



**Universidade Federal do Pará**  
**Centro de Geociências**  
**Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**O CAULIM DURO DA REGIÃO DO RIO CAPIM, PARÁ –  
MINERALOGIA, GEOQUÍMICA, E AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES CERÂMICAS.**

TESE APRESENTADA POR

**BRUNO SANTANA CARNEIRO**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: **28 / 02 / 2003**

Co-orientador: Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

**Comitê de Tese:**

ROBERTO DE FREITAS NEVES (Orientador)

FRANCISCO ROLANDO VALENZUELA DIAZ

THOMAS SCHELLER

Belém

Aos meus pais Altair e Lia e minha  
noiva Marcilene pelo amor, apoio,  
dedicação e incentivo.

“Há homens que lutam um dia, e são bons.  
Há homens que lutam um ano, e são melhores.  
Há aqueles que lutam muitos anos, e são muito bons.  
Porém, há os que lutam por toda vida.  
Esses são imprescindíveis.”  
(Bertold Brecht)

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo amparo nos momentos cruciais na realização desta obra.

Aos Professores Dr. Roberto de Freitas Neves e Dr. Rômulo Simões Angélica, pela orientação competente, amizade e pelo estímulo a vencer os desafios com determinação e espírito científico.

Aos meus irmãos, por me estimularem sempre nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller, pelo repasse de conhecimentos.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo, o que viabilizou a realização do curso.

Ao Técnico Sr. Souza pelo auxílio indispensável na parte experimental do trabalho.

Aos técnicos Natalino Siqueira e Walmeire Lopes pela ajuda prestigiosa.

Ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos / Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará pela inteira disponibilidade da Usina e Laboratório de Materiais para a realização desta pesquisa.

Ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará pela oportunidade e estrutura, necessários à conclusão do curso.

A todas as unidades do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

A PPSA – Pará Pigmentos S/A, na pessoa do Geólogo Carlos Bastos pelo fornecimento e uso da matéria-prima.

Ao Laboratório de Química – CCEN – UFPa pela realização das análises de área específica.

Aos meus colegas de curso, que de alguma forma deram-me forças para concluí-lo. Em especial Elma Costa, Elton Castro, Vânia Bahia, Márcio Santos e Edgar Lima.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do trabalho, e que por esquecimento não foram citados.

## SUMÁRIO

	<b>p.</b>
<b>DEDICATÓRIA</b> .....	i
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	3
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	5
1.1 – PROBLEMÁTICA .....	6
1.2 – OBJETIVOS .....	6
1.3 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	7
1.4 - GEOLOGIA REGIONAL – LOCAL .....	8
1.4.1 – Caulim .....	10
1.4.2 – Caulim duro .....	11
<b>2 – REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	13
2.1 – INTRODUÇÃO .....	13
2.2 – CERÂMICA .....	13
2.2.1 - Classificação dos materiais cerâmicos .....	14
2.2.2 – Materiais Refratários .....	17
2.2.2.1 – Refratários Sílico-Aluminosos .....	19
2.3 – PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO (MOLDAGEM) .....	20
2.4 – SINTERIZAÇÃO .....	21
2.4.1 – Mecanismos de sinterização .....	21
2.5 – TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS EM MATÉRIAS PRIMAS CERÂMICAS .....	22
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
3.1 – TRABALHO DE CAMPO – MATERIAIS DE PARTIDA .....	30
3.2 – METODOLOGIA .....	31
3.2.1 – Preparação das Amostras .....	31
3.2.2 – Ensaio Cerâmicos .....	31
3.2.2.1 - Determinação das propriedades cerâmicas .....	33

<b>3.2.3 – Caracterização dos Materiais</b> .....	35
3.2.3.1 - Composição Química .....	35
3.2.3.2 - Difractometria de raios X (DRX) .....	35
3.2.3.3 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (EIV) .....	36
3.2.3.4 - Análises Termogravimétricas (TG) e Termodiferencial (DTA) .....	36
3.2.3.5 - Análise de Área Específica (BET) .....	37
3.2.3.6 - Análise Granulométrica .....	37
3.2.3.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	37
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	38
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	38
4.1.1 – Análise Mineralógica .....	38
4.1.2 – Análise Química .....	45
4.1.3 – Análise Física .....	47
4.2 – ENSAIOS CERÂMICOS .....	49
4.2.1 – Corpos de Prova .....	49
4.2.2 – Propriedades Cerâmicas .....	52
4.2.3 – Comparação com outros materiais .....	57
4.3 – ESTUDO TÉRMICO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES .....	59
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	69
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	72
<b>ANEXOS</b> .....	77
ANEXO I .....	77

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

	<b>p.</b>
Figura 1.1 – Mapa de localização da mina da Pará Pigmentos S/A (PPSA). Fonte: Bastos & Angélica (2001) modificado .....	7
Figura 1.2 – Adaptação do perfil esquemático da seção longitudinal da região do Rio Capim .....	8
Figura 1.3 – Horizonte caulínico. Mina da PPSA .....	9
Figura 1.4 – Estrutura cristalina da caulinita (Sousa, 2000) .....	10
Figura 1.5 – Caulim duro da mina da PPSA .....	12
Figura 2.1 – Classificação dos materiais refratários. Fonte: Angeleri (1982) .....	18
Figura 2.2 – Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) escoamento viscoso ou plástico das partículas; (b) difusão; (c) vaporização e condensação; (d) solução e precipitação. Fonte: Van Vlack (1973) .....	22
Figura 2.3 – Curva da análise térmica diferencial (ATD) de caulinitas. Fonte: Gomes (1986) .....	23
Figura 2.4 – Estrutura da metacaulinita proposta por Brindley & Nakahira (1959 b) .....	24
Figura 2.5 – Projeção da fase espinélio Al-Si proposta por Brindley & Nakahira (1959 b). (a) mostra a camada tetraédrica; (b) mostra a camada octaédrica .....	25
Figura 2.6 – Projeção da estrutura da mulita em: (a) (001), (b) (010) e (c) (100) .....	26
Figura 2.7 - Difrátogramas da caulinita e suas mudanças de fase de amostras da presente dissertação .....	28
Figura 2.8 – Difrátogramas do quartzo em suas mudanças de fase. Fonte: Jenkins & Snider, (1996) modificado .....	29
Figura 3.1 - Amostra de caulim duro CDF .....	30
Figura 3.2 - Amostra de caulim duro CDB .....	30
Figura 3.3 – Modelos de corpos de prova. Figura 3.3a – Modelo utilizado para o material de partida. Figura 3.3b – Modelo utilizado para a chamota .....	32
Figura 3.4 - Fluxograma esquemático da confecção e queima dos corpos de prova. ....	34
Figura 4.1 - Difrátograma das amostras CDB e CDF .....	38

Figura 4.2 - Difratoogramas das amostras CDB e CDF, telas do programa WinHI e calculo do índice de cristalinidade de Hinckley .....	41
Figura 4.3 – Curvas da análise termogravimétrica (TG) das amostras CDB e CDF .....	42
Figura 4.4 – Curvas da análise termodiferencial (DTA) das amostras CDB e CDF .....	43
Figura 4.5 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras CDB e CDF .....	44
Figura 4.6 – Micrografia eletrônica de varredura do caulim duro .....	45
Figura 4.7 – Distribuição granulométrica das amostras CDB e CDF .....	48
Figura 4.8 – Área Específica das amostras CDB e CDF .....	49
Figura 4.9 – Corpos de Prova CDB queimados nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C /3h .....	50
Figura 4.10 – Corpos de Prova CDF nas temperaturas de 1200°C e 1300°C /3h .....	51
Figura 4.11 – Corpos de Prova CDBC nas temperaturas 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C /3h .....	51
Figura 4.12 – Variação da Retração Linear de Sinterização com a Temperatura. Figura 4.12a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.12b – Chamota – Amostra CDBC .....	53
Figura 4.13 – Variação da Tensão de Ruptura à Flexão em função da Temperatura de queima. Figura 4.13a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.13b – Chamota – Amostra CDBC .....	54
Figura 4.14 – Variação da Absorção de água com a Temperatura. Figura 4.14a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.14b – Chamota – Amostra CDBC .....	55
Figura 4.15 – Variação da Porosidade Aparente com a Temperatura. Figura 4.15a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.15b – Chamota – Amostra CDBC ....	56
Figura 4.16 – Variação da Massa Específica Aparente com a Temperatura. Figura 4.16a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.16b – Chamota – Amostra CDBC.....	57
Figura 4.17 – Espectro em infravermelho das amostras CDB e CDF nas diversas temperaturas .....	60
Figura 4.18 – Difratoogramas de raios-X da amostra CDF calcinada nas diversas temperaturas .....	61
Figura 4.19 – Difratoograma de raios-X da amostra CDF 600°C .....	63

Figura 4.20 – Difractogramas de raios-X da amostra CDB calcinada nas diversas temperaturas .....	65
Figura 4.21 – Difractograma de raios-X da amostra CDB 600°C .....	67

## TABELAS

	<b>P.</b>
Tabela 1.1 Aplicações Tradicionais de Caulim .....	5
Tabela 3.1 – Identificação dos corpos de prova .....	32
Tabela 4.1 – Dados de difração de raios-X dos padrões caulinita, anatásio, hematita, goethita, CDF e CDB. (Os números ao final de cada par de colunas são os números das fichas do PDF – ICDD) .....	40
Tabela 4.2 – Composição química dos materiais de partida .....	46
Tabela 4.3 – Composição química do material de partida desta dissertação, de caulins duros ( <i>flint</i> ) de regiões próximas e caulins de várias localidades do mundo .....	47
Tabela 4.4- Resultado das propriedades cerâmicas .....	52
Tabela 4.5- Argilas e caulins brasileiros utilizados industrialmente .....	58
Tabela 4.6- Propriedades cerâmicas de Argilas e caulins brasileiros utilizados industrialmente .....	58
Tabela 4.7 – Dados de difração de raios-X da amostra CDF nas diversas temperaturas de sinterização .....	64
Tabela 4.8. – Dados de difração de raios-X da amostra CDF nas diversas temperaturas de sinterização .....	68

## RESUMO

O Nordeste do estado do Pará, região do Rio Capim, destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. Ela está localizada entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim. O principal nível do minério (caulim macio) está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro – considerado como estéril, em função do elevado teor de ferro – e sedimentos argilo-arenosos sotopostos (Formação Barreiras). No caso os estéreis representam um custo adicional para retirada e separação do mesmo.

Este trabalho objetiva a caracterização mineralógica, geoquímica e física deste caulim duro da região do Rio Capim, além da avaliação do aproveitamento tecnológico para utilização em cerâmica/refratários.

Foram coletados dois tipos de amostras de caulim duro: um com teor de alvura inferior (**CDF - Caulim Duro Ferruginoso**) e um outro com teor de alvura mais elevado (**CDB - Caulim Duro Branco**).

Para a caracterização dos materiais de partida a metodologia empregada constituiu-se de análises mineralógicas, químicas e físicas. As análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios-x (DRX) e complementadas por análise termodiferencial (DTA), termogravimétrica (TG), espectroscopia no infravermelho (EIV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises químicas consistiram na determinação de  $\text{SiO}_2$  e perda ao fogo por gravimetria,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por complexiometria (EDTA),  $\text{Fe}_{\text{total}}$  e  $\text{TiO}_2$  por colorimetria e Ca, Mg, Na, K, por espectrometria de absorção atômica. As análises físicas foram as da área específica (BET) e análise granulométrica.

Para os ensaios tecnológicos foram confeccionados corpos de prova do caulim duro, na forma de prismas, calcinados as temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C e posteriormente medidas as propriedades cerâmicas. Foi feito ainda o estudo das transformações térmicas que os componentes desse caulim apresentam em função das temperaturas de queima, sendo o acompanhamento destas transformações térmicas realizado por DRX e EIV.

Resultados por DRX indicam composição mineralógica dominada por caulinita nas duas amostras (CDF e CDB), sendo que a amostra CDB apresenta apenas anatásio como mineral acessório enquanto que a amostra CDF apresenta além de anatásio, hematita e goethita como

minerais acessórios. Foi avaliado o grau de cristalinidade por DRX (índice de Hinckley) dos materiais estudados. A caulinita da amostra CDF apresenta maior grau de cristalinidade do que o CDB.

As análises químicas indicam os seguintes valores médios para o CDF: SiO<sub>2</sub> 38,54%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36,81%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,31%; TiO<sub>2</sub> 1,12%; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 13,01%; CaO < 0,01%; MgO 0,03%; Na<sub>2</sub>O 0,15% e K<sub>2</sub>O 0,07% e para o CDB SiO<sub>2</sub> 46,16%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39,03%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,29%; TiO<sub>2</sub> 1,26%; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 14,41%; CaO < 0,01%; MgO 0,01%; Na<sub>2</sub>O 0,13% e K<sub>2</sub>O 0,01%.

O acompanhamento das transformações térmicas realizadas por DRX mostra que o início de formação de mulita nas amostras CDF e CDB se dá a partir de 1100°C. A formação de cristobalita ocorreu em ambas as amostras, entre 1200 e 1300°C.

Os resultados obtidos das propriedades cerâmicas mostram que o CDB pode ser utilizado tanto em cerâmica branca (louça, pisos, porcelana, etc.) como em refratários. Já o CDF, pode ser utilizado em cerâmica estrutural.

## ABSTRACT

The Capim region (Pará state, northern Brazil) is the most important kaolin district in the Amazon region, with the largest Brazilian reserves of high whiteness kaolin for the paper coating industry. It is roughly located between Belém-Brasilia highway and the middle part of the Capim River. The main ore (soft kaolin horizon) is located about 20 m depth, being covered by a hard, iron-rich kaolin level (non-processed waste), besides a sandy-clay overburden (Barreiras Formation).

The main objective of this work is to carry out mineralogical, geochemical and physical characterization of the hard kaolin and evaluate its possible use as raw material for the ceramic/refractory industry.

Two types of hard kaolin samples were collected as start-materials: one with text of inferior whiteness (CDF – Iron-rich Hard Kaolin) and one another with raised text of whiteness more (CDB - White Hard Kaolin).

The following methodology for the characterization of the start-materials was used: mineralogical analyses were carried out through by X-ray diffraction (XRD) and complemented by Differential Thermal-Gravimetric analysis (DTA-DTG), Infrared Spectrometry (IRS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Total chemical analyses were carried and the following elements were analyzed: SiO<sub>2</sub> and Loss on Ignition (gravimetry), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Complexiometry – EDTA), Fe<sub>total</sub> and TiO<sub>2</sub> (UV-colorimetry) and Ca, Mg, Na and K, (Atomic Absorption Spectrometry). Superficial area (BET) and granulometric assays have also been carried out.

For the technological assays, prismatic ceramic bodies were made and calcined at the following temperatures: 1200°C, 1300°C, 1400°C and 1500°C. Ceramic properties were measured latter. A study of the mineralogical transformations was also carried out after heating through XRD and IRS.

Results for XRD indicate mineralogical composition dominated by kaolinite in both start materials (CDF and CDB). The latter exhibits only anatase as an accessory phase while CDF presents hematite and goethita, besides anatase. The kaolinite cristallinity degree (Hinckley index) was evaluated through XRD. The kaolinite of sample CDF exhibits higher cristallinity degree in comparison with CDB.

The chemical analyses indicate the following average values for the CDF: SiO<sub>2</sub> 38,54%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36,81%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,31%; TiO<sub>2</sub> 1,12%; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 13,01%; CaO < 0,01%; MgO 0,03%; Na<sub>2</sub>O 0.15%, K<sub>2</sub>O 0.07% and for the CDB SiO<sub>2</sub> 46,16%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39,03%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,29%; TiO<sub>2</sub> 1,26%; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 14,41%; CaO < 0,01%; MgO 0,01%; Na<sub>2</sub>O 0.13% K<sub>2</sub>O 0,01%.

Results for mineral phase transformations indicate the beginning of mullite formation in both samples CDF and CDB at 1100°C. Cristobalite formation occurred between 1200 and 1300°C, in both samples.

The results of the ceramic properties evaluation show that CDB can be used either for white ceramics purposes (ware, porcelain, etc.) or as refractories. CDF can be used only for structural ceramics.

## 1- INTRODUÇÃO

O caulim é um bem mineral que apresenta um grande número de utilizações industriais (Tabela 1.1). Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM - Sumário Mineral 2000), as reservas mundiais de caulim são estimadas em torno de 14,2 bilhões de toneladas e estão concentradas principalmente nos Estados Unidos, Brasil, Ucrânia, Reino Unido e China, somando mais de 96,0 % do total.

No Brasil, as principais reservas estão localizadas nos estados do Amapá, Pará, São Paulo, Bahia e Minas Gerais (Carvalho & Almeida, 1997). Ainda segundo o DNPM (Sumário Mineral 2000), os estados do Amapá e Pará, destacam-se com 43,6% e 40,3%, respectivamente do total nacional produzido, além de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Paraná e outros com menor produção, que completam o quadro da oferta nacional de caulim beneficiado.

**Tabela 1.1 – Aplicações Tradicionais de Caulim.**

Cobertura de papel	Carga em plásticos	Adesivos
Carga em papel	Extensor de tintas	Esmalte
Extensor de pinturas	Craqueamento de catalizadores	Farmacêuticos
Ingrediente para Cerâmica	Fibra de vidro	Lápis de cor
Carga em borracha	Cimento	Peneira Molecular

Fonte: Murray (2000)

No Pará, destacam-se as grandes reservas de caulim de alta alvura, da região do Capim, destinada a indústria de cobertura de papel. Atualmente o caulim do Rio Capim está sendo industrializado pelas empresas Pará Pigmentos S/A, aqui denominada de PPSA, e Imerys – Rio Capim Caulim S.A (IRCC). De acordo com Bastos (1999), a PPSA deu início a suas operações de lavra e beneficiamento de caulim em julho de 1996. Até o final de 1998 foram produzidas e comercializadas cerca de 277.000 t de caulim. A maior parte deste produto foi destinada ao mercado europeu e uma pequena parcela para o mercado brasileiro.

## 1.1 – PROBLEMÁTICA

No Brasil, a crescente produção industrial, a partir de recursos minerais, ocasiona um dos principais problemas ambientais, tanto pela extração do minério, quanto pela produção e disposição de rejeitos. Podemos definir que o rejeito nada mais é que a sobra da matéria-prima processada e dela retirada o produto desejado. Estes rejeitos são muitas vezes empilhados ou despejados em lagoas, via de regra, sem uma aplicação imediata. Muitos trabalhos foram e estão sendo desenvolvidos para o reaproveitamento dos rejeitos. Regionalmente, podem ser destacados os trabalhos de Hildebrando (1998), no aproveitamento de lama vermelha do processo Bayer para aplicação em cerâmica; e Barata & Dal Molin (1999) e Flores (2000) no aproveitamento do rejeito de caulim para diferentes aplicações.

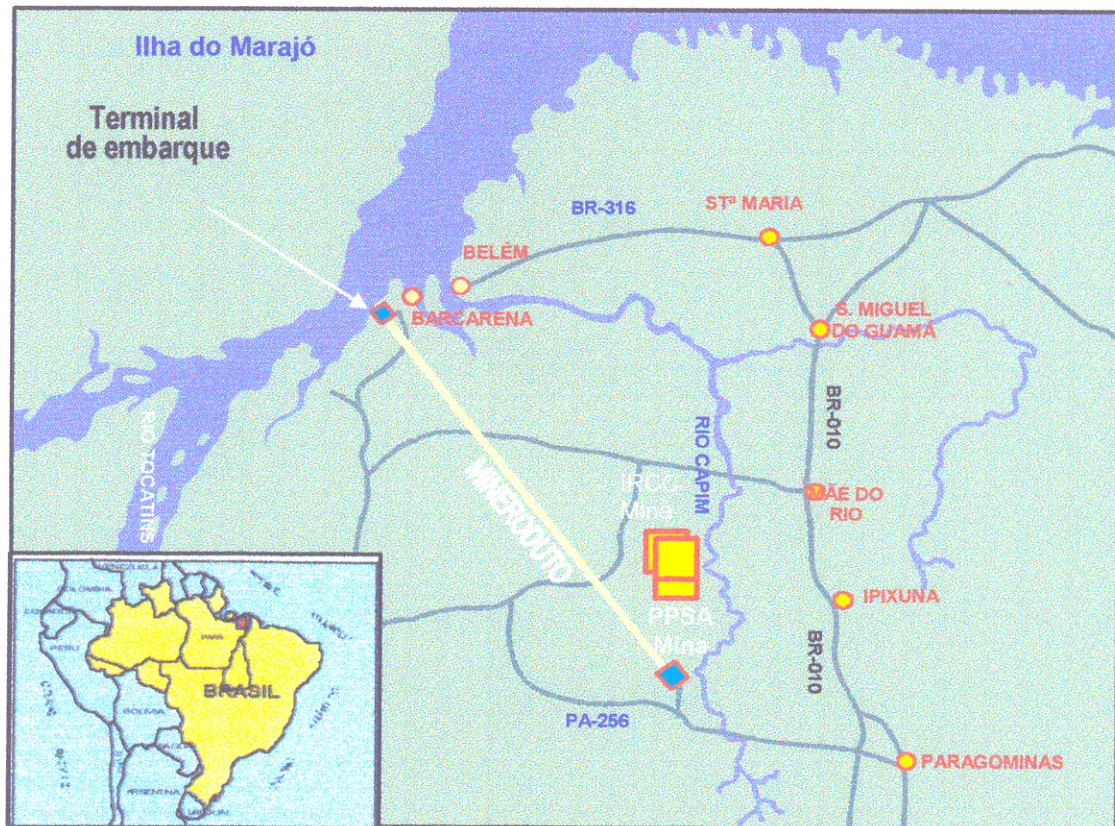
Outro problema não só para o meio ambiente como para as próprias indústrias de extração mineral são os **estéreis** ou **rejeitos não processados**, que estão normalmente associados ao minério a ser extraído, mas que por diversas razões não são aproveitados. Na maioria dos casos os estéreis representam um custo adicional para retirada e separação do minério principal. No caso do caulim da região do Capim, o principal nível do minério – denominado de caulim *soft* – está localizado a aproximadamente 20 m de profundidade, recoberto pelos sedimentos argilo-arenosos da Formação Barreiras, e de um nível de caulim endurecido, via de regra bastante ferruginoso, conhecido como caulim *flint* ou duro, este último será a denominação adotada neste trabalho. Este nível de caulim é um exemplo típico de um rejeito não processado.

## 1.2 – OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivos o estudo do caulim duro da mina da Pará Pigmentos S/A – PPSA, localizada na região do Rio Capim - PA, visando sua caracterização mineralógica, geoquímica, e avaliação de seu possível aproveitamento tecnológico, como matéria prima para utilização em produtos de cerâmica e refratários.

### 1.3 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A região do Capim está localizada a NE do Estado do Pará (Figura 1.1), entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim.



**Figura 1.1 – Mapa de localização da mina da Pará Pigmentos S/A (PPSA). Fonte: Bastos & Angélica (2001) modificado.**

A mina está situada no município de Ipixuna, estado do Pará, margem esquerda do rio Capim. O acesso se dá através das rodovias BR-010 (Belém - Brasília) e PA-256 (Paragominas - Tomé Açu) (Bastos 1999).

#### 1.4 – GEOLOGIA REGIONAL - LOCAL

A região do Capim, constitui, atualmente um dos mais importantes distritos caulínicos da Amazônia e do Brasil.

A geologia da área em questão restringe-se a litotipos que afloram ao longo da estrada Belém - Brasília, desde São Miguel do Guamá até às proximidades da cidade de Ipixuna (Sousa, 2000). São observados os Arenitos Guamá, Formação Itapecuru, Formação Ipixuna, Formação Pirabas e o Grupo Barreiras.

O caulim está inserido no contexto da Formação Ipixuna, onde na região do Rio Capim, segundo Sousa (2000) é possível distinguir duas unidades principais (Unidade Inferior e Unidade Superior) separadas entre si por uma superfície discordante erosiva (Figura 1.2).

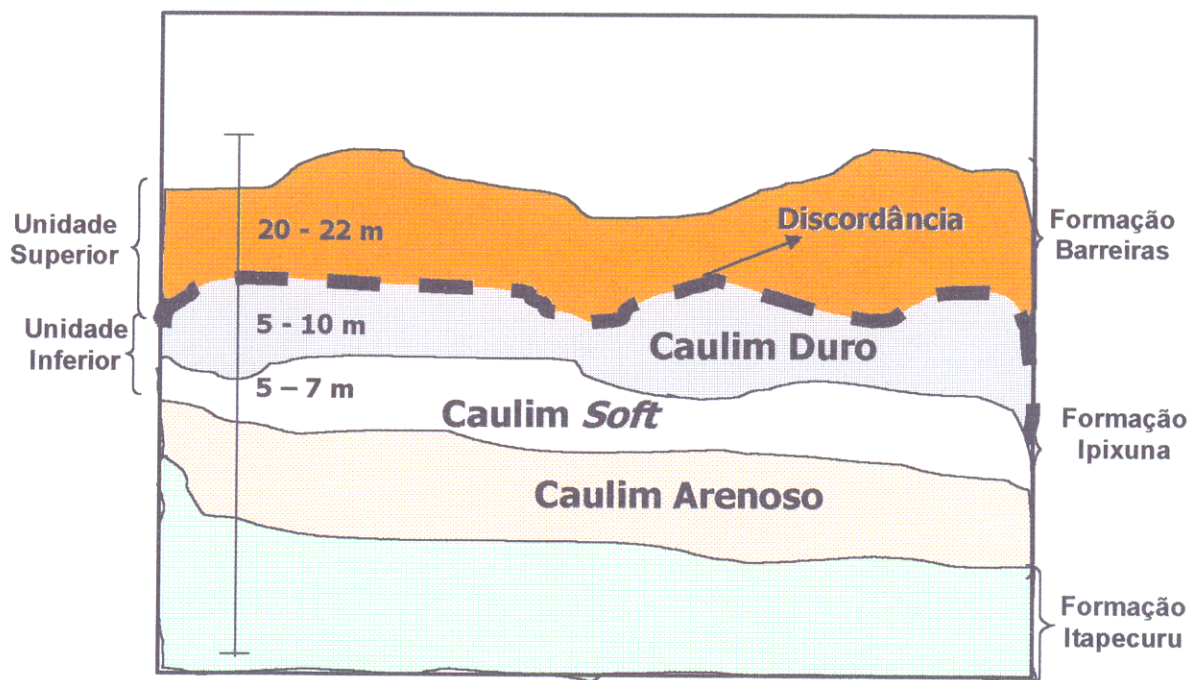


Figura 1.2 - Adaptação do perfil esquemático da seção longitudinal da região do Rio Capim

A unidade inferior é formada principalmente de caulim, o minério da jazida. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo *soft*, macio com uma alvura elevada, no topo o caulim é do tipo *flint* ou semi-*flint* segundo Kotschoubey et al. (1996) que tem como principal

característica baixa alvura. A unidade superior é formada por sedimentos arenosos na sua porção inferior, com sedimentos siltsos e argilosos na porção mediana e fracamente arenosos no topo. Na base, geralmente ocorrem conglomerados/brechas basais constituídos por fragmentos da unidade inferior (caulim *flint*, principalmente) (Sousa, 2000).

