dá à temperaturas mais altas quando obtidas a partir da sílica e da alumina altamente puras. Verificaram que quantidades controladas de impurezas são adicionadas como auxiliadores da sinterização, inibidores do crescimento de grãos e agentes para dar resistência a mulita. Muitas observações contraditórias nos efeitos dos aditivos selecionados se encontram na literatura. Os aditivos adicionados mais incluídos frequentemente são Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , V_2O_5 e Fe_2O_3 . Cr_2O_3 combina-se em uma faixa de solução sólida de 8 a 10% a temperatura maior que 1600°C (MURTHY & HUMMEL, 1960; SCHNEIDER, 1987), ao passo que TiO_2 combina-se em solução sólida de $2,9\% \pm 0,2\%$ a 1600°C (MURTHY & HUMMEL, 1960). O TiO_2 age aumentando a taxa de sinterização, aumenta a mulitização e inibe o crescimento do grão até o seu limite de solubilidade, mas ao contrário afeta a sinterização se adicionado acima do seu limite de solubilidade. ZrO_2 aumenta a resistência da mulita por um mecanismo de reforçamento do contorno de grão obtido via precipitação de solução sólida metaestável contendo até 0,5% (massa) de ZrO_2 , sendo que nenhum efeito mineralizante foi visto. Mulita pode incorporar menos que 13% (massa) de Ga_2O_3 e menos que 0,5% (massa) de MgO . MgO é um mineralizador a baixas temperaturas; CaO , Na_2O e K_2O são mineralizadores a

baixas concentrações (<1%). V_2O_5 ajuda a baixar a temperatura de mulitização. Fe_2O_3 tem uma faixa de solução sólida com mulita de 10 a 12% (massa) a $1300^\circ C$, ele ajuda a aumentar a mulitização do ferro em 4% e aumenta a taxa de crescimento de grãos (SKOOG & MOORE, 1988).

Para solução sólida do Fe_2O_3 em mulita há um pequeno decréscimo na razão axial a/b . Os valores são 0,9833 para mulita pura e 0,9836 e 0,9816 para mulita com ferro a 1200° e $1300^\circ C$ respectivamente, mostrando que há um aumento relativo do parâmetro b do reticulado em relação ao parâmetro a , havendo boa concordância entre o aumento observado e o calculado nas dimensões celulares para série de óxido de ferro (MURTHY & HUMMEL, 1960).

Segundo CARDILE & COLABORADORES (1987), ambas estruturas de mulita (2:1 e 3:2) têm aspecto essencialmente similar, mas diferem um pouco na deficiência de oxigênio. Para a composição 3:2 a deficiência é de 15,1% comparada com a deficiência de 18,5% para a composição 2:1. As posições contendo alumínio, uma octaédrica e duas tetraédricas diferentes, são apresentadas, algumas das quais podem ser substituídas pelo Fe^{3+} (Figura 5). A posição octaédrica (A) contém a maior proporção de alumínio total (66% na estrutura 3:2 e 63% na 2:1). A próxima maior posição altamente povoada (B) contém ambos silício e alumínio tetraédrico; para considerações estequiométricas, o teor de alumínio é 25% em ambas estruturas de mulita. A terceira posição (C) é também tetraédrica, sendo intimamente

associada com local de deficiência de oxigênio, e contém 9% de alumínio na mulita 3:2 (ou 12% de alumínio na mulita 2:1). A distribuição do Fe^{2+} sobre as posições tetraédricas e octaédricas depende da temperatura de aquecimento,

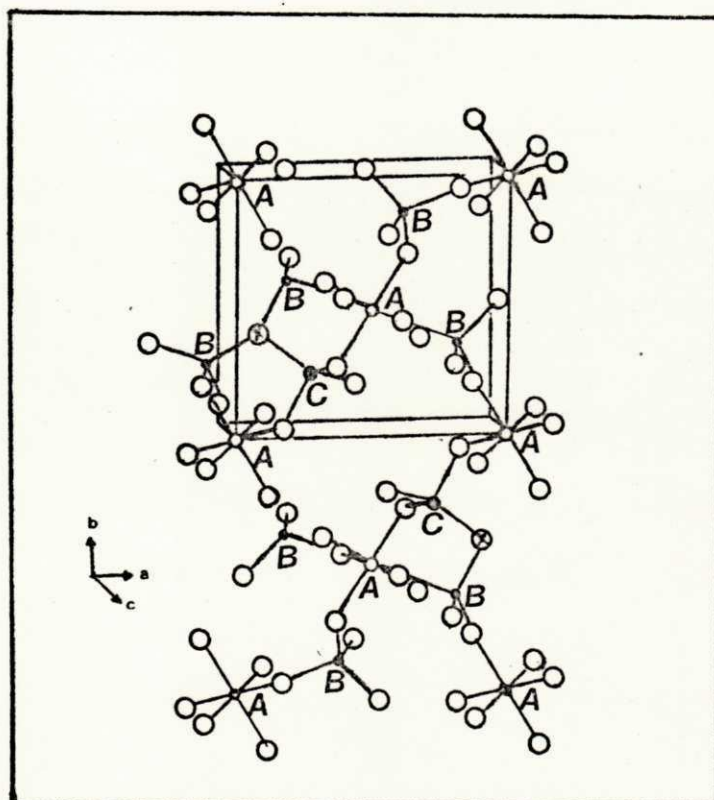


FIGURA 5: Projeção sob o eixo-c mostrando posições octaédricas (A) do alumínio, posições tetraédricas randomicamente ocupadas por alumínio e silício (B) e posições distorcidas de alumínio (C). Os oxigênios marcados com X estão deslocados da sua posição normal devido a sua deficiência em 15,1% (CARDILE Et alii, 1987).

sendo que o aumento dessa temperatura causa um pequeno aumento da incorporação do Fe^{3+} às posições tetraédricas e aumenta muito na ocupação preferencial do octaedro (SCHENEIDER & RAGER, 1986). Após o estudo desses autores para identificar as ressonâncias de Mossbauer concluiu-se que, dentro da faixa de composição apresentada, a substituição do ferro ao alumínio em mulita procede sem preferência em todos três tipos de posições do alumínio. Os parâmetros Mossbauer não são sensíveis ao grau das posições ocupadas, e não podem ser usados para determinar a extensão da substituição.

SCHENEIDER & RAGER (1986) mostraram que há uma dependência mais ou menos linear entre o teor volumétrico de Fe_2O_3 da mistura do pó inicial e o grau de incorporação do ferro sob o líquido de ferro fundido em mulita próximo a $1460^\circ C$. A altas temperaturas e na presença da fase líquida, a solubilidade do ferro em mulita decresce novamente. O ferro é então dissolvido parcialmente na fusão e parcialmente precipitado como magnetita.

Em resumo pode-se observar que a mulita é um material cerâmico muito importante principalmente na indústria refratária devido ao seu alto ponto de fusão e baixo coeficiente de expansão térmica. Apesar de ter sido descoberta há muitos anos, ainda hoje existem discordâncias sobre o diagrama de fase $Al_2O_3-SiO_2$ na região da composição da mulita, que varia de acordo com as matérias primas

| AUTORES | M. PRIMAS | Al ₂ O ₃ (% massa) | TEMPERATURA (°C) | TEMPO |
|------------------------------------|--|--|----------------------------------|------------|
| MAZDYASNI & BROWN (1972) | ÓXIDOS PUROS DE ALCOXIDOS METÁLICOS | 71,80 | 1500 | 30 min |
| GHATE ET ALII (1973) | gama-Al ₂ O ₃ + SÍLICA COLOIDAL | 71,62 | 1400 | 20 h |
| REYVEN (1976) | BENTONITA + SULFATO DE ALUMÍNIO | 66,40 | 1300 | 1 h |
| PANNHORST & SCHNEIDER (1978) | ANDALUSITA | --- | 1300-1600 | 15-120 min |
| SACKS & PASK (1982) | alfa-Al ₂ O ₃ + QUARTZO | 60 e 73 | 1700 | 8 h |
| MENG & HUGGINS (1983) | ACETATO DE SILÍCIO + Al(NO ₃) ₃ ou Al ₂ (SO ₄) ₃ | --- | 1324 | 18 h |
| DEBELY ET ALII (1985) | ALUMINA COMERCIAL + SÍLICA COLOIDAL | --- | 1550 | 13 h |
| MARPLE & GREEN (1988) | ALUMINA + ETIL SILICATO | --- | 1600 | 12 h |
| SANCHEZ-SOTO & RODRIGUEZ (1989) | PIROFILITA | --- | 1050 - MOIDA 1250 - NÃO MOIDA | --- |

QUADRO 1: Resumo sobre alguns métodos de obtenção de mulita

utilizadas, método de preparação do pó e com as diferentes condições experimentais para sua obtenção. A mulita pura pode ser obtida através de diversos precursores como fonte de Al₂O₃ e SiO₂ (Quadro 1), vários métodos de preparação do pó e à temperaturas e tempo de aquecimento variados. Os trabalhos apresentados nesta seção (2.2) apresentaram temperaturas e tempo de calcinação para obtenção da mulita variando de 1200° a 1800°C de 1 a 96 h respectivamente. A presença da mulita foi sempre confirmada por ensaios de DRX, e sua morfologia confirmada por Microscopia Eletrônica é apresentada como agulhas ou grânulos de acordo com a presença ou não da fase vítrea durante a sua formação.

2.3 - CORDIERITA

A cordierita é um aluminossilicato de magnésio ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), sendo uma das fases cristalinas do sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Figura 6). Têm como característica principal a excelente resistência ao choque térmico, graças ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, numa faixa ampla de $0,5$ a $4,0 \times 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) (CASARINI, 1983). São empregados na indústria cerâmica tradicional sob diversas formas: bandejas, suportes, caixas, placas, mobílias para fornos de queima de pisos, louças e azulejos (JORDÃO et alii, 1974), produtos que requerem propriedades específicas elétricas e mecânicas (PALMERI, 1957) e atualmente um crescente interesse tem surgido para aplicações de cordierita como cerâmica avançada em trocadores de calor, filtros para máquinas a diesel, parte de turbinas a gás, substratos para convertedores catalíticos automotivos (BALAN E MORELI, 1988), material suporte para catalisador (LEE E PENTECOST, 1976).

Apresenta sua estrutura intimamente relacionada com a do berilo como se observa abaixo:

| | | | | |
|------------|---------------|---------------------------------|------------------------|-----------------|
| Berilo | Be_3 | Al_2 | Si_4 | O_{12} |
| Cordierita | Al_3 | $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2$ | Si_5Al | O_{12} |

A mudança produz somente pequenos efeitos no comportamento da expansão térmica do berilo; a expansão do eixo a do berilo e da cordierita são aproximadamente idênticas, mas a contração do eixo c é aproximadamente duas vezes maior. Por causa das variações nas razões $\text{AlO}_4:\text{SiO}_4$ e

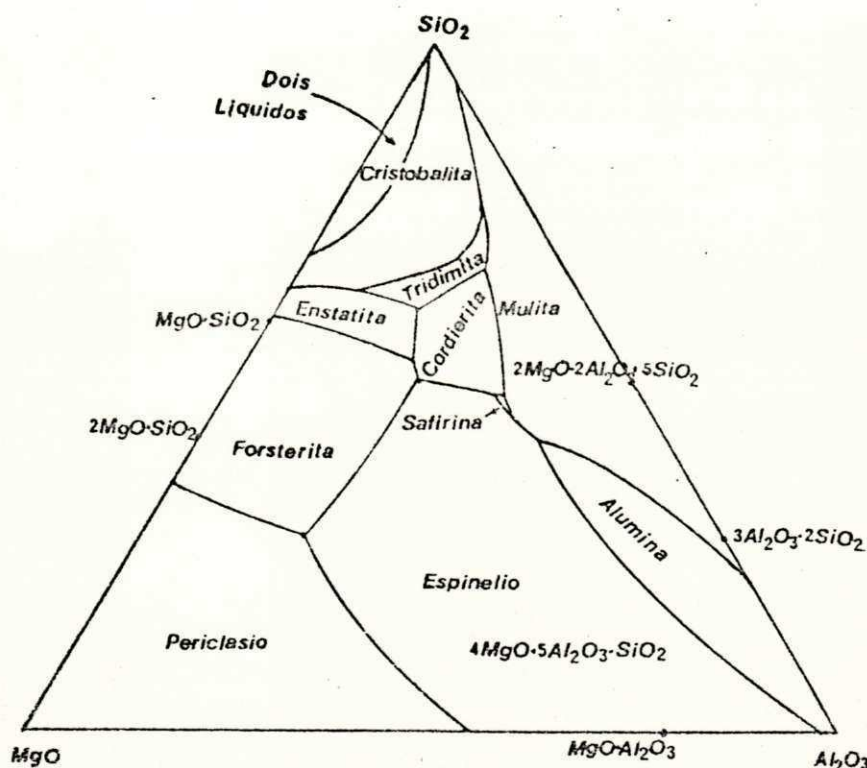


FIGURA 6: Diagrama ternário do sistema $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ (CASARINI, 1983)

variações resultantes no poliedro, três modificações estruturais são conhecidas:

alfa-cordierita, forma à altas temperaturas,

beta-cordierita, forma à baixas temperaturas,

mi-cordierita, forma metaestável à baixas temperaturas (MC COLM & HILL, 1983 ; EVANS et alii, 1980).

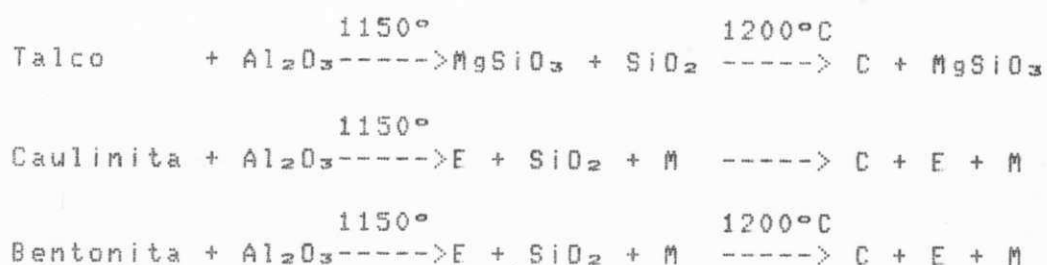
A cordierita faz parte de vários triângulos de compatibilidade de fases que juntamente a ela desenvolvem eutéticos e peritéticos de baixa temperatura (CASARINI et alii, 1982-a). Sendo assim em um vértice de vários triângulos de compatibilidade, a cordierita pode existir como cordierita-mulita, cordierita-forsterita, cordierita-enstatita, cordierita-forsterita-espinelio, cordierita-mulita-safirina e outros. O campo de composições que podem

formar a massa útil de cordierita dentro do sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ é MgO de 2,6 a 13,8%, Al_2O_3 de 25,5 a 38,8%, e SiO_2 de 51,4 a 64,9%, sendo a mais favorável: MgO (13,8%), Al_2O_3 (34,8%) e SiO_2 (51,4%) a qual dá uma relação molecular igual a cordierita teórica (SINGER & SINGER, 1971).

A ocorrência de cordierita na natureza é bastante rara, daí a sua fabricação sintética. As matérias primas empregadas são normalmente, argila caulínica, talco e alumina calcinada. A fabricação de cordierita em escala industrial é bastante difícil devido a estreita faixa de queima, pois pequenos desvios na temperatura podem levar a sérias distorções das peças e mesmo a fusão em razão da proximidade dos eutéticos (JORDÃO et alii, 1984). Uma queima insuficiente (abaixo de $1350^{\circ}C$) não chega a formação de cordierita, e a queima excessiva (acima de $1450^{\circ}C$) conduz a sua decomposição em forsterita e mulita, ambas com coeficientes de expansão muito maiores. Em geral é mais fácil produzir uma peça de cordierita porosa que uma vítrea, encontrando ambas certo número de aplicações (SINGER & SINGER, 1971).

Cordierita pura é formada através de uma reação de estado sólido entre $1000-1400^{\circ}C$. As reações abaixo mostram o caminho sob o qual a cordierita se forma utilizando três fontes diferentes de SiO_2 e MgO (MC COLM & HILL, 1983): (*)

(*) C- cordierita, E- espinélio, M- mulita



Monocristais de cordierita tiveram a expansão térmica investigada por vários métodos, e demonstraram que durante o aquecimento até 300°C há uma contração no eixo *c*, e uma expansão no eixo *a*, resultando em uma expansão nula no policristal puro (CASARINI, 1982-a).

HUMMEL & REID (1951) usaram o interferômetro na faixa de 25° a 700°C para medir o coeficiente de expansão térmica das variadas composições da cordierita, encontrando $51,3 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para um vidro de composição eutética a 1360°C e $20,2 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para um vidro de composição molecular de 1:1:10.

BEALS & COOK (1952) estudaram a expansão térmica de composições selecionadas aquecidas a várias temperaturas. A expansão também foi determinada com interferômetro. Os coeficientes de expansão térmica linear determinados na faixa de temperatura de 20° a 300°C tiveram seus valores entre $9,8 \times 10^{-7}$ e $50,5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

LEE & PENTECOST (1976), preparando amostra de cordierita em forma de monocristal, o qual foi crescido a partir de uma massa fundida, observaram que o cristal tinha a estrutura cristalina hexagonal. Foi feita medição de

expansão térmica com a temperatura pelo método interferométrico.

MILBERG & BLAIR (1977), preparando amostra de cordierita a partir de um vidro com composição teórica da cordierita, que foi submetida à cristalização posterior. Os cristais obtidos foram também do sistema hexagonal, estando na forma de um pó policristalino cuja expansão foi medida por DRX.

Houve uma concordância razoável entre o método de Lee e Milberg tanto de medida como no preparo da amostra. Os valores de $\Delta l/l$ reportados nestes trabalhos são assim considerados como padrão para cordierita (700 ppm a 800°C). Pode-se perceber que, para se ter uma expansão zero em baixas temperaturas, é necessário que a amostra policristalina de cordierita seja bem cristalizada para se tirar proveito da anisotropia.

Outros trabalhos baseados em DRX, desenvolvidos por Fisher (LEE & PENTECOST, 1976) e Sugiura (CASARINI, 1982), mostraram expansões térmicas lineares mais altas que as de Lee e Casarini, além de que a contração no eixo c é bem mais acentuada. Baixa expansão térmica nesta faixa foi ainda observada quando se usou matérias primas naturais, havendo o conceito generalizado de que poucos talcos no mundo serviriam para se obter baixa expansão em corpos cerâmicos. A expansão total encontrada por estes autores atingiu 0,1% entre 0° e 1000°C, o que representa um coeficiente global igual a $1,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Qualquer valor de expansão maior

que esse corresponde ao desconhecimento da microestrutura e das fases minoritárias que podem ser: mulita ($5,5 \times 10^{-4}$), forsterita ($12,5 \times 10^{-4}$), enstatita ($10,5 \times 10^{-4}$), Al_2O_3 ($8,0 \times 10^{-4}$) ou uma fase vítrea de alta expansão. Deve-se, portanto, minimizar a presença de segundas fases e controlar a morfologia dos cristais de cordierita tirando proveito da anisotropia e para isso deve-se ter uma microestrutura de grãos alongados.

A produção de cordierita não é conseguida meramente pelo emprego de matérias primas cuja composição equivale à da cordierita. Certos autores (SINGER & SINGER, 1971), justificam este fato pelo seguinte: a) raramente se alcança o equilíbrio durante a sinterização; b) a extrema proximidade dos diferentes pontos eutéticos e peritéticos, de maneira que ao se aproximar do equilíbrio, incluindo pequenos desvios na composição, produzem-se fases e/ou fusões não desejadas, alegando ser essa a razão de corpos com alta porcentagem de cordierita possuírem um intervalo de queima bastante reduzido. Baseado nesse argumento CASARINI & COLABORADORES (1982-b) tentaram mostrar que determinadas composições possuem um intervalo de queima não tão estreito, e que ligeiros desvios na composição levam à produção de corpos cujas características de queima sofrem profundas modificações. Os autores usaram seis composições diferentes utilizando talco do Paraná, argila plástica Nigri e caulim R.M.. A composição que apresentou maior intervalo de queima

foi a constituída com 46% de talco e 54% de Argila Nigri que teve seu cone pirométrico deformado a 1375°C com intervalo de queima de 50°C.

Para aumentar o intervalo de queima da cordierita pode-se adicionar outros materiais. Tauber et alii (ESPINOSA et alii, 1979) estudaram a influência de diversos mineralizadores obtendo cordierita a 1260°C com intervalo de queima de 60° a 80°C. A zircônia também melhora as propriedades dielétricas além de ampliar o intervalo de queima, mas por outro lado aumenta rapidamente a expansão térmica (PEREIRA & PRACIDELLI, 1981). São usados também alguns fundentes e BALAN Et alii (1988) avaliaram a questão da adição de titanato de alumínio à cordierita. O titanato de alumínio foi preparado estequiometricamente a partir de $Al(OH)_3$ e TiO_2 . O compósito foi preparado adicionando 15% de titanato à massa de cordierita previamente preparada e identificada. A análise de DRX mostrou que não aconteceu reação alguma para a nova cristalização com titanato e os resultados mostraram que a adição desse titanato melhorou a resistência mecânica, não afetou sensivelmente a porosidade, não danificou a expansão térmica, elevou a refratariedade e ampliou a faixa de temperatura de queima (1450° a 1500°).

O estudo dos materiais refratários a base de cordierita (JORDÃO et alii, 1974) pelo ensaio de dilatação térmica reversível, auxiliado pela DRX e análise química, permitiu concluir que:

- Os melhores resultados são obtidos com massas apresentando a seguinte faixa de composição: talco de 15 a 20%, argila de 30 a 35% e chamota sílico aluminosa 50%.

-A presença de quartzo livre nas matérias primas é prejudicial às propriedades do produto, pois a sílica cristalina que não sofreu reação com outras fases, produz tensões e microtrincas, que podem afetar a resistência ao choque térmico destes corpos. Se por outro lado, a sílica estiver na forma vítrea apresentará, comparando com a cordierita, um alto coeficiente de expansão térmica (CASARINI, 1982).

- A temperatura de queima é de fundamental importância para estes materiais, uma vez que temperaturas da ordem de 1200°-1250°C correspondem ao início da formação da cordierita, havendo nessa faixa predominância das fases cristalinas de mulita, cristobalita e quartzo, todos com elevada dilatação térmica reversível. A medida que se eleva a temperatura a cordierita passa a predominar, com conseqüente redução das outras fases, exceção feita a mulita que aparentemente permanece inalterada, daí obter-se a 1350°C produtos com baixa dilatação térmica reversível. Temperaturas superiores a 1350°C são bastante perigosas devido a formação de eutéticos.

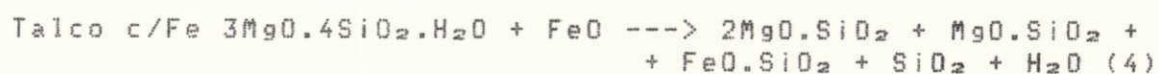
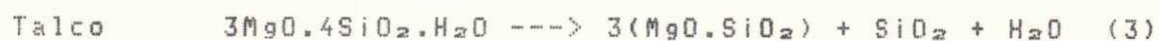
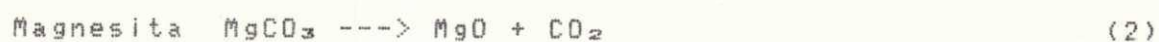
JACKSON (1976) obteve a formação da cerâmica cordierítica usando caulim e serpentina ou crisotila. Medidas da contração e porosidade foram feitas para avaliar

a melhor faixa de queima, os resultados indicaram que as amostras queimadas sob a temperatura do cone Orton 12 tinham maior porosidade e menor contração linear que as amostras aquecidas à temperaturas dos cones 11 e 13. Esta tendência sugere que o material sob cone 12 produz um corpo de cordierita mais favorável. O conteúdo mineral foi analisado por DRX e todas as composições apresentaram cordierita como maior constituinte. A espécie com maior quantidade de caulim apresentou traços de mulita, e a com menor quantidade apresentou traços de enstatita e olivina. A expansão térmica foi medida usando um dilatômetro com registrador automático, o coeficiente médio de expansão térmica de 0° a 600°C é de $0,635 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{°C}$.

