



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

**TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS E PROPRIEDADES CERÂMICAS DE RESÍDUOS  
DE CAULINS DAS REGIÕES DO RIO CAPIM E DO RIO JARI – BRASIL**

TESE APRESENTADA POR

**MARLICE CRUZ MARTELLI**

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

Data de Aprovação: **23 / 03 / 2006**

Co-orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica

## Comitê de Tese

---

ROBERTO DE FREITAS NEVES (Orientador)

---

HERBERT PÖLLMANN

---

FRANCISCO ROLANDO VALENZUELA DIAZ

---

MARCONDES LIMA DA COSTA

---

VANDA PORPINO LEMOS

Belém

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)  
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

---

Martelli, Marlice Cruz

**Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do rio Capim e do rio Jarí-Brasil.** / Marlice Cruz Martelli; orientador, Roberto de Freitas Neves; co-orientador, Rômulo Simões Angélica. - 2006

160 f. : il

Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2006.

1.Caulim 2. Resíduos 3.Mullita 4. Cerâmica 5. Rio Capim-PA 6. Rio Jarí-AP 7. Amazônia I. Neves, Roberto de Freitas, orient. II Angélica, Rômulo Simões, co-orient. III Título.

**CDD 20. ed.: 553.6109811**

---

Aos meus amados filhos Fábio, Alessandra e Marcela  
Ao meu esposo Alfredo

*In memoriam* a meu pai Paulo  
À minha mãe Estella

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves, pela sua orientação, motivação, e apoio na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFPA, pela liberação para efetuar o Curso de Doutorado em Geoquímica.

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica, pela préstima participação como co-orientador.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller do Centro de Geociências da UFPA, pelos ensinamentos das análises de ATD, TG e por sua valiosa contribuição na análise de quantificação de fases pelo método Rietveld.

Ao Dr. Hilton Tulio do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu de Pesquisas Emílio Goeldi, pela dedicação durante as análises no microscópio eletrônico de varredura.

À Sra Walmeire Lopes do Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Geociências da UFPA, pela colaboração das análises de difração de raios X.

Ao Engenheiro Orlando dos Santos Ferreira da Caulim Amazônia S.A., pelas análises granulométricas dos caulins, realizadas nesta empresa.

Às empresas CADAM S.A. - Caulim da Amazônia S.A. e PPSA - Pará Pigmentos S.A. pelo fornecimento das matérias-primas para uso neste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEQAL/CT/UFPA, que cooperaram de alguma forma para a efetivação deste trabalho.

## SUMÁRIO

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>DEDICATÓRIA</b>                                                                                               | iii |
| <b>AGRADECIMENTOS</b>                                                                                            | iv  |
| <b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b>                                                                                      | ix  |
| <b>RESUMO</b>                                                                                                    | 1   |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                                                  | 2   |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                                              | 3   |
| 1.1 ÍMPORTÂNCIA DA PESQUISA                                                                                      | 3   |
| 1.2 PANORÂMA DE MERCADO DO SETOR REFRAATÁRIO                                                                     | 4   |
| 1.3 BENEFICIAMENTO DE CAULIM                                                                                     | 6   |
| 1.4 OBJETIVOS                                                                                                    | 7   |
| 1.4.1 Proposta de utilização industrial desses rejeitos para aplicação em cerâmica de refratários e/ou porcelana | 7   |
| 1.4.2 Estudo mineralógico das reações alumina /sílica processadas a elevadas temperaturas                        | 7   |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                                                   | 8   |
| 2.1 SÍNTESE DE MATERIAIS                                                                                         | 8   |
| 2.2 MATERIAIS CERÂMICOS REFRAATÁRIOS                                                                             | 8   |
| 2.3 PROPRIEDADES DOS REFRAATÁRIOS                                                                                | 9   |
| 2.3.1 Refratariedades Simples                                                                                    | 9   |
| 2.3.2 Propriedades Mecânicas                                                                                     | 10  |
| 2.3.3 Propriedades Físicas                                                                                       | 10  |
| 2.3.4 Resistência ao Choque Térmico                                                                              | 10  |
| 2.4 MATÉRIAS PRIMAS REFRAATÁRIAS                                                                                 | 11  |
| 2.4.1 Argilas                                                                                                    | 11  |
| 2.4.2 Argilas Refratárias                                                                                        | 12  |
| 2.4.3 Caulim                                                                                                     | 12  |
| 2.4.4 Sílica                                                                                                     | 15  |
| 2.4.5 Materiais Aluminosos                                                                                       | 15  |
| 2.5 TRANSFORMAÇÃO DE FASES                                                                                       | 15  |
| 2.5.1 Sílica                                                                                                     | 17  |
| 2.5.2 Anatásio                                                                                                   | 19  |
| 2.5.3 Caulinita                                                                                                  | 20  |
| 2.6 CRISTALINIDADE                                                                                               | 22  |
| 2.7 QUANTIFICAÇÃO DE FASES                                                                                       | 23  |
| 2.8 MATERIAIS REFRAATÁRIOS SÍLICO-ALUMINOSOS                                                                     | 25  |
| 2.8.1 Refratários Silimaníticos                                                                                  | 25  |
| 2.8.2 Refratários Mullíticos                                                                                     | 26  |
| 2.8.3 Refratários Argilosos                                                                                      | 26  |
| 2.9 SÍNTESE DE MULLITA                                                                                           | 27  |

|          |                                                                        |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.10     | PROCESSO DE PRODUÇÃO DE REFRAATÓRIOS                                   | 29 |
| 2.10.1   | <b>Rejeito do Beneficiamento de Caulim</b>                             | 30 |
| 2.10.2   | <b>Chamota</b>                                                         | 31 |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODO</b>                                              | 32 |
| 3.1      | INTRODUÇÃO                                                             | 32 |
| 3.2      | CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA DOS REJEITOS             | 33 |
| 3.3      | PRODUÇÃO DE MATERIAL CALCINADO                                         | 33 |
| 3.4      | CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS CALCINADOS | 33 |
| 3.5      | PRODUÇÃO DE MATERIAL REFRAATÓRIO                                       | 34 |
| 3.6      | DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS                                | 35 |
| <b>4</b> | <b>CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS INDUSTRIAIS</b>                          | 36 |
| 4.1      | INTRODUÇÃO                                                             | 36 |
| 4.2      | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)                                              | 36 |
| 4.2.1    | <b>Método</b>                                                          | 36 |
| 4.2.2    | <b>Resultados</b>                                                      | 37 |
| 4.2.3    | <b>Cristalinidade</b>                                                  | 40 |
| 4.3      | ANÁLISE QUÍMICA                                                        | 45 |
| 4.3.1    | <b>Método</b>                                                          | 45 |
| 4.3.2    | <b>Resultados</b>                                                      | 45 |
| 4.4      | ANÁLISE GRANULOMÉTRICA                                                 | 47 |
| 4.4.1    | <b>Material Retido</b>                                                 | 47 |
| 4.4.2    | <b>Material Passante</b>                                               | 47 |
| 4.5      | ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) E TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)             | 51 |
| 4.5.1    | <b>Método</b>                                                          | 51 |
| 4.5.2    | <b>Cinética Química</b>                                                | 51 |
| 4.5.3    | <b>Resultados</b>                                                      | 54 |
| 4.6      | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)                              | 61 |
| 4.6.1    | <b>Método</b>                                                          | 61 |
| 4.6.2    | <b>Resultados</b>                                                      | 61 |
| 4.7      | CONCLUSÕES                                                             | 63 |
| 4.7.1    | <b>Caracterização de Rejeitos Industriais</b>                          | 63 |
| 4.7.2    | <b>Cristalinidade</b>                                                  | 63 |
| 4.7.3    | <b>Granulometria</b>                                                   | 64 |
| 4.7.4    | <b>Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica</b>                 | 64 |
| 4.7.5    | <b>Microscopia Eletrônica de Varredura dos Rejeitos</b>                | 64 |
| <b>5</b> | <b>ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES - DRX</b>                        | 65 |
| 5.1      | INTRODUÇÃO                                                             | 65 |
| 5.2      | MÉTODO                                                                 | 65 |
| 5.3      | FASES FORMADAS A TEMPERATURAS BAIXAS                                   | 65 |
| 5.3.1    | <b>Resultados</b>                                                      | 65 |
| 5.4      | FASES FORMADAS A TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS                           | 71 |
| 5.4.1    | <b>Resultados</b>                                                      | 71 |
| 5.5      | FASES FORMADAS A TEMPERATURAS ALTAS                                    | 74 |

|          |                                                                           |     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.5.1    | <b>Resultados</b>                                                         | 74  |
| 5.6      | ADIÇÃO DE FERRO (EFEITO DE IMPUREZA NA FORMAÇÃO DE MULLITA)               | 79  |
| 5.6.1    | <b>Resultados</b>                                                         | 79  |
| 5.7      | CONCLUSÕES                                                                | 81  |
| <b>6</b> | <b>QUANTIFICAÇÃO DE FASES</b>                                             | 82  |
| 6.1      | INTRODUÇÃO                                                                | 82  |
| 6.2      | PROGRAMA X'PERT HIGHSCORE                                                 | 83  |
| 6.2.1    | <b>Método</b>                                                             | 83  |
| 6.2.2    | <b>Resultados</b>                                                         | 83  |
| 6.3      | APLICAÇÃO DO MÉTODO RIETVELD (ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA)                  | 85  |
| 6.3.1    | <b>Método Rietveld</b>                                                    | 85  |
| 6.3.2    | <b>Execução do Programa</b>                                               | 86  |
| 6.3.3    | <b>Análise Semi-quantitativa</b>                                          | 87  |
| 6.3.4    | <b>Modelos Estruturais</b>                                                | 87  |
| 6.3.5    | <b>Resultados do Refinamento</b>                                          | 87  |
| 6.4      | COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS SEMI-QUANTITATIVOS                            | 93  |
| 6.5      | CONCLUSÕES                                                                | 94  |
| <b>7</b> | <b>ANÁLISE TEXTURAL DOS REJEITOS CALCINADOS</b>                           | 95  |
| 7.1      | INTRODUÇÃO                                                                | 95  |
| 7.2      | MÉTODO                                                                    | 96  |
| 7.3      | MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS                                                 | 97  |
| 7.3.1    | <b>Temperaturas Baixas (600 e 800°C) e Intermediárias (1000 e 1200°C)</b> | 97  |
| 7.3.2    | <b>Temperaturas Elevadas (1400 e 1500°C)</b>                              | 101 |
| 7.4      | INFLUÊNCIA DO FERRO NA FORMAÇÃO DE MULLITA                                | 103 |
| 7.4.1    | <b>Efeito do Fe Estrutural</b>                                            | 103 |
| 7.4.2    | <b>Efeito do Fe Não Estrutural</b>                                        | 103 |
| 7.5      | ACIDO FLUORÍDRICO (ETCHING)                                               | 105 |
| 7.5.1    | <b>Efeito da Temperatura e do Fe Estrutural</b>                           | 105 |
| 7.5.2    | <b>Efeito da Temperatura e do Fe Não Estrutural</b>                       | 106 |
| 7.5.3    | <b>Comparação Fe Estrutural e Fe Não Estrutural</b>                       | 108 |
| 7.5.4    | <b>Efeito da Temperatura e Adição de HF</b>                               | 108 |
| 7.5.5    | <b>Efeito do HF na Região Fora da Cavidade</b>                            | 109 |
| 7.6      | ANÁLISE POR EDS                                                           | 114 |
| 7.7      | CONCLUSÕES                                                                | 118 |
| <b>8</b> | <b>APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS</b>                                            | 119 |
| 8.1      | INTRODUÇÃO                                                                | 119 |
| 8.2      | COMPORTAMENTO DE QUEIMA A TEMPERATURAS ELEVADAS                           | 119 |
| 8.2.1    | <b>Retração Linear de Sinterização</b>                                    | 119 |
| 8.2.2    | <b>Resultados</b>                                                         | 120 |
| 8.3      | ENSAIO DE REFRACTORIEDADE                                                 | 124 |
| 8.3.1    | <b>Cone Pirométrico</b>                                                   | 124 |
| 8.3.2    | <b>Resultados da Refratariedade</b>                                       | 126 |
| 8.4      | ENSAIOS CERÂMICOS                                                         | 129 |

|              |                                         |     |
|--------------|-----------------------------------------|-----|
| <b>8.4.1</b> | <b>Porosidade Aparente (PA)</b>         | 129 |
| <b>8.4.2</b> | <b>Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)</b> | 129 |
| <b>8.4.3</b> | <b>Resultados</b>                       | 130 |
| <b>8.5</b>   | <b>CONCLUSÕES</b>                       | 133 |
| <b>9</b>     | <b>CONCLUSÕES FINAIS</b>                | 134 |
|              | <b>BIBLIOGRAFIA</b>                     | 136 |



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

|             |                                                                                                                            |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1  | Visão do panorama do mercado brasileiro de refratários.                                                                    | 4  |
| Figura 1.2  | Distribuição das empresas de refratários no território nacional.                                                           | 4  |
| Figura 2.1  | Estrutura do tipo tetraedro e octaedro.                                                                                    | 14 |
| Figura 2.2  | Retículo cristalino da caulinita: Constituído por uma folha octaédrica (AlOOH) e uma tetraédrica (SiO <sub>2</sub> ).      | 14 |
| Figura 2.3  | Mecanismo de sinterização.                                                                                                 | 16 |
| Figura 2.4  | Polimorfos mais comuns da sílica e temperaturas de inversão.                                                               | 18 |
| Figura 2.5  | Expansão térmica dos minerais de sílica.                                                                                   | 19 |
| Figura 2.6  | Projeção da fase espinélio Al/Si proposta por Brindley & Nakahira (1959 b): (a) camada tetraédrica; (b) camada octaédrica. | 21 |
| Figura 2.7  | Diagrama de fases Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> .                                                      | 28 |
| Figura 2.8  | Fluxograma do processo de beneficiamento de caulim.                                                                        | 29 |
| Figura 4.1  | Difratogramas de raios X dos rejeitos de caulim, CR, PR e ESP.                                                             | 38 |
| Figura 4.2  | Difratogramas de raios X dos rejeitos das amostras, PRF, CDF e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              | 39 |
| Figura 4.3  | Difratogramas das amostras dos rejeitos CR, PR e CDF para o cálculo do índice de Hinckley.                                 | 42 |
| Figura 4.4  | Difratogramas das amostras dos rejeitos CR, PR e CDF para o cálculo do índice de Lietard.                                  | 43 |
| Figura 4.5  | Distribuição granulométrica dos rejeitos de caulim CR e PR.                                                                | 49 |
| Figura 4.6  | Distribuição granulométrica dos rejeitos de caulim CR original e os calcinados a 600°C e a 1000°C.                         | 49 |
| Figura 4.7  | Distribuição granulométrica dos rejeitos de caulim PR original e os calcinados a 600°C e a 1000°C.                         | 50 |
| Figura 4.8  | Comparação das distribuições granulométricas dos rejeitos de caulim CR e PR originais e os calcinados a 1000°C.            | 50 |
| Figura 4.9  | Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) de amostras de rejeitos de beneficiamento de caulim CR e PR.    | 55 |
| Figura 4.10 | Curvas de ATD das amostras de rejeitos CR e PR até 1460°C.                                                                 | 56 |
| Figura 4.11 | Curvas de ATD da amostra CR para diferentes taxas de aquecimento.                                                          | 57 |
| Figura 4.12 | Curvas de ATD da amostra PR para diferentes taxas de aquecimento.                                                          | 58 |
| Figura 4.13 | Dados obtidos da regressão linear da amostra CR.                                                                           | 59 |
| Figura 4.14 | Dados obtidos da regressão linear da amostra PR.                                                                           | 60 |
| Figura 4.15 | Micrografias dos rejeitos, em pó, da região do rio Jari (CR) e do rio Capim (PR).                                          | 62 |

|             |                                                                                                                                          |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.1  | Difratogramas de raios X do rejeito de caulim CR calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.                                                | 67  |
| Figura 5.2  | Difratogramas de raios X do rejeito de caulim PR calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.                                                | 68  |
| Figura 5.3  | DRX das amostras CR-900 e PR -900, em destaque na região em torno de 45,8 °2θ, de possível formação da fase espinélio.                   | 69  |
| Figura 5.4  | DRX das amostras CR-1000 e PR-1000, em destaque na região em torno de 45,8 °2θ.                                                          | 70  |
| Figura 5.5  | Difratogramas de raios X do rejeito de caulim CR calcinado a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 3 horas no patamar de queima.                   | 72  |
| Figura 5.6  | Difratogramas de raios X do rejeito de caulim PR calcinado a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 3 horas no patamar de queima.                   | 73  |
| Figura 5.7  | Difratogramas de raios X do rejeito de caulim CR calcinado a 1300°C, 1400°C e 1500°C.                                                    | 75  |
| Figura 5.8  | Difratogramas de raios X do rejeito de caulim PR calcinado a 1300°C, 1400°C e 1500°C.                                                    | 76  |
| Figura 5.9  | Comparação dos difratogramas de raios X dos rejeitos de caulim CR e PR calcinados a 1500°C por 3 horas no patamar de queima.             | 77  |
| Figura 5.10 | Detalhes dos difratogramas da amostra CR-1400 e os de silimanita, mullita e cianita.                                                     | 78  |
| Figura 5.11 | Difratogramas das amostras PRF calcinadas nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500°C.                                                       | 80  |
| Figura 6.1  | Difratograma de PR-1500 utilizando o programa X'pert HighScore.                                                                          | 84  |
| Figura 6.2  | Diferenças entre os difratogramas calculado e o observado da amostra PR80F20.                                                            | 91  |
| Figura 6.3  | Diferenças entre os difratogramas calculado e o observado da amostra PR-1500.                                                            | 92  |
| Figura 7.1  | Micrografias do rejeito CR calcinado a 600 e 800°C.                                                                                      | 98  |
| Figura 7.2  | Micrografias do rejeito CR calcinado a 1000 e 1200°C.                                                                                    | 99  |
| Figura 7.3  | Imagens do rejeito PR calcinado a 600, 800 e 1000°C.                                                                                     | 100 |
| Figura 7.4  | Imagem do rejeito PR calcinado a 1200°C.                                                                                                 | 101 |
| Figura 7.5  | Micrografias do rejeito CR calcinadas a 1400 e 1500°C, respectivamente, preparadas em lâminas delgadas.                                  | 102 |
| Figura 7.6  | Micrografias das fraturas de corpos de prova de amostras PR calcinadas a 1400 e 1500°C, respectivamente.                                 | 102 |
| Figura 7.7  | Micrografias de amostras PRF e PR calcinadas a 1400°C.                                                                                   | 104 |
| Figura 7.8  | Micrografias de amostras PRF e PR calcinadas a 1500°C.                                                                                   | 104 |
| Figura 7.9  | Micrografias de amostras CR calcinadas a 1400 e 1500°C respectivamente, preparadas em lâminas delgadas, com imersão em HF por 4 minutos. | 105 |
| Figura 7.10 | Micrografias de amostras PR calcinadas a 1400 e 1500°C respectivamente, preparadas em lâminas delgadas, com imersão em HF por 4 minutos. | 106 |

|             |                                                                                                                                                          |     |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 7.11 | Micrografias de amostras PRF e PR calcinadas a 1400°C e confeccionadas em seção polida, com imersão em HF por 4 minutos.                                 | 107 |
| Figura 7.12 | Micrografias de amostras PRF e PR calcinadas a 1500°C e confeccionadas em seção polida, com imersão em HF por 4 minutos.                                 | 107 |
| Figura 7.13 | Micrografias de amostras CR e PRF calcinadas a 1500°C, preparadas em lâmina delgada e em seção polida, respectivamente, com imersão em HF por 4 minutos. | 108 |
| Figura 7.14 | Micrografias de amostras PRF calcinadas a 1300, 1400 e 1500°C, com imersão em ácido fluorídrico por 4 minutos e preparadas em seção polida.              | 109 |
| Figura 7.15 | Micrografias de amostras CR calcinadas a 1500°C, preparadas em seção polida, sem e com HF, respectivamente.                                              | 110 |
| Figura 7.16 | Imagens de PR calcinadas a 1500°C, em seção polida, sem e com HF.                                                                                        | 110 |
| Figura 7.17 | Micrografias de amostras PRF calcinadas a 1400°C, sem e com imersão em ácido fluorídrico a 5% por 4 por 14 minutos.                                      | 111 |
| Figura 7.18 | Micrografias de fraturas de corpo de prova de amostras PRF calcinadas a 1500°C, sem e com imersão em ácido fluorídrico por 4 e por 14 minutos.           | 112 |
| Figura 7.19 | Micrografias de amostras PRF calcinadas a 1500°C, preparadas em seção polida, sem e com imersão em ácido fluorídrico por 4 e por 14 minutos.             | 113 |
| Figura 7.20 | Micrografias do rejeito CR calcinado a 1500°C, em lâmina delgada.                                                                                        | 115 |
| Figura 7.21 | Micrografia de fratura de corpo de prova do rejeito PR calcinado a 1500°C e imerso por 4 minutos em HF.                                                  | 116 |
| Figura 7.22 | Micrografia do rejeito PRF calcinado a 1500°C, em seção polida e imerso por 14 minutos em HF.                                                            | 117 |
| Figura 8.1  | Retração Linear de Sinterização dos corpos de prova de CR e PR calcinados a várias temperaturas.                                                         | 120 |
| Figura 8.2  | Corpos de prova do rejeito CR calcinados a várias temperaturas.                                                                                          | 121 |
| Figura 8.3  | Corpos de prova do rejeito PR calcinados a várias temperaturas.                                                                                          | 122 |
| Figura 8.4  | Fotos dos corpos de prova de CR calcinados a 1200 e a 1500°C.                                                                                            | 123 |
| Figura 8.5  | Fotos dos corpos de prova de PR calcinados a 1200 e a 1500°C.                                                                                            | 124 |
| Figura 8.6  | Cones pirométricos de ORTON padrões e cones de ensaio das amostras do rejeito CR.                                                                        | 127 |
| Figura 8.7  | Cones pirométricos de ORTON padrões e cones de ensaio das amostras do rejeito PR.                                                                        | 128 |
| Figura 8.8  | Representação do corpo de prova para ensaio de tensão de ruptura à flexão.                                                                               | 130 |
| Figura 8.9  | Corpos de prova da chamota PR (CH-PR15) e do rejeito PR-1500.                                                                                            | 130 |
| Figura 8.10 | Porosidade aparente dos corpos de prova de CH-PR e PR calcinados a várias temperaturas.                                                                  | 131 |
| Figura 8.11 | Tensão de Ruptura a Flexão (TRF) dos corpos de prova de CR e PR calcinados a várias temperaturas.                                                        | 131 |

## TABELAS

|            |                                                                                                                                                                      |     |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1.1 | Índice de preços para algumas matérias-primas refratárias.                                                                                                           | 5   |
| Tabela 1.2 | Preços de caulim.                                                                                                                                                    | 6   |
| Tabela 2.1 | Polimorfos da sílica em função da temperatura e variações volumétricas.                                                                                              | 17  |
| Tabela 2.2 | Valores das densidades dos polimorfos da sílica.                                                                                                                     | 18  |
| Tabela 2.3 | Composição química dos caulins do rio Jari e do rio Capim.                                                                                                           | 30  |
| Tabela 3.1 | Análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura, com e sem tratamento com ácido fluorídrico (HF).                                                        | 34  |
| Tabela 4.1 | Medidas do grau de ordem/desordem das amostras de rejeito de caulim pelos dois métodos.                                                                              | 41  |
| Tabela 4.2 | Medidas do grau de ordem/desordem de caulins apresentados por Coelho & Santos (2001).                                                                                | 41  |
| Tabela 4.3 | Análise química e perda de massa ao fogo de rejeitos de caulim.                                                                                                      | 46  |
| Tabela 4.4 | Valores de material retido acumulado dos rejeitos de caulim.                                                                                                         | 47  |
| Tabela 4.5 | Diâmetros médios das amostras dos rejeitos de caulim.                                                                                                                | 48  |
| Tabela 4.6 | Taxas de aquecimento e correspondentes temperaturas dos picos exotérmicos das amostras CR e PR.                                                                      | 58  |
| Tabela 6.1 | Valores estatísticos do refinamento pelo método de Rietveld.                                                                                                         | 87  |
| Tabela 6.2 | Quantificação das fases cristalinas e não cristalina pelo refinamento de Rietveld - técnica do padrão interno, utilizando o fator de normalização.                   | 88  |
| Tabela 6.3 | Quantificação das fases cristalinas e não cristalina nas amostras PR-1500 e PR80F20 e os valores teóricos obtidos do diagrama $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . | 89  |
| Tabela 6.4 | Quantificação das fases cristalinas pelo refinamento Rietveld, das amostras do rejeito da região do rio Capim calcinadas em várias temperaturas.                     | 89  |
| Tabela 6.5 | Quantificação das fases cristalinas pelo refinamento Rietveld, das amostras do rejeito da região do rio Jari calcinadas em várias temperaturas.                      | 90  |
| Tabela 6.6 | Quantificação das fases cristalinas formadas na amostra PR 1500, pelo método Rietveld e pelo X'pert HighScore.                                                       | 93  |
| Tabela 6.7 | Valores de fator de escala para os dois métodos.                                                                                                                     | 93  |
| Tabela 8.1 | Cones pirométricos padrões com as temperaturas correspondentes.                                                                                                      | 125 |

## RESUMO

Mullita,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , é um mineral relativamente raro na natureza, formado sob condições excepcionais de elevada temperatura e pressão, condições estas que podem ser utilizadas na síntese do mineral. Apresenta excelentes propriedades de resistência mecânica a elevada temperatura, baixo coeficiente de expansão térmico, boa estabilidade química e térmica. Tais características explicam sua importância na cerâmica tradicional e avançada.

A proposta da pesquisa tem como objetivo desenvolver um processo de síntese de mullita a partir dos resíduos do beneficiamento de caulim, das indústrias localizadas nos distritos de caulim do rio Jari (Monte Dourado - PA) e do rio Capim (Ipixuna - PA). Com os materiais sintetizados são feitos estudos preliminares de suas aplicações como matérias-primas para a fabricação de chamota e tijolos refratários sílico-aluminosos. As etapas apresentadas são as de caracterização mineralógica e química, verificando as diferenças entre os materiais; a de processamento, feita através da calcinação dos resíduos em patamares crescentes de temperaturas de 100 em 100°C, iniciando de 600 até 1500°C por 3 h, visando observar as transformações mineralógicas; a do estudo dos efeitos de temperatura e das impurezas presentes, através de acompanhamento por difração de raios-X pelo método do pó, microscopia eletrônica de varredura do pó, fratura dos corpos de prova, lâminas delgadas e seção polida e; a das propriedades cerâmicas, apresentando os testes de retração linear dos corpos de prova, porosidade aparente, tensão de ruptura à flexão e refratariedade.

Os resultados obtidos indicam que, os resíduos do rio Jari (CR) e do rio Capim (PR) são constituídos principalmente por caulinita; a caulinita do PR apresenta-se com maior grau de ordem estrutural do que CR; o aumento na temperatura de calcinação favoreceu um aumento na aglomeração dos dois resíduos; o maior teor de Fe na amostra CR, influenciou na formação de mullita, na energia de ativação e na retração linear de sinterização e; pelos ensaios de refratariedade, os dois resíduos industriais demonstraram que podem ser utilizados para refratários e chamotas.

## ABSTRACT

Mullite,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , is a relatively rare mineral in nature, formed under exceptional conditions of high temperature and pressure, which can be used to synthesize this mineral. Mullite presents excellent mechanical resistance at high and normal temperatures; low thermal expansion coefficient; good chemical and thermal stability. Such characteristics explain the importance of mullite in traditional and advanced ceramics.

This research proposes the development of a process to synthesize mullite using the wastes from kaolin processing industries located in the rio Jari (Monte Dourado-PA) and rio Capim (Ipixuna-PA) districts. Preliminary studies are made on the synthesized materials for application as base materials for grog and silicon-aluminum refractory bricks. The steps are: (a) mineralogical and chemical characterization, verifying the differences between the materials; (b) processing through calcinations of the wastes at increasing levels of temperature with 100 °C increments, ranging from 600 to 1500 °C, during 3 hours at each level, so mineralogical changes can be observed and; (c) the study of temperature and impurities effects through X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, green bodies cleavage, thin layer and polished section; and of ceramics properties, through green bodies retraction (shrinking).

The results of this work indicate that detrites from kaolin industries at rio Jari and rio Capim are constituted mainly by kaolinite. The PR samples showed a higher level of structural order than the CR samples. The increase in calcination temperature favored agglomeration in both samples. A higher content of Fe in the CR samples influenced mullite formation, activation energy, and linear shrinking in sintering. Also, through the results of the refractivity essays, both industrial waste samples showed that they can be used as starting materials for refractories and grog.

## **1 INTRODUÇÃO**

A baixa produção e qualidade dos produtos de cerâmica vermelha produzidos pelas olarias no Estado do Pará estão relacionadas diretamente às técnicas empregadas tanto na operação de conformação / secagem, como na de queima.

No que se refere ao processo de queima, a maioria das olarias utiliza fornos do tipo caieira, que não dispõem de abóbadas, com isto, impossibilitam atingir maior e a mais apropriada temperatura de queima dos produtos, além do grande desperdício de energia que produzem.

Outro problema identificado nas olarias é que tanto os fornos que tem abóbada como os que não (caieira), não utilizam tijolos refratários na sua construção, sendo os mesmos construídos com tijolos comuns (produzidos com argilas de cerâmica vermelha) que não suportam elevadas temperaturas. Devido a isso, há o surgimento de trincas e até rompimento dos mesmos, tornando-se necessária a manutenção freqüente desses fornos. A utilização de tijolos refratários apropriados e fabricados com as matérias-primas da própria região seria uma das soluções para este problema.

### **1.1 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA**

O setor minero-metalúrgico do Estado do Pará é constituído por seis grandes pólos responsáveis pela extração de bauxito metalúrgico e refratário, ferro, manganês, ouro, caulim e quartzo. Em virtude da magnitude e diversidade de minérios, existem algumas indústrias de mineração e metalurgia instaladas na região, que são responsáveis pela geração de significativas quantidades de material rejeitado que são dispostos no meio ambiente. Estes ainda são assim chamados, pois se constitui de um material acumulado sem utilização, porém, alguns estudos preliminares destes materiais já foram feitos (Barata, 1998; Flores, 2000) e que apresentaram bons resultados para serem aproveitados como matéria-prima para a produção de pozolana e a microsílica e alumina para cerâmica avançada.

## 1.2 PANORAMA DE MERCADO DO SETOR DE REFRATÁRIOS

O setor de refratários é constituído pelas empresas fabricantes de materiais que possuem propriedades físico-químicas adequadas para aplicação em diferentes equipamentos e sistemas, sendo capazes de resistir a altas temperaturas ( $>1450^{\circ}\text{C}$ ) sem se deformarem, fundirem ou amolecerem. Neste setor, o mercado brasileiro encontra-se dividido conforme a Figura 1.1.

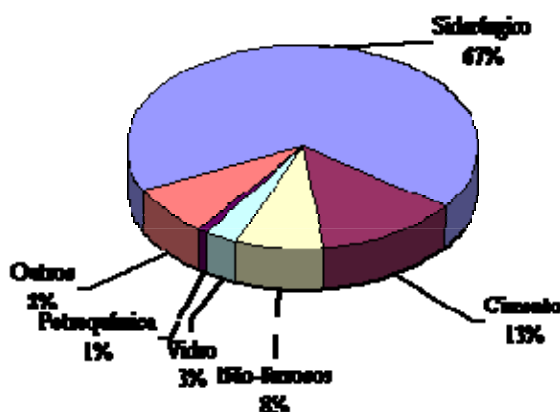


Figura 1.1 Visão do panorama do mercado brasileiro de refratários. (Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, 2006).

No total são cerca de 114 empresas, das quais 44 são fabricantes e 70 são distribuidoras ou representantes. Das 44, 13 são empresas de médio e grande porte. A distribuição geográfica destas empresas no território nacional é mostrada na Figura 1.2.

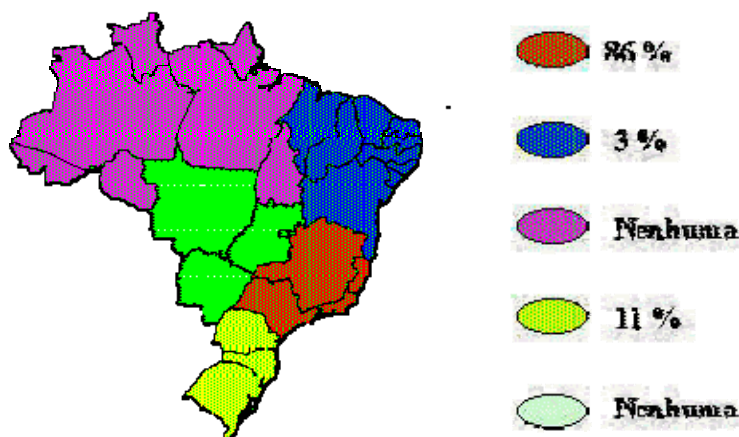


Figura 1.2 Distribuição das empresas de refratários no território nacional. (Associação Brasileira de Cerâmica- ABC, 2006).



Dentre os principais produtos comercializados no mercado nacional, destacam-se: refratários aluminosos e sílico-aluminosos; refratários de magnésio-carbono; refratários de magnésio-espinélio; refratários de carbetos de silício ligados a nitreto; refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –SiC-C; refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –MgO-C; argamassas refratárias, massas refratárias e pré-moldadas.

Os índices de preços de algumas matérias-primas refratárias estão contidos na Tabela 1.1. Estes valores, apresentados pela Comissão de Refratários da ABC, estão sujeitos a alterações dependendo do mercado, quantidade adquirida e nível de qualidade exigido e na Tabela 1.2 estão os preços de caulim calcinado e para cobertura de papel.

Tabela 1.1 Índice de preços para algumas matérias-primas refratárias.

| Matéria-Prima                               | Faixa de Valores (US\$/tonelada)                           |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Alumina Refratária Alto Grau de Calcinação  | 470 - 530                                                  |
| Alumina Refratária Baixo Grau de Calcinação | 280 - 340                                                  |
| Alumina micronizada                         | 850 - 950                                                  |
| Bauxito Grau Refratário                     | 115 - 130                                                  |
| Carbeto de Silício                          | 700 - 790                                                  |
| <b>Chamota</b>                              | 80 - 120                                                   |
| Cimento de Aluminato de Cálcio              | 280 - 800 (dependendo do teor de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) |
| Coríndon Branco                             | 580 - 650                                                  |
| Coríndon Marrom                             | 420 - 460                                                  |
| Espinélio de Magnésio-Alumina               | 1000 -1200 (dependendo do teor de MgO)                     |
| Magnesita Calcinação                        | 110 - 150                                                  |
| Microssílica de Alta Pureza Grau Refratário | 1400 - 1550                                                |
| Microssílica Grau Refratário                | 800 -1400                                                  |
| <b>Mullita Sintética</b>                    | 600 - 650                                                  |
| Zirconita                                   | 340 - 370                                                  |

Fonte: Associação Brasileira de Cerâmica- ABC (2003).

Vale ressaltar que o preço/tonelada da alumina refratária alto grau de calcinação varia de US\$470 a US\$530; o da alumina refratária baixo grau de calcinação varia de US\$ 280 a US\$340 e o de chamota entre US\$80 a US\$220.

No mercado de Belém, o preço do tijolo refratário sílico-aluminoso de baixa qualidade (baixo teor de alumina) está em torno de R\$5000,00/ milheiro (US\$2325,58/ milheiro). (1US\$=R\$2,15 – 22/02/06).

Tabela 1.2 Preços de caulim.

| Material                | Preços US\$/ t |
|-------------------------|----------------|
| * Caulim para cobertura | 136-144        |
| ** Caulim calcinado     | 147-150        |

Fonte: \* Companhia Vale do Rio Doce (2004) , \*\* Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2003).

### 1.3 BENEFICIAMENTO DE CAULIM

As reservas de caulim localizadas nos Estados do Pará e Amapá, mais especificamente nos distritos caulíníticos do Morro do Felipe (AP), na região do rio Jari (Monte Dourado- PA) exploradas pela Caulim da Amazônia S.A - CADAM e do rio Capim (Ipixuna – PA) exploradas pela Pará Pigmentos SA - PPSA e Imerys rio Capim Caulim - IRCC, tem suas produções voltadas somente para cobertura de papel e representam cerca de 70% das reservas brasileiras. Muitos estudos já foram feitos sobre estas reservas, Goes (1981), Murray & Partridge (1981), Coura et al. (1986), Moraes (1994), Duarte (1996), Silva (1997), Costa & Moraes (1998), Kotschoubey et al. (1989, 1996, 1999), Sousa (2000), Carneiro (2003), e outros visando possíveis aplicações dos rejeitos do beneficiamento de caulim, Barata (1998) e Flores (2000).

A utilização do caulim em qualquer área industrial requer um tratamento físico e químico para eliminação das impurezas que devem ser reduzidas a níveis baixos, preestabelecidos de acordo com a sua utilização. Este tratamento é feito através de um processo de beneficiamento do caulim. As indústrias de beneficiamento de caulim normalmente produzem dois tipos de rejeitos: um rejeito grosso, constituído essencialmente de quartzo na forma de areia, que é reposto no próprio local da lavra e o outro, volumoso, aproximadamente 25% em relação a produção bruta, e composto por uma suspensão aquosa constituída principalmente por caulinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Devido ainda não se ter feita uma aplicação útil deste rejeito volumoso, este tem sido bombeado para grandes lagoas construídas próximas ao local da usina. Necessitando para isto desmatamento de grandes áreas e custos com obras de terraplenagem, tornando-se assim um problema não só financeiro como também ambiental.

## 1.4 OBJETIVOS

### **1.4.1 Proposta de utilização industrial desses rejeitos para aplicação em cerâmica de refratários e/ou porcelana.**

Uma das propostas deste trabalho visa a utilização industrial do rejeito volumoso do beneficiamento de caulim, buscando a sua aplicação como matéria-prima para a fabricação de tijolos refratários sílico-aluminosos. Isto poderia proporcionar, além do aspecto econômico, um benefício de caráter ambiental, pois estaria se fazendo uso de fontes de recursos de matéria-prima da região e reduzindo o armazenamento de rejeitos no meio ambiente, ou seja, minimizando o impacto ambiental causado pelo acúmulo dos mesmos.

### **1.4.2 Estudo mineralógico das relações alumina/sílica processadas a elevadas temperaturas.**

A outra proposta da pesquisa é a de desenvolver um processo de síntese de mullita utilizando como material de partida os rejeitos do beneficiamento de caulim, estudando os efeitos das temperaturas de mullitização, apresentando e discutindo os seus aspectos mineralógicos, físicos, químicos e tecnológicos e suas implicações no produto final desenvolvido.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 SÍNTESE DE MATERIAIS**

A síntese de um material para usos específicos é um trabalho que requer inicialmente o estudo dos componentes para o comportamento do material como o processamento, a estrutura, as propriedades e o desempenho, que estão relacionados entre si.

A estrutura de um material está relacionada com o arranjo de seus componentes internos, no caso de nível atômico, a estrutura engloba a organização dos átomos ou moléculas em relação uns aos outros. É importante compreender o tipo de ligação interatômica em sólidos, pois, em alguns casos, isto nos permite explicar as propriedades que os mesmos apresentam.