Em função dos objetivos deste trabalho não serão abordadas questões da geologia do depósito, especialmente aquelas relacionadas a sua gênese o que ainda é motivo de bastante controvérsia na literatura.

Na área da mina, segundo Bastos (1999), o caulim ocorre em camadas subhorizontais, lateralmente contínuas por centenas de metros, constituindo uma sucessão aflorante de 16 metros de espessura. É subdividido, da base para o topo, nos tipos macio (5,5 metros), intermediário (1,5 metros) e duro (10 metros) (Figura 1.3).



**Figura 1.3 – Horizonte caulínico. Mina da PPSA.**

### 1.4.1 – Caulim

O termo caulim é usado para denominar tanto a rocha que contém o mineral caulinita quanto ao produto resultante do beneficiamento da mesma (Carvalho & Almeida, 1997). A caulinita, seu principal constituinte, é um silicato de alumínio hidratado, de fórmula mínima  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ . Segundo Santos (1975), sua estrutura cristalina é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 (T-O) em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros (T) de  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros (O) de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  (Figura 1.4).

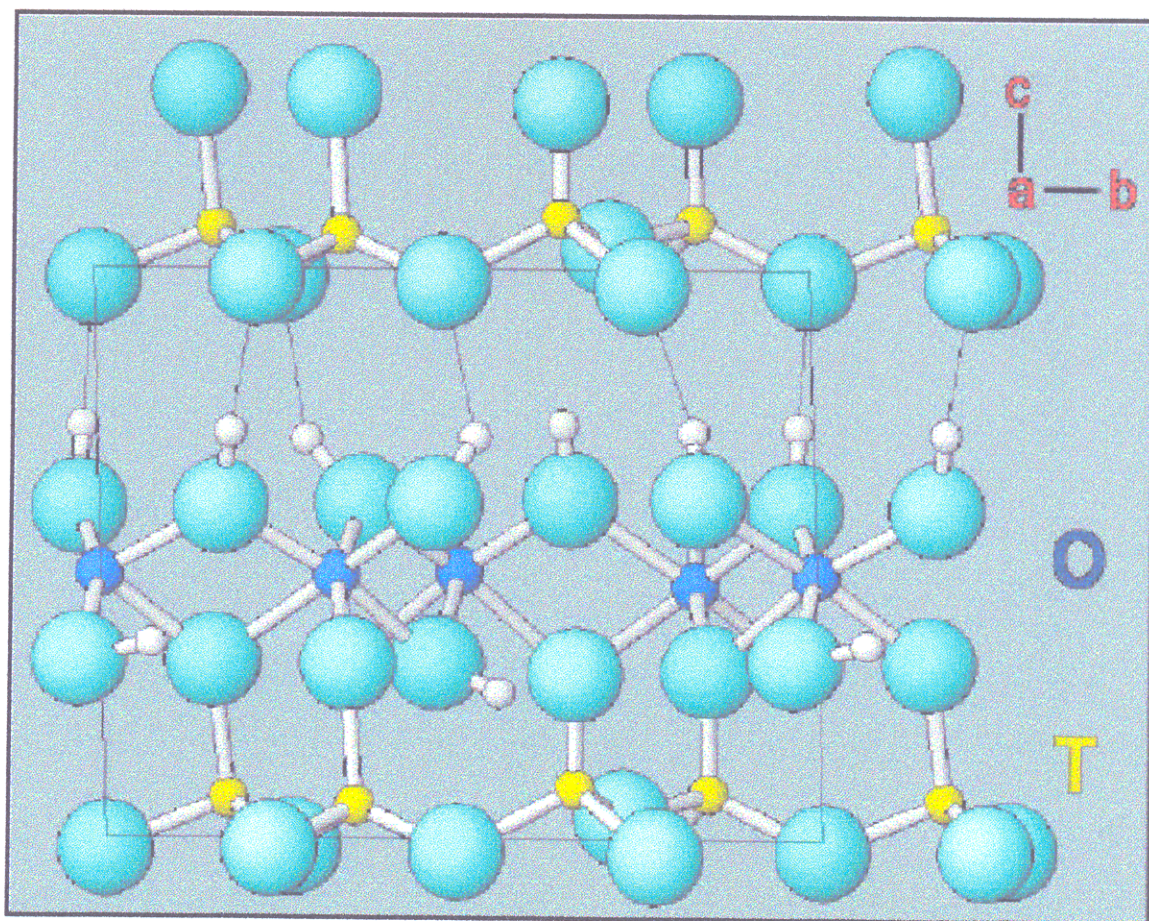


Figura 1.4- Estrutura cristalina da caulinita (Sousa, 2000)

Segundo Gomes (1986) e Santos (1992) a ligação entre as folhas T-O ocorre através do oxigênio comum. Na folha octaédrica os íons alumínio ocupam duas das três posições octaédricas, daí a razão da caulinita ser dioctaédrica.

Os caulins são resultantes da alteração intempérica de silicatos de alumínio, particularmente dos feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: primário ou residual e secundário (Carvalho & Almeida, 1997).

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas “in situ”. A alteração pode ser decorrente da circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido de remoção de álcalis. Os caulins secundários são formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce. As várias origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilominerais (Carvalho & Almeida, 1997).

A caulinização é um processo que se desenvolve a máxima intensidade sob clima tropical quente e úmido além de estabilidade tectônica e o fator tempo (Bristow<sup>1</sup> apud Souza, 2000).

O caulim da região do Rio Capim, com espessura de até 10 m, mostra variações muito acentuadas no conteúdo de quartzo e nas feições estruturais que marcam claramente a alternância original de arenito e de argilito. Apresenta notável alvura devida ao seu baixo conteúdo de oxihidróxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{FeTiO}_3$ , dentre outros). No entanto, ocasionalmente, manchas difusas de coloração rosada ou amarelada atestam uma remoção incompleta de ferro (Kotschoubey et al., 1996).

#### 1.4.2 – Caulim duro

O material objeto de estudo neste trabalho, o caulim duro, não se dispersa facilmente na água e apresenta cor branca avermelhada.

O termo *semi-flint* foi utilizado por Kotschoubey et al. (1996) para denominar material semelhante que ocorre ao longo da rodovia Belém-Brasília. Este material forma corpos lenticulares de até 5 m de espessura e de extensão variando de algumas dezenas a pelo menos várias centenas de metros.

<sup>1</sup> BRISTOW, C. M. 1987. Worldkaolins – Genesis, exploitation and applications. *Industrial Minerals*, London 3(8): 45-59.

O topo do horizonte do caulim duro no contato com o horizonte sobrejacente é caracterizado por apresentar uma superfície discordante.

O caulim é maciço, sendo comuns discretos túbulos anastomosados, freqüentemente preenchidos por argila bege a rosada, e delicadas estruturas riziformes ressaltadas por óxido de ferro (Kotschoubey et al., 1996).

Como se pode perceber, a alvura é uma característica muito importante no caulim para a utilização em cobertura do papel. O caulim da região do Capim apresenta uma alvura elevada em torno de 93 %, isto constitui um dos principais motivos pelos quais o caulim duro (Figura 1.5) não é utilizado para cobertura de papel, pois se observa teores elevados de  $Fe_2O_3$ , o que ocasionaria custo elevado no tratamento químico (lixiviação ácida) para remoção deste contaminante. Na própria PPSA, está sendo desenvolvido um trabalho para o aproveitamento do caulim duro, mas ainda para cobertura de papel (Carlos Bastos, PPSA, comunicação verbal 2001). Por outro lado, esse material apresenta, via de regra, as mesmas propriedades físicas que o próprio minério (caulim *soft*), o que poderia se constituir em excelente matéria-prima para outras aplicações.



Figura 1.5 – Caulim duro da mina da PPSA

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo daremos ênfase as questões referentes ao aspecto tecnológico, haja vista, no capítulo anterior terem sido abordadas questões geológicas referentes ao material de partida objeto desta dissertação.

### 2.2 – CERÂMICA

Possuidora de uma história milenar, a cerâmica constitui o ramo dos conhecimentos humanos de mais remota tradição técnica. Nos seus mais variados aspectos, serviu sempre aos povos como meio de manifestação do seu grau de desenvolvimento artístico e cultural. Modernamente, representa um dos campos de pesquisa mais interessantes da técnica, abrangendo quase todas as disciplinas naturais (Angeleri, 1982)

Segundo Kingery (1963), cerâmica é definida como a arte e ciência de fazer e usar materiais sólidos que tem como seu componente essencial materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico a elevadas temperaturas. Para Norton (1973), cerâmica pode ser definida num sentido mais amplo do que implica a definição de dicionário da palavra “olaria” (*pottery*). A palavra grega *keramos* significa “coisa queimada”; assim, o nosso moderno termo, cerâmica, que inclui cerâmica branca, esmalte, refratários, vidros, cimentos, materiais de construção civil e abrasivos, não é incompatível com o uso original. Segundo Schüller (1984), o termo cerâmica é usado com o significado diferente em continentes diferentes. Na América, o termo cerâmica se refere aos materiais não-metálicos inorgânicos, incluindo cerâmica branca, cerâmica estrutural, refratários, porcelana, vidro, vidro cerâmico, cimento e concreto, cal, dentre outros. No continente Europeu o significado é mais restrito, de acordo com a definição dada por Dietzel (1964), abrangendo materiais inorgânicos, não-metálicos principalmente de natureza cristalina, insolúveis em água e formados pelo aquecimento em altas temperaturas durante a produção ou uso. Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABC), cerâmicas ou materiais cerâmicos compreendem todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos que são utilizáveis geralmente pelo tratamento térmico em

temperaturas elevadas.

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas classificadas em naturais e sintéticas. As naturais mais utilizadas industrialmente são: argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxito, grafita e zirconita. As sintéticas incluem, entre outras: alumina (óxido de alumínio) sob diferentes formas (calcinação, eletrofundida e tabular); carbetos de silício e produtos químicos inorgânicos os mais diversos (Informações, 2001).

Dependendo do produto a ser obtido e das propriedades desejadas, a ou as matérias-primas são selecionadas e submetidas a uma série de operações, sendo que, pelo menos em uma delas, ocorre tratamento térmico em temperaturas elevadas. Nesta operação podem ocorrer uma série de alterações nas características das matérias-primas, principalmente nas naturais, como: perda de massa, composição química, estrutura cristalina, surgimento de novas fases cristalinas e formação de fase vítrea. Portanto, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas são obtidos produtos para as mais diversas aplicações (Informações, 2001).

### **2.2.1 – Classificação dos materiais cerâmicos**

O setor cerâmico é amplo e sua divisão se faz necessária para uma melhor compreensão. Os materiais cerâmicos estão principalmente divididos em: a) Cerâmica Tradicional; e b) Cerâmica de Alta Tecnologia (Cerâmica Avançada) (Informações, 2001).

**a) Cerâmica Tradicional** – Compreende a maior parte dos materiais cerâmicos, os mais comumente utilizados, e está classificada em:

1) Cerâmica vermelha - compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas e tubos cerâmicos / manilhas) e também argila expandida (agregado leve), utensílios domésticos e adornos. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo e outras, em materiais de revestimento.

2) Materiais de revestimento - compreendem aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos e bancadas tais como azulejos, placas ou ladrilhos para pisos e pastilhas.

3) Cerâmica branca - este grupo é bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recoberto por uma camada vítrea transparente e que eram assim agrupados pela cor branca de massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Com o advento dos vidrados opacificados, muitos dos produtos enquadrados nesse grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma das aplicações, com matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração. Muitas vezes prefere-se subdividir este grupo em função da utilização dos produtos em:

- louça sanitária
- louça de mesa
- isoladores elétricos para linhas de transmissão e de distribuição
- utensílio doméstico e adorno
- cerâmica técnica para fins diversos

4) Materiais refratários - este grupo compreende uma grande variedade de produtos que tem como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Os materiais refratários são aplicados principalmente em caldeiras e fornalhas, altos fornos, fornos siderúrgicos e metalúrgicos, fornos de coqueificação, fornos para fabricação de vidro, na indústria de cimento, na indústria química, etc.

5) Isolantes térmicos - os produtos deste segmento podem ser classificados em: i) refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários; ii) isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos, tais como: vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro, lã de escória e lã cerâmica, que são obtidos por

processos distintos ao do item i) e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1100°C; iii) fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes às citadas no item ii), porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000°C ou mais.

6) Fritas e corantes - Estes dois tipos de produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos cujos produtos requerem determinados acabamentos.

- Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. Este pó é aplicado na superfície do corpo cerâmico, que após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características.

- Corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos vidrados (cru, frita ou híbrido) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais.

7) Abrasivos - Parte da indústria de abrasivos, por utilizarem matérias-primas e processos semelhantes ao da cerâmica, constituem-se num segmento cerâmico. Entre os produtos mais conhecidos podemos citar o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.

8) Vidro, cimento e cal - São três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.

**b) Cerâmica de Alta Tecnologia (Cerâmica Avançada)** – O aprofundamento dos conhecimentos da ciência dos materiais proporcionaram ao homem o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial,

eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a surgir materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Tais materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. Eles são classificados de acordo com suas funções em: eletroeletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas, mecânicas, biológicas e nucleares. Os produtos deste segmento são de uso intenso e a cada dia tende a se ampliar. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, usina nuclear, implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

Nos prenderemos mais ao segmento de Materiais refratários em virtude dos objetivos principais desta dissertação.

### **2.2.2 – Materiais refratários**

Segundo Segadães (1997), não existe uma definição precisa de refratários, mas entende-se que refratários são materiais capazes de suportar temperaturas elevadas, tendo os países que os produzem criado normas que estabelecem quando, e em que condições de teste, é que um dado material pode ser considerado refratário. Genericamente, todas as normas, estabelecem que para ser considerado refratário um material deve resistir sem fundir, amolecer ou deformar, a temperaturas de pelo menos 1500°C.

Para Angeleri (1982), um problema não simples constitui a classificação dos materiais refratários, pois quaisquer que sejam os critérios adotados como base, resultam classificações arbitrárias e imperfeitas, que não deixam, entretanto de ter utilidade na prática, sendo por isso comumente empregadas. Na Figura 2.1, estão três tipos de classificação de materiais refratários, de acordo com a natureza da matéria prima empregada na fabricação, com a composição e com a natureza química.

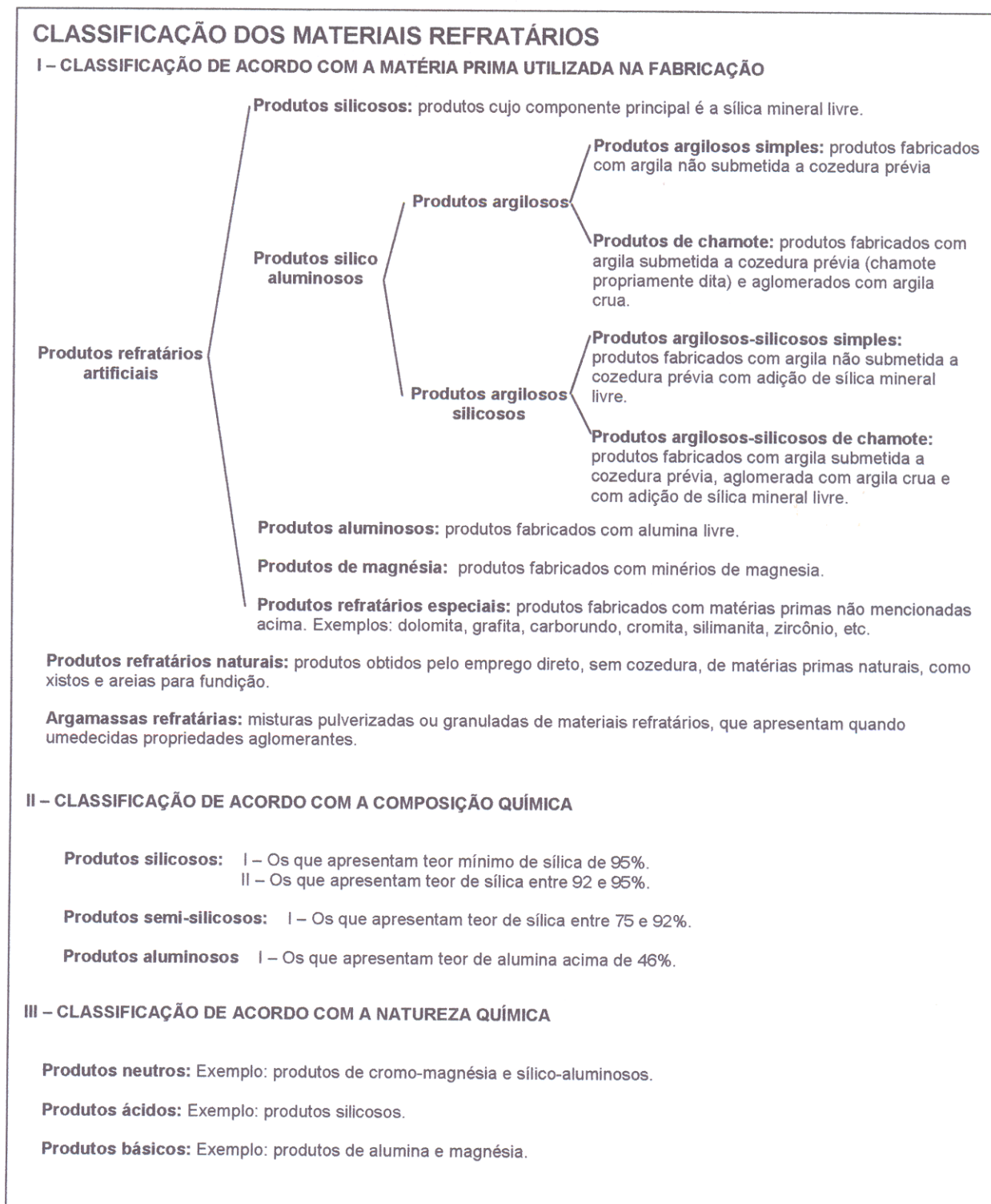


Figura 2.1 – Classificação dos materiais refratários. Fonte: Angeleri (1982)

Daremos mais ênfase aos refratários sílico-aluminosos em virtude da composição química do material de partida utilizado nesta dissertação.

#### 2.2.2.1 – Refratários Sílico-Aluminosos

Segundo Segadães (1997), são raras as indústrias com processos a temperaturas superiores a algumas centenas de graus que não usam refratários sílico-aluminosos de um ou outro tipo, desde a siderurgia (altos-fornos, panelas, misturadores, etc.) à metalurgia dos não ferrosos (cobre, alumínio e chumbo), da cerâmica (fornos e mobília de fornos), do vidro (cadinhos e tanques), dos cimentos (fornos rotativos), da cal e do coque, até à petroquímica (reatores), às instalações de tratamento de lixo e incineradores (utilidades públicas), etc..

Kingery (1963) definiu assim minerais argilosos “... *os minerais argilosos são **alumino-silicatos** hidratados de granulometria fina, que se tornam plásticos quando misturados com água, e que tem uma estrutura em camadas. Têm características físicas, químicas e mineralógicas muito variadas, mas todos são produtos de alteração de rochas alumino-silicatadas em presença da água ...*”.

De uma maneira geral, segundo Santos (1992), o termo argila significa um material de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água.

Para Segadães (1997), as principais impurezas das argilas são a sílica (quartzo), os óxidos de ferro e os alcalinos (que se presentes em mais de 2%, podem causar grave vitrificação e deformações). Outras impurezas, como o titânio, a cal e a magnésia, tem efeito menos severo. Também a matéria orgânica pode ser fonte de problemas se não for completamente oxidada na fase inicial da queima.

Embora a seleção inicial das argilas refratárias seja geralmente feita com base na análise química ou na refratariedade, outras propriedades como a plasticidade, retração linear, absorção de água e porosidade aparente, são igualmente importantes.

Raramente se fazem refratários com um só tipo de argila, sendo as características desejadas conseguidas pela mistura de vários tipos de argilas como, por exemplo, uso de chamota (argila previamente queimada) ou cacos (tijolo rejeitado). A quantidade e o tamanho de grãos da chamota, bem como a temperatura de queima, influenciam grandemente nas propriedades do

refratário e, como tais, deverão ser ajustadas correspondentemente (Segadães, 1997).

Assim, um refratário argiloso, após a queima, será constituído de agulhas de mulita entrelaçadas e cristais de cristobalita, mergulhados num vidro silicoso que contém a maioria das impurezas e quase sempre grãos de sílica residual que não reagiram senão superficialmente com a fase vítrea (Segadães, 1997).

Os refratários argilosos são fabricados por prensagem a seco, ou extrusão seguida de prensagem, para correção da forma e dimensões. Ainda se fabrica pequenas quantidades de refratários argilosos a mão, por processos plásticos, normalmente para a produção de formas especiais.

### 2.3 – PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO (MOLDAGEM)

Todos os produtos cerâmicos disponíveis ao engenheiro exigem determinados processos de conformação (Van Vlack, 1973). Para Norton (1973), os métodos de conformação de peças cerâmicas são geralmente divididos em quatro classes baseadas na consistência da mistura. Esses são os métodos de prensagem a seco, de extrusão, de moldagem plástica e de colagem. Daremos destaque ao método de prensagem a seco, pois foi o utilizado nesta dissertação.

Segundo Kingery (1963), o método de prensagem a seco é extensivamente utilizado para refratários, telhas, cerâmicas especiais (magnéticas e elétricas), e uma variedade de produtos para os quais necessita-se de uma grande quantidade de peças com formas simples. O teor de água da mistura de prensagem é baixo (5 a 15%) e a pressão é alta (Norton, 1973).

Na prensagem a seco, podemos dizer que as partículas das matérias-primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento das partículas e agregação das partículas (Van Vlack, 1973).

Segundo Segadães (1997), no processo de prensagem a seco de refratários, a carga, que normalmente contém cerca de 20% (peso) de chamota, é misturada com uma pequena quantidade de água (5-8%) e moldada por prensagem mecânica ou hidráulica. A natureza das argilas utilizadas e a quantidade de chamota, bem como as condições de queima, são modificadas de acordo com o tipo de material que se pretende obter.

## 2.4 – SINTERIZAÇÃO

Uma etapa importante na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos é a queima (sinterização) cuja finalidade é aglomerar as partículas formando uma massa coesa. Para que a sinterização ocorra, deve-se formar uma ligação através da formação de uma fase líquida ou através de difusão no estado sólido (Van Vlack, 1970 e 1973).

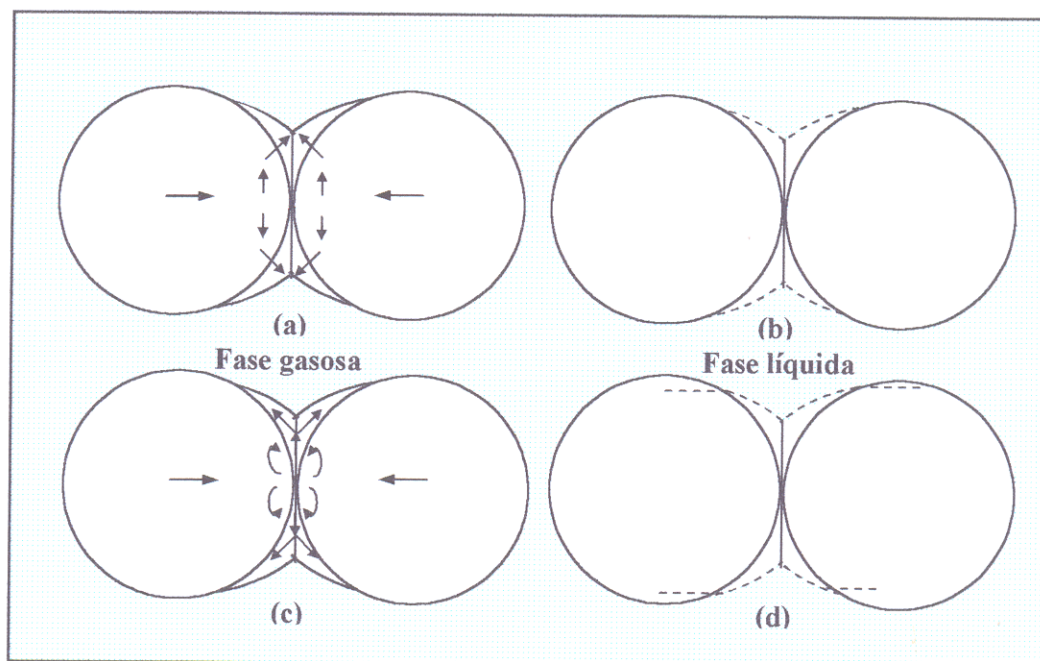
Para Kingery (1963) durante o processo de aquecimento três principais mudanças comumente ocorrem: a) um aumento no tamanho do grão; b) uma mudança na forma do poro; e c) uma mudança no tamanho do poro usualmente acarretando uma diminuição na porosidade.

Segundo Van Vlack, (1973) as operações de sinterização trazem alterações bastante significantes ao produto cerâmico: (1) redução na área específica total, (2) redução no volume aparente total e (3) aumento na resistência mecânica.

### 2.4.1 – Mecanismos de sinterização

Segundo Van Vlack, (1973) durante a sinterização, as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade. A força motriz é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devida ao contato e crescimento entre os grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, e os poros são substituídos por materiais sólidos. Essa transferência de massa pode ser acompanhada pelos quatro mecanismos distintos, mas algumas vezes simultâneos (Figura 2.2).

- (1) a sinterização pode provir de um escoamento viscoso ou plástico;
- (2) pode ocorrer a difusão, não somente ao longo dos contornos dos grãos ou entre as partículas, mas também no interior dos grãos;
- (3) materiais altamente voláteis se evaporam nas superfícies convexas e se condensam nas superfícies côncavas, devido aos diferenciais pressão-vapor;
- (4) da mesma forma, a energia superficial do sólido no líquido é maior nas superfícies convexas do que nas superfícies côncavas. Portanto, a sinterização da fase líquida prova uma redução na energia superficial.