PAVLOV & COLABORADORES (1978) investigaram o efeito da natureza do material usado como fonte de magnésio na síntese de cordierita e a influência dos álcalis na cristalização. As matérias primas utilizadas para esse estudo foram: magnesita (46,99% MgO); dunita (serpentina com inclusões de olivina e clinoenstatita, brucita e magnetita - 37,92% de MgO); talco com pequenas concentrações de caulim e impurezas de magnesita (31,12% MgO e 0,30% Fe₂O₃); talco com presença de forsterita, ferrossilita e hematita (30,85% MgO e 3,56% Fe₂O₃); argilas como fonte de sílica e alumina, uma com alto teor de álcalis (nefelita) e outra com baixo teor de álcalis.

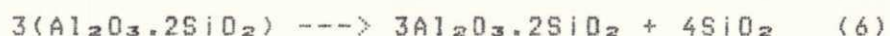
Com o objetivo de determinar a direção do processo de formação da cordierita os autores fizeram uma análise

termodinâmica das reações que presumiram ocorrer durante o aquecimento das composições. As reações estudadas foram:

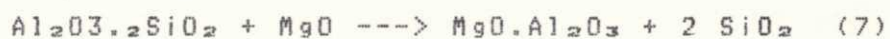


As possíveis reações na síntese dos minerais no aquecimento são:

Mulita de caulinita



Espinélio de metacaulinita e periclásio



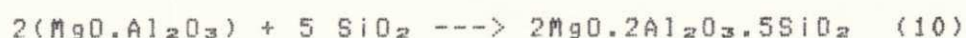
Espinélio de metacaulinita e metassilicato de magnésio



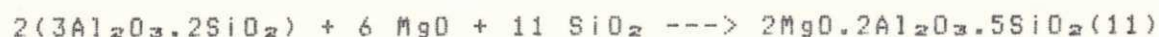
Espinélio de metacaulinita e ortossilicato de magnésio



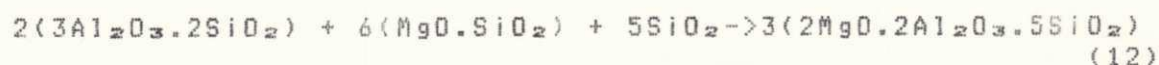
Cordierita de espinélio e sílica



Cordierita de mulita, periclásio e sílica



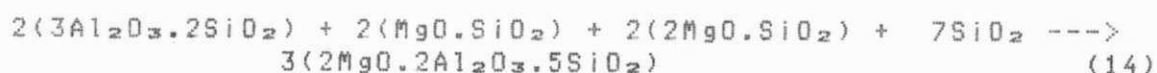
Cordierita de mulita, metassilicato de magnésio e sílica



Cordierita de mulita, ortossilicato de magnésio e sílica



Cordierita de mulita, orto e metassilicato de magnésio e sílica



As reações têm os seguintes valores da variação do potencial isotérmico-isobárico $\Delta(\Delta Z^0_T)/\Delta T$ em cal/°K:

(1)=64,8, (2)=21,5, (3)=44,4, (4)=46,9, (5)=52,9, (6)=2,2
 (7)=3,6, (8)=4,9, (9)=6,7, (10)=7,7, (11)=10,4, (12)=14,0
 (13)=8,5, (14)=9,7.

Os cálculos mostraram que é termodinamicamente possível formar cordierita à temperaturas acima do início da formação da fase mulita (962°C), de acordo com as reações na seguinte sequência: 11 → 12 → 14 → 13 → 10. Antes da formação de mulita é possível a formação da cordierita via espinélio e sílica (reação 10).

A formação do espinélio pela reação 9 é a mais favorável termodinamicamente e há um maior grau de variação no potencial isoterma-isobárico da reação 8, da mesma forma a formação de cordierita é mais provável pela reação 12 do que pela reação 13 e 10. A formação de cordierita pelo processo com massa de ortossilicato de magnésio é mais lento do que com massas de metassilicato. O óxido de ferro presente no talco com maior teor de ferro ajudou na formação do ortossilicato de magnésio, devido a esse fato menos

cordierita foi formada na composição que usou este talco do que a composição com o talco de baixo teor de ferro.

Dos materiais que serviram como fonte de magnésio, a magnesita mostrou maior facilidade na síntese de cordierita. As reações de formação da cordierita via mulita e periclasio (11 e 7) tornaram-se termodinamicamente as reações mais favoráveis.

Para confirmar essas conclusões os autores estudaram corpos de prova (discos de 32 mm de diâmetro e 3 mm de espessura) com as respectivas composições e regime de aquecimento rápido, através da análise de fase qualitativa de raios-X. A cordierita aparece como a única fase a 1250°C em todas as composições estudadas. A análise dos corpos de prova secos mostrou que a relação de aumento da fase cordierita com os materiais contendo magnésio, se deu na seguinte ordem: dunita < talco c/ Fe_2O_3 < talco < magnesita, que também correspondem aos cálculos termodinâmicos.

A diferença na quantidade de cordierita nas massas utilizando talco com Fe_2O_3 e o talco com baixo teor de Fe_2O_3 aumentou acima de 1200°C e depois diminuiu. Isso acontece devido ao óxido de ferro começar a ter um efeito de fundente nas temperaturas acima de 1000°C. Para confirmar esse efeito do óxido de ferro, foi adicionado 3% de hematita a duas composições. A análise dos corpos de prova aquecidos lentamente a 1200° e 1250°C, mostraram que a concentração de cordierita nas composições com hematita a 1200°C foi menor que as composições sem hematita e a 1250°C a diferença na

quantidade de cordierita foi insignificante (PAVLOV Et alii, 1978).

ESPINOSA & COLABORADORES (1979) obtiveram cordierita a partir de argilas sericíticas. As matérias primas utilizadas foram: argila composta de sericita, pirofilita e caulim com pequenas quantidades de quartzo livre, e duas fontes de magnésio (MgO ou Sinter Magnesita de Navarro). As análises de DRX e ATD mostraram que o conteúdo de cordierita se eleva rapidamente até 1250°C e esta se forma mais lentamente até 1350°C. A alfa-alumina e o quartzo decrescem e desaparecem (1250° e 1175°C). Espinélio e magnésio decrescem de 1100° a 1350°C mas não desaparecem por completo. A formação da cordierita se dá em duas fases, de 1050° a 1250°C aumento rápido, e de 1250° a 1350° nova formação de cordierita. De 1155° a 1215°C houve presença de uma grande fase líquida que acelerou a formação da cordierita a 1245°C, acima de 1245°C o líquido reage com alfa-alumina e o espinélio para uma nova formação de cordierita a 1320°C, e finalmente a 1400°C houve uma fusão brusca. A grande quantidade de fase vítrea acelerou enormemente a formação de cordierita e conseqüentemente fez diminuir as temperaturas de maturação ampliando a margem de queima.

Em 1980 CASARINI obteve cordierita a partir de serpentina e caulim. Todas as composições estudadas corresponderam a pontos próximos no diagrama e as diferenças observáveis devem ser resultado mais de processamento e um

pouco de cada matéria prima, do que da composição de cordierita. Isso pode ser notado através dos resultados de DRX. Onde a fase cristalina majoritária sempre foi a cordierita, mesmo quando se tratou de amostras com baixa porosidade, comparada com uma outra de alta porosidade, o que demonstra o fato da alta porosidade ser resultado de processamento irregular, desde falta da homogeneidade ou prensagem deficiente. Por fim, as composições próximas da composição teórica apresentaram refratariedade elevada a 1460°C.

PEREIRA & PRACIDELLI (1981) obtiveram cordierita através da utilização do diagrama ternário (Figura 6). Objetivando desenvolver corpos de cordierita porosos, destinados a mobílias refratárias para uso geral, a expansão térmica linear encontrada foi abaixo de 0,2% à temperatura de 800°C que caracteriza a baixa expansão térmica das massas cordieríticas. A análise de DRX mostrou que na chamota apenas a cordierita esteve presente e nas outras composições além da cordierita como fase principal houve a presença acentuada do quartzo e da mulita.

CASARINI (1982-a) estudou o desenvolvimento de fase cordierítica em função da composição. As composições testadas encontraram-se todas próximas à linha de solução a partir da composição teórica da cordierita, e o objetivo foi de certificar qual o grau de composição que é permitido para manter a expansão térmica baixa. Duas variações básicas foram elaboradas, uma contendo exclusivamente talco e argila

Nigri lavada e outra contendo carbonato de magnésio como fonte de magnésia. Foi encontrado que para composições logo a esquerda da composição da cordierita (solução sólida) tem como eutético mínimo a temperatura de 1360°C e pequenos desvios para a região rica em mulita tem como eutético a temperatura de 1460°C e, portanto mais refratariedade. O autor concluiu que, os menores teores de expansão são observados próximos da composição da cordierita e a matéria prima ou teores de impurezas influenciaram pouco; a influência de enstatita na expansão térmica foi acentuada e apresentou anisotropia a 200°C; o compósito enstatita-cordierita deve ser promissor quanto a compósitos de alta resistência mecânica; a adição de magnésio em forma de carbonato permite eliminar a enstatita que reage com a mulita para dar mais cordierita. Os corpos apresentaram alta porosidade; porém com a introdução de alumina finamente dividida (gibsita decomposta da argila Nigri), obtiveram amostras com muito baixa porosidade, alta resistência mecânica, alta refratariedade e uma faixa larga de sinterização (de 1225° a 1325°C). O controle da composição química e mineralógica, pode ser primordial para se garantir que seja atingido sempre o mais próximo possível a composição teórica da cordierita.

BALAN & COLABORADORES (1988) avaliaram a questão da obtenção de cordierita pura a partir de matérias primas naturais e sintéticas, e o efeito das fases presentes.

Para a composição a partir de matérias primas naturais foram utilizados dois aluminossilicatos como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 (argila aluminosa e outra silicosa), e como fonte de MgO e SiO_2 utilizaram talco (silicato de magnésio). A mistura homogeneizada em moinho de bolas, seca e prensada em pequenos briquetes foi aquecida a $1350^\circ C$ por 4 h. Para a composição via óxidos puros utilizou-se Al_2O_3 , MgO e SiO_2 baseado no diagrama de equilíbrio (Figura 6) e também com a presença de Fe_2O_3 como agente mineralizador. O teor de Fe_2O_3 utilizado foi referente ao mesmo teor presente na formulação em que se utilizou as matérias primas naturais. Para briquetes de óxidos puros observou-se a presença de fases indesejáveis forsterita e enstatita, devido a maior reatividade de SiO_2 e MgO favorecendo a formação desses silicatos. A presença de Fe_2O_3 favoreceu somente a formação de cordierita, pois pode entrar substancialmente junto ao magnésio formando cordierita ferromagnésiana ($2(Mg,Fe)O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) melhorando razoavelmente a expansão e refratariedade. A cordierita a partir de matérias primas naturais foi obtida desviando o ponto estequiométrico do material para o campo primário da mulita.

Em resumo a cordierita apesar de fundir a $1460^\circ C$ é de grande interesse na indústria refratária devido a sua alta resistência ao choque térmico, proporcionada pelo baixo coeficiente de expansão térmica que apresenta. Este coeficiente investigado por vários autores utilizando

| AUTORES | MATERIAS PRIMAS | TEMPERATURA(°C) | TEMPO |
|----------------------------|--|-----------------|------------------|
| JACKSON (1976) | CAULIM + SERPENTINA | 1360 | 8 h |
| PAVLOV ET ALII (1978) | MAGNESITA, BRUCITA, SERPENTINA, TALCOS COM ALTO E COM BAIXO TEOR DE FERRO | 1250 | QUEIMA RAPIDA |
| ESPINOSA ET ALII (1979) | SERICITA + MAGNESITA | 1245 E 1320 | 2 h |
| CASARINI (1980) | SERPENTINA + CAULIM | --- | --- |
| FEREIRA & PRACIDELLI | ARGILA NIGRI + TALCO | 1250 | 2 h |
| CASARINI (1982) | ARGILA NIGRI + TALCO ARGILA NIGRI + MgCO ₃ | 1225 - 1325 | --- |
| BALAN ET ALII (1988) | NATURAIS E SINTETICAS | 1350 | 4 h |

QUADRO 2: Resumo sobre alguns métodos de obtenção de cordierita.

métodos variados tem o valor na faixa ampla de 0,5 a 5,0 X 10⁻⁶ (°C⁻¹). Como inconveniente na sua produção em escala industrial apresenta um intervalo de queima bastante estreito, onde pequenos desvios na temperatura podem distorcer as peças e até fundi-las. A utilização de mineralizadores para ampliar esta faixa já vem sendo pesquisada por alguns autores alcançando bons resultados. A cordierita, assim como a mulita, é obtida através de variadas matérias primas (Quadro 2) e métodos de preparação do pó. No entanto a temperatura e o tempo de calcinação estudados para sua obtenção estão numa faixa estreita de 1200° a 1400°C numa média de 2 h respectivamente. A cordierita não é obtida simplesmente pelo emprego de matérias primas com composições semelhantes a da teórica porque raramente atinge o equilíbrio durante a sinterização. As reações de formação variam com as matérias primas utilizadas.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas cinco amostras de ARGILAS ESMECTITICAS da jazida de Bravo, Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, PB. Foram designadas de "Vermelha", "Verde-escura", "Chocolate", "Bofe" e "Sortida" de acordo com as cores que apresentaram. Os sais solúveis utilizados foram SULFATO DE ALUMINIO ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 a 18H_2O$) e SULFATO DE MAGNÉSIO ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), ambos P.A. cristalizado da Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A. e Querosene da Petróleo Brasileiro S.A. PETROBRAS.

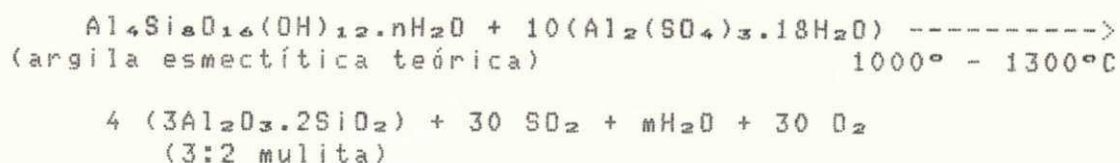
3.2 MÉTODOS

3.2.1 MÉTODO DE OBTENÇÃO

3.2.1.1 MULITA

Para a obtenção da mulita sintética as argilas esmectíticas foram secas ao ar livre em temperatura entre 20° e 30°C, até atingirem umidade em torno de 15%. Em seguida foram trituradas em moinho de disco da marca Simpson até passar em peneira U.S.S. nº 200 (abertura de 0,074 mm).

As quantidades teóricas necessárias da argila e do sulfato de alumínio foram calculadas estequiometricamente segundo a reação abaixo:

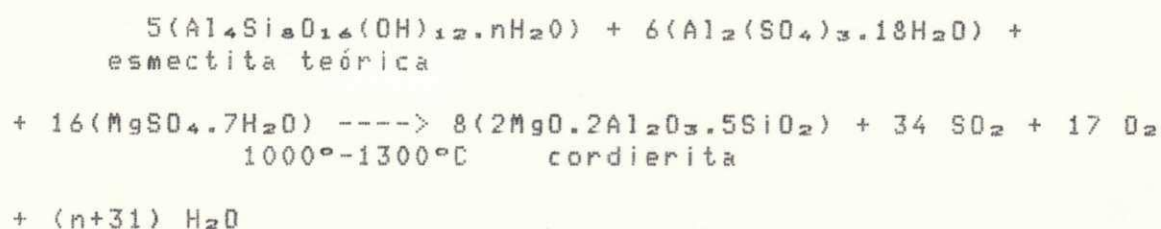


Em um recipiente de ágata, o sulfato de alumínio foi adicionado à argila esmectítica, e a mistura, homogeneizada constantemente, foi aquecida a 110°C durante 15 min, e finalmente ainda nessa temperatura foi adicionado querosene a -10°C, sendo cuidadosamente misturado. A mistura após ser mantida em repouso durante 24 h a 0°C, foi filtrada em Buckner para separar o excesso de querosene, e seca em lâmpadas a temperatura de 60 °C por 24 h. Finalmente foi calcinada durante 3 h à diversas temperaturas, variando de 1000° a 1300°C em forno com atmosfera normal, sendo que o resfriamento foi lento dentro do forno, com a retirada da amostra somente após 24 h do término da queima. A amostra calcinada foi triturada manualmente em almofariz de porcelana até passar em peneira U.S.S nº 200 (0,074 mm de abertura) estando assim preparada para os ensaios de caracterização a qual foi submetida.

Este método de obtenção se repetiu com as cinco argilas esmectíticas em estudo.

3.2.1.2 CORDIERITA

Para a obtenção da cordierita sintética a argila esmectítica seca foi misturada com os sais solúveis. As quantidades teóricas necessárias da argila, do sulfato de alumínio e do sulfato de magnésio foram calculadas estequiometricamente segundo a seguinte reação:

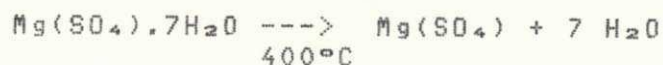
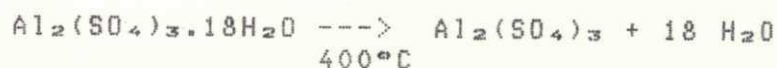
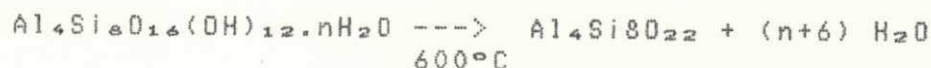


A preparação da argila, sua homogeneização com os sais solúveis e querosene, e obtenção da cordierita sintética foi análogo ao procedimento mencionado anteriormente na obtenção da mulita sintética, diferenciando no tempo de calcinação, que para cordierita foi de apenas 1 h.

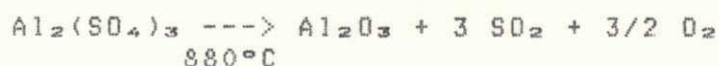
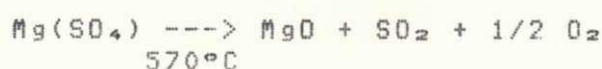
As cinco amostras de argilas esmectíticas foram utilizadas.

Para um estudo sobre a influência da água presente na argila e nos sulfatos, e sobre a influência de patamares de queima para decomposição dos sulfatos na formação da cordierita, mais dois métodos de obtenção foram ainda estudados utilizando somente a argila esmectítica vermelha. Os processos foram denominados de A e B como segue:

Método A: consistiu em utilizar os reagentes livres de água. As argilas esmectíticas foram calcinadas previamente a 600°C e os sulfatos a 400°C antes da homogeneização entre eles, de acordo com as seguintes reações:



Método B: consistiu em dar durante a calcinação patamares isotérmicos de uma hora a 600°C e 900°C para que ocorresse a reação de decomposição do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e MgSO_4 , segundo as reações abaixo:



3.2.2 MÉTODOS DE ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.2.1 ANÁLISES QUÍMICAS

Tanto as argilas esmectíticas como os materiais sintéticos obtidos, isto é, mulita e cordierita, foram submetidos à análises química. Estas análises foram realizadas segundo o método de análise nº 88 do Ministério do Interior - Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste - DRN/Divisão de geologia/SAN, como descrito no Apêndice I.

3.2.2.2 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A superfície específica expressa em m^2/g das argilas esmectíticas e das mulitas obtidas sinteticamente foram

determinadas através do método do Permeômetro de Blaine norma de 1966 da ABNT-MB-348. Estes ensaios foram realizados utilizando o aparelho (Blaine) de permeabilidade ao ar. O método consiste em fazer passar uma quantidade de ar através de uma camada preparada da amostra. O número e tamanho dos poros da camada são função do tamanho das partículas e determinam a velocidade com que atravessa a camada.

3.2.2.3 MASSA ESPECÍFICA REAL

A determinação da massa específica real de sólidos foi feita nas argilas esmectíticas e mulitas sintéticas segundo a norma MB-68/78 da ABNT (Apêndice II), utilizando um picnômetro com capacidade de 50 cm³. O método consiste em determinar o volume que a massa conhecida da amostra ocupa dentro do picnômetro.

3.2.2.4 ANALISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As transformações químicas da argila esmectítica, do pó da mulita e pó da cordierita secos a 110°C antes da calcinação foram analisadas através da Análise Termogravimétrica (ATG) e da Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV). A ATG consiste em registrar o peso da amostra sob um período de tempo com o aumento linear da temperatura e a CDV registra o calor desenvolvido ou absorvido pela amostra. Assim quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um aumento de energia adquirida pela amostra, a fim de manter a diferença

de Temperatura nula . Como esta entrada de energia tem uma grandeza precisamente equivalente à energia absorvida na transição direta, a medida calorimétrica da energia da transição é obtida desta energia de equilíbrio.

Ambos ensaios foram realizados no TERMOANALISADOR TA 2000 C da Firma METLER, utilizando aproximadamente 12 mg de amostra, com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1000°C em ar atmosférico.

3.2.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X foi feita nas amostras de mulita e cordierita submetidas à diversas temperaturas de calcinação variando de 1000° a 1300°C. O objetivo desta análise foi de identificar as fases presentes nas amostras nas respectivas temperaturas, determinando-se mais precisamente a temperatura necessária para a obtenção do produto sintético desejado e sua estrutura cristalina. Foi utilizado o método do pó, num difratômetro de raios-X com registrador gráfico, usando radiação CuK-alfa, com velocidade de varredura de 2 θ por minuto entre 9 e 65 graus.

3.2.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita nas amostras de mulita com o objetivo de se analisar a forma e tamanho das partículas ou aglomerados do pó.

O pó foi preparado tomando-se uma suspensão feita pela dispersão de 0,5 grama em 50 ml de água usando calgon (hexametafosfato de sódio) como defloculante, que depois foi desagregada em ultra-som por 30 min. Depositou-se uma gota dessa suspensão num porta amostra apropriado. Após 10 minutos enxugou-se o excesso de água com papel de filtro e deixou-se completar a secagem.

Estes ensaios foram realizados utilizando o MEV JEOL, model JSM-P15 com tensão fixa de 15 Kv, com aumento original variável.

3.2.2.7 REFRATARIEDADE

O ensaio da refratariedade ou cone pirométrico equivalente foi realizado de acordo com o ensaio do Cone da ABNT-69, nas amostras de mulita. O objetivo desse ensaio foi o de comparar o comportamento da amostra em forma de cone com o cone Drton pirométrico equivalente sob condições especificadas, e expressa sua refratariedade com o número do cone que mais se aproxima. As normas técnicas brasileiras exigem para o material refratário sílico aluminoso da classe SA-5, de menor refratariedade, o cone pirométrico mínimo de CO 27 (1640°) (SOUZA SANTOS, 1975-b).

A Figura 7 apresenta o fluxograma que resume os métodos utilizados para a obtenção e caracterização da mulita sintética neste trabalho. As Figuras 8, 9 e 10 apresentam fluxogramas similares para a cordierita sintética.