A propriedade do material é uma peculiaridade do material em termos do tipo e da intensidade da resposta a um estímulo que lhe é imposto. Para os materiais sólidos podem ser agrupadas em categorias como; mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas e ótica, onde, para cada uma existe um tipo característico de estímulo capaz de provocar diferentes respostas.

O desempenho do material será uma função de suas propriedades, estas dependerão das estruturas dos materiais, que por sua vez, dependerão da maneira como o mesmo foi processado.

E finalmente, deve-se levar em consideração; as condições de operação do material, uma vez que estas irão ditar as propriedades exigidas do material; deterioração de qualquer propriedade do material que possa ocorrer durante o processamento, pois, afetará em seu desempenho e; fatores econômicos, ou seja, o custo final do produto. (Callister, 2002)

### **2.2 MATERIAIS CERÂMICOS REFRATÁRIOS**

Quanto à definição, industrialmente, um material é dito refratário quando não apresentam deformação ou amolecimento ao serem submetidos a uma temperatura de até 1450°C, segundo a classificação e terminologia de materiais refratários da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT-TB-4). Entretanto, para algumas aplicações cerâmicas, uma argila que apresente deformação a temperaturas bem mais baixas da estipulada anteriormente, pode ser aceitável, principalmente quando não se dispõe de uma argila ou material refratário em termos técnicos e econômicos na região produtora.

Em alguns casos, peças cerâmicas a serem produzidas, em fornos constituídos de materiais refratários, não necessitam ser queimadas a elevadas temperaturas, como no caso para produção de cerâmica vermelha ou estrutural, como telhas e tijolos comuns (850°C a 950°C), e em outros casos a temperatura máxima exigida de queima é de 1250°C por curto período de tempo.

Para este estudo, o termo refratário também será aplicado a argilas e materiais que possam ser utilizados como mobílias ou na construção de fornos cuja temperatura máxima de queima seja de 1250°C. Nos casos de fornos que serão operados em baixas temperaturas, é possível a utilização de tijolos maciços comuns, produzidos com uma argila um pouco mais refratária.

## 2.3 PROPRIEDADES DOS REFRATÁRIOS

### 2.3.1 Refratariedade Simples

Como foi mencionado anteriormente, designar um material como refratário é por consenso relacioná-lo a sua propriedade de refratariedade ou resistência piros cópica, que é a temperatura máxima em que o material resiste sem colapsar, amolecer ou deformar. Cada país estabelece as suas normas de determinar a refratariedade e o valor mínimo que deve apresentar para que o material seja considerado refratário.

O amolecimento está relacionado com a temperatura de fusão do refratário, porém, ao contrário dos compostos puros que tem pontos de fusão nítidos e fáceis de definir, os refratários apresentam mais de uma temperatura de fusão, desde a temperatura de aparecimento do primeiro líquido até a fusão completa. A deformação do refratário ao efeito do calor pode ser medida em testes de deformação sob o próprio peso, em que se avalia a capacidade do material, em forma de barra, suportado livremente pelas extremidades, em resistir à deformação provocada pela gravidade, quando sujeito a uma dada temperatura durante certo tempo. (Segadães, 1997).

Existem muitos métodos de medir a temperatura dos corpos cerâmicos durante a queima e acompanhar o tratamento térmico a que são submetidos. Na indústria, esta medida de refratariedade é feita por comparação entre o comportamento de um pequeno cone do material e de vários cones padrões, com pontos de amolecimento conhecidos, quando são aquecidos em conjunto sob condições controladas. (Segadães, 1997) Também citam Singer et al. (1971); Norton (1972); Gomes (1988); Remmey (1994).

### **2.3.2 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas mais críticas estão relacionadas com a resistência mecânica. Em destaque a compressão, por ser a principal solicitação mecânica dos revestimentos refratários, depois a flexão e a tração.

Um teste de resistência mecânica, em termos de cerâmica tradicional, consiste na determinação da tensão crítica de causar colapso de uma dada geometria de corpo de prova. Um dos tipos de corpos de prova mais utilizados é a barra prismática. O colapso da barra é chamado de resistência à flexão ou módulo de ruptura à flexão, por flexão em três ou quatro pontos.

### **2.3.3 Propriedades Físicas**

Algumas das propriedades físicas que determinam o desempenho do refratário são; massa específica, densidade aparente e porosidade sendo que esta última também determina outras propriedades, como, a resistência à corrosão química e ao choque térmico. Assim, a porosidade é usada para estudar os efeitos de variáveis de produção sobre as propriedades do produto final. Como por exemplo, o aumento na porosidade normalmente implica em diminuir a resistência mecânica. (Segadães, 1997).

### **2.3.4 Resistência ao Choque Térmico**

Resistir ao choque térmico implica em resistir ou manter a forma original sem fender, abrir ou lascas quando sujeitos as tensões como: gradientes de temperatura abruptos; diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre camadas do revestimento, p.ex. temperatura de queima superior a de fabricação do revestimento; compressão no revestimento devido a variações permanentes de volume. Para que o refratário tenha essa resistência deve possuir uma estrutura que dissipe rapidamente quaisquer tensões térmicas. Isto quer dizer que a resistência ao choque térmico aumenta com a condutividade térmica e resistência à fratura, porém diminui com o aumento do coeficiente de expansão térmica. Com o aumento da porosidade de um material diminuem tanto a condutividade térmica quanto o coeficiente de expansão térmica, o primeiro prejudica a resistência choque térmico e o segundo o beneficia.

A temperatura de queima também interfere, ou seja, para temperaturas bastante elevadas, a formação de fase líquida diminui o coeficiente de expansão térmica (aumenta a resistência ao choque térmico). Acima desta temperatura, a estrutura torna-se mais rígida (alto grau de vitrificação) e a resistência ao choque térmico diminui. (Segadães, 1997). Nota-se assim, que as algumas características que favorecem a resistência ao choque térmico podem sacrificar outras propriedades de grande importância.

## 2.4 MATÉRIAS-PRIMAS REFRATÁRIAS

As matérias-primas selecionadas para um determinado processo podem ser naturais, quando encontradas diretamente na natureza ou quando apenas separações físicas são utilizadas e; sintéticas, quando se refere às que são produzidas por tratamento físico-químico das matérias-primas naturais ou transformação química de materiais sintéticos.

Na crosta terrestre são relativamente poucos elementos que possuem um elevado ponto de fusão e que se encontram em abundância para uso como refratários. Os compostos de Si, Al, Mg, Ca, Zr e C, especialmente os óxidos, são os constituintes dos materiais refratários, pois, possuem elevado ponto de fusão. (Norton, 1972).

A seguir foram selecionadas algumas das matérias-primas naturais constituídas principalmente por óxido de silício e de alumínio.

### 2.4.1 Argilas

As argilas foram uma das primeiras matérias-primas cerâmicas utilizadas em processos cerâmicos. Estas apresentam duas funções importantes em corpos cerâmicos. Primeiro, a plasticidade, que é básica para muitos processos de conformação de corpos cerâmicos e; segundo, as argilas em geral, apresentam temperatura de fusão elevada, podendo assim, ser utilizada como material cuja queima do produto final seja em temperaturas mais baixas que a de fusão e, dependendo da composição, podem tornar-se densas e resistentes sem perderem suas formas.

### 2.4.2 Argilas Refratárias

A ABNT (2001), Associação Brasileira de Normas Técnicas define argila refratária como sendo a argila que tem refratariedade ou cone pirométrico equivalente, igual ou superior ao cone CO 15 - 1430°C. A argila refratária “Fireclay” (argila resistente ao fogo) tem refratariedade ou cone pirométrico de ORTON que não é inferior ao CO 19 - 1541°C. (Santos, 1989). A cor desta argila refratária varia, podendo apresentar as cores: branca, amarela ou marrom e o conteúdo de areia pode ser superior a 50%. Podem variar também em plasticidade e na maioria das vezes são mais plásticas que o caulim. (Norsker, 1999).

Embora a seleção inicial das argilas refratárias seja geralmente feita com base na análise química ou na refratariedade, outras propriedades como plasticidade, retração na secagem e na queima são igualmente importantes. (Segadães, 1997).

### 2.4.3 Caulim

O caulim natural é normalmente branco, entretanto, alguns minerais podem dar uma coloração rosa ou vermelha ao caulim. O caulim é também um tipo de argila refratária bastante comum e de interesse para o ceramista, conhecido como *China Clay* e *kaolin* termos em inglês que identifica a origem chinesa do nome. O termo caulim também é utilizado para designar a rocha e o produto de beneficiamento desta, cujo constituinte principal é o argilomineral caulinita, ou outro mineral do mesmo grupo, e outros componentes como, quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Al e Ti.

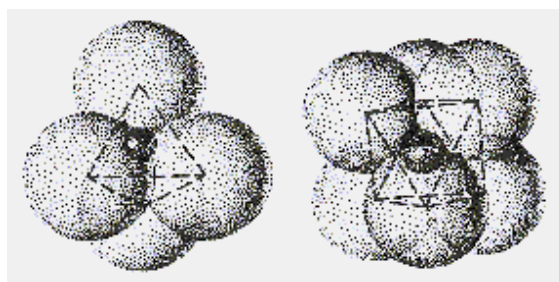
Os caulins são resultantes da alteração das rochas feldspáticas cujos produtos de sua degradação dão origem a outros minerais. Este processo pode ser representado por equações químicas, como as citadas por Singer et al. (1971) a seguir: Os feldspatos sofrem hidrólise e a parte facilmente solúvel é composta por íons alcalinos e alcalinos terrosos que formam sais solúveis e são lixiviados enquanto que o resto se compõe de aluminossilicatos hidratados de composição e estrutura variável e de sílica livre.



1.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$  Hidrólise  
feldspato
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$   
pirofilita
3.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$
4.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Hidratação  
\*caulinita
5.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$   
diásporo
6.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Hidratação  
gibbsita

Entre os argilominerais do caulim (rocha), o mais comum e importante industrialmente é caulinita que tem composição teórica:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  com 39,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5 %  $\text{SiO}_2$ , 13,9 %  $\text{H}_2\text{O}$  ou de perda ao fogo. Estes teores são aproximados, variando com o processo de formação. Na água do processo de cristalização, o Fe dissolvido pode ser incluído no processo e substituir íons de Al. Outro íon substituinte pode ser Ti. Esta é a razão pela qual a composição química citada é apenas aproximada.

A caulinita possui uma estrutura em camada do tipo 1:1 (T-tetraédrica: O-Octaédrica) sendo constituída por duas folhas superpostas: uma composta por tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ) e outra por octaedros tipo ( $\text{AlOOH}$ ), como representada pelas Figuras 2.1 e 2.2. As ligações de hidrogênio e oxigênio entre as camadas são do tipo van der Waals que são consideradas fracas, embora os íons dentro das folhas estejam ligados fortemente. Na folha octaédrica os íons alumínio ocupam duas das três posições, por isso é dito que a caulinita é dioctaédrica. (Sousa, 2000).



Tetraedro

Octaedro

Figura 2.1 Estruturas do tipo tetraedro e octaedro. (Adaptado de EKA WEB SITE, 2006)

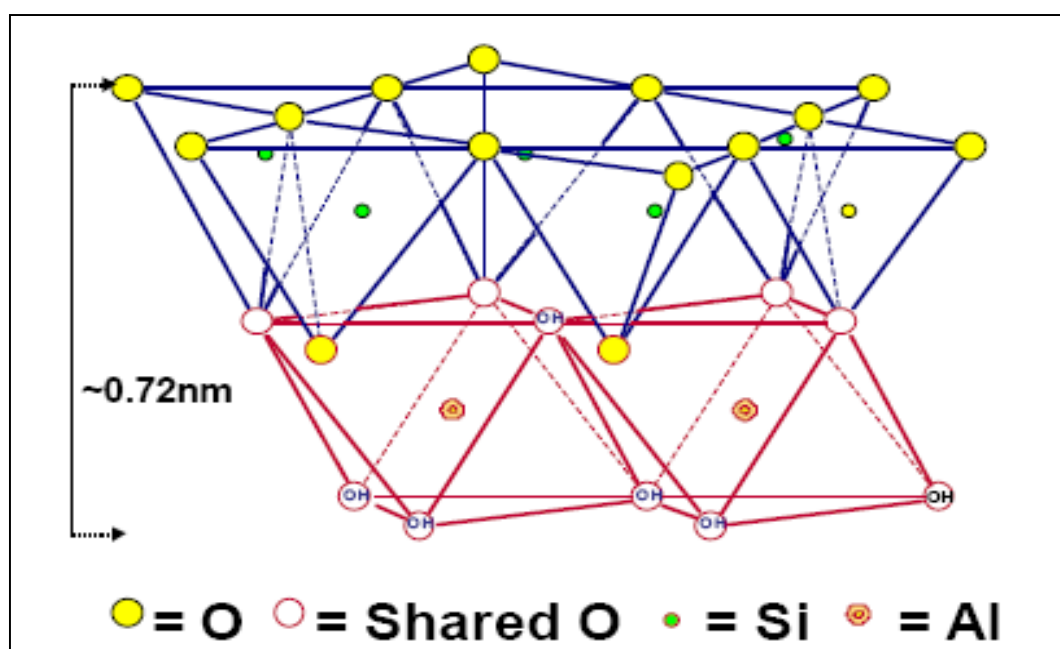


Figura 2.2 Retículo cristalino da caulinita: constituído por uma folha tetraédrica ( $\text{SiO}_4$ ) e uma folha octaédrica ( $\text{Al(OH)}_3$ ). (Kaolin Clay, 2006).

#### **2.4.4 Sílica**

A sílica tem grande aplicação na cerâmica, isto se deve a sua elevada dureza, baixo custo e capacidade de formar vidros. Aplicações como, na fabricação de vidros, esmaltes e tijolos de sílica. Estes são feitos de quartzitos, um material de sílica mais comumente usado para refratários, porém, nem todos os quartzitos são adequados para fabricar refratário, já que são indispensáveis um elevado grau de pureza e uma boa resistência mecânica. (Norton, 1972 e 1973).

As sílicas não cristalinas como o diatomito e aquelas encontradas nas cinzas provenientes da queima de casca de arroz apresentam a vantagem de não sofrerem expansão ou retração bruscas significativas que provoquem trincas ou rompimento do material durante um processo de resfriamento ou aquecimento na temperatura de até 1000°C, como é o caso das formas de sílicas cristalinas. A desvantagem dos tijolos produzidos com sílica não-cristalina é a sua menor refratariedade e conseqüentemente não devem ser utilizados em elevadas temperaturas de trabalho. (Norsker,1999).

#### **2.4.5 Materiais Aluminosos**

Matérias-primas com alto teor de alumina tem sido de muito interesse para refratários. Alumina ou materiais ricos em alumina podem ser adicionados em corpos refratários, pois, de um modo geral, quanto maior o teor de alumina em um material maior a sua refratariedade. (Norton, 1972; Norsker,1999).

### **2.5 TRANSFORMAÇÃO DE FASES**

As transformações de fases ocorrem durante um processo de queima, que incluem mudanças químicas e físicas no corpo cerâmico acompanhada por uma perda de porosidade e um subsequente aumento de densidade. O corpo de pó compactado torna-se ligado em uma rígida matriz por vitrificação, no qual envolve a formação de vidro, ou por sinterização, onde pouco ou nenhum líquido está presente. (Remmey, 1994).

Remmey (1994) define a vitrificação como um processo de redução ou eliminação de poros de uma composição cerâmica, com a formação de fase vítrea como resultado de um tratamento térmico. A formação vítrea costuma ter início em torno de 1100°C e acelera com o acréscimo da temperatura. A quantidade da fase de vidro formada que é tolerada para ser desenvolvida varia de uma cerâmica para outra, conforme as propriedades desejadas no produto.

A sinterização é um processo de mudança química e física permanente, acompanhada de redução da porosidade por mecanismo de crescimento de grão e contorno de grão. A temperatura de sinterização varia dependendo do material que está sendo sinterizado.

A Figura 2.3 é o esquema representativo do mecanismo de sinterização, mostrando a diminuição das distâncias  $L$ , significando a redução dos poros ou ocorrendo um empacotamento entre as partículas.

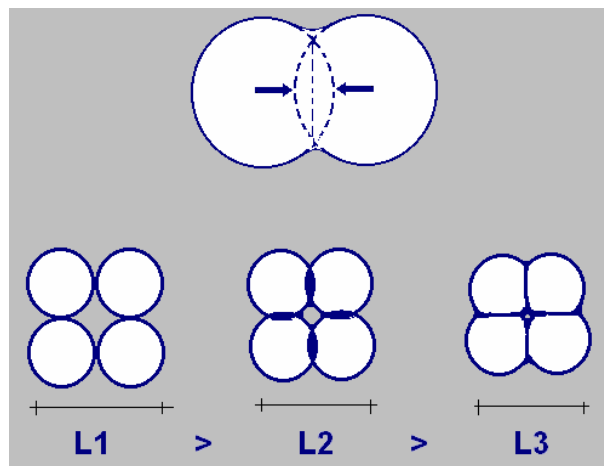


Figura 2.3 Mecanismo de sinterização. (Adaptado de Ring, 1996).

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

Outras reações ocorrem durante a queima como, a perda de água (física), que é a água contida em muitas cerâmicas verde (1 a 3%). Esta água é evaporada entre 100-200°C.

A oxidação dos materiais orgânicos ocorre entre 300-400°C. É importante oxidar todo o carbono no corpo cerâmico eliminando-o da cerâmica sob a forma de CO<sub>2</sub>, antes de ser iniciada a densificação, que se constitui no fechamento dos poros. (Remmey, 1994; Segadães, 1997). Se o carbono não for retirado ocorre o defeito de formação do “coração negro”, que é o carbono puro não queimado encontrado no interior da peça. Outra possibilidade é de ocorrer estofamento causado pelo CO ou CO<sub>2</sub> presos no interior da peça pelos poros fechados. (Remmey, 1994).

### 2.5.1 Sílica

A sílica apresenta polimorfismo, ou seja, a habilidade que possui de cristalizar-se com mais de um tipo de estrutura (em função da mudança de temperatura, pressão, ou ambas), os polimorfos mais comuns, citados em Baldo (2002), estão apresentados na Tabela 2.1 em função da temperatura e das variações volumétricas e na Tabela 2.2 as suas densidades.

Tabela 2.1 Polimorfos da sílica em função da temperatura e das variações volumétricas.

| SiO <sub>2</sub> pura                                                                 | T°C   | ΔV  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|
| quartzo-α ⇔ quartzo-β                                                                 | 573   | 1%  |
| quartzo-β ⇔ cristobalita-β                                                            | 870   | 14% |
| cristobalita-β ⇔ sílica não cristalina                                                | 1760  | *   |
| SiO <sub>2</sub> impura (com Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO) | T°C   | ΔV  |
| (1) quartzo-α ⇔ quartzo-β                                                             | 573   | 1%  |
| quartzo-α ⇔ cristobalita-β                                                            | >1000 | 14% |
| (2) quartzo-β ⇔ tridimita-β                                                           | *     | 16% |
| (3) cristobalita-β ⇔ tridimita-β                                                      | >1470 | *   |
| tridimita-β ⇔ sílica não cristalina                                                   | >1710 | *   |

\* valores não citados

Fonte: Tabela construída com os dados citados em Baldo (2002).

Tabela 2.2 Valores das densidades dos polimorfos da sílica.

| Fases                  | Densidade (Kg/m <sup>3</sup> ) |
|------------------------|--------------------------------|
| quartzo- $\alpha$      | 2650                           |
| quartzo- $\beta$       | 2530                           |
| cristobalita- $\alpha$ | 2320                           |
| cristobalita- $\beta$  | 2240                           |
| tridimita- $\alpha$    | 2280                           |
| tridimita- $\beta$     | 2240                           |

Fonte: Baldo (2002).

As transformações de uma espécie em outra, em função da temperatura, envolvem a quebra das ligações Si-O-Si seguida de rearranjo dos tetraedros SiO<sub>4</sub> e expansão térmica, como apresentadas pelas Figuras 2.4 e 2.5. Segundo Segadães (1997) estas transformações são lentas e difíceis, podendo considerar que apenas ocorrem com elevação da temperatura; são irreversíveis (a viscosidade é bastante elevada para permitir modificações da rede cristalina) e; podem ser aceleradas com o uso de pequenas quantidades de mineralizadores (Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Isto também é citado em Gomes (1988) e Schneider et al. (1994).

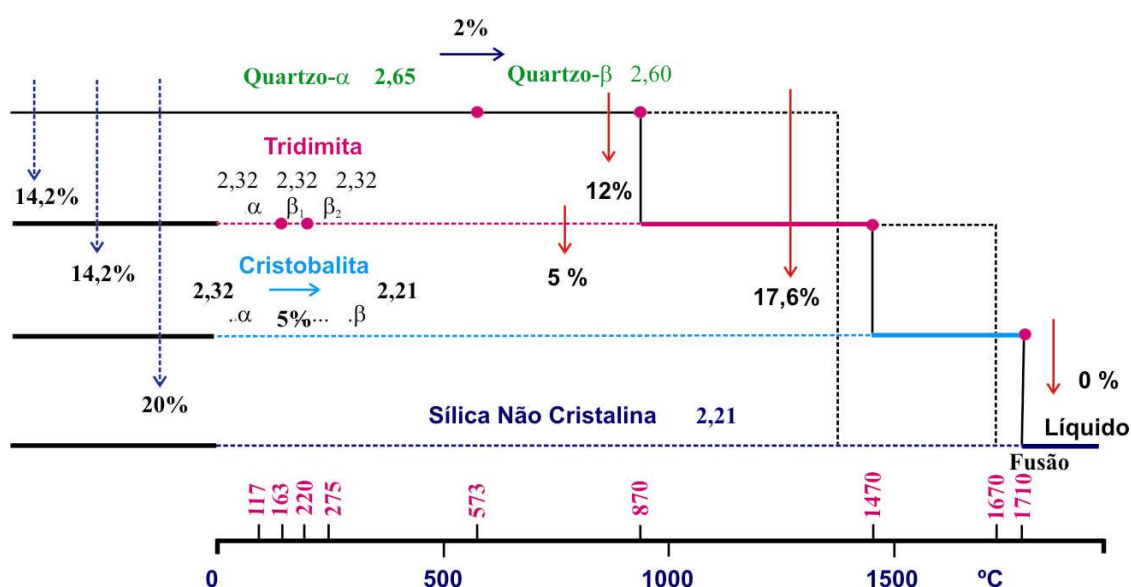


Figura 2.4 Polimorfos mais comuns da sílica e temperaturas de inversão. (Adaptado de Singer et al., 1971).

A Figura 2.4 mostra a representação da estabilidade dos minerais de sílica à pressão atmosférica, onde as linhas contínuas representam estados estáveis e as tracejadas, estados metaestáveis (Singer et al., 1971; Norton, 1973; Segadães, 1997). Através da Figura 2.5 observa-se que a cristobalita expande subitamente a 220°C e o quartzo expande subitamente a 573°C. Sob a forma não cristalina (amorfa ou vítrea) a mesma expande-se lentamente.

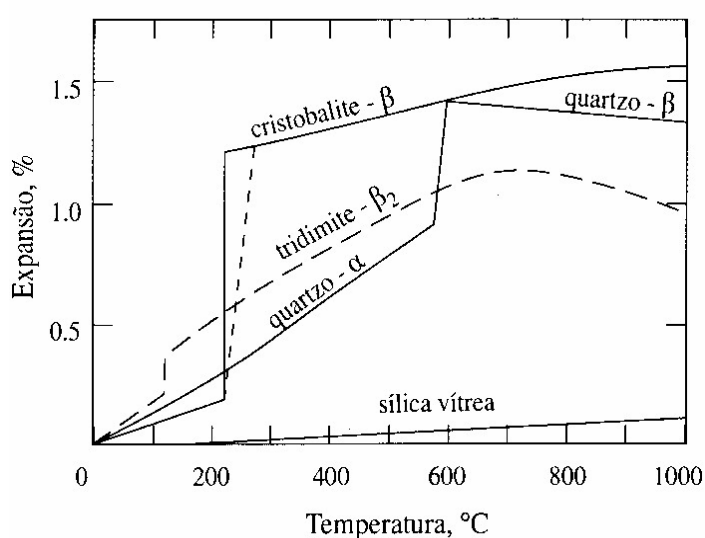


Figura 2.5 Expansão térmica dos minerais de sílica. (Segadães, 1997).

Apesar da adição de sílica a uma argila tornar a mistura mais refratária, deve-se levar em consideração que a sílica sofre expansão volumétrica com a temperatura, por isso a mistura deve conter o menor teor de sílica cristalina livre possível, pois essa mudança súbita de volume que algumas formas de sílica apresentam, é uma das grandes responsáveis pelo surgimento de trincas e rompimentos de peças durante a queima no forno.

## 2.5.2 Anatásio

Em Mackensie (1970) é citado que o anatásio apresenta a sua transformação em rutilo ao redor de 750°C, enquanto que, segundo Sullivan & Cole (1959) esta transformação ocorre em torno de 900°C.

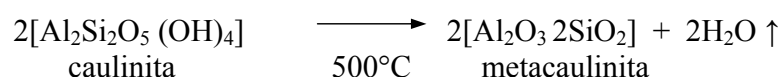
### 2.5.3 Caulinita

Um argilomineral do grupo da caulinita quando aquecido em temperaturas crescentes, apresenta uma sequência de transformações, resultantes de reações químicas e de modificações nas estruturas cristalinas. Estas transformações foram estudadas há muitos anos e tem sido motivo de controvérsias no que se refere a primeira reação exotérmica ocorrida no intervalo de 950-980°C.

No início do aquecimento da caulinita até 200°C, ocorre a eliminação de toda a água adsorvida à superfície das partículas. No intervalo de 450-600°C as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor e ocorre um colapso da sua estrutura original convertendo-se em uma forma não cristalina denominada metacaulinita. A 573°C ocorre a transformação do quartzo- $\alpha$  (baixo), que acompanha a caulinita, para o seu polimorfo quartzo- $\beta$  (alto). Da metacaulinita formada, vai sendo eliminada a sílica, também não cristalina, quando aquecida até cerca de 950°C. Desta temperatura até 980°C tem-se a formação da fase espinélio  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  ou do espinélio Al-Si de composição próxima a  $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ . A formação da primeira fase líquida deve ocorrer, teoricamente, cerca de 985°C. Este líquido reage com a sílica eliminada da metacaulinita. Do restante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , da metacaulinita, forma-se mullita primária, com cristais lamelares muito pequenos que aparecem reunidos em agregados, onde previamente se situava a caulinita. O desenvolvimento da fase líquida vai aumentando até 1150°C, ou seja, até aqui tem-se fase líquida, mullita primária e o quartzo. (Gomes, 1988).

A cristalização da mullita secundária em forma de cristais aciculares ou prismáticos desenvolve-se cerca de 1200°C, onde se torna abundante. Aumentando a temperatura, o quartzo presente começa a ser dissolvido formando-se cristobalita em torno de 1300°C. (Gomes, 1988).

Segundo Santos (1989) a decomposição térmica da caulinita em metacaulinita segue a equação:





Brindley & Nakahira, (1959 b) propuseram a decomposição da metacaulinita entre 950-980°C, em um espinélio Al/Si, sendo a fase precursora da mullita, e que também é conhecida na literatura como “alumina-gama” que é um espinélio, pois ambas tem estruturas cúbicas. Estudos feitos por Brindley & Nakahira (1959 c) citam que 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 2.6 apresenta uma projeção da estrutura espinélio de Al-Si na direção [111]: (a) mostra as camadas (1) e (2) tetraedricamente ligadas por íons Si. Os números (1), (2) e (3) representam as três camadas dos íons oxigênios. As posições ocupadas por Si são aquelas ocupadas por Mg no espinélio normal ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e os locais vagos são ocupados normalmente por íons Al.; (b) mostra as camadas octaédricas (2) e (3) coordenadas por íons Al.

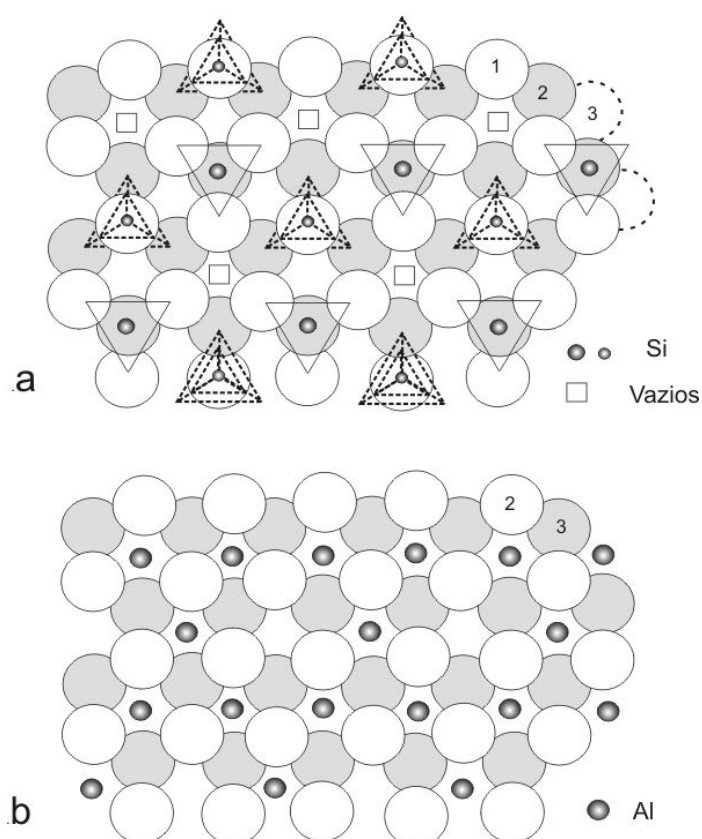
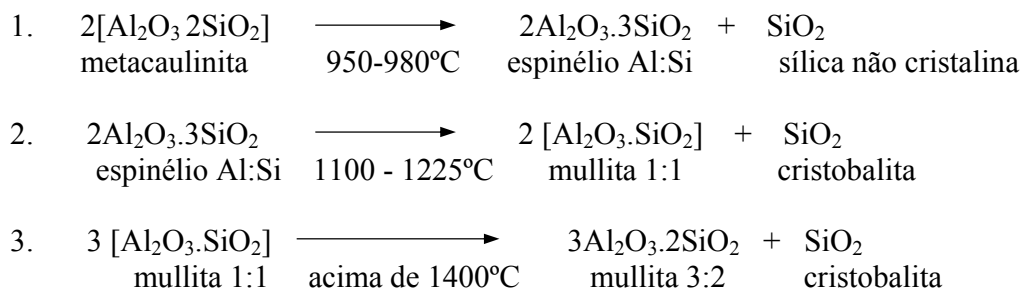


Figura 2.6 Projeção da fase espinélio Al/Si proposta por Brindley & Nakahira (1959 b): (a) camada tetraédrica; (b) camada octaédrica. (Adaptado de Brindley & Nakahira, 1959 b)

O mecanismo de formação da mullita a partir da metacaulinita proposto por eles, citado por Grofcsik & Tamas (1961); Santos (1989), está descrito pelas equações:



## 2.6 CRISTALINIDADE

Em recentes estudos do comitê de nomenclatura da AIPEA- Association International Pour L'Étude des Argiles, (Guggenheim et al. 2002), sobre o uso do termo “índice de cristalinidade” é recomendado o uso do nome do autor, que originalmente descreveu o índice que define o grau de ordem ou desordem na estrutura de um sólido, em vez de usar o nome “índice de cristalinidade”. Sugerem que os termos, elevada cristalinidade e baixa cristalinidade devem ser substituídos por elevado grau de ordem ou desordem estrutural, respectivamente. Entendendo-se como ordem ou desordem, o grau de cada perturbação ou de defeito na estrutura.

Os defeitos estruturais, segundo Plançon et al. (1988), Plançon & Zacharie (1990), Coelho & Santos (2001) e Traore (2003), tem influência nos perfis das curvas de DRX. Para caulinitas, a maioria destes é devido: aos defeitos de empilhamento causados pela existência de translação entre as camadas adjacentes; por pequeno deslocamento de uma camada em relação à outra adjacente resultando em uma mudança na distância das ligações de hidrogênio entre camadas e; a formação de camadas com vacâncias nas posições octaédricas.

Estes defeitos afetam no alargamento das raiais de difração de raios -X, com diminuição de sua intensidade. (Coelho & Santos 2001).

Hinckley (1963) definiu um índice para medir a cristalinidade da estrutura de caulins, através da observação das variações nas características dos picos de DRX, entre as diferentes amostras. O método de Hinckley é sensível aos defeitos de translações aleatórias entre as camadas adjacentes. O índice diminui quando aumenta a quantidade de translações e isto causa diminuição da resolução das raia  $(1\bar{1}0)$  e  $(11\bar{1})$  entre  $19$  a  $23^\circ 2\theta$ . Estas são as raia escolhidas para o uso do cálculo do índice de Hinckley (HI). (Coelho & Santos 2001).

Este método tem limitação, por que não tem como fazer distinção do tipo de defeito cristalino e outra limitação é quando amostras com a presença de impurezas, como quartzo e gibbsita, interferem nos resultados do índice pois, apresentam raia na região de  $20,8^\circ 2\theta$  para o quartzo (Hinckley 1963; Coelho & Santos 2001) e  $20,4$  a  $20,9^\circ 2\theta$  para a gibbsita.

O método de Lietard é realizado na região das raia  $(131)$  e  $(1\bar{3}1)$  entre  $37$  e  $40^\circ 2\theta$ . É sensível somente aos defeitos de posição de vazios na camada octaédrica e além desta limitação também tem outra, quanto a presença de impurezas como o quartzo, próximo a raia  $(131)$ . (Plançon & Zacharie 1990).

Ainda é usado o termo cristalinidade, como o grau de perfeição de periodicidade na estrutura, o que estes métodos citados anteriormente determinam pela técnica de difração de raios X, contudo, por outra técnica, a de difração de elétrons, por exemplo, pode não fornecer a mesma resposta. Por isso que em algumas análises, o material em estudo pode apresentar-se não cristalino a difração de raios X, enquanto que, por difração de elétrons mostra-se cristalino. É aconselhável então, quando usar o termo cristalino ou não cristalino referir-se a técnica instrumental empregada e as condições de preparação das amostras.

## 2.7 QUANTIFICAÇÃO DE FASES

Diversos métodos são utilizados na análise quantitativa de fases, entre os métodos tradicionais, a técnica de difração de raios X é bastante utilizada e que considera basicamente que, as intensidades de picos de difração de uma dada fase estão relacionadas à abundância da fase na mistura. Estes métodos usam as intensidades de reflexões selecionadas e da precisão de curvas de calibração usando padrões internos ou externos. (Bonetto et al. 2003; Gobbo 2003). São facilmente encontrados em literatura, principalmente por veículo eletrônico de comunicação.

Entre eles, Gobbo (2003) descreve o método do padrão interno como sendo o mais utilizado dentro da difração de raios X, onde, as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno, sendo generalizado em um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. A análise é realizada através da adição de um padrão interno (De La Torre et al., 2001), necessitando a presença de um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos. Grande parte dos outros métodos utilizados deriva deste, inclusive o de RIR (Razão das Intensidades de Referência). São também conhecidos os métodos da adição e do padrão externo, com sobreposição de picos.

O método de Rietveld é o que tem vindo sendo mais aplicado por muitos pesquisadores e bastante reconhecido para análises estruturais e análise quantitativa de fases, via dados de difração de raios X ou de difração de nêutrons. Este apresenta algumas vantagens sobre outros métodos de quantificação, que, segundo Bonetto et al. (2003), são; a de que nenhum padrão interno ou externo é necessário para calibração; a superposição de picos é permitida; os efeitos de preferência de orientação são reduzidos, desde que todos os tipos da reflexão sejam considerados; efeitos de textura podem ser corrigidos; o programa, que executa o método, inclui informações dos parâmetros estruturais apropriados para o refinamento, como parte da mesma análise; todas as reflexões no teste padrão são incluídas explicitamente para o cálculo e; material não cristalino a difração de raios X pode ser levado em consideração usando o método do padrão interno.

O método desenvolvido por Rietveld em 1969 consiste em refinar estruturas cristalinas utilizando os dados de difração de raios X ou de difração de nêutrons com ajustes ponto a ponto de todo o padrão das intensidades experimentais, com as intensidades calculadas baseada em um modelo de estrutura cristalina, efeitos óticos de difração, fatores instrumentais e outras características da amostra. Existem vários programas computacionais que foram desenvolvidos para executar o método Rietveld em análises de quantificação de fases. A qualidade do refinamento é medida por um conjunto de fatores estatísticos de ajuste. (Bish & Howard 1988).

A quantificação de fase vítrea também tem sido utilizada em vários trabalhos através do método de Rietveld, como a apresentada por Pascoal et al. (2002). Estes fizeram um estudo desta aplicação, em conjunto com outros métodos, analisando e mostrando as vantagens e limitações de cada um.

Entre os métodos que eles citam: o primeiro é o do padrão interno, já mencionado anteriormente, o segundo é o método do modelamento da estrutura “amorfa”, onde a fase vítrea é considerada como sendo próxima a de um sólido nanocristalino e a partir disto, o modelo da sílica vítrea é feito pela estrutura cristalina de um aluminossilicato de sódio, alargando os picos de maneira a formar bandas de difração de raios X e aproximando esta a um modelo de estrutura cristalina para a sílica não cristalina; um terceiro método é o da adição de ácido fluorídrico (HF), que consiste em um método de dissolução da fase amorfa. Eles encontram que a técnica que produziu resultados mais coerentes foi a da dissolução em HF, porém, tem as suas limitações experimentais, como, o tempo e complexidade de preparação da análise e as inúmeras variáveis envolvidas a serem controladas.

Os resultados obtidos por Pascoal et al. (2002) pelo método de Rietveld apresentaram-se bons para a quantificação de fases cristalinas, sendo considerado que foi feita a escolha dos melhores modelos que representaram as fases cristalinas da amostra.

Lutterotti et al. (1998) citam que o procedimento do método de modelamento de sílica vítrea pode ser utilizado em qualquer tipo de fase “amorfa”, após a sua identificação e refinamento da estrutura nanocristalina.

## 2.8 MATERIAIS REFRAATÓRIOS SILICO-ALUMINOSOS

Dentro da generalidade dos refratários sílico-aluminosos, Segadães (1997) cita desde os silicosos, com menos de 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , até os de bauxito e de alta alumina com 90-100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, é mais comum subdivididos em três grupos: os argilosos (cauliníticos,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) com 25-45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; os de silimanita (e outros minerais do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) com 45-65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e os mullíticos ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) com 65-75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.8.1 Refratários Silimaníticos

Existem três polimorfos incluídos neste grupo: a silimanita, andalusita e cianita. Sob ação do calor decompõem-se em mullita e sílica não cristalina a temperaturas diferentes, como citam também Schneider et al. (1994), com acentuada expansão e correspondente diminuição na densidade.

Nos refratários deste grupo as porosidades aparentes são geralmente baixas (~9%) e as densidades (3,03- 3,67) são substancialmente mais elevadas do que as dos refratários argilosos. Estes materiais resistem bem ao choque térmico e apresentam normalmente baixo teor de impurezas, por estas características são muito utilizados como cadinhos para fusão de metais e vidros. (Segadães 1997).

### **2.8.2 Refratários Mullíticos**

Os refratários mullíticos apresentam densidades (baixas) inferiores às dos silimaníticos, porosidades aparentes entre 10–25% e excelente resistência ao choque térmico. A combinação destas propriedades com a sua elevada pureza (~99,25%) garantem um bom serviço a temperaturas elevadas. (Segadães 1997).