**Figura 2.2 – Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) escoamento viscoso ou plástico das partículas; (b) difusão; (c) vaporização e condensação; (d) solução e precipitação. Fonte: Van Vlack (1973)**

## 2.5 – TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS EM MATÉRIAS PRIMAS CERÂMICAS

De todos os estágios no processo de produção de peças cerâmicas, a queima é o mais importante (Norton, 1973). Para um melhor conhecimento da operação de queima, é imprescindível um conhecimento das reações que se processam durante a queima da matéria-prima.

Listaremos a seguir os principais constituintes do material de partida desta dissertação, e suas devidas transformações.

### a) Caulinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Segundo Santos (1992), a caulinita sofre uma série de transformações termoquímicas com o aquecimento são elas: 1) a  $100^\circ\text{C}$  existe a perda de água de umidade e de água adsorvida; 2) a  $450^\circ\text{C}$ , inicia-se a reação de desidroxilação, que é completada a  $600^\circ\text{C}$ , temperatura essa que é revelada pela posição do pico endotérmico no termograma (Figura 2.3); nessas condições, forma-

se a metacaulinita; 3) a 950°C, no caso de caulinita bem cristalizada, há um pequeno pico endotérmico antes do pico exotérmico intenso cujo máximo ocorre a 975°C, esta reação é alvo de grandes controvérsias. Para Insley & Ewell<sup>2</sup> apud Santos (1992) o pico a 975°C refere-se à formação de alumina-gama, porém essa interpretação não foi bem aceita. Já Johns<sup>3</sup> apud Santos (1975) considerou o pico exotérmico como sendo devido à nucleação da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). De acordo com Brindley & Nakahira (1959a), este pico refere-se a decomposição da metacaulinita formando um tipo especial de alumina-gama que possui uma estrutura cristalina tipo a do espinélio ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), porém contendo silício e alumínio; 4) Cristobalita é facilmente detectável a partir de 1100°C, quando a fase espinélio alumínio-silício se transforma em mulita o que para Brindley & Nakahira (1959a), é um tipo de mulita mais rico em sílica (1:1) que posteriormente se transforma em mulita (3:2) com mais liberação de cristobalita.

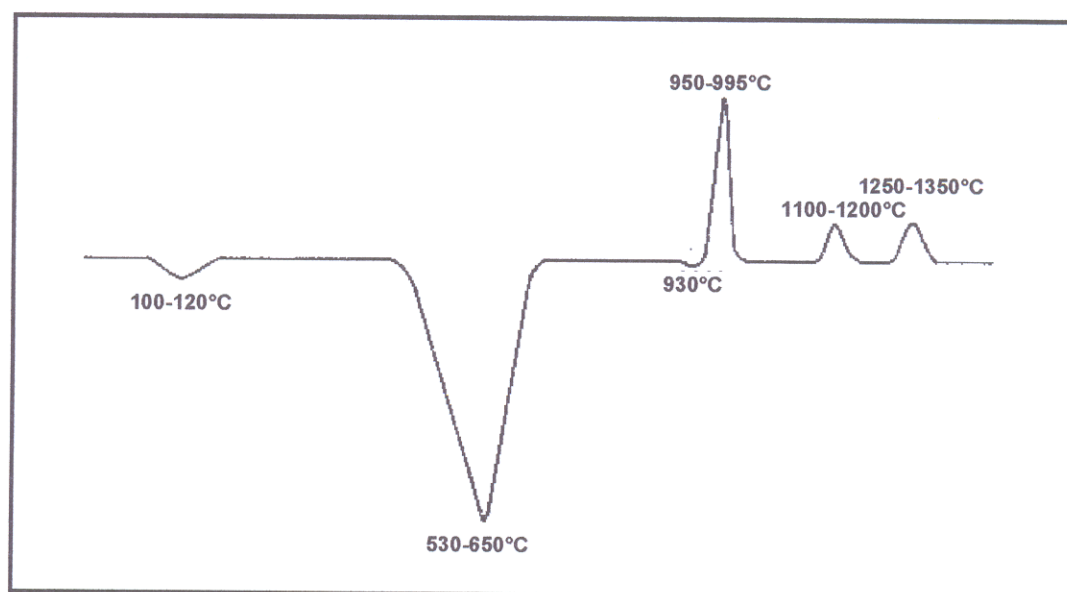
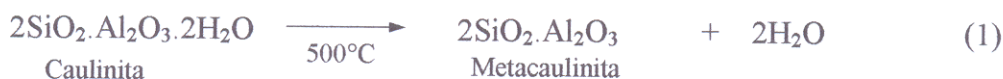


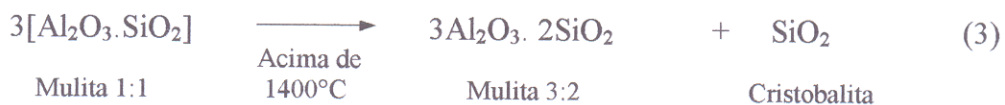
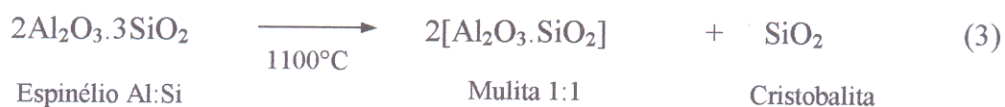
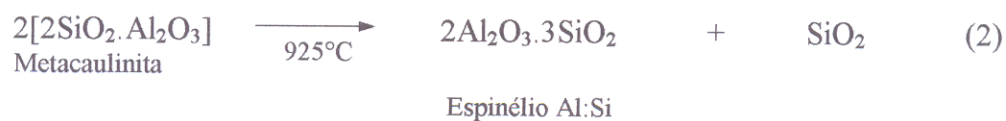
Figura 2.3 – Curva da análise térmica diferencial (ATD) de caulinitas. Fonte: Gomes (1986).

Estas transformações estão representadas segundo as reações (Santos, 1975):

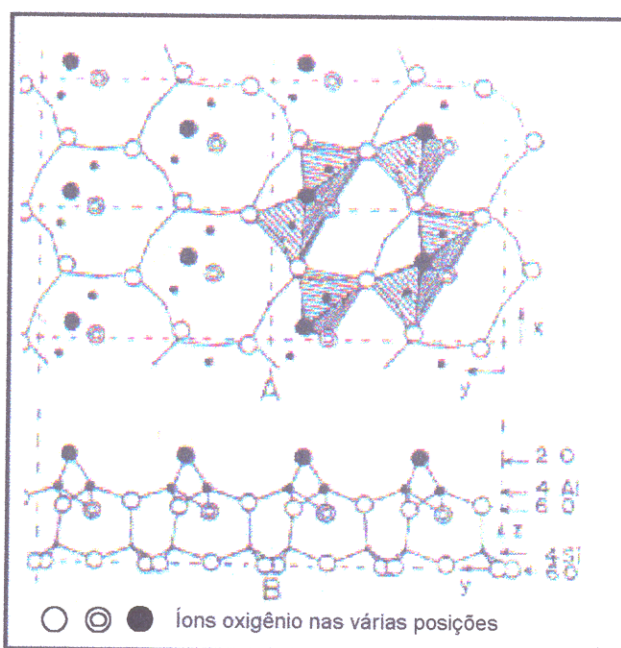


<sup>2</sup> INSLEY, H. & EWELL, R. H. 1935. *Thermal behavior of the kaolin minerals*. J. Res. Natl. Bureau Stand. 14. 615.

<sup>3</sup> JOHNS, W. D. 1953. *High-temperature phase changes in kaolinities*. Miner. Mag. 30. 186.



Na Figura 2.4 é mostrada a estrutura da metacaulinita segundo Brindley & Nakahira (1959b).



**Figura 2.4 – Estrutura da metacaulinita proposta por Brindley & Nakahira (1959b)**

Segundo esses autores: 1) os parâmetros da cela unitária  $a$  e  $b$  da caulinita são mantidos mais ou menos sem mudança na metacaulinita, mas a periodicidade no eixo  $c$  desaparece; 2) a camada octaédrica Al-O(OH) da caulinita sofre mais mudanças que a camada tetraédrica Si-O por perda de hidroxila sob a forma de água; 3) a estrutura deve permitir o desenvolvimento de

uma fase tipo espinélio bem orientada. O alto grau de orientação sugere que esta transformação é “geometricamente fácil”.

Para Brindley & Nakahira (1959c) a principal evidência que a fase cúbica tem uma estrutura tipo espinélio, está nas medidas dos parâmetros da cela unitária, e nas reflexões observadas e suas intensidades.

A Figura 2.5(a) mostra as três camadas dos íons oxigênios identificadas com (1), (2) e (3), nela as camadas (1) e (2) estão tetraedricamente ligadas por íons Si. As posições ocupadas por íons Si são aquelas ocupadas por íons  $Mg^{2+}$  no espinélio normal ( $MgAl_2O_4$ ) e os locais vagos são normalmente ocupados por íons Al. A Figura 2.5(b) mostra as camadas (2) e (3) coordenadas por íons Al arranjados em correntes contínuas paralelas a direção  $[110]$ .

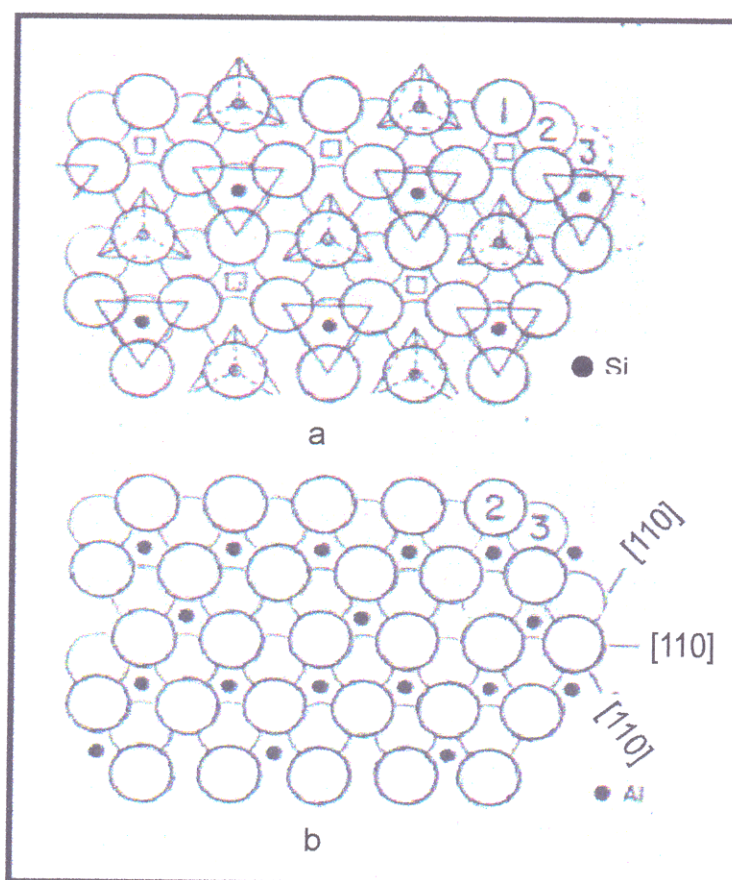


Figura 2.5 – Projeção da fase espinélio Al-Si proposta por Brindley & Nakahira (1959b). (a) mostra a camada tetraédrica; (b) mostra a camada octaédrica

Segundo Schneider et al (1994), a estrutura da mulita (Figura 2.6) consiste de cadeias de bordas compartilhadas de octaedros de  $\text{AlO}_6$  correndo paralelos ao eixo  $c$ . Estas cadeias estão interligadas por tetraedros de  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$  formando correntes duplas, que também correm paralelas ao eixo  $c$ .

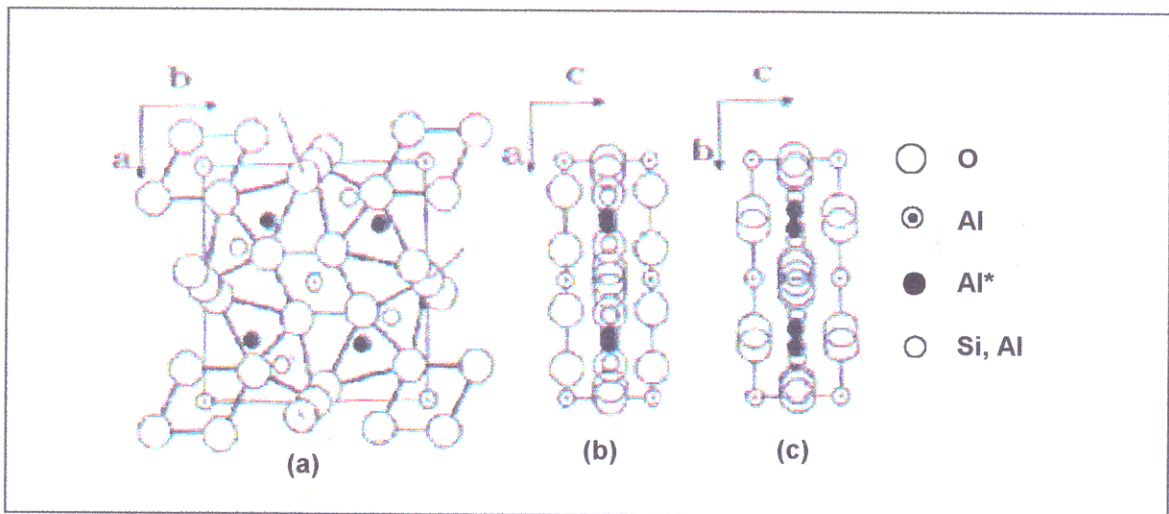


Figura 2.6 – Projeção da estrutura da mulita em: (a) (001), (b) (010) e (c) (100)

#### b) Sílica ( $\text{SiO}_2$ )

Desde 1900 sabe-se que a sílica ocorre naturalmente em três formas cristalinas principais, que são o quartzo, e as mais raras tridimita e cristobalita. Qualquer destas espécies quando aquecidas sofrem transformações rápidas e reversíveis, que correspondem a pequenas alterações no comprimento e direção das ligações entre os seus átomos e que se traduzem em expansão significativa (com a correspondente retração no resfriamento) (Segadães, 1997).

Para Segadães (1997), estas transformações rápidas e reversíveis implicam numa sensibilidade especial ao choque térmico, sendo a cristobalita a espécie mais sensível, o que pode provocar a deformação e quebra dos tijolos.

As transformações de uma espécie em outra, também em função da temperatura,

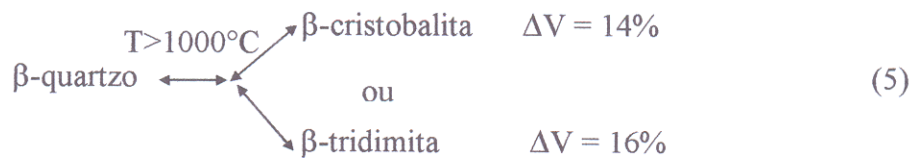
envolvem, a quebra das ligações Si-O-Si seguida de rearranjo dos tetraedros SiO<sub>4</sub>. A taxa de conversão é muito baixa. (Baumgart, 1984 e Segadães, 1997).

Para Baldo & Santos (2002) no caso da sílica os mais comuns polimorfismos ocorrem como mostrado abaixo, onde  $\Delta V$  é a variação volumétrica.

Polimorfismo de SiO<sub>2</sub> pura:



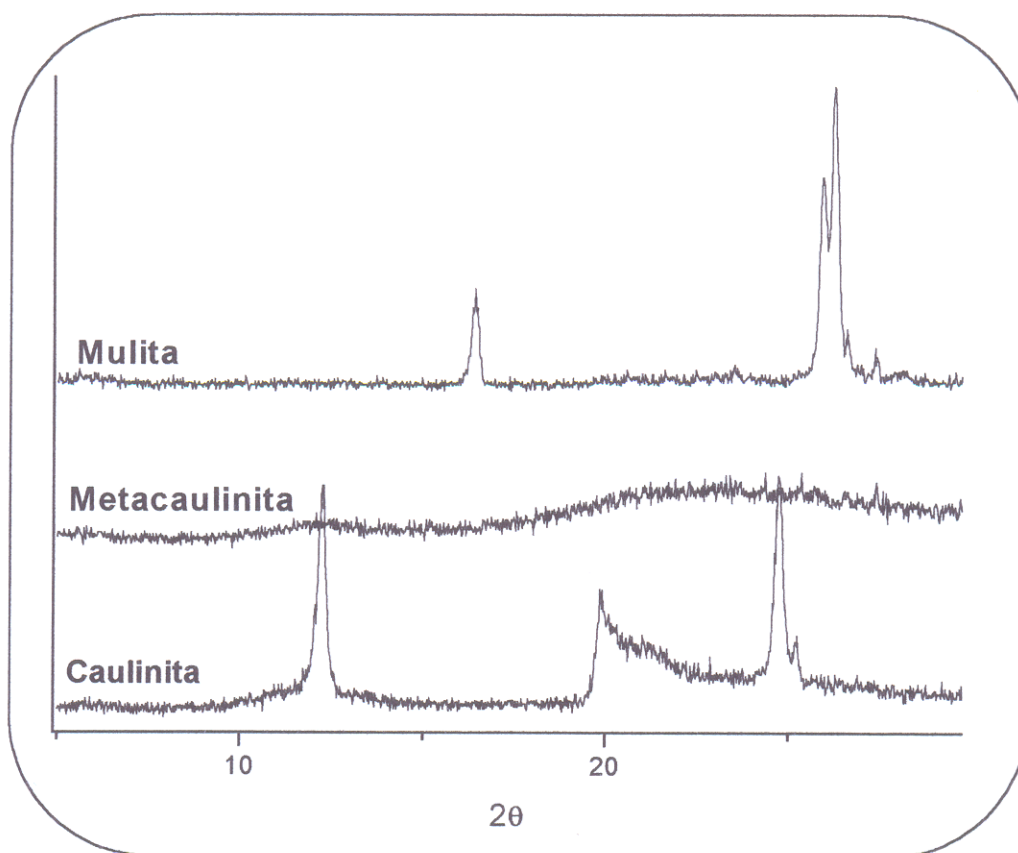
Polimorfismo de SiO<sub>2</sub> contendo impurezas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO):



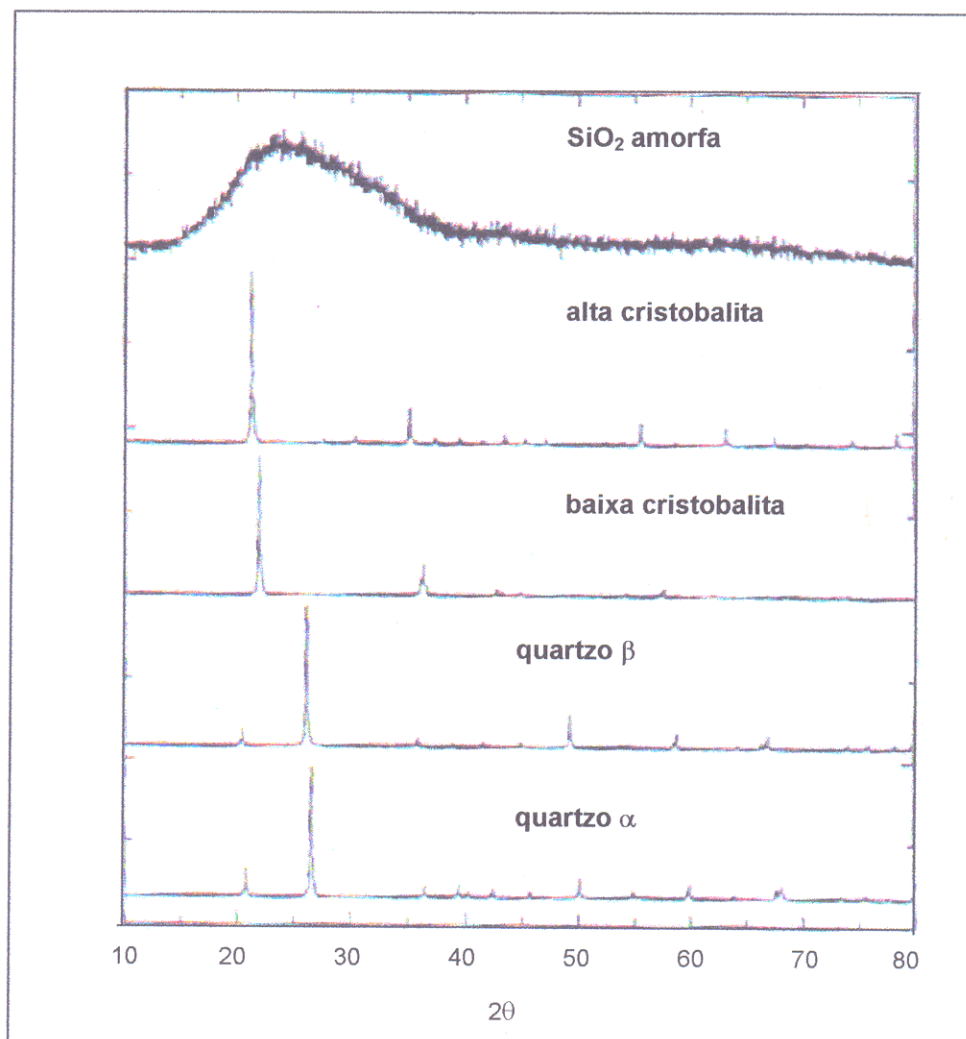
Segundo Brindley & Nakahira (1959c), a cristobalita aparece na difração de raios-x a partir de 1050°C. Entre 925° e 950°C., quando a fase espinélio surge, a pequena quantidade de sílica então descartada é, ou amorfa, ou tão finamente dispersa que não pode ser positivamente identificada. Quando a fase espinélio inicia a decomposição a partir de 1000°C, mais sílica é descartada, e a cristobalita é facilmente visível, embora pobremente definida.

Para Gomes (1986), a partir de 950°C o teor de sílica amorfa começa a decrescer, atingindo valores mínimos entre 1000-1200°C, após o que se verifica a formação de cristobalita.

Nas Figuras 2.7 e 2.8, estão apresentados respectivamente, os difratogramas da caulinita e do quartzo, em suas diversas transformações de fases. Pode-se observar claramente que as mudanças de fases ocasionam um rearranjo da estrutura, facilmente observado, pela alteração na posição dos picos no difratograma.



**Figura 2.7 - Difratogramas da caulinita e suas mudanças de fase de amostras da presente dissertação.**



**Figura 2.8 – Difractogramas do quartzo em suas mudanças de fase.  
Fonte: Jenkins & Snider (1996) modificado.**

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – TRABALHO DE CAMPO – MATERIAIS DE PARTIDA

Os materiais de partida utilizados neste trabalho constituíram-se de amostras do horizonte de caulim duro, dos perfis da região do Capim, coletados no período de 10 a 12 de maio de 2001, durante uma visita técnica a empresa Pará Pigmentos S.A. (PPSA). Foram coletados 60 kg de amostras, sendo 30 kg de um caulim duro com teor de alvura inferior (mais vermelho) (Figura 3.1), e 30 kg de um teor de alvura mais elevado (Figura 3.2), aqui denominados de **CDF** e **CDB**, respectivamente.

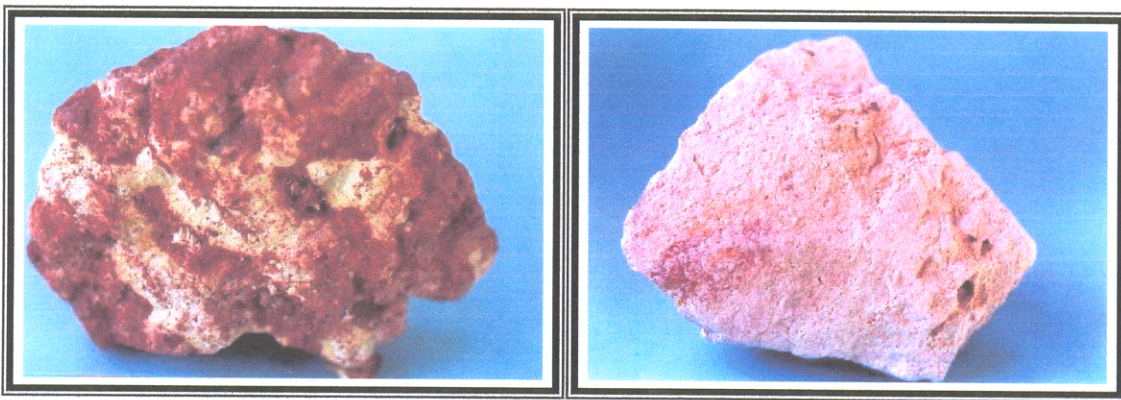


Figura 3.1 – Amostra de caulim duro **CDF**

Figura 3.2 – Amostra de caulim duro **CDB**

A denominação utilizada (**CDF** e **CDB**), refere-se à:

- **CDF** – **Caulim Duro Ferruginoso** - O material apresenta-se em estado natural, bastante compacto, de cor branca com manchas vermelhas, desagrega-se com dificuldade por meios mecânicos. Após moagem apresenta cor vermelha.
- **CDB** – **Caulim Duro Branco** - O material apresenta-se em seu estado natural, igualmente compacto, de cor branca com poucas manchas vermelhas em relação ao anterior, desagrega-se com dificuldades por meio mecânicos. Após moagem apresenta cor branca.

## 3.2 - METODOLOGIA

### 3.2.1 – Preparação das amostras

A preparação das amostras consistiu em secagem a 110°C por 72h em estufa elétrica com aeração forçada, britagem em Britador de Mandíbulas 3/8 e moagem em moinho de martelo modelo MA 090 CF, todos os equipamentos utilizados pertencem ao Departamento de Engenharia Química da UFPa.

A chamota foi preparada a partir dos corpos de prova da amostra CDB, calcinado nas temperaturas 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C durante 3 horas.

### 3.2.2 - Ensaio cerâmicos

Foram preparados quatro corpos de prova (CP) por ensaio de queima, utilizando-se metodologias diferentes para a produção de CP do material de partida e para produção de CP de chamota.

a) CP com material de partida – Preparados em moldes de aço, sob a forma de prismas com dimensões 10,0 x 5,0 x 1,3 cm e prensados a 200 kgf/cm<sup>2</sup> (Figura 3.3a).

b) CP de chamota – Preparados em moldes de aço, também sob a forma de prismas, com dimensões reduzidas (6,0 x 2,0 x 0,7 cm), em virtude da quantidade de material, e prensados a 200 kgf/cm<sup>2</sup> (Figura 3.3b). Após conformação apresentaram fragilidade, e quando manuseados quebravam-se com facilidade, necessitando assim a utilização de cola PVA como ligante na proporção 13% de cola.