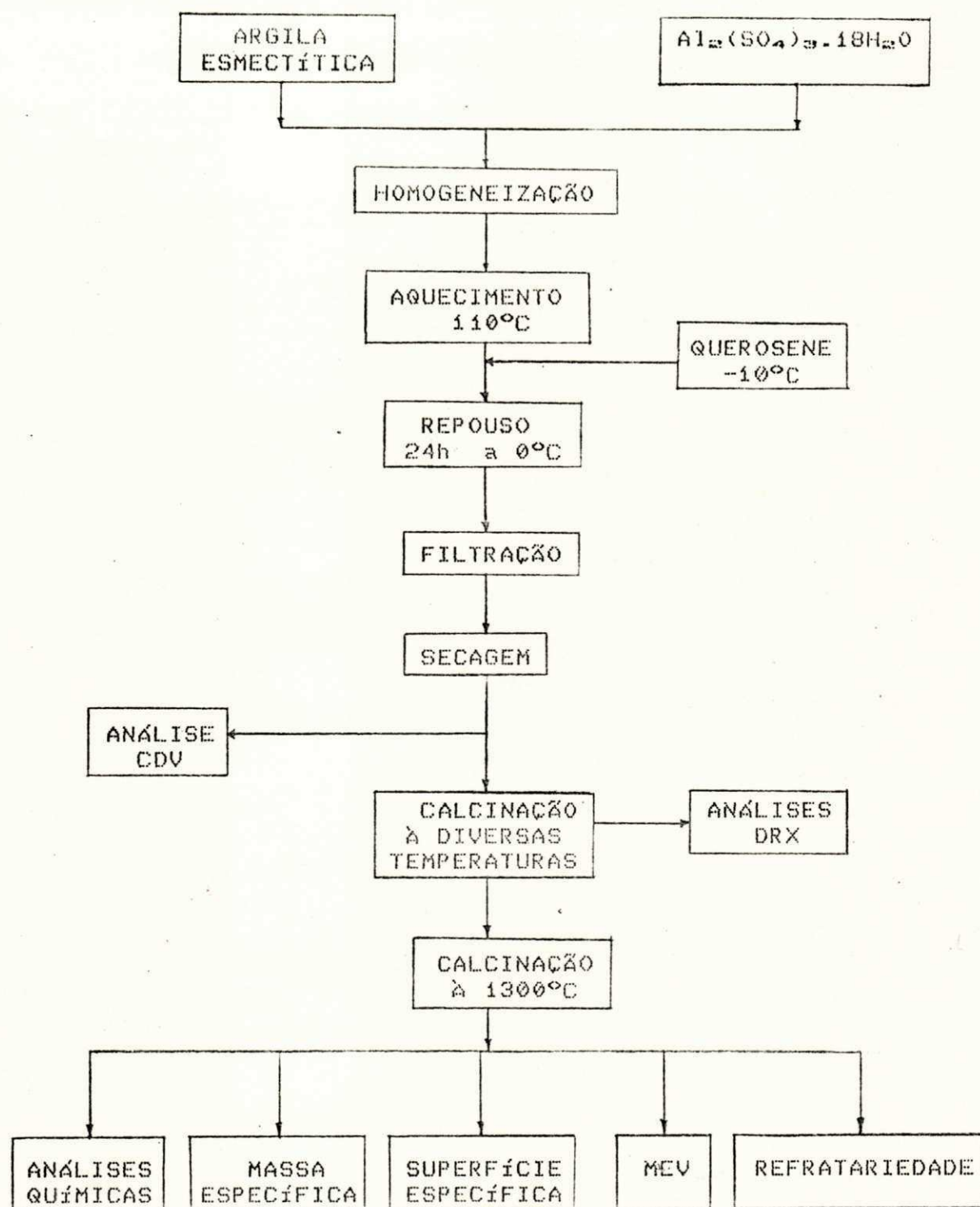


FIGURA 7: Fluxograma do método utilizado para obtenção e caracterização da mulita sintética a partir de cinco argilas esmectíticas.

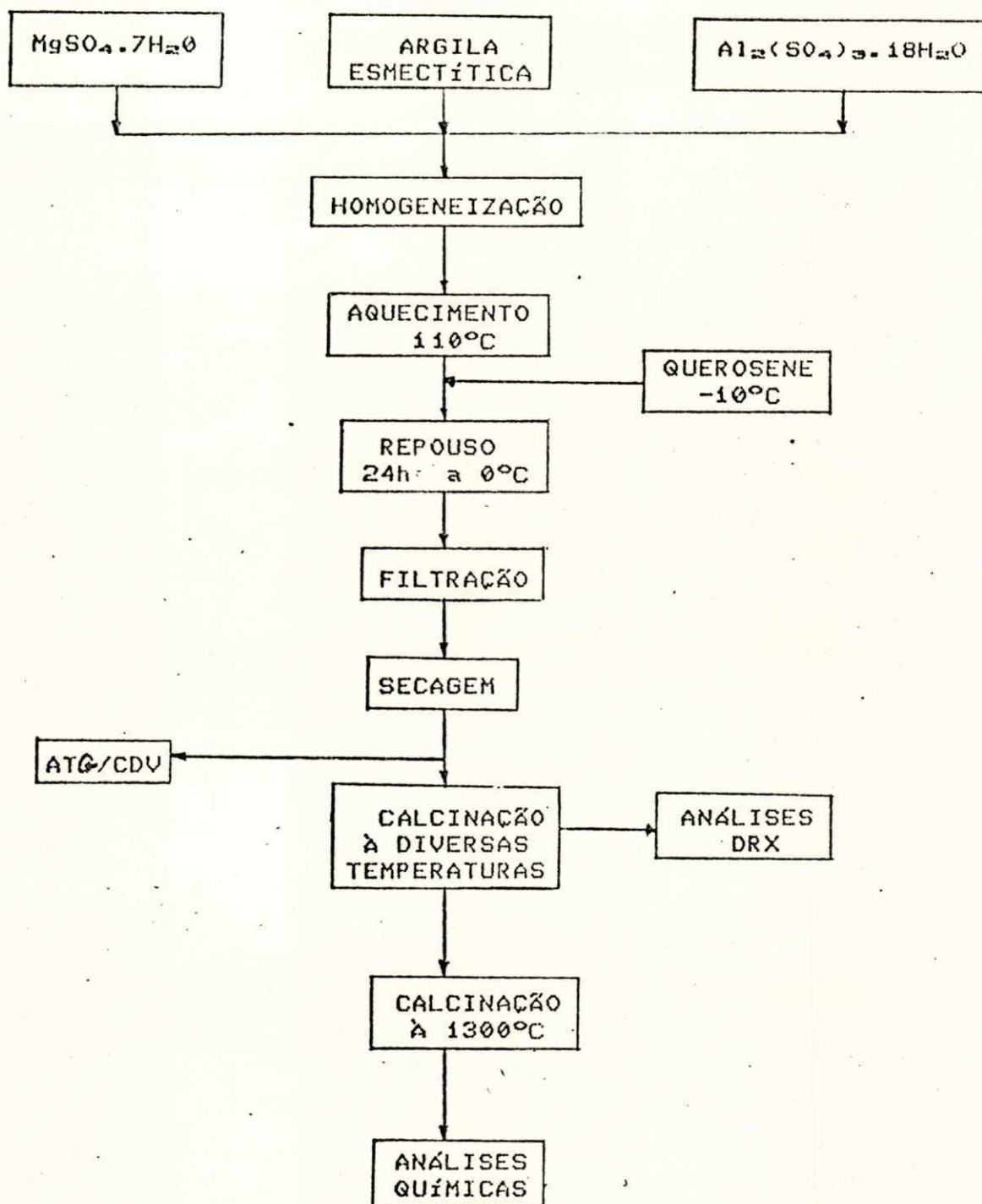


FIGURA 8: Fluxograma do método utilizado para obtenção da cordierita sintética a partir de cinco amostras de argilas esmectíticas.

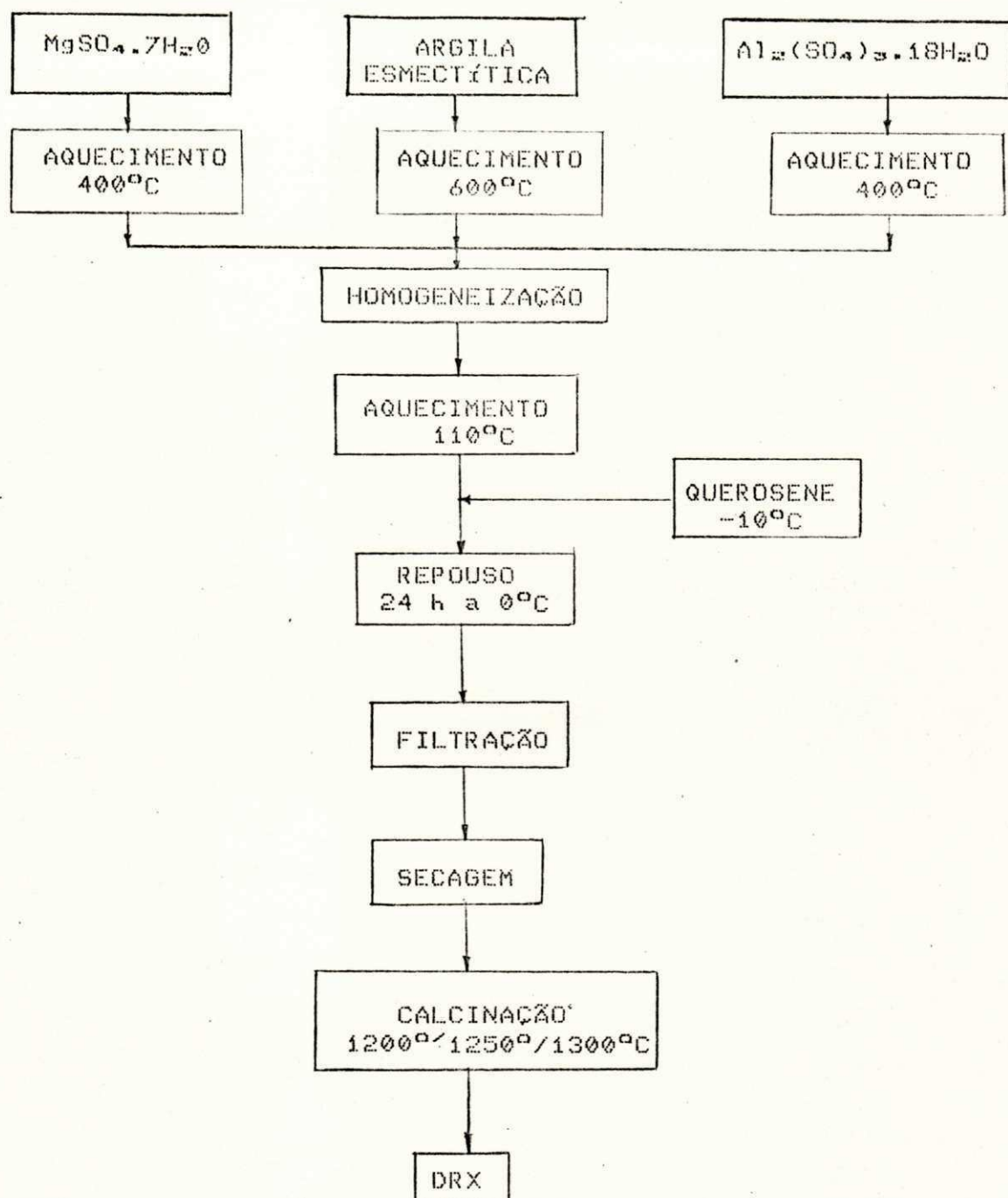


FIGURA 9: Fluxograma do método A utilizado para obtenção da cordierita sintética a partir da argila esmectítica vermelha.

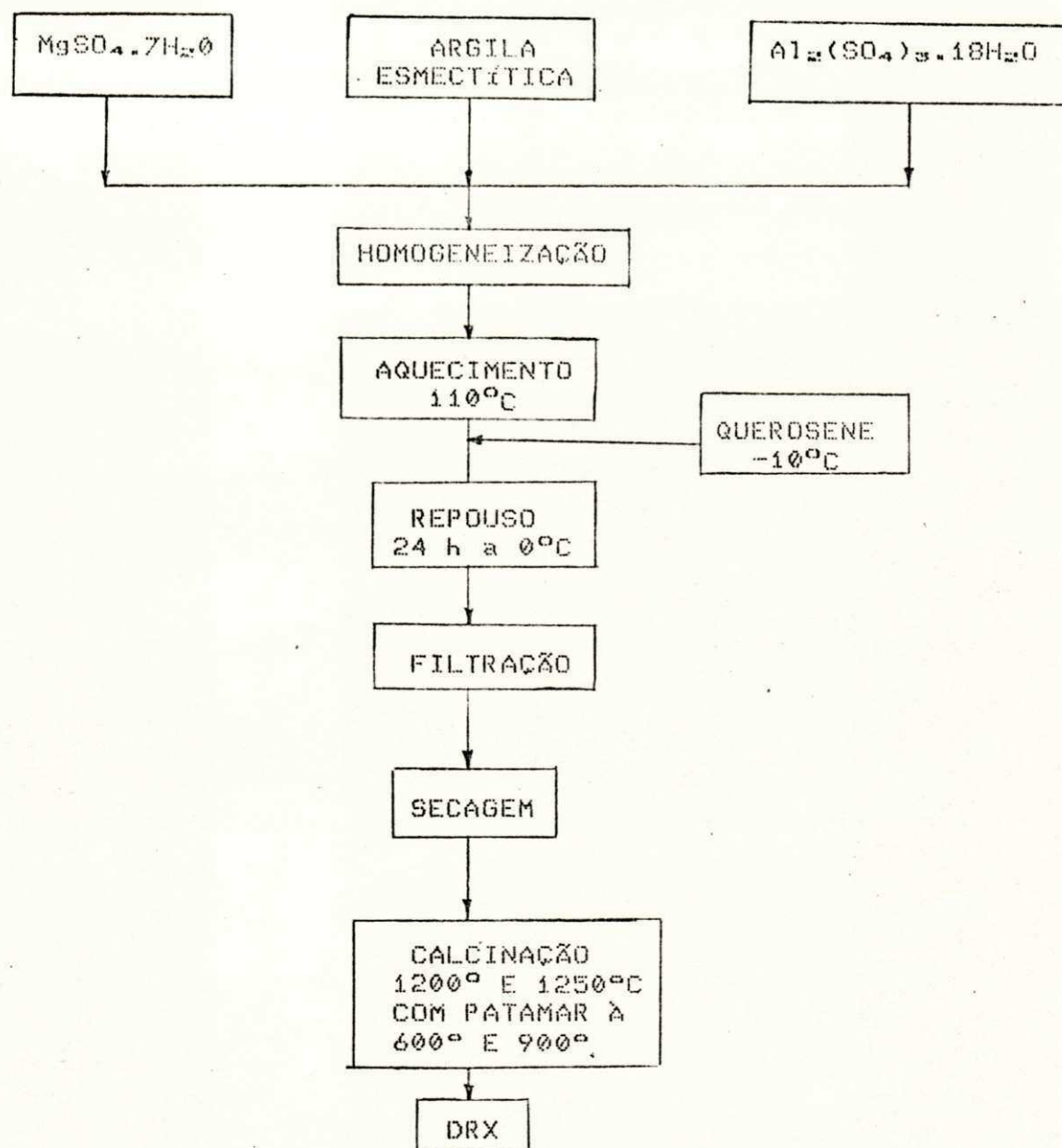


FIGURA 10: Fluxograma do método B utilizado para obtenção da cordierita sintética a partir da argila esmectítica vermelha.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados que identificam as Argilas Esmectíticas, as Mulitas e as Cordieritas obtidas sinteticamente, através dos ensaios de caracterização mineralógica como também os resultados obtidos para as propriedades físicas e químicas em estudo.

4.1 ARGILAS ESMECTITICAS

4.1.1 ANALISES QUIMICAS

Os resultados das análises químicas das argilas esmectíticas de cor vermelha (E-V), verde escura (E-VE), bofe (E-B), sortida (E-S) e chocolate (E-C) estão apresentadas na tabela (1). Observa-se a variação nos teores de sílica, alumina e ferro entre as cinco amostras. A esmectita chocolate possui mais baixo teor de sílica (48,1%), mais alto teor de alumina (18,95%) e o segundo mais alto teor de ferro (8,25%), enquanto que a esmectita bofe é a que apresenta o menor teor de alumina (12,48%), um teor de ferro (3,24%) bem inferior ao das outras argilas e o maior teor de sílica (60,30%), proveniente provavelmente da quantidade razoável de quartzo presente na mesma. As esmectitas de cores verde escura, vermelha e sortida apresentaram teores de sílica, alumina e ferro bem aproximados, exceto pelo teor

de ferro da esmectita de cor verde escura que é o maior dentre todas as amostras (aproximadamente 9%). Analisando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para cada esmectita estudada como apresentado na tabela 2, observa-se que a esmectita vermelha é a que mais se aproxima da razão $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ da esmectita teórica (3,33 e 3,20 respectivamente) e a verde-escura é a segunda mais próxima (2,99). É um fato importante a ser observado, já que os cálculos foram baseados na composição teórica da argila esmectítica.

| X(massa) | E-VE | E-V | E-B | E-S | E-C |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PF | 21,43 | 20,60 | 19,00 | 20,04 | 20,79 |
| SiO_2 | 49,00 | 51,60 | 60,30 | 51,25 | 48,10 |
| Al_2O_3 | 16,36 | 15,49 | 12,48 | 14,43 | 18,95 |
| Fe_2O_3 | 8,76 | 6,47 | 3,24 | 7,15 | 8,25 |
| TiO_2 | 1,42 | 0,87 | 0,57 | 0,89 | 1,17 |
| CaO | 0,52 | 0,63 | 0,25 | 0,52 | 0,38 |
| MgO | 1,61 | 1,61 | 1,58 | 1,82 | 1,59 |
| Na_2O | 0,45 | 0,39 | 0,44 | 0,45 | 0,39 |
| K_2O | 0,32 | 0,20 | 0,10 | 0,34 | 0,28 |

TABELA 1: Análises Químicas das argilas esmectíticas de Boa Vista.

| (massa) | E-VE | E-V | E-B | E-S | E-C | E-T |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,99 | 3,33 | 4,83 | 3,55 | 2,54 | 3,20 |

TABELA 2: Razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrada para as esmectitas em estudo e esmectita teórica (E-T).

4.1.2 CARACTERISTICAS FISICAS

Os resultados para a massa específica e superfície específica apresentados na tabela (3) mostram que a argila esmectítica vermelha é a de menor densidade ($2,15 \text{ g/cm}^3$) seguida da esmectita verde-escura ($2,20 \text{ g/cm}^3$) e a bofe ($2,30 \text{ g/cm}^3$). As argilas esmectíticas sortida e chocolate apresentaram resultados bastante aproximados ($2,57$ e $2,59 \text{ g/cm}^3$ respectivamente).

| ESMECTITA | MASSA ESPECIFICA | SUP. ESPECIFICA |
|--------------|------------------|-----------------------|
| | g/cm^3 | m^2/g |
| vermelha | 2,15 | 1,015 |
| sortida | 2,57 | 0,152 |
| verde escura | 2,20 | 0,260 |
| chocolate | 2,59 | 0,319 |
| bofe | 2,30 | 0,170 |

TABELA 3: Massa Específica Real e Superfície Específica (método de Blaine) das Argilas Esmectíticas.

A superfície específica nesta mesma tabela apresentou valores em torno de $\pm 0,225 \text{ m}^2/\text{g}$, exceto a esmectita vermelha ($1,015 \text{ m}^2/\text{g}$) que extrapolou essa média. Deve-se ressaltar aqui, que o método do permeâmetro de Blaine utilizado para medir a superfície específica só admite para seus cálculos partículas completamente esféricas, dependendo em muito da morfologia do pó.

4.1.3 ANALISES TERMOGRAVIMÉTRICA E DE CALDRIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A Figura (11) mostra a perda percentual de massa com a temperatura (ATG) e os picos endo e exotérmicos (CDV) da argila esmectítica de cor vermelha. A curva da ATG mostra a perda de massa de 100° a 200°C proveniente da perda de água adsorvida da argila esmectítica, que é comprovada pelo pico endotérmico com máximo a 100°C na curva de CDV. A amostra volta a perder massa novamente entre 500° e 550°C, isto devido à perda das hidroxilas estruturais que é comprovada também pela reação endotérmica com pico máximo a 525°C. Segundo SOUZA SANTOS (1989) no grupo das montmorilonitas, a perda das hidroxilas se dá entre 400° e 700°C e para as amostras ricas em ferro como é a presente amostra, ela se dá entre 500° e 550°C. Após essa temperatura a amostra não perde massa, mas ainda apresenta um pico endotérmico a 880°C correspondente a destruição do reticulado cristalino. Mesmo não se observando picos exotérmicos na figura (11), os picos endotérmicos correspondentes a desidroxilação e quebra da estrutura são bastante aproximados das esmectíticas do Tipo "Amostras Diversas" na classificação feita por GRIM & KULBICKI (1961) vista na seção 2.1 deste trabalho. As amostras de cores verde-escura, chocolate, sortida e bofe apresentaram comportamento semelhante a de cor vermelha.

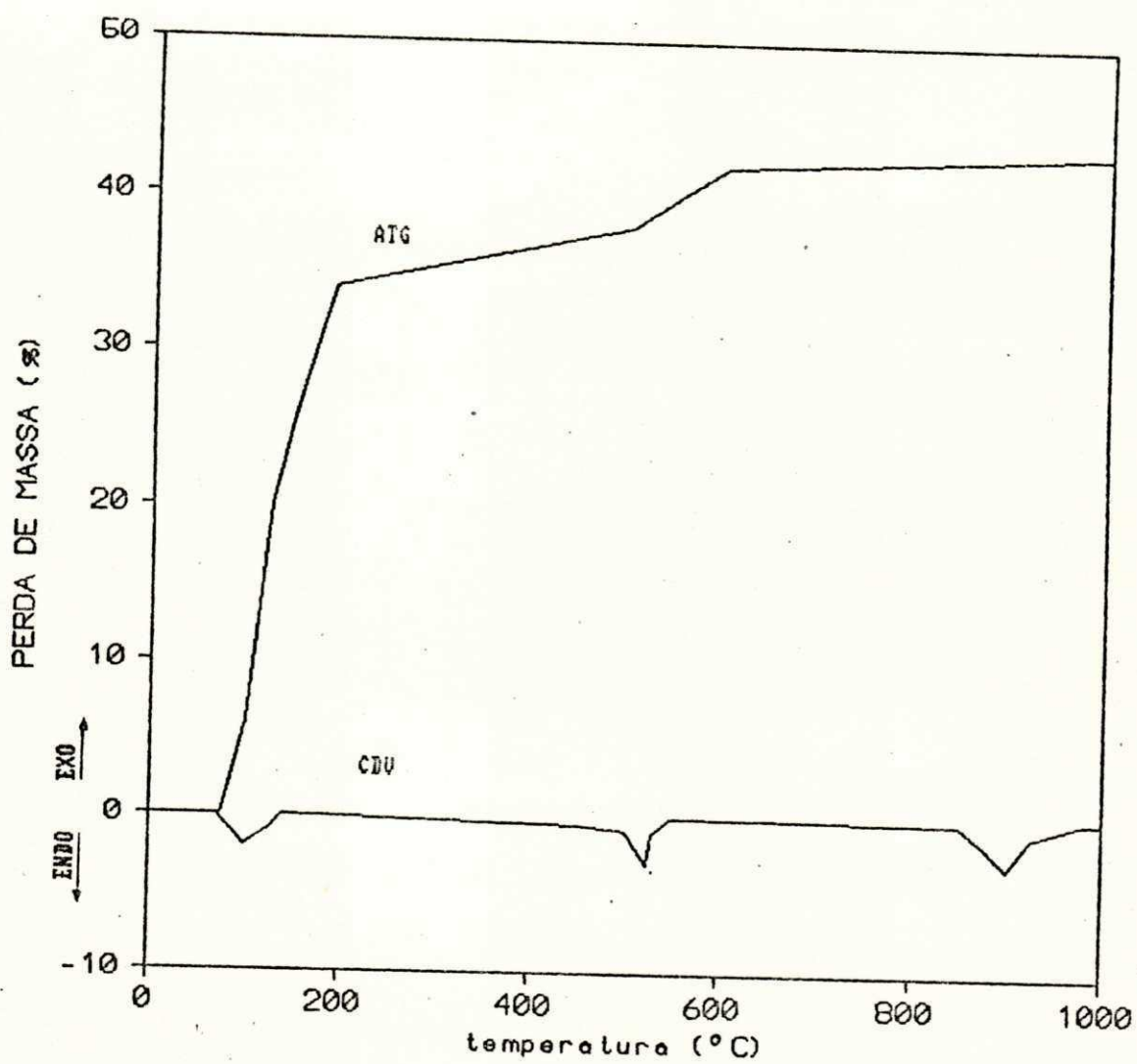


FIGURA 11: Curvas da ATG e CDV da argila esmectítica vermelha até 1000°C.

4.2 MULITA

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados da DRX para as mulitas obtidas a partir das várias argilas esmectíticas, estão apresentadas nas Figuras (12), (13), (14), (15) e (16).

A Figura (12) apresenta os difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir da esmectita vermelha a 1100°, 1150°, 1200° e 1300°C. Com esses resultados observa-se que a fase mulita está presente desde 1100°C com os seus picos característicos em 2θ igual a 26,2° e 26,0° não muito bem definidos. A intensidade desses picos aumentaram gradualmente até 1300°C onde, então, aparecem de forma bem definida e com maior intensidade. A alfa-cristobalita está presente a 1100°C. Seu pico característico 2θ igual a 21,9° é o de maior intensidade, diminuindo a 1150°C e a 1200°C. A 1300°C observa-se a mulita como a única fase presente.