### **2.8.3 Refratários Argilosos**

Pela classificação acima, os refratários argilosos são os que utilizam como matéria-prima argilas ou constituídos por caulinita com teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 25-45%. Segundo Segadães (1997), a caulinita pura tem baixa plasticidade e baixa resistência mecânica em cru e quando perde a sua água (hidroxilas) de constituição entre 550 a 650°C, apresenta elevada retração linear; origina mullita a elevada temperatura, que é o silicato de alumínio mais estável, com segregação de sílica livre sob a forma de cristobalita; começa a sinterizar próximo de 1250°C e funde cerca de 1700°C.

Schneider et al. (1994) citam que a formação de mullita é muito importante para a obtenção de um refratário, pois melhora suas propriedades mecânicas (resistência mecânica), é bastante estável a elevada temperatura, possui coeficiente de expansão térmico e dielétrico baixos, isto significa que também pode ser usada em materiais isolantes térmicos e elétricos, porém, existem vários fatores que influenciam no processo de síntese da mullita: a maneira de preparação da mistura, a precipitação e a reação de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esses fatores estão relacionados com a temperatura de mullitização.

## 2.9 SÍNTESES DE MULLITA

A Figura 2.7 mostra o diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , onde são observados os produtos ou fases formadas com a variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) em função da composição molar ou de massa dos componentes. Através deste diagrama pode-se determinar o valor teórico máximo previsto de formação de mullita e de cristobalita em relação ao material de partida. Para uma argila essencialmente caulinítica, estes valores podem ser determinados partindo-se da composição em massa da metacaulinita que corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (46%) e de  $\text{SiO}_2$  (54%), obtendo-se assim: 64% de mullita e 36% de cristobalita.

Schneider et al. (1994) apresentam a classificação das mullitas de acordo com o método de preparação como: mullita sinterizada, mullita fundida e mullita química (de elevada pureza).

Pelo método da mullita sinterizada, utiliza-se como material de partida óxidos, hidróxidos, sais e silicatos de Al. A temperatura de mullitização é controlada pelo tamanho das partículas dos pós de partida, pelo grau de ordem estrutural da caulinita (elevada ordem - em torno de  $1000^{\circ}\text{C}$  e baixa ordem - em torno de  $1200^{\circ}\text{C}$ ) e também pela presença das impurezas, que influenciam na formação da mullita promovendo a cristalização de fases minerais diferentes e aumentando a resistência. (Schneider et al. 1994).

Para Gomes (1988), a influência de mineralizadores na temperatura, na velocidade e nos produtos das reações térmicas da caulinita ainda é estudada, pois restam dúvidas quanto as suas eficácias e seus mecanismos de mineralização, porém, os que tem efeito antecipam uma reação química ou por catálise ou por ação de fundente ou de fluxo.

Este pesquisador estudou a eficácia de vários tipos de mineralizadores quando fixados nas superfícies exteriores dos cristais da caulinita ou fixados simultaneamente nas superfícies exteriores e interiores (entre camadas estruturais). A introdução intracristalina dos mineralizadores é promovida pela ação de um agente intercalante. Os resultados mostram que as caulinitas com melhor ordem estrutural apresentam um grau de intercalação mais elevado do que as caulinitas com pior ordem estrutural. O mineralizador, quando intercalado, favorece a antecipação da formação das fases estáveis de alta temperatura da caulinita em cerca de  $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ .

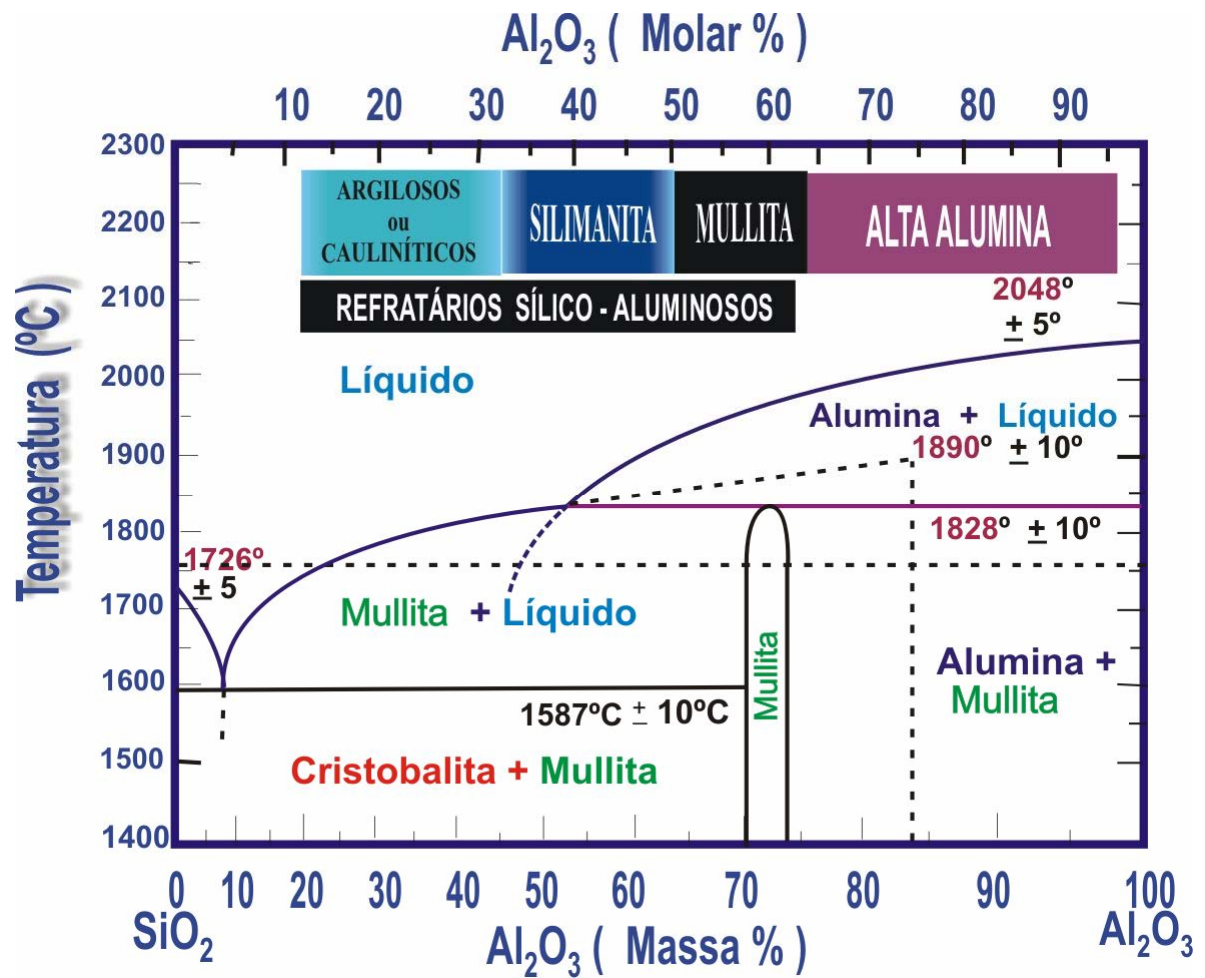


Figura 2.7 Diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . (Adaptado de Binary phase diagram for the  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system. Aramaki & Roy, 1962; Aksay & Pask, 1975 e Ring, 1996).



## 2.10 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE REFRAATÓRIOS

O processo de beneficiamento de caulim pode ser representado sucintamente através do fluxograma da Figura 2.8. Onde o rejeito é o material de partida a ser utilizado para produzir refratário.

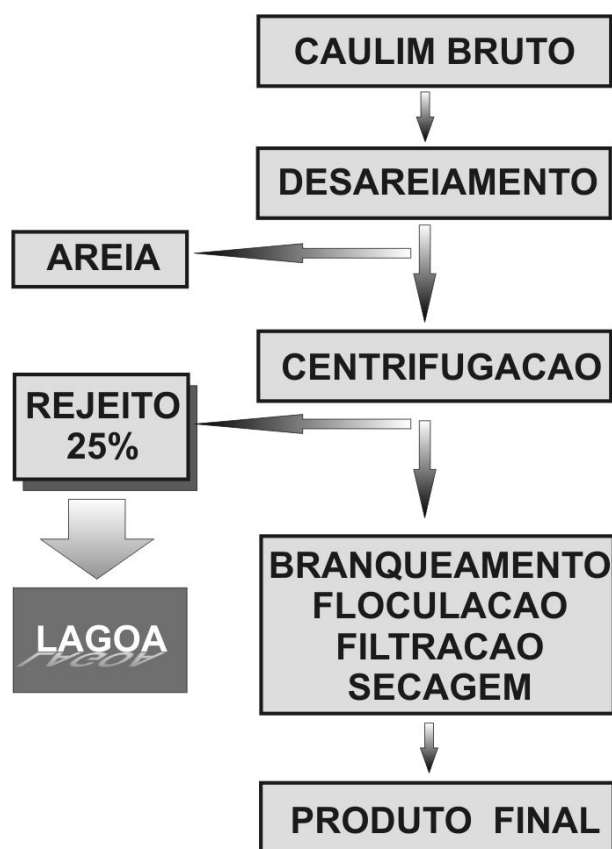


Figura 2.8 Fluxograma do processo de beneficiamento de caulim.

### 2.10.1 Rejeito do beneficiamento de caulim

A quantidade de material rejeitado no processo de beneficiamento de caulim é cerca de 25% do produto beneficiado e constituído essencialmente por caulinita. As composições químicas de caulins da região do rio Jari e do rio Capim estão contidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Composição química dos caulins do rio Jari e do rio Capim.

| <b>Teores<br/>%</b>                | <b>Caulim do rio Jari</b> | <b>Caulim do rio Capim</b> |
|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                                    | Kotschoubey et al. (1999) | Sousa (2000)               |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | <b>43,70</b>              | <b>44,72</b>               |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>38,50</b>              | <b>38,16</b>               |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>2,30</b>               | <b>1,03</b>                |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | <b>1,56</b>               | <b>1,33</b>                |
| <b>CaO</b>                         | ---                       | ---                        |
| <b>MgO</b>                         | <b>0,31</b>               | ---                        |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | <b>0,05</b>               | ---                        |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | <b>0,038</b>              | ---                        |
| <b>Perda ao Fogo</b>               | <b>13,81</b>              | <b>13,65</b>               |

Fonte: Kotschoubey et al. (1999), Sousa (2000).

### 2.10.2 Chamota

Raramente se fazem refratários com uma só argila, sendo as características desejadas conseguidas, pelo uso de chamota. (Segadães 1997). Segundo Norsker (1999) chamota é muito utilizada para a produção de tijolos refratários e constitui-se em um produto obtido através da queima de uma argila, caulim ou a mistura argila+alumina, até o início de sua sinterização, submetido a uma britagem ou moagem a fim de fornecer partículas de diferentes tamanhos. A queima adicional e a moagem elevam o custo do produto em relação a uma argila natural, entretanto possibilita a obtenção de peças com excelentes propriedades, como:

- A contração de queima é reduzida devido a chamota já ter sido queimada e conseqüentemente ter seu tamanho reduzido previamente. Normalmente um grande teor de chamota melhora as propriedades do refratário, mas, para a conformação das peças cerâmicas necessita de uma certa plasticidade a qual é obtida através da adição de argila plástica;
- Melhor será a resistência mecânica a flexão do material;
- A retração de secagem é reduzida e menor quantidade de água é utilizada na mistura chamota+argila;
- Os tijolos e mobílias são muito mais resistentes ao choque térmico, por isto resistem muito mais a trincas ou quebras com mudanças bruscas de temperatura.

Segundo Segadães (1997) a quantidade e os tamanhos de grão da chamota, bem como a temperatura de queima, influenciam bastante na propriedade do refratário. A temperatura do patamar de queima do refratário varia geralmente entre 1100 a 1400°C, dependendo essencialmente do teor de impurezas e normalmente, quanto mais alto o teor de alumina, mais elevada a temperatura de sinterização necessária para a produção de chamota. Então, um refratário argiloso, após queima, será constituído por agulhas de mullita entrelaçadas e cristais de cristobalita, em uma matriz de sílica não cristalina mais impurezas e, quase sempre, grãos de quartzo residual que não reagiram senão superficialmente com a fase vítrea.

### 3 MATERIAIS E MÉTODO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: Os rejeitos da centrífuga do beneficiamento de caulim da região do rio Capim da Pará Pigmentos S.A. (PPSA) indicado pela sigla PR e da região do rio Jari da Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) indicado por CR; a chamota do rejeito PR com a sigla CH-PR; o rejeito do beneficiamento de caulim da PPSA com adição de 1,5 % de hematita comercial (PRF), para efeito de comparação com os resíduos de caulim com o ferro na estrutura. Os índices 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C referem-se às temperaturas de calcinação a que foram submetidos.

Dois materiais rejeitados industrialmente foram inseridos neste trabalho somente no estudo da caracterização de rejeitos visando, posteriormente, uma possível aplicação. Estes são: CDF - Caulim Duro Ferruginoso-rejeito de caulim não processado da região do rio Capim, conhecido como caulim *flint* (horizonte na camada de caulim ferruginoso sobrejacente ao caulim *soft*) e; ESP - rejeito dos precipitadores eletrostáticos de pó do processo Bayer de São Luiz- MA.

É importante salientar que, neste Capítulo 3 optou-se por expor o método geral de desenvolvimento da pesquisa e nos capítulos específicos dos resultados serem apresentados maiores detalhes do método e das técnicas de análises empregadas para o estudo cristalográfico e tecnológico das séries de transformações físicas e químicas que ocorreram durante o desenvolvimento do processo de produção de material refratário.

As análises realizadas foram; análise granulométrica dos rejeitos e materiais calcinados em diferentes temperaturas, para analisar a influência da temperatura na granulometria, análise química, para a verificação dos teores de óxidos constituintes nas amostras, influência nas propriedades, classificação para refratário segundo o teor de alumina; ATD/TG, para verificar a decomposição térmica do material e estudo da cinética; DRX, para identificação mineralógica, determinação do grau de ordem/desordem e quantificação das fases cristalinas nas temperaturas elevadas; MEV, estudar a microestrutura. Os ensaios cerâmicos executados foram de retração linear de queima, porosidade e tensão de ruptura à flexão, com a finalidade de serem verificadas as influências das composições e do efeito da temperatura de calcinação sobre os materiais produzidos e os testes de refratariedade foram feitos através do método dos cones pirométricos de ORTON.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA DOS REJEITOS

A caracterização dos rejeitos foi feita através da análise granulométrica, análise química, análise térmica diferencial e termogravimétrica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

### 3.3 PRODUÇÃO DE MATERIAL CALCINADO

Para a produção de caulim calcinado foram utilizados os rejeitos da CADAM e PPSA submetendo-os a calcinação nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C para verificar as transformações estruturais, com objetivo de aplicações que não de refratários, como para porcelana branca. Nas temperaturas elevadas de 1300°C, 1400°C e 1500°C foram confeccionados corpos de prova de 10 cm x 5,0 cm x 0,5 cm por prensagem a 200 kgf /cm<sup>2</sup> para analisar suas propriedades cerâmicas e a influência da temperatura na formação de mullita. O tempo estabelecido de calcinação para todas as amostras calcinadas foi de 3 horas no patamar de queima.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA DOS MATERIAIS CALCINADOS

Para a caracterização dos materiais calcinados, as seguintes análises foram realizadas:

Análise granulométrica dos materiais a 600°C, 800°C e 1000°C; análise química do material calcinado a 1000°C; difração de raios X dos materiais em todas as temperaturas de calcinação, iniciando de 600 até 1500°C de 100 em 100°C; quantificação das fases nas temperaturas elevadas e; microscopia eletrônica de varredura dos rejeitos, em pó, calcinados de 600 a 1200°C; das fraturas dos corpos de prova, das lâminas delgadas e seções polidas para os materiais calcinados a 1300, 1400 e 1500°C. Estes ensaios por microscopia eletrônica dos materiais em pó e das fraturas dos corpos de prova foram efetivados em prioridade de execução por facilidade e rapidez na preparação e posteriormente, os materiais confeccionados em lâminas delgadas e em seções polidas, para efeito de comparação.

Na Tabela 3.1 estão contidas as análises realizadas no microscópio eletrônico de varredura apresentadas no trabalho, com as respectivas temperaturas de calcinações dos materiais em pó, fraturas dos corpos de prova, lâminas delgadas e em seções polidas.

Tabela 3.1 Análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura, com e sem tratamento com ácido fluorídrico (HF).

|                       | Sem HF                                 |                                        |                         | Com HF             |                         |                               |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|
|                       | CR                                     | PR                                     | PRF                     | CR                 | PR                      | PRF                           |
| <b>Pó</b>             | original<br>600, 800, 1000<br>e 1200°C | original<br>600, 800, 1000<br>e 1200°C | -<br>-                  | -<br>-             | -<br>-                  | -<br>-                        |
| <b>Fratura</b>        | -<br>1400 °C<br>1500 °C                | -<br>1400 °C<br>1500 °C                | -<br>1400 °C<br>1500 °C | -<br>-<br>-        | -<br>-<br>1500 °C       | -<br>-<br>1500 °C             |
| <b>Lâmina delgada</b> | 1400 °C<br>1500 °C                     | -<br>-                                 | 1400 °C<br>1500 °C      | 1400 °C<br>1500 °C | 1400 °C<br>1500 °C      | -<br>-                        |
| <b>Seção polida</b>   | -<br>-<br>1500 °C                      | -<br>-<br>1500 °C                      | -<br>1400 °C<br>1500 °C | -<br>-<br>1500 °C  | -<br>1400 °C<br>1500 °C | 1300 °C<br>1400 °C<br>1500 °C |

### 3.5 PRODUÇÃO DE MATERIAL REFRACTÁRIO

Para a produção de material refratário, inicialmente, foi composta a chamota do rejeito de beneficiamento de caulim da PPSA calcinando-o a 1000°C. A partir da chamota obtida foram confeccionados dez corpos de prova por ensaios de queima, em moldes de aço na forma de barras prismáticas de aproximadamente 10 cm x 5,0 cm x 0,5 cm, por prensagem a 200 kgf/cm<sup>2</sup>. Após a confecção, estes corpos foram secos em estufa a 70°C por 24h. Posteriormente submetidos à calcinação a 1300°C, 1400°C e 1500°C em forno elétrico tipo mufla, de resistência de Kantal, em atmosfera oxidante, com velocidade constante de elevação de temperatura e mantidos na temperatura máxima (patamar de queima) por 3 horas.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS

Os testes de refratariedade foram realizados do pó dos rejeitos de beneficiamento de caulim PR e CR, através do método do cone pirométrico de ORTON.

Os corpos de prova dos materiais calcinados a 1300°C, 1400°C e 1500°C e dos produzidos com chamota foram fotografados antes dos ensaios realizados de porosidade aparente, tensão de ruptura à flexão e retração linear de sinterização. O método adotado para medir estas propriedades foi o citado por ASTM (1983) e Santos (1989).

## 4 CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS INDUSTRIAIS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações, por difração de raios X, de materiais rejeitados industrialmente e também comparações entre eles. As amostras são: PR, rejeito da região do rio Capim; PRF, rejeito PR com a adição de 1,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; CDF - Caulim Duro Ferruginoso, rejeito não processado da região do rio Capim; CR rejeito da região do rio Jari;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o ferro utilizado na adição de 1,5 % em PR e ESP, rejeito dos precipitadores eletrostáticos de pó do processo Bayer. Um estudo mais detalhado é feito nos rejeitos de beneficiamento de caulim CR e PR os quais foram os escolhidos para o desenvolvimento da pesquisa.

### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

#### 4.2.1 Método

Para a identificação mineralógica, determinação do grau de ordem/ desordem das caulinitas e quantificação das fases cristalinas dos materiais calcinados a temperaturas elevadas, foi utilizado um aparelho de difração de raios X com controle automático, marca PHILIPS, modelo PW 3710 acoplado a um microcomputador. Goniômetro PHILIPS, modelo PW 3020 com fenda automática e monocromador de grafite, tubo de raios X com anodo de cobre, operando a 45kV e 40mA. A varredura foi contínua de  $5^\circ$  a  $65^\circ 2\theta$ , empregando-se o método do pó, em lâmina escavada de vidro com preenchimento *back loading*. Estas análises foram realizadas no Laboratório de difração de raios X no CG/UFGA. Os difratogramas foram interpretados com os *softwares* APD (*Automated Powder Diffraction*), da (PHILIPS) e com as fichas PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).



#### 4.2.2 Resultados

A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre os difratogramas de três rejeitos, os de beneficiamento de caulim CR e PR e o dos precipitadores eletrostáticos de pó do processo Bayer - ESP. Observa-se pela referida figura, que os rejeitos CR e PR são constituídos essencialmente por caulinita, com a presença dos dois picos mais característicos deste argilomineral, em 0,715 nm e 0,356 nm. Estes dois rejeitos apresentam também picos de mica muscovita, anatásio e quartzo, de menores intensidades que os principais da caulinita. A amostra do rejeito ESP apresenta-se constituída de uma mistura de aluminas de transição  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  e gibbsita.

Na Figura 4.2 são apresentados os difratogramas das amostras dos rejeitos PRF (PR com 1,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), CDF (Caulim Duro Ferruginoso) e da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) - o ferro adicionado ao rejeito PR. CDF é um rejeito de caulim não processado e pela análise de DRX, esta amostra apresenta-se constituída principalmente por caulinita e em menores quantidades de hematita, goethita e anatásio. Já o rejeito PRF é o rejeito do processamento de caulim PR, com a adição de 1,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , portanto, apresenta os mesmos picos de DRX que o rejeito PR, com a adição de picos de hematita, como caracterizado na amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

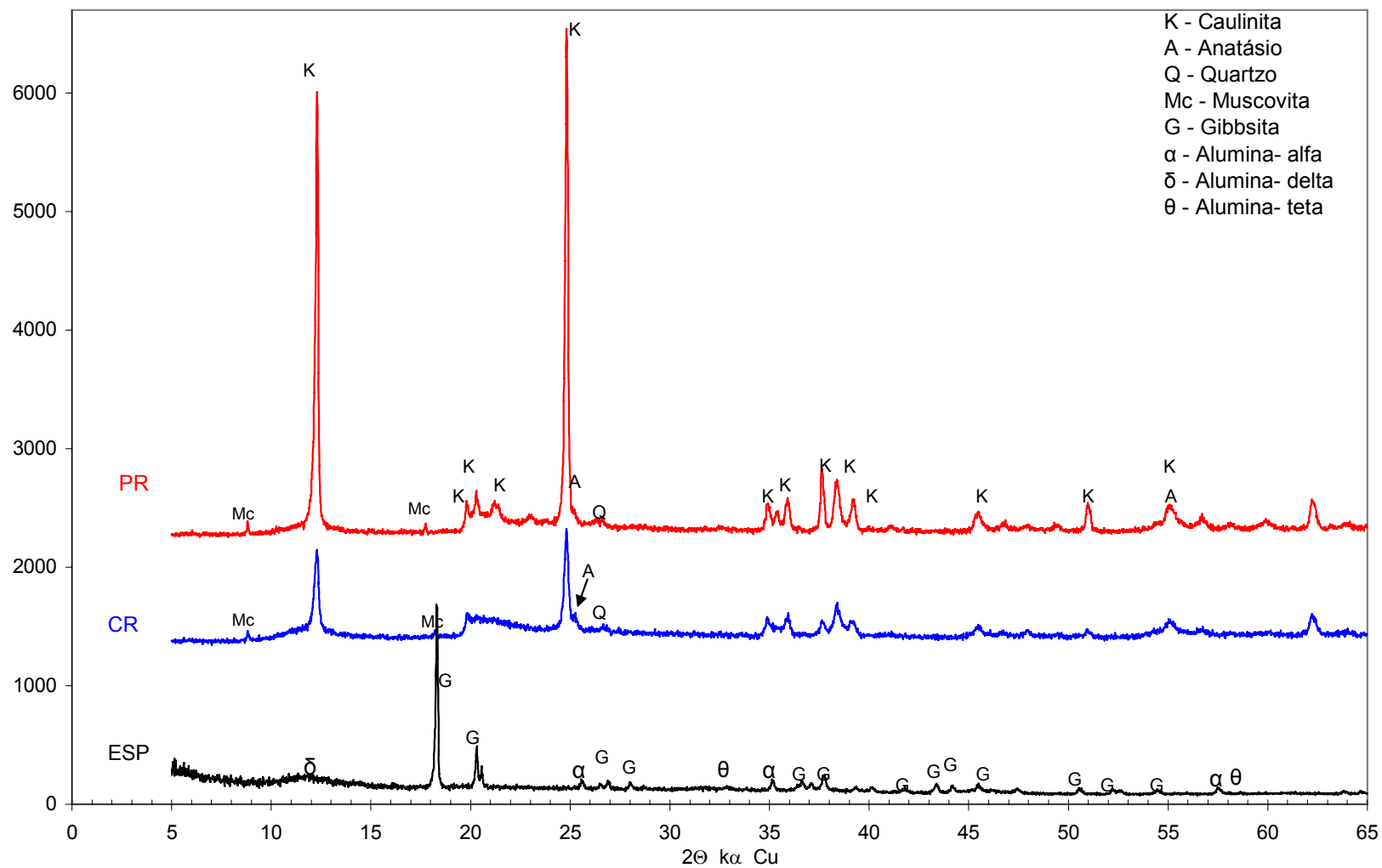


Figura 4.1 Difratomogramas de raios X dos rejeitos de caulim, CR, PR e ESP.

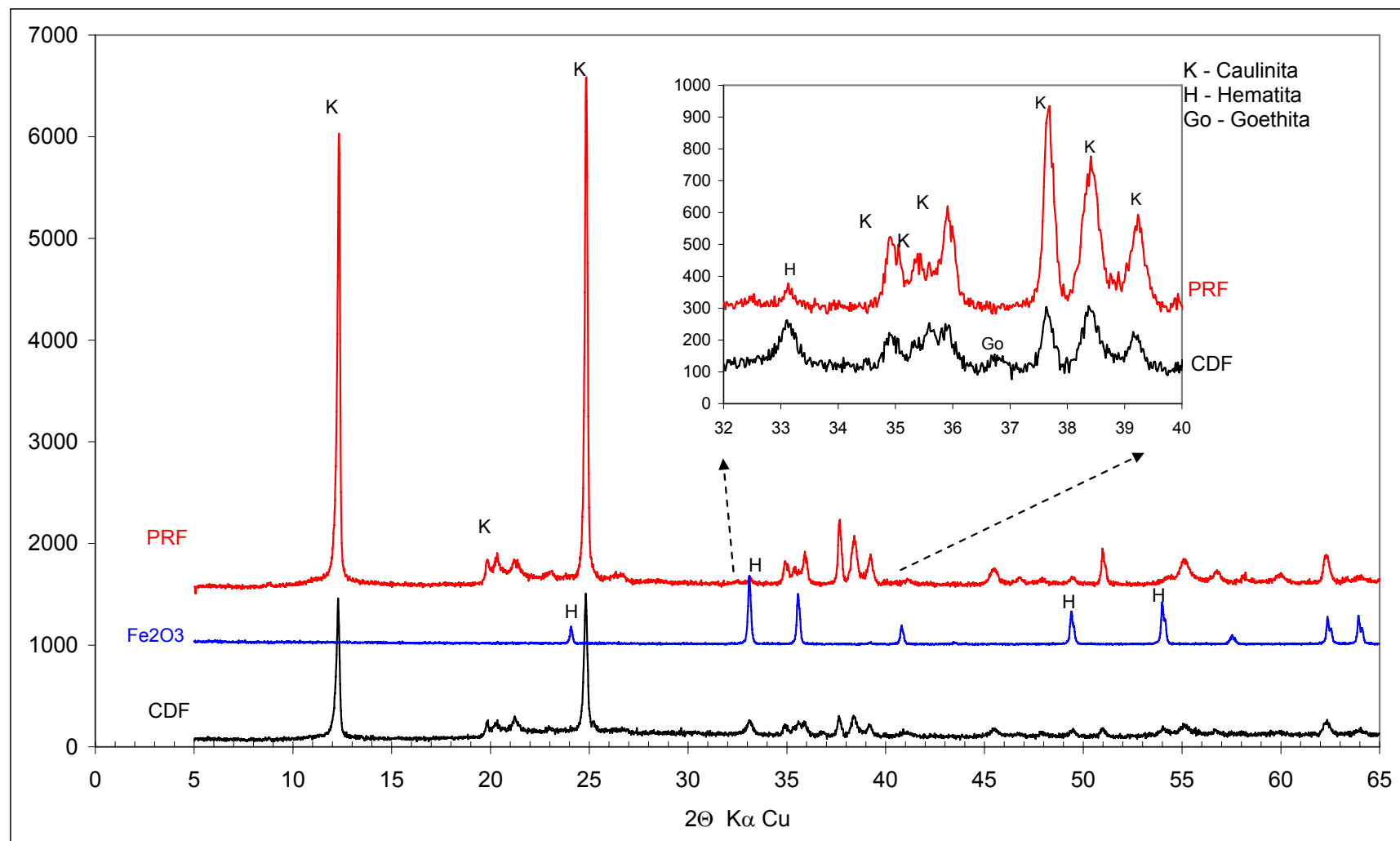


Figura 4.2 Difrátogramas de raios X dos rejeitos das amostras, PRF, CDF e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4.2.3 Cristalinidade

Para determinar a presença de defeitos na estrutura cristalina da caulinita são utilizadas as curvas de difração de raios X de suas amostras e para estimar o grau de ordem/desordem estrutural são utilizados vários métodos conhecidos em literatura de análise destas curvas. Dois destes métodos, os mais usuais, serão apresentados. Um pelo índice de Hinckley (HI) e o outro pelo índice de Lietard ( $R_2$ ).

#### a) Métodos de Hinckley e Lietard

O índice de Hinckley foi medido pela relação da soma das intensidades das reflexões ( $1\bar{1}0$ ) representada por B e ( $11\bar{1}$ ) representada por C, a partir da linha de base ou *background* entre as duas reflexões, pela altura da reflexão ( $1\bar{1}0$ ) a partir do *background* geral, representada pela letra A. O índice de Hinckley foi determinado então, utilizando a equação:  $HI = (B + C)/A$ . E o índice de Lietard foi determinado pela relação:

$$R_2 = \frac{1/2 \cdot (k_1 + k_2) - k}{1/3 \cdot (k_1 + k_2 + k)}$$

onde,  $k_1$  é a intensidade da reflexão ( $131$ );  $k_2$  é a intensidade da reflexão ( $1\bar{3}1$ ) e  $k$  é a altura do *background* entre as reflexões ( $1\bar{3}1$ ) e ( $131$ ). Estas informações foram encontradas em Cases et al. (1982), Plançon & Zacharie (1990).

A classificação de ordem e desordem estrutural de acordo aos valores dos índices de Hinckley, citado em Gomes (1988) é:

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| $HI > 1$           | elevada ordem estrutural |
| $0,75 < HI < 1$    | boa ordem estrutural     |
| $0,50 < HI < 0,75$ | grau médio de ordem      |
| $0,25 < HI < 0,50$ | pouca ordem              |
| $HI < 0,25$        | muita desordem           |

## b) Resultados

Na Figura 4.3 estão os difratogramas dos rejeitos CR, PR e CDF mostrando como foram traçadas as alturas dos parâmetros utilizados na equação do índice de Hinckley (HI).

Observa-se pela Figura 4.3a que o rejeito CR apresenta-se com elevado grau de desordem estrutural em relação aos outros dois, PR e CDF nas Figuras 4.3b e 4.3c respectivamente. Isto pode ser bem observado no triplete da caulinita na região entre 0,447 nm ( $19,85^\circ 2\theta$ ) a 0,386 nm ( $23,01^\circ 2\theta$ ), mas que na amostra CR, as reflexões do triplete não estão bem definidas, portanto não foi possível efetuar o cálculo do HI para a mesma.

Na Figura 4.4 estão os difratogramas dos rejeitos CR, PR e CDF mostrando como foram traçadas as alturas dos parâmetros utilizados na equação do índice de Lietard ( $R_2$ ). Para a amostra CR, o índice de Lietard foi de 1,08 enquanto que, para PR foi 1,205 e CDF de 1,232, apresentando assim, valores dos índices bem próximos um do outro.

Os resultados das medidas do grau de ordem /desordem dos rejeitos de caulins pelos dois métodos, de Hinckley e de Lietard estão contidos na Tabela 4.1. E na Tabela 4.2 os resultados do grau de ordem /desordem de caulins citados em Coelho & Santos (2001).

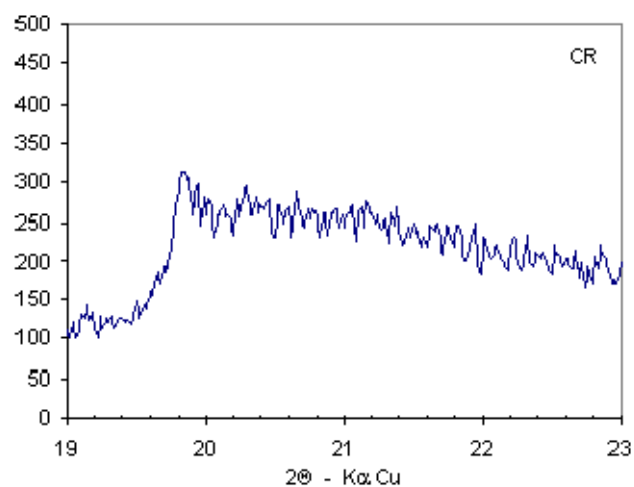
Tabela 4.1 Medidas do grau de ordem/desordem das amostras de rejeito de caulim pelos dois métodos.

| Amostra        | HI   | $R_2$ |
|----------------|------|-------|
| CR (rio Jari)  | -    | 1,08  |
| PR (rio Capim) | 1,15 | 1,20  |
| CDF            | 1,31 | 1,23  |

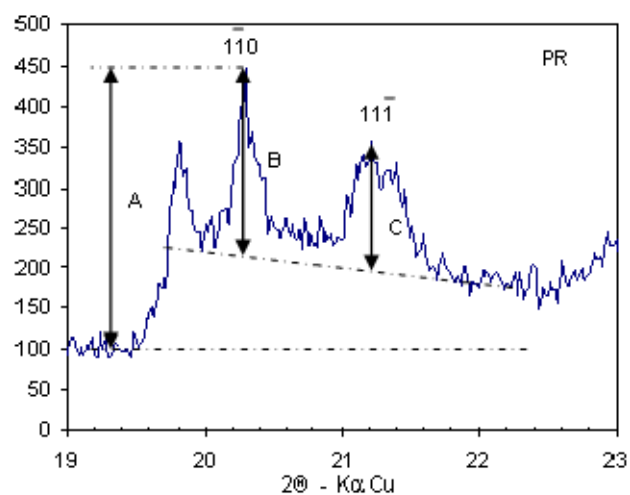
O resultado do índice de Hinckley para a amostra PR, ( $HI_{PR}$ ) foi de 1,15 e para a amostra CDF, ( $HI_{CDF}$ ) foi de 1,31 indicando que as amostras apresentam elevado grau de ordem cristalina.

Tabela 4.2 Medidas do grau de ordem/desordem de caulins apresentados por Coelho & Santos (2001).

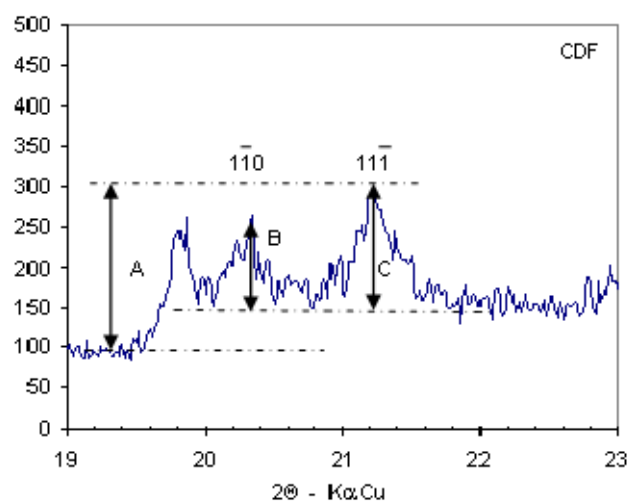
| Caulim    | HI   | $R_2$ |
|-----------|------|-------|
| Rio Jari  | 0,22 | 0,75  |
| Rio Capim | 1,17 | 0,99  |



a



b



c

Figura 4.3 Difratomogramas das amostras dos rejeitos CR, PR e CDF para o cálculo do índice de Hinckley.

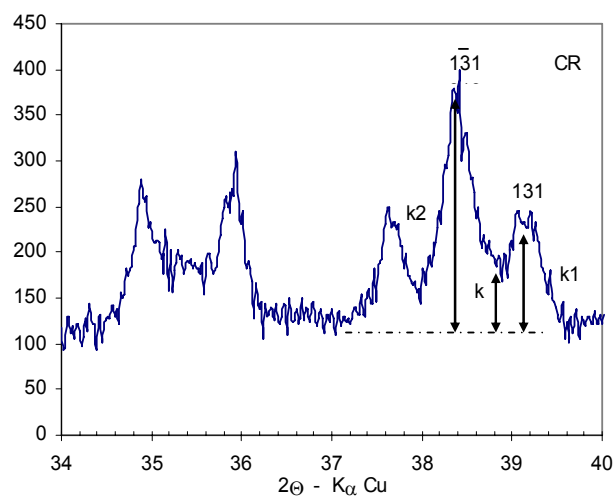
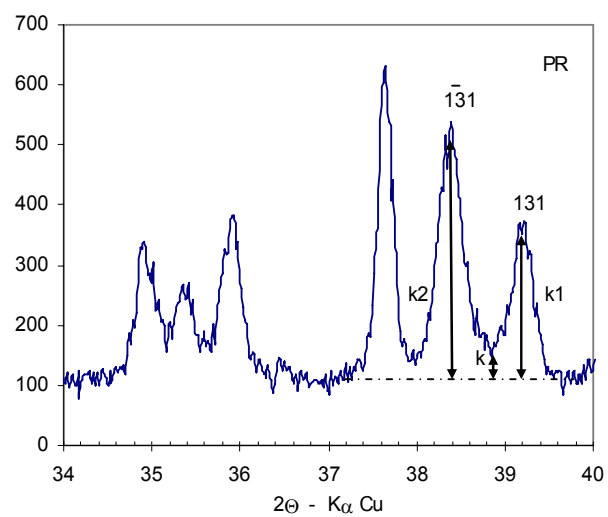
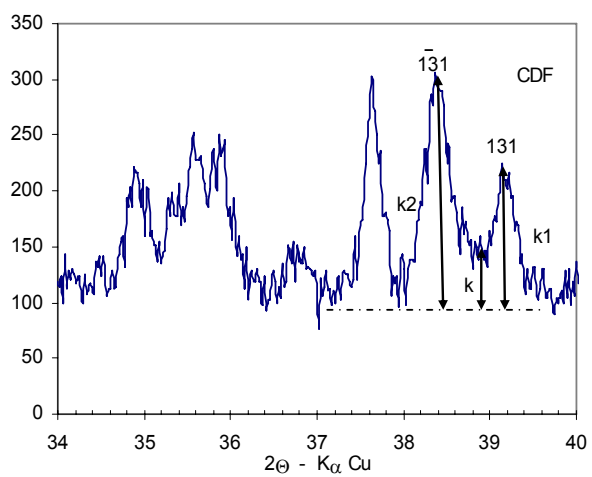
**a****b****c**

Figura 4.4 Difratomogramas das amostras dos rejeitos CR, PR e CDF para o cálculo do índice de Lietard.