A identificação dos corpos de prova adotada neste trabalho está indicada na Tabela 3.1.

### 3.2.2.1 - Determinação das propriedades cerâmicas

As propriedades cerâmicas medidas neste trabalho baseiam-se no trabalho de Souza Santos (1989) e serão descritas, detalhadamente, a seguir:

#### a) Cor

A medida de cor será determinada em comparação visual com as argilas-padrão.

#### b) Retração Linear de Sinterização (RLS)

A medida da retração linear de sinterização foi determinada através da seguinte equação:

$$RL = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

onde:

$L_0$  = Comprimento inicial do corpo de prova (cm)

$L_1$  = Comprimento final do corpo de prova (cm)

#### c) Absorção de Água (AA)

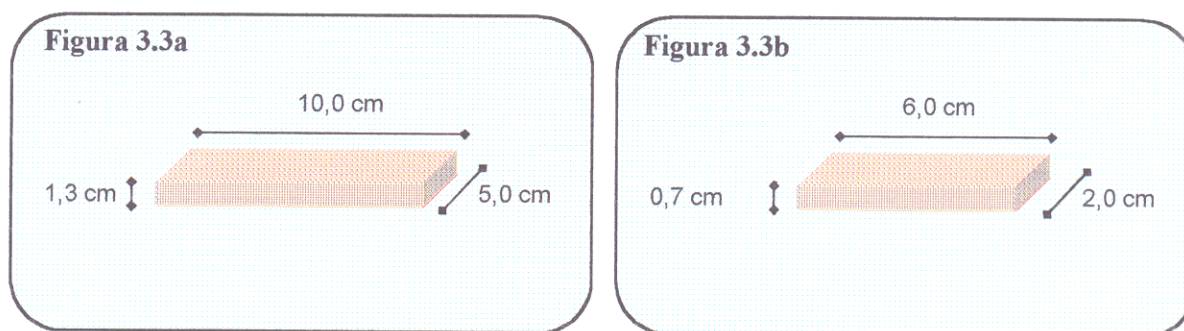
A medida de absorção de água foi efetuada através da equação abaixo:

$$AA = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100(\%) \quad (3)$$

#### d) Porosidade Aparente (PA)

A medida da porosidade aparente foi determinada através da equação:

$$PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \times 100(\%) \quad (4)$$



**Figura 3.3 – Modelos de corpos de prova. Figura 3.3a – Modelo utilizado para o material de partida. Figura 3.3b – Modelo utilizado para a chamota.**

**Tabela 3.1 – Identificação dos corpos de prova**

IDENTIFICAÇÃO	ESPECIFICAÇÃO
CDB1200	Caulim duro branco sinterizado a 1200°C
CDB1300	Caulim duro branco sinterizado a 1300°C
CDB1400	Caulim duro branco sinterizado a 1400°C
CDB1500	Caulim duro branco sinterizado a 1500°C
CDF1200	Caulim duro ferruginoso sinterizado a 1200°C
CDF1300	Caulim duro ferruginoso sinterizado a 1300°C
CDBC12-1500	Chamota preparada a 1200°C e sinterizada a 1500°C
CDBC13-1500	Chamota preparada a 1300°C e sinterizada a 1500°C
CDBC14-1500	Chamota preparada a 1400°C e sinterizada a 1500°C
CDBC15-1500	Chamota preparada a 1500°C e sinterizada a 1500°C

Esses corpos de prova foram submetidos à secagem em estufa durante 24 h, a 70°C e posteriormente, sinterizados em forno elétrico tipo mufla de resistência de Kantal, em atmosfera oxidante, com velocidade constante de elevação de temperatura, sendo mantidos na temperatura máxima de ensaio durante três horas.

A metodologia adotada na confecção e queima dos corpos de prova está representada de forma esquemática no fluxograma da Figura 3.4.

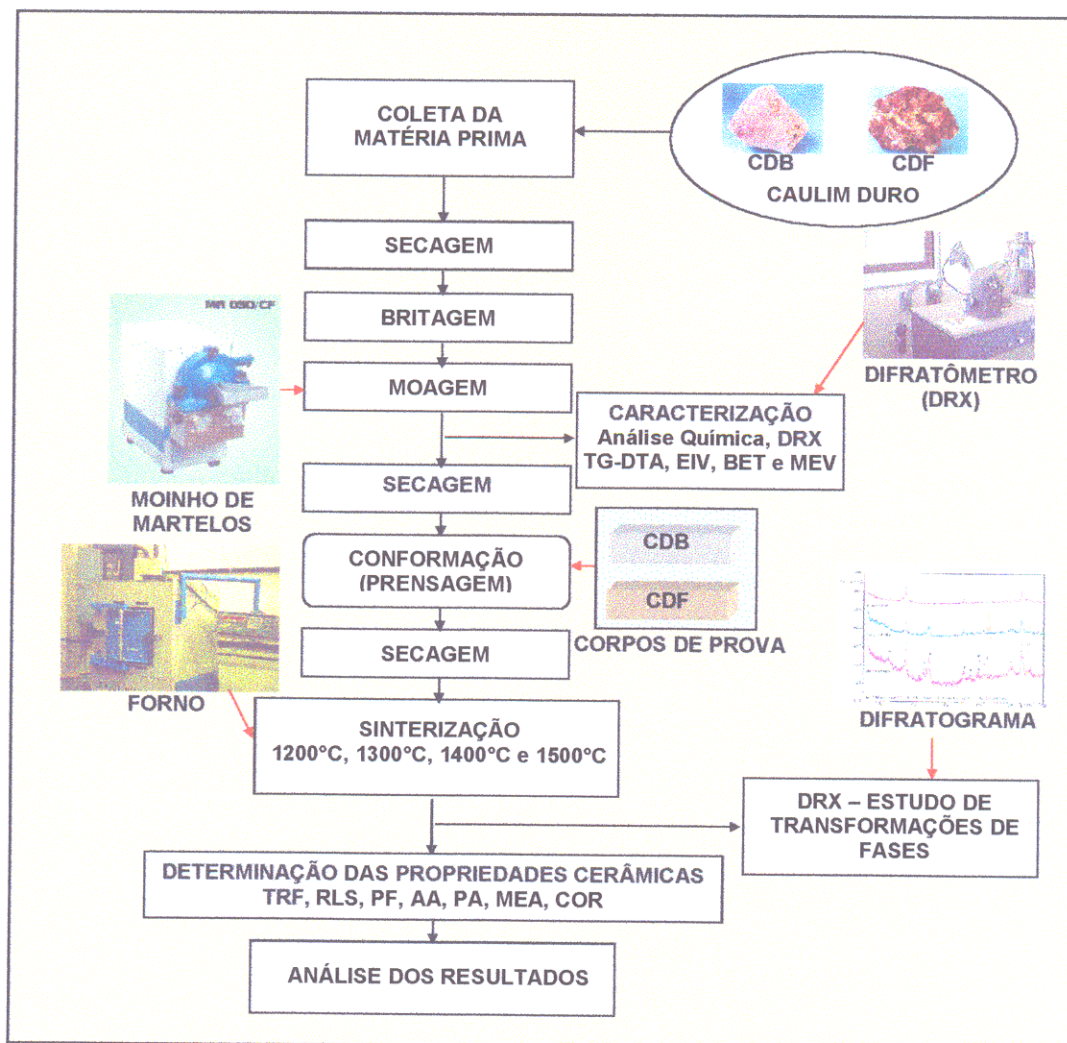


Figura 3.4 – Fluxograma esquemático da confecção e queima dos corpos de prova.

e) Massa Específica Aparente (MEA)

A medida da massa específica aparente foi calculada empregando-se a seguinte equação:

$$MEA = \frac{M_s}{M_U - M_I} (g/cm^3) \quad (5)$$

onde:

$M_s$  = Massa do CP seco após a queima (g)

$M_U$  = Massa do CP úmido após a queima (g)

$M_I$  = Massa do CP imerso após a queima (g)

#### f) Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A medida da tensão de ruptura à flexão em três pontos foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$TRF = \frac{3P.L}{2b.h^2} \text{ (Kgf / cm}^2\text{)} \quad (6)$$

onde:

P = Força (Kgf)

L = Distância entre os apoios (cm)

b = Largura do corpo de prova (cm)

h = Espessura do corpo de prova (cm)

### 3.2.3 – Caracterização dos Materiais

#### 3.2.3.1 - Composição Química

A composição química do material de partida (PF e PB) foi determinada, por via úmida, através dos seguintes métodos: SiO<sub>2</sub> e Perda ao Fogo (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) por gravimetria; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por compleximetria (EDTA); Fe<sub>total</sub> e TiO<sub>2</sub> por colorimetria; e CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, foram analisados por espectrometria de absorção atômica. Estas análises foram feitas no Laboratório de Análises Químicas do Centro de Geociências da UFPa. Cada amostra foi analisada em triplicata e ao final considerada a média aritmética.

#### 3.2.3.2 - Difratometria de raios X (DRX)

As amostras foram submetidas a análises por DRX – Método do pó, amostra total, para identificar os minerais existentes e avaliar o grau de cristalinidade da caulinita (Hinckley, 1963), como fase mineral dominante.

As análises foram feitas utilizando difratômetro da marca PHILIPS, modelo PW 3710, equipado com ânodo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,54060 \text{ \AA}$ ), com monocromador de grafite e gerador

de tensão e corrente ajustados para 45 kV e 40 mA, respectivamente. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de  $5^\circ$  a  $65^\circ 2\theta$  para o método do pó. Foi utilizado o software APD (PHILIPS) para tratamento digital dos registros obtidos e o software MINERVA, como banco de dados das fichas dos picos dos minerais encontrados (baseados no ICDD - *International Center for Diffraction Data*). Efetuou-se ainda um estudo de forma qualitativa das transformações de fases nos corpos de prova após a sinterização dos mesmos. O equipamento pertence ao Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Geociências da UFPa.

### 3.2.3.3 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (EIV)

Os aparelhos de infravermelho medem o espectro vibracional de uma amostra passando radiação infravermelha através dela e registrando quais comprimentos de onda são absorvidos. Como a quantidade de energia absorvida é uma função do número de moléculas presente, o aparelho de infravermelho fornece informação qualitativa e quantitativa. O espectro registrado é o gráfico da transmitância da amostra em função da frequência (ou do comprimento de onda) da radiação. Este espectro é uma propriedade fundamental da molécula que pode ser usado tanto para caracterizar a amostra quanto para determinar sua concentração.

Este é um método qualitativo, não destrutivo e que pode fornecer dados importantes a respeito da composição e da estrutura interna dos cristais.

O equipamento utilizado é um espectrofotômetro *Perkin-Elmer*, modelo *1760 X FT-IR*, acoplado a um microcomputador, com registros da faixa espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Este equipamento pertence ao Centro de Geociências da UFPa.

### 3.2.3.4 - Análises Termogravimétricas (TG) e Termodiferencial (DTA)

O equipamento utilizado para as análises conjugadas TG e DTA foi o modelo PL Thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1500, da Stanton Redcroft Ltda, que tem forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. Cadinho de platina, aquecimento de  $20^\circ\text{C} / \text{min.}$ , temperatura inicial e final variando de  $20^\circ$  a  $1100^\circ\text{C}$  respectivamente. Este equipamento pertence ao Laboratório de Mineralogia Aplicada do Centro de Geociências da UFPa.

### 3.2.3.5 - Análise de Área Específica (BET)

O método BET foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite a partir de algumas experiências, determinar o volume de N<sub>2</sub> (V<sub>m</sub>) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

A equação proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (Dantas & Balsques, 2000).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[ \frac{(C - 1)}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \right]$$

Na equação BET:

V: volume de N<sub>2</sub> adsorvido à pressão parcial P/P<sub>0</sub>;

V<sub>m</sub>: volume de N<sub>2</sub> para cobrir o adsorbato com uma camada monomolecular;

P<sub>0</sub>: pressão de saturação do N<sub>2</sub> líquido;

C: uma constante na qual intervém a energia de condensação.

A análise foi realizada no laboratório de Química da UFPa.

### 3.2.3.6 - Análise Granulométrica

A análise de distribuição granulométrica do caulim duro foi realizada em um sedígrafo Micrometrics pertencente ao laboratório da empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM).

### 3.2.3.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no equipamento pertencente ao Museu Emílio Goeldi e foram utilizadas para caracterização textural e micromorfológica.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 – Análise Mineralógica

Para a análise mineralógica dos materiais de partida, levou-se principalmente em consideração o resultado obtido por difração de raios-x (DRX). As análises termodiferencial (DTA), termogravimétrica (TG), infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementam os resultados obtidos por DRX..

##### a) Difração de Raios-X

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas das amostras CDB e CDF. Neles pode-se observar a presença dos minerais caulinita, anatásio, goethita e hematita.

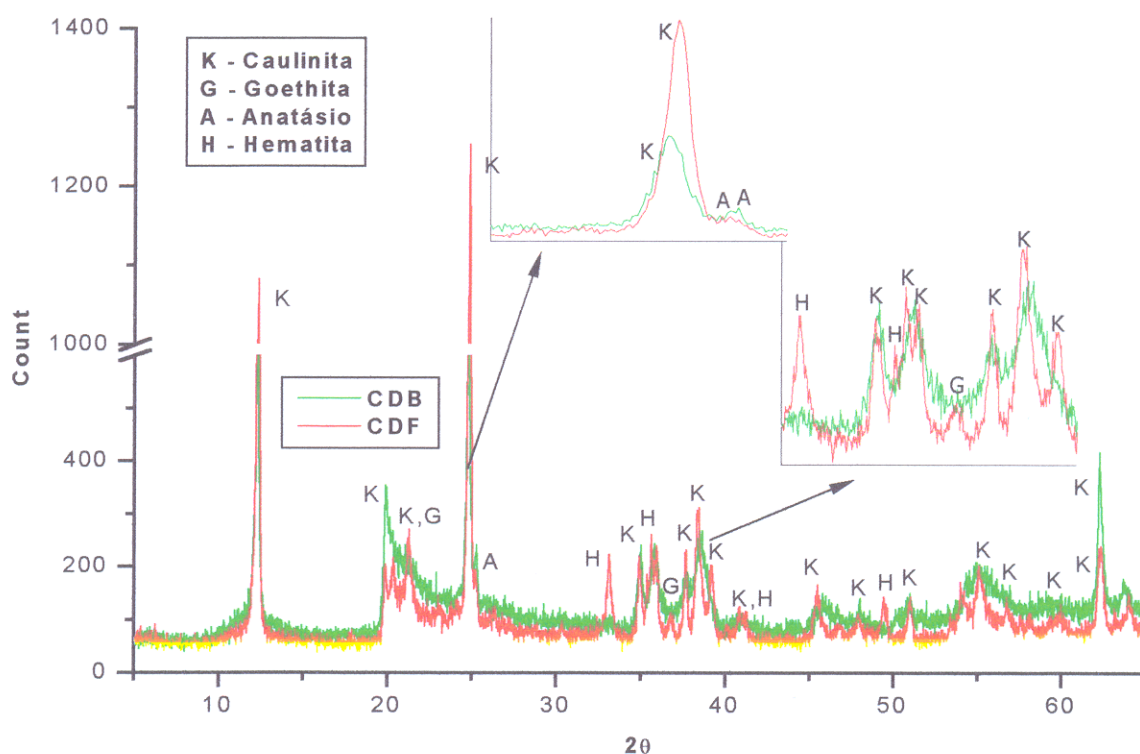


Figura 4.1 - Difratograma das amostras CDB e CDF

Os picos intensos situados a 7,22 e 3,59 Å (12,24° e 24,76° 2θ, respectivamente), assim como outros de menor intensidade, identificados com o símbolo K, indicam que as amostras são principalmente constituídas do mineral caulinita. Observa-se ainda a presença de anatásio (A) 3,51 Å (25,38° 2θ), hematita (H) 2,69 e 2,52 Å (33,17° e 35,46° 2θ, respectivamente) e goethita (G) 4,16 e 2,43 Å (21,34° e 36,90° 2θ, respectivamente), sendo que estas duas últimas fases estão presentes apenas na amostra CDF.

Na tabela 4.1 estão contidos os dados difratométricos das amostras CDF e CDB assim como das fichas dos padrões de raios-X do ICDD das fases identificadas para efeito de comparação.

A caulinita presente nas duas amostras apresenta uma variação no seu grau de cristalinidade, o que se reflete, particularmente, no triplete característico deste mineral situado entre 4,45 e 3,37 Å (19,9° a 23,8° 2θ). Na amostra CDB, ocorre um quase desaparecimento deste triplete, formando-se no lugar do mesmo, uma larga banda. Esta alteração do triplete nos padrões típicos da caulinita está relacionada a crescente desordem ao longo do eixo b, gerando uma caulinita desordenada e, portanto, mal cristalizada.

Para o cálculo do grau de cristalinidade da caulinita, utilizou-se o programa “*WinHI - Um programa para o cálculo do índice de cristalinidade da caulinita através do método de Hinckley*” desenvolvido durante a realização deste trabalho, cuja listagem está disponível no Anexo A desta dissertação. O programa é baseado no método descrito por Hinckley (1963) conhecido como “índice de cristalinidade da caulinita”, o qual está relacionado à intensidade dos dois últimos picos do triplete da caulinita. Segundo Thorez (1976), em relação ao triplete, a caulinita ordenada apresenta como principais características reflexões distintas e fortes, porém de intensidade inferior aos picos 7,15 e 3,5 Å. Já a caulinita desordenada, apresenta largas bandas englobando duas ou três reflexões.

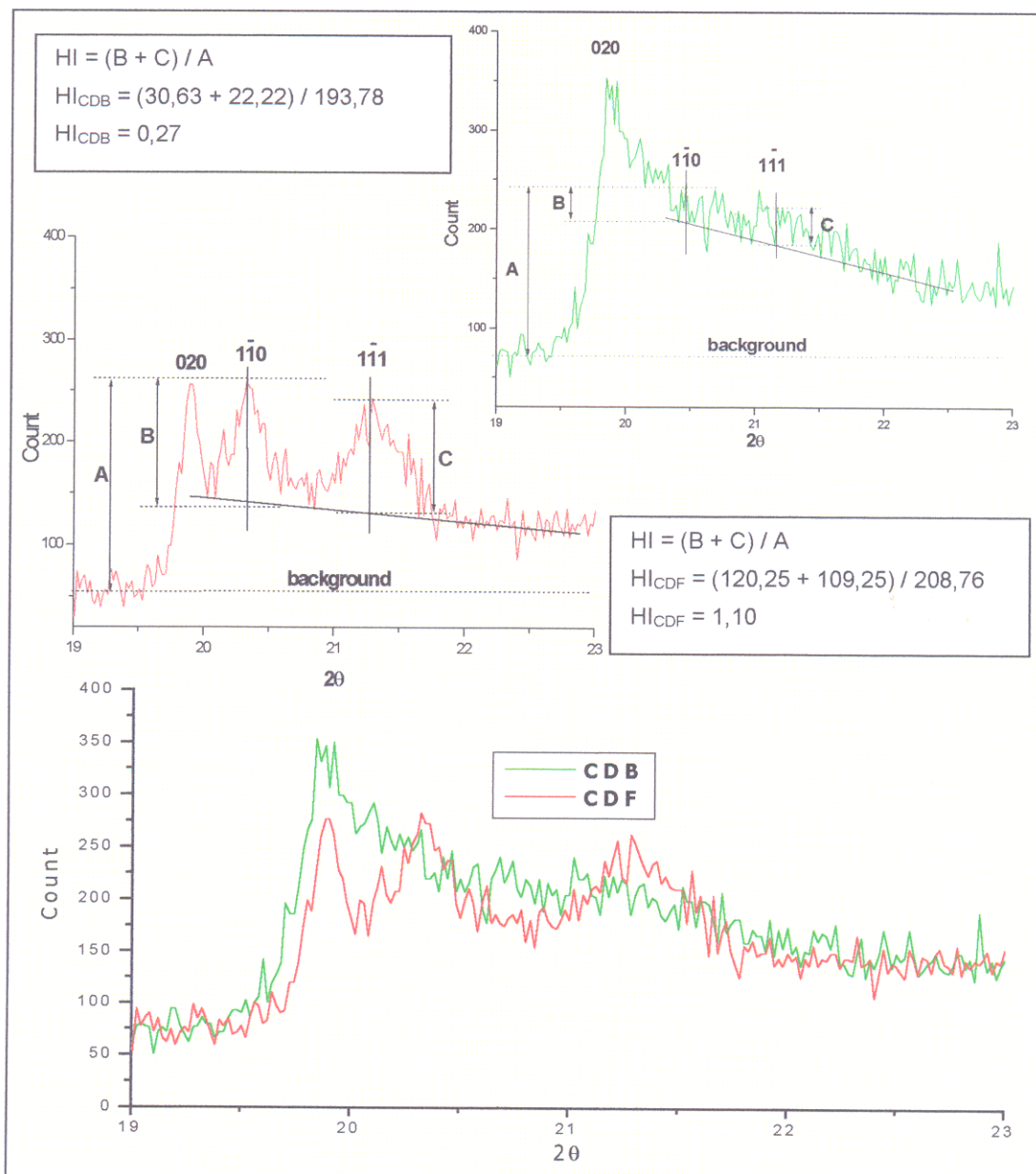
A Figura 4.2, apresenta os difratogramas das amostras CDB e CDF da região compreendida entre 19° e 23° 2θ assim como as telas do programa *WinHI* e o respectivo cálculo do índice de cristalinidade de Hinckley das duas amostras.

Segundo Delgado<sup>4</sup> et al. apud Sousa (2000), e com base nos valores encontrados para o índice de cristalinidade das duas amostras ( $HI_{CDB} = 0,27$  e  $HI_{CDF} = 1,10$ ) elas estão classificadas como alta (CDF) e baixa (CDB) cristalinidade.

---

<sup>4</sup> DELGADO, R.; DELGADO, G.; RUIZ, A.; GALLARDO, V., GAMIZ, E. 1994. The crystallinity of several





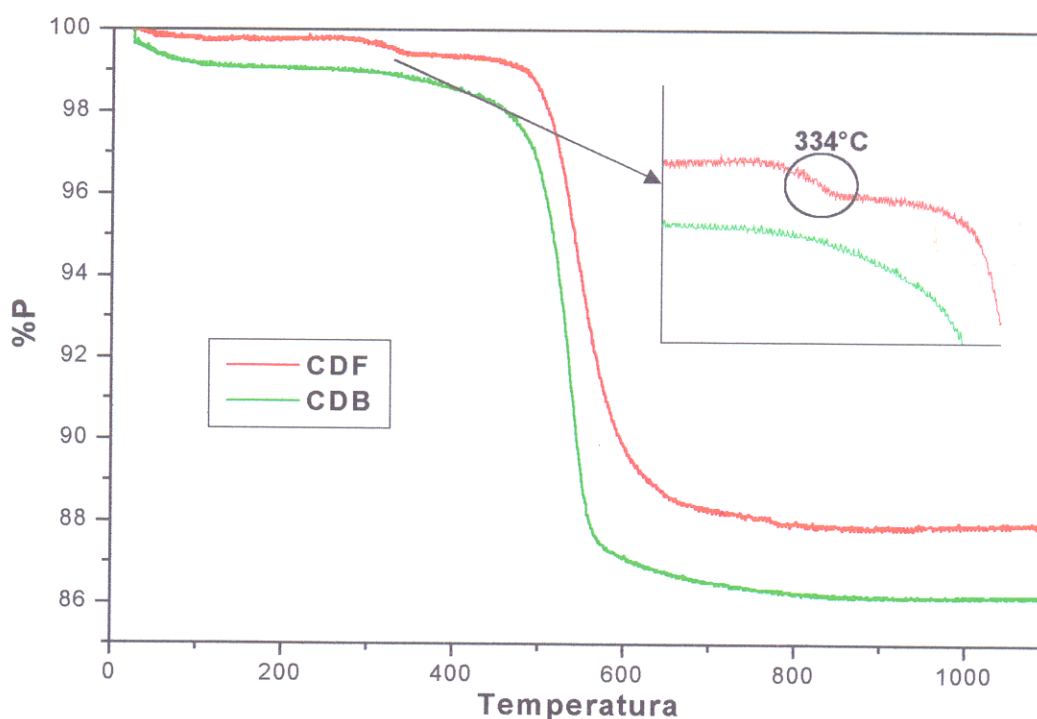
**Figura 4.2 - Difractogramas das amostras CDB e CDF, telas do programa WinHI e calculo do índice de cristalinidade de Hinckley**

b) Análises termodiferencial e termogravimétrica

A Figura 4.3 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TG) das duas amostras (CDB e CDF). Observa-se uma perda de massa em torno de 13,80% e 12,15% para as amostras CDB e CDF, respectivamente, valores estes próximos do valor teórico da caulinita (13,96%). O

fato de a amostra CDF apresentar menor perda de massa em relação a amostra CDB, pode estar relacionado a maior presença de outros minerais, como hematita e goethita.

Vale ressaltar ainda a presença de um pequeno pico a 334°C e que pode estar relacionado a decomposição da goethita formando vapor de água e óxido de ferro possivelmente não cristalino (Mackenzie, 1970).



**Figura 4.3 – Curvas da análise termogravimétrica (TG) das amostras CDB e CDF.**

Na análise termodiferencial (Figura 4.4) as amostras apresentaram um comportamento típico do mineral caulinita. Os picos endotérmicos a 537°C e 545°C, amostras CDB e CDF, respectivamente, correspondem segundo Santos (1992), a desidroxilação da caulinita (formação da metacaulinita) e os picos exotérmicos a 983°C e 979°C (CDB e CDF, respectivamente), correspondem a decomposição da metacaulinita em sílica amorfa e espinélio (Brindley & Nakahira, 1959b). Percebe-se ainda na amostra CDF um pequeno pico endotérmico a 334°C, o que pode estar relacionado a decomposição da goethita (Mackenzie, 1970).

Segundo Grim (1962), caulinitas bem cristalizadas podem apresentar um pico endotérmico exatamente anterior ao pico exotérmico a  $\pm 980^{\circ}\text{C}$ , o que não foi observado para nenhuma das amostras.