Os resultados de DRX das amostras obtidas através da esmectita chocolate calcinadas nas temperaturas de 1000°, 1100°, 1200°, 1250° e 1300°C por três horas, podem ser observados na Figura (13). De acordo com esses resultados as fases presentes foram principalmente alfa-cristobalita e mulita com picos característicos de ambas em 2θ igual a 21,9° e 26,2° respectivamente. A alfa-cristobalita se faz presente com pico intenso a 1200°C e diminui gradualmente

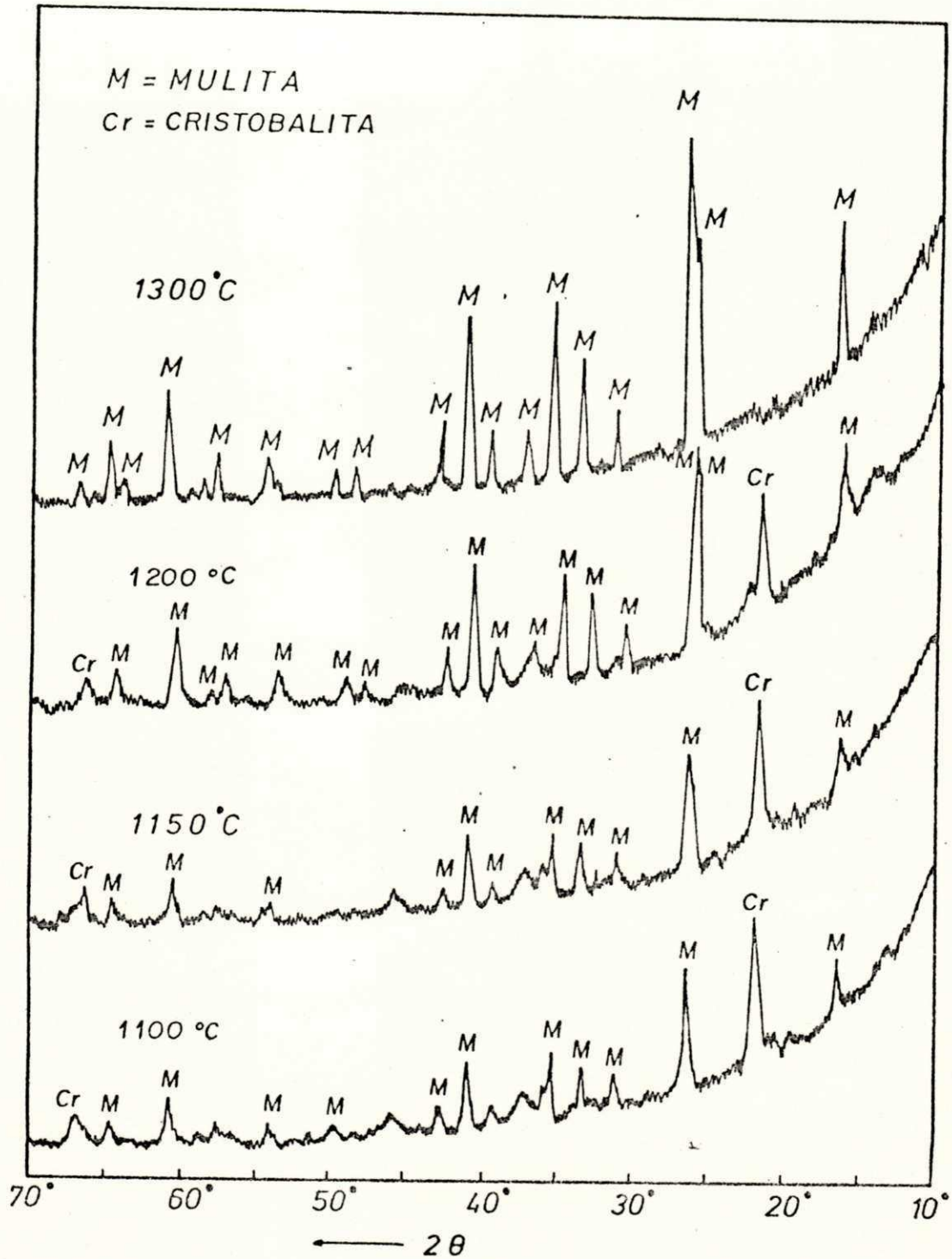


FIGURA 12: Difratoogramas de Raios-X das amostras preparadas para obter Mulita a partir da Argila Esmectítica Vermelha para várias temperaturas de calcinação.

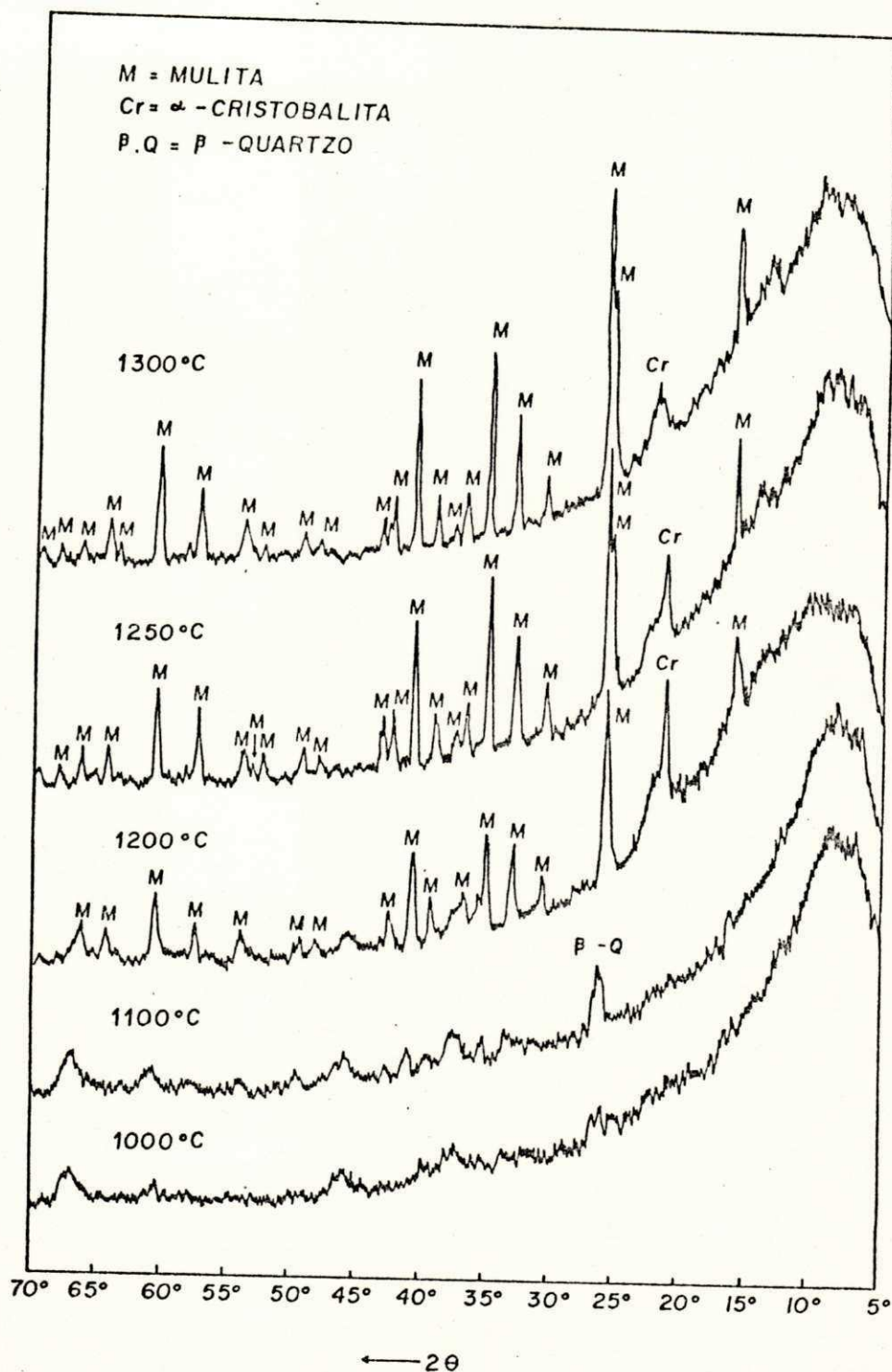


FIGURA 13: Difratoogramas de Raios-X das amostras preparadas para obter Mulita a partir da Argila Esmeclítica Chocolate para várias temperaturas de calcinação.

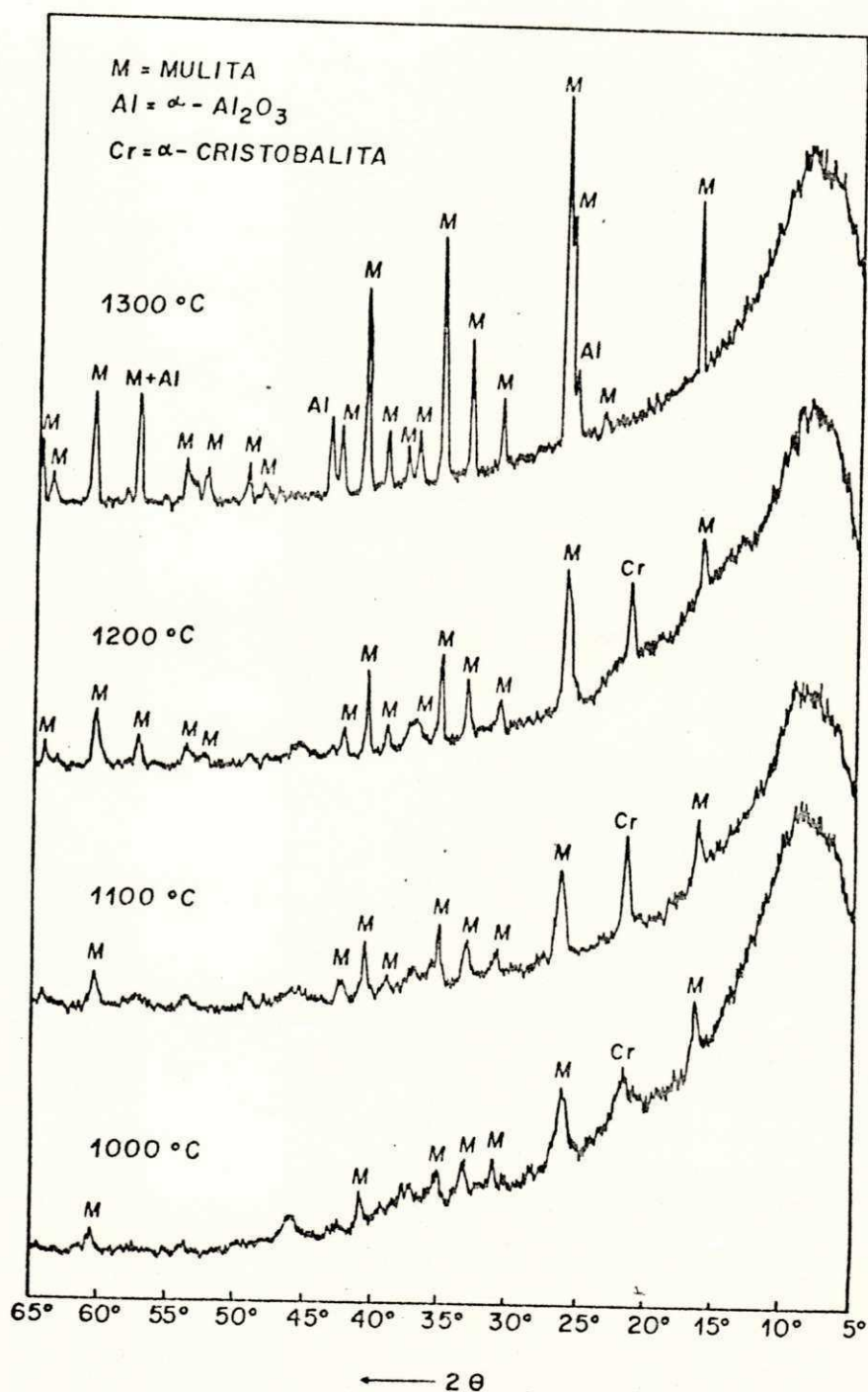


FIGURA 14: Difratogramas de Raios-X das amostras preparadas para obter Mulita a partir da Argila Esmeclítica Sortida para várias temperaturas de calcinação.

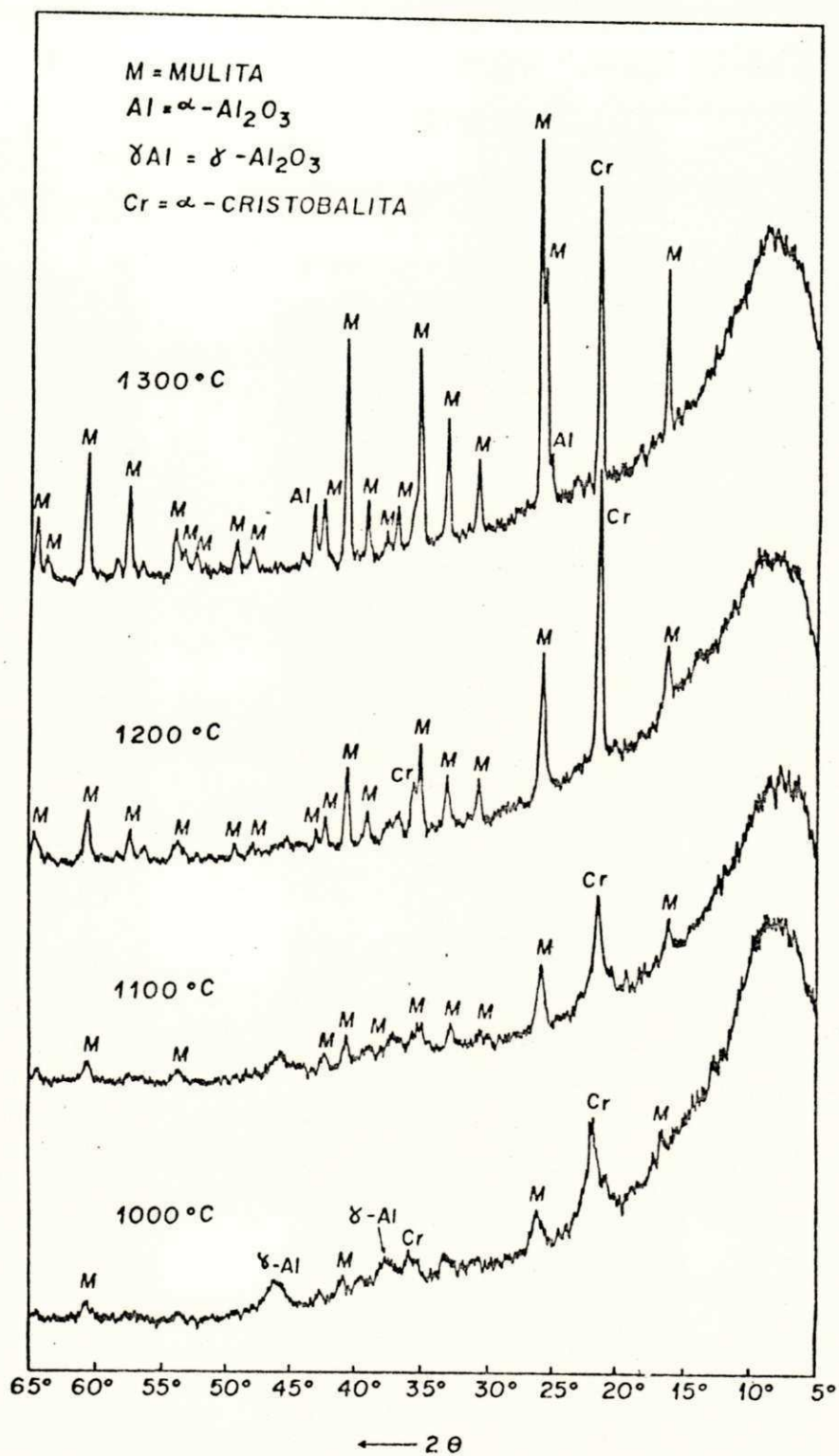


FIGURA 15: Difratoogramas de Raios-X das amostras preparadas para obter Mulita a partir da argila Esmeclítica Bofe para várias temperaturas de calcinação.

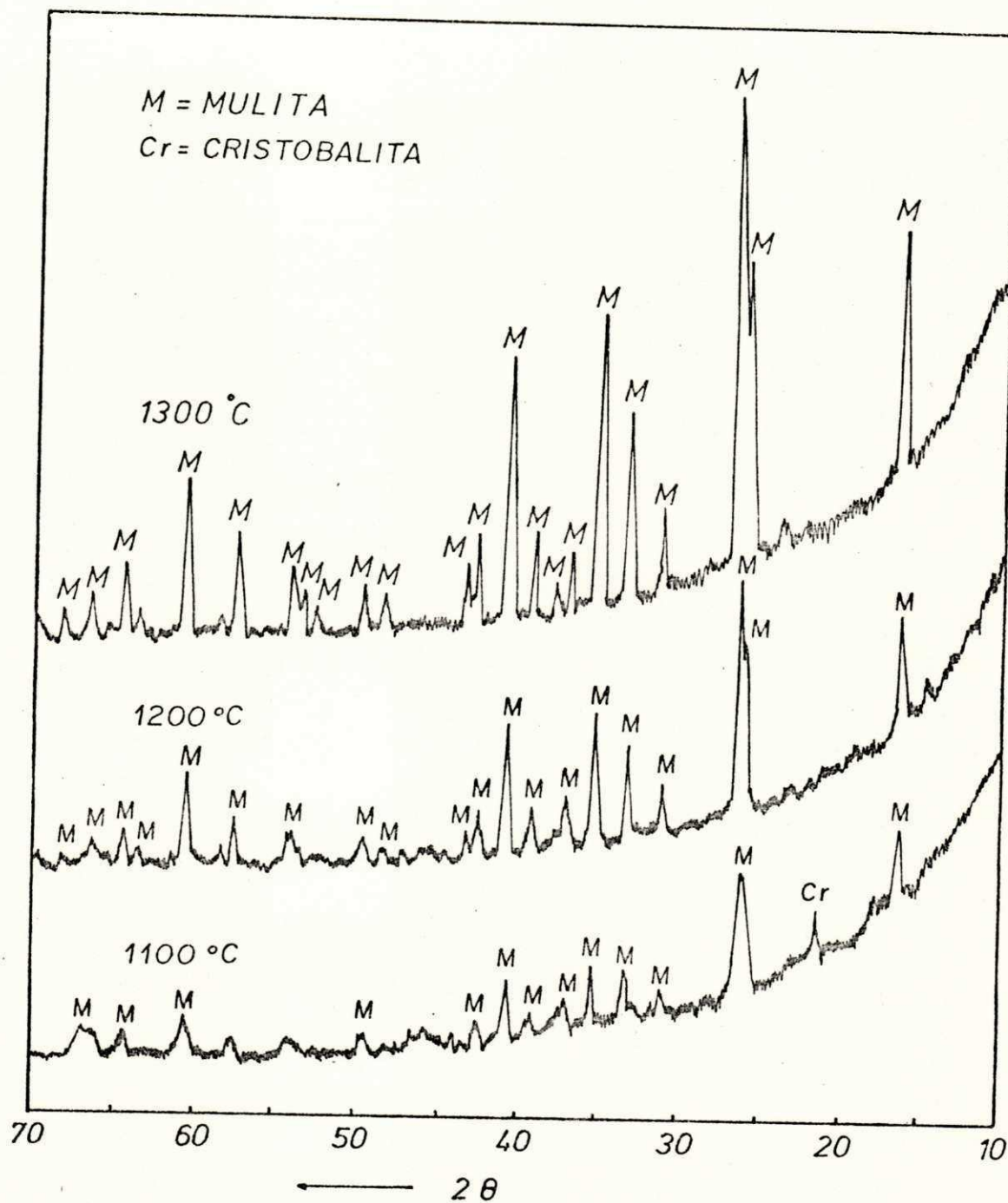


FIGURA 16: Difratoogramas de Raios-X das amostras preparadas para obter Mulita a partir da Argila Esmectítica Verde-Escura para várias temperaturas de calcinação.

até 1300°C. A mulita que por sua vez é observada a 1200°C com picos mais intensos que a alfa-cristobalita aumenta gradualmente a intensidade de seus picos até 1300°C. A presença do beta-quartzo observada à 1100°C, difere dos resultados encontrados anteriormente para a esmectita vermelha, onde não é observada a presença dessa fase na formação da mulita. E difere também pela presença da alfa-cristobalita a 1300°C, que não permitiu a obtenção da mulita como fase única como para a amostra vermelha.

Os difratogramas de raios-X da Figura (14) correspondentes às amostras preparadas a partir da argila esmectítica sortida calcinadas a 1000°, 1100°, 1200° e 1300°C mostram a formação de mulita a 1000°C com os picos característicos em 2θ igual a 26,2° e 26,0°. A 1300°C a mulita é a principal fase determinada, observa-se também a presença da fase alfa- Al_2O_3 comprovada pelo seu pico característico de 2θ igual a 43,0°. Exceto por essa fase, este resultado se assemelha ao obtido com as amostras preparadas a partir da esmectita vermelha onde a fase alfa-cristobalita diminui gradualmente com o aumento da temperatura, desaparecendo à 1300°C.

A Figura (15) mostra os difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir da esmectita bofe com temperaturas de calcinação de 1000°, 1100°, 1200° e 1300°C. Com esses resultados observa-se que a fase mulita está presente a 1000°C com seus picos característicos pouco intensos e não muito bem definidos. A intensidade desses picos aumenta

gradualmente com o aumento da temperatura, até que a 1300°C eles aparecem bem intensos e bem definidos. A alfa-cristobalita é a fase que apresenta picos mais intensos nas temperaturas de 1000°, 1100° e 1200°C e a 1300°C seu pico característico apresenta intensidade bem próxima ao da fase mulita, fase principal nessa temperatura. Essa amostra difere das demais em estudo pela presença da fase gama-alumina a 1000°C com pico característico em 2θ igual a 37,6°, e se assemelha à mulita-sortida pela presença a 1300°C do pico característico e 2θ igual a 43° de pequena intensidade da alfa-alumina.

A Figura (16) mostra os resultados das análises por DRX das amostras preparadas com argila esmectítica de cor verde-escura com temperaturas de calcinação de 1100°, 1200° e 1300°C. A presença da fase alfa-cristobalita é observada no difratograma a 1100°C pelo pico característico de pequena intensidade dessa fase desaparecendo à 1200°C. A mulita por sua vez formada a 1100°C apresenta já nesta temperatura seus picos característicos em 2θ igual a 26,2° e 26,0° definidos, tornando-se intensos e bem definidos à 1200° e 1300°C. Portanto, a mulita sintética preparada a partir da esmectita verde-escura pode ser obtida à uma temperatura mais baixa que com as outras esmectitas.

A tabela (4) sintetiza as fases identificadas por DRX para formação das cinco amostras de mulita obtidas sinteticamente. Mostra que para todas as amostras a mulita se apresenta como fase principal a 1300°C, mas apenas as

amostras M-V e M-VE apresentaram a mulita como a fase única nessa temperatura, isso devido à composição das suas esmectitas precursoras estarem mais próximas da esmectita teórica, que será melhor discutido no item 4.2.2 desse capítulo. E a M-VE completou a mulitização em temperatura menor (1200°C) que a M-V.

| TEMP (°C) | 1000 | 1100 | 1150 | 1200 | 1250 | 1300 |
|-----------|---------|-------|------|-------|------|---------------|
| MULITA | | | | | | |
| M-C | INDEF | b-Q | --- | M+Cr | M+Cr | M+Cr< |
| M-VE | --- | M+Cr | --- | M | M | M |
| M-V | --- | M+Cr> | M+Cr | M+Cr< | --- | M |
| M-B | Cr+g-Al | M+Cr> | --- | M+Cr | --- | M+Cr+ a-Al |
| M-S | M+Cr< | M+Cr | --- | M+Cr | --- | M+a-Al< |

TABELA 4: Fases identificadas por DRX nas diversas temperaturas estudadas durante a formação das cinco mulitas obtidas sinteticamente.