Comparando os resultados das Tabelas 4.1 e 4.2, pode-se dizer que o HI dos caulins do rio Capim em relação aos do rio Jari aumentam consideravelmente nos dois experimentos e os índices de Lietard aumentam também, porém, com uma variação menor, indicando que o do rio Capim apresenta maior ordem estrutural em relação à do Jari. E pela Tabela 4.1, em relação as nossas amostras, PR e CDF, em ambos os métodos, apresentaram resultados de maior ordem estrutural que na amostra de CR.

Outra observação é a de que parece haver uma maior tendência aos defeitos estruturais ocorrerem nas reflexões entre 19 a 23 °2 $\theta$  do que nas de 37 a 40 °2 $\theta$  e; para maior granulometria, maior a ordem estrutural, conforme verificado nos resultados de Delgado et al. (1994) e nos obtidos neste trabalho.



## 4.3 ANÁLISE QUÍMICA

### 4.3.1 Método

As análises de composição química dos rejeitos da CADAM e da PPSA de origem e estes calcinados a 1000°C foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas e no de Absorção Atômica do CG/UFGA, para a determinação dos teores dos seguintes óxidos:  $\text{SiO}_2$  por gravimetria (método clássico);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por titrimetria (método clássico);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  espectrofotometria (método colorimétrico);  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  por espectrometria de absorção atômica.

A calcinação foi realizada em forno mufla por 3 horas a uma velocidade de aquecimento de 10°C / min, em presença de ar para garantir a eliminação de todo o material orgânico presente. Através da calcinação a 1000°C, determinou-se a perda de massa ao fogo dos rejeitos.

### 4.3.2 Resultados

Os resultados da análise química e da perda de massa ao fogo, de amostras de rejeitos CR, PR, PRF e CDF estão apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que os valores da perda de massa para as três primeiras amostras de rejeitos e dos teores de alumina e sílica são bastante próximos aos teóricos da caulinita. A composição teórica da caulinita é de:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4$  (39,50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54 %  $\text{SiO}_2$ , 13,96 %  $\text{H}_2\text{O}$  ou de perda ao fogo). Esta composição é aproximada, variando com o processo de formação da caulinita.

Os teores de alumina apresentados para ambos os rejeitos de beneficiamento de caulim são promissores para a produção de chamota branca com finalidade de aplicação em cerâmica branca. Nos teores de  $\text{SiO}_2$  total, para CR e PR, estão incluídos os da caulinita e os de quartzo também presente em pouca quantidade.

Os teores de impurezas mais elevados são os dos óxidos de Fe e Ti nas amostras dos rejeitos. Cerca de 1,5% do teor de Fe da amostra CR está presente dentro da estrutura da caulinita, como já visto em literatura, (Araújo, 1995), então, o restante do teor (0,46%) está fora da estrutura. Como este valor está abaixo de 1 % é muito difícil ser detectado por DRX, portanto, nenhum mineral de ferro foi encontrado nesta amostra. Em PRF este valor (2,15%) está elevado em relação ao da caulinita, porque nesta amostra foram acrescentados 1,5% de hematita, valor correspondente ao teor de Fe dentro da estrutura das amostras de CR, para posterior comparação. Na amostra CDF, este teor é elevado (10,37%) devido a presença de hematita e goethita. Os teores de Ti nas amostras CR (2,14%), PR (0,96%) e CDF (1,12%) se deve a presença de anatásio ( $\text{TiO}_2$ ). Isto pode ser afirmado em decorrência dos resultados de difração de raios X, apresentados no item anterior.

Quanto à amostra ESP trata-se de um material com elevado teor de alumina. É um material que na maioria das refinarias é eliminado do processo como rejeito industrial, mas, que apresenta características úteis, 80,71%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para aplicação em produção de materiais com finalidades cerâmicas. A sua perda de massa 17,5% é justificada pela presença do hidróxido de alumínio gibbsita.

Tabela 4.3 Análise química e perda de massa ao fogo de rejeitos de caulim.

| %<br>Óxidos             | CADAM<br>CR | CADAM<br>CR-1000 | PPSA<br>PR  | PPSA<br>PR-<br>1000 | PPSA<br>PRF<br>(PR+1,5Fe) | PPSA<br>CDF<br>* | ASL<br>ESP<br>** | Teórica<br>Caulinita |
|-------------------------|-------------|------------------|-------------|---------------------|---------------------------|------------------|------------------|----------------------|
| $\text{SiO}_2$          | 44,10       | 50,80            | 46,50       | 53,30               | 45,70                     | 38,54            | 0,04             | 46,54                |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 37,40       | 43,20            | 38,40       | 44,60               | 37,73                     | 36,81            | 80,71            | 39,50                |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | <b>1,96</b> | 2,40             | <b>0,69</b> | 0,76                | <b>2,15</b>               | <b>10,37</b>     | <b>0,02</b>      |                      |
| $\text{TiO}_2$          | <b>2,14</b> | 2,94             | <b>0,96</b> | 1,03                | <b>0,94</b>               | <b>1,12</b>      | <0,01            |                      |
| CaO                     | 0,01        | 0,01             | -           | <0,01               | -                         | <0,01            | 0,02             |                      |
| MgO                     | -           | -                | -           | -                   | -                         | 0,03             | -                |                      |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | -           | -                | -           | -                   | -                         | 0,15             | 0,49             |                      |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0,05        | 0,10             | 0,10        | 0,10                | 0,10                      | 0,07             | -                |                      |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 13,70       | 0,41             | 13,60       | 0,27                | 13,36                     | 13,01            | 17,50            | 13,96                |
| Total                   | 99,36       | 99,86            | 100,25      | 100,06              | 99,98                     | 100,10           | 98,78            | 100,00               |

Fonte: Obtidos no Laboratório da UNICAMP, \*Carneiro (2003); \*\* Brito (2002)

#### 4.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica foi realizada na CADAM S/A. As curvas granulométricas foram obtidas em sedígrafo Mastersizer/E da MALVERN.

##### 4.4.1 Material Retido

Na Tabela 4.4 estão contidos os valores de materiais retidos na #325 (44  $\mu\text{m}$ ) das amostras de rejeitos de caulim CR e PR.

Observa-se que conforme a elevação da temperatura aumenta a quantidade de material retido acumulado na malha 325 concluindo assim, que está havendo aglomeração das partículas.

Tabela 4.4 Valores de material retido acumulado dos rejeitos de caulim.

| % RETIDO #325 (44 $\mu\text{m}$ ) |                |       |       |        |
|-----------------------------------|----------------|-------|-------|--------|
| AMOSTRAS                          | Sem calcinação | 600°C | 800°C | 1000°C |
| CR                                | 1,05           | 2,84  | 13,3  | 14,4   |
| PR                                | 0,88           | 1,80  | 14,2  | 17,9   |

##### 4.4.2 Material Passante

Na Figura 4.5 é mostrado o gráfico de distribuição granulométrica de amostras de CR e PR. Observa-se uma significativa diferença entre os diâmetros médios das partículas das duas amostras. A de CR apresenta um diâmetro médio de 1,137  $\mu\text{m}$  enquanto que na de PR o diâmetro foi de 4,795  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 4.6 está a distribuição granulométrica dos resíduos CR original e os calcinados a 600°C e a 1000°C. Onde os diâmetros médios são 1,137  $\mu\text{m}$ , 2,884  $\mu\text{m}$  e de 3,262 $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Na Figura 4.7 são apresentados os resultados da distribuição granulométrica dos resíduos de caulim PR original e os calcinados a 600°C e a 1000°C. Os resultados obtidos para os diâmetros médios foram de 4,795  $\mu\text{m}$ , 6,011  $\mu\text{m}$  e 6,578  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

A Figura 4.8 mostra o gráfico comparativo das distribuições granulométricas dos rejeitos de caulim CR e PR, originais e os calcinados a 1000°C. Observa-se por esta figura e pela Tabela 4.5, que as amostras de CR apresentam granulometria bem inferior, em relação às de PR. E com o aumento da temperatura, ambas apresentaram interessante efeito de aglomeração das partículas observada pelo aumento dos respectivos diâmetros médios e que serão discutidos posteriormente.

Tabela 4.5 Diâmetros médios das amostras dos rejeitos de caulim.

| AMOSTRAS  | DIÂMETROS MÉDIOS ( $\mu\text{m}$ ) |       |        |
|-----------|------------------------------------|-------|--------|
|           | Sem calcinação                     | 600°C | 1000°C |
| <b>CR</b> | 1, 137                             | 2,884 | 3,262  |
| <b>PR</b> | 4,795                              | 6,011 | 6,578  |

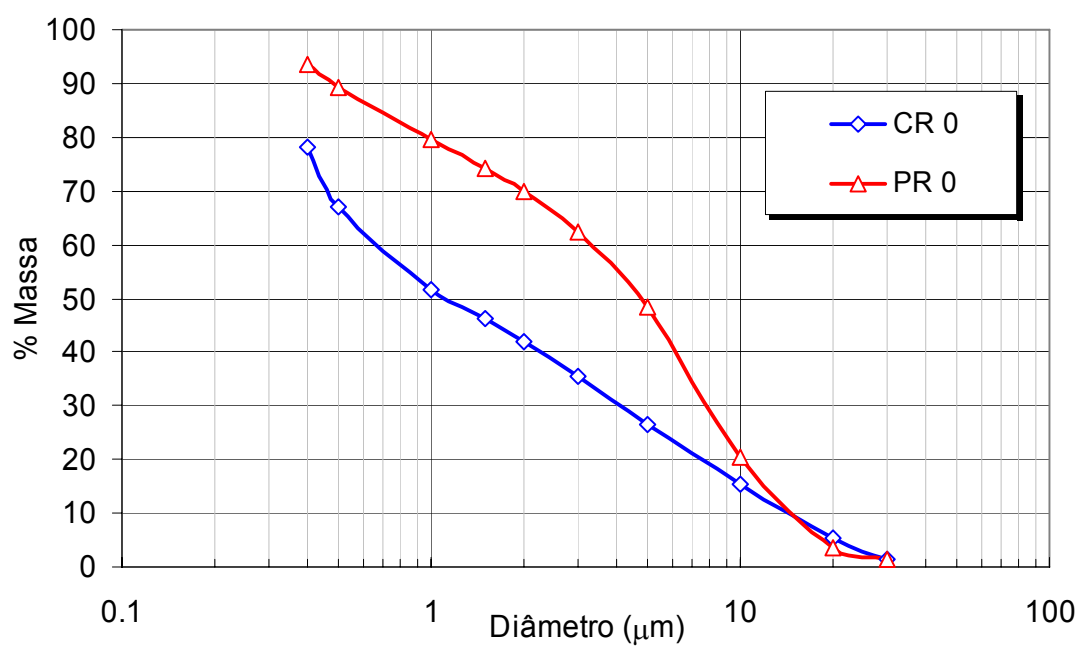


Figura 4.5 Distribuição granulométrica dos rejeitos de caulim CR e PR.

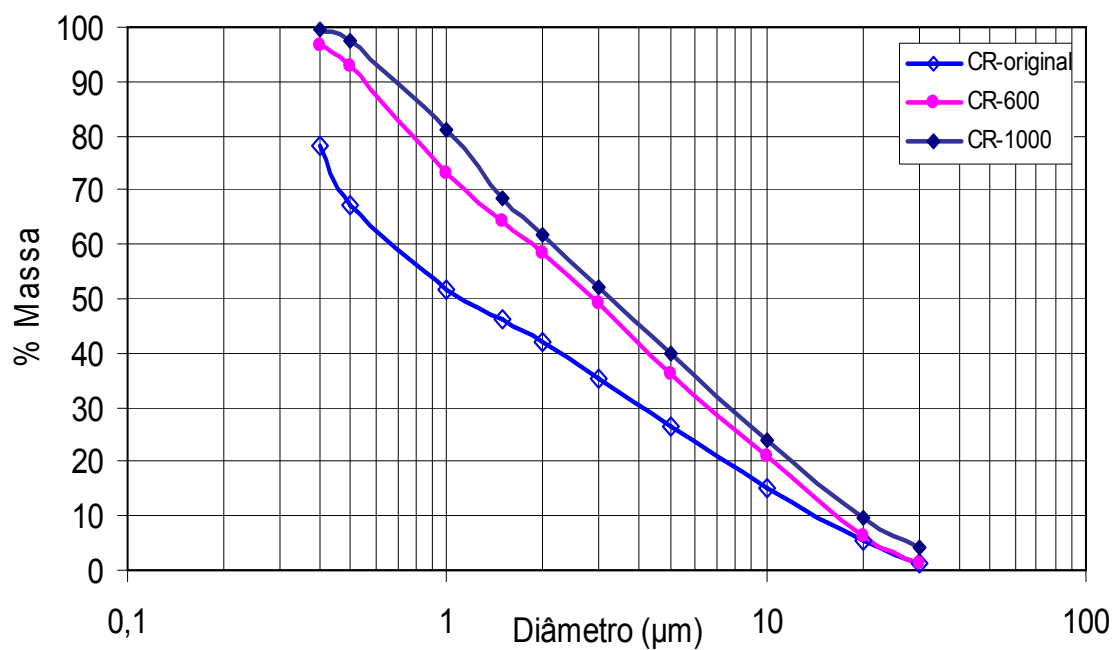


Figura 4.6 Distribuição granulométrica dos rejeitos de caulim CR original e os calcinados a 600°C e a 1000°C.

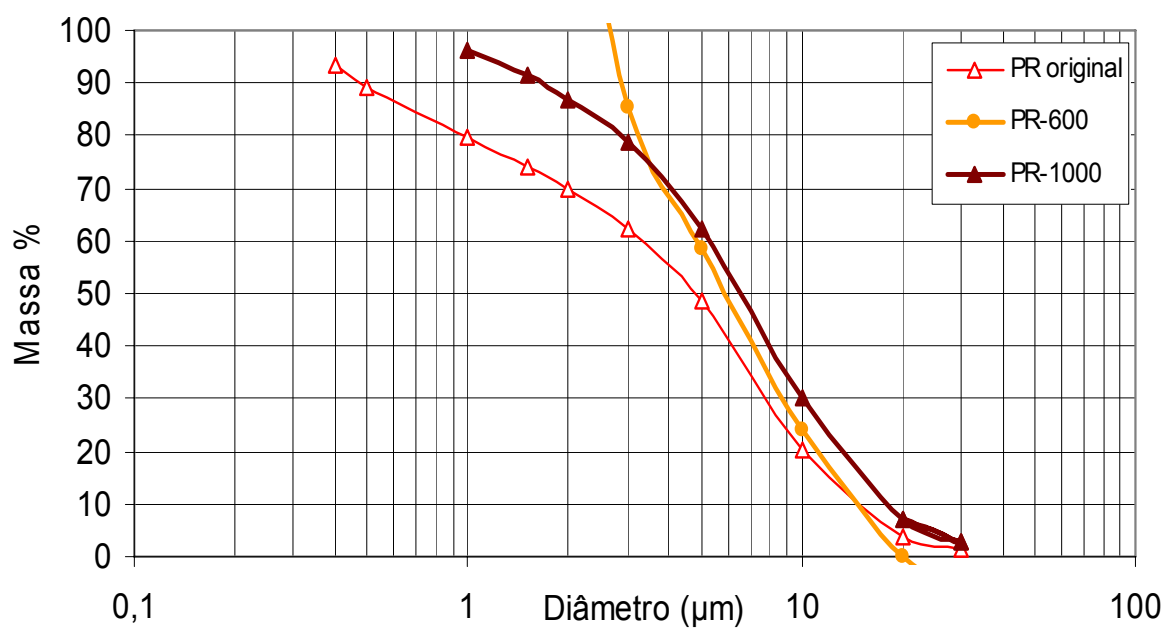


Figura 4.7 Distribuição granulométrica dos rejeitos de caulim PR original e os calcinados a 600°C e a 1000°C.

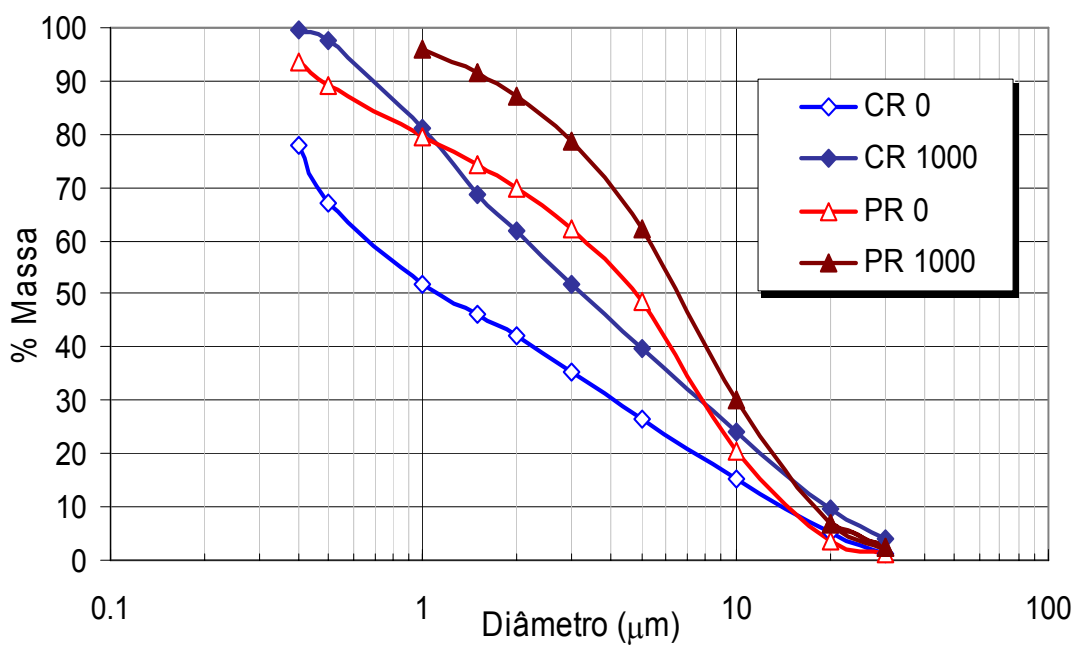


Figura 4.8 Comparação das distribuições granulométricas dos rejeitos de caulim CR e PR originais e os calcinados a 1000°C.

## 4.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) E TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

### 4.5.1 Método

As análises térmica diferencial e termogravimétrica foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Aplicada do CG/UFPA. As curvas de decomposição térmica dos caulins foram obtidas no equipamento modelo PL Thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de platina (87%)/ródio (13%), cadinho de alumina para peso das amostras em torno de 10mg, trabalhando na faixa de temperatura da ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Estas técnicas de termoanálises tem como objetivo medir as temperaturas em que a amostra sofre alteração física ou química, como perda de massa, perda de água de cristalização ou transformação de fase, quando é aquecida ou resfriada. Na ATD medem-se os gradientes de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura da amostra. Quando a reação exige calor (reação endotérmica) ou perde calor (reação exotérmica) a curva desvia para um lado ou outro da linha zero. Convencionalmente, uma reação endotérmica é gravada com desvio para baixo da linha zero. A amostra permanece mais fria (através do uso do calor fornecido como calor de reação) ou fica mais quente (através do calor liberado por uma reação exotérmica) do que o material inerte de referência. O potencial é medido nas extremidades livres das ligações diferenciais dos termopares, e o desvio da linha zero na curva de ATD é então obtido. Na TG mede-se diretamente a perda de massa da amostra em função da temperatura em que a amostra está sendo submetida.

### 4.5.2 Cinética Química

A análise térmica diferencial (ATD) tem sido empregada como um instrumento rápido e conveniente para o estudo da cinética de processos da transformação da fase e de mecanismos de reação química. No campo da ciência de vidro, este método é empregado para investigar a cinética de cristalização nos vidros, para determinar a taxa de nucleação de cristal homogêneo e obter a energia de ativação para a cristalização de vidro, supondo que o processo da cristalização é uma reação de primeira ordem. (Romero et al., 2005).

Aqui será apresentado o estudo da cinética de cristalização, de maneira a estimar a energia de ativação da fase formada na faixa de 900 a 1050°C, baseada nas equações encontradas na literatura e nos dados obtidos da ATD das amostras de CR e PR.

A constante de velocidade de uma reação ( $k$ ) varia com a temperatura para uma mesma reação, porém, se a temperatura não variar, então,  $k$  não mudará. A variação de  $k$  com a temperatura é muito estudada e uma equação que representa este comportamento da maioria das constantes, dentro da precisão experimental, é a Equação de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-E/RT} \quad (1)$$

Nessa equação,  $A$  é o fator de frequência,  $E$  é a energia de ativação,  $R$  a constante do gás ideal e  $T$  a temperatura em Kelvin.

Segundo Traore (2003) a velocidade de reação pode ser expressa como:

$$d\alpha/dt = k (1-\alpha)^n \quad (2)$$

Portanto, substituindo a equação de Arrhenius na equação 2, fica:

$$d\alpha/dt = A e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad (3)$$

Onde,  $n$  é a ordem da reação,  $t$ , o tempo,  $\alpha$  representa o grau de transformação da fase e  $(1-\alpha)$  representa a fração não transformada, definida como:

$$1-\alpha = m/m_0 \quad (4)$$

$m_0$  = é a massa inicial da amostra  $X$

$m$  = é a massa no momento  $t$ .

#### **a) Tratamento não isotérmico**

Nos ensaios de ATD a temperatura varia linearmente com o tempo a uma taxa de aquecimento conhecida  $\Phi$  ( $dT/dt$ ). Nos nossos ensaios serão aplicadas as taxas de 10°C/min., 20°C/min, 30°C/min e 40°C/min e que são constantes em cada experimento.

A integração da equação 2 e o desenvolvimento em série nos fornece, segundo Traore (2003):

$$(n-1)^{-1}[(1-\alpha)^{1-n} - 1] = (ART^2 / E \Phi) e^{-E/RT} (1-2RT/2) \quad (5)$$



## b) Teoria de Kissinger

A teoria de Kissinger citada em Romero et al. (2005) e Traore (2003) é baseada na semelhança das curvas ATD e TG. Esta teoria admite que o máximo da taxa de reação  $d\alpha/dt$ , indicado sobre as curvas de DTG, corresponde ao máximo  $(\Delta T)_m$ , do pico na ATD; tem-se então:

$$d/dt (d\alpha/dt) = 0 \quad \text{ou} \quad d^2\alpha/dt^2 = 0 \quad (6)$$

A segunda derivada da equação 3 (condição de máxima temperatura que corresponde ao máximo da taxa de reação), conduz a :

$$d/dt(d\alpha/dt) = d\alpha/dt [E\Phi / RT^2 - An(1-\alpha)^{n-1} e^{-E/RT}] \quad (7)$$

E utilizando a equação da condição máxima, equação 6:

$$E\Phi / RT_m^2 = An[1-\alpha]_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (8)$$

Combinando a equação 5 com a 8 tem-se:

$$n[1-\alpha]_m^{n-1} = 1 + (n-1)2RT_m/E \quad (9)$$

Se o termo  $2RT_m/E$  é muito pequeno em relação a 1, pode-se desprezá-lo e aproximar:

$$n[1-\alpha]_m^{n-1} \approx 1$$

Então:

$$E\Phi / RT_m^2 = A e^{-E/RT_m} \quad (10)$$

Linearizando a equação 10, torna-se:

$$\ln(E\Phi / RT_m^2) = \ln A - E/RT_m \quad (11)$$

O rearranjo da equação 11 chega-se a equação apresentada por Traore (2003):

$$\ln(\Phi / T_m^2) = [\ln A - \ln(E/R)] - E/R \cdot (1/T_m) \quad (12)$$

$$y = b - m \cdot x$$

A energia de ativação (E) é obtida a partir do coeficiente angular (m) da equação da reta e o fator de frequência da reação (A), do coeficiente linear (b), da equação.

A mesma equação apresentada por Romero et al. (2005) é mostrada da derivação da teoria de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), que descreve a evolução da fração de cristalização x com o tempo, da equação de Arrhenius e de equações deduzidas por outros pesquisadores. Essa equação está representada da seguinte maneira:

$$\ln(T_m^2 / \Phi) = [ \ln(E/R) - \ln A ] + E/R \cdot (1/T_m)$$

#### 4.5.3 Resultados

A Figura 4.9 apresenta as curvas de ATD e TG das amostras CR e PR com taxa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C. Observa-se que os comportamentos das curvas são semelhantes entre as amostras dos dois rejeitos e característicos do argilomineral caulinita.

Pela análise termogravimétrica as perdas de massa foram de 13,98% e 12,94% para as amostras CR e PR respectivamente.

Na amostra da CR há uma pequena banda endotérmica de baixa intensidade à 282°C que pode ser atribuída, possivelmente, à presença de um hidróxido de alumínio não cristalino cliaquita, como cita Santos (1989).

O primeiro pico é endotérmico de desidroxilação, em torno de 540°C. Neste, existe uma diferença nas intensidades, amplitudes e posição do pico endotérmico entre as duas amostras. A amostra CR apresenta maior intensidade e menor amplitude. Pode-se dizer que há um decréscimo da temperatura do pico com a diminuição do tamanho dos grãos.

Segundo Smykatz-Kloss (1974) isto pode ocorrer pela condutância de calor que depende da distribuição do tamanho dos grãos da amostra. A alta condutividade de calor da amostra empacotada mais densamente (CR) diminui a temperatura de reação na amostra (posição do pico); o resultado é o rápido ajustamento da temperatura entre amostra e porta amostra. Portanto, a curva da ATD retorna para a linha zero mais rapidamente (menor amplitude) e o pico resultante torna-se mais intenso (maior intensidade) que na amostra com menor densidade de empacotamento (PR).

Um outro pico verificado é exotérmico, em torno de 978°C, característico de uma reação de cristalização e como está havendo liberação de energia, pode-se dizer que está ocorrendo um rearranjo na estrutura. Pela literatura, ainda há controvérsias no que realmente ocorre. Alguns autores de trabalhos científicos citam que se trata da formação de mullita (Comoforo et al. 1948; Gomes 1988; Romero et al. 2005). Em outras referências Brindley & Nakahira (1959 b), Santos (1989) e Schneider et al. (1994) atribuem à formação de espinélio de Al-Si ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  acompanhado de sílica não cristalina e que a partir de 1100°C a fase espinélio Al/Si se transforma em mullita chamada primária (1:1) completando a formação em torno de 1225°C onde se tem mais um pico exotérmico referente a esta, sendo então, uma mullita na proporção (3:2).

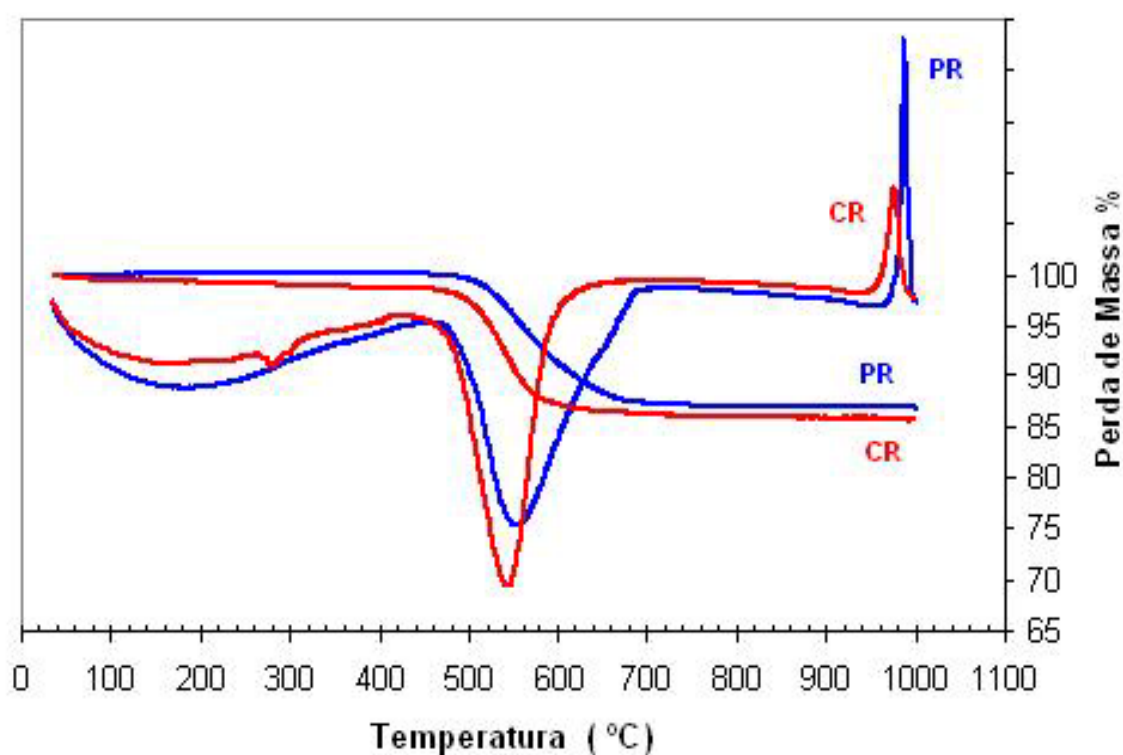


Figura 4.9 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) de amostras de rejeitos de beneficiamento de caulim CR e PR.

A Figura 4.10 apresenta as curvas de ATD das amostras CR e PR com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1460°C. Observa-se um discreto pico exotérmico em torno de 1240°C em CR e 1270°C em PR, referente a completa formação da fase mullita, conforme é mencionado em Santos (1989).

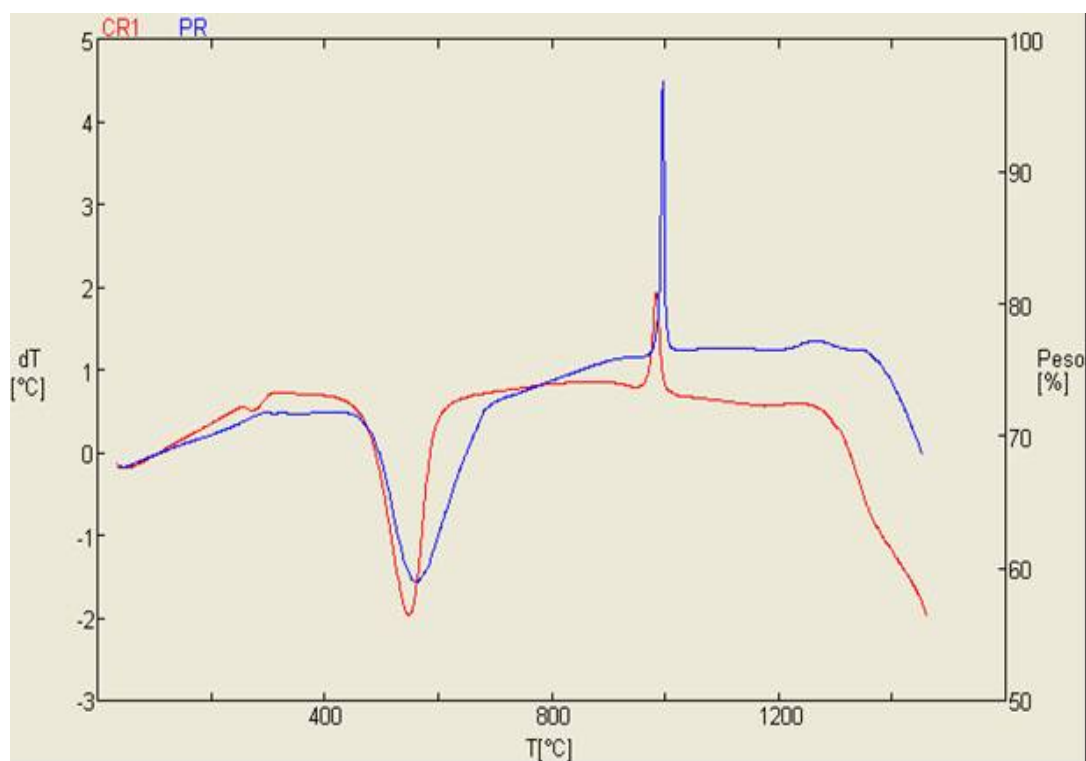


Figura 4.10 Curvas de ATD das amostras de rejeitos CR e PR até 1460°C.

Na faixa de 950 a 1030°C, onde ocorre um pico exotérmico, é apresentado um estudo da cinética de formação da fase. Os resultados são mostrados pelas Figuras 4.11 e 4.12 que representam as curvas de ATD das amostras CR e PR, respectivamente, para as taxas de aquecimento de 10°C/min., 20°C/min., 30°C/min. e 40°C/min. As curvas demonstram que a temperatura do pico exotérmico é mais elevada quanto mais alta é a taxa de aquecimento, o que é comprovado em Smykatz-Kloss (1974). Os valores destas temperaturas correspondentes às taxas de aquecimento estão na Tabela 4.6.

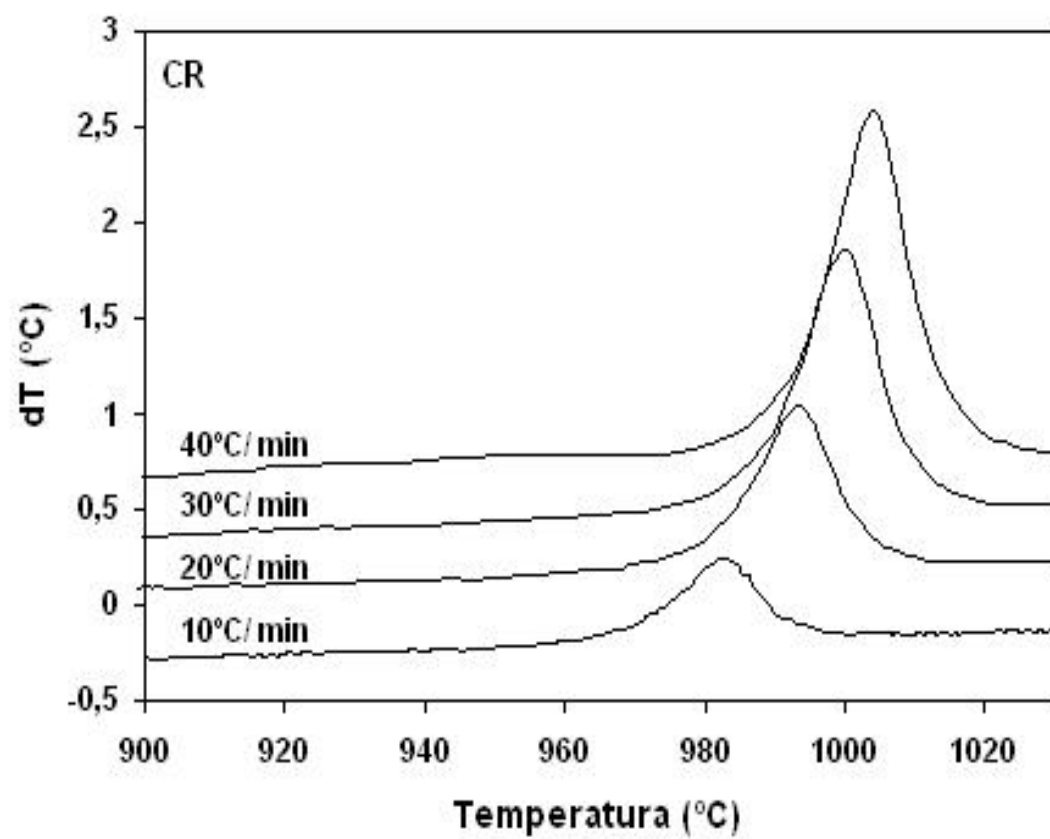


Figura 4.11 Curvas de ATD da amostra CR para diferentes taxas de aquecimento.

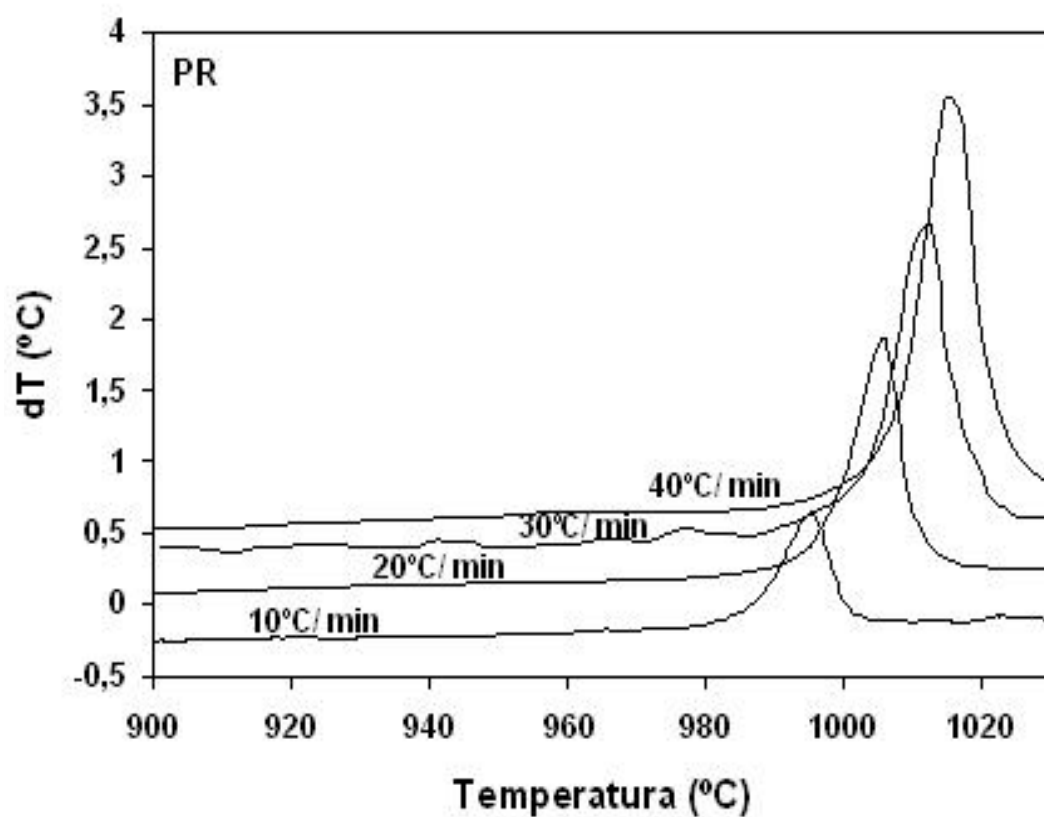


Figura 4.12 Curvas de ATD da amostra PR para diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 4.6 Taxas de aquecimento e correspondentes temperaturas dos picos exotérmicos das amostras CR e PR.

|                              | CR      | PR      |
|------------------------------|---------|---------|
| Taxa de aquecimento (°C/min) | Tp (°C) | Tp (°C) |
| 10                           | 982,1   | 994,9   |
| 20                           | 993,7   | 1005,8  |
| 30                           | 999,2   | 1012,1  |
| 40                           | 1004,1  | 1014,5  |

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os resultados da regressão linear aplicada para as amostras CR e PR, com os respectivos dados de cinética.