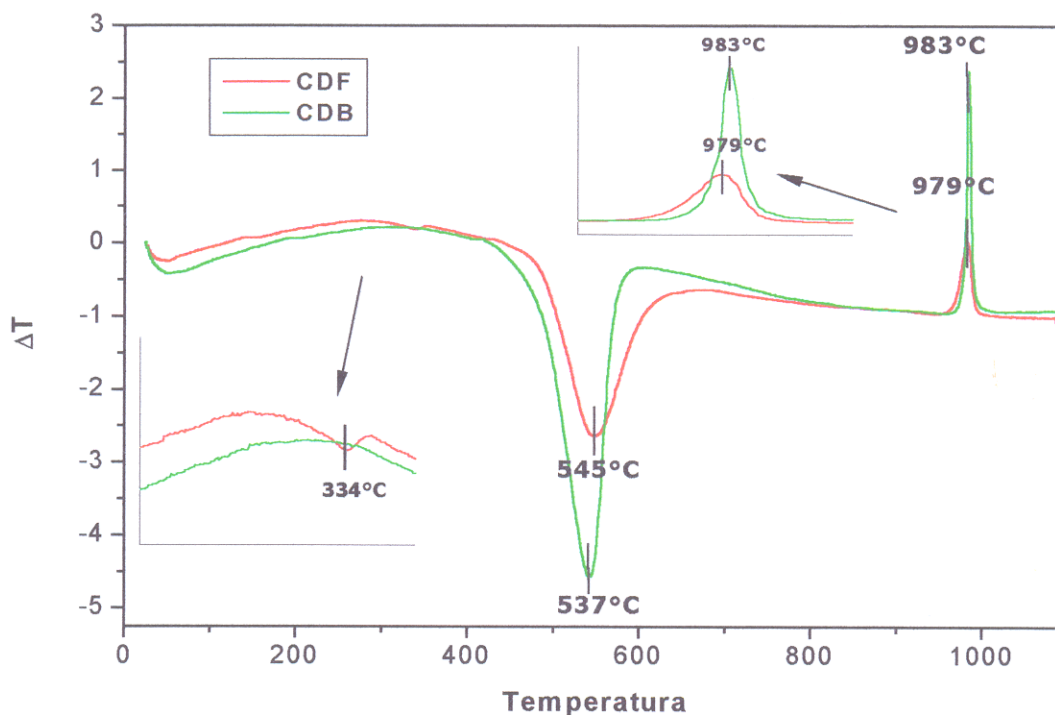


Figura 4.4 – Curvas da análise termodiferencial (DTA) das amostras CDB e CDF.

### c) Espectroscopia no infravermelho

Na figura 4.5, observa-se o espectro de absorção no infravermelho de ambas as amostras. Para Van Olphen & Fripiat (1979) as bandas presentes em  $3700$ ,  $3650$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos OH, assim como a banda em  $916\text{ cm}^{-1}$  refere-se a deformação da hidroxila. Já as bandas em  $1098$ ,  $1038$  e  $1007\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento de SiO, enquanto que as bandas em  $546$ ,  $469$  e  $429\text{ cm}^{-1}$  deformação SiO. Todas essas vibrações são características principalmente do mineral caulinita.

Uma banda larga presente em  $3442\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, referente a  $-\text{OH}$ , sugere a presença de água, o que é confirmado pela banda em  $1641\text{ cm}^{-1}$ , presente nas duas amostras.

A presença de uma banda em  $3669\text{ cm}^{-1}$ , aqui perceptível apenas na amostra CDF, segundo Van Olphen & Fripiat (1979), quanto mais intensa mais bem cristalizada a caulinita. Quando há uma divisão da banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , aqui na amostra CDB, significa caulinita mal cristalizada, confirmando assim os resultados encontrados pelo programa *WinHI*.

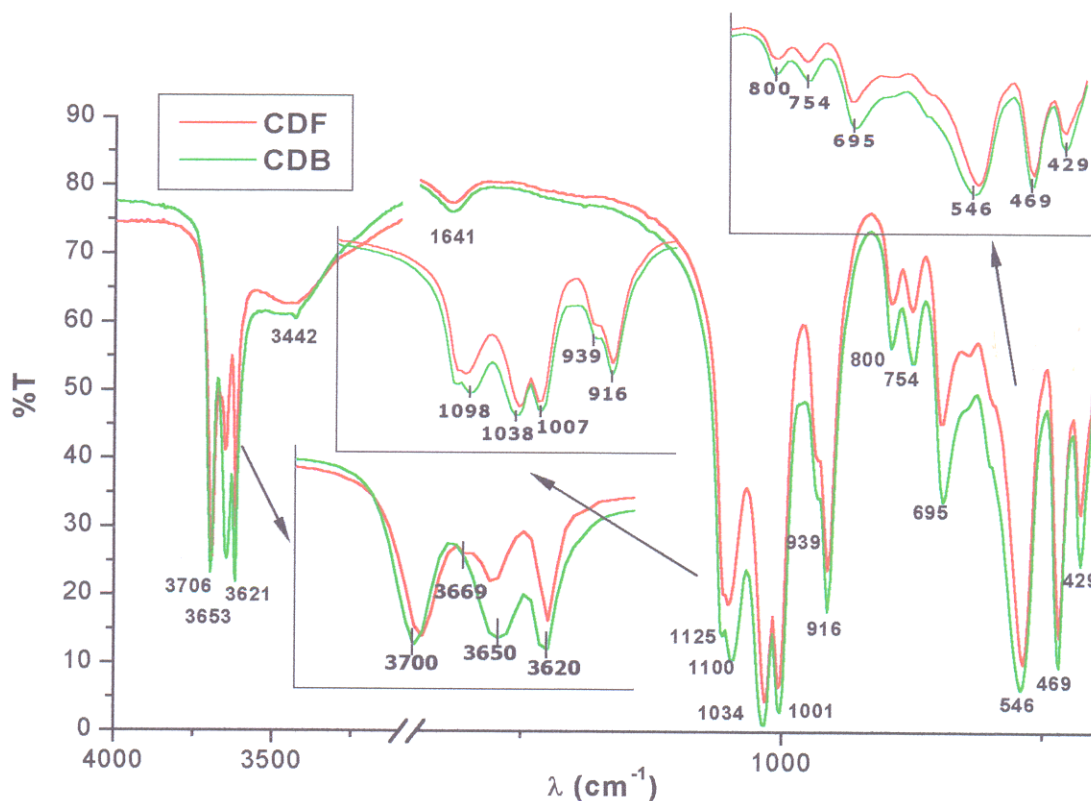


Figura 4.5 – Espectro de absorção no infravermelho das amostras CDB e CDF.

#### d) Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.6 mostra a micrografia do caulim duro, com aumento de  $6.250\times$ , onde observa-se constituir-se a amostra, principalmente, de placas pseudo-hexagonais com distribuição dimensional ampla, mas em média em torno de  $3\ \mu\text{m}$ , mostrando agregados de partículas, características da caulinita.

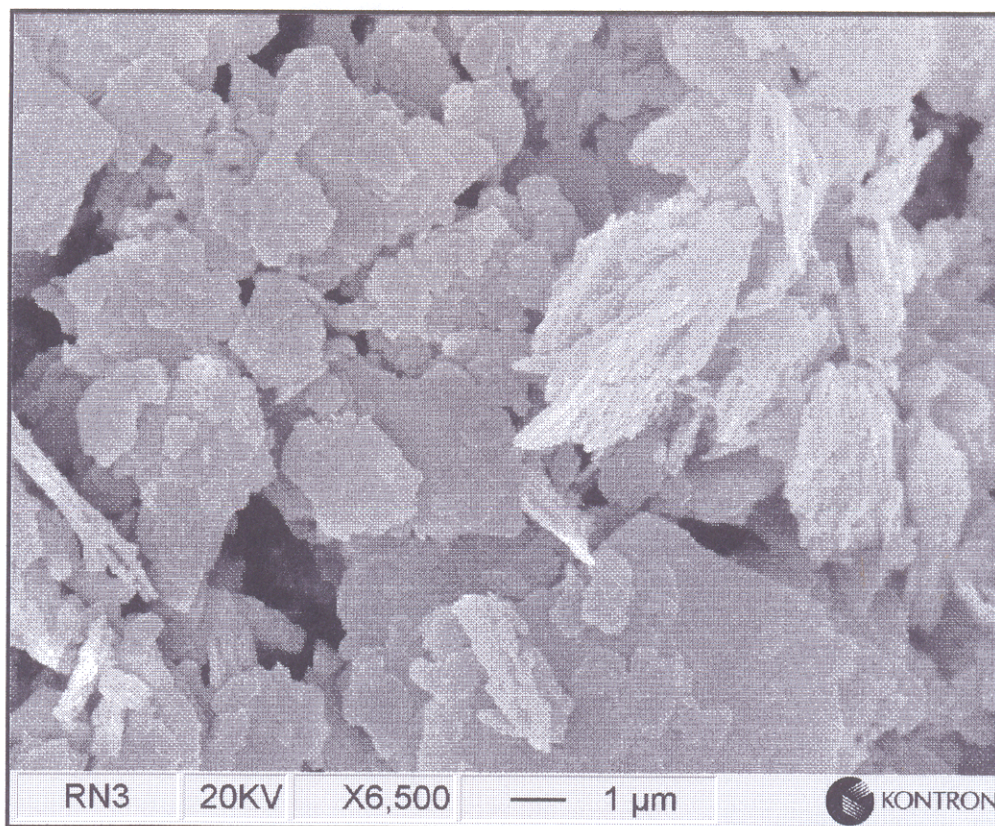


Figura 4.6 – Micrografia eletrônica de varredura do caulim duro.

#### 4.1.2 – Análise Química

O resultado das análises químicas das amostras do caulim duro da região do Rio Capim apresentados na Tabela 4.2, mostram que  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os componentes mais abundantes nas duas amostras, perfazendo assim mais de 75% de cada amostra. A grande diferença entre os materiais está relacionada aos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que apresenta um comportamento diferenciado para o CDB 1,29% em relação ao CDF (10,37%). Os resultados de  $\text{TiO}_2$  encontram-se com valores próximos da unidade, enquanto  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  se situam abaixo de 0,2%, para ambas as amostras.

Tabela 4.2 – Composição química dos materiais de partida

Constituintes (%)	Amostras		
	CDB	CDF	Caulinita teórica
SiO <sub>2</sub>	43,16	38,54	46,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,03	36,81	39,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,29	10,37	-
TiO <sub>2</sub>	1,26	1,12	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,41	13,01	13,96
CaO	< 0,01	< 0,01	-
MgO	0,01	0,03	-
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,15	-
K <sub>2</sub> O	0,01	0,07	-
Σ	<b>99,34</b>	<b>100,11</b>	<b>100,00</b>

Os valores encontrados para SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> nas duas amostras aproximam-se dos valores teóricos da caulinita sugerindo assim a presença dominante deste mineral.

Os elevados valores de Ferro total (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), encontrados na amostra CDF (10,37%) justificam a sua cor avermelhada e estão associados a presença dos minerais hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethita (FeOOH) descritos anteriormente. A amostra CDB apresenta teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na ordem de 1,29%, bem menores que na amostra CDF, mas mesmo assim ainda bastante elevados para a sua utilização como cobertura de papel.

Discretos picos de anatásio (TiO<sub>2</sub>) presentes nos difratogramas de ambas as amostras justificam os teores de TiO<sub>2</sub> (1,26%) e (1,12%) encontrados.

Para Grim (1962 e 1968) em alguns casos ocorre uma pequena substituição de Ferro e/ou Titânio por Alumínio em variedades relativamente mal cristalinas de caulinita.

Observamos ainda que CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O apresentam-se em concentrações inferiores a 0,2% o que é bastante comum em solos e perfis lateríticos na Amazônia, de um modo geral (Costa, 1991).

Na tabela 4.3 estão apresentados valores da análise química do material de partida desta dissertação, de caulins duro (*flint*) de regiões próximas e de caulins de várias localidades do

mundo para efeito de comparação.

**Tabela 4.3 – Composição química do material de partida desta dissertação, de caulins duros (*flint*) de regiões próximas e caulins de várias localidades do mundo.**

Constituintes (%)	Amostras de Caulins						
	CDB	CDF	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	43,16	38,54	44,16	44,00	46,72	44,20	44,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,03	36,81	39,18	37,90	38,46	39,70	37,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,29	10,37	0,51	1,10	0,43	0,21	1,18
TiO <sub>2</sub>	1,26	1,12	1,30	0,20	0,03	1,39	1,80
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,41	13,01	13,97	12,30	12,89	13,78	14,41
CaO	< 0,01	< 0,01	0,03	0,30	0,00	n.d.	0,05
MgO	0,01	0,03	0,01	0,40	0,04	0,03	<0,10
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,15	0,12	0,60	0,07	0,01	0,01
K <sub>2</sub> O	0,01	0,07	0,04	0,60	1,28	0,05	0,03
Σ	<b>99,34</b>	<b>100,11</b>	<b>99,32</b>	<b>97,40</b>	<b>99,92</b>	<b>99,37</b>	<b>99,58</b>

Valores em %, n.d. – não determinado

1 – Caulim *flint* - RCC - PA - Brasil / Sousa (2000)

2 - Sacomã - SP-Brasil / Santos (1992)

3 - Cornwall - U.K / Van Olphen & Fripiat (1979)

4 - Geórgia - USA / Van Olphen & Fripiat (1979)

5 – KM-43/03 – BR-010/ Rio Capim – Brasil / Costa & Moraes (1998)

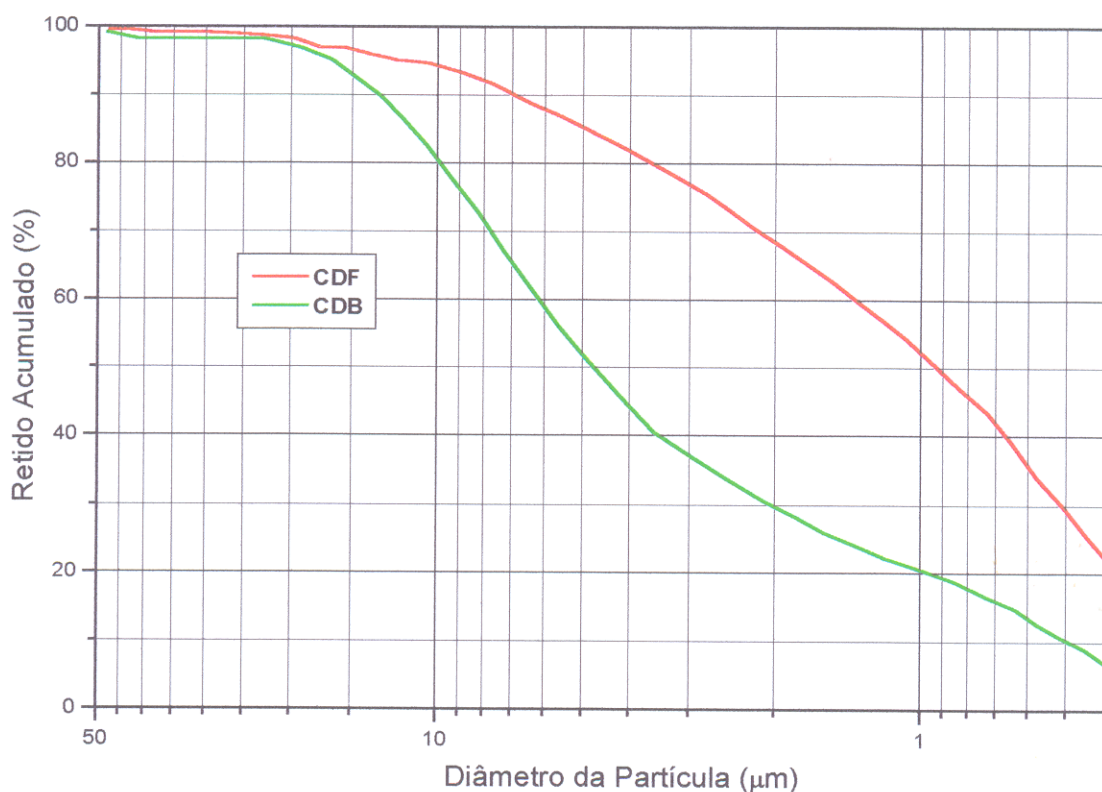
Como pode-se observar, as amostras de caulim duro (CDB e CDF) possuem valores semelhantes as demais amostras de caulim indicadas na Tabela 4.3. Os valores para cada elemento estão próximos há média aritmética do mesmo, para SiO<sub>2</sub>, por exemplo, que a média é em torno de 43,56%, os valores variam de 38,54% (amostra CDF) a 46,72% (amostra 4), ocorre uma variação elevada apenas nos valores para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde na amostra CDF chega a 10,37% onde a média das outras amostras fica em torno de 0,78%.

#### 4.1.3 – Análise Física

##### a) Análise Granulométrica

Para Gomes (1986), a granulometria é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e governa muitas de suas propriedades. Na Figura 4.6 são apresentados os

dados da distribuição granulométrica das amostras CDB e CDF.



**Figura 4.7 – Distribuição granulométrica das amostras CDB e CDF.**

Observa-se que as amostras apresentam diferenças na sua distribuição granulométrica, a amostra CDB apresenta diâmetro médio ( $D_{50}$ ) de partícula em torno de  $5 \mu\text{m}$  enquanto que a amostra CDF em torno de  $1 \mu\text{m}$ . Esta diferença pode estar relacionada a posição das amostras em relação ao horizonte caulínico, pois a amostra CDF está situada mais acima no horizonte e o caulim da Região do Capim é sedimentar.

Sousa (2000) em suas amostras de caulim *flint* encontrou valores de  $D_{50}$  em torno de  $0,6 \mu\text{m}$ . Enquanto Flores (2000) em seu estudo sobre o aproveitamento do rejeito de caulim do Rio Jarí encontrou  $D_{50}$  variando de  $4$  a  $5 \mu\text{m}$  em suas amostras.

#### b) Análise de Área Específica (BET)

Na Figura 4.8, estão apresentados os resultados da área específica das duas amostras.

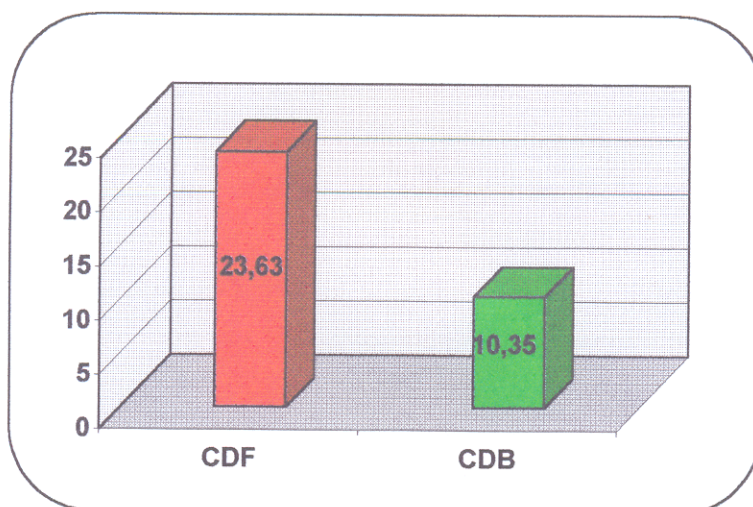


Figura 4.8 – Área Específica das amostras CDB e CDF.

A diferença existente entre os valores encontrados para as amostras CDB e CDF, pode estar relacionada à diferença na composição mineralógica existente entre elas, isto é, a amostra CDF apresenta em sua composição os minerais hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e goethita ( $\text{FeOOH}$ ) que naturalmente apresentam maior área específica em relação a caulinita.

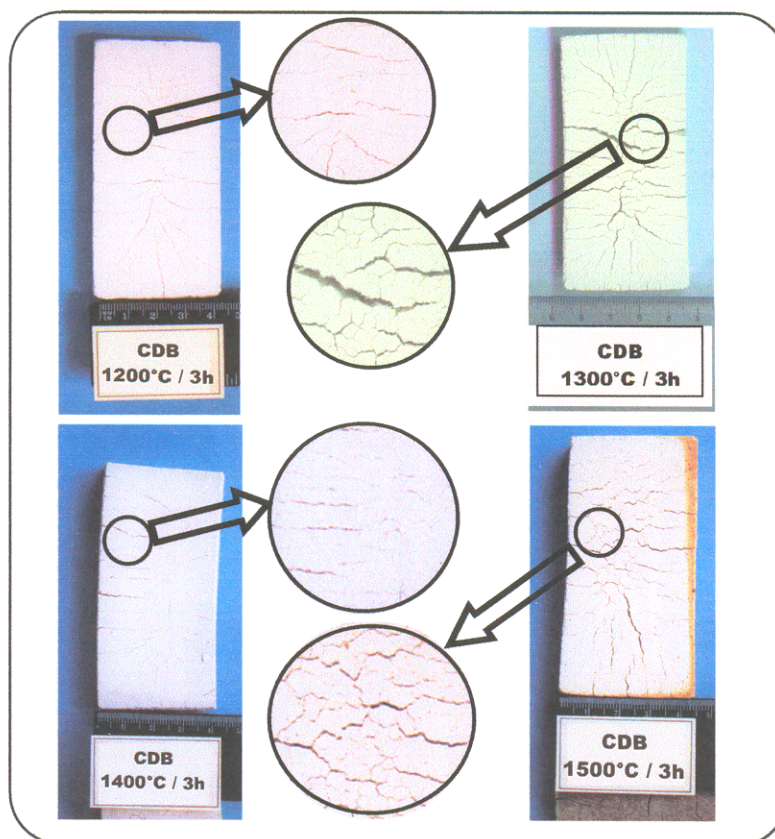
Os valores de área específica, de uma maneira geral considerados baixos quando comparados aos valores encontrados por Dantas & Blasques (2000) para SIOCLAY em torno de  $287,60 \text{ m}^2/\text{g}$ , denotam a sua não aplicabilidade como material adsorvente. Pesquisas realizadas durante o desenvolvimento desta dissertação demonstraram que o caulim duro, material de partida utilizado nesta dissertação, não apresentou um comportamento satisfatório quando utilizado como adsorvente de Arsênio (As).

## 4.2 – ENSAIOS CERÂMICOS

### 4.2.1 – Corpos de Prova

Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, estão apresentados imagens dos corpos de prova das amostras CDB, CDF e CDBC, CP produzido com chamota, respectivamente nas diversas temperaturas de sinterização.

Como pode-se, observar todos os corpos de prova da amostra CDB (Figura 4.9) nas diversas temperaturas de sinterização apresentaram redução no comprimento original (Retração Linear de Sinterização), deformação e elevado número de trincas como mostram os detalhes.



**Figura 4.9 – Corpos de Prova CDB queimados nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C /3h**

Os corpos de prova CDF (Figura 4.10), apesar de apresentarem menor redução no comprimento original, apresentaram ainda deformação e trincas.

Vale ressaltar ainda que tanto os corpos de prova da amostra CDB quanto da amostra CDF, após a sinterização, apresentaram fragilidade, e quando manuseados quebravam-se com facilidade.

Em ambos os casos as deformações e o elevado número de trincas, podem estar relacionados as transformações de fases ocorridas no material de partida durante o processo de

queima, como por exemplo a transformação de sílica amorfa em cristobalita onde a variação de volume é em torno de 14%.

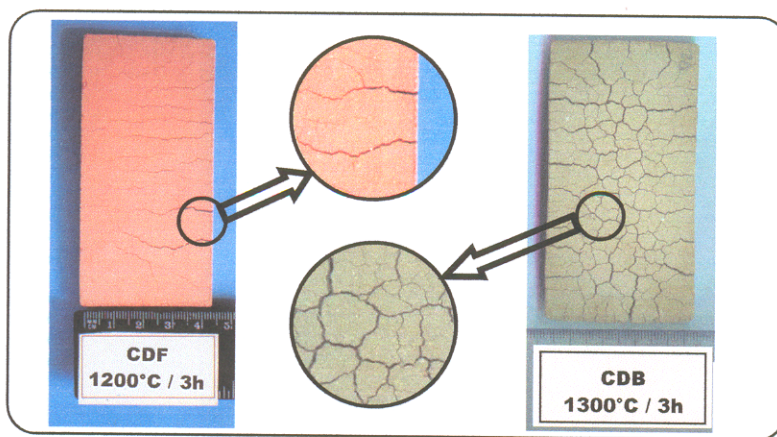


Figura 4.10 – Corpos de Prova CDF nas temperaturas de 1200°C e 1300°C/3h.

Os corpos de prova CDBC (Figura 4.11) referentes a chamota, após conformação apresentaram fragilidade, e quando manuseados quebravam-se com facilidade, necessitando assim a utilização de cola PVA como ligante. Após sinterização os corpos de prova apresentaram pouca retração e não apresentaram deformações ou trincas.

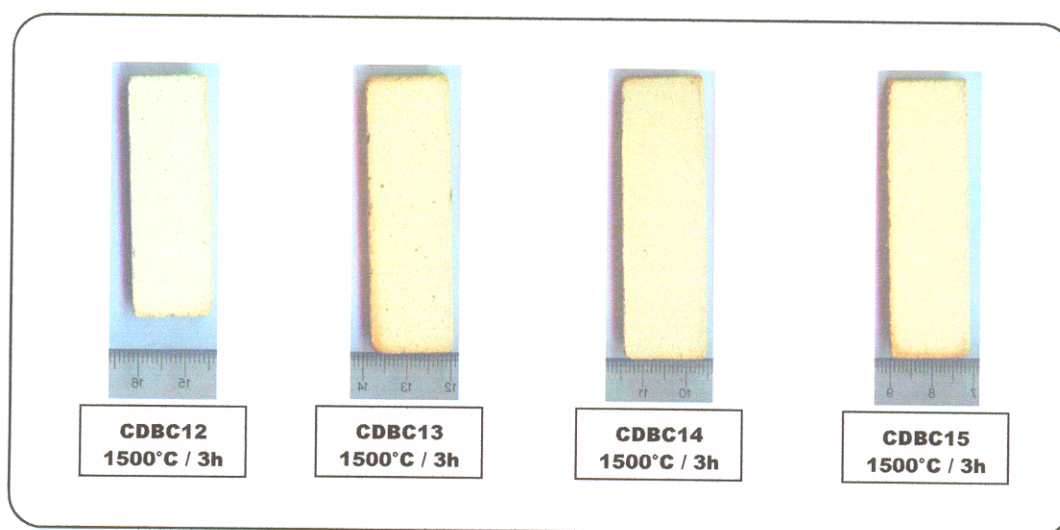


Figura 4.11 – Corpos de Prova CDBC nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C /3h

Os corpos de prova da amostra CDBC12-15 apresentaram maior redução no comprimento original o que pode estar relacionado, também, as transformações de fases ocorridas no material de partida durante o processo de queima, visto que a temperatura de preparação da chamota (1200°C), como será visto posteriormente, não engloba a transformação de sílica amorfa em cristobalita.