M= mulita Cr=cristobalita a-Al= alfa-alumina
 b-Q= beta-quartzo g-Al=gama-alumina INDEF=indefinidos

Para as cinco amostras as principais fases envolvidas na mulitização foram basicamente mulita e alfa-cristobalita. A M-S formou a fase mulita na menor temperatura (1000°C) que todas as outras, apresentou pequena quantidade de alfa-Al₂O₃ como fase indesejável à 1300°C.

4.2.2 ANALISES QUÍMICAS

Os resultados das análises químicas realizadas nas mulitas sintéticas obtidas a partir das argilas esmectíticas calcinadas a 1300°C durante 3 horas são apresentadas na

tabela (5). Esta tabela apresenta também valores obtidos de duas mulitas obtidas a partir das esmectíticas de cor vermelha e verde-escura com aquecimento a 1300°C durante uma hora. De acordo com esses resultados observa-se que as amostras calcinadas a 1300°C por 3 h apresentaram uma composição acima de 55% de Al_2O_3 e os teores de SiO_2 estão próximos aos teores teóricos da mulita 3:2. A mulita obtida da esmectita bofe foi a que teve o maior teor de sílica, como já era esperado, pois a presença da alfa-cristobalita nessas condições foi confirmada por DRX (Figura 15).

A tabela (6) apresenta a razão Al_2O_3/SiO_2 das mulitas sintéticas. A mulita chocolate foi a que apresentou esta razão em massa (2,50) mais próxima da teórica (2,55). A segunda razão em massa mais próxima da teórica é a da mulita sortida (2,12). As amostras M-VE e M-V obtiveram esta razão (1,85 e 2,01 respectivamente) um pouco mais afastadas da mulita teórica 3:2. Observa-se também que as amostras calcinadas apenas por uma hora (MVE1 e MV1 - tabela 6) apresentam seus valores inferiores comparados com as mesmas amostras calcinadas durante 3 horas. Onde se conclue que o tempo de 1 hora não é suficiente para completa mulitização. Esses variados valores encontrados para composição da mulita comprovam a ampla faixa de solução sólida citada neste trabalho na seção 2.2.

| Z(massa) | M-VE1* | M-VE | M-V1* | M-V | M-B | M-S | M-C |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PF | -- | 0,44 | -- | 0,52 | -- | 0,62 | 0,23 |
| SiO ₂ | 37,87 | 29,66 | 40,10 | 27,57 | 39,34 | 28,29 | 26,26 |
| Al ₂ O ₃ | 52,00 | 55,37 | 53,21 | 55,59 | 61,00 | 59,72 | 65,70 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,64 | 4,97 | 5,94 | 4,91 | 1,71 | 4,16 | 4,14 |
| TiO ₂ | -- | 0,81 | -- | 0,52 | -- | 0,47 | 1,00 |
| CaO | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,14 | -- | 0,20 | 0,42 |
| MgO | 1,98 | 0,98 | 1,78 | 0,98 | 0,89 | 1,18 | 0,53 |
| Na ₂ O | 1,35 | 0,45 | 1,35 | 2,00 | 1,15 | 1,22 | 1,20 |
| K ₂ O | 0,61 | 0,24 | 0,42 | 0,36 | 0,18 | 0,30 | 0,21 |

TABELA 5: Análises Químicas das mulitas obtidas sinteticamente

| | M-VE1 | M-VE | M-V1 | M-V | M-B | M-S | M-C |
|--|-------|------|------|------|------|------|------|
| Al ₂ O ₃ /SiO ₂ | 1,37 | 1,85 | 1,32 | 2,01 | 1,55 | 2,12 | 2,50 |

TABELA 6: Razão Al₂O₃/SiO₂ obtida nas mulitas sintéticas em estudo.

Comparando os resultados da tabela (1) referentes às argilas com os resultados da tabela (5) referentes às mulitas obtidas sinteticamente observa-se que o teor de ferro diminui consideravelmente após tratamento químico e térmico, assim como o teor de TiO₂ e os álcalis. Isso mostra que esses componentes auxiliaram provavelmente na formação das mulitas atuando como mineralizadores. Contudo os teores

* Essas amostras foram calcinadas a 1300°C durante uma hora, enquanto que as outras, durante três horas à mesma temperatura.

finais desses componentes ainda estão acima do máximo permitido (segundo dados da SINTER MOR minerações Ltda) que são de 1,80% para Fe_2O_3 , 3,95% de TiO_2 e 0,25% de CaO , MgO , Na_2O e K_2O juntos, faz-se aqui exceção para o óxido de titânio que se apresenta abaixo do máximo permitido. Apesar das argilas precursoras apresentarem o teor de TiO_2 abaixo do limite de solubilidade em mulita (2,9%), provavelmente ele atuou muito pouco como mineralizador já que os estudos não chegaram até sua temperatura ótima de atuação (1600°C). O MgO provavelmente ajudou na mulitização já que ele atua como mineralizador em baixas temperaturas. Os álcalis provavelmente também ajudaram na formação da mulita, pois suas concentrações nas argilas precursoras estiveram abaixo de 1%. O teor de Fe_2O_3 com sua faixa de solução sólida em mulita de 10 a 12% (em massa) a 1300°C aumentou em muito a mulitização. Comparando os resultados das amostras calcinadas durante uma hora e três horas, o primeiro caso citado apresenta maior teor de Fe_2O_3 e de SiO_2 nas duas amostras estudadas, mostrando que o ferro e a sílica são ainda consumidos nesse patamar de queima, o que tornou a mulita sintética mais pura, como pode ser comprovado pela tabela (5) onde nota-se que com três horas de aquecimento diminui em ambas (M-VE e M-V) o teor de ferro em relação com as mesmas calcinadas durante uma hora.

As variadas composições obtidas de mulita (tabela 6) foi devido à obtenção desse material a partir do cálculo estequiométrico baseado na fórmula teórica da esmectita, ou

seja, os valores de Al_2O_3 e SiO_2 finais dependeram obviamente dos valores iniciais presentes nas argilas (tabela 1), que variou bastante de uma para outra.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados de MEV das mulitas obtidas a partir das esmectitas vermelha, verde-escura e sortida* podem ser observadas nas Figuras (17 e 18), (19 e 20) e (21 e 22) respectivamente. Por esses resultados observa-se que as mulitas sintéticas são de forma granular, o que mostra a sua formação sem a presença da fase vítrea, quando a forma predominante é acicular. Estes resultados apresentam grande semelhança à forma das mulitas encontradas quando preparadas a partir de gama-alumina com sílica coloidal (GHATE Et alii, 1973) e alumina fundida com sílica-gel (MC COLM & HILL, 1983). Portanto, todas as amostras apresentam grânulos regulares de tamanhos não muito homogêneos. A regularidade do formato das partículas é de fundamental importância, pois dá uma perfeita interligação aos produtos cerâmicos.

4.2.4. ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CDV)

O resultado da CDV até $1000^{\circ}C$ do pó de mulita vermelha seco a $110^{\circ}C$ antes da calcinação está representado

* A mulita obtida a partir da esmectita bofe não foi analisada devido ao alto teor de SiO_2 dessa amostra apresentado nas análises de DRX e confirmado pela análises químicas, e os resultados das análises de MEV da amostra chocolate não foram enviados dentro do prazo previsto.

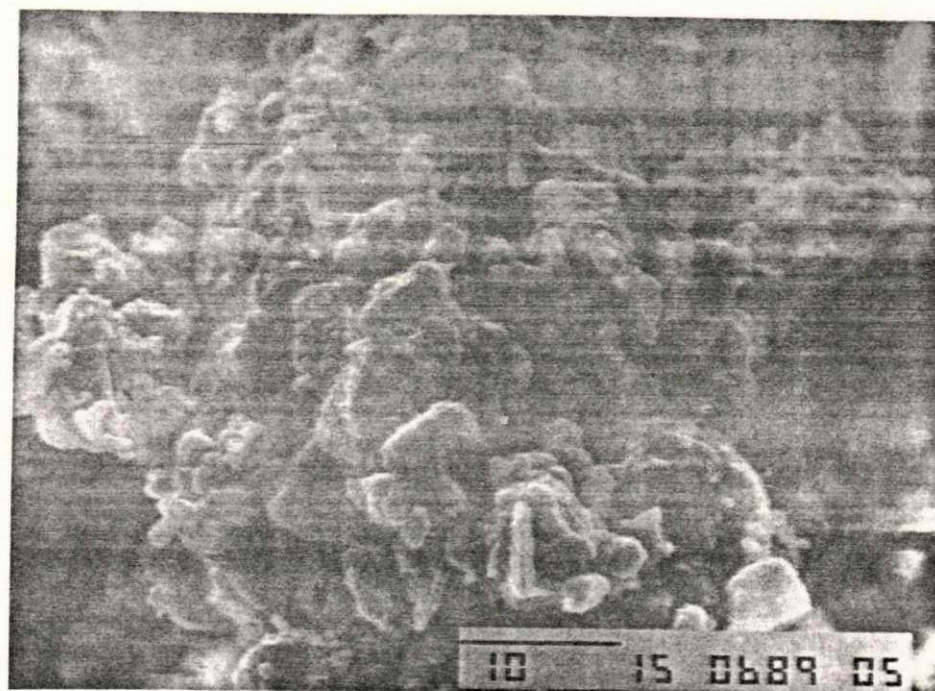


FIGURA 17: Microscopia Eletrônica de Varredura da Mulita obtida a partir da Argila Esmeclítica Vermelha. (Aumento de 2000 X).



FIGURA 18: Microscopia Eletrônica de Varredura da Mulita obtida a partir da Argila Esmeclítica Vermelha. (Aumento de 3500 X).

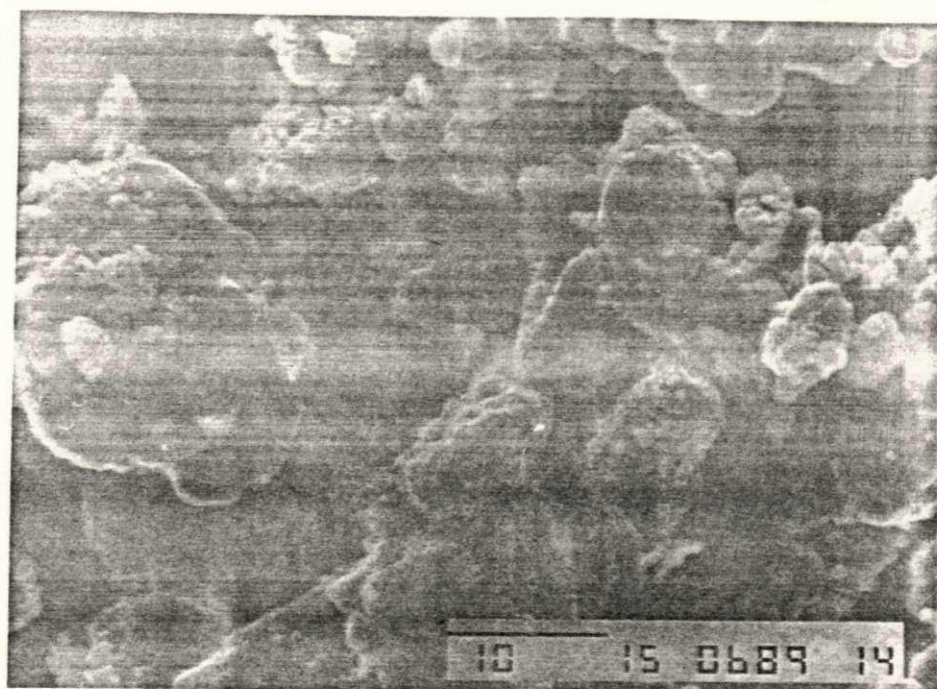


FIGURA 19: Microscopia Eletrônica de Varredura da Mulita obtida a partir da Argila Esmeclítica Verde-Escura, (aumento de 2000 X).



FIGURA 20: Microscopia Eletrônica de Varredura da Mulita obtida a partir da Argila Esmeclítica Verde-Escura, (aumento de 3500 X).

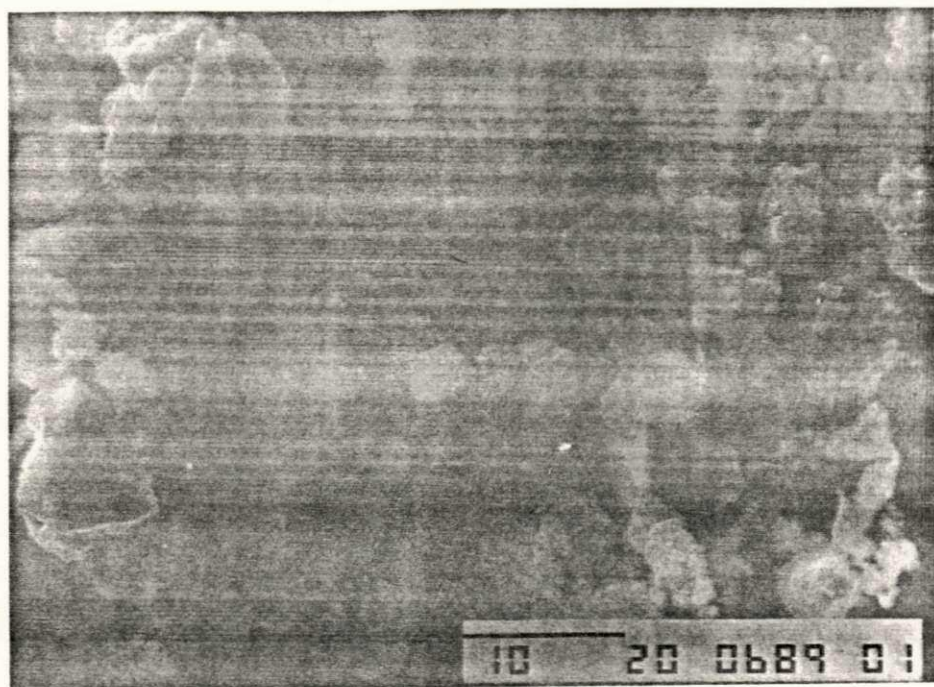


FIGURA 21: Microscopia Eletrônica de Varredura da Mulita obtida a partir da Argila Esmeclítica Sortida. (Aumento de 2000 X).



FIGURA 22: Microscopia Eletrônica de Varredura da Mulita obtida a partir da Argila Esmeclítica Sortida. (Aumento de 5000 X).

na Figura (23). A Figura mostra um pico endotérmico entre 100° e 150°C correspondente à perda de água adsorvida da mistura preparada. Dois picos endotérmicos são observados à 300° e 350°C devido provavelmente à perda do querosene e de hidroxilas estruturais. O pico duplo endo-exotérmico a 850° e 880°C é característico da destruição do reticulado cristalino da esmectita e posterior formação de quartzo alfa e beta respectivamente, e o pico exotérmico também corresponde a temperatura de decomposição do $Al_2(SO_4)_3$ que se dá à 880°C (REYNEN, 1976).

Portanto as reações de formação da mulita a partir da esmectita vermelha acompanhadas pelos ensaios de CDV e DRX foram as seguintes:

- 100°-110°C - Perda de água (endotérmica);
- 300°-350°C - Perda de hidroxilas (endotérmica);
- 850°C - Destruição do reticulado cristalino (endotérmica);
- 880°C - Decomposição do $Al_2(SO_4)_3$ (exotérmica);
- 1100°C - Presença da mulita e alfa cristobalita;
- 1150°C - Presença da mulita e alfa cristobalita;
- 1200°C - Presença da mulita e alfa cristobalita;
- 1300°C - Presença da mulita.

4.2.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

As características físicas tais como, massa específica real do pó, superfície específica, estrutura cristalina, refratariedade e cor da mulita vermelha, verde-escura, sortida e chocolate estão apresentadas na tabela

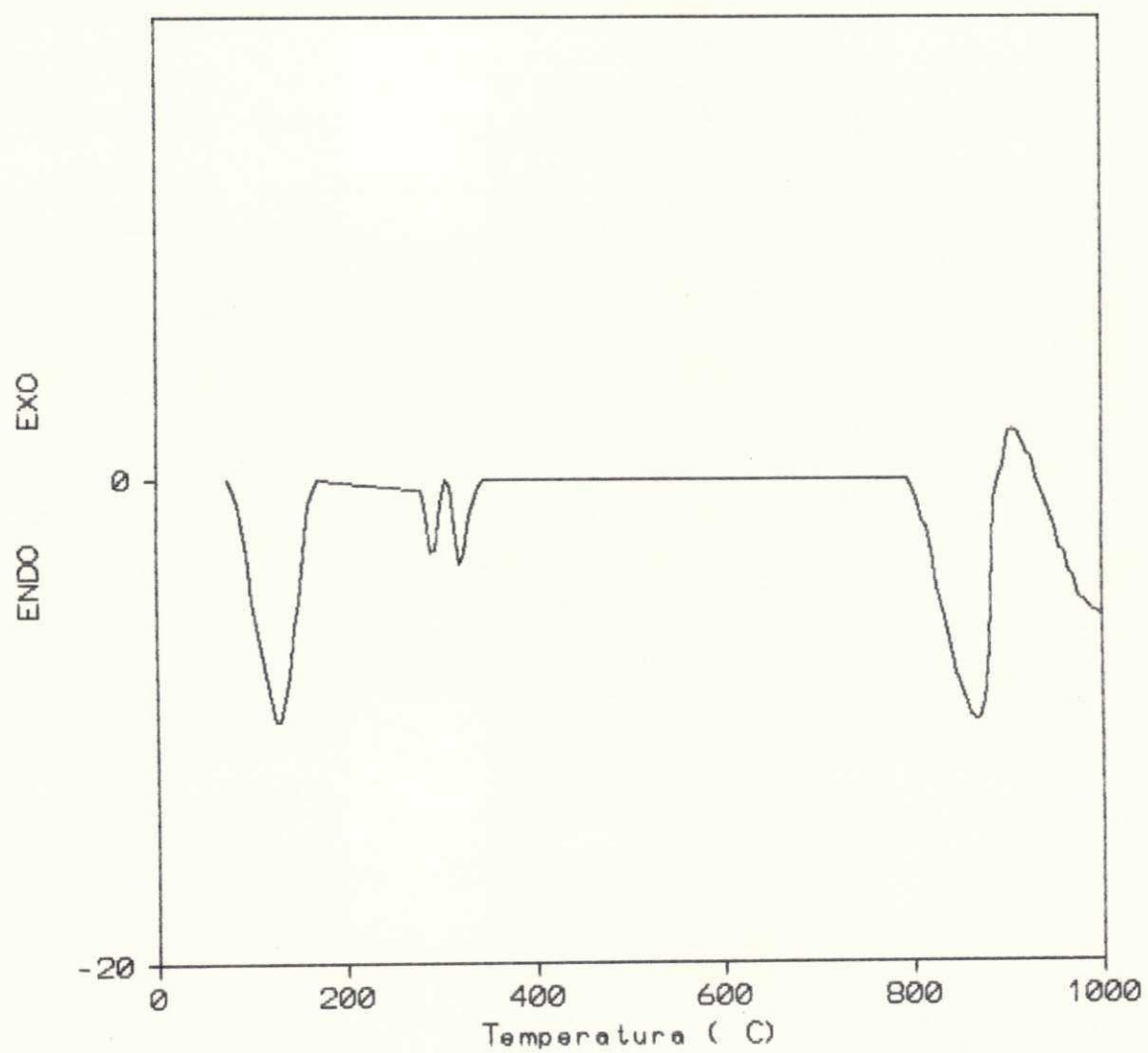


FIGURA 23: Curva de CDV até 1000°C para o pó de Mulita preparado a partir da Argila Esmectítica Vermelha.

(7)*. Estes resultados mostram que as massas específicas das mulitas sintéticas estão bem próximas da massa específica teórica da mulita que é de $2,80 \text{ g/cm}^3$, sendo que a da mulita vermelha é a única que coincide com esse valor. A superfície específica encontrada pelo método de Blaine, $0,518 \text{ m}^2/\text{g}$ em média, está bem abaixo do valor encontrado por Reynen (1986) utilizando o método do B.E.T. ($19,7 \text{ m}^2/\text{g}$). É possível que esse baixo valor decorra do fato de que o método do permeâmetro de Blaine admita para o cálculo da área específica, a ocorrência de partículas perfeitamente esféricas, com o qual é possível estabelecer uma relação entre a área específica do material e a maior ou menor facilidade de percolação de um fluxo de ar por um volume definido de material. Tanto os resultados de densidade, como área específica foram maiores que da argila correspondente, como pode ser observado na comparação entre as tabelas (3) e (7). A estrutura cristalina das quatro amostras é ortorrômbica. A refratariedade não foi possível ser medida acima de 1500°C por limitações do forno, mas até essa temperatura as mulitas não fundiram, podendo já serem consideradas como refratárias segundo as normas da ABNT de 1961 (SOUZA SANTOS, 1975), que classifica como refratária a argila que apresenta cone pirométrico equivalente igual ou superior ao CD 15 (1430°C). Observa-se também que as mulitas

* A mulita-bofe por ter apresentado alto teor de cristobalita na mulita a 1300°C , não foi submetida a estes ensaios.

sintéticas obtidas apresentaram cor creme-clara, bem diferentes das suas respectivas precursoras.

| MULITA | MASSA ESPECIFICA (g/cm ³) | SUPERFICIE ESPECIFICA m ² /g | REFRATA- RIEDADE CO | ESTRUTURA CRISTALINA | COR |
|-----------------|---|---|---------------------------|-------------------------|----------------|
| vermelha | 2,80 | 0,523 | >15 | ortor- rômbica | creme clara |
| sortida | 2,82 | 0,470 | >15 | ortor- rômbica | creme clara |
| verde escura | 2,94 | 0,506 | >15 | ortor- rômbica | creme clara |
| chocolate | 2,81 | 0,473 | >15 | ortor- rômbica | creme clara |

TABELA 7: Propriedades físicas e estruturais das mulitas sintéticas

Sobre o método de obtenção da mulita pode-se notar que difere da maioria dos outros, pela simplicidade de preparação do pó, e calcinação do mesmo na forma pulverizada, obtendo assim a mulita pulveriforme. Difere também principalmente pelo menor tempo e menor temperatura de queima para completa mulitização, conseqüentemente causa o menor gasto de energia numa escala industrial. O teor de alumina encontrado apresentou semelhança, ao encontrado por Reynen, por Risbud e Colaboradores (60% Al₂O₃ em massa) que utilizaram sílica fundida e alfa-Al₂O₃ num aquecimento a 1725°C durante 96 h; por Sacks e Pask (60% Al₂O₃ em massa) que utilizaram alfa-Al₂O₃ e quartzo aquecendo durante 8 h a

1700°C; e finalmente com a mulita denominada de Sinteron 60 (60% Al_2O_3 em massa) produzida no Brasil pela Sinter Mor minerações Ltda. numa queima a 1630°C durante 8 h. As mulitas obtidas, com exceção da mulita obtida a partir da argila esmectítica bofe, estão dentro da faixa de classificação de mulita refratária especificada pela ASTM (MC COLM & HILL, 1983) que varia de 56 a 79% de Al_2O_3 .

4.3 CORDIERITA

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados obtidos através das análises de DRX estão apresentados nas Figuras (24), (25), (26), (27) e (28).