Para que ocorra a transformação de fase de metacaulinita para mullita e /ou espinélio Al:Si há uma barreira a ser ultrapassada, que é a energia mínima (E) necessária para ativar a transformação. Na amostra CR, esta energia de ativação ( $E=824,889$  kJ/mol) e as temperaturas dos picos exotérmicos, para as mesmas taxas de aquecimento, foram inferiores as de PR ( $E=906,313$  kJ/mol). A influência do maior teor de Fe na amostra CR, pode estar antecipando o início da reação para temperaturas mais baixas que às observadas em PR, como citado em Schneider et al. (1994) e Soro (2003). Este fato implica também na diminuição da energia de ativação, como previsto em catálise (Fogler, 1992).

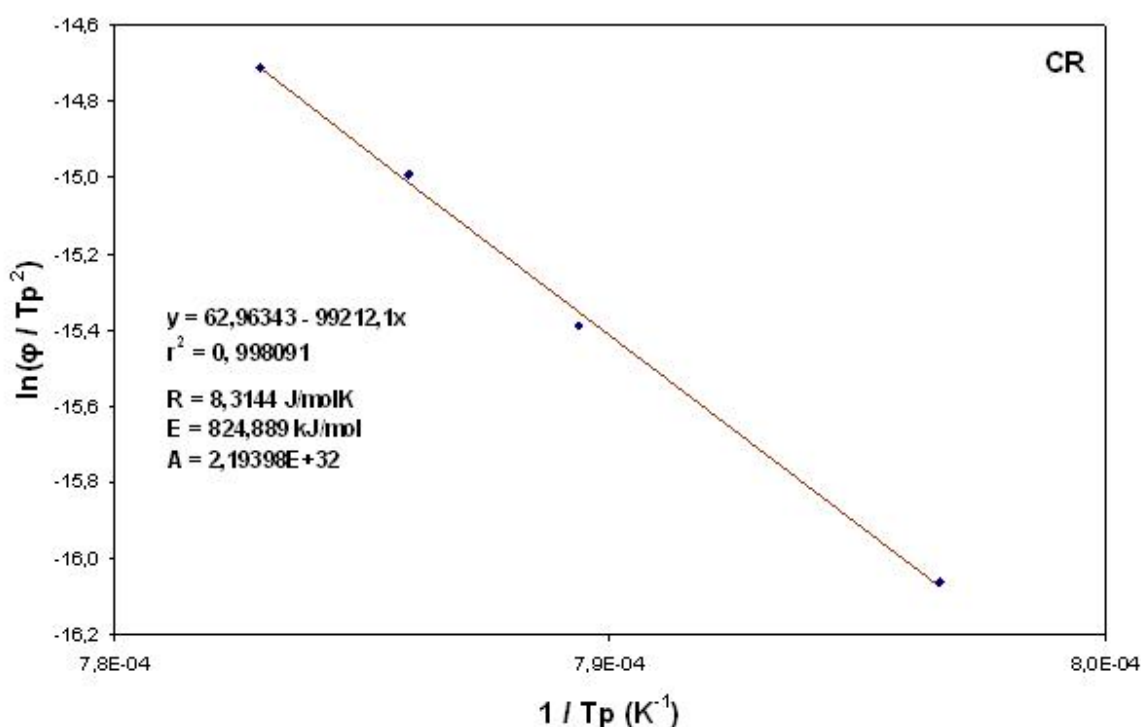


Figura 4.13 Dados obtidos da regressão linear da amostra CR.

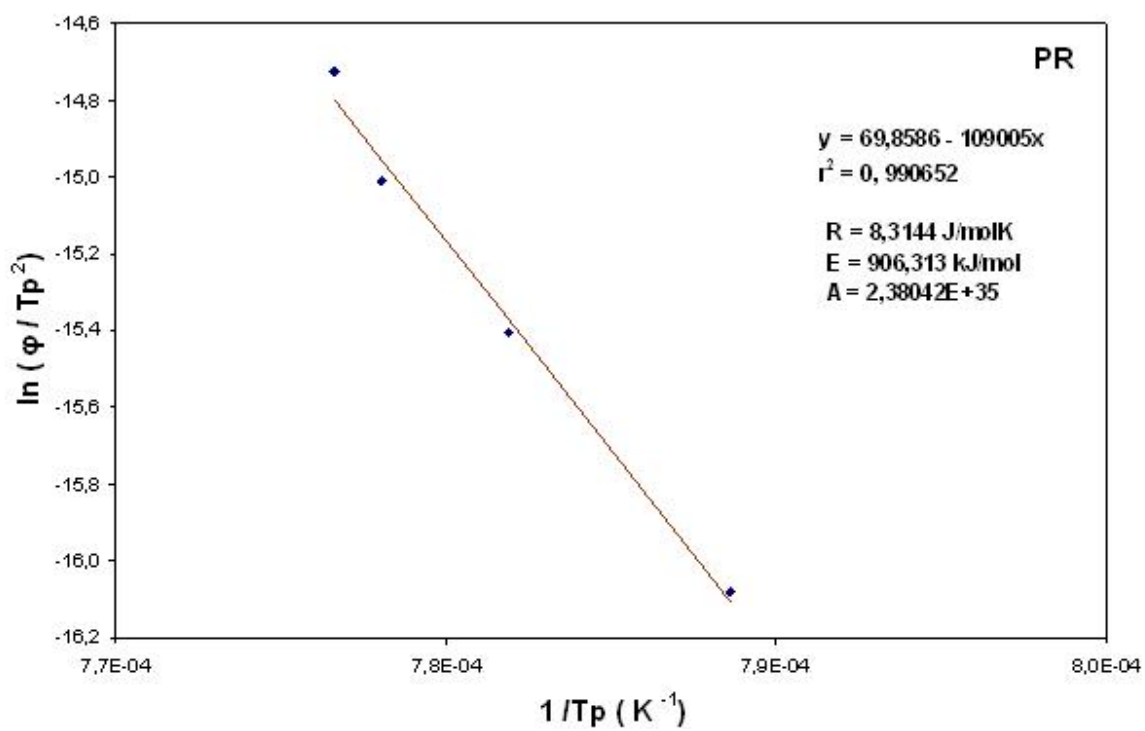


Figura 4.14 Dados obtidos da regressão linear da amostra PR.



## 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

### 4.6.1 Método

Para estudar a microestrutura, tamanho do grão, foram realizadas as análises por microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi, Campus de Pesquisa, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1450VP.

As amostras foram metalizadas por Au utilizando-se um metalizador EMITECH K550. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30", resultando na deposição de uma película com espessura média de  $\pm 15$  nm (nanômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro através de fita adesiva de carbono.

As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se aceleração de voltagem de 20 kV, e registradas em alta resolução, em formato "tiff".

### 4.6.2 Resultados

A Figura 4.15 mostra as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, dos rejeitos em pó, das amostras CR e PR, sem tratamento térmico. Observa-se que CR está constituída de muitas partículas aglomeradas, inferiores a  $2 \mu\text{m}$  e de morfologia pseudo-hexagonais, características da caulinita, enquanto que, a amostra PR apresenta-se constituída de muitos *booklets* de tamanhos variados.

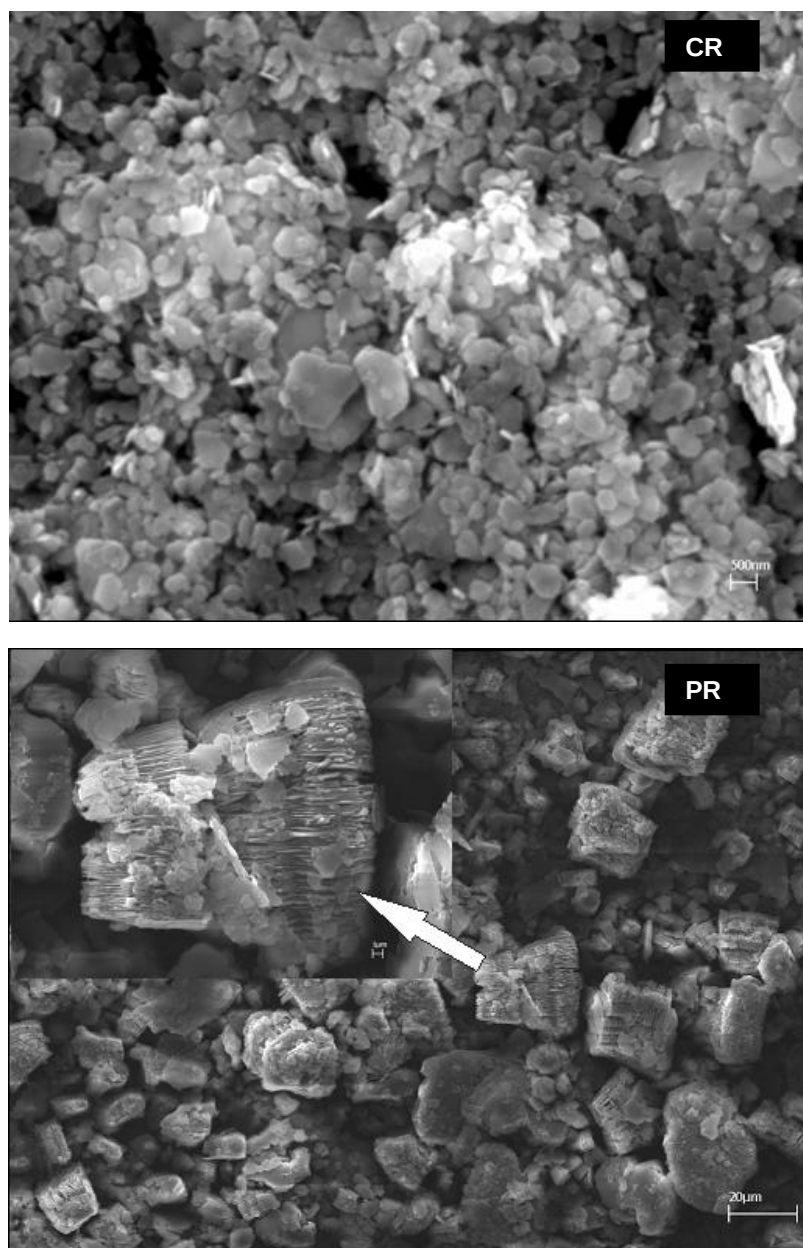


Figura 4.15 Micrografias dos rejeitos, em pó, da região do rio Jari (CR) e do rio Capim (PR).

## 4.7 CONCLUSÕES

### 4.7.1 Caracterização de Rejeitos Industriais

- CR e PR os rejeitos do processo de beneficiamento de caulim são constituídos essencialmente do argilomineral caulinita e em menores quantidades de mica muscovita, anatásio (2,14%  $\text{TiO}_2$ -CR e 0,96%  $\text{TiO}_2$ -PR), quartzo e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,96%-CR e 0,69%-PR).
- CDF rejeito de caulim não processado é também constituído por caulinita e acompanhado de (10,36%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de hematita e goethita e de anatásio (1,12%  $\text{TiO}_2$ ), ou seja, muito mais impurezas em relação a CR e PR.
- PRF o rejeito do processamento de caulim PR, com a adição de (1,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) hematita, apresenta a mesma constituição que o rejeito PR, diferenciando somente na presença de hematita.
- ESP o rejeito dos precipitadores eletrostáticos de pó do processo Bayer apresenta-se composto por uma mistura de aluminas de transição  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  e gibbsita.

### 4.7.2 Cristalinidade

- Pelo estudo realizado sobre cristalinidade chega-se a conclusão que a medida do grau de ordem ou desordem na estrutura é influenciada pelas reflexões de onde foram medidas, ou seja, pelo índice adotado. E pelos resultados obtidos dos dois índices, (Hinckley e de Lietard.) os rejeitos PR e CDF apresentam maior ordem estrutural que o CR.
- O rejeito de beneficiamento de caulim do rio Jari, CR é mais sensível à distorção para as reflexões do triplete na região entre  $19^\circ 20'$  a  $23^\circ 20'$ , medido pelo índice de Hinckley, e menos sensível entre  $37^\circ 20'$  a  $40^\circ 20'$ , medido pelo índice de Lietard.
- Estes dados mostram que não convém fazer comparação entre os índices de Hinckley e de Lietard, pois cada índice avalia diferentes características de ordem estrutural, mesmo que estejam relacionados a defeitos de empilhamento são medidos em reflexões diferentes, e podem apresentar resultados totalmente discrepantes um em relação ao outro, para a mesma amostra, como determinado no trabalho de Delgado et al. (1994) e aqui, no caso da amostra CR, com tão pouca ordem que não foi possível medir o grau nas reflexões entre  $19$  a  $23^\circ 20'$ , pelo índice de Hinckley e com maior ordem estrutural entre  $37$  e  $40^\circ 20'$  medido pelo índice de Lietard.

#### 4.7.3 Granulometria

- CR apresenta granulometria bem inferior, em relação à de PR.

As quantidades de materiais retidos acumulados na malha 325 são bem superiores ao permitido tanto para carga e cobertura de papel, como para tintas ou pigmentos, concluindo assim, que não devem ser utilizados para estas aplicações, pelo método de calcinação aplicado neste trabalho.

- O aumento da temperatura de calcinação provoca um aumento na aglomeração dos dois materiais CR e PR, que pode ser comprovado pelo aumento de material retido na #325 (44um).

#### 4.7.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

- As energias de ativação para a transformação de fase entre 950 a 1030°C foram diferentes entre as amostras CR (824,889 kJ/mol) e PR (906,313 kJ/mol). A influência do maior teor de Fe na amostra CR, pode estar antecipando o início da reação para temperaturas inferiores às observadas em PR, em todas as taxas de aquecimento e diminuindo a energia de ativação.

#### 4.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Rejeitos

- Pelas micrografias eletrônicas constatou-se que o rejeito CR é constituído de aglomerados de partículas de baixa granulometria em relação ao rejeito PR que se apresentou constituído por muitos *booklets* de maiores dimensões, comprovado pela análise granulométrica.

## 5 ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES - DRX

### 5.1 INTRODUÇÃO

Um estudo das transformações térmicas nos rejeitos de caulins é apresentado visando aplicações em temperaturas baixas (600 a 900°C), como em cerâmicas brancas e/ou vermelhas e também para aplicações em temperaturas mais altas, de 1000 a 1500°C, como para materiais refratários.

### 5.2 MÉTODO

Através de DRX são apresentadas e discutidas as mudanças de fases cristalinas que ocorreram durante o processo de queima dos rejeitos de caulim para todas as faixas de temperatura em estudo. Nas amostras queimadas em temperaturas baixas (600 a 900°C) e em temperaturas intermediárias (1000 a 1200°C) é mostrado o efeito de aglomeração das partículas. Para as temperaturas elevadas (1300 a 1500°C) é discutido o efeito do ferro como mineralizador na formação de mullita e nas amostras calcinadas a 1500°C.

### 5.3 FASES FORMADAS A TEMPERATURAS BAIXAS

#### 5.3.1 Resultados

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os difratogramas dos rejeitos de caulim CR e PR calcinados a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C respectivamente. Comparando-os pode-se observar a série de transformações ocorridas pela caulinita com o aquecimento. A 600°C na amostra CR ainda há a presença de picos característicos da caulinita (0,7149 nm / 12,370°2 $\theta$ ; 0,4468 nm / 19,855°2 $\theta$  e 0,3578 nm / 24,860 °2 $\theta$ ), do anatásio e do quartzo; na PR-600 os de caulinita (0,7161 nm / 12,350°2 $\theta$ ; 0,4425 nm / 20,050 °2 $\theta$  e 0,3579 nm/ 24,855°2 $\theta$ ), de anatásio e de quartzo.

A caulinita tem um colapso em sua estrutura ao redor de a 550°C transformando-se em metacaulinita, mas, é uma temperatura aproximada, já que depende da quantidade de material e do tempo expostos ao calor. Pelos resultados obtidos a 600°C há a presença de poucos picos de caulinita nas duas amostras, isto pode ter sido devido a tempo insuficiente de aquecimento no patamar de queima para completar a transformação de fase.

Em torno de 700°C a caulinita teve a sua estrutura cristalina completamente rompida, formando metacaulinita, esta por sua vez, tem composição teórica aproximada de 44%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de 53%  $\text{SiO}_2$  sob a forma não-cristalina. Então, pelos difratogramas das amostras de CR e PR de 700°C e de 800°C são detectados somente os picos de anatásio e de quartzo e as bandas na região entre 10 a 23 °2 $\theta$  referentes ao material não cristalino.

A 900°C, as amostras de CR e PR apresentaram, além dos picos de anatásio, quartzo e das bandas entre 10 a 23 °2 $\theta$ , outra banda em torno de 45,8 °2 $\theta$ . As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam em destaque esta banda a 900°C e a 1000°C, para os dois rejeitos em estudo.

Sen & Thiagarajan (1988) detectaram por difração de raios X e por difração de elétrons, duas fases a 950 e 1000°C ( $d = 0,239 \text{ nm} / 37,67^\circ 2\theta$  e  $d = 0,197 \text{ nm} / 45,81^\circ 2\theta$ ) atribuídas ao espinélio de Al-Si ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e também traços de mullita. Kozievitch et al. (2002) citam que entre 950 e 980°C ocorre a decomposição da metacaulinita em espinélio de Al-Si e sílica não cristalina e que entre 983 e 1350°C ocorre a decomposição do espinélio para a formação de mullita 1:1 primária e cristobalita. Estes autores também utilizaram DRX para determinar as fases.

Nas nossas amostras de rejeitos de caulim a fase espinélio Al-Si ou de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode estar sendo formada com a decomposição da metacaulinita, entre 900 e 1000°C, como muitos pesquisadores atribuem, porém, pelos resultados obtidos da difração de raios X não é possível afirmar o que está sendo formado na região de 45,8 °2 $\theta$ , nessa faixa de temperatura. Uma técnica melhor indicada para este estudo é a de difração de elétrons por área selecionada, mas, que neste trabalho não foi possível realizar. Em resumo, está ocorrendo um rearranjo estrutural da metacaulinita, pois, a 978°C pela ATD, acontece uma reação exotérmica, ou seja, está havendo liberação de energia devido à formação de uma fase de mais baixa energia que a metacaulinita.

Quanto ao que se procede com o quartzo, nesta faixa de temperatura (<1000°C), devemos lembrar a série de transformações dos polimorfos mais comuns de sílica citada no item 2.5.2, através da Figura 2.5. Observando esta figura na faixa desde 573°C até ao redor de 1470°C pode-se comparar com as transformações ocorridas nas amostras de estudo.

No material de partida havia quartzo em pequenas quantidades e, até 900°C bastante quantidade de material não cristalino formou-se. Possivelmente não houve reação com o quartzo, pois, as intensidades dos picos de quartzo mantiveram-se as mesmas e, ainda pelo difratograma, não apresentou características de outro polimorfo, como a tridimita.

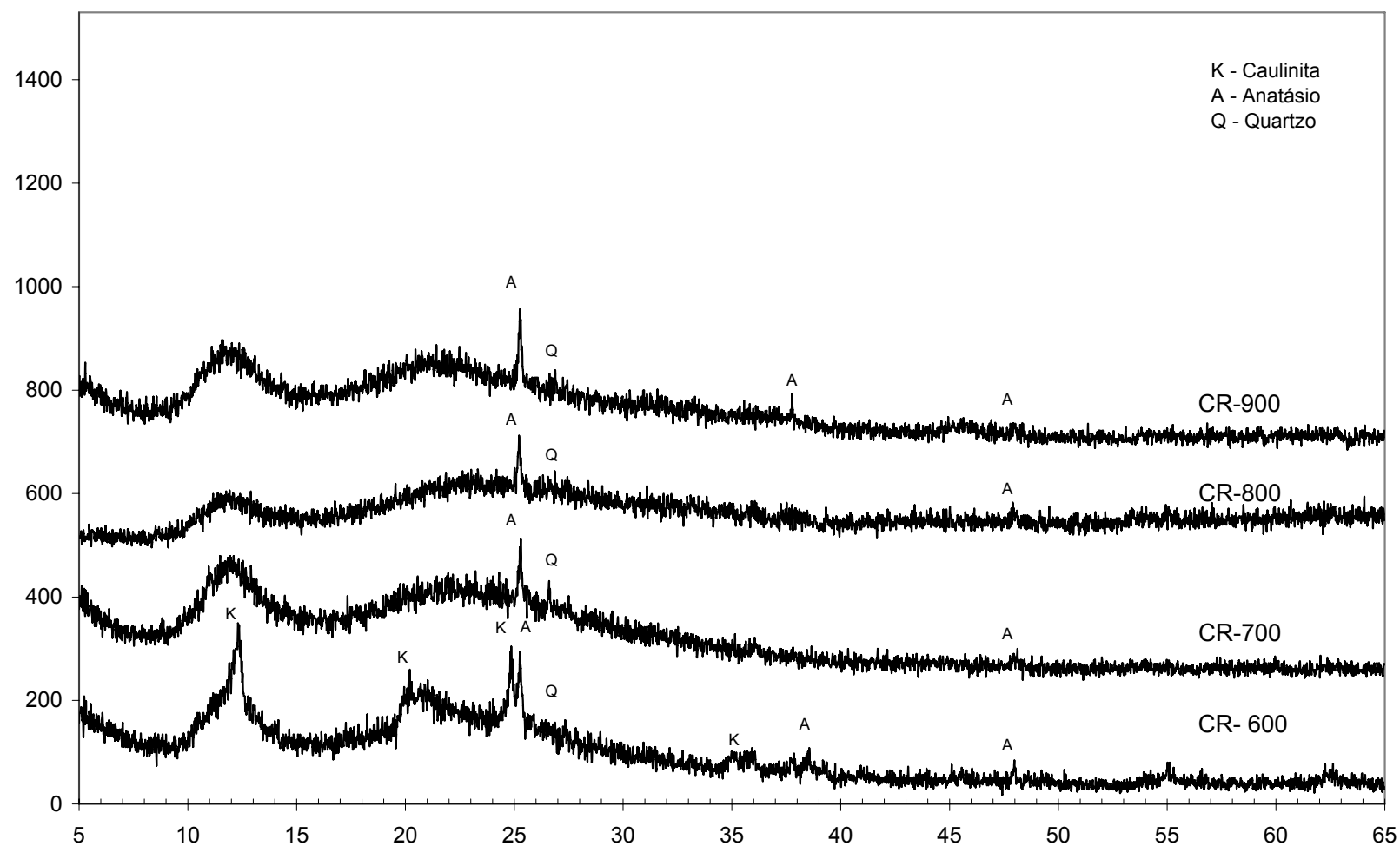


Figura 5.1 Difratoqramas de raios X do rejeito de caulim CR calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.

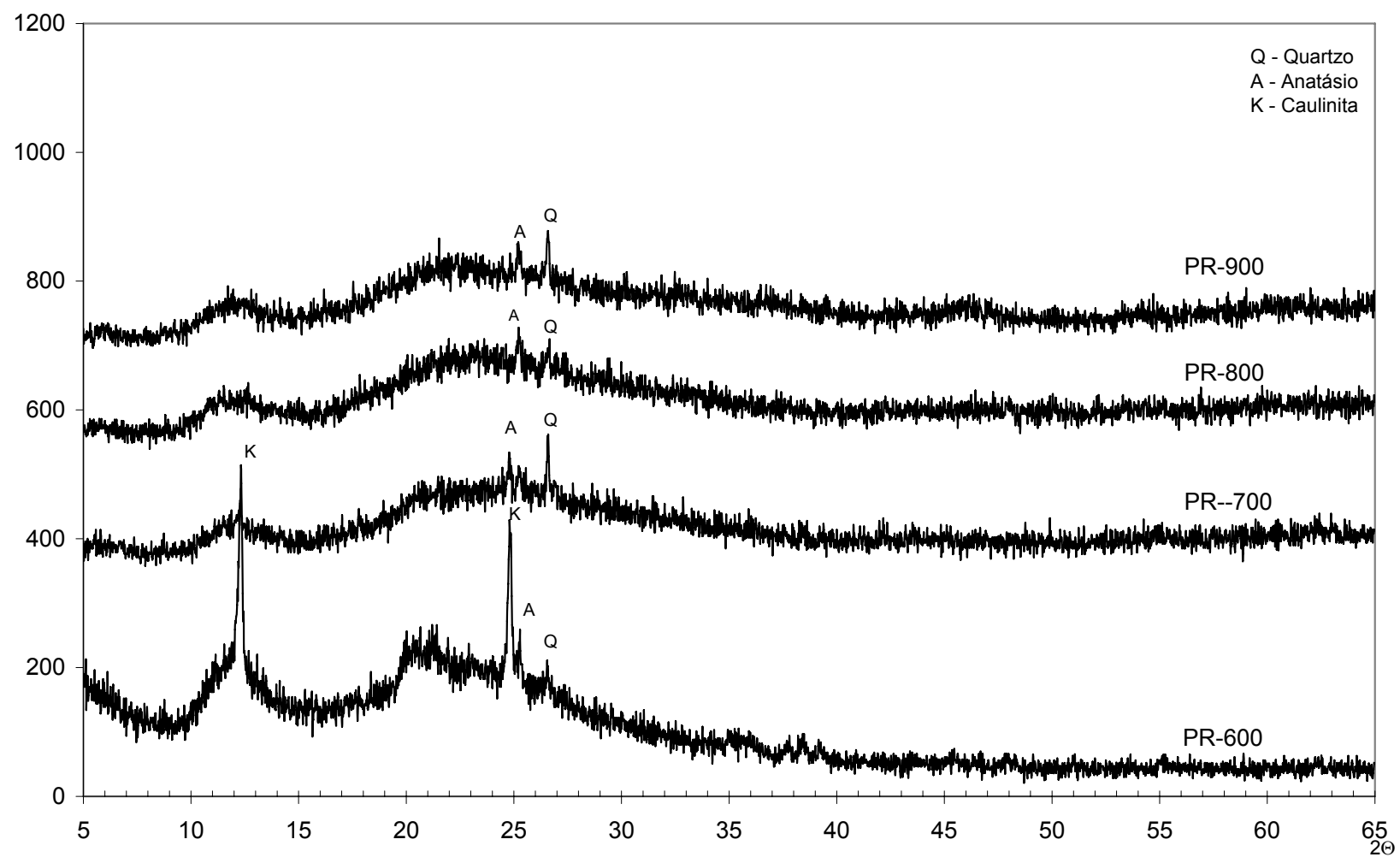


Figura 5.2 Difrátogramas de raios X do rejeito de caulim PR calcinado a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.



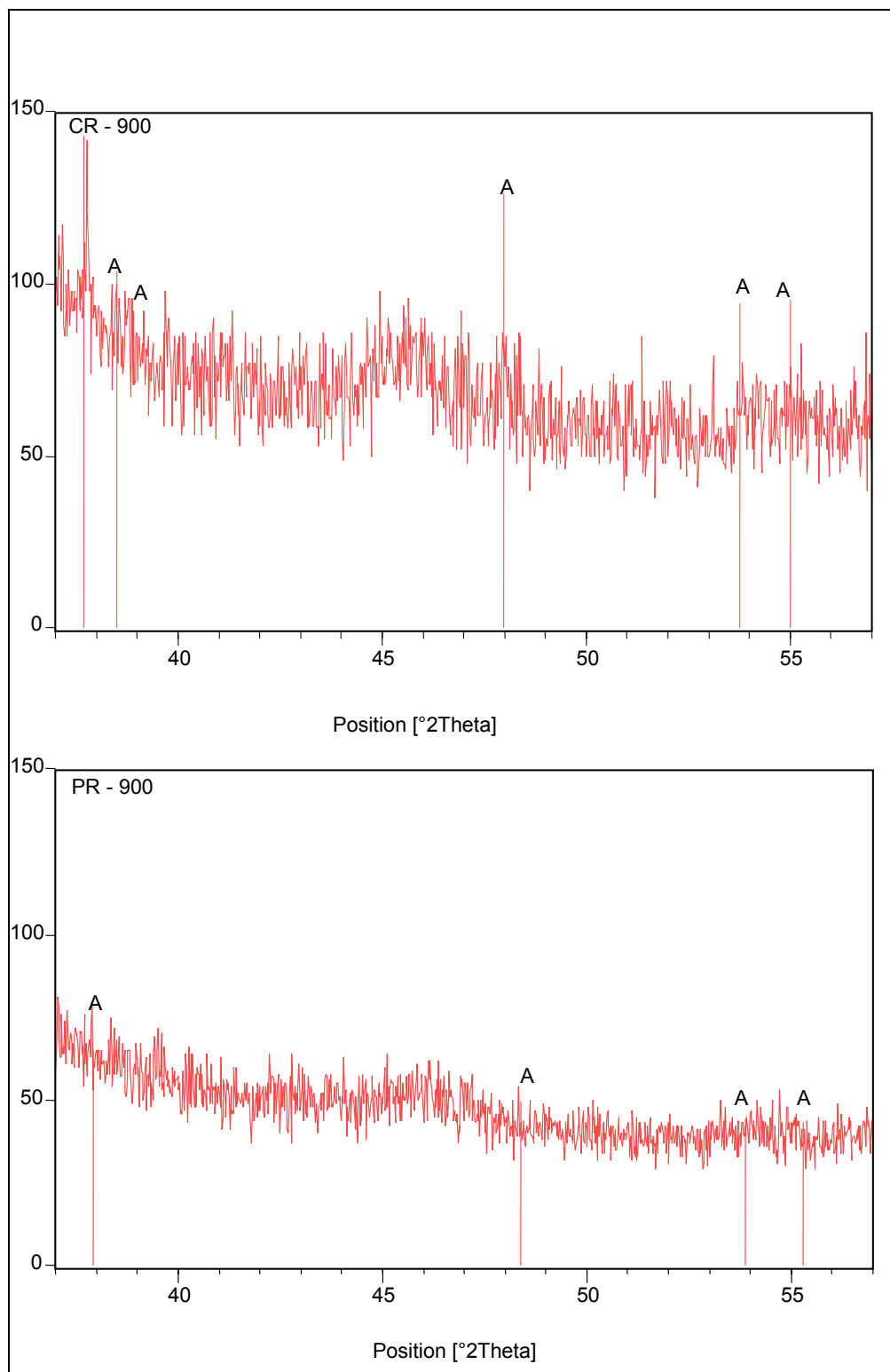


Figura 5.3 DRX das amostras CR-900 e PR -900, em destaque na região em torno de 45,8  $^{\circ}2\theta$ , de possível formação da fase espinélio.

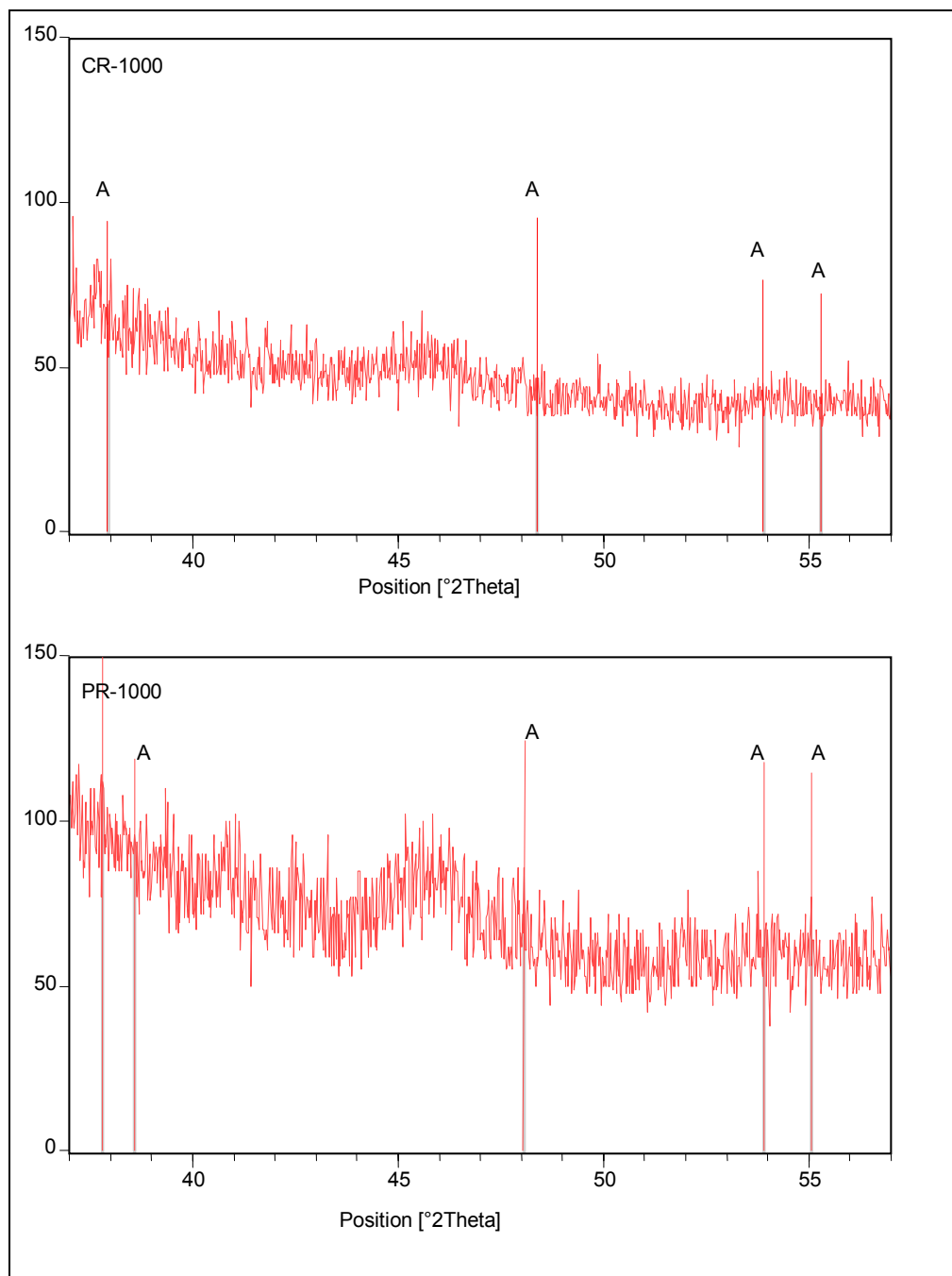


Figura 5.4 DRX das amostras CR-1000 e PR-1000, em destaque na região em torno de 45,8 °2 $\theta$ .

## 5.4 FASES FORMADAS A TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS

### 5.4.1 Resultados

Os efeitos nos processos de queima dos rejeitos no intervalo de temperatura de 1000 a 1200°C sobre as amostras CR e PR são observados através das Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente. Analisando estas figuras, as duas amostras de rejeito calcinadas a 1000°C ainda apresentam muito material não cristalino inclusive em  $45,81^\circ 2\theta$  atribuída ao espinélio de Al-Si ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . E também só foi possível detectar a presença do rutilo, nos dois rejeitos, a partir dessa temperatura, apesar de a literatura citar que a transformação do anatásio em rutilo ocorre em torno de 750°C ou próximo de 900°C.

Pelo difratograma CR-1000°C foram detectados picos do anatásio e do rutilo e na amostra PR-1000°C além destes picos também aparecem do quartzo e dois referentes a mullita. A presença de mullita detectada primeiramente na amostra PR-1000 em relação a CR-1000 pode estar relacionada ao grau de ordem estrutural, pois, a amostra CR, não calcinada, apresentou-se com menos ordem estrutural que a amostra PR, portanto, a formação de mullita naquela amostra, seria supostamente retardada, como cita Schneider et al. (1994) que para caulinitas com pouca ordem, a formação desta fase começa ao redor de 1200°C pela preservação do Al-O na camada octaédrica durante a transformação da fase espinélio em mullita.

A medida que a temperatura aumenta, de 1100°C a 1200°C, uma parte da alumina e da sílica não-cristalina, originada da transformação da metacaulinita, junto com as impurezas reagem entre si formando uma fase fluida (vidro) e mullita. Estas fases estão acompanhadas da sílica cristalina de partida sob a forma de quartzo e das fases anatásio e rutilo já formadas anteriormente. Observa-se a fase não cristalina para os dois rejeitos, pelas bandas entre  $10$  e  $23^\circ 2\theta$  e os picos característicos de mullita, de anatásio e de rutilo em CR-1100 e CR-1200. Na amostra PR 1100 são detectados os picos de mullita, de anatásio, de rutilo e de quartzo e para a amostra PR-1200 encontram-se as mesmas fases apenas sem a presença de anatásio. Outro fator observado é que os picos referentes as amostras dos dois rejeitos, CR-1200 e PR-1200, aumentam de intensidade em relação aos das respectivas amostras calcinadas a 1100°C.

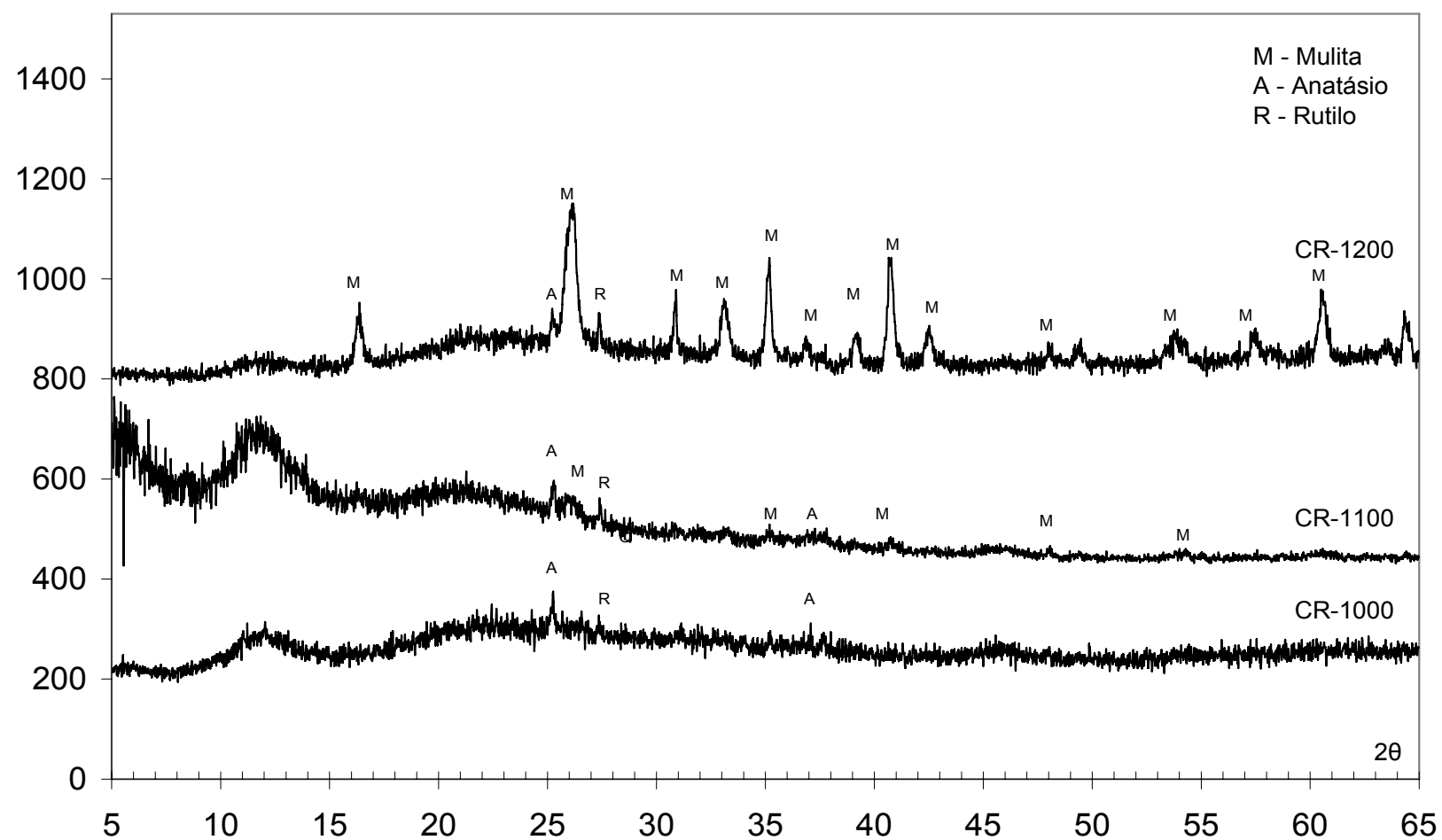


Figura 5.5 Difrátogramas de raios X do rejeito de caulim CR calcinado a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 3 horas no patamar de queima.