#### 4.2.2 – Propriedades Cerâmicas

Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados das propriedades cerâmicas realizadas nos corpos de prova das amostras CDF, CDB e CDBC nas diversas temperaturas. Os valores apresentados referem-se à média aritmética das determinações encontradas em quatro corpos de prova por ensaio de queima.

**Tabela 4.4- Resultado das propriedades cerâmicas**

<b>Amostra</b>	<b>Cor</b>	<b>RLS (%)</b>	<b>TRF (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>AA (%)</b>	<b>PA (%)</b>	<b>MEA (g/cm<sup>3</sup>)</b>
CDF1200	Vermelho	6,18	21,76	20,30	36,67	1,81
CDF1300	Marrom	11,18	40,56	9,01	20,46	2,27
CDB1200	Branco	7,51	11,90	23,22	39,45	1,70
CDB1300	Branco	14,07	20,63	6,80	15,50	2,27
CDB1400	Branco	15,65	15,15	8,40	18,63	2,22
CDB1500	Creme	17,79	5,09	8,20	18,44	2,25
CDBC12-1500	Branco	5,95	305,68	10,11	22,80	2,25
CDBC13-1500	Creme	2,74	111,48	14,65	28,99	1,98
CDBC14-1500	Creme	2,03	117,95	13,73	27,42	2,00
CDBC15-1500	Creme	1,61	125,61	13,22	26,39	1,99

**RLS – Retração Linear de Sinterização; TRF – Tensão de Ruptura à Flexão; AA – Absorção de Água; PA – Porosidade Aparente; MEA – Massa Específica Aparente**

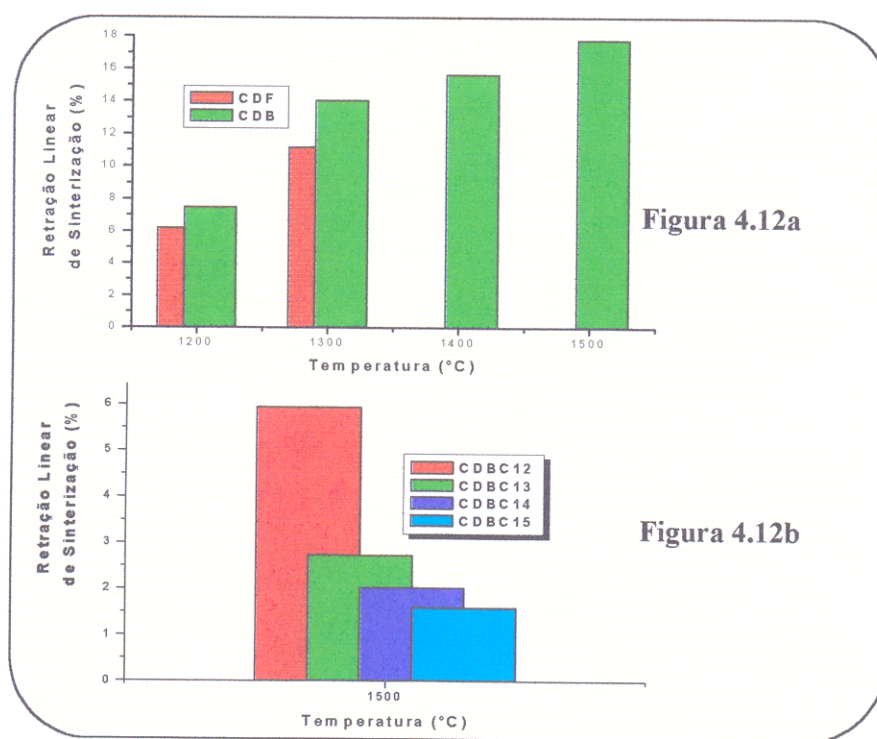
a) Cor

Os corpos de prova não apresentaram muita alteração em relação à cor, sendo possível

distinguir nos corpos de prova das amostras CDB e CDBC uma pequena alteração da cor, variando de branco para creme, quando estes foram sinterizados a temperatura de 1500°C. Os corpos de prova da amostra CDF apresentaram cor vermelha a 1200°C, tendendo para a cor marrom a 1300°C.

#### b) Retração Linear de Sinterização

A Figura 4.12 apresenta os resultados da variação da Retração Linear de Sinterização em função da temperatura. Verifica-se um comportamento semelhante nos corpos de prova das duas amostras (CDB e CDF) (Figura 4.12a), isto é, quanto maior a temperatura de sinterização maior é o valor da Retração Linear de Sinterização.

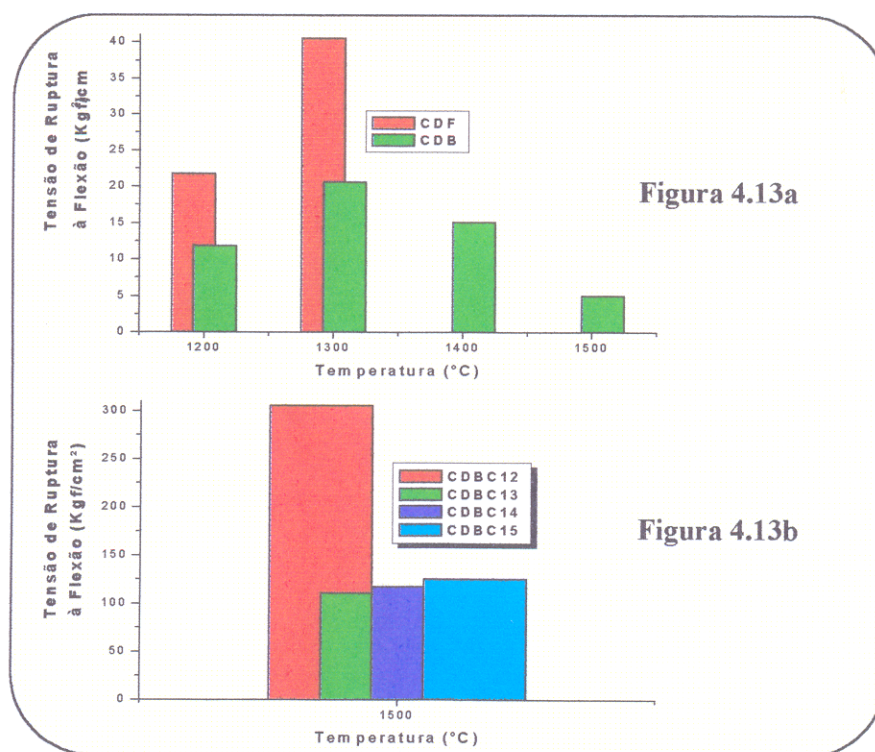


**Figura 4.12 – Variação da Retração Linear de Sinterização com a Temperatura. Figura 4.12a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.12b – Chamota – Amostra CDBC**

Os corpos de prova da chamota (amostras CDBC12-15, CDBC13-15, CDBC14-15 e CDBC15-15), apresentaram uma redução no valor da retração linear em relação a temperatura de preparação da chamota, isto é, quanto maior a temperatura de preparação da chamota, menor o valor da retração linear de sinterização.

### c) Tensão de ruptura à flexão

Na Figura 4.13 estão apresentados os resultados da variação da Tensão de Ruptura à Flexão em função da temperatura.



**Figura 4.13 – Variação da Tensão de Ruptura à Flexão com a Temperatura. Figura 4.13a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.13b – Chamota – Amostra CDBC**

Os corpos de prova da amostra CDF mostraram uma maior resistência, quando comparados a amostra CDB, quando sinterizados a 1300°C, o que pode ser justificado pelo maior nível de sinterização devido a presença de fundente. Já os corpos de prova da amostra CDB apresentaram um comportamento diferenciado, ocorreu um pequeno aumento no valor da

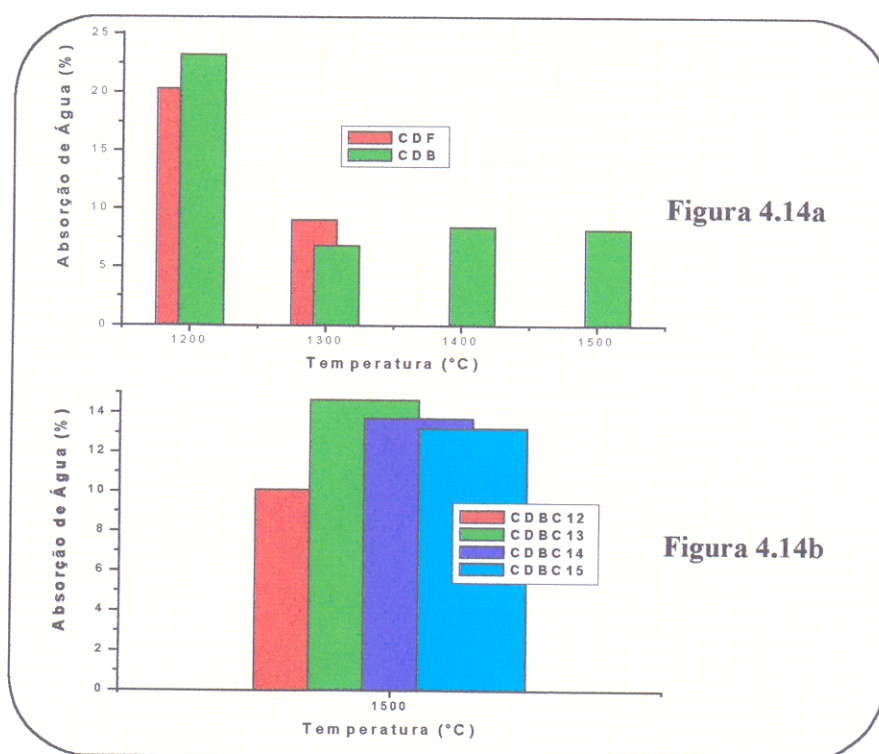
resistência para posterior diminuição.

Vale salientar que os valores obtidos para tensão de ruptura à flexão, das amostras CDB e CDF, são bastante inferiores aos encontrados na literatura, sendo justificados pela presença de deformações (elevado número de trincas) nos corpos de prova após queima.

Os corpos de prova da chamota, de uma maneira geral, apresentaram valores elevados para tensão de ruptura à flexão quando comparados as amostras CDB e CDF. Salientando os corpos da amostra CDBC12-15 onde o valor ultrapassou 300 Kgf/cm<sup>2</sup>.

#### d) Absorção de água

As variações da Absorção de Água em função da temperatura dos corpos de prova das três amostras estão mostradas na Figura 4.14. Percebe-se de uma maneira geral uma redução nos valores em função da elevação da temperatura.

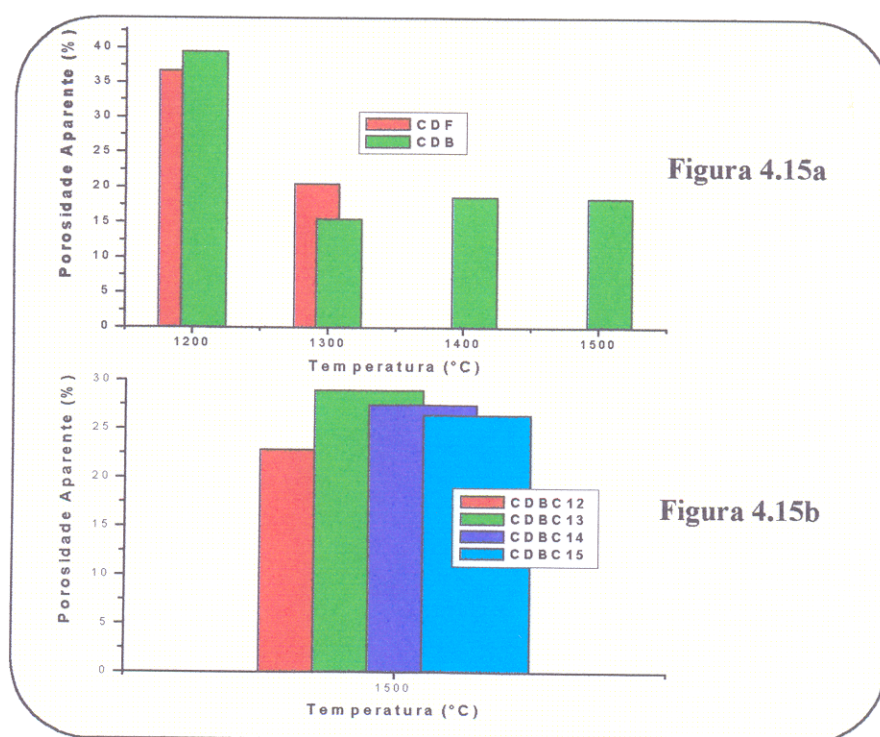


**Figura 4.14 – Variação da Absorção de água com a Temperatura. Figura 4.14a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.14b – Chamota – Amostra CDBC**

Os valores encontrados estão relacionados principalmente ao grau de sinterização sofrido pelo material, isto é, quanto maior o grau de sinterização sofrido pelo material menor será a sua absorção de água, até o limite de fechamento completo dos poros.

e) Porosidade aparente

A Figura 4.15 apresenta os resultados da variação da Porosidade Aparente em função da temperatura. Observa-se um comportamento semelhante a absorção de água, pois como ela, a Porosidade Aparente está relacionada ao grau de sinterização do material.

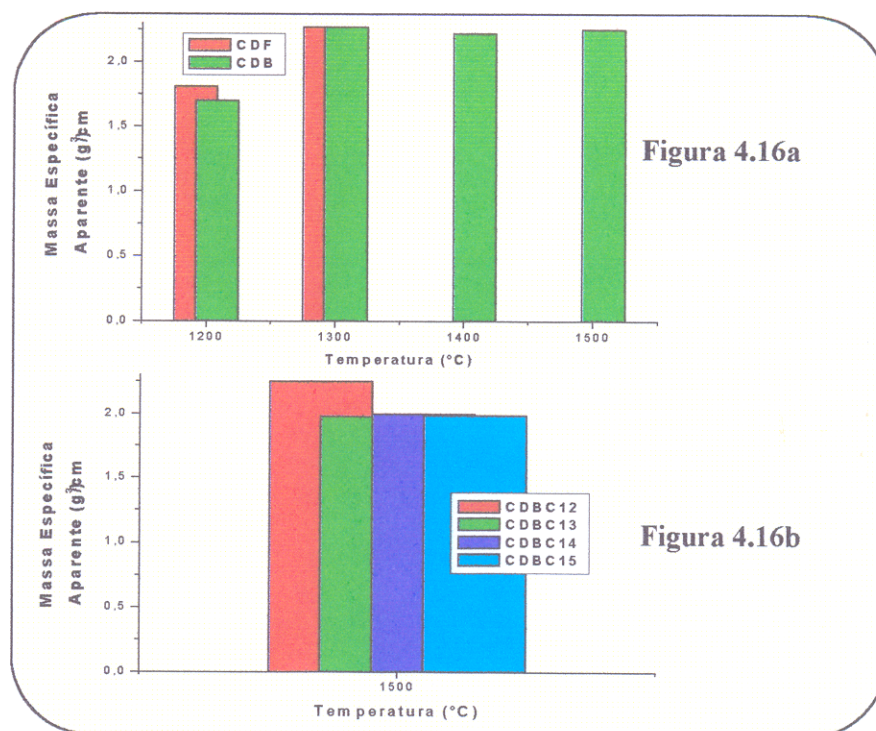


**Figura 4.15 – Variação da Porosidade Aparente com a Temperatura. Figura 4.15a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.15b – Chamota – Amostra CDBC**

f) Massa específica aparente

Na Figura 4.16 estão apresentados os resultados da variação da Massa Específica Aparente em função da temperatura. Pode-se observar que os valores da massa específica

aparente dos corpos de prova referentes as duas amostras sofrem um ligeiro aumento em relação a temperatura de sinterização sendo mais facilmente observado para os corpos de prova CDF.



**Figura 4.16 – Variação da Massa Específica Aparente com a Temperatura. Figura 4.16a – Material de Partida - Amostras CDB e CDF. Figura 4.16b – Chamota – Amostra CDBC**

Os corpos de prova da chamota apresentaram valores muito próximos quando comparados entre si. Salientando apenas os corpos da amostra CDBC12-15 onde o valor é ligeiramente maior.

#### 4.2.3 – Comparação com outros materiais

Com base nos valores observados para as propriedades cerâmicas das duas amostras (CDB e CDF) e da chamota (CDBC), pode-se fazer uma analogia tomando como referência valores obtidos na literatura.

Estão apresentados na Tabela 4.5 argilas e caulins brasileiros utilizados industrialmente, os quais utilizaremos como referência em comparação com o caulim duro utilizado como

material de partida nesta dissertação.

**Tabela 4.5- Argilas e caulins brasileiros utilizados industrialmente**

<b>Id</b>	<b>Descrição da amostra</b>	<b>Utilização</b>
1	Argila Piçarrão, município de ????? (??) – Hildebrando (1998)	-
2	Argila marrom, Cerquilha (SP) – Santos (1992)	Telhas e tijolos
3	Caulim rosa do Sacomã, São Paulo (SP) – Santos (1992)	Cerâmica branca
4	Caulim Horii, Mogi das Cruzes (SP) – Júnior et al. (1981)	-
5	Caulim Diamantina, Diamantina (MG) – Cardoso et al. (1998)	-
6	Argila refratária de serrinha, Buíque(PE) – Baraúna et al. (1983)	Refratários
7	Argila cinza-clara, Garulhos (SP) – Santos (1992)	Refratários

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados das propriedades cerâmicas das argilas e caulins brasileiros descritos na Tabela 4.5.

**Tabela 4.6- Propriedades cerâmicas de Argilas e caulins brasileiros utilizados industrialmente**

<b>Id</b>	<b>Temp. de Queima (°C)</b>	<b>RLS (%)</b>	<b>TRF (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>AA (%)</b>	<b>PA (%)</b>	<b>MEA (g/cm<sup>3</sup>)</b>
1	1190	1,12	12,68	23,24	39,53	1,70
2	1250	n.d.	148,00	7,50	14,00	2,20
3	1250	n.d.	277,00	14,30	30,00	2,01
4	1250	3,80	74,00	23,40	39,50	1,68
5	1250	7,87	112,00	36,51	n.d.	n.d.
6	1450	8,30	854,00	0,17	0,42	2,45
7	1450	n.d.	360,00	0,80	2,40	2,25

A amostra CDF apresentou um comportamento similar ao de materiais utilizados em cerâmica vermelha. Pode-se verificar que os valores obtidos para TRF (CDF1200 – 21,76 Kgf/cm<sup>2</sup> e CDF1300 – 40,56 Kgf/cm<sup>2</sup>), AA (CDF1200 – 20,30% e CDF1300 – 9,01%), PA

(CDF1200 – 36,67% e CDF1300 – 20,46%) e MEA (CDF1200 – 1,81 g/cm<sup>3</sup> e CDF1300 – 2,27 g/cm<sup>3</sup>) estão relativamente próximos aos encontrados por Hildebrando (1998) na argila 1 e Santos (1992) na argila 2, ressaltando apenas os baixos valores de TRF que podem estar relacionados ao elevado número de trincas.

Os corpos de prova da amostra CDB registraram um comportamento diferenciado, os resultados da amostra CDB1200 (RLS - 7,51%, TRF – 11,90 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 23,22%, PA – 39,45%, MEA – 1,70 g/cm<sup>3</sup>) aproximaram-se da amostra 3, utilizada em cerâmica branca, ressaltando apenas os valores bastante inferiores de TRF podendo estar relacionado ao elevado número de trincas. As amostras CDB1300 (RLS – 14,07%, TRF – 20,63 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 6,80%, PA – 15,50%, MEA – 2,27 g/cm<sup>3</sup>), CDB1400 (RLS – 15,65%, TRF – 15,15 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 8,40%, PA – 18,63%, MEA – 2,22 g/cm<sup>3</sup>) e CDB1500 (RLS – 17,79%, TRF – 5,09 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 8,20%, PA – 18,44%, MEA – 2,25 g/cm<sup>3</sup>) apresentaram valores próximos entre si e ressaltando ser este um comportamento não muito desejado para utilização em cerâmica.

Os corpos de prova da chamota (CDBC) registraram um bom comportamento quando medidas suas propriedades cerâmicas. As amostras CDBC12-15 (RLS – 5,95 %, TRF – 305,68 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 10,11 %, PA – 22,80 % e MEA – 2,25 g/cm<sup>3</sup>), CDBC13-15 (RLS – 2,74 %, TRF – 111,48 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 14,65 %, PA – 28,99 % e MEA – 1,98 g/cm<sup>3</sup>), CDBC14-15 (RLS – 2,03%, TRF – 117,95 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 13,73 %, PA – 27,42 % e MEA – 2,00 g/cm<sup>3</sup>) e CDBC15-15 (RLS – 1,61 %, TRF – 125,61 kgf/cm<sup>2</sup>, AA – 13,22 %, PA – 26,39 % e MEA – 1,99 g/cm<sup>3</sup>) quando comparadas as argilas 6 e 7, utilizadas em refratários, apresentaram valores satisfatórios, destacando os baixos valores para RLS.

Os elevados valores de AA e PS, podem também ser indicativos de que o material apresenta alta refratariedade.

#### 4.3 – ESTUDO TÉRMICO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Um estudo das transformações de fases (reações químicas) se faz extremamente útil para a caracterização do material após a sinterização. Este estudo foi realizado por espectroscopia no infravermelho (IV) e difração de raios-x (DRX).

## a) Espectroscopia no infravermelho

Na Figura 4.17 observam-se os espectros na região do infravermelho para as duas amostras estudadas, em várias temperaturas.

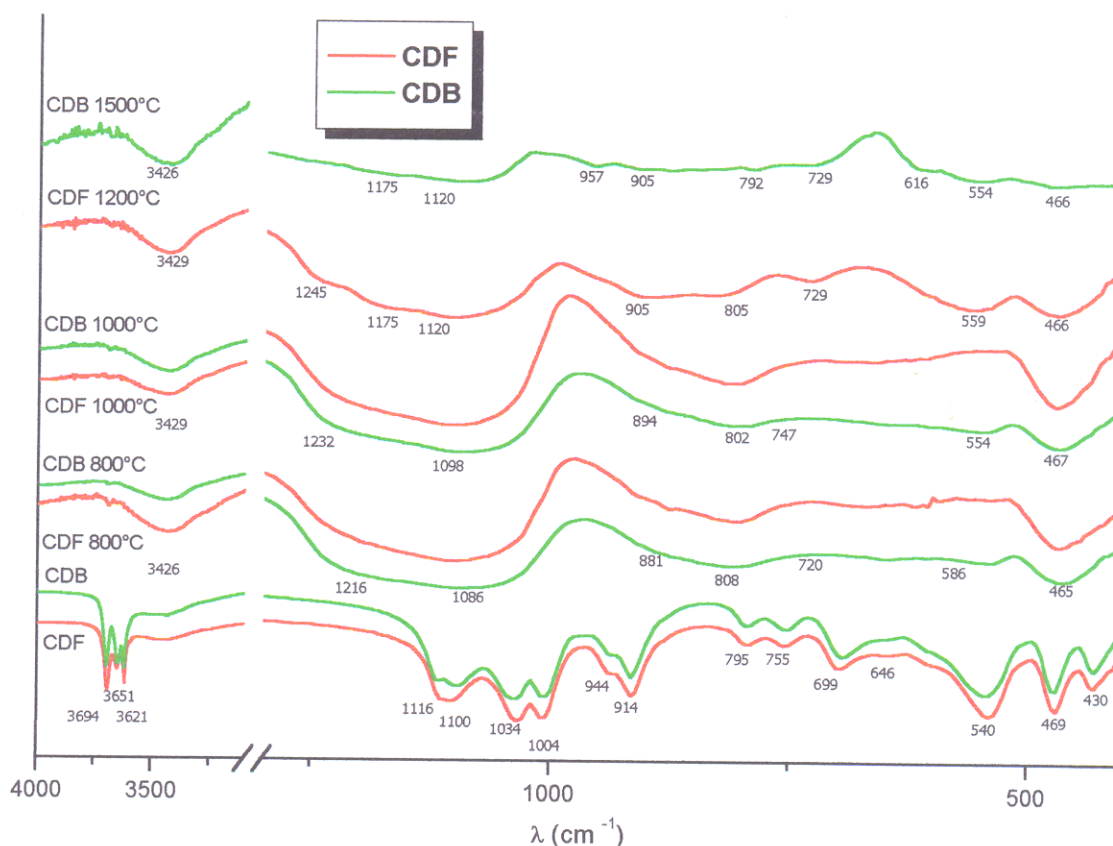


Figura 4.17 – Espectro em infravermelho das amostras CDB e CDF nas diversas temperaturas

Nos espectros CDB e CDF a temperatura ambiente, pode-se notar os estiramentos Al-OH entre  $3700\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$  característicos do mineral caulinita, os quais desaparecem quando da formação da metacaulinita, na curva CDB  $800^\circ\text{C}$ . A ausência da banda em  $541\text{ cm}^{-1}$ , e a presença de outra em torno de  $807\text{ cm}^{-1}$ , confirmam a passagem de caulinita para metacaulinita, nos espectros CDB  $800^\circ\text{C}$ , CDF  $800^\circ\text{C}$ , CDB  $1000^\circ\text{C}$  e CDF  $1000^\circ\text{C}$ , sumindo nos espectros CDF  $1200^\circ\text{C}$  e CDB  $1500^\circ\text{C}$ , em que a fase mulita predomina. Uma banda larga entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, referente a  $-\text{OH}$ , sugere a presença de água, o que é confirmado pela banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , sendo de muito fraca intensidade na amostra à temperatura ambiente. Para Percival et al. (1974) os conjuntos de bandas em  $586, 720, 883\text{ cm}^{-1}$  e em  $1087$  e  $1213\text{ cm}^{-1}$  significam  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  amorfo, respectivamente. Para os espectros CDF  $1200^\circ\text{C}$  e CDB  $1500^\circ\text{C}$

esses sinais praticamente desaparecem. Já os sinais em 1175, 1120, 905 e 466  $\text{cm}^{-1}$  destes espectros sugerem a presença de mulita, que encontram-se ausente nos outros espectros.

### b) Difração de Raios-X

Os resultados de DRX da amostra CDF nas diversas temperaturas estão mostrados na Figura 4.18.