A Figura (24) mostra os difratogramas das amostras obtidas a partir da argila esmectítica verde-escura. As amostras calcinadas a 1000°, 1200°, 1250° e 1300°C durante uma hora apresentaram como fases principais alfa-cristobalita, alfa quartzo, mulita, alfa- Fe_2O_3 , cordierita e espinélio. O pico característico de 2θ igual a 21,9° da alfa-cristobalita é o mais intenso na temperatura de 1100°C, sua intensidade diminui a 1200°C até que a 1250°C esta fase desaparece. Os picos característicos de 2θ igual 26,2°, 26,6° e 33,2° da mulita, alfa quartzo e alfa Fe_2O_3 respectivamente, também estão presentes a 1100°C com menor intensidade. A fase mulita só está presente nesta temperatura, enquanto o pico característico do alfa-quartzo

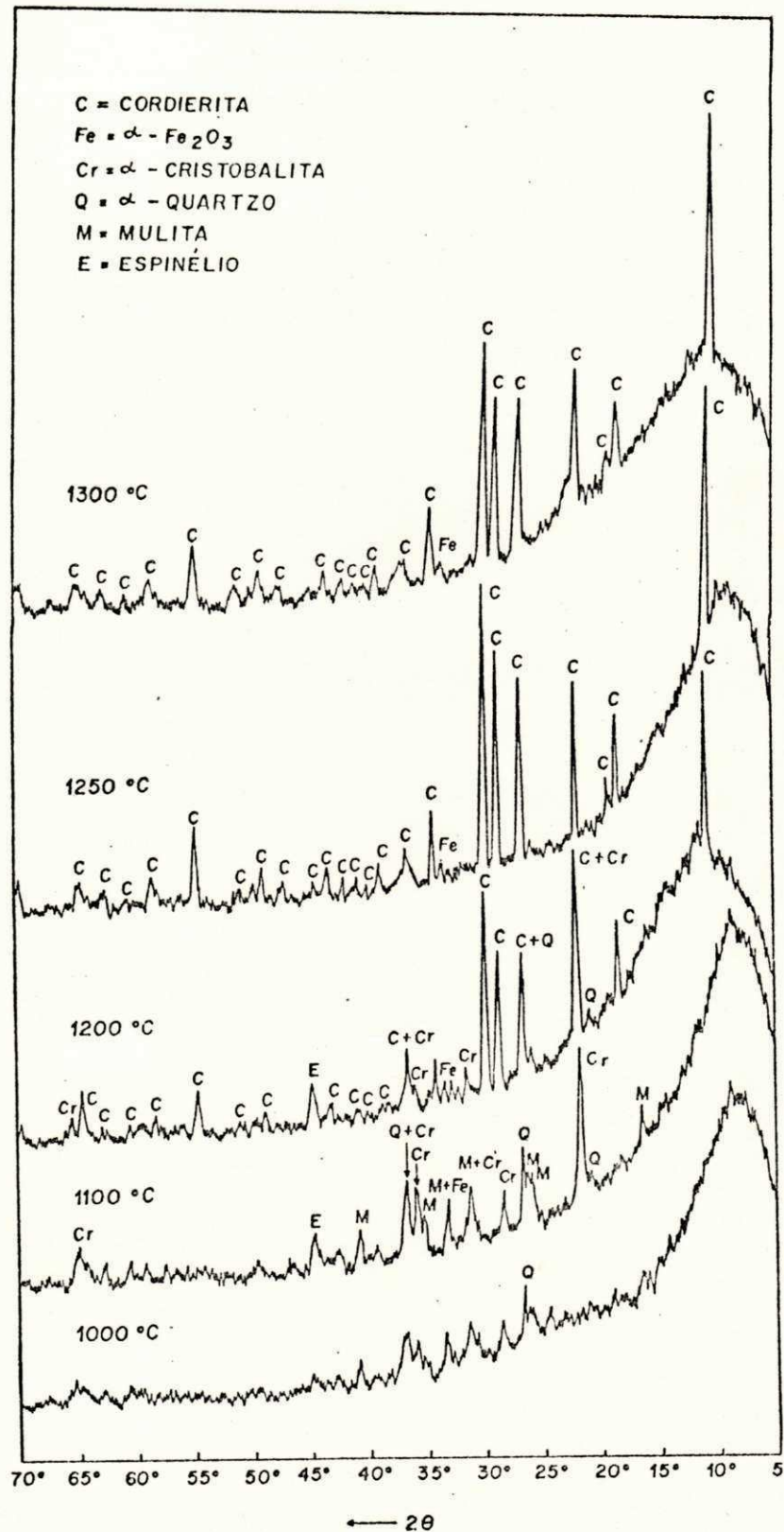


FIGURA 24: Difrátogramas de raios-X das amostras preparadas para obter cordierita a partir da argila esmeccítica verde-escura para diferentes temperaturas de calcinação.

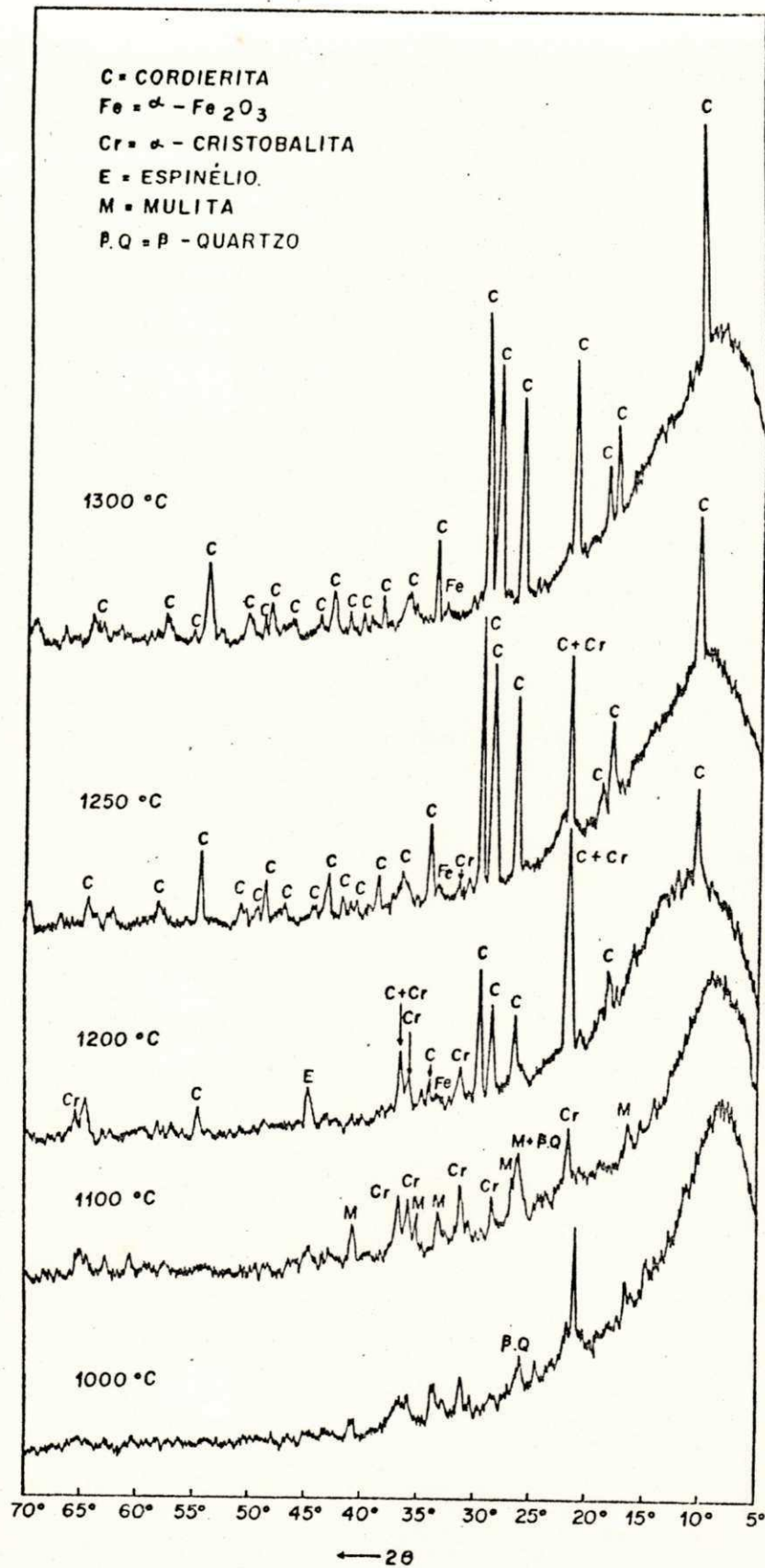


FIGURA 25: Difractogramas de raios-X das amostras preparadas para obter cordierita a partir da argila esmectítica vermelha para diferentes temperaturas de calcinação.

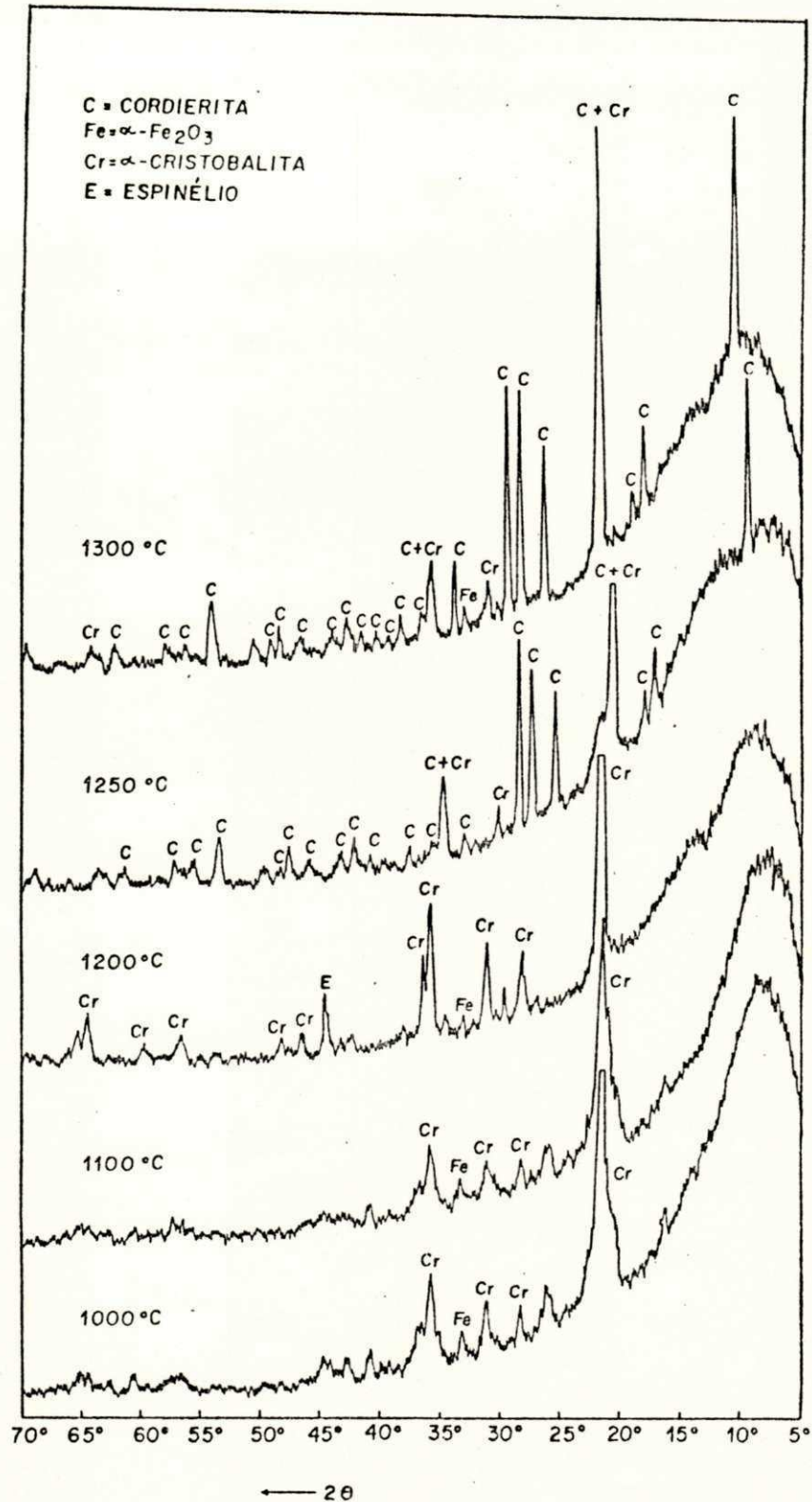


FIGURA 26: Difratoogramas de raios-X das amostras preparadas para obter cordierita a partir da argila esmectítica bofe para diferentes temperaturas de calcinação.

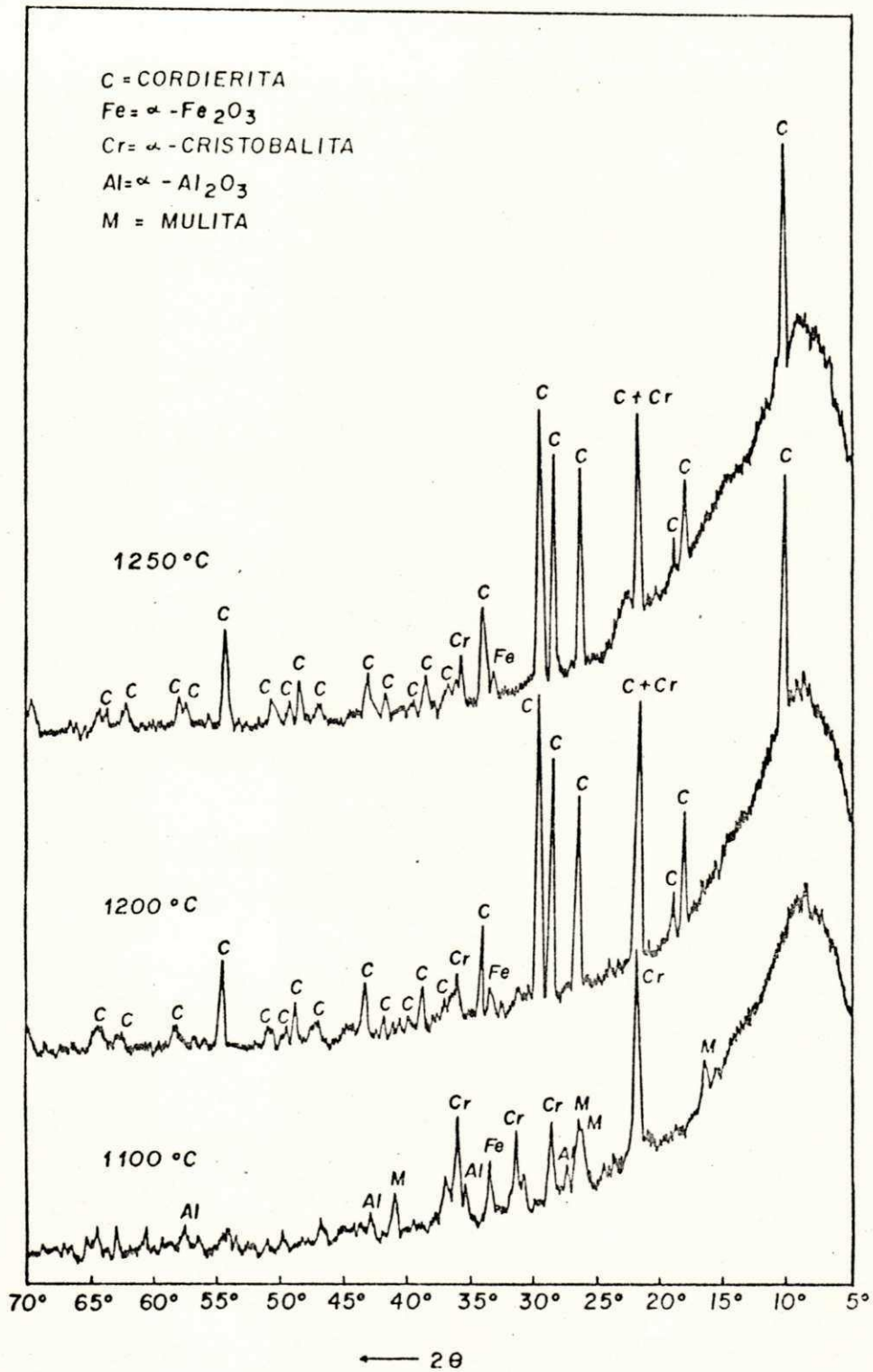


FIGURA 27: Difratoogramas de raios-X das amostras preparadas para obter cordierita a partir da argila esmectítica sortida para diferentes temperaturas de calcinação.

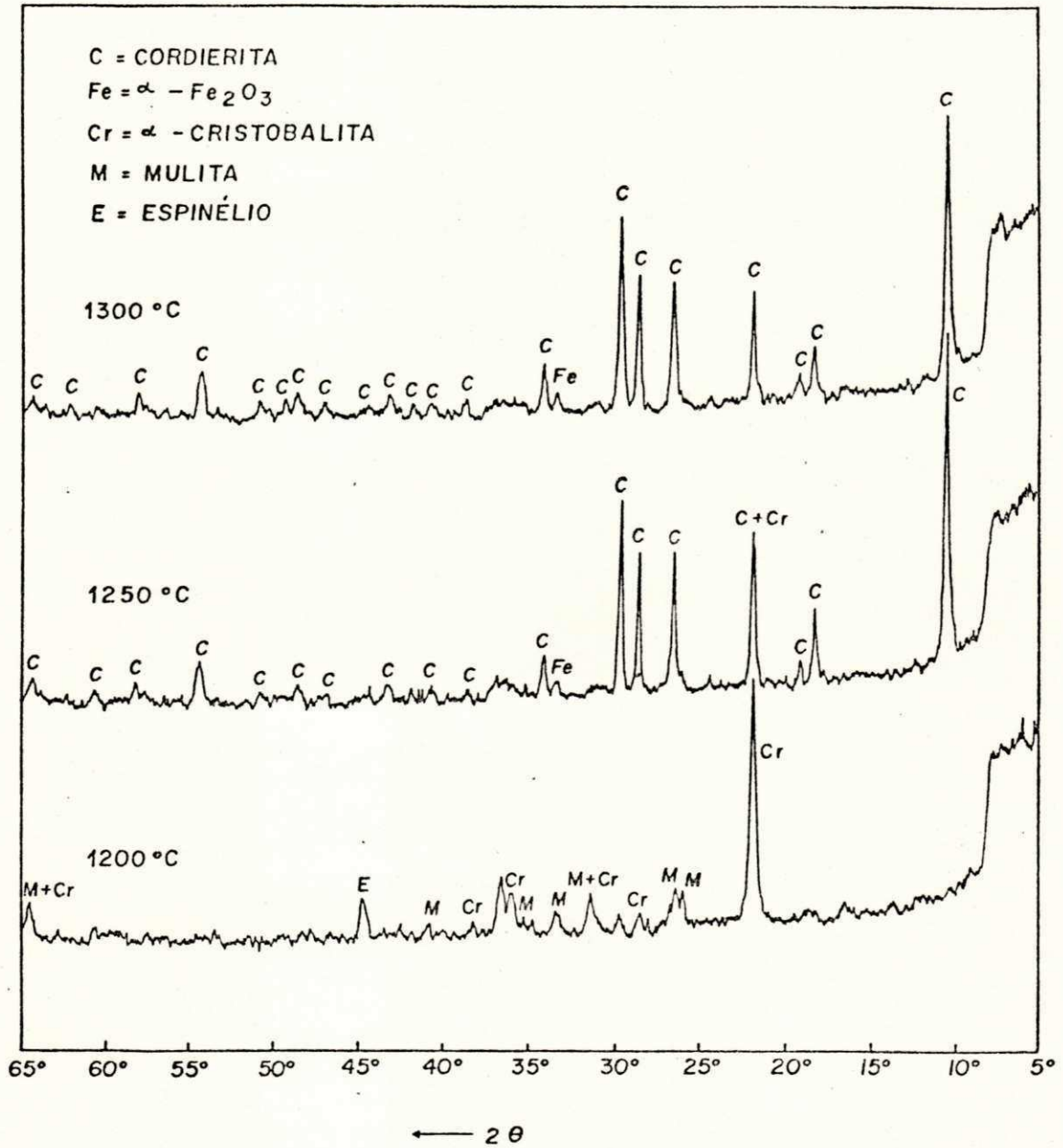


FIGURA 28: Difratoigramas de Raios-X das amostras preparadas para obter cordierita a partir da argila esmectítica chocolate para diferentes temperaturas de calcinação.

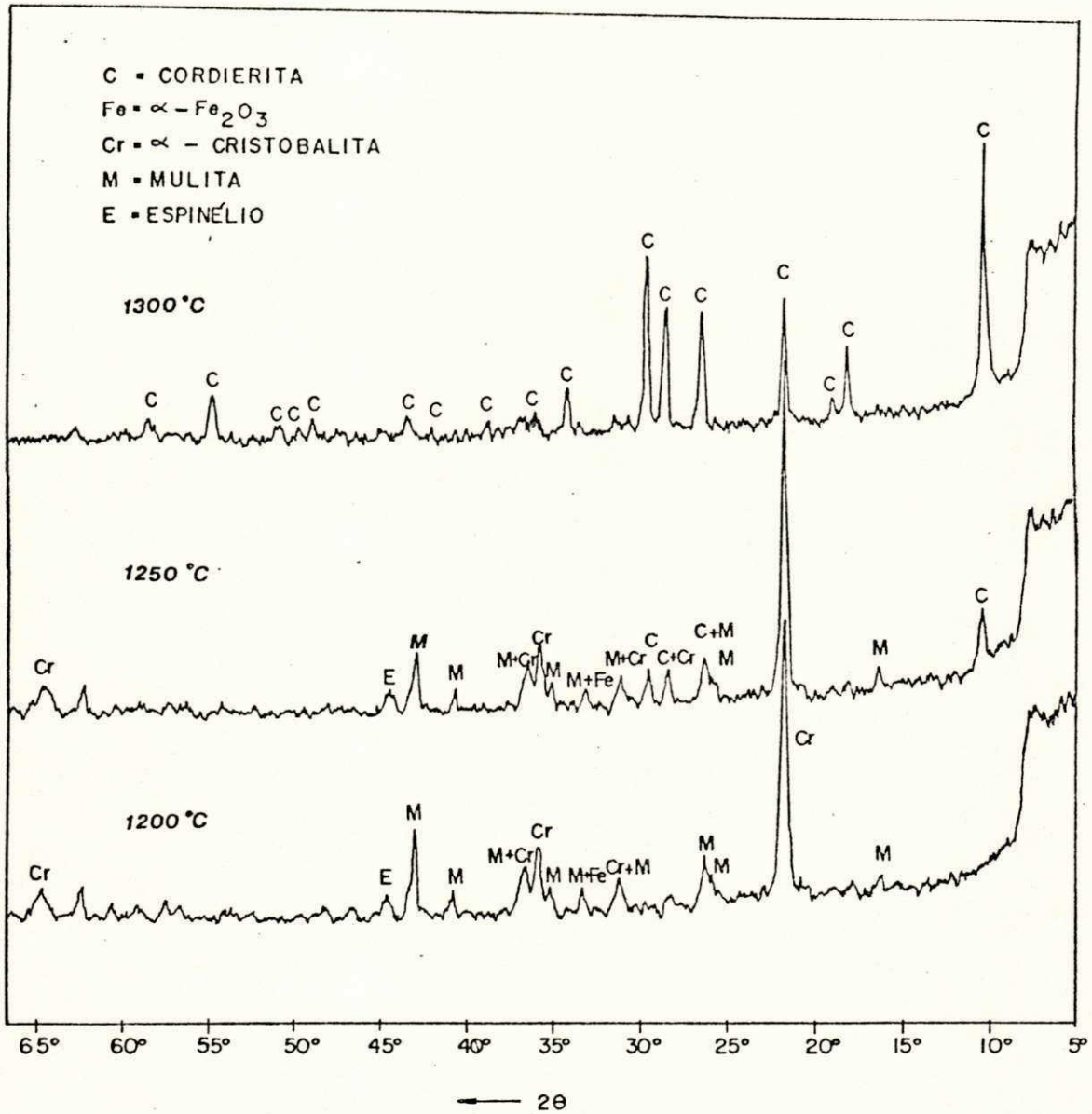


FIGURA 29: Difratoogramas de Raios-X das amostras preparadas a partir da argila esmectítica vermelha para obter cordierita pelo método A para diferentes temperaturas de calcinação.