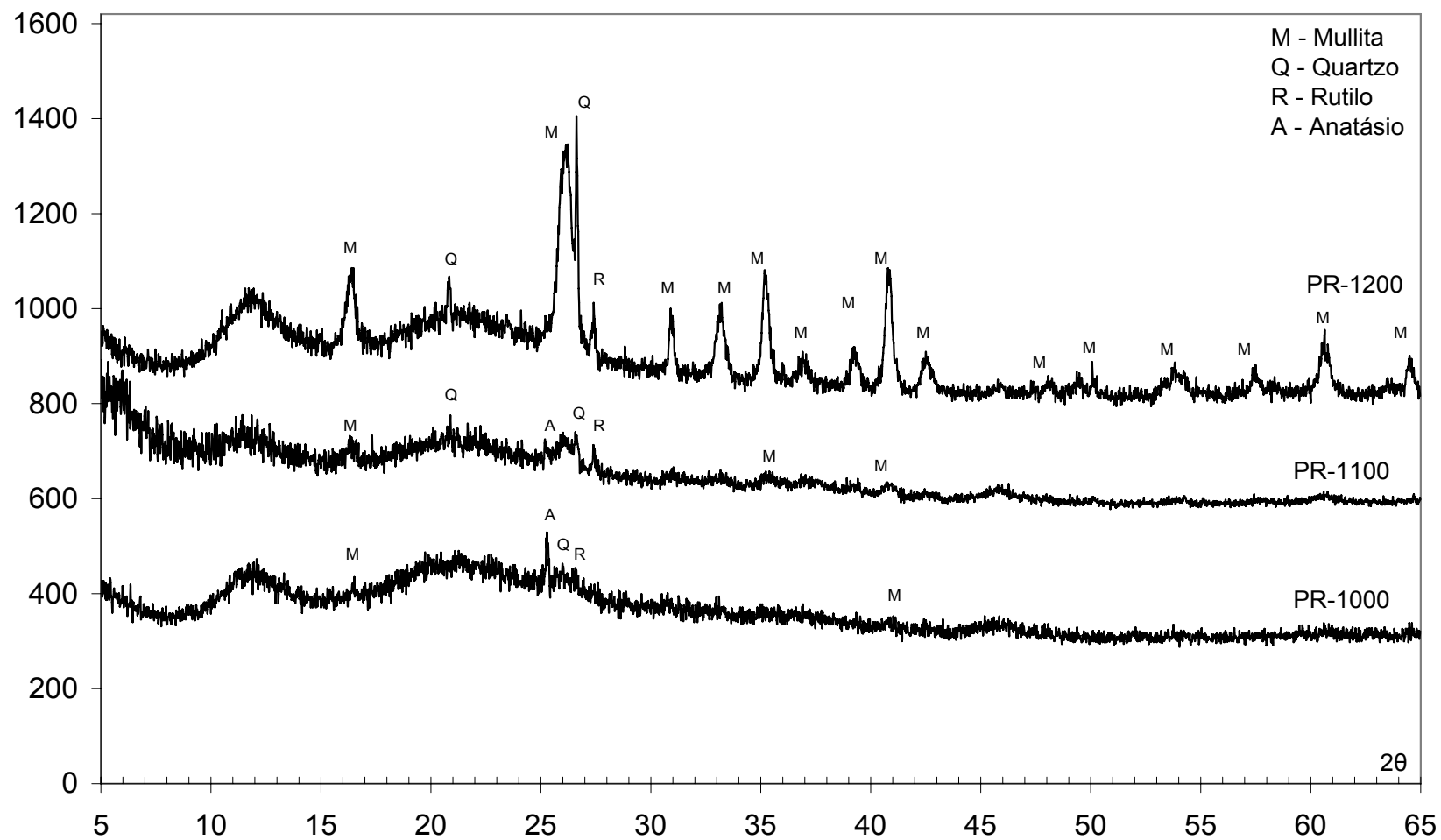


Figura 5.6 Difractogramas de raios X do rejeito de caulim PR calcinado a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 3 horas no patamar de queima.

## 5.5 FASES FORMADAS A TEMPERATURAS ALTAS

### 5.5.1 Resultados

A continuação das transformações térmicas é observada pelos difratogramas de ambos os rejeitos através das Figuras 5.7 e 5.8 que apresentam os padrões de DRX das amostras de CR e PR calcinadas a 1300°C, 1400°C e 1500°C. As duas amostras apresentam padrões semelhantes exibindo picos característicos de mullita, de cristobalita e de rutilo. Alguns efeitos da elevação da temperatura nessa faixa são observados para ambos os rejeitos:

1. A transformação do quartzo ( $>1200^{\circ}\text{C}$ ) e de parte da sílica não cristalina, proveniente da metacaulinita, em cristobalita.
2. Os picos de rutilo passam a apresentar um decréscimo de suas intensidades à medida que a temperatura aumenta, podendo isto ser atribuído ao aumento de formação de mullita e cristobalita, e não da dissolução do rutilo na fase não cristalina (vidro).

A Figura 5.9 apresenta os difratogramas de raios X dos rejeitos de caulim CR e PR calcinados a 1500°C, em destaque para comparação. Verifica-se que ambas as amostras, CR-1500 e PR-1500, apresentam os padrões de difração de raios X semelhantes entre si, constituindo-se de picos característicos de mullita e cristobalita, conforme identificados na respectiva figura.

Nos resultados de Kozievitch et al. (2002), no que se refere às fases formadas em um caulim calcinado a 1400°C são encontradas, além de mullita, as fases silimanita e cianita. Na nossa amostra CR 1400, também analisada por DRX, não foram detectadas essas duas últimas fases. Isto pode ser observado pela Figura 5.10, onde estão montados os difratogramas das amostras CR 1400, em comparação com os de mullita, silimanita e de cianita, na faixa entre 23 a 70  $^{\circ}2\theta$ . Há coincidência de dois picos de cianita com os de mullita em 33,3  $^{\circ}2\theta$  e em 57,5  $^{\circ}2\theta$  e um único pico de silimanita com o de mullita em 35,3  $^{\circ}2\theta$ , mas isto não determina a presença destes dois polimorfos (silimanita e cianita), e não são os principais picos das respectivas fases.

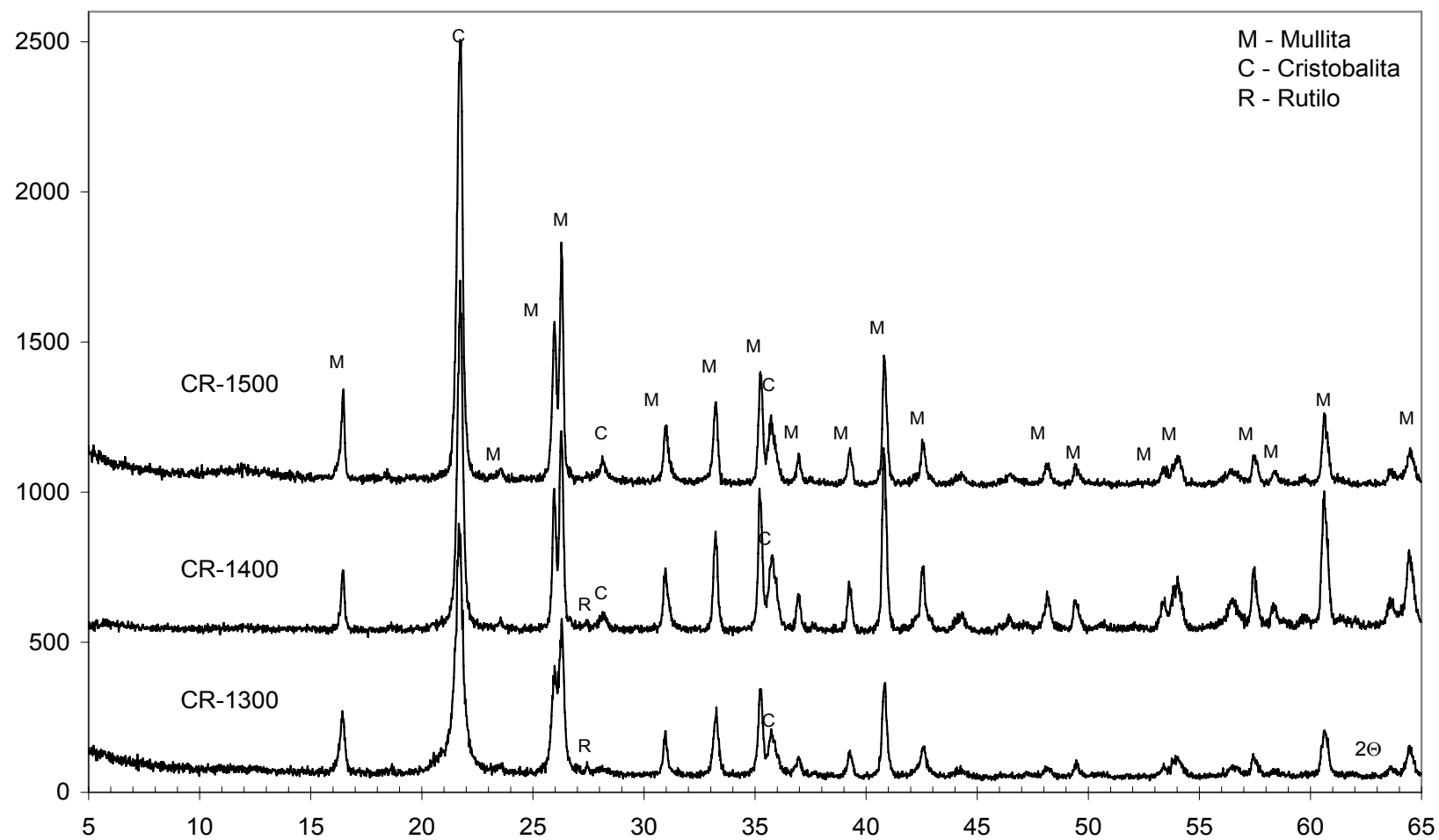


Figura 5.7 Difratomogramas de raios X do rejeito de caulim CR calcinado a 1300°C, 1400°C e 1500°C.

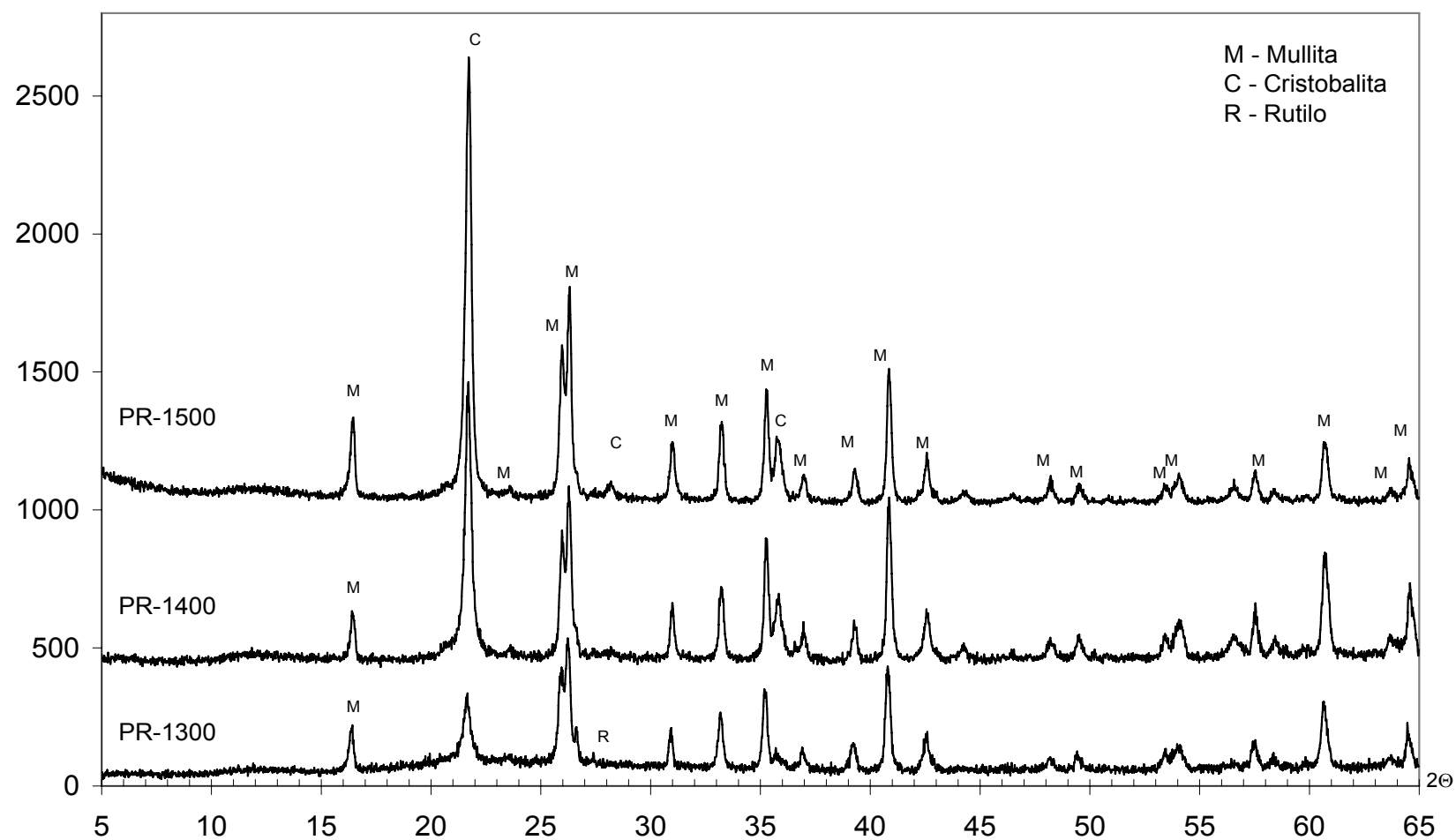


Figura 5.8 Difrátogramas de raios X do rejeito de caulim PR calcinado a 1300°C, 1400°C e 1500°C por 3 horas no patamar de queima.



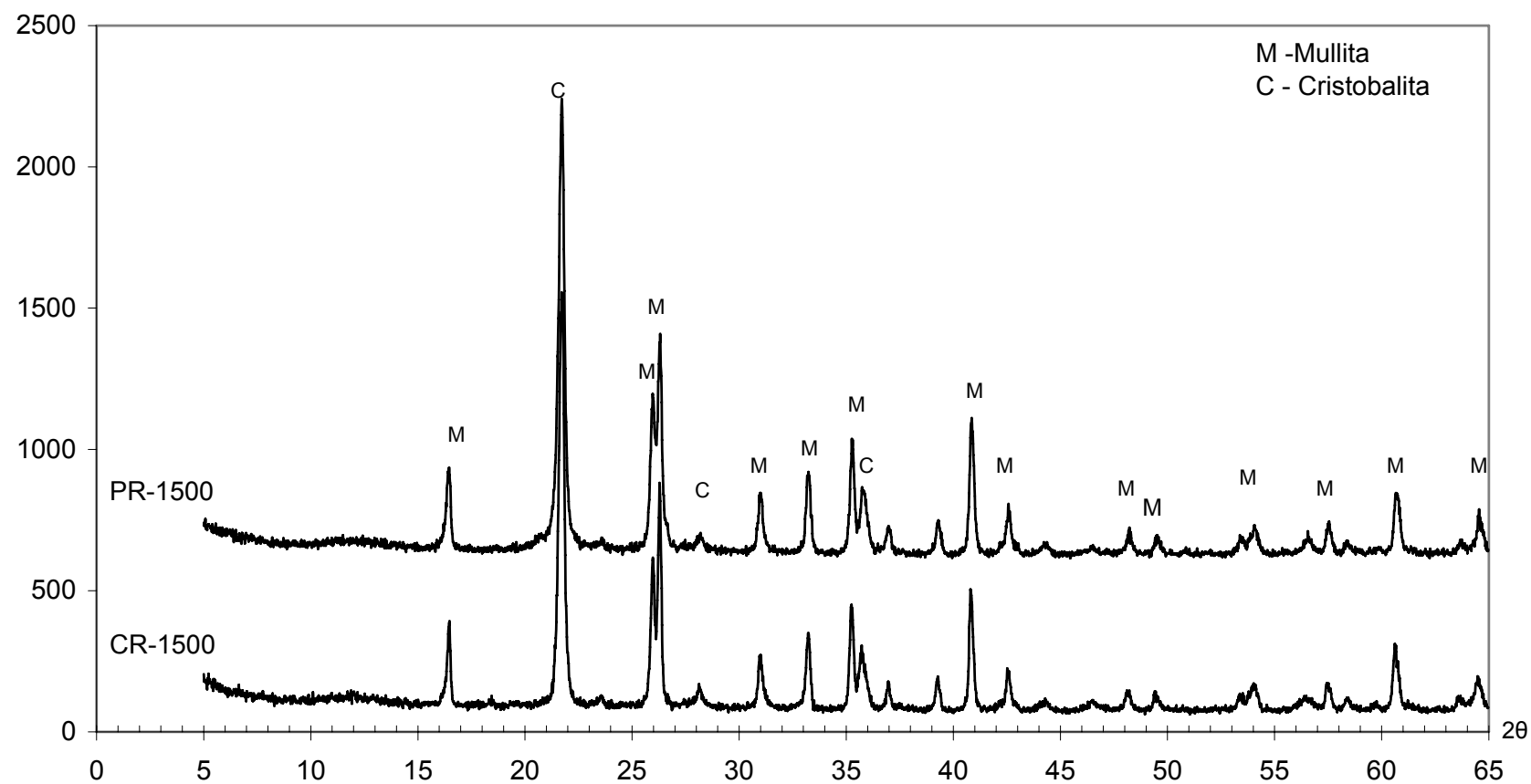


Figura 5.9 Comparação dos difratogramas de raios X dos rejeitos de caulim CR e PR calcinados a 1500°C por 3 horas no patamar de queima.

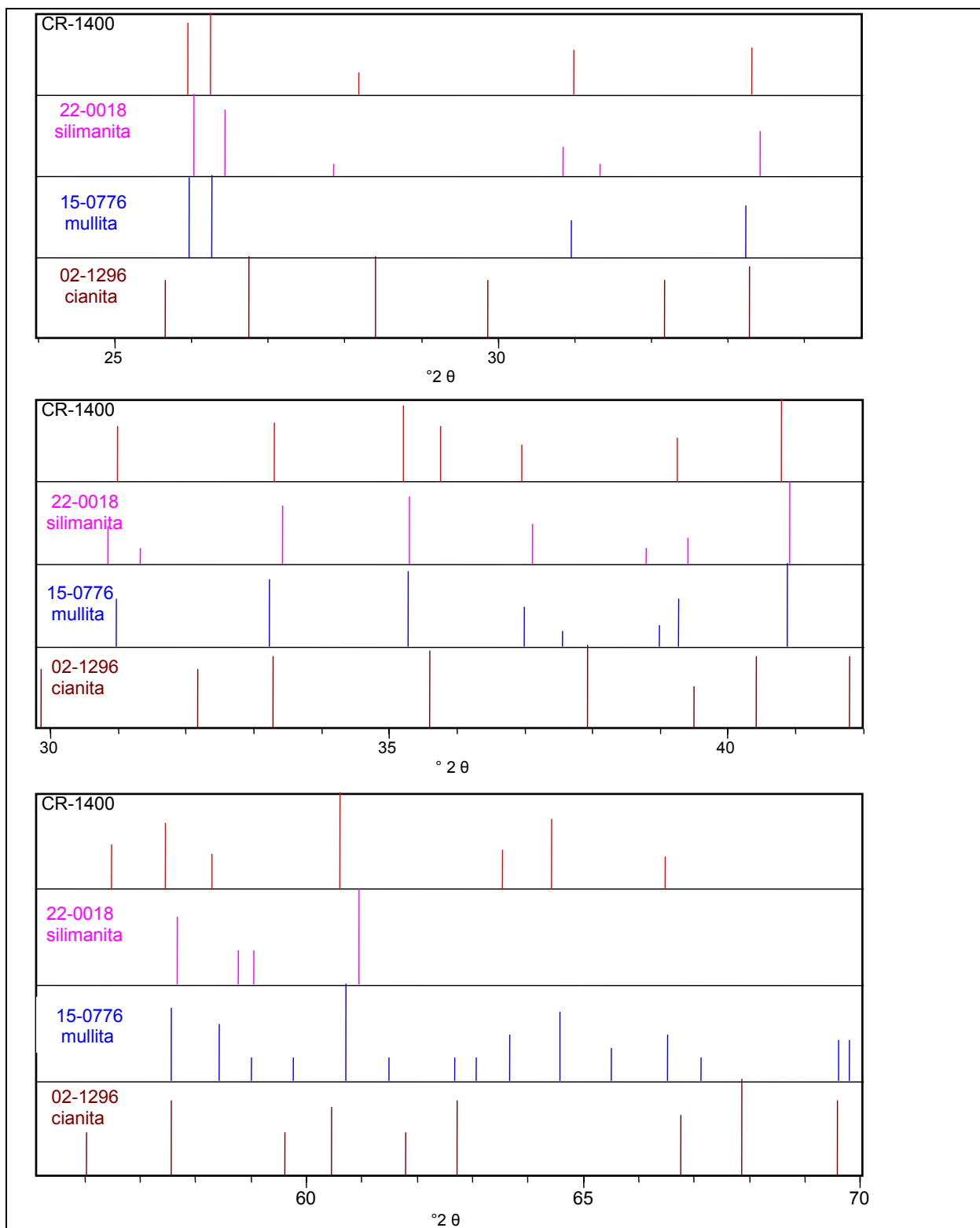


Figura 5.10 Detalhes dos difratogramas da amostra CR-1400 e os de silimanita, mullita e cianita.

## 5.6 ADIÇÃO DE FERRO (EFEITO DE IMPUREZAS NA FORMAÇÃO DE MULLITA)

### 5.6.1 Resultados

Comparando os dois rejeitos para uma mesma temperatura, em 1300, 1400 e 1500°C foi notado que as intensidades dos picos apresentaram-se bem semelhantes uma amostra em relação à outra. Esta equivalência não ocorreu para as temperaturas mais baixas, onde nas amostras de PR as intensidades eram maiores que nas de CR. É possível que, para estas temperaturas mais elevadas a presença do Fe na amostra de CR, que no material de partida estava dentro da estrutura, agora está difundida na matriz de sílica e influenciando na formação de mullita, como cita Schneider et al. (1994). Com base nesta hipótese foi realizado um estudo da adição de Fe em amostras do rejeito PR (sem o Fe na estrutura da caulinita) para esta faixa de temperatura elevada visando analisar o efeito desta impureza na formação de mullita sobre estas amostras e comparar com as de CR (com o Fe na estrutura da caulinita). Foram então adicionados 1,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em amostras de PR, denominando-as de PRF, sendo este teor correspondente ao presente na estrutura da caulinita na amostra CR.

A caracterização, por DRX, das amostras com adição de Fe calcinadas nas respectivas temperaturas (PRF 1300, 1400 e 1500) está apresentada na Figura 5.11. Essas amostras apresentam picos característicos de mullita, cristobalita, hematita e magnetita, observando - se um aumento na intensidade dos picos com a temperatura para os principais picos de mullita e de cristobalita. Entre PRF-1400 e PRF-1500, os picos de mullita e cristobalita diminuem de intensidade com o aumento de temperatura e os de magnetita aumentam.

Verifica-se, que nem todo o Fe adicionado foi dissolvido na fase vítrea, pois, foram detectados picos de hematita e magnetita.

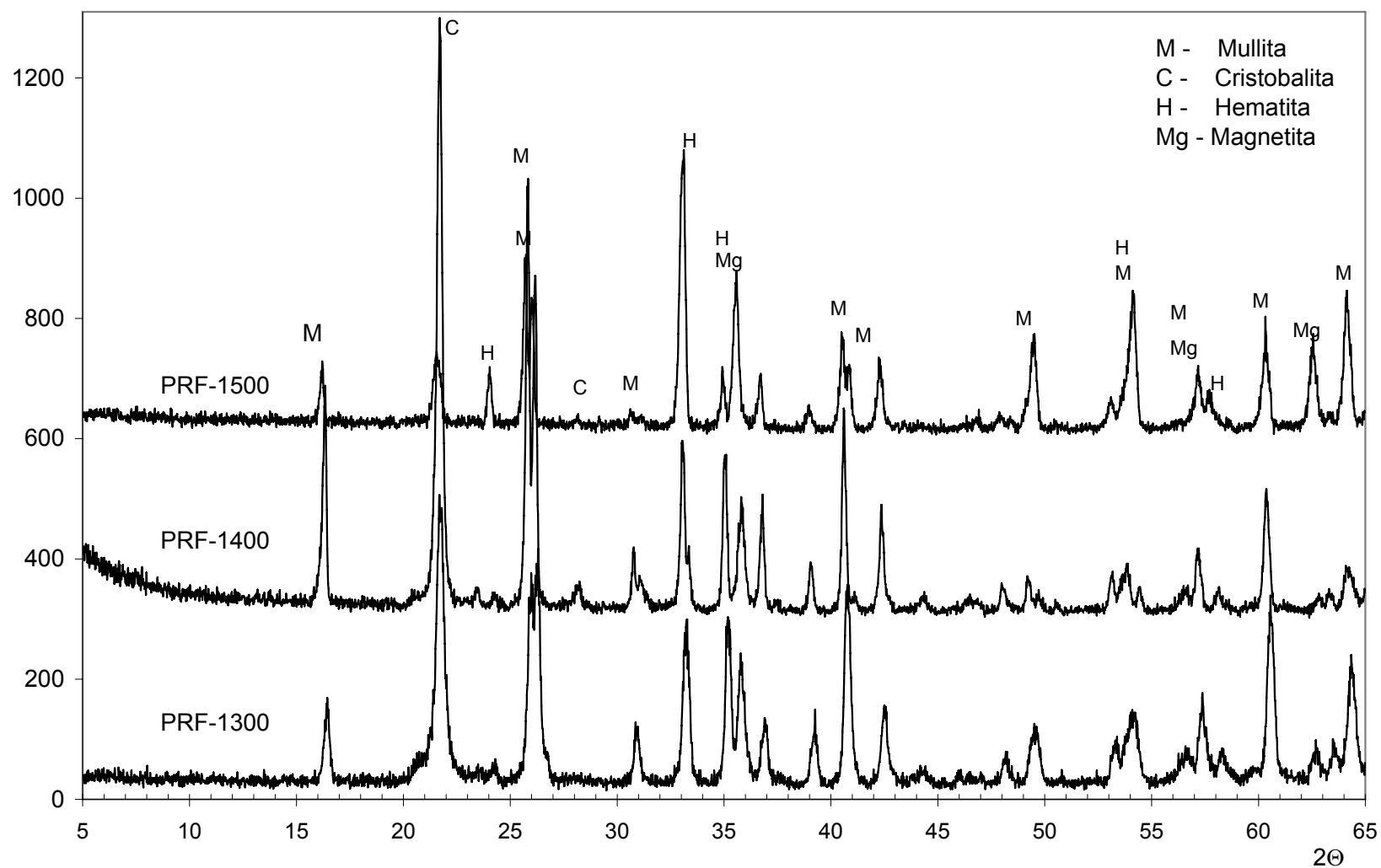


Figura 5.11 Difratomogramas das amostras PRF calcinadas nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500°C.

## 5.7 CONCLUSÕES

- A fase espinélio pode estar sendo formada com a decomposição da metacaulinita, entre 950 e 1000°C, porém, pelos resultados obtidos da difração de raios X não foi possível determiná-la com exatidão visto que a técnica melhor indicada seria por difração de elétrons de área selecionada.
- Neste trabalho, a fase tridimita não foi determinada durante as etapas de transformações da sílica nas temperaturas estudadas, nem mesmo após 1470°C, como citada na literatura. As únicas fases formadas detectadas a 1500°C foram mullita e cristobalita.
- As amostras CR-1500 e PR-1500 apresentaram os padrões de difração de raios X muito semelhantes entre si constituindo-se de picos característicos de mullita e cristobalita.
- Pelos difratogramas das amostras PRF-1300, PRF-1400 e PRF-1500 são observados deslocamentos nos picos referentes à mullita, sugerindo que houve substituição de parte do Al, por Fe na estrutura da mullita, como também foi observado em Schneider et al. (1994).
- Nas amostras sem a adição de Fe (PR 1300, 1400 e 1500), ver Figura 5.8, não ocorreram deslocamentos de picos e nem nas amostras de CR (1300, 1400 e 1500), Figura 5.7. Nestas últimas, tanto o teor de Fe que estava originalmente na estrutura da caulinita quanto o que estava fora, em temperaturas elevadas (acima de 1300°C) podem estar dissolvidos na fase vítrea, pois, não foi detectada alguma fase cristalina de mineral de Fe.

## **6 QUANTIFICAÇÃO DE FASES**

### **6.1 INTRODUÇÃO**

A difração de raios X é um dos métodos mais usados na identificação de fases minerais, determinação do grau de ordem / desordem da estrutura, refinamento dos parâmetros da cela unitária e na determinação quantitativa dos componentes presentes em uma amostra. Para a quantificação das fases existentes são utilizadas as relações proporcionais das intensidades dos picos que caracterizam a estrutura cristalina de cada fase componente. Existem muitos métodos citados em literatura para a análise quantitativa de fases, e neste trabalho serão apresentados dois. Um é o método semi-quantitativo através do programa X' Pert HighScore, produzido pela Philips Analytical B.V. versão 1.0b que é relativamente novo no mercado (agosto/2002) e foi adquirido para esta pesquisa no início do ano de 2006. Por este programa determina-se de maneira rápida e fácil a fração em massa estimada da cada fase presente na amostra. É um método que tem limitações, pois, não separa picos sobrepostos e não corrige efeito de textura. Na prática é muito utilizado para a análise de polimorfos apresentando resultados satisfatórios, quando comparados com os obtidos por Rietveld.

O outro método é o desenvolvido por Rietveld em 1969, um dos atuais mais utilizados para refinamento de parâmetros, tanto dos dados de difração de raios X quanto dos de difração de nêutrons. Este método tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir dos dados difratométricos teóricos das fases identificadas em uma amostra analisando todo o padrão difratométrico para o refinamento e permitindo calcular os parâmetros geométricos e os cristalográficos que melhor se ajustam aos da amostra. Este ajuste em cada ponto é feito aplicando a técnica dos mínimos quadrados.

## 6.2 PROGRAMA X'PERT HIGH SCORE

### 6.2.1 Método

X' Pert HighScore é um programa com uma quantidade grande de funções, utilizando os dados de DRX, que entre outras aplicações, tem a de identificação das fases dos difratogramas e análise semi-quantitativa destas fases presentes.

A análise semi-quantitativa foi realizada através do uso do programa X' Pert HighScore que calcula a fração em massa estimada de cada fase presente. Este cálculo só é executado quando na base de dados de todas as fases existem os valores do fator de escala e das razões de intensidades de referência (RIR).

### 6.2.2 Resultados

Os resultados desta análise são significativos quando as fases aceitas representam 100% das fases da amostra, ou seja, quando todas as fases são identificadas. Se nem todas as fases são identificadas, o resultado é ainda uma boa estimativa das frações de massa relativas das fases identificadas.

A amostra PR-1500 foi analisada usando este programa e o resultado está apresentado na Figura 6.1. No difratograma somente as fases mullita e cristobalita são registradas. A existência de material não cristalino também pode ser observada nesta amostra na mesma temperatura, todavia, por este método não é possível determiná-la, pois, exige os valores de RIR e de fator de escala.

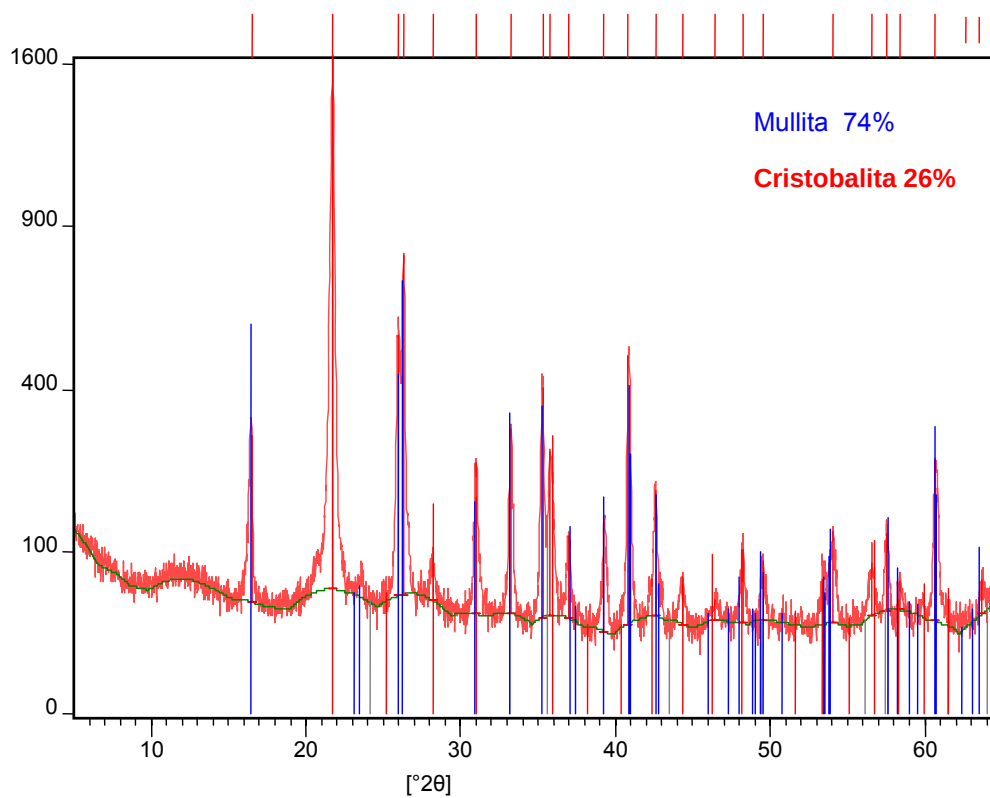


Figura 6.1 Difratoograma de PR-1500 utilizando o programa X' Pert HighScore.



## 6.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO RIETVELD (ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA)

### 6.3.1 Método Rietveld

Para aplicar o método Rietveld é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação, possuir dados difratométricos de boa qualidade e ter um bom conhecimento em cristalografia. O método permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas e é aplicado ao fornecimento de dados para análise quantitativa com resultados satisfatórios de boa precisão.

Existem alguns programas que executam o método de Rietveld, dois deles foram estudados, o RIQAS e o FULLPROF, (ambos encontrados e disponíveis em veículo eletrônico de comunicação) sendo o último com mais parâmetros de refinamento que o primeiro, portanto o resultado deste é o apresentado. A versão do programa utilizada foi a Fullprof 2000 de julho / 2001.

Para iniciar as etapas de refinamento foi utilizado um difratograma mais representativo da amostra e como esta se apresenta composta por muitas fases, modelos estruturais foram inseridos para cada fase identificada. Os primeiros ajustes foram os de fator de escala e fator de fundo para ajustar a linha base (*background*), os parâmetros da cela unitária de cada fase foram refinados para corrigir o deslocamento dos picos do difratograma, os parâmetros de perfil (largura, forma e simetria) para o ajuste da altura e do perfil geral dos picos. Posteriormente outros parâmetros foram refinados e em cada etapa do refinamento vários ciclos executados.

A qualidade do refinamento foi verificada através de indicadores estatísticos numéricos, durante os cálculos e após o término destes indicando se o refinamento estava sendo bem processado. No Fullprof dois destes índices são os usados: O fator  $R_{\text{Bragg}}$ , que é utilizado na indicação dos modelos para cada fase e determina o desvio entre o perfil do difratograma observado e o calculado. Isto quer dizer que o ajuste perfeito ocorre quando este fator é zero. É considerado um ótimo refinamento quando este valor é em torno de três e, um refinamento aceitável quando está em torno de nove (Pascoal et al. 2002), por ser assim o usual na prática. O outro é o índice *goodness of fit* (GOF ou S) apresentado por amostra, correlaciona tanto parâmetros estruturais quanto de perfil e é calculado pela relação entre o fator  $R_{\text{wp}}$  (residual calculado) e o fator  $R_{\text{e}}$  (residual esperado), portanto, apresenta o melhor refinamento quando atinge a unidade.

Pascoal et al. (2002) citam que valores mais elevados deste índice podem ser aceitáveis, visto que podem ocorrer a presença de fase não cristalina e fases minoritárias. Como citado por estes autores e verificado também neste trabalho, o tratamento das fases minoritárias é uma das dificuldades do método de Rietveld, pois, como apresenta uma concentração muito baixa, os picos no difratograma confundem com a radiação de fundo, portanto, no intuito de alcançar um melhor ajuste, essas fases não foram consideradas para o refinamento.

Em cerâmica é conhecido que material não cristalino, como sílica vítrea, influencia nas propriedades termoquímicas dos produtos. A técnica utilizada neste trabalho para determinar a quantidade de fase não cristalina foi a do padrão interno (Bish & Howard 1988), que requer a inclusão, no refinamento por Rietveld, de um padrão com estrutura cristalina e concentração conhecidas. Neste caso, foram utilizados 20% em peso de fluorita, como padrão interno, adicionado a 80% em peso de rejeito do caulim PR-1500. Depois de determinar todas as fases cristalinas presentes na amostra, foram obtidas as frações em peso de cada fase, incluindo a quantidade do padrão interno adicionado. A soma de todas as frações deve ser igual a 100%, se não atingir esse valor, a diferença é o teor de material não cristalino.

Durante as etapas do refinamento foi realizada a análise visual dos gráficos das diferenças entre os difratogramas calculado e o observado, pois estes permitiram identificar o tipo de parâmetro que poderia estar interferindo no ajuste entre os padrões em cada etapa do refinamento. Os gráficos finais de cada refinamento são apresentados por amostra.

### **6.3.2 Execução do Programa**

Os arquivos de dados de difração de raios X (DAT) foram convertidos em formato PCR e salvos nesta extensão. Para executar o programa Fullprof e traçar o gráfico dos dados de difração de raios X, das amostras refinadas, foi utilizado o Winplot (software que é instalado junto com o Fullprof) que executa os arquivos de extensão PCR. Após o termino da execução do Fullprof, os arquivos de extensão OUT foram gerados.

### 6.3.3 Análise Semi- quantitativa

Para a análise semi-quantitativa das fases presentes (fração%), o Fullprof foi executado e os arquivos foram salvos em extensão.out. O arquivo .out tem dados cristalográficos, n° de ciclos de execução do programa e entre outros estão o fator  $R_{\text{Bragg}}$  de cada fase, outros indicadores estatísticos e a fração em peso de cada fase.