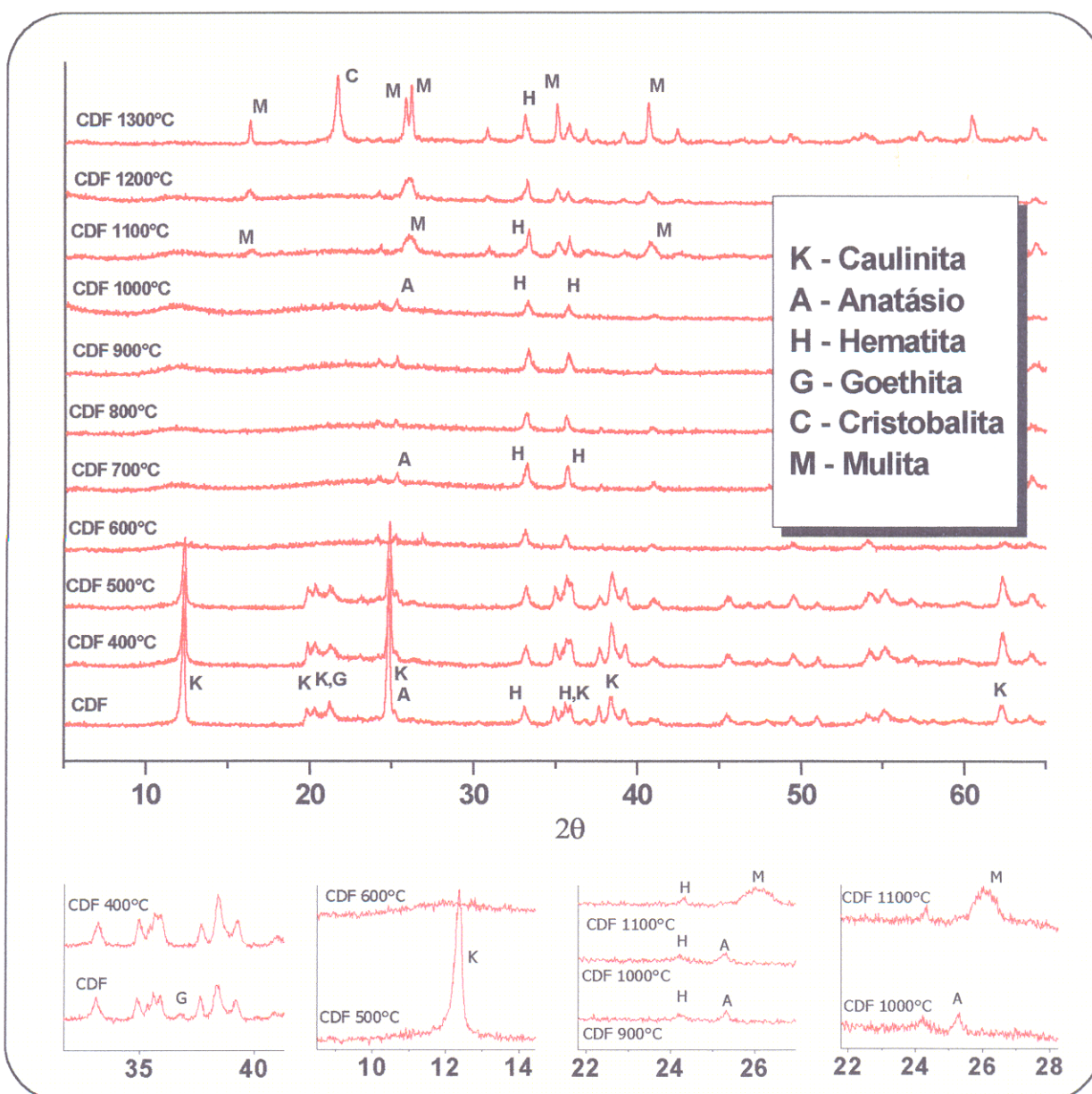
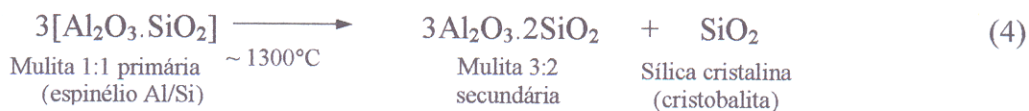
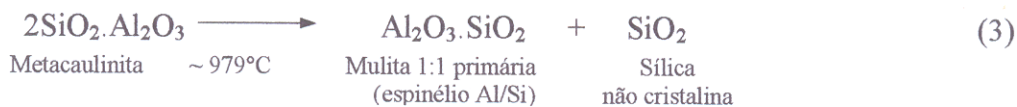


Figura 4.18 – Difratoformas de raios-X da amostra CDF calcinada nas diversas temperaturas

Como pode ser observado, a amostra CDF sofre uma série de transformações nas diversas faixas de temperaturas. Estas transformações seguem as seguintes reações e são descritas por Mackenzie (1970) e Santos (1992).



No difratograma CDF 400°C, observa-se a ausência do pico a 2,43Å (36,94° 2θ) e uma redução na intensidade do pico a 4,17Å (21,24° 2θ), confirmando o previsto na equação (1), isto é, a decomposição da goethita formando vapor de água e óxido de ferro possivelmente não cristalino.

Os picos característicos do mineral caulinita, presentes em CDF, CDF 400°C e CDF 500°C já não aparecem mais no difratograma CDF 600°C. Pode-se salientar ainda a presença de uma banda larga em torno de 8,83 a 5,90Å (10,00° a 15,00° 2θ) de baixa intensidade, característico de materiais não cristalinos a difração de raios-x. Percebível mais facilmente na Figura 4.19. Esta transformação está representada pela equação (2), que corresponde a

desidroxilação da caulinita, com formação de metacaulinita e eliminação de vapor de água produzindo uma perda de massa de 12,15% de acordo com a análise termogravimétrica.

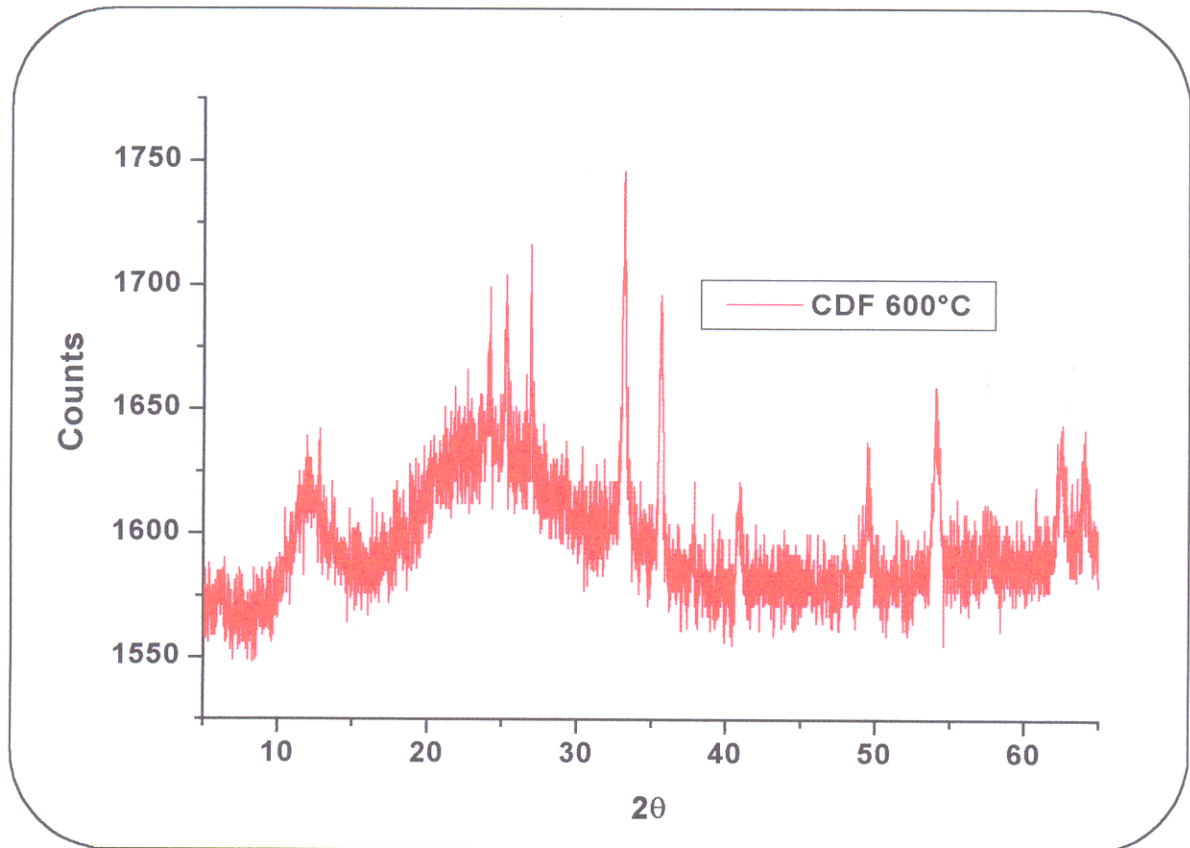


Figura 4.19 – Difratoograma de raios-X da amostra CDF 600°C

No difratograma CDF 1100°C, observa-se o aparecimento de alguns picos de baixa intensidade nas regiões características da mulita, aumentando sua intensidade nos difratogramas CDF 1200°C e 1300°C. Esta transformação está representada pelas equações (3) e (4), onde o óxido de alumínio e a sílica, originalmente da estrutura da caulinita decomposta em fase não cristalina, começam a reagir entre si a  $\pm 973^{\circ}\text{C}$ , para formação de mulita primária.

Observa-se, no difratograma CDF 1300°C, o surgimento do pico a  $4,10\text{\AA}$  ( $21,61^{\circ} 2\theta$ ), característico do mineral cristobalita. Neste patamar de temperatura ocorre a cristalização da sílica não cristalina proveniente da estrutura original da caulinita  $\rightarrow$  metacaulinita a qual transforma-se em cristobalita (equações 4 e 5), isto pode ser evidenciado também pela diminuição da banda localizada entre  $8,83$  a  $5,90\text{\AA}$  ( $10,00$  e  $15,00^{\circ} 2\theta$ ).

Na tabela 4.7 estão contidos os dados difratométricos da amostra CDF nas diversas temperaturas.

**Tabela 4.7 – Dados de difração de raios-X da amostra CDF nas diversas temperaturas de sinterização.**

CDF400		CDF500		CDF600		CDF700		CDF800		CDF900	
d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>
7,161	100	7,129	100	3,680	42	3,671	28	3,682	35	7,323	56
4,459	17	4,459	19	3,525	67	3,513	59	3,525	47	3,667	29
4,363	16	4,347	20	3,312	93	2,693	100	2,692	100	3,513	80
4,175	10	4,179	19	2,698	100	2,512	91	2,518	81	2,682	100
3,573	62	3,833	8	2,516	69	2,380	14	2,380	21	2,508	78
3,383	1	3,575	68	2,382	8	2,201	25	2,205	21	2,196	32
3,927	0	3,512	11	2,207	20	1,892	10	1,892	7	1,890	6
2,695	9	3,377	3	1,839	22	1,834	25	1,836	24	1,831	35
2,565	9	3,693	12	1,695	29	1,689	39	1,692	31	1,688	39
2,514	11	2,562	11	1,598	3	1,596	7	1,622	5	1,615	4
2,495	10	2,515	15	1,486	19	1,482	25	1,481	19	1,480	22
2,384	6	2,492	13	1,452	13	1,451	28	1,451	17	1,449	18
2,340	17	2,381	5								
2,291	8	2,339	18								
CDF1000		CDF1100		CDF1200		CDF1300					
d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>				
3,672	39	5,366	40	5,438	47	7,722	2				
3,524	86	3,655	25	3,671	30	5,413	42				
3,311	41	3,402	79	3,395	100	4,869	4				
2,692	100	2,894	25	3,247	12	4,096	100				
2,512	73	2,684	100	2,901	23	3,784	5				
2,199	22	2,554	55	2,692	98	3,662	6				
1,894	7	2,506	62	2,557	66	3,441	52				
1,833	18	2,431	21	2,510	52	3,398	69				
1,687	23	2,211	48	2,438	17	3,137	3				
1,482	15	1,831	29	2,300	17	2,901	12				
1,450	13	1,684	33	2,217	58	2,702	25				
		1,605	11	2,130	15	2,556	35				
		1,528	28	1,838	18	2,503	17				
		1,478	15	1,687	26	1,834	18				
		1,455	10	1,606	17	2,398	1				
		1,446	29	1,528	27	2,298	8				
				1,479	14	2,218	30				
				1,446	25	2,129	9				
						2,040	1				
						1,956	1				
						1,846	3				
						1,698	5				
						1,684	4				
						1,607	3				
						1,583	6				
						1,530	14				
						1,479	2				
						1,465	3				
						1,449	7				
						1,445	5				

Na Figura 4.20, estão os resultados da difração de raios X da amostra CDB nas diversas temperaturas.

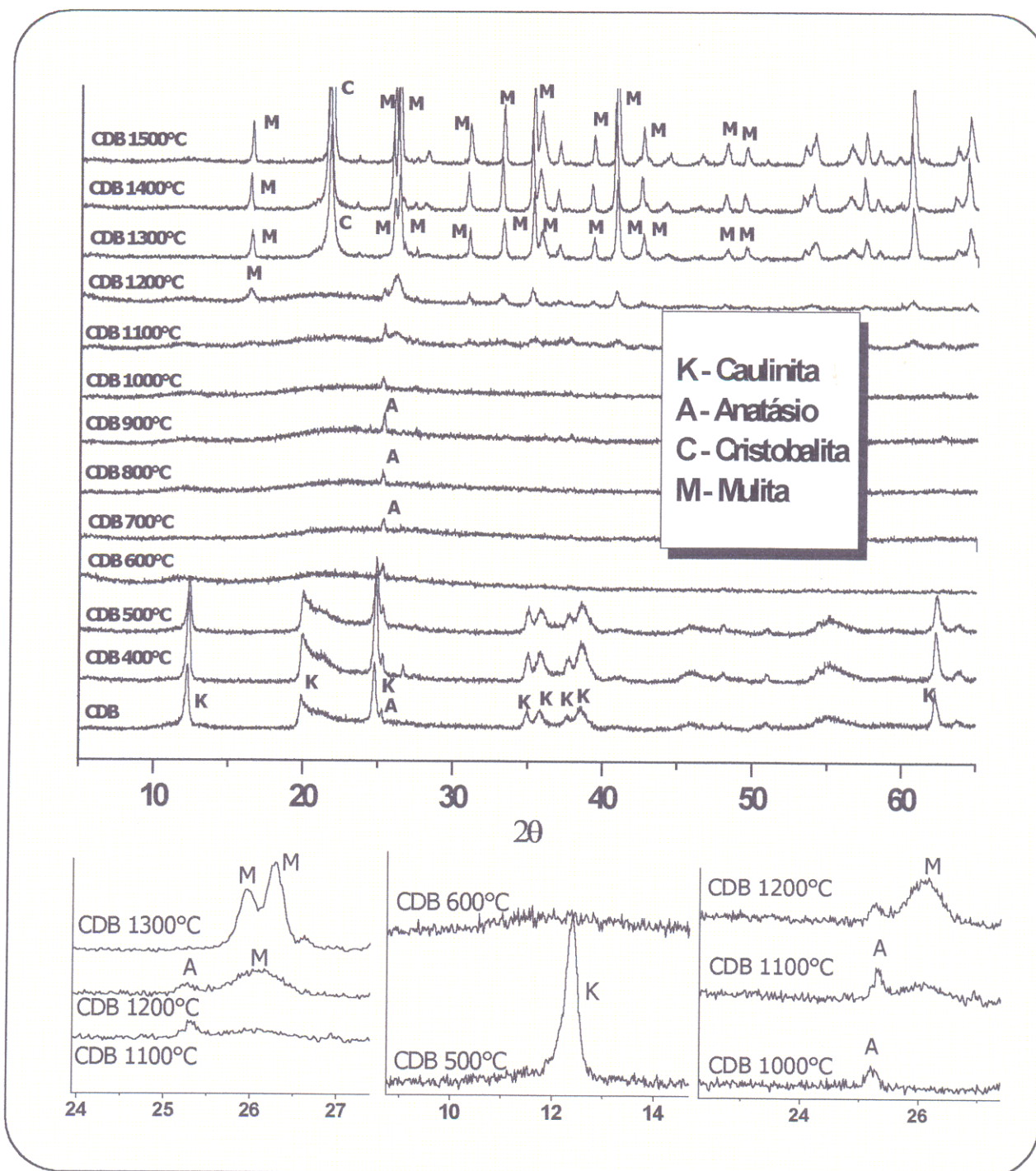
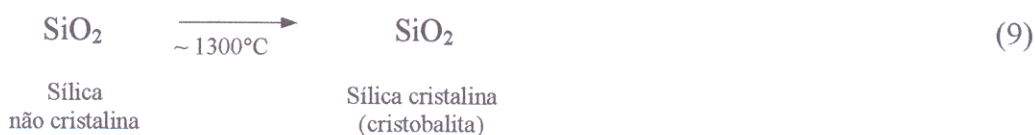
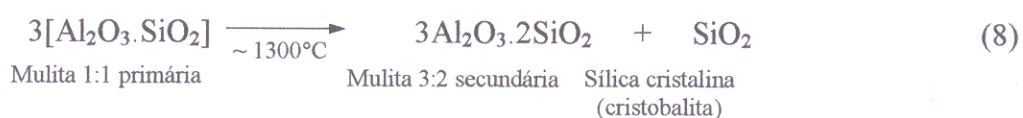
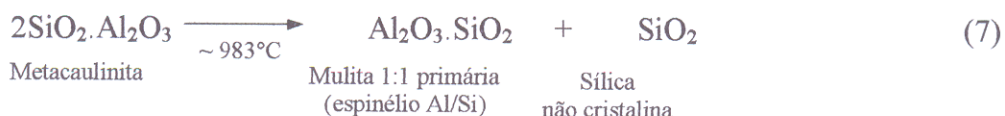
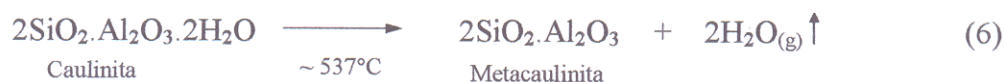


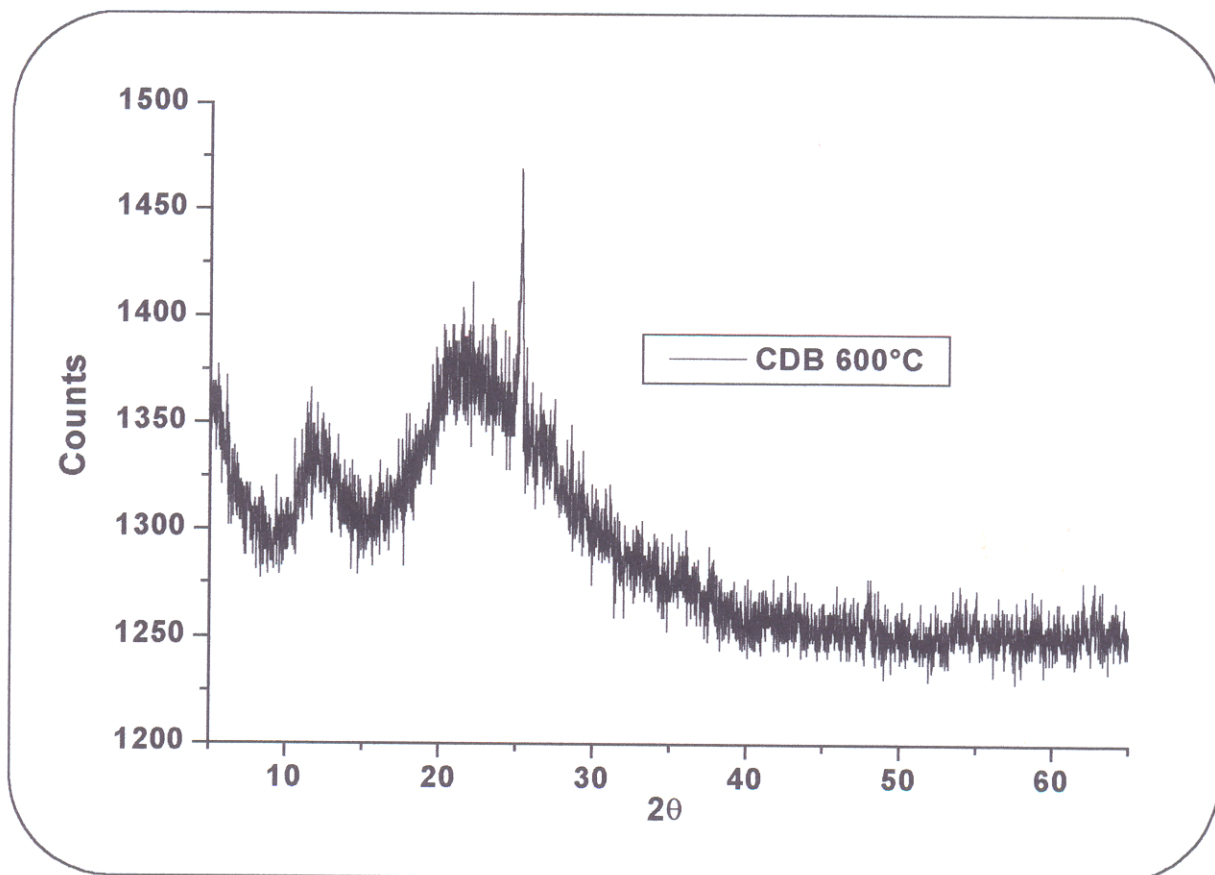
Figura 4.20 – Difratoformas de raios-X da amostra CDB calcinada nas diversas temperaturas.

Pode-se perceber, como na amostra CDF, uma série de transformações que ocorrem segundo as reações abaixo e são descritas por Mackenzie (1970) e Santos (1992).



Como acontece na amostra CDF 600°C, os picos característicos do mineral caulinita, presentes em CDB, CDB 400°C e CDB 500°C, já não estão mais presentes no difratograma da amostra CDB 600°C. Pode-se observar a presença de uma banda larga em torno de 8,83 a 5,90Å (10,00 e 15,00° 2θ) de pouca intensidade, característico de materiais não cristalinos a difração de raios-x. Percebível mais facilmente na Figura 4.21, conforme indicado na equação (6).

Para CDB 1200°C, observa-se o aparecimento de alguns picos pouco intensos, característicos da mulita, tornando-se mais intensos a partir do difratograma CDB 1300°C (equações 7 e 8). Observa-se ainda o aparecimento do pico a 4,10Å (21,61° 2θ), mineral cristobalita. Nesta faixa de temperatura ocorre, como na amostra CDF, a cristalização da sílica não cristalina proveniente da estrutura original da caulinita → metacaulinita, a qual transforma-se em cristobalita (equações 8 e 9). Isto pode ser evidenciado também pela diminuição da banda localizada entre 8,83 a 5,90Å (10,00° e 15,00° 2θ).



**Figura 4.21 – Difratoograma de raios-X da amostra CDB 600°C**

Pode-se observar ainda nas duas amostras (CDF e CDB) a presença do pico a  $3,52\text{\AA}$  ( $25,26^\circ 2\theta$ ), anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) presente em todos os difratogramas até  $1100^\circ\text{C}$  para o CDF e até  $1300^\circ\text{C}$  para o CDB. A ausência da fase anatásio a partir destas temperaturas, segundo Schneider et al. (1994), pode ser atribuída a solubilidade do Ti numa fase não cristalina ou a possibilidade de incorporação do Ti na estrutura da mulita, que pode alcançar até cerca de 6% em peso.

Na tabela 4.8 estão contidos os dados difratométricos da amostra CDB nas diversas temperaturas.

Tabela 4.8. – Dados de difração de raios-X da amostra CDF nas diversas temperaturas de sinterização.

CDB400		CDB500		CDB600		CDB700		CDB800		CDB900	
d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>
7,141	100	7,118	100	4,020	23	7,462	54	3,529	100	7,164	22
4,461	24	4,445	36	3,522	100	4,258	8	1,894	17	3,507	100
4,158	11	3,572	64	3,262	15	3,510	84	1,799	4	3,246	37
3,572	52	3,512	16	2,500	6	3,347	92	1,671	7	3,036	6
3,518	10	3,241	3	2,380	7	2,919	8	1,481	4	2,377	18
3,336	5	2,555	14	1,893	10	2,381	12			1,973	4
2,757	1	2,504	14	1,666	8	2,333	100	<b>CDB1400</b>		1,891	18
2,562	10	2,389	10			1,892	12	d Å	I/I <sub>0</sub>	1,816	12
2,507	10	2,334	17	<b>CDB1200</b>		1,693	6	5,412	29	1,694	6
2,377	7	2,191	2	d Å	I/I <sub>0</sub>	1,665	9	4,274	6	1,665	10
2,337	12	1,979	3	5,412	46	1,623	6	4,109	100	1,491	4
2,185	1	1,891	4	3,524	41	1,481	7	3,787	4	1,479	8
1,988	2	1,789	2	3,406	100			3,443	40		
1,891	2	1,685	3	3,247	12	<b>CDB1300</b>		3,400	61	<b>CDB1500</b>	
1,791	2	1,665	5	2,890	32	d Å	I/I <sub>0</sub>	3,355	5	d Å	I/I <sub>0</sub>
1,685	2	1,572	2	2,697	35	5,384	23	3,260	2	5,373	24
1,668	3	1,558	1	2,551	62	4,096	100	3,186	2	4,075	100
1,541	1	1,488	14	2,429	16	3,773	2	2,897	15	3,768	2
1,489	11	1,457	2	2,386	11	3,431	38	2,702	22	3,424	33
1,458	1			2,297	16	3,387	55	2,554	28	3,383	47
		<b>CDB1100</b>		2,209	59	3,344	9	2,515	16	3,247	1
		d Å	I/I <sub>0</sub>	2,126	15	3,249	4	2,434	7	3,165	4
		7,375	31	1,894	16	3,159	1	2,301	8	2,885	11
		5,441	13	1,844	7	2,886	14	2,215	36	2,693	16
		3,514	100	1,704	12	2,691	18	2,051	24	2,542	22
		3,410	50	1,601	12	2,545	32	1,958	9	2,506	15
		3,302	25	1,543	20	2,506	13	1,892	9	2,426	6
		3,248	18	1,529	26	2,430	5	1,870	2	2,291	6
		2,886	13	1,446	17	2,291	9	1,845	1	2,207	27
		2,706	13			2,209	33	1,798	5	2,122	7
		2,551	18			2,121	9	1,718	1	2,040	2
		2,428	18			2,035	1	1,697	4	1,950	1
		2,382	22			1,955	1	1,629	7	1,888	4
		2,207	20			1,887	3	1,604	3	1,841	3
		2,131	9			1,842	3	1,583	8	1,795	1
		1,892	15			1,795	1	1,568	3	1,714	3
		1,848	3			1,715	3	1,544	1	1,694	5
		1,701	14			1,690	4	1,540	2	1,627	3
		1,665	9			1,623	2	1,528	2	1,602	5
		1,599	4			1,602	6	1,524	18	1,578	2
		1,526	16			1,579	2	1,464	10	1,565	1
		1,482	8			1,461	2	1,446	3	1,547	1
						1,444	8			1,526	14
						1,440	5			1,443	7

## 5- CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta dissertação, podem-se relacionar as seguintes conclusões:

a) em relação à caracterização

Através das análises mineralógica pode-se concluir que o Caulim Duro Branco (CDB) e o Caulim Duro Ferruginoso (CDF) constituem-se essencialmente de caulinita, contendo ainda o mineral anatásio como acessório sendo a principal diferença a presença, no CDF, de elevados teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , relacionados a presença dos minerais hematita e goethita.