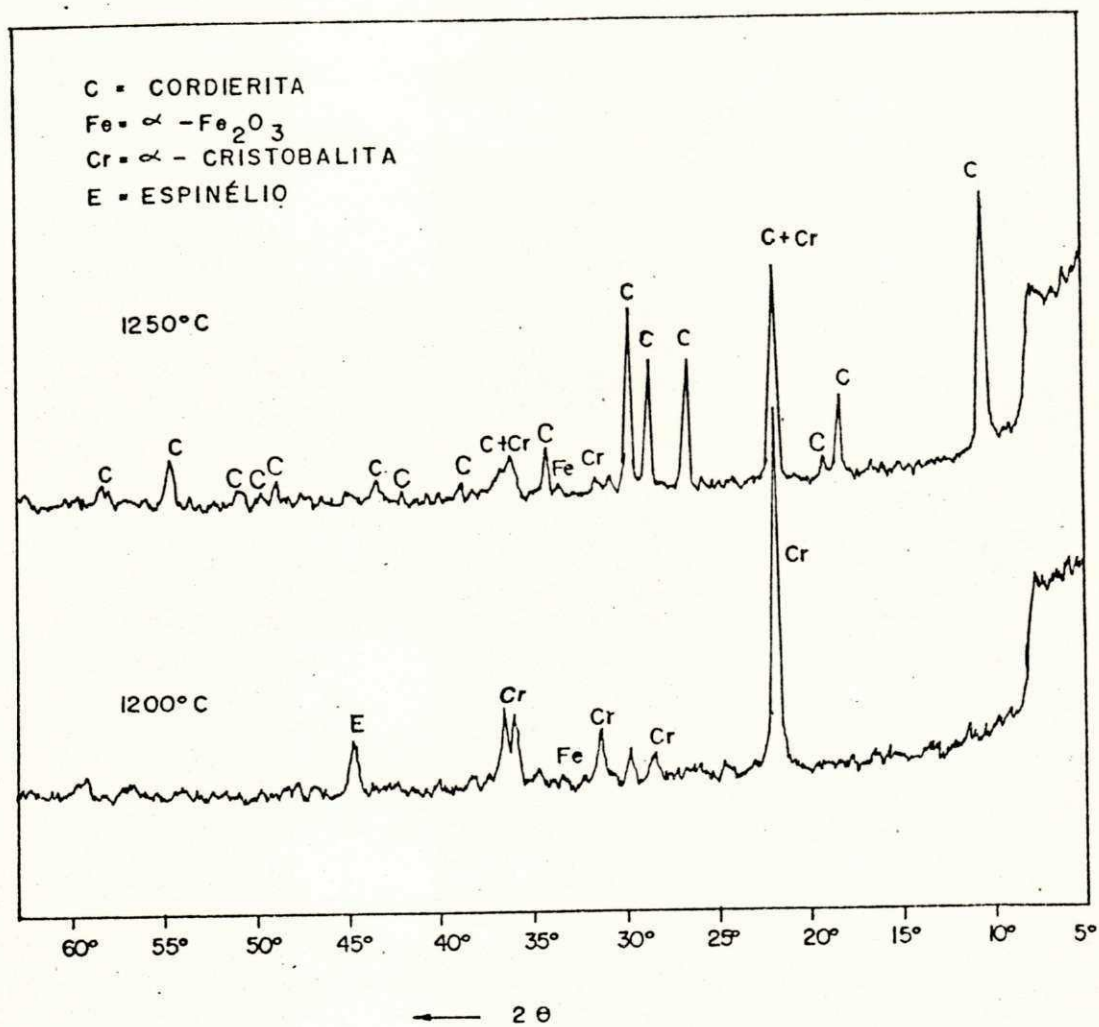


FIGURA 30: Difrátogramas de Raios-X das amostras preparadas a partir da argila esmectítica vermelha para obter cordierita pelo método B a 1200° e 1250°C.

coincidente com o da cordierita a 1200°C desaparece após essa temperatura e o pico característico do alfa-Fe₂O₃ se mantém quase que constante até 1300°C. O pico de reflexão basal $d=2,02 \text{ \AA}$ que aparece a 1100° e 1200°C é provavelmente do espinélio Al₂MgO₄ que tem a mesma intensidade em ambas temperaturas. A cordierita tem seu pico característico de 2 θ a 10,5° presente a 1200°C com maior intensidade que as outras fases cristalinas, e essa intensidade ainda aumenta a 1250°C e permanece constante a 1300°C. Os picos a 1000°C não estão bem definidos devido as fases ainda estarem em formação. De acordo com estes resultados é possível observar que a cordierita obtida a partir da esmectita verde-escura se forma pela reação de mulita com a alfa-cristobalita, alfa-quartzo e espinélio Al₂MgO₄ a 1100°C e essas três fases continuam reagindo a 1200°C para formar mais cordierita. O alfa-Fe₂O₃ que aparece como impureza favorece na formação da cordierita, reagindo junto com o magnésio formando cordierita ferromagnésiana, como foi também observado por BALAN & COLABORADORES (1988), e comprovado pela análise química da argila (tabela 1) e do material sintético obtido (tabela 9). A cordierita sintética neste caso foi obtida a 1250°C.

A Figura (25) mostra os difratogramas das amostras obtidas a partir da argila esmectítica vermelha nas temperaturas de 1000°, 1100°, 1200°, 1250° e 1300°C. Neste caso a cordierita se forma quase que analogamente à amostra verde-escura, exceto pela presença do pico característico em 2 θ

igual a $26,2^\circ$ do beta-quartzo a 1000°C , que permanece até 1100°C coincidindo com um dos picos característicos da mulita, cuja presença foi observada apenas nessa temperatura. O pico característico da alfa-cristobalita é o mais intenso a 1100°C e permanece a 1200° e 1250°C . O pico pouco intenso característico do alfa- Fe_2O_3 permanece com pouca variação de intensidade de 1100°C até 1300°C . A partir desses resultados observa-se que a cordierita obtida a partir da esmectita vermelha se forma a princípio a 1200°C apresentando ainda um pouco de alfa-cristobalita a 1250°C . A 1300°C somente o pico característico da fase cordierita, bem definido e mais intenso que nas temperaturas anteriores foi observado. As reações para formação da cordierita começaram a 1100°C e se deu provavelmente entre mulita, alfa-cristobalita, beta-quartzo e espinélio Al_2MgO_4 . As fases alfa-cristobalita e espinélio continuam reagindo a 1200°C aumentando a intensidade dos picos característicos da cordierita a 1250°C .

A Figura (26) mostra os resultados das análises de DRX das amostras obtidas a partir da esmectita bofe nas temperaturas de 1000° , 1100° , 1200° , 1250° e 1300°C . O pico característico de 2θ igual a $21,9^\circ$ da alfa-cristobalita foi o mais intenso em todas as temperaturas estudadas devido ao elevado teor de sílica nessa argila em relação as outras (tabela 1). O pico característico do alfa- Fe_2O_3 se manteve com pouca variação de intensidade desde 1000° até 1300°C . A presença do pico de distância interplanar basal $d=2,02 \text{ \AA}$

característico do espinélio foi notado apenas a 1100°C. Os picos característicos da cordierita se apresentam apenas a 1250° e 1300°C, diferenciando-se das outras amostras que formaram cordierita já a 1200°C. A reação de formação da cordierita se dá nesse caso através da alfa-cristobalita e espinélio a 1200°C. A quantidade de MgO e Al₂O₃, provenientes dos sulfatos de magnésio e de alumínio respectivamente, não foram suficientes provavelmente para reagir com o alto teor de sílica presente na esmectita bofe para formação da cordierita como fase principal a 1300°C.

Na Figura (27) estão apresentados os difratogramas das amostras preparadas a partir da esmectita sortida e calcinadas a 1100°, 1200° e 1250°. Observa-se que as fases presentes envolvidas na formação da cordierita são quase as mesmas das amostras já discutidas, exceto pela presença da alfa-Al₂O₃ a 1100°C com pico característico, porém não muito intenso, em 2θ igual a 43,0° e a ausência da fase espinélio. Nessa mesma temperatura aparece o pico muito intenso característico da alfa-cristobalita e menos intenso da mulita. Com esses resultados observa-se também que o teor de alfa-cristobalita diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Entretanto a temperatura de 1250°C, a máxima analisada, ainda não é suficiente para eliminá-la por completo, assim como acontece com a amostra preparada a partir da esmectita vermelha, que também tem um teor de sílica um pouco mais alto que a esmectita verde-escura. A cordierita se forma a 1200°C a partir da reação entre alfa-

crystalita, mulita, alfa-alumina e seria necessário uma temperatura de calcinação superior a 1250°C para eliminar toda a sílica na forma de alfa-cristobalita. Observa-se pelos difratogramas que, apesar da pequena intensidade do pico, a presença de alfa-Fe₂O₃ a 1200° e 1250°C. Consequentemente é provável que essa fase também esteja presente a 1100°C, não sendo observado devido ao seu baixo teor e por seu pico característico coincidir com um dos picos da mulita.

A Figura (28) mostra os difratogramas de raios-X das amostras preparadas a partir da esmectita chocolate nas temperaturas de 1200°, 1250° e 1300°C. Estes resultados diferem dos outros já mencionados, pela presença da fase mulita ainda a 1200°C, provavelmente por ter essa argila o maior teor de alumina. Também a cordierita se forma a 1250°C e já aparece como fase principal nessa temperatura, devido ao mais baixo teor de sílica dessa argila que combinada ao Al₂O₃ favoreceram à formação da cordierita à temperatura mais baixa. A presença do alfa-Fe₂O₃ também foi observada a 1250° e 1300°C com pico característico pouco intenso. Essa baixa intensidade é certamente devido ao baixo teor desse elemento em relação aos outros e provavelmente deve também estar presente a 1200°C onde seu pico característico seria de pouca intensidade e coincide com um dos picos da mulita. Portanto, a cordierita foi obtida a 1250°C pela interação iniciada à 1200°C entre a mulita, a alfa-cristobalita e o espinélio.

Finalmente, comparando os resultados entre as amostras estudadas resumidas na tabela (8), pode-se observar que das cinco cordieritas obtidas, todas apresentaram alfa- Fe_2O_3 no produto final como segunda fase, na forma de hematita, que é comprovado pelo alto teor de ferro observado nas análises química (tabela 9). Contudo a cordierita aparece em todas como fase principal a 1300°C, sendo que nas amostras C-VE e C-C aparece também já a 1250°C como fase principal. A amostra C-B é a única a apresentar grandes quantidades de cristobalita a 1300°C, e forma cordierita via reação espinélio-cristobalita, que é a menos favorável termodinamicamente segundo PAVLOV e COLABORADORES (1978). Para as outras quatro amostras a formação da cordierita se dá com a presença da fase mulita (mais favorável termodinamicamente), sendo que a amostra C-VE se forma com a reação de mulita, cristobalita, α -quartzo e espinélio.

| TEMP(°C) | 1000 | 1100 | 1200 | 1250 | 1300 |
|----------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| C-UE | INDEF | Cr + M + Q + Fe + E | Cr + Q + C + E + Fe | C + Fe | C + Fe |
| C-B | Cr + Fe | Cr + Fe | Cr + Fe + E | C + Cr + Fe | Cr + C + Fe |
| C-S | -- | Cr + M + Al + Fe | Cr + C + Fe | C + Cr + Fe | -- |
| C-C | -- | -- | Cr + M + Fe | C + Fe | C + Fe |
| C-U | b-Q | Cr + M + Fe + b-Q | Cr + C + Fe | C + Cr + Fe | C + Fe |
| C-UA | -- | -- | Cr + M + E + Fe | C + Cr + M + E + Fe | C + Fe |
| C-UB | -- | -- | Cr + E + Fe | C + Cr + Fe | -- |

M= Mulita
INDEF= indefinidos
C= Cordierita

Cr= alfa-Cristobalita
Q = alfa-Quartzo
Fe= alfa- Fe_2O_3

Al= alfa-Alumina
b-Q= beta-Quartzo
E= Espinélio

TABELA 8: Fases identificadas por DRX nas diversas temperaturas estudadas durante a formação das sete amostras de cordieritas obtidas.

Pela análise dos resultados para as cordieritas vermelhas obtidas por três processos diferentes (amostras C-V, C-VA e C-VB) na tabela (8), observa-se que no processo com a prévia retirada da água da esmectita e dos sulfatos (amostra C-VA, Figura 29) a formação completa da cordierita se dá à 1300°C como no método convencional, mas as reações de formação se dão via mulita, espinélio e cristobalita, diferenciando-se do primeiro, que não apresenta espinélio, e acrescenta o beta-quartzo nas suas reações. A utilização de patamares de queima a 600° e 900°C (amostra C-VB, Figura 30) mostra que o mecanismo de formação difere dos outros dois por formar cordierita via reação espinélio-cristobalita, sem a presença da mulita. Observa-se também que a cordierita começa a se formar nos processos não convencionais (amostras C-VA e C-VB) à temperatura mais alta (1250°) que no processo convencional (1200°C, amostra C-V). Esse estudo com a esmectita de cor vermelha mostra que as reações de formação da cordierita dependem, além da composição (PAVLOV e COLABORADORES, 1978), do método de preparação do pó e do processo de calcinação.

4.3.2 ANALISES QUÍMICAS

Os resultados das análises químicas das cordieritas sintéticas obtidas a partir das argilas esmectíticas verde-escura, vermelha, sortida, chocolate e bofe estão apresentados na tabela (9). As suas respectivas composições estão representadas pelos pontos C-VE, C-V, C-S, C-C e C-B no diagrama de fase ternário do sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ apre-

sentado na Figura (31). De acordo com o diagrama, a amostra C-B foi a única que se deslocou da fase cordierita se aproximando da fase tridimita. Isso se deve certamente ao fato da argila tratada para obter essa amostra conter alto teor

| Z(massa) | C-VE | C-V | C-B | C-S | C-C |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PF | 0,24 | 0,48 | 1,00 | 0,24 | 0,51 |
| SiO ₂ | 34,25 | 54,65 | 61,65 | 42,55 | 49,35 |
| Al ₂ O ₃ | 43,78 | 22,95 | 18,95 | 36,90 | 28,78 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,72 | 7,93 | 6,81 | 6,86 | 8,92 |
| TiO ₂ | 1,50 | 0,89 | 0,54 | 0,90 | 1,16 |
| CaO | 0,98 | 0,39 | 0,26 | 1,12 | 0,18 |
| MgO | 9,30 | 11,80 | 10,15 | 9,40 | 9,53 |
| Na ₂ O | 1,62 | 0,54 | 0,46 | 1,48 | 0,94 |
| K ₂ O | 0,53 | 0,26 | 0,11 | 0,49 | 0,29 |

TABELA 9: Análises Químicas das cordieritas obtidas sinteticamente.

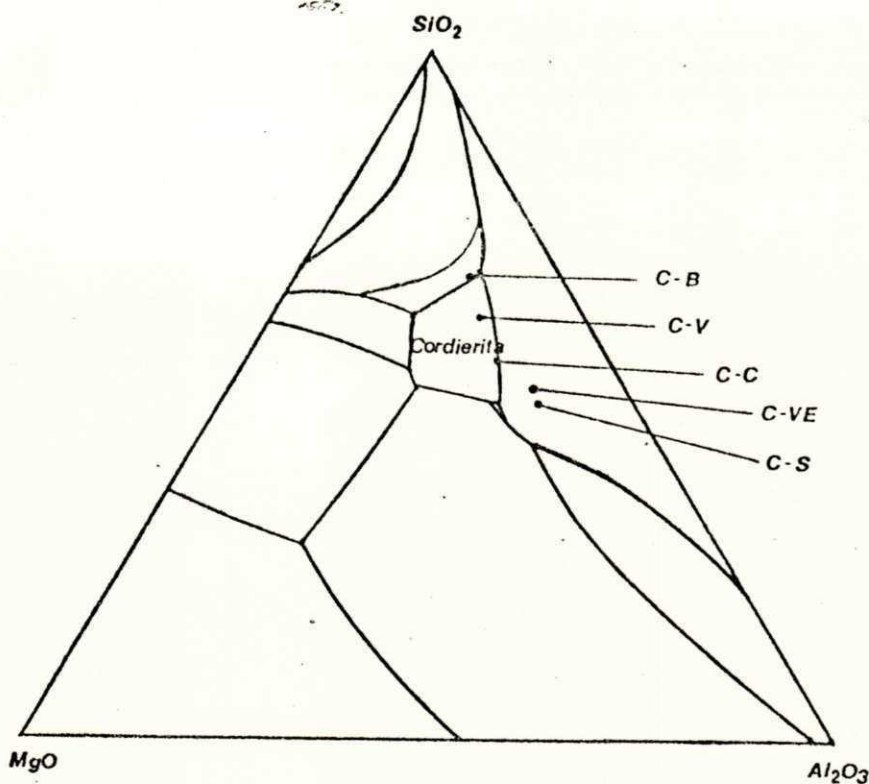


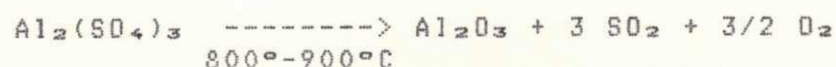
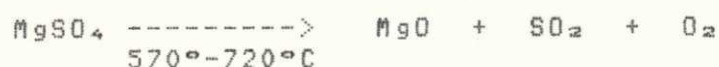
FIGURA 31: Representação das composições encontradas para as cordieritas sintéticas no diagrama de fase ternário $MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

de sílica (tabela 1). A composição da C-V é a que está dentro da fase cordierita. A composição C-C no diagrama é a que mais se aproxima da composição teórica da cordierita que é de 13,78% de MgO , 34,86% de Al_2O_3 e 51,36% de SiO_2 . Isso mostra a dificuldade em obter a composição teórica da cordierita, já que as esmectitas vermelha, verde-escura e sortida, nessa mesma ordem, tiveram suas composições mais próximas da esmectita teórica do que a chocolate. No entanto era de se esperar que as três, através dos cálculos estequiométricos, estivessem mais próximas da cordierita teórica, como aconteceu no estudo para obtenção das mulitas sintéticas (seção 4.2.2). As cordieritas verde-escura e sortida estão dentro da fase mulita, devido ao maior teor de Al_2O_3 e menor teor de MgO que ambas apresentaram. Para as

cinco amostras após o tratamento, a perda ao fogo diminui consideravelmente em relação às esmectitas, já que todas foram analisadas após calcinação à 1300°C. O teor de álcalis se manteve pouco alterado e os teores de ferro, exceto da cordierita bofe, diminui muito pouco, obtendo-se cordieritas com alto teor de ferro, como já observados nos difratogramas de raios-X (seção 4.3.1).

4.3.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As análises de ATG e CDV até 900°C foram feitas na mistura preparada com a argila vermelha para obtenção da cordierita, seca à 110°C antes da calcinação, para verificação das transformações químicas durante o processo de aquecimento. Os resultados dessas análises estão apresentados na Figura (32). A curva da ATG mostra uma perda de massa até 125°C devido à perda da água adsorvida que é confirmado pelo pico endotérmico característico na curva de CDV. Os resultados mostram que a amostra tem um perda de massa acentuada entre 570° a 720°C correspondendo à decomposição do sulfato de magnésio e hidroxilas. Uma outra perda de massa acentuada entre 800° e 900° é observada devido à decomposição do sulfato de alumínio e formação do alfa e beta-quartzo. Essas reações de decomposição exotérmicas confirmadas pelo CDV estão descritas abaixo:



Portanto as reações envolvidas para obtenção da cordierita tratada a partir da esmectita vermelha verificadas por ATG, CDV e DRX estão apresentadas a seguir:

- 100°-125°C - Perda de água;
- 570°-720°C - Decomposição do $Mg(SO_4)$ e perda de hidroxilas;
- 800°-900°C - Decomposição do $Al_2(SO_4)_3$;
- 1000°C - Presença de beta-quartzo;
- 1100°C - Presença de beta-quartzo, alfa-cristobalita, mulita e alfa- Fe_2O_3 ;
- 1200°C - Presença de cordierita, alfa cristobalita e alfa- Fe_2O_3 ;
- 1250°C - Presença de cordierita, alfa cristobalita e alfa- Fe_2O_3 ;
- 1300°C - Cordierita como fase principal e alfa- Fe_2O_3 , e desaparecimento da fase alfa-cristobalita.

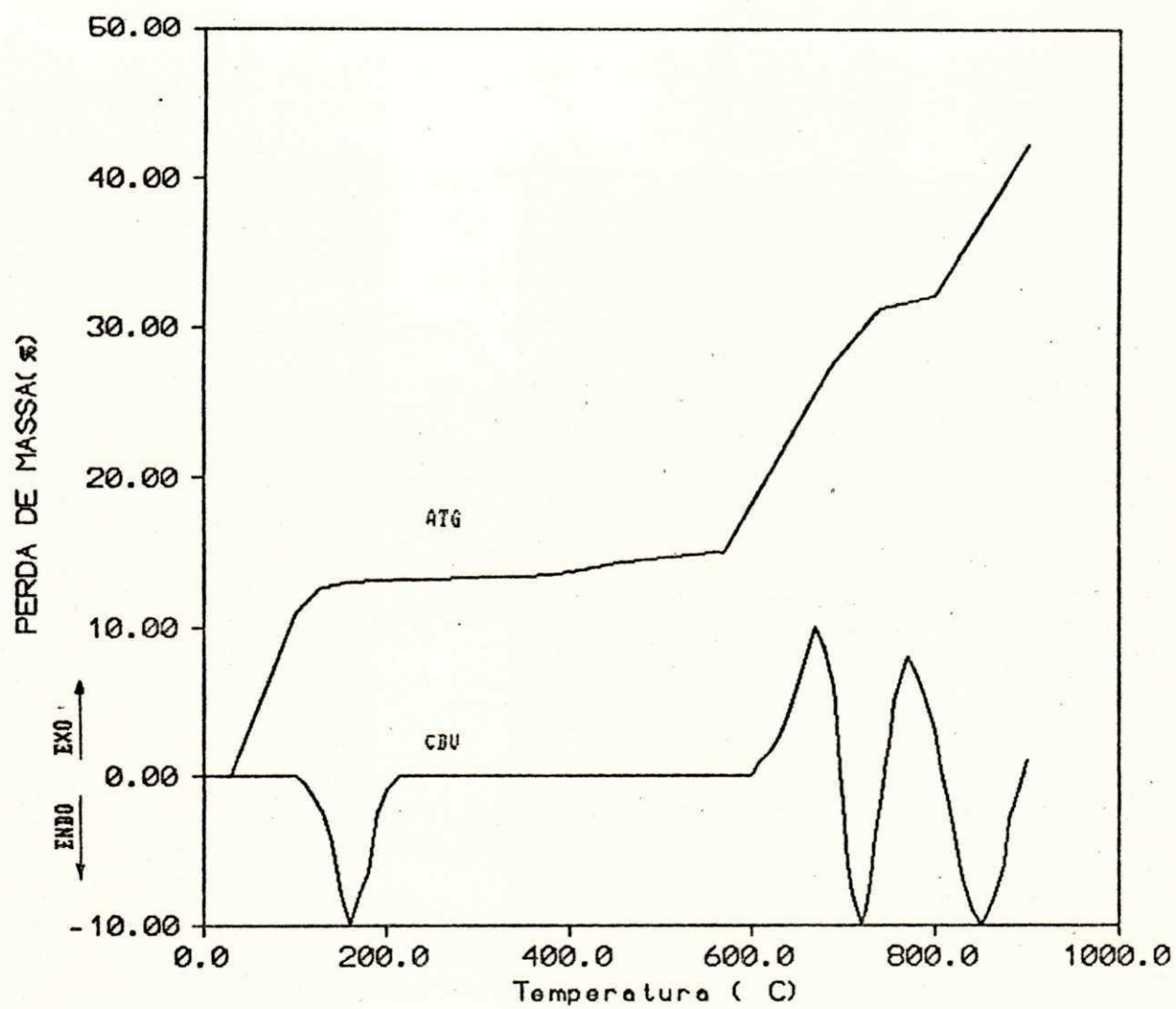


FIGURA 32 Curvas de ATG e CDV até 900°C do pó preparado para obtenção da cordierita a partir da argila esmectítica vermelha.

Portanto apesar dos resultados serem diversificados nas análises químicas, eles estão dentro da faixa de composição da cordierita citada na seção 2.3. Estes resultados concordam com a dificuldade encontrada pelos outros autores em se obter a composição teórica da cordierita.

Poucos autores conseguiram obter a cordierita como única fase. Balan e Colaboradores mesmo usando óxidos puros como materiais precursores não atingiram esse objetivo.

Assim como discutido para a mulita (seção 4.2) a grande diferença desse método em estudo é a simplicidade da preparação do pó e a obtenção do produto na forma pulverizada, ao contrário dos outros autores que obtiveram a formação da cordierita nos corpos de prova preparados com os precursores por prensagem, colagem ou extrusão.