### 6.3.4 Modelos Estruturais

A fase majoritária nas amostras analisadas por Rietveld é a mullita e a de maior interesse para a pesquisa, por isto maior detalhe foi dado na escolha do modelo estrutural desta fase. Pelo que já foi estudado, a mullita pode apresentar estrutura em proporções 2:1 e 3:2 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{SiO}_2$ , então, para o refinamento quatro modelos de estrutura para a fase mullita encontrados em literatura foram utilizados. Dois modelos de estrutura de mullita na proporção 2:1 e dois com estrutura 3:2. Nos primeiros modelos não foram possíveis ajustes satisfatórios indicando assim que amostra não teria este padrão de estrutura. Nos modelos 3:2 os ajustes foram muito bons, indicando que a amostra apresenta esse tipo de proporção na estrutura.

O ajuste não foi perfeito porque os parâmetros que determinam a concentração dos átomos na estrutura, as coordenadas de posições atômicas e os fatores de ocupação, não puderam ser bem refinados, visto que a fase mullita não é estequiométrica.

### 6.3.5 Resultados do Refinamento

Na Tabela 6.1 são apresentados os valores dos indicadores estatísticos  $R_{\text{Bragg}}$  de cada fase presente e os fatores Rwp das amostras, obtidos no refinamento de Rietveld, através da técnica do padrão interno. As amostras são as do rejeito de caulim da região do rio Capim, calcinadas a 1500°C (PR-1500) e a da mistura de 80% deste rejeito com 20% de fluorita (PR80F20).

Tabela 6.1 Valores estatísticos do refinamento pelo método de Rietveld.

|                                     | PR80F20 | PR-1500 |
|-------------------------------------|---------|---------|
| ( $R_{\text{Bragg}}$ ) Mullita      | 3,82    | 3,75    |
| ( $R_{\text{Bragg}}$ ) Cristobalita | 2,40    | 2,76    |
| ( $R_{\text{Bragg}}$ ) Fluorita     | 2,11    | -       |
| Rwp                                 | 13,60   | 12,40   |

Para a amostra da mistura PR80F20 os valores dos indicativos  $R_{\text{Bragg}}$  de todas as fases são considerados muito bons atestando assim, que o refinamento foi satisfatório. A amostra PR-1500 (sem a adição de fluorita) apresenta ótimos resultados dos indicativos  $R_{\text{Bragg}}$  e bem semelhantes ao da mistura PR80F20, isto quer dizer que o refinamento foi adequado. Os valores de Rwp das duas amostras estão dentro da faixa aceitável (10% a 20%), segundo a literatura.

Na Tabela 6.2 estão contidos os resultados da quantificação de cada fase presente na amostra PR80F20. Através do resultado do refinamento da amostra com a mistura do padrão interno (PR80F20) pôde-se calcular o valor da fase vítrea e utilizá-lo na quantificação das fases da amostra PR-1500. Este cálculo foi feito pela quantidade de fluorita encontrada pelo refinamento da amostra PR80F20 (21,17%) e determinação do fator de normalização em relação à quantidade de fluorita (20,00%) acrescentada na mistura.

Tabela 6.2 Quantificação das fases cristalinas e não cristalina pelo refinamento de Rietveld – técnica do padrão interno, utilizando o fator de normalização.

|                    | PR80F20<br>refinamento | PR80F20<br>normalizado pelo fator | PR80F20<br>cálculo para 100% PR-<br>1500 |
|--------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|
| (%) Mullita        | 52,19                  | 49,58                             | 61,98                                    |
| (%) Cristobalita   | 26,64                  | 25,31                             | 31,64                                    |
| (%) Fluorita       | 21,17                  | 20,00                             | 0,00                                     |
| (%) Não cristalina | -                      | 5,11                              | 6,38                                     |
| (%) Total          | 100,00                 | 100,00                            | 100,00                                   |

O fator de normalização em 100% PR-1500 foi utilizado para a determinação das quantidades de fases cristalinas e da não cristalina. Os valores percentuais encontrados de cada fase, bem como os teóricos máximos do diagrama de fases  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Quantificação das fases cristalinas e não cristalina nas amostras PR-1500 e PR80F20 e os valores teóricos obtidos do diagrama  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

|                    | PR-1500<br>refinamento | PR-1500<br>normalizado pelo fator | PR80F20<br>cálculo para<br>100% PR-1500 | Diagrama<br>$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|--------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|
| (%) Mullita        | 65,93                  | <b>61,97</b>                      | <b>61,98</b>                            | <b>64,00</b>                                     |
| (%) Cristobalita   | 34,07                  | <b>32,03</b>                      | <b>31,64</b>                            | <b>36,00</b>                                     |
| (%) Não cristalina | -                      | <b>6,00</b>                       | <b>6,38</b>                             | -                                                |
| (%) Total          | 100,00                 | <b>100,00</b>                     | <b>100,00</b>                           | <b>100,00</b>                                    |

Conforme as Tabelas 6.2 e 6.3 os valores das fases mullita, cristobalita e da não cristalina, para ambas as amostras estão muito próximos um do outro, indicando que o modelo do refinamento aplicado foi ótimo e está bem adequado, pois, como a amostra de rejeito é a mesma, a diferença está na adição de fluorita em uma delas. Essas fases estão apresentando valores coerentes em comparação com os dados teóricos do diagrama de fases.

Os resultados da quantificação de cada fase presente nas amostras dos rejeitos de caulins da região do Rio Capim e do Rio Jari calcinados nas temperaturas elevadas são mostrados nas Tabelas 6.4 e 6.5, respectivamente. A fase vítrea presente nas amostras não foi quantificada sendo, portanto, uma comparação entre os valores das fases cristalinas, indicativos de refinamento e dos padrões dos difratogramas de cada amostra.

Tabela 6.4 Quantificação das fases cristalinas pelo refinamento Rietveld, das amostras do rejeito da região do rio Capim calcinadas em várias temperaturas.

|                  | PR-1300 |                    | PR-1400 |                    | PR-1500 |                    |
|------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|
| Rwp              | 30,80   |                    | 22,10   |                    | 12,40   |                    |
|                  | %       | R <sub>Bragg</sub> | %       | R <sub>Bragg</sub> | %       | R <sub>Bragg</sub> |
| (%) Mullita      | 81,75   | 8,91               | 64,65   | 4,80               | 65,93   | 2,52               |
| (%) Cristobalita | 18,25   | 14,80              | 35,35   | 4,74               | 34,07   | 1,89               |
| (%) Total        | 100,00  | -                  | 100,00  | -                  | 100,00  | -                  |

Tabela 6.5 Quantificação das fases cristalinas pelo refinamento Rietveld, das amostras do rejeito da região do rio Jari calcinadas em várias temperaturas.

|                  | CR-1300 |                    | CR-1400 |                    | CR-1500 |                    |
|------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|
| Rwp              | 19,50   |                    | 20,50   |                    | 21,50   |                    |
|                  | %       | R <sub>Bragg</sub> | %       | R <sub>Bragg</sub> | %       | R <sub>Bragg</sub> |
| (%) Mullita      | 68,59   | 4,11               | 66,61   | 3,88               | 66,19   | 6,30               |
| (%) Cristobalita | 31,41   | 3,63               | 33,39   | 3,54               | 33,81   | 3,95               |
| (%) Total        | 100,00  | -                  | 100,00  | -                  | 100,00  | -                  |

Através da Tabela 6.4 verifica-se que a amostra PR-1300 não apresentou um bom refinamento, visto que os indicadores estatísticos estão acima dos aceitáveis. Pelo difratograma desta amostra observa-se que esta apresenta maior quantidade de fase vítrea que as demais e isto pode ter influenciado para um melhor ajuste dos parâmetros. As amostras de rejeito, PR-1400 e PR-1500, apresentaram valores próximos entre si, o que concorda com as características dos picos dos difratogramas observados, esperando assim, resultados semelhantes. Os fatores  $R_{Bragg}$  destas últimas estão relativamente baixos, considerados muito bons para análise de Rietveld. Os indicadores residuais Rwp para ambas estão na faixa aceitável, sendo que, o da PR-1500 está muito melhor que o da PR-1400.

Os resultados contidos na Tabela 6.5 das amostras CR-1300, CR-1400 e CR-1500 mostram que, há uma pequena diferença dos teores entre as fases; que os valores de  $R_{Bragg}$  são considerados baixos e permissíveis para o tipo de refinamento via difração de raios X e que os resultados da quantificação estão coerentes em comparação com os dos padrões de difração.

De acordo com os resultados da quantificação dos dois rejeitos, PR e CR, calcinados nas temperaturas de 1400 e 1500°C pode-se observar que apresentaram valores bem próximos entre si, para as respectivas temperaturas.

A outra maneira de averiguar se o ajuste está ótimo é pela análise visual dos perfis entre os difratogramas. Pelas Figuras 6.2 e 6.3 observam-se graficamente as características das diferenças entre o padrão calculado e o observado nas amostras PR80F20 e PR-1500, respectivamente, mostrando que o refinamento está muito bom para as duas.

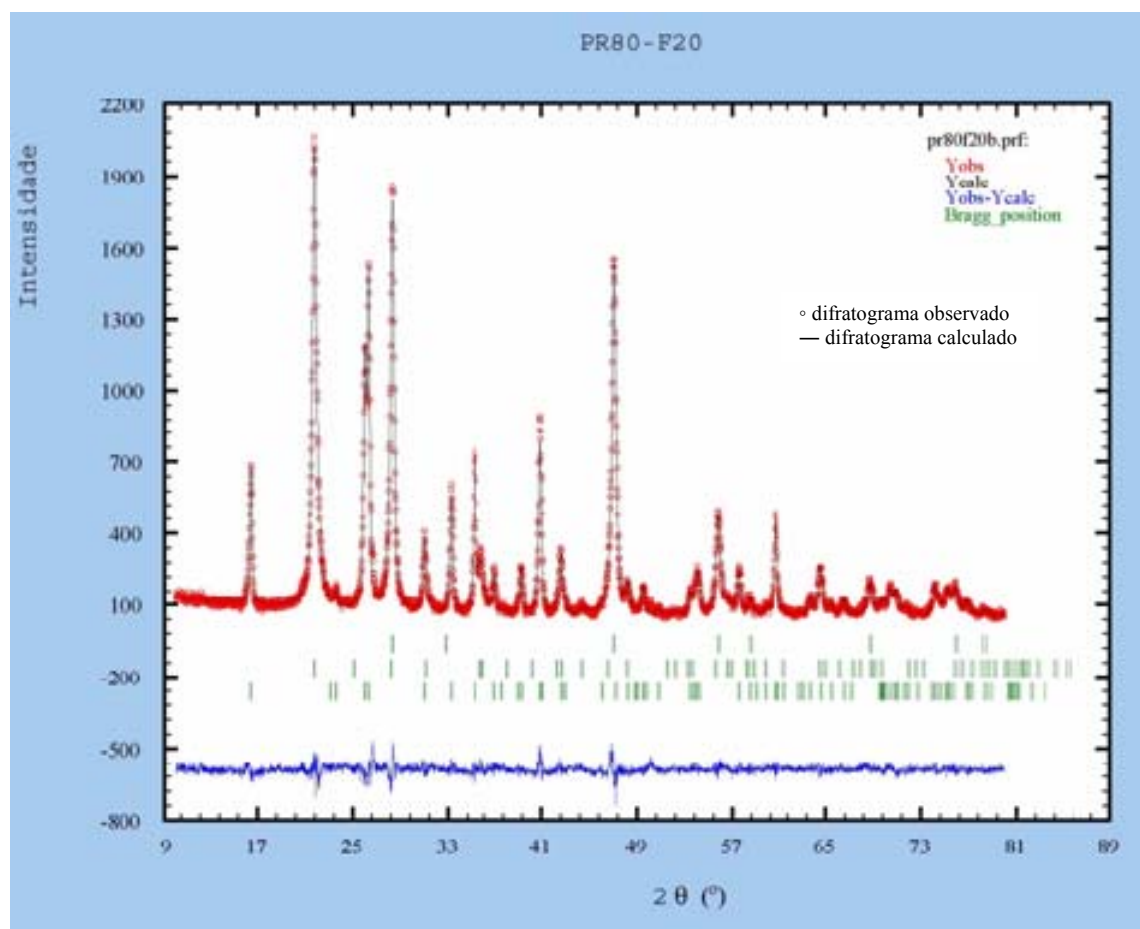


Figura 6.2 Diferenças entre os difratogramas, calculado e o observado da amostra PR-80F20.

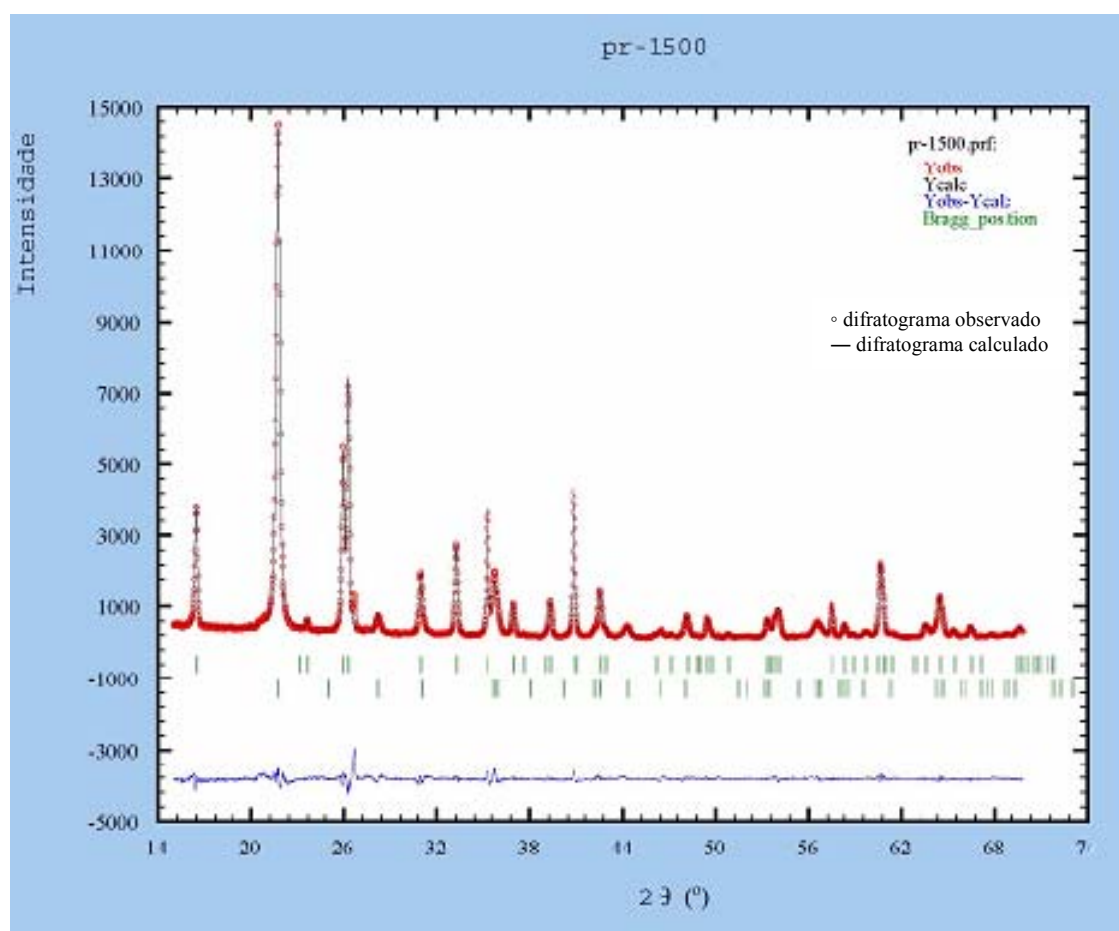


Figura 6.3 Diferenças entre os difratogramas, calculado e o observado da amostra PR-1500.



#### 6.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS SEMI-QUANTITATIVOS

Na Tabela 6.6 estão contidos os resultados das quantificações das fases cristalinas formadas da amostra do rejeito da região do rio Capim calcinada a 1500°C (PR-1500), analisada pelo refinamento Rietveld e pelo programa X' Pert HighScore.

Tabela 6.6 Quantificação das fases cristalinas formadas na amostra PR 1500, pelo método Rietveld e pelo X' Pert HighScore.

| PR-1500          | Rietveld | X' Pert HighScore |
|------------------|----------|-------------------|
| (%) Mullita      | 65,93    | 74,00             |
| (%) Cristobalita | 34,07    | 26,00             |
| (%) Total        | 100,00   | 100,00            |

Pela Tabela 6.6 observa-se que os resultados da análise semi-quantitativa pelo X' Pert HighScore apresentam uma diferença bem significativa em comparação com os dados obtidos pelo refinamento Rietveld.

Outra observação é a de que os valores dos fatores de escala de cada fase, para dois métodos em estudo, se apresentam bem diferentes, como visto pela Tabela 6.7.

Tabela 6.7 Valores de fator de escala para os dois métodos

| PR-1500          | Fator de escala<br>Rietveld | Fator de escala<br>X' Pert HighScore |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| (%) Mullita      | $0,10395 \times 10^{-1}$    | 0,375                                |
| (%) Cristobalita | $0,67434 \times 10^{-2}$    | 0,923                                |

## 6.5 CONCLUSÕES

- O método de Rietveld é mais confiável entre os dois métodos estudados para a análise semi-quantitativa, pois, envolve maior número de parâmetros de ajustes que podem influenciar na quantificação e utiliza todo o perfil difratométrico nos cálculos, superando a questão de sobreposição de picos dos diversos compostos, constituindo-se em uma das limitações do X'Pert, onde são consideradas apenas as razões entre as intensidades de referência (RIR) e os fatores de escala. E um outro fato que provavelmente causou essa diferença de resultado entre os dois métodos estudados foram os valores dos fatores de escala, respectivos para cada fase, bem afastados um do outro.
- As dificuldades encontradas do método de Rietveld estão: na escolha dos melhores modelos estruturais que representem as fases da amostra sendo que todas as fases cristalinas devem ser conhecidas; no caso da mullita por ser uma fase não estequiometria e apresentando muitas vacâncias na estrutura, é difícil o refinamento das posições atômicas e fatores de ocupação.

## 7 ANÁLISE TEXTURAL DOS REJEITOS CALCINADOS

### 7.1 INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais indicadas para o estudo da microestrutura das partículas dos minerais é a microscopia eletrônica. As análises foram realizadas nos Laboratórios de Microscopia de Eletrônica de Varredura do Centro de Geociências, UFPA e no do Museu Paraense Emílio Goeldi, Campus de Pesquisa. A técnica de preparação das amostras para a geração das imagens foi descrita no Capítulo 4, no item 4.6.

Segundo Maliska (2005), no caso da microscopia eletrônica a área da amostra a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons resultando em uma série de radiações emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e são os mais usados, pois, são os elétrons emitidos com energia inferior a 50 eV. Já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. E na microanálise química por energia dispersiva (EDS) é possível determinar a composição de regiões com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. A elevada profundidade de foco e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

A análise microestrutural é importante para correlacionar a microestrutura com as propriedades do material, através desta técnica são observadas variações na morfologia das fases formadas para uma mesma temperatura, em amostras diferentes do mesmo argilomineral. Os tamanhos das partículas dos rejeitos também são variados. No caso de detectar a presença de impurezas, além das imagens, foram coletados alguns pontos das amostras para microanálise por EDS (*energy dispersive spectroscopy*) acoplado ao MEV.

As imagens das amostras dos rejeitos são apresentadas em etapas: visando mostrar a influência da temperatura na morfologia das partículas para os dois rejeitos, desde as temperaturas baixas e intermediárias (600, 800, 1000, e 1200°C) até as altas (1400 e 1500°C); o efeito de impurezas, como o ferro, na estrutura e o não estrutural para a formação de mullita e a imersão das amostras dos dois rejeitos, calcinadas a elevadas temperaturas, em solução de HF (5%) por 4 minutos e por 14 minutos, para a remoção da fase não-cristalina e conseqüente revelação da morfologia dos cristais formados durante o processo de queima.

## 7.2 MÉTODO

As lâminas delgadas das amostras foram preparadas na oficina de laminação do Laboratório de Geociências da UFPA e as seções polidas na Usina de Processos, do Laboratório de Engenharia Química da UFPA.

O material utilizado para a confecção de embutido das amostras para a seção polida foi: Resina poliéster cristal; catalisador (Peróxido de Metil Etil Cetona–MEK); recipiente plástico; bastão; anéis de PVC (1cm de largura); placas de vidro; esmalte incolor; desmoldante (vaselina) e; Lixas para metal N°. 160, 200, 360, 500, 600, 1000, 1200, 1500 e 2000.

O método aplicado para a preparação das seções polidas está descrito a seguir:

1. Primeiro vaselina foi passada no interior do anel de PVC e sobre a superfície da placa de vidro para facilitar o desmolde posterior; o esmalte foi aplicado para vedar no vidro, na área de contato do anel com a placa de vidro;
2. Pressionou-se o anel de PVC na placa e colocar a amostra no interior do anel;
3. A mistura resina + catalisador foi efetivada no recipiente plástico. Utilizou-se o bastão para a agitação. O volume de resina foi aproximadamente o volume do anel de PVC e o de catalisador, 2% em relação ao de resina;
4. Preencheu-se o anel com a resina, cerca de metade de seu volume e por cima dela inseriu-se a etiqueta identificando a amostra e depois se completou o volume do anel com resina;
5. A polimerização completa ocorreu após, aproximadamente, 6h;
6. O desmolde das seções preparadas foi efetuado e a seguir elas foram secas em estufa a 100°C por 30 min;
7. O polimento foi realizado a úmido, sobre uma superfície de vidro, com as lixas; na ordem indicada. (N° 160, 200, 360, 500, 600, 1000, 1200, 1500 e 2000).

Após as análises por MEV, as seções polidas e lâminas delgadas, passaram por outro processo, o de imersão em solução de ácido fluorídrico a 5% por 4 e 14 minutos, para posterior visualização das imagens no microscópio eletrônico.

### 7.3 MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

#### 7.3.1 Temperaturas Baixas (600 e 800°C) e Intermediárias (1000 e 1200°C)

Pela Figura 7.1 observam-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do rejeito de beneficiamento de caulim da região do Rio Jari (CR) calcinado a 600 e 800. Estas amostras analisadas do rejeito foram em pó e apresentaram grande aglomeração de partículas de metacaulinita de baixa granulometria, sem formatos definidos. Esta aglomeração pode ser atribuída a fase líquida (vidro) formada devido a presença de óxido de ferro. As imagens das amostras calcinadas a 1000 e 1200°C, estão mostradas na Figura 7.2. Ambas apresentam o efeito de sinterização das partículas aglomeradas.

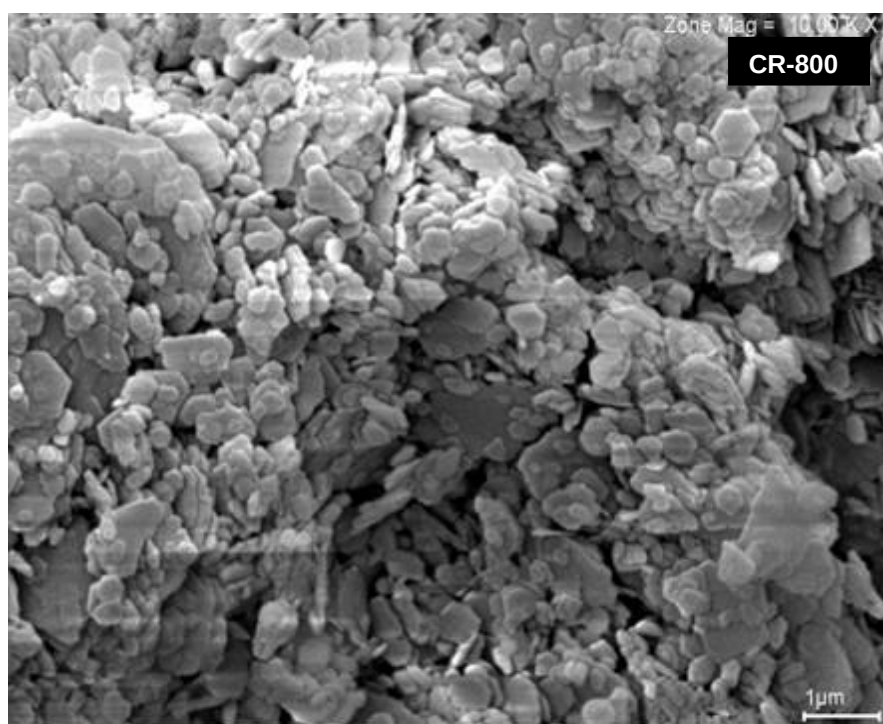
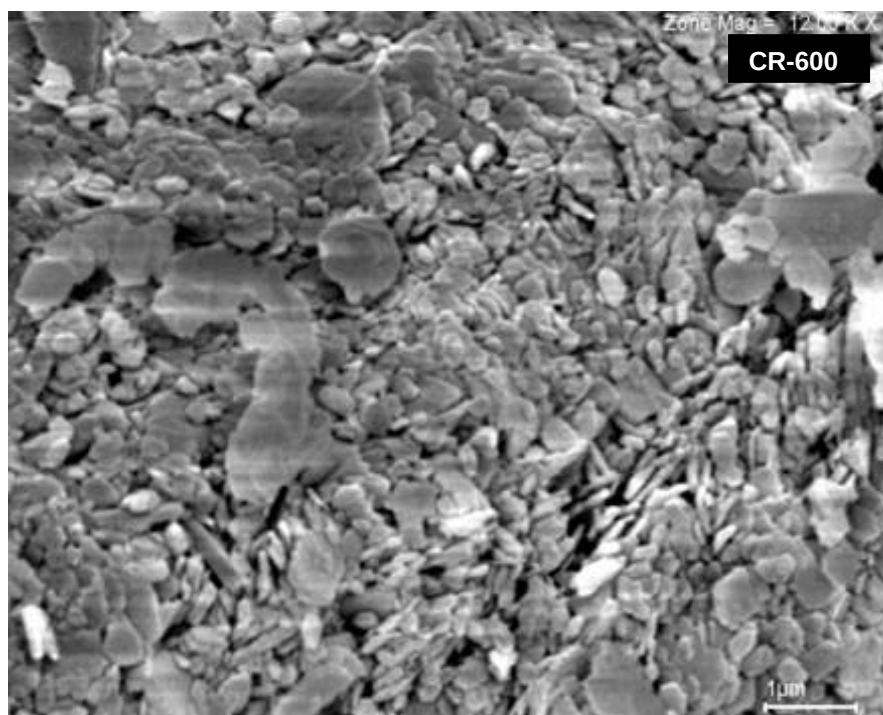


Figura 7.1 Micrografias do rejeito CR em pó, calcinado a 600 e 800°C.

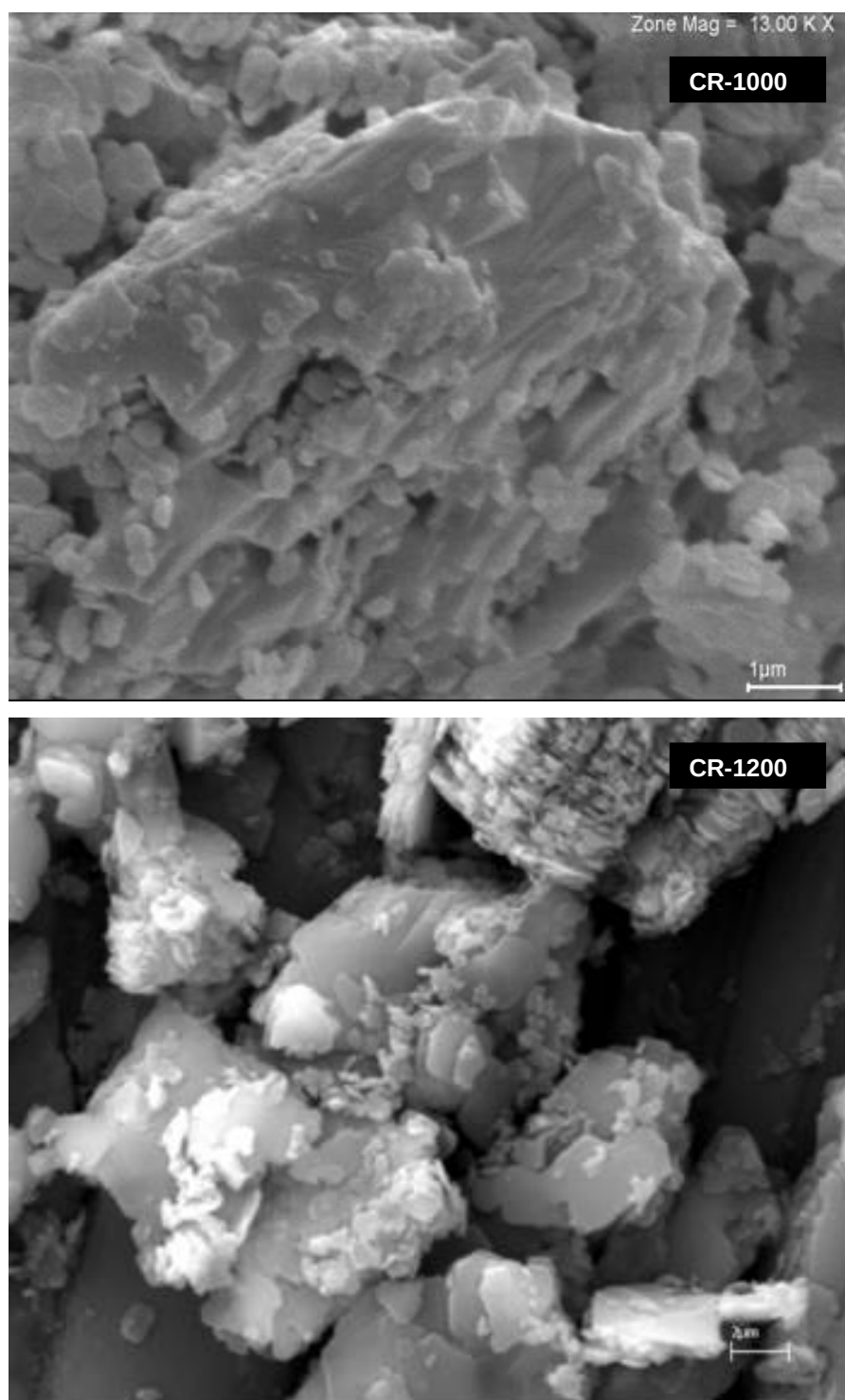


Figura 7.2 Micrografias do rejeito CR em pó, calcinado a 1000 e 1200°C.

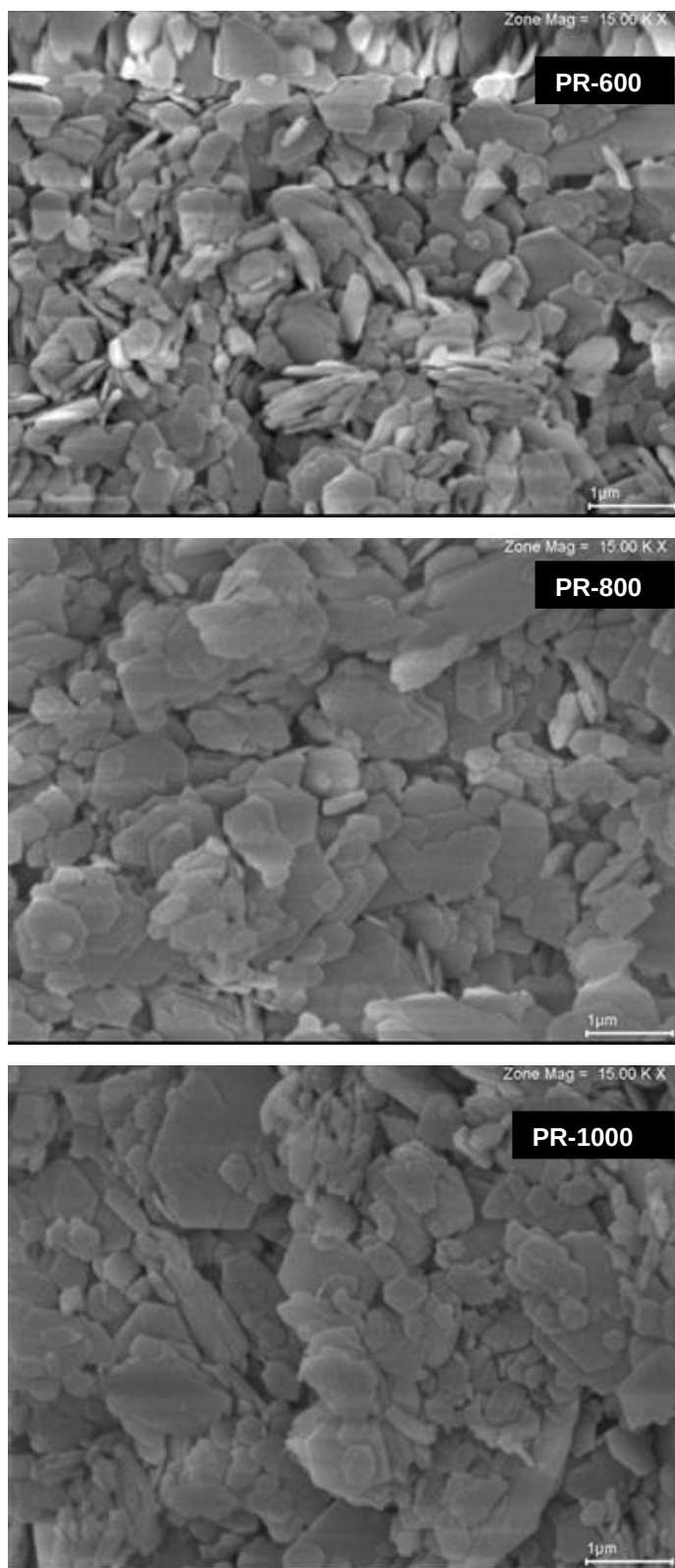


Figura 7.3 Imagens do rejeito PR em pó, calcinado a 600, 800 e 1000°C.



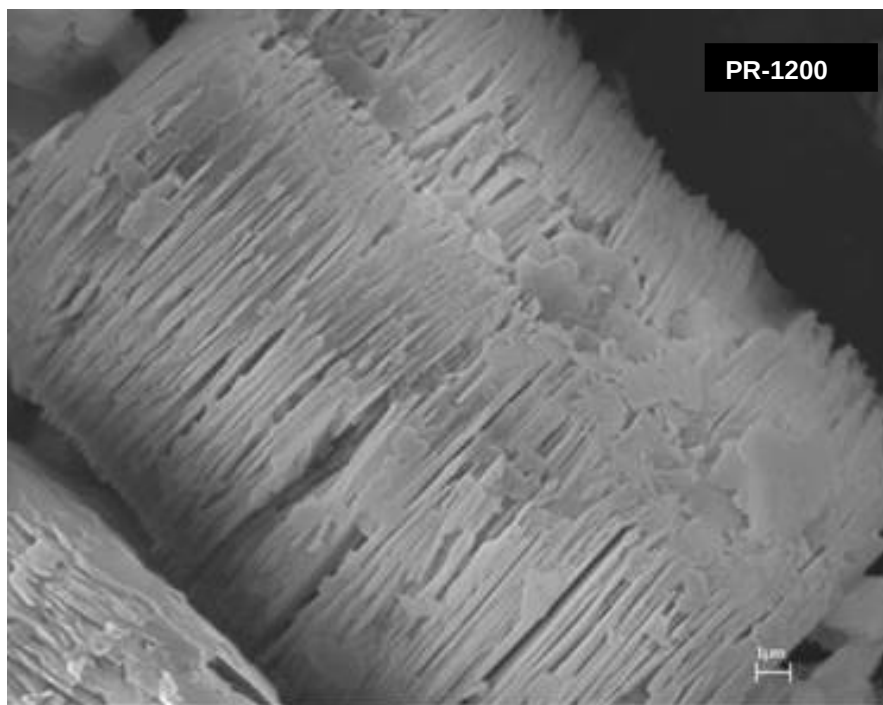
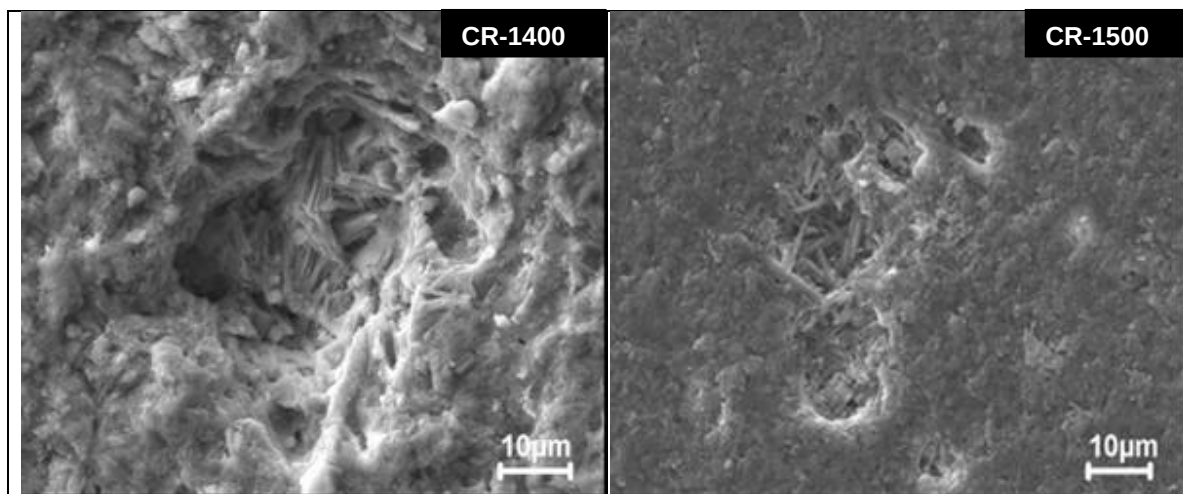


Figura 7.4 Imagem do rejeito PR em pó, calcinado a 1200°C.

A Figura 7.3 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do rejeito, em pó, do beneficiamento de caulim da região do Rio Capim (PR) calcinado a 600, 800 e 1000°C. Observa-se por estas micrografias que o material está constituído por aglomerados de partículas pseudo-hexagonais. A 1200°C, na Figura 7.4, verifica-se em destaque um *booklet* observando um início do processo de sinterização com arredondamento das arestas do mesmo.

### 7.3.2 Temperaturas Elevadas (1400 e 1500°C)

A Figura 7.5 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras do rejeito CR calcinadas a 1400 e 1500°C, preparadas em lâminas delgadas. Observa-se, na referida figura, detalhe no interior de um poro, com partículas prismáticas entrelaçadas, características de mullita. Ao redor das cavidades, para as duas imagens, a morfologia das partículas não está bem definida. Na amostra CR 15, onde a mesma foi submetida a uma temperatura mais elevada, as partículas apresentam-se melhor definidas que na CR 14.



Figuras 7.5 Micrografias do rejeito CR calcinadas a 1400 e 1500°C, respectivamente, preparadas em lâminas delgadas.

As imagens das fraturas dos corpos de prova das amostras PR calcinadas a 1400°C e 1500°C são mostradas através da Figura 7.6. A 1400°C verifica-se a presença de um *booklet*, em destaque, de aproximadamente 12μm de comprimento, enquanto que, a 1500°C observa-se a sinterização de um *booklet* de aproximadamente 15μm de comprimento, mostrando assim, o efeito da temperatura sobre a amostra.