A análise de difração de raios-x com posterior cálculo do índice de Hinkley (HI) permitiu mostrar claramente diferenças existentes no grau de cristalinidade existente entre as duas amostras.

A análise de difração de raios-x após calcinação a  $600^\circ\text{C}$ , confirmou a presença de anatásio nas duas amostras e hematita na amostra CDF, sugerindo assim que o processo de calcinação pode ser uma boa metodologia para identificação de impurezas, desde que a mesma não seja destruída quando submetida a temperatura de calcinação o que pode ser facilmente observado no caso do anatásio e da hematita nas amostras CDB e CDF, onde os picos destes minerais são realçados em função da destruição da estrutura da caulinita.

Os valores de  $\text{SiO}_2$  43,16 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,03 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,29 %,  $\text{TiO}_2$  1,26 %,  $\text{H}_2\text{O}^+$  14,41 %,  $\text{CaO}$  <0,01 %,  $\text{MgO}$  0,01 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,13 % e  $\text{K}_2\text{O}$  0,01 % na amostra CDB e  $\text{SiO}_2$  38,54 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  36,81 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10,37 %,  $\text{TiO}_2$  1,12 %,  $\text{H}_2\text{O}^+$  13,01 %,  $\text{CaO}$  <0,01 %,  $\text{MgO}$  0,03 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,15 % e  $\text{K}_2\text{O}$  0,07 % na amostra CDF encontrados na análise química permitiram confirmar os resultados encontrados nas análises mineralógicas, isto é, as amostras serem constituídas essencialmente pelo mineral caulinita, sendo ainda o mineral anatásio encontrado como acessório e hematita e goethita, encontrados apenas na amostra CDF, ser a principal diferença existente entre as duas amostras o que vem a justificar o valor elevado para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10,37 %) encontrado nesta amostra.

Quanto a análise física observa-se que as amostras apresentam diferenças na sua distribuição granulométrica e área específica (BET). A diferença na distribuição granulométrica

pode estar relacionada a posição das amostras no horizonte caulínico. Enquanto que a diferença existente entre os valores encontrados para área específica, pode estar relacionada à diferença na composição mineralógica existente entre elas, isto é, a amostra CDF apresenta em sua composição os minerais hematita e goethita que naturalmente apresentam maior área específica em relação a caulinita.

b) em relação aos ensaios cerâmicos

O Caulim Duro Branco, após queima a 1200 °C, 1300°C, 1400°C e 1500°C, apresentou coloração variando de branca a creme o que viabiliza sua utilização em cerâmica branca (louça, pisos, porcelana, etc.). Apresentou-se ainda com baixo nível de sinterização, tornando possível sua aplicação para refratários.

O Caulim Duro Ferruginoso, após queima a 1200 °C e 1300°C, apresentou coloração vermelha, sendo possível utilizar o mesmo em cerâmica estrutural. A sua utilização em refratários torna-se inviável em função do seu elevado teor de ferro (10,37%).

O CDB apresentou ainda valores baixos em relação a TRF (Tensão de Ruptura a Flexão) o que viabiliza sua utilização como chamota, isto é, após queima a 1200 °C, 1300°C, 1400°C e 1500°C os corpos de prova foram facilmente quebrados para posterior confecção de novos corpos de prova (amostra CDBC).

A amostra CDBC13-1500 sugere que a temperatura de 1300°C seja a temperatura ideal para a preparação da chamota, isto é verificado pela grande variação no valor encontrado para RLS entre as amostras CDBC12-1500 e CDBC13-1500 ( 5,95 % e 2,74 %, respectivamente) e pela pouca variação encontrada entre as amostras CDBC13-1500 e CDBC14-1500 (2,74 % e 2,03 %, respectivamente).

Os valores elevados de PA (Porosidade Aparente) encontrados para as amostras CDBC podem estar relacionados aos valores baixos observados na distribuição granulométrica. Uma preparação granulométrica da chamota pode resultar numa redução nos valores de PA, assim como um aumento do tempo do patamar de queima.

c) em relação às transformações de fases

As técnicas de análise realizadas com o intuito de acompanhar as transformações térmicas ocorridas durante a queima do material, mostraram-se eficazes, ressaltando-se que as mesmas complementam-se para uma melhor avaliação das transformações ocorridas.

A formação de um possível espinélio nas duas amostras, não foi possível ser detectada através de DRX e IV. Entretanto, através da ATD, detecta-se uma transformação exotérmica em torno de 980°C que pode ser atribuída a formação do espinélio, como descrito na literatura.

O início de formação de mulita nas amostras CDF e CDB se dá em temperaturas diferentes: 1100°C para a amostra CDF e 1200°C para amostra CDB, o que pode estar relacionado à diferença na composição química das amostras. A amostra CDF possui teores elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10,31%), neste caso podendo se comportar como fundente, haja visto os baixos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  para ambas as amostras.

A formação de cristobalita ocorreu em ambas as amostras, entre 1200 e 1300°C, o que mostra que a diferença na composição química das amostras não interfere na formação deste mineral.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. JUNIOR, A.; NEVES, L. M. PIERRO, J. 1981. Contribuição para o estudo dos característicos físico-químicos e cerâmicos caulim horii, de Mogi das Cruzes, estado de São Paulo, visando sua utilização como padrão nos ensaios de caulins para uso cerâmico. *Cerâmica*, 27(137):219-224
- ANGELERI, F. B. 1982. Considerações sobre a indústria dos materiais refratários ao calor no Brasil. *Cerâmica*, 28(151): 245-252.
- BALDO, J. B. & SANTOS, W. N. 2002. Phase transitions and their effects on the thermal diffusivity behavior of some SiO<sub>2</sub> polymorphs. *Cerâmica*, 48(307): 172-177.
- BARATA, M. S. & DAL MOLIN D. C. C. 1999. O emprego do rejeito do processo de beneficiamento do caulim para indústria papelreira como material pozolânico altamente reativo. In: ENCONTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA, 1., Belém, 1999. *Resumos expandidos*. CD-ROM.
- BARAÚNA, O. S.; AMORIM, S. P.; ARAÚJO, A. P. R.; QUEIROZ, A. B. 1983. Estudo de uma argila refratária de serrinha, município de Buíque – PE, para a fabricação de tijolos refratários anti-ácidos. *Cerâmica*, 29(160): 115-119
- BASTOS, C. H. L. 1999. Mineração de caulim da Pará Pigmentos SA: Aspectos geológicos e lavra. In: SIMPÓSIO DA GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6., Manaus, 1999. *Boletim de resumos expandidos*. Belém, SBG. v. 1, p. 1-15.
- BASTOS, C. H. L., & ANGÉLICA, R. S. 2001. Variação Lateral de Alvura no Depósito de Caulim da Pará Pigmentos, Rio Capim, Estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 7., Belém, 2001. *Resumos expandidos*.

- BAUMGART, W. 1984. Refractories. In: BAUMGART, W.; DUNHAM, A. C.; AMSTUTZ, G. C., (Eds.). *Process Mineralogy of Ceramic Materials*. Stuttgart, Ferdinand Enke Publishers. p. 80-103.
- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. 1959a. The kaolinite-mullite reaction series: 1, a survey of outstanding problems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7): 311-314.
- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. 1959b. The kaolinite-mullite reaction series: 2, metakaolin. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7): 314-318.
- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. 1959c. The kaolinite-mullite reaction series: 3, the high-temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7): 319-324.
- CARDOSO, S. R. F.; SANTOS, H. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. 1998. Caracterização e Propriedades Cerâmicas de alguns Caulins e Argilas usados em Cerâmica Branca no Estado de São Paulo. *Cerâmica Industria*, 3(4-6): 39-47
- CARVALHO, E. A. & ALMEIDA, S. L. M. 1997. *Caulim e carbonato de sódio: competição na indústria de papel*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 26p. (Série Estudos e Documentos, 41).
- COSTA, M. L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências* 21(2): 146-160.
- COSTA, M. L. & MORAES, E. L. 1998. Mineralogy, geochemistry and gênesis of kaolins from the Amazon region. Spring-Verlag. *Mineralium Deposita*, 33., p.283-297
- DANTAS, A. E. M. & BLASQUES, J. E. M. 2000. *Estudo da cinética de extração ácida do alumínio do caulim*. Belém. Laboratório de Engenharia Química – UFPa. 76p. (TCC).
- DIETZEL, A. 1964. Ber. Dt. Keram. Ges. 41 (1964) 41.

- DNPM. 2000. *Sumário Mineral*. Brasília, Ed. O Line
- DUARTE, A. L. 1996. *Caulim do Morro do Felipe, baixo Rio Jari, contexto geológico e gênese*. Belém, Univ. Federal do Pará. Centro de Geociências. 132p. (Dissertação de Mestrado).
- FLORES, S. M. P. 2000. *Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 191p. (Tese de Doutorado).
- GOMES, C. F. 1986. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 457p.
- GRIM, R. E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*. New York, McGraw Hill. 422p. (International Series in the Earth Planetary Sciences).
- GRIM, R. E. 1968. *Clay Mineralogy*. 2ed. New York, McGraw Hill. 596p. (International Series in the Earth Planetary Sciences).
- HILDEBRANDO, E. A. 1998. *Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural*. Belém, Universidade Federal do Pará. Departamento de Engenharia Química. 82p. (Dissertação Mestrado).
- HINCKLEY, D. N. 1963. Viability in "crystallinity" values among the kaolin deposits minerals of the coastal plain of Geórgia and South Carolina. *Clays Clay Mineralogy* 1:229-235.
- INFORMAÇÕES técnicas, [2001?]. São Paulo, Associação Brasileira de Cerâmica, Disponível em: [http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_5.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_5.asp). Acesso em 12/06/2002.
- JENKINS, R. & SNYDER, R. L. 1996. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. New York, John Wiley & Sons, Inc. 278p.

- KINGERY, W. D. 1963. *Introduction to Ceramics*. London, John Willey & Sons., 781p.
- KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; HIERONYMUS, B. 1996. Depósitos de caulim e argila semi-flint no nordeste do Estado do Pará. *Rev. Bras. de Geociências*, 26(2): 71-80.
- MACKENZIE, R. C. 1970. *Differential Thermal Analysis*. Academ. Press. Inc. Vol1.
- MURRAY, H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Clay Mineral*, 17: 207-221
- NORTON, F. H. 1973. *Introdução à tecnologia cerâmica*. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda. 324p.
- PERCIVAL, H. J.; DUNCAN, J. F.; FOSTER, P. K. 1974. Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra. *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 57. (2): 54-67
- SANTOS, P. S. 1992. *Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo, Ed. Edgard Blücher. 340p.
- SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. A. 1994. *Mullite and mullite ceramics*. England, John Wiley & Sons. 251p.
- SCHÜLLER, K. H. 1984. Silicate Ceramics. In: BAUMGART, W.; DUNHAM, A. C.; AMSTUTZ, G. C., (Eds.). *Process Mineralogy of Ceramic Materials*. Stuttgart, Ferdinand Enke Publishers. p. 1-27
- SEGADÃES, A. M. 1997. *Refractários*. Aveiro, Fundação João Jacinto de Magalhães. 244p.

- SOUZA, D. J. L. 2000. *Caracterização geológica, mineralógica e física da caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 116p. (Dissertação de Mestrado).
- THOREZ, J. 1976. *Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy*. Belgique, G.Lelatte. 90p.
- VAN OLPHEN, H. & FRIPIAT, J. J. 1979. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Oxford, Pergamon Press. 346p.
- VAN VLACK, L. H. 1970. *Princípios de ciência dos materiais*. São Paulo, Edgard Blücher. 427p.
- VAN VLACK, L. H. 1973. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo, Edgard Blücher. 318p.

## ANEXOS

### ANEXO I

```
Private Sub Command1_Click()  
    Call calculo  
End Sub
```

```
Private Sub Command2_Click()  
    Frame1.Visible = False  
    Picture1.Visible = False  
    Picture4.Visible = True  
    Picture6.Visible = True  
    Picture7.Visible = True  
    mnu_arq.Enabled = True  
    mnu_sai.Enabled = True  
    mnu_inf.Enabled = True  
    Label42.Visible = True  
End Sub
```

```
Private Sub Command3_Click()  
    Frame2.Visible = False  
    Frame1.Visible = True  
    Picture1.Visible = True  
    Picture5.Cls  
    Label27.Caption = Empty  
    Label32.Visible = False  
    Label33.Visible = False  
    Label34.Visible = False  
    Label35.Visible = False  
    Label36.Visible = False  
    Label37.Visible = False  
    Label38.Visible = False  
    Line14.Visible = False  
    Line15.Visible = False  
End Sub
```

```
Private Sub Command4_Click()  
    Unload Me  
End Sub
```

```
Private Sub Command5_Click()  
    Clipboard.Clear  
    Clipboard.SetData Picture5.Image  
End Sub
```

```
Private Sub Command6_Click()
```

```
    Frame1.Visible = False  
    Picture1.Visible = False  
    Picture4.Visible = True  
    Picture6.Visible = True  
    Picture7.Visible = True  
    Frame3.Visible = False  
    mnu_arq.Enabled = True  
    mnu_sai.Enabled = True  
    mnu_inf.Enabled = True  
    Label42.Visible = True
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Dir1_Change()
```

```
    File1.Path = Dir1.Path
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Drive1_Change()
```

```
    Dir1.Path = Drive1.Drive
```

```
End Sub
```

```
Private Sub File1_dblClick()
```

```
    Call calculo
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Form_Load()
```

```
    Me.Move (Screen.Width - Me.Width) / 2, (Screen.Height - Me.Height) / 2
```

```
End Sub
```

```
Private Sub mnu_arq_Click()
```

```
    mnu_arq.Enabled = False  
    mnu_inf.Enabled = False  
    mnu_sai.Enabled = False  
    Frame1.Visible = True  
    Picture1.Visible = True  
    Picture4.Visible = False  
    Picture6.Visible = False  
    Picture7.Visible = False  
    Label42.Visible = False
```

```
    Response = MsgBox("O arquivo a ser selecionado deve ser em formato *.UDF, convertido, no  
programa APD (PHILIPS, arquivos ASCII), a partir do arquivo original *.RD.", vbOKOnly +  
vbInformation, "Atenção !!!")
```

```
End Sub
```

```
Private Sub mnu_met_Click()
```

```
    mnu_arq.Enabled = False
```

```

mnu_inf.Enabled = False
mnu_sai.Enabled = False
Frame3.Visible = True
Picture4.Visible = False
Picture6.Visible = False
Picture7.Visible = False
Label42.Visible = False
End Sub

Private Sub mnu_prog_Click()
    Form2.Show 1
End Sub

Private Sub mnu_sai_Click()
    Unload Me
End Sub

Function calculo()
    Dim intens As Integer
    Dim dtetag As Double
    Dim soma, m, b, somaxy, somax2 As Double
    caminho = File1.Path
    arquivo = File1.FileName
    If Right(caminho, 1) = "\" Then
        camin = Left(caminho, (Len(caminho) - 1))
    Else
        camin = caminho
    End If
    If arquivo = "" Then
        Response = MsgBox("Selecione o arquivo !!!", vbOKOnly + vbCritical, "Atenção !!!")
        GoTo erro1
    End If
    arq = camin + "\" + arquivo
    aq = Len(arquivo)
    arquivo2 = Left(arquivo, (aq - 3))
    arq2 = camin + "\" + arquivo2 + ".tmp"
    Open arq For Input As #1
    Open arq2 For Output As #2
    Do While Not EOF(1)
        bc = bc + 1
        Line Input #1, texto
        If Left(texto, 7) = "DataAng" Then
            dtetainiint = Left(texto, 19)
            dtetainiin = Right(dtetainiint, 2)
            dtetainifac = Left(texto, 23)
            dtetainifa = Right(dtetainifac, 3)
            dtetafimint = Left(texto, 29)

```

```

dtetafimin = Right(dtetafimint, 2)
dtetafimfac = Left(texto, 33)
dtetafimfa = Right(dtetafimfac, 3)
dtetager = dtetainiin + dtetainifa
dtetag = CDBl(dtetager)
End If
If Left(texto, 7) = "SampleI" Then
  amostra = Right(texto, (Len(texto) - 12))
  am = Left(amostra, (Len(amostra) - 2))
End If
Picture3.Visible = True
Label27.Caption = am
If Left(texto, 9) = "ScanStepS" Then
  contadorfra = Left(texto, 21)
  contadorfr = Right(contadorfra, 3)
  contadorint = Left(texto, 17)
  contadorin = Right(contadorint, 2)
  contador = contadorin + contadorfr
  cont = CInt(contador)
End If
If bc = 21 Then
  dteta = dtetag
End If
If bc > 20 Then
  intens1 = Left(texto, 8)
  int1 = Right(intens1, 4)
  Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int1
  dteta = dteta + cont
  intens2 = Left(texto, 17)
  int2 = Right(intens2, 4)
  Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int2
  dteta = dteta + cont
  intens3 = Left(texto, 26)
  int3 = Right(intens3, 4)
  Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int3
  dteta = dteta + cont
  intens4 = Left(texto, 35)
  int4 = Right(intens4, 4)
  Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int4
  dteta = dteta + cont
  intens5 = Left(texto, 44)
  int5 = Right(intens5, 4)
  Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int5
  dteta = dteta + cont
  intens6 = Left(texto, 53)
  int6 = Right(intens6, 4)
  Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int6

```

```

dteta = dteta + cont
intens7 = Left(texto, 62)
int7 = Right(intens7, 4)
Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int7
dteta = dteta + cont
intens8 = Left(texto, 71)
int8 = Right(intens8, 4)
Print #2, Space(6 - Len(dteta)); dteta, int8
dteta = dteta + cont
End If
Loop
Close #1
Close #2
Open arq2 For Input As #1
Br = 0
m = 0
p = 0
X = 0
X1 = 0
X2 = 0
X3 = 0
X4 = 0
maior = 0
maior2 = 0
maior3 = 0
soma = 0
soma2 = 0
b = 0
Do While Not EOF(1)
  Line Input #1, texto
  doistetainteiro = Left(texto, 4)
  doistetaint = Right(doistetainteiro, 2)
  doisteta = Left(texto, 7)
  doistet = Right(doisteta, 5)
  intensidadeint = Right(texto, 4)
  If doistetaint > 17 And doistetaint < 24 Then
    Br = Br + 1
    int2 = (((-4575 * intensidadeint) + 5490000) / 1200)
    dt2 = (((8415 * doistet) - (151470000)) / 6000)
    If Br = 1 Then
      Picture5.DrawStyle = 0
      Picture5.Line (-500, 4575)-(dt2, int2), &HFF&
    End If
    Picture5.DrawStyle = 0
    Picture5.Line -(dt2, int2), &HFF&
    If doistetaint > 17 And doistetaint < 19 Then
      m = m + 1

```

```

    soma = soma + intensidadeint
    media = (soma) / m
End If
If doistet > 19700 And doistet < 19920 Then
    If intensidadeint > maior Then
        maior = intensidadeint
        X1 = doistet
        menor = maior
    End If
End If
If doistet > 19920 And doistet < 20210 Then
    If intensidadeint < maior And menor > intensidadeint Then
        menor = intensidadeint
        X = doistet
    End If
End If
If doistet > 20210 And doistet < 20430 Then
    If intensidadeint > maior2 Then
        maior2 = intensidadeint
        X2 = doistet
    End If
End If
If doistet > 21100 And doistet < 21320 Then
    If intensidadeint > maior3 Then
        maior3 = intensidadeint
        X3 = doistet
    End If
End If
If doistet > 21830 And doistet < 22230 Then
    p = p + 1
    soma2 = soma2 + intensidadeint
    media2 = (soma2) / p
    X4 = 22100
End If
End If
Loop
Close #1
'regressão
mediay = (menor + media2) / 2
mediax = (X + X4) / 2
somax2 = ((X - mediax) ^ 2) + ((X4 - mediax) ^ 2)
somaxy = ((X - mediax) * menor) + ((X4 - mediax) * media2)
a = mediay
If somax2 <> 0 Then
    b = (somaxy) / somax2
End If
Br = a + (b * (X2 - mediax))

```

```

Bru = a + (b * (X3 - mediax))
Picture5.DrawStyle = 0
intmen = (((-4575 * media) + 5490000) / 1200)
Picture5.Line (0, intmen)-(8415, intmen), &HFF0000
intmaix = (((-4575 * maior2) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 2
Picture5.Line (1000, intmaix)-(4500, intmaix), &HFF0000
intmai = (((-4575 * maior3) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 2
Picture5.Line (4000, intmai)-(5600, intmai), &HFF0000
intmai = (((-4575 * maior2) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 0
Picture5.Line (1500, intmai)-(1500, intmen), &HFF0000
intmen = (((-4575 * menor) + 5490000) / 1200)
dtmen = (((8415 * X) - (151470000)) / 6000)
intmen2 = (((-4575 * media2) + 5490000) / 1200)
dtmen2 = (((8415 * X4) - (151470000)) / 6000)
Picture5.DrawStyle = 0
Picture5.Line (dtmen, intmen)-(dtmen2, intmen2), &HFF0000
dtmai = (((8415 * X2) - (151470000)) / 6000)
intmai2 = (((-4575 * (Br - 50)) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 0
Picture5.Line (dtmai, intmai)-(dtmai, intmai2), &HFF0000
dtmai = (((8415 * X2) - (151470000)) / 6000)
intmai2 = (((-4575 * (Br)) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 2
Picture5.Line (dtmai, intmai2)-(dtmai - 1200, intmai2), &HFF0000
dtmai = (((8415 * X3) - (151470000)) / 6000)
intmai = (((-4575 * (maior3)) + 5490000) / 1200)
intmai2 = (((-4575 * (Bru - 50)) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 0
Picture5.Line (dtmai, intmai)-(dtmai, intmai2), &HFF0000
dtmai = (((8415 * X3) - (151470000)) / 6000)
intmai2 = (((-4575 * (Bru)) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 2
Picture5.Line (dtmai, intmai2)-(dtmai + 1200, intmai2), &HFF0000
dtmaixm = (((8415 * X2) - (151470000)) / 6000)
intmai = (((-4575 * (maior2)) + 5490000) / 1200)
intmai2 = (((-4575 * (Br)) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 0
Picture5.Line (dtmaixm - 1000, intmai)-(dtmaixm - 1000, intmai2), &HFF0000
dtmaixi = (((8415 * X3) - (151470000)) / 6000)
intmai = (((-4575 * (maior3)) + 5490000) / 1200)
intmai2 = (((-4575 * (Bru)) + 5490000) / 1200)
Picture5.DrawStyle = 0
Picture5.Line (dtmaixi + 900, intmai)-(dtmaixi + 900, intmai2), &HFF0000

```

```

Frame1.Visible = False
Frame2.Visible = True
Label32.Left = 1450
pos = ((maior2 - media) / 2) + media
Label32.Top = (((-4575 * (pos)) + 5490000) / 1200)

Label32.Visible = True
Label33.Left = (dtmaixm - 1050)
pos2 = ((maior2 - Br) / 2) + Br
Label33.Top = (((-4575 * (pos2)) + 5490000) / 1200)
Label33.Visible = True
Label34.Left = (dtmaixi + 850)
pos3 = ((maior3 - Bru) / 2) + Bru
Label34.Top = (((-4575 * (pos3)) + 5490000) / 1200)
Label34.Visible = True
Label35.Left = 3000
pos4 = media + 70
Label35.Top = (((-4575 * (pos4)) + 5490000) / 1200)
Label35.Visible = True
pos5 = X1 - 65
Label36.Left = (((8415 * pos5) - (151470000)) / 6000)
pos6 = maior + 65
Label36.Top = (((-4575 * (pos6)) + 5490000) / 1200)
Label36.Visible = True
pos7 = X2 - 65
Label37.Left = (((8415 * pos7) - (151470000)) / 6000)
pos8 = maior2 + 65
Label37.Top = (((-4575 * (pos8)) + 5490000) / 1200)
Label37.Visible = True
pos9 = X3 - 65
Label38.Left = (((8415 * pos9) - (151470000)) / 6000)
pos10 = maior3 + 65
Label38.Top = (((-4575 * (pos10)) + 5490000) / 1200)
Label38.Visible = True
Line14.X1 = (((8415 * X2) - (151470000)) / 6000)
Line14.X2 = (((8415 * (X2 + 20)) - (151470000)) / 6000)
Line14.Y1 = (((-4575 * (maior2 + 65)) + 5490000) / 1200)
Line14.Y2 = (((-4575 * (maior2 + 65)) + 5490000) / 1200)
Line14.Visible = True
Line15.X1 = (((8415 * (X3 + 60)) - (151470000)) / 6000)
Line15.X2 = (((8415 * (X3 + 80)) - (151470000)) / 6000)
Line15.Y1 = (((-4575 * (maior3 + 65)) + 5490000) / 1200)
Line15.Y2 = (((-4575 * (maior3 + 65)) + 5490000) / 1200)
Line15.Visible = True
Text1.Text = Format((maior2 - media), "###0.00")
Text2.Text = Format((maior2 - Br), "###0.00")
Text3.Text = Format((maior3 - Bru), "##0.00")

```

```
If (maior2 - media) <> 0 Then
    Text4.Text = Format((((maior2 - Br) + (maior3 - Bru)) / (maior2 - media)), "###0.00")
Else
    Text4.Text = 0
End If
Kill arq2
erro1:
End Function
```