As reações de formação da cordierita ocorreram sem a presença das fases forsterita, enstatita e periclásio como nos estudos realizados por Balan e Colaboradores.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

Dentro das condições experimentais especificadas na realização deste trabalho foi possível concluir que:

5.1 MULITA

- A mulita pode ser obtida a partir das argilas esmectíticas do Distrito de Boa Vista-PB e soluções concentradas de sulfato de alumínio.

- A formação de mulita como única fase presente depende da cor da argila esmectítica, isto é, da sua composição química, e da temperatura e tempo de calcinação. As esmectitas verde-escura e vermelha após o tratamento formaram mulita como fase única a 1200° e 1300°C respectivamente. Para as argilas esmectíticas chocolate, sortida e bofe, obteve-se somente mulita com traços de alfa-cristobalita, pequenas quantidades de alfa-alumina e quantidades razoáveis de alfa-cristobalita, respectivamente, mesmo após calcinadas à 1300°C.

- A morfologia das mulitas foi de grânulos regulares e de tamanhos não muito homogêneos formados sem a presença da fase vítrea. A massa específica real da mulita-vermelha coincidiu com a da teórica, e das mulitas verde-escura, chocolate e sortida foram bastante aproximadas dessa última. A superfície específica (Blaine) encontrada foi em média de $0,518 \text{ m}^2/\text{g}$. As quatro mulitas obtidas sinteticamente apresentam coloração creme clara, estrutura cristalina ortorrômbica e não fundiram até 1500°C .

- Dentre as argilas esmectíticas em estudo, a verde-escura pode ser considerada a mais viável numa escala industrial pois formando mulita como fase única à temperatura inferior que as outras, ofereceria assim economia de energia para o processo de calcinação da mesma.

5.2 CORDIERITA

- A cordierita sintética pode ser obtida a partir das argilas esmectíticas do Distrito de Boa Vista-PB tratadas com soluções concentradas de sulfatos de alumínio e magnésio.

- A cordierita foi obtida como fase principal para as amostras preparadas a partir das esmectitas verde-escura, sortida e chocolate à 1200°C e a 1300°C para as esmectíticas vermelha e bofe. Todas apresentaram pequena quantidade de

ferro na forma de hematita e a cordierita bofe apresentou quantidade razoável de fase alfa-cristobalita. Todas apresentaram estrutura cristalina hexagonal.

- A formação da cordierita a partir de 1000°C variou de acordo com a argila precursora e método de preparação do pó.

- Das esmectitas estudadas para obtenção da cordierita a denominada chocolate foi a que apresentou melhores resultados, tendo a composição química mais próxima da teórica e formando cordierita à 1200°C, oferecendo também economia de energia para o processo de calcinação.

CAPITULO 6

SUGESTÕES

Para dar continuidade a esta pesquisa preliminar serão dadas as seguintes sugestões:

6.1 - na formação das mulitas sintéticas obtidas a partir das argilas esmectíticas da localidade de Bravo estudar o efeito do tempo de calcinação, maiores que no presente trabalho, nas características físicas e químicas.

6.2 - estudar o efeito de purificação das argilas esmectíticas da localidade de Bravo na formação e obtenção de mulita e cordierita sintéticas puras.

6.3 - estudar a capacidade de moldagem por colagem e prensagem das mulitas e das cordieritas obtidas a partir das argilas esmectíticas da localidade de Bravo.

6.4 - estudar o comportamento térmico e mecânico das mulitas e das Cordieritas sintéticas obtidas a partir das argilas esmectíticas da localidade de Bravo através das medidas do coeficiente de expansão térmica, da resistência ao choque térmico e resistência mecânica.

6.5 - estudar o intervalo de temperatura de obtenção da cordierita sintética de acordo com a cor das argilas esmectíticas da localidade de Bravo.

6.6 - fazer estudo da purificação e controle da morfologia dos produtos sintéticos, Mulita e Cordierita, visando aplicações em produtos avançados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL REHIM, A. M. - Formation of Mullite, Topaz and Corundum - *Thermochimica Acta* (13): 231-9, 1975.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - Determinação da Superfície Específica pelo Método do Permeômetro de Blaine - MB-348, 1966.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - Material Refratário/Determinação da Massa Específica Real - MB-68, 1978.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - Determinação da Refratariedade - MB-69.
- BALAN, S. & MORELLI, M.R. - Cordierita: Obtenção, Reforço e Caracterização - *Cerâmica* 35 (235): 111-4 1989.
- BEALS, R. J. & COOK, R. L. - Low Thermal Expansion Cordierite Porcelains - *Journal of the American Ceramic Society*, 35 (2): 53-7 1952.
- BOWEN, N. L. & GREIG, J. W. - The System $Al_2O_3-SiO_2$ - *Journal of the American Ceramic Society* 7 (4): 238-54, 1924.
- CARDILE, C. M.; BROWN, I. W. M. & MACKENZIE, K. J. D. - Mossbauer Spectra and Lattice Parameters of Iron-Substituted Mullites - *Journal of Materials Science Letters* 6: 357-62, 1987.
- CASARINI, J. R. - Obtenção de Cordierita a Partir de Serpentina e Caulim - *Cerâmica* 26 (127): 143-56 1980.
- - Desenvolvimento de Fase Cordierita em Função da Composição - *Cerâmica* 28 (145): 31-40 1982-a.
- ; JUNIOR, J. C. & GALHARD, A. C. - Estudo do Intervalo de Queima de Corpos Cerâmicos a Base de Cordierita - *Cerâmica* 28 (154): 385-92 1982-b.
- - Choque Térmico de Ensaio Único em Cordierita com Diferentes Expansões Térmicas - *Cerâmica* 29 (128): 43-9, 1983.

- CHAKRAVORTY, A. K. & GHOSH, D. K. - Synthesis and 980°C Phase Development of Mullite Gels - Journal of the American Ceramic Society 71 (11): 978-87, 1988.
- COPINATH, T. R.; SCHUSTER, L. D. & SCHUCKMANN, W. K. - Modelo de Ocorrência e Gênese da Argila Bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba - Revista Brasileira de Geociências 11 (3):185-92 (1981).
- DA ROCHA, F. & MARTINS, D. - Argilas Bentoníticas de Boa Vista/Relatório Preliminar - Boletim da Divisão de Fomento da Produção Mineral/Departamento Nacional de Produção Mineral, Rio de Janeiro - (131): 33-51, 1967.
- DEBÉLY, P. E.; BARRINGER, E. A. & BOWEN, H. K. -Preparation and Sintering Behavior of Fine-Grained $Al_2O_3-SiO_2$ Composite - Journal of the American Ceramic Society 68 (3): C.76-C.78, 1985.
- DIAS, E. G. C. S.; FILHO, C. L. & NEVES, M. R. - Importação de Argilas Industriais - Cerâmica 29 (164): 209-15, 1983.
- DUALIBI FILHO, J. - Considerações Sobre o Campo das Cerâmicas Especiais - Informativo do INT 19 (38): 18, 1987.
- ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J. & ALVAREZ ESTRADA, D. - Cordierite and Cordierite-Mullite Bodies Obtained From Sericite Clays- Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 18 (3): 149-55, 1979.
- EVANS, D. L.; FICHER, G. R. ; GEIGER, J. E. & MARTIN, F. W. - Thermal Expansions and Chemical Modifications of Cordierite - Journal of the American Ceramic Society 63 (11-12): 629-34 1980.
- FALEIRO, L. P. - Bentonita nas Areias de Fundição - Fundição 1 (12): 32-5, 1979.
- FERREIRA, H. C. - Impermeabilização e Características Mecânicas de Argamassas através do Uso de Argilas Montmoriloníticas Visando sa Aplicação em Alvenarias Apertadas - Cerâmica 24 (97): 16-29, 1978.
- & KENKITI TAN, J. - Influência da Clivagem Térmica no coeficiente de Permeabilidade de Argamassas Impermeabilizadas com Argila Montmorilonítica - Cerâmica 25 (113): 135-46, 1979.

- GELOTI, G.; MORETTINI, L. & ORTELLI, G. - Thermal Properties of Mullitic Substrates for Low-Cost Solar Cells Obtained by Dry Pressing - Journal of Materials Science (18): 1005-14, 1983.
- GHATE, B. B.; HASSELMAN, D. P. H. & SPRIGGS, R. M. - Synthesis and Characterization of High Purity, Fine Grained Mullite - American Ceramic Society Bulletin 52 (9): 670-2, 1973.
- GRIM, R. E. & KULBICKI, G. - Montmorillonite: High Temperature Reactions and Classification - The American Mineralogist 46 (nov-dez): 1329-69, 1961.
- HUMMEL, F. A. & REID, H. W. Thermal Expansion of Some Glass in the System MgO-Al₂O₃ - Journal of the American Ceramic Society 34 (10): 319-21, 1951.
- JACKSON, F. L. - Preparation of Ceramic Cordierite Using Hydrated Magnesium Silicate and Hidrated Aluminium Silicate - American Ceramic Society Bulletin 55 (7): 671-2 1976.
- JORDÃO, M. A. P.; MANZO, J. & ANGELERI, F. B. - Refratários A Base de Cordierita - Cerâmica 20 (79): 297-304 1974.
- KIMINAMI, R. H. G. A. & FERREIRA, H. C. - Propriedades Reológicas das Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Campina Grande, PB, Após Tratamento com Carbonato de Sódio e Cura em Câmara Climatizada Visando sua Aplicação em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo - Cerâmica 26 (131): 307-12, 1980.
- , FERREIRA, H. C. & SOUZA SANTOS, P. - Estudo dos Efeitos de Tratamento de Cura em Argilas Esmectíticas de Boa Vista, Campina Grande, PB. Parte 1: Mineralogia e Cura a 100% UR e às Temperaturas Ambientes - Cerâmica, 29 (164): 197-207, 1983.
- KLUG, F. T. & PROCHASZKA - Alumina-Sílica phase diagram in the Mullite Region - Journal of the American Ceramic Society 70 (10): 750-9, 1987.
- LEE, J. D. & PENTECOST, J. C. - Properties of Flux-Grown Cordierite Single Crystals - Journal of The American Ceramic Society 59 (3-4): 183, 1976.
- LIMA, L. N. & KIMINAMI, R. H. G. A. - Obtenção de Mullita Sintética a Partir de Argilas Esmectíticas - Anais do 8º CBECIMAT, UNICAMP, Campinas, SP - (1988).

- MARPLE, B. R. & GREEN, D. J. - Incorporation of Mullite a Second Phase Into Alumina by an Infiltration on Technique - Journal of the American Ceramic Society 71 (11): C.471-C.473, 1980.
- MAH, T. & MAZDIYASNI, K. S. - Mechanical Properties of Mullite - Journal of the American Ceramic Society 66 (10): 699-704, 1983.
- MC COLM, I. J. & LEONARD HILL - Ceramic Science for Materials Technologists - Chapman & Hall, New York, 1983.
- MC NAMARA JR., E. P. - Alumina and Mullite Refractories as Kiln Furniture - American Ceramic Society Bulletin 49 (3): 272-5, 1970.
- MAZDIYASNI, K. S. & BROWN, L. M. - Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite) - Journal of the American Ceramic Society 55 (11), 548-52 (1972).
- MENG, G. Y. & HUGGINS, R. A. - New Chemical Method For Preparation of Both Pure and Doped Mullite - Mater. Res. Bulletin 18 (5): 581-8, 1983.
- MILBERG, M. E. & BLAIR, H. D. - Thermal Expansion of Cordierite - Journal of the American Ceramic Society 60 (7-8): 372-3, 1977.
- MURTHY, M. K. & HUMMEL, F. A. - X-Ray Study of the Solid Solution of TiO_2 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) - Journal of the American Ceramic Society 43 (5) 267-73, (1960).
- PALMERI, V. R. - Materiais Refratários Do Sistema $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot SiO_2$ - Cerâmica 3 (12): 175-9, 1957.
- PANHORST, W. & SCHNEIDER, H. - The High Temperature Transformation of Andalusite (Al_2SiO_5) Into 3/2-Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) and Vitreous Silica (SiO_2) - Mineralogical Magazine 42 (322): 195-8, 1978.
- PAVLOV, V. F.; NEMCHENOK, Z. O. & MITROKHIN, V. S. - Syntheses of Cordierite From Low Temperature Masses Based on Magnesium Materials - Glass and Ceramic 1: 21-4 1978.

- PEREIRA, C. G. & PRACIDELLI, S. - Obtenção de Cordierita Através da Utilização de Diagramas Ternários - Cerâmica 27 (142): 397-402, 1981.
- REYNEN P. & FAIZULAH M. - Synthetic Raw Materials From Bentonite and Concentrated Salt Solutions - Technical an Engineering Notes (maio): 33-5, 1976.
- RISBUD, S. H.; DRAPER, V. F. & PASK, J. A. - Dependence of Phase Composition on Nuclei Available in $SiO_2-Al_2O_3$ Mixtures - Journal of the American Ceramic Society 61 (9-10): 471-2, 1978.
- SACKS, M. D. & PASK, J. A. -Sintering of Mullite Containing Materials: 1- Effect of Composition - Journal of the American Ceramic Society 65 (2): 65-70, 1982.
- SANCHEZ-SOTO, P. J. & RODRIGUES, J. L. P. - Formation of Mullite from Pyrophyllite by Mechanical an Thermal Treatments - Journal of the American Ceramic Society 72 (1): 154-7, 1989.
- SCHENEIDER, H. & RAGER, H. - Iron Incorporation in Mullite-Ceramics International (12): 117-25, 1986.
- SCHENEIDER, H. - Solubility of TiO_2 , Fe_2O_3 and MgO in Mullite - Ceramics International (13): 77-82, 1987.
- SINGER, F. & SINGER, S. S. - Cerâmica Industrial - Chapman and Hall, vol. 1, 1967.
- SKOOG, A. J. & MOORE, R. E. - Refractory of the Past for the Future Mullite and Its Use as a Bonding Phase - American Ceramic Society Bulletin 67 (7): 1180-5, 1988.
- SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P. K.; ZANDONADI, A. R. & SOUZA SANTOS, P. - Estudos de Propriedades de Argilas Esmectíticas (Montmoriloníticas) de Campina Grande, Paraíba. I, Argilas de Diferentes Cores da Localidade de Bravo - Cerâmica 26 (131): 337-52, 1980.
- SOUZA SANTOS, P. - Tecnologia de Argilas - Vol. I, Editora Edgar Blucher Ltda. e Editora da USP, São Paulo, 1975-a.
- - Tecnologia de Argilas - Vol. II, Editora Edgar Blucher Ltda. e Editora da USP, São Paulo, 1975-b.
- - O Que é Cerâmica de Alta Tecnologia ou Cerâmica Avançada?- Revista Brasileira de Engenharia Química 11 (2): 39-48, 1988.

APÉNDICE I

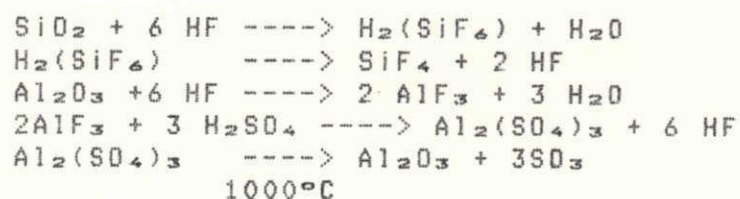
MÉTODO DE ANALISES QUÍMICAS COMPLETA PARA SILICATOS

1- TEOR DE SILICA

A determinação é feita para o silicato insolúvel em ácido através de fusão com carbonato duplo de sódio e potássio em cadinho de platina, e depois é solubilizado com ácido clorídrico diluído.

Entretanto, adição do ácido, mesmo seguida de ebulição da solução, não é capaz de assegurar uma completa floculação e precipitação do ácido silícico. Faz-se então a secura da solução ácida para separar o ácido silício gelatinoso $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sob a forma de sílica insolúvel, $\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, o resíduo é aquecido a 110°C - 120°C para desidratar parcialmente a sílica e torná-la tão insolúvel quanto possível. O resíduo é extraído com ácido clorídrico diluído quente para remover os sais de ferro, alumínio e outros metais que possam estar presentes. A sílica permanece insolúvel e é filtrada. O filtrado é guardado para a determinação de ferro, alumínio, cálcio e magnésio e o precipitado lavado é calcinado num cadinho de platina a 1050°C para formar SiO_2 , forma que é pesado. O resíduo calcinado não é geralmente de SiO_2 puro, contendo pequenas quantidades de óxidos de ferro, de alumínio, de titânio, etc. A quantidade de impurezas é determinada tratando-se o resíduo pesado no cadinho de platina com excesso de ácido fluorídrico e um pouco de ácido sulfúrico concentrado. A sílica é eliminada sob a forma de tetrafluoreto de silício (volátil), as impurezas são convertidas em fluoretos, que passa a sulfatos em contato com H_2SO_4 menos volátil,

enquanto que a subsequente calcinação breve (1050°-1100°C) converte os sulfatos de novo em óxidos:



A sílica é então determinada gravimetricamente pela diferença de peso do cadinho antes e depois da fluorização.

2- TEOR DE ALUMÍNIO

O alumínio e o ferro filtrado (do item 1) são precipitados sob a forma de óxidos hidratados por meio de solução de hidróxido de amônio na presença de cloreto de amônio que age por efeito tampão (pH 6.5 e 7.5) e também ajuda a coagular o precipitado que é, inicialmente, coloidal. O precipitado gelatinoso é lavado, convertido em óxido por calcinação a 900°C e pesado na forma de R_2O_3 .

O precipitado é lavado com uma solução a 2% de cloreto de amônio ou nitrato de amônio; a presença do cloreto de amônio no precipitado não causa volatilização apreciável do alumínio durante a calcinação subsequente do precipitado. O filtrado é guardado para determinação de cálcio e magnésio.

O teor de alumínio é tirado por diferença do teor de ferro calculado por titulação complexométrica.

3- TEOR DE FERRO

A determinação do Ferro III é feita por titulação direta usando como indicador o azul de variamina.

4- TEOR DE MAGNÉSIO

A dosagem é feita por titulação complexométrica de substituição com EDTA usando como indicador o negro de solocromo (negro de eriocromo T). A solução é ajustada ao pH 10 com uma mistura tampão de amônia-cloreto de amônio.

O EDTA forma complexo estável com íons cálcio e menos estável com íons magnésio. O complexo indicador-Mg é mais estável que o complexo EDTA-Mg. Portanto o EDTA reage primeiramente com os íons cálcio livres, depois com os íons Mg livres e finalmente com o complexo indicador-Mg.

Essa titulação fornece o conteúdo total de cálcio e magnésio. O teor de cálcio é feito por uma outra titulação e o magnésio é obtido por diferença.

5- TEOR DE CALCIO

A determinação de CaO é feita por titulação complexométrica direta do íon cálcio com EDTA em solução fortemente alcalina usando murexida como indicador. A solução é ajustada ao pH 12 com hidróxido de potássio ou de sódio.

6- TEOR DE SÓDIO E POTASSIO

A amostra é tratada com ácido fluorídrico para eliminar a sílica sob a forma de tetrafluoreto de silício no aquecimento, depois de seca é retomada com solução de ácido clorídrico para dissolver os sais. Os teores de Na₂O e K₂O

são obtidos a partir dessa solução em fotômetro de chama da Micronal B 262.

7- PERDA AO FOGO

Esta determinação é feita por método gravimétrico pesando uma quantidade conhecida da amostra em cadinho de platina e aquecendo até 1000°C em mufla. O resultado é obtido pela diferença de peso antes e depois da queima.

APÊNDICE II

MATERIAL REFRACTARIO - DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECIFICA REAL

ABNT - MB-68/78

1- OBJETIVO

Esta norma prescreve o método pelo qual se determina a massa específica real de materiais refratários.

2- APARELHAGEM

A aparelhagem necessária é a seguinte:

- a) estufa capaz de manter temperatura a $(110 \pm 5)^{\circ}\text{C}$;
- b) picnômetro com volume mínimo de 50cm^3 , com termômetro graduado em 0.5°C de 0°C a 50°C ;
- c) balança com precisão de 0.001 g .

3- PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

3.1 - Tirar dois fragmentos com cerca de 250 g de diferentes posições da amostra. Quando se desejar obter um valor médio de massa específica real, deve-se preparar uma amostra composta nos fragmentos mostrados do modo acima de pelo menos, 5 espécimens.

3.2 - Triturar os fragmentos até reduzi-los a menos de 3 mm, misturar bem o material e reduzi-los, por quarteação, a uma amostra de 50 g.

3.3 - Se o material para ensaio já estiver triturado ou moído, pegar uma amostra representativa de, pelo menos, 500 g, misturar bem e quartear até 50 g.

3.4 - Triturar a amostra total de 50 g até que todo o material passe em peneira USS nº 100 (0.149 mm de abertura). Deve-se tomar o cuidado para não contaminar o material com impurezas durante a trituração. Remover o material magnético

que tenha sido introduzido durante a trituração. Em todas as etapas de preparação da amostra deve-se tomar o cuidado para não perder as partículas mais resistentes à trituração.

3.5 - Transferir a amostra de 50 g para um recipiente adequado e secá-la a $(110 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ até massa constante.

4- EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1- Materiais que não reagem com água

4.1.1- Pesar de 10 g a 20 g (de acordo com a natureza do material) em um copo de 50 cm³ com aproximação de 0.001 g, obtendo-se a massa do material seco (M_s).

4.1.2- Adicionar água destilada e ferver durante 5 min ou até completa expulsão do ar⁽¹⁾. Após o resfriamento à temperatura ambiente, transferir o material para o picnômetro, lavando com água destilada até completar o volume. Enxugar cuidadosamente o picnômetro, deixar 10 min sobre a balança, reajustar o volume no caso em que este se tenha alterado, pesar até 0.001 g e registrar a temperatura t , obtendo-se a massa (M_s).

4.1.2- Em seguida esvaziar o conteúdo do picnômetro, lavá-lo e enchê-lo com água destilada. Pesar o picnômetro cheio de água de forma a se obter M_c na mesma temperatura ($t^{\circ}\text{C}$) de M_s . No caso de dificuldade de se obter a mesma temperatura nas duas leituras, fazer duas determinações da

(1) A eliminação do ar pode também ser realizada por aparelho capaz de produzir vácuo de 12 mm Hg a 25 mm Hg.

massa do picnômetro cheio de água em temperaturas diferentes e mediante uma interpolação obter M_c na temperatura de M_{as} .

4.2- Materiais que reagem com água

4.2.1- Pesar de 10 g a 20 g (de acordo com a natureza do material), em um copo de 50 cm³ com aproximação de 0.001 g, obtendo-se massa do material seco (M_s).

4.2.2- Adicionar Xilol e ferver durante 5 min ou até completa expulsão do ar. Após o resfriamento à temperatura ambiente, transferir o material para o picnômetro, lavando o copo com pequenas porções de xilol até completar o volume. Enxugar cuidadosamente, deixar 10 min sobre a balança, reajustar o volume, caso este se tenha alterado, e pesar até 0.001 g, registrar a temperatura t , obtendo-se a massa (M_{xs}).

4.2.2.1- Além do xilol pode ser usado qualquer líquido adequado (querosene, tolueno, etc.).

4.2.3- Em seguida esvaziar o conteúdo do picnômetro, lavá-lo, enchê-lo de xilol de forma a se obter M_x na mesma temperatura ($t^\circ C$) de M_{xs} . No caso de dificuldade de obter a mesma temperatura nas duas leituras, fazer duas determinações da massa do picnômetro cheio de xilol, em temperaturas diferentes e mediante uma interpolação obter M_x na temperatura de M_{xs} .

4.3- CALCULO

4.3.1- A massa específica real (MEr), em gramas por centímetro cúbico, do material, à temperatura ambiente (t) calcula-se para materiais que não reagem com água, pela fórmula:

$$MEr = \frac{Ms \times MEa}{Ms + Mc - Mas} \quad (g/cm^3)$$

onde: MEa é a massa específica da água na temperatura de Mas.

4.3.2- No caso dos materiais que reagem com água, a fórmula é a seguinte:

$$MEr = \frac{Ms \times MEx}{Ms + Mx - Mxs} \quad (g/cm^3)$$

onde: MEx é a massa específica do xilol ou do líquido utilizado na temperatura do Mxs.

5- RESULTADOS

5.1- O resultado deve consistir da média de duas determinações que não apresentem diferenças maiores que 0.005 g/cm³.

5.2- A massa específica real é expressa em gramas por centímetro cúbico, com duas casas decimais.