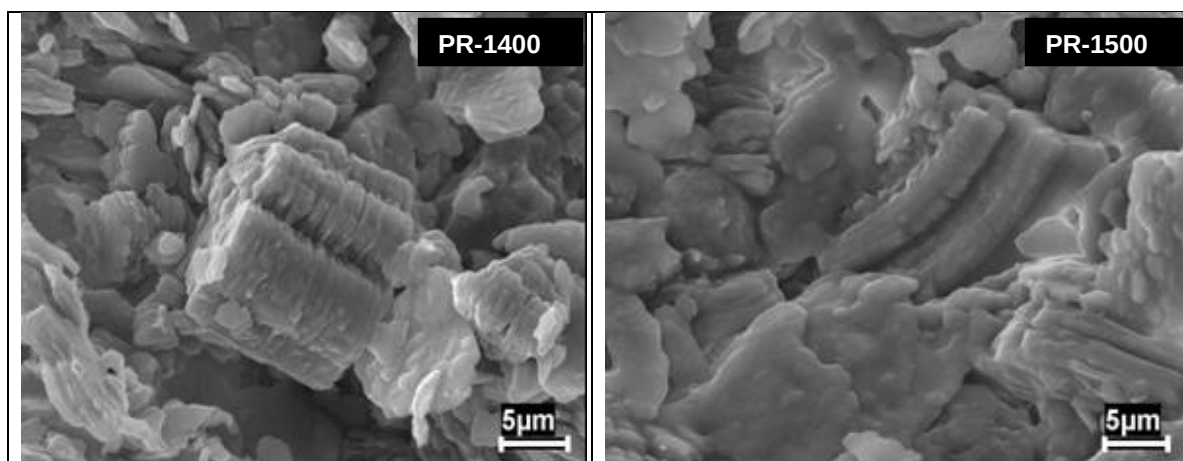


Figura 7.6 Micrografias das fraturas de corpos de prova de amostras PR calcinadas a 1400 e 1500°C, respectivamente.

Entre as amostras CR-1400 e CR-1500 (Figura 7.5) verificou-se que para um acréscimo de 100°C entre os materiais há uma melhor definição da morfologia na região interna do poro, onde as partículas de mullita encontram-se melhor desenvolvidas. Pelas imagens de PR-1400 e PR-1500 (Figura 7.6) está bem mostrado o efeito de sinterização dos *booklets* e a morfologia da mullita não pode ser observada.

Entre os diferentes rejeitos ficou constatado que a mullita se apresenta na sua morfologia característica de “finas agulhas”, somente nas amostras de CR.

## 7.4 INFLUÊNCIA DO FERRO NA FORMAÇÃO DE MULLITA

### 7.4.1 Efeito do Fe Estrutural

Comparando as imagens das Figuras 7.5 e 7.6, entre as amostras de CR e PR, para as mesmas temperaturas de calcinação (1400 e 1500°C) observa-se que nas amostras de CR há a presença de muitas partículas prismáticas característica de mullita, enquanto que, nas amostras de PR ainda não apresenta, apesar da amostra ser constituída por mullita, segundo a análise feita por DRX. Isto caracteriza o efeito do Fe na estrutura de CR, favorecendo o crescimento das partículas de mullita de morfologia prismática.

### 7.4.2 Efeito do Fe Não Estrutural

Nas Figuras 7.7 e 7.8 estão as micrografias das amostras de fraturas de corpos de prova de PRF (rejeito do processamento de caulim PR, com a adição de 1,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e de PR, calcinadas a 1400°C e a 1500°C, respectivamente.

Estas imagens mostram em PRF, o efeito marcante da hematita adicionada para o desenvolvimento das partículas de mullita de morfologias prismáticas e, a presença da matriz de sílica vítrea entre estas partículas. Em PR o que pode ser observada é a existência ainda de *booklet* nas duas amostras calcinadas a 1400 e a 1500°C.

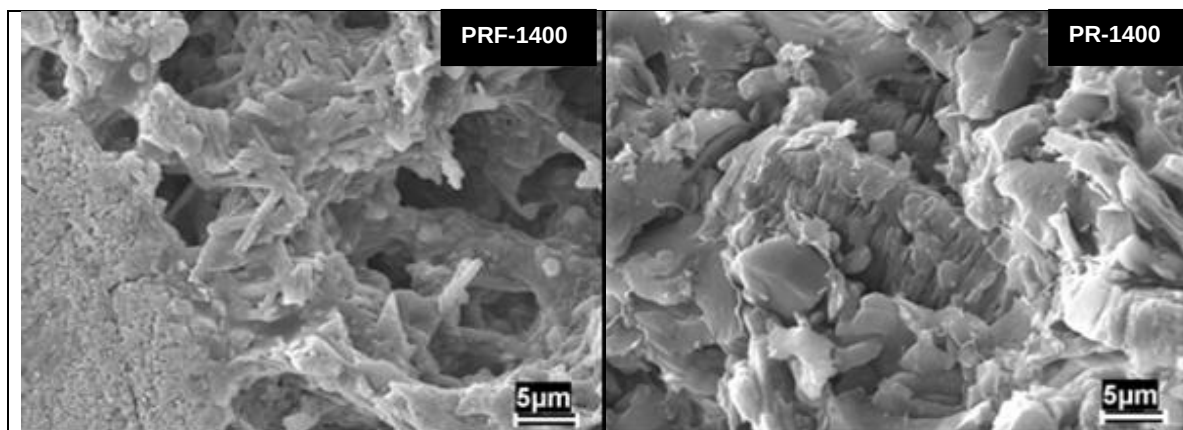


Figura 7.7 Micrografias das fraturas de corpos de prova de amostras PRF e PR calcinadas a 1400°C.

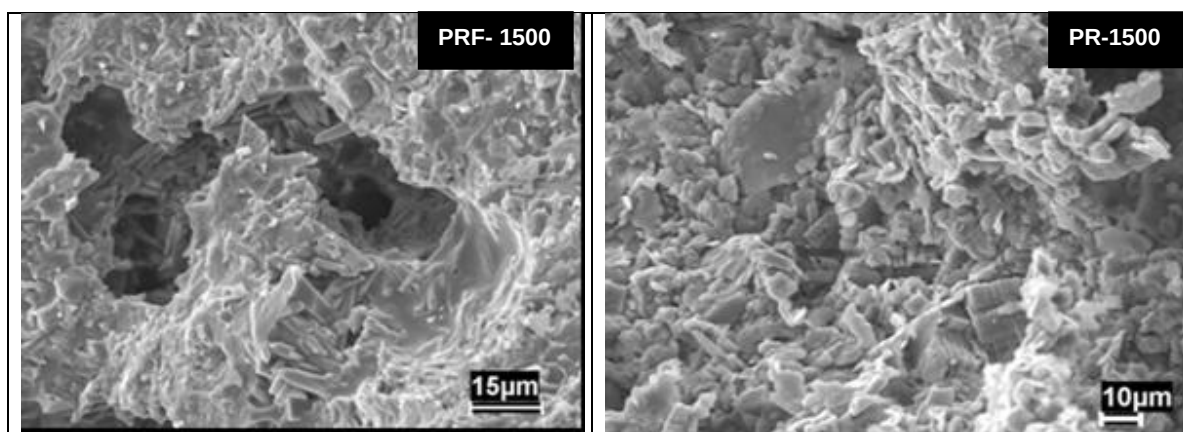


Figura 7.8 Micrografias das fraturas de corpos de prova de amostras PRF e PR calcinadas a 1500°C.

## 7.5 ÁCIDO FLUORÍDRICO (ETCHING)

### 7.5.1 Efeito da Temperatura e do Fe Estrutural

A Figura 7.9 apresenta as imagens no microscópio eletrônico de amostras do rejeito CR calcinadas a 1400 e 1500°C, imersas em uma solução de ácido fluorídrico a 5% por 4 minutos e preparadas em lâminas delgadas; CR14-HF e CR15-HF, respectivamente.

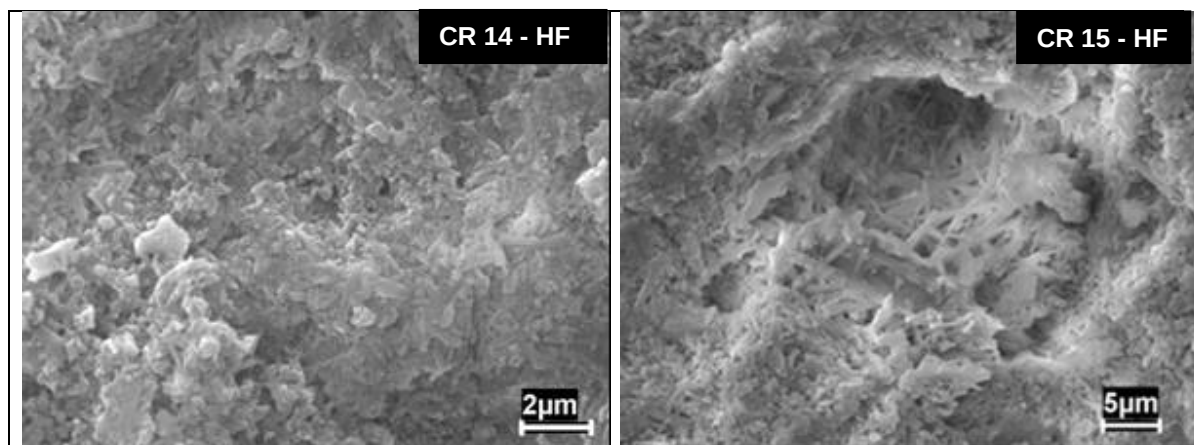


Figura 7.9 Micrografias de amostras CR calcinadas a 1400 e 1500°C respectivamente, preparadas em lâminas delgadas, com imersão em HF por 4 minutos.

Na imagem da amostra calcinada a 1400°C, mesmo com ação do HF sobre a mesma, só é possível visualizar entrelaçados de partículas de morfologia não bem definidas. A 1500°C a imagem mostra uma região interna e externa de um poro onde é observado um aglomerado de partículas prismáticas de mullita de tamanhos variados, mas que no interior da cavidade as partículas se desenvolveram melhor.

A Figura 7.10 mostra as micrografias de amostras de PR calcinadas a 1400 e 1500°C, respectivamente, confeccionadas em lâminas delgadas, e imersas em HF 5% por 4 minutos.

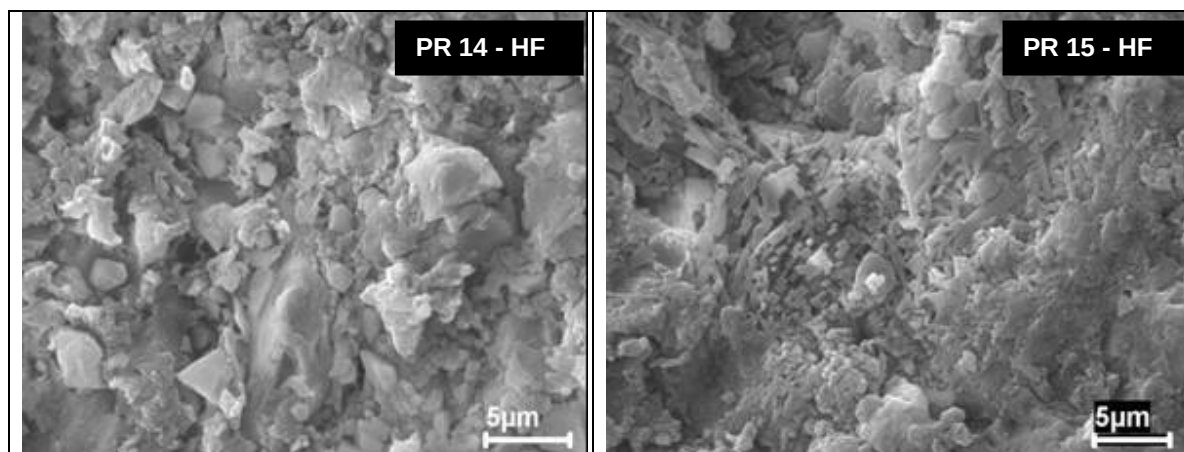


Figura 7.10 Micrografias de amostras PR calcinadas a 1400 e 1500°C respectivamente, preparadas em lâminas delgadas, com imersão em HF por 4 minutos.

Nota-se por estas imagens, uma grande diferença na morfologia das partículas entre as amostras. Na amostra PR 14 -HF, não há uma forma bem definida, enquanto que na PR 15 - HF, observa-se a presença de entrelaçados de partículas prismáticas. Comparando estas imagens com as de CR14-HF e CR 15-HF, na Figura 7.9, pode-se observar novamente o efeito do Fe estrutural de CR sobre a formação de mullita e que o acréscimo de 100°C favoreceu a formação das partículas na forma prismática, podendo ser melhor observada após a imersão no HF para reagir com a matriz de sílica-alumina (não cristalina) e destacar a morfologia das partículas.

### 7.5.2 Efeito da Temperatura e do Fe Não Estrutural

Na Figura 7.11 são apresentadas as micrografias das amostras PRF e PR calcinadas a 1400, confeccionadas em seção polida e submetidas a ação do HF por quatro minutos. Observa-se a notável diferença entre as imagens, com e sem acréscimo de hematita, respectivamente. A primeira apresenta entrelaçados de partículas prismáticas bem definidas, mostrando que o ácido reagiu sobre a fase de sílica vítrea realçando a morfologia da mullita, enquanto que, a segunda apesar do efeito do HF sobre a matriz de sílica, não é possível observar a formação de partículas prismáticas.

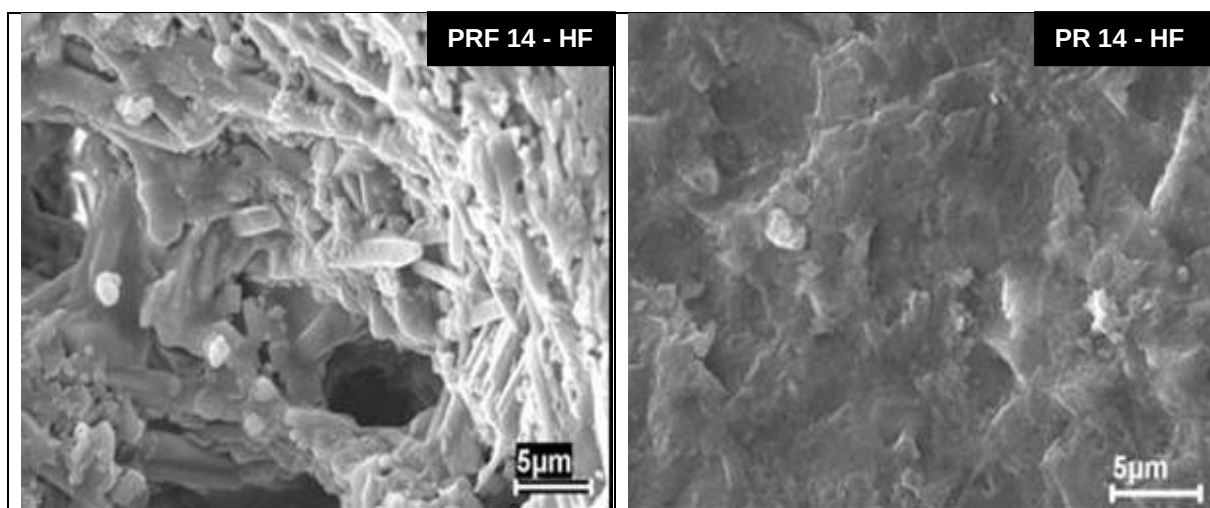


Figura 7.11 Micrografias de amostras PRF e PR calcinadas a 1400°C e confeccionadas em seção polida, com imersão em HF por 4 minutos.

A influência do ácido fluorídrico e o efeito do Fe não estrutural sobre a amostra PRF15 são apresentados na Figura 7.12. Observa-se que o Fe não estrutural nas amostras PRF exerceu grande influência na formação e crescimento das partículas de mullita, tanto para 1400°C (Figura 7.11) quanto para 1500°C (Figura 7.12).

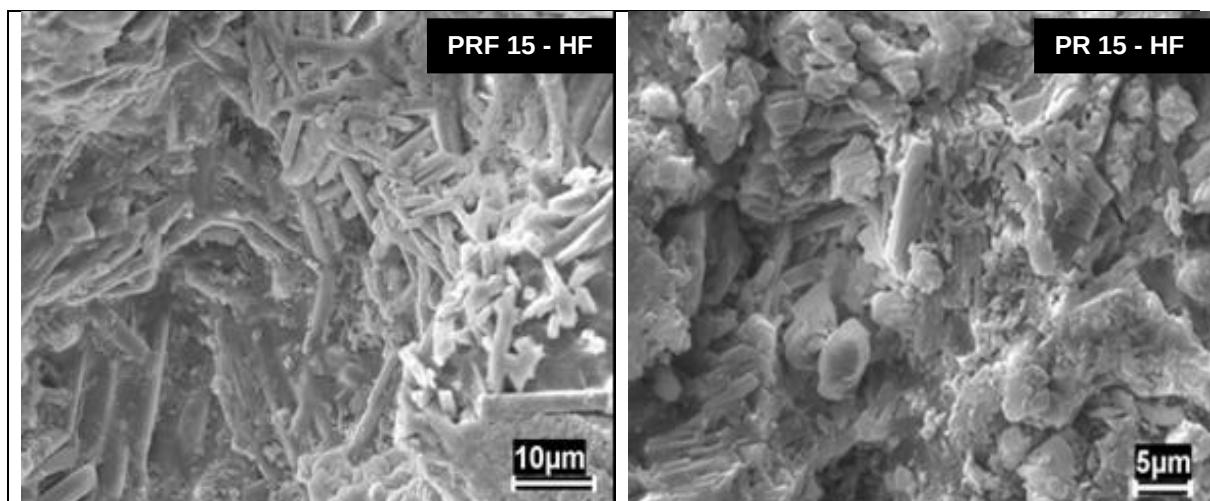


Figura 7.12 Micrografias de amostras PRF e PR calcinadas a 1500°C e confeccionadas em seção polida, com imersão em HF por 4 minutos.

Em comparação com a amostra PR calcinada a 1500° C, as imagens mostram que é bastante evidente a influência do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do ácido sobre a amostra de PR calcinada a 1500°C com 1,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PRF 15-HF), pois, as partículas prismáticas estão bem melhor definidas e com tamanhos superiores aos da amostra de PR sem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PR 15-HF). Para esta segunda amostra, só foi possível notar as partículas de mullita, após a imersão na solução do ácido por 4 minutos.

### 7.5.3 Comparação Fe Estrutural e Fe Não Estrutural

As partículas prismáticas de mullita formadas nas amostras PRF calcinadas a 1500°C são bem maiores e melhores definidas que as de CR para a mesma temperatura da calcinação. Isto está mostrado claramente através das imagens da Figura 7.13.

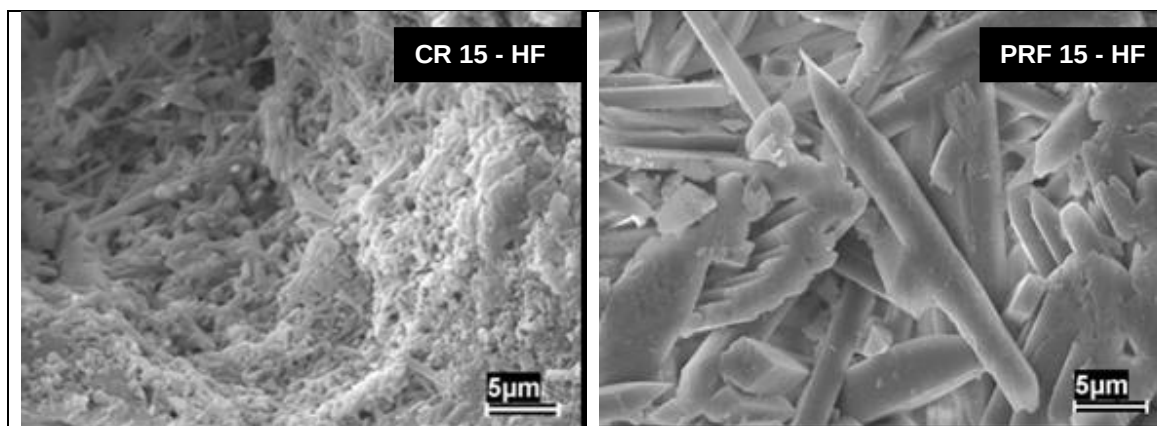


Figura 7.13 Micrografias de amostras CR e PRF calcinadas a 1500°C, preparadas em lâmina delgada e em seção polida, respectivamente, com imersão em HF por 4 minutos.

#### 7.5.4 Efeito da Temperatura e Adição de HF

Na Figura 7.14 são apresentadas as imagens no MEV das amostras de rejeito PR com 1,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , calcinadas a 1300, 1400 e 1500°C respectivamente, preparadas em seções polidas e sob a ação de HF a 5% por 4 min. Na primeira imagem observa-se que no poro e ao redor deste as partículas não apresentam morfologia definida e estão aglomeradas; na segunda observa-se no interior do poro partículas que apresentam-se principalmente prismáticas entrelaçadas, com tamanhos variados em torno de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . A terceira imagem apresenta uma maior quantidade de partículas prismáticas bem mais definidas.



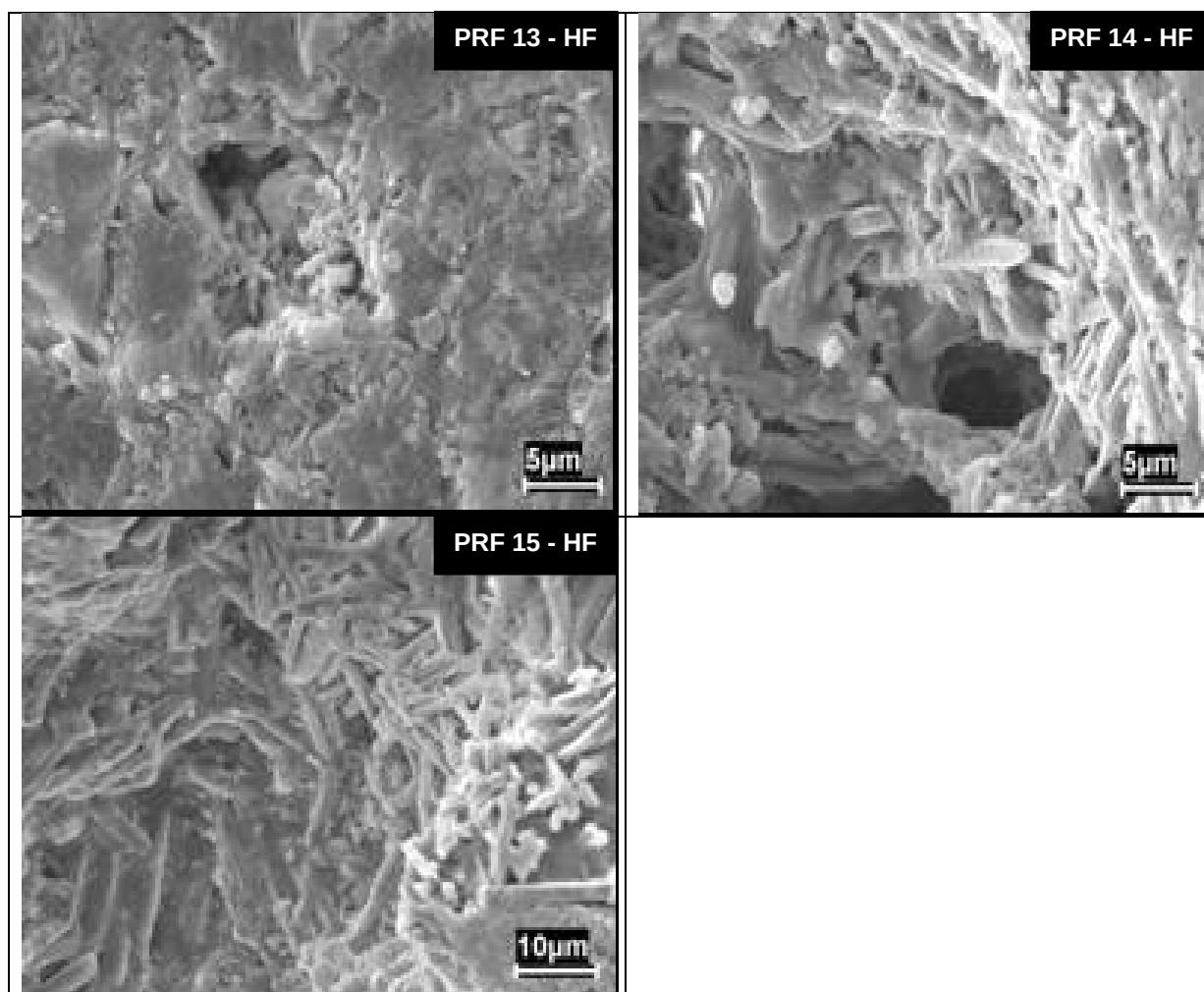


Figura 7.14 Micrografias de amostras PRF calcinadas a 1300, 1400 e 1500°C, com imersão em ácido fluorídrico por 4 minutos e preparadas em seção polida.

#### 7.5.5 Efeito do HF na Região Fora da Cavidade

A Figura 7.15 apresenta as imagens no MEV de amostras CR calcinadas a 1500°C, preparadas em seção polida, sem e com imersão em HF a 5% por 4 minutos, respectivamente. Comparando-as, elas apresentam, em destaque, o interior de um poro com partículas de mullita entrelaçadas, bem formadas. Ao redor dos poros, na amostra CR15-HF pode-se observar claramente o efeito do HF sobre a matriz de sílica-alumina, destacando a presença das partículas de mullita, enquanto que na amostra, sem a ação do HF, não é possível visualizar a morfologia das partículas.

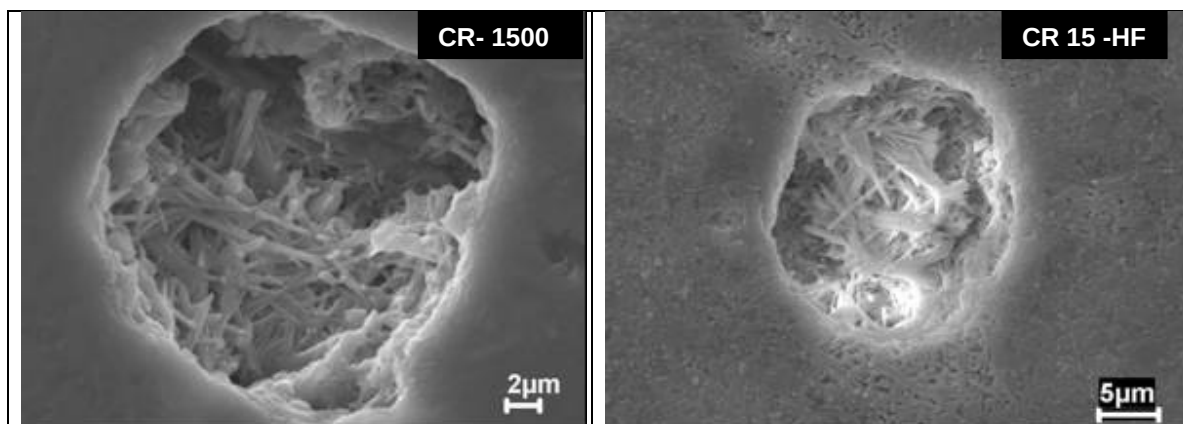


Figura 7.15 Micrografias de amostras CR calcinadas a 1500°C, preparadas em seção polida, sem e com HF, respectivamente.

A Figura 7.16 apresenta as imagens no MEV de amostras PR calcinadas a 1500°C, preparadas em seção polida, sem e com imersão em HF a 5% por 4 minutos, respectivamente. Em ambas observa-se uma região com cavidade, porém, nesta região não é possível definir morfologicamente as partículas. Ao redor da cavidade, em PR15-HF, observa-se o efeito do HF sobre a matriz de sílica-alumina, como na amostra CR15-HF, visto anteriormente.

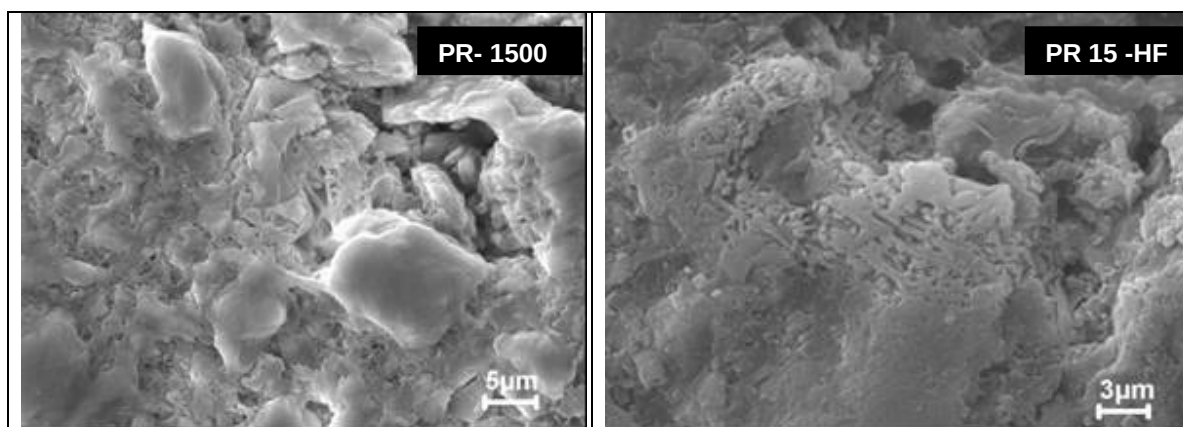


Figura 7.16 Imagens de PR calcinadas a 1500°C, em seção polida, sem e com HF.

Os mesmos efeitos do HF na região fora da cavidade podem ser observados nas amostras de PRF calcinadas a 1400 e a 1500°C, pelas Figuras 7.14 e 7.15 respectivamente.

Na Figura 7.17 estão as imagens de amostras do rejeito PRF calcinadas a 1400°C sem e com HF. A primeira imagem é da fratura de corpo de prova, a segunda é de seção polida, ambas sem ação de HF e com a presença de partículas prismáticas entrelaçadas de diferentes tamanhos e inseridas em uma matriz de sílica. A terceira imagem é de seção polida imersa por 4 minutos em HF e a quarta também de seção polida, porém, imersas por 14 minutos em HF.

Nestas últimas, a ação do HF sobre a sílica favoreceu o destaque de uma maior quantidade das partículas prismáticas de tamanhos variados, principalmente na amostra imersa por mais tempo no ácido.

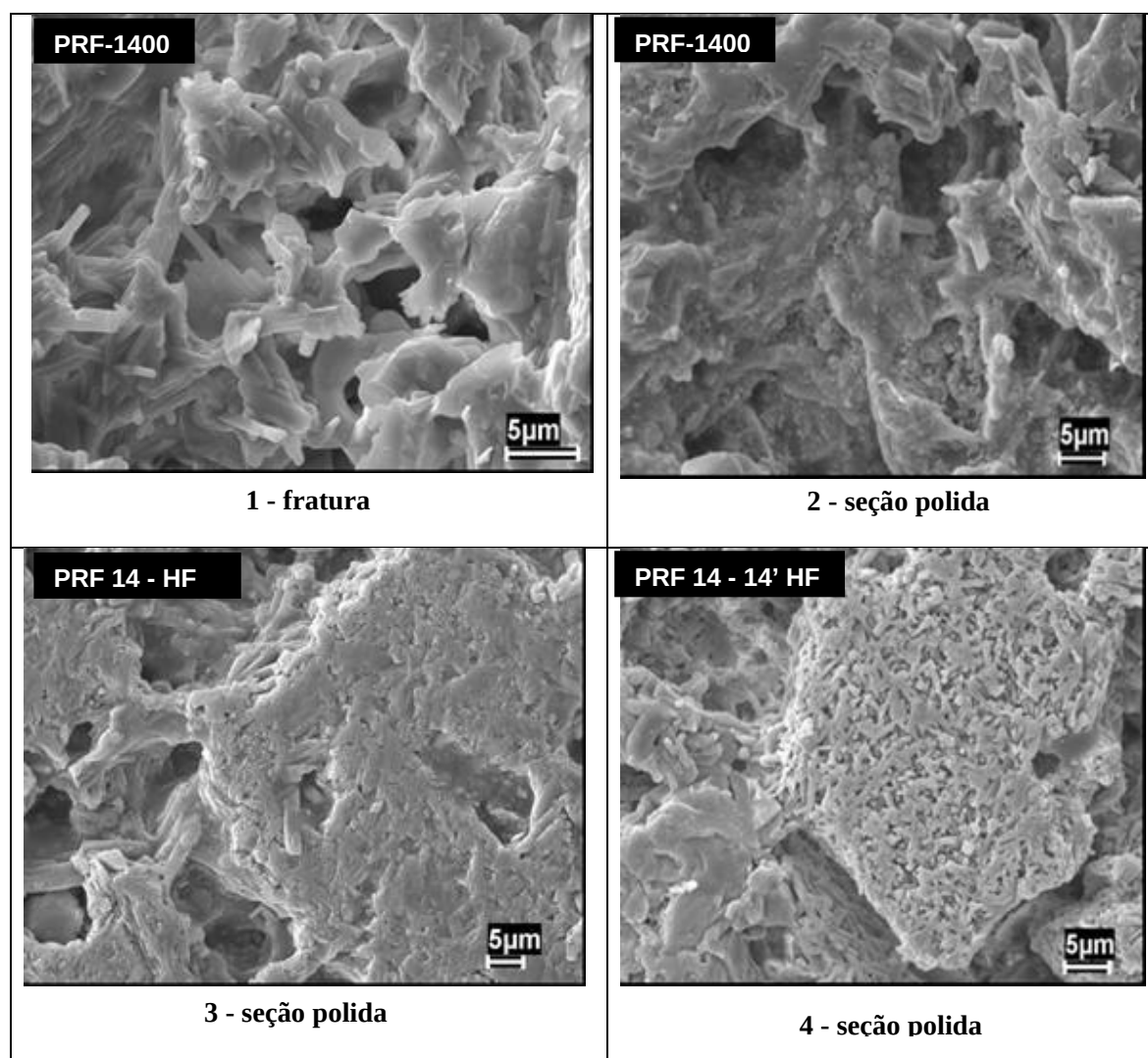


Figura 7.17 Micrografias de amostras PRF calcinadas a 1400°C, sem e com imersão em ácido fluorídrico a 5% por 4 por 14 minutos.

Na Figura 7.18 estão as imagens de fraturas de corpo de prova do rejeito PRF calcinadas a 1500°C sem e com HF. Observa-se uma grande diferença entre as imagens, mais notável na primeira, sem HF, em relação às imersas em HF. Este procedimento mostra mais uma vez a influência do ácido sobre a fase não cristalina deixando bem evidente a morfologia prismática da mullita e que, o maior tempo de contato do ácido sobre a amostra favoreceu a reação com a matriz de sílica restante e destacou ainda mais a presença destas partículas.

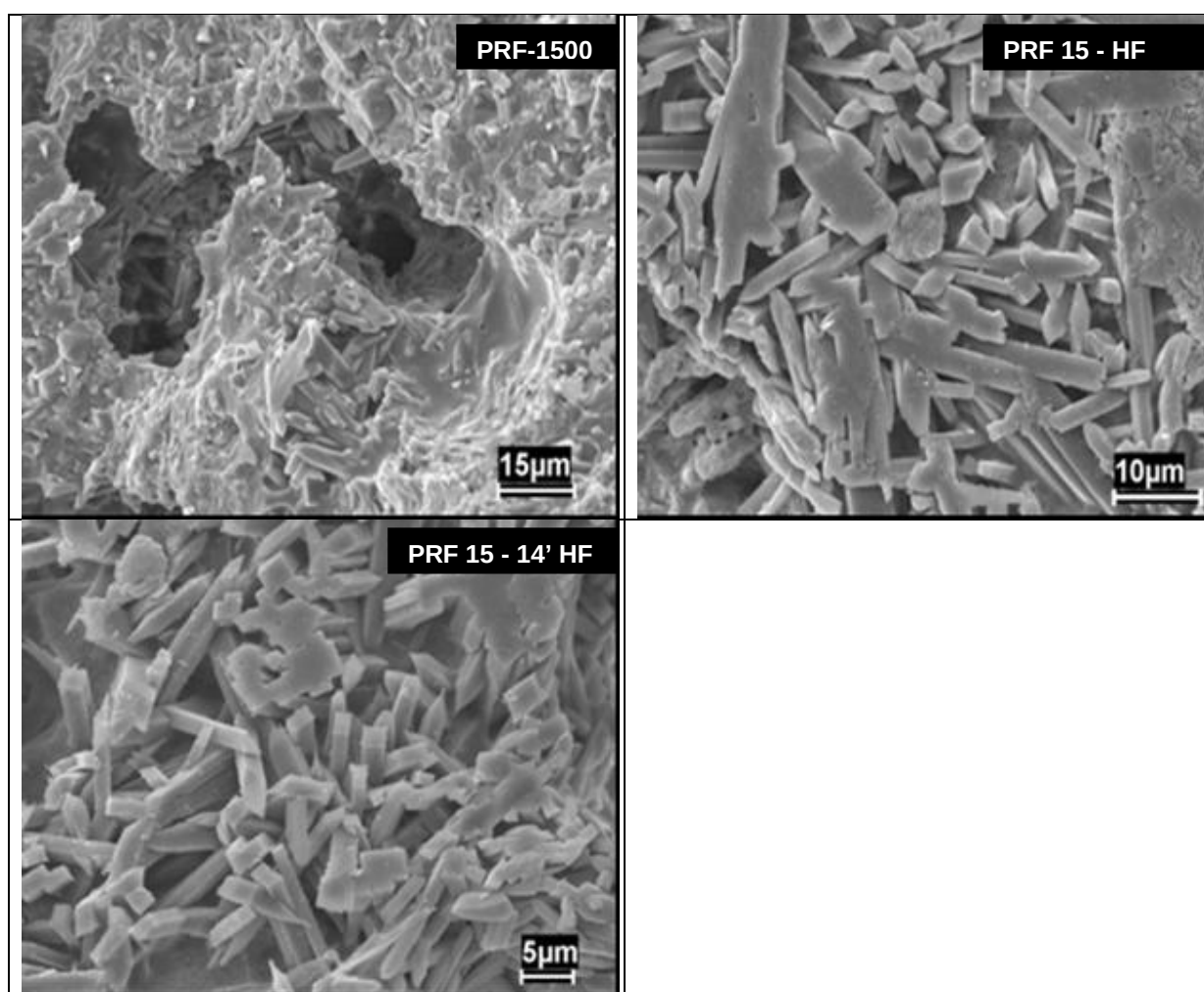


Figura 7.18 Micrografias de fraturas de corpo de prova de amostras PRF calcinadas a 1500°C, sem e com imersão em ácido fluorídrico por 4 e por 14 minutos.

Outra observação interessante está na comparação entre as imagens obtidas das fraturas de corpos de prova, Figura 7.18, com as obtidas das amostras preparadas em seção polida, Figura 7.19. Observa-se que nas das fraturas, as imagens estão melhores, permitindo visualizar as partículas prismáticas com as arestas bem definidas e nas amostras que passaram por polimento, as partículas são prismáticas, contudo, as mesmas foram afetadas por este processo perdendo parte da definição de suas arestas prismáticas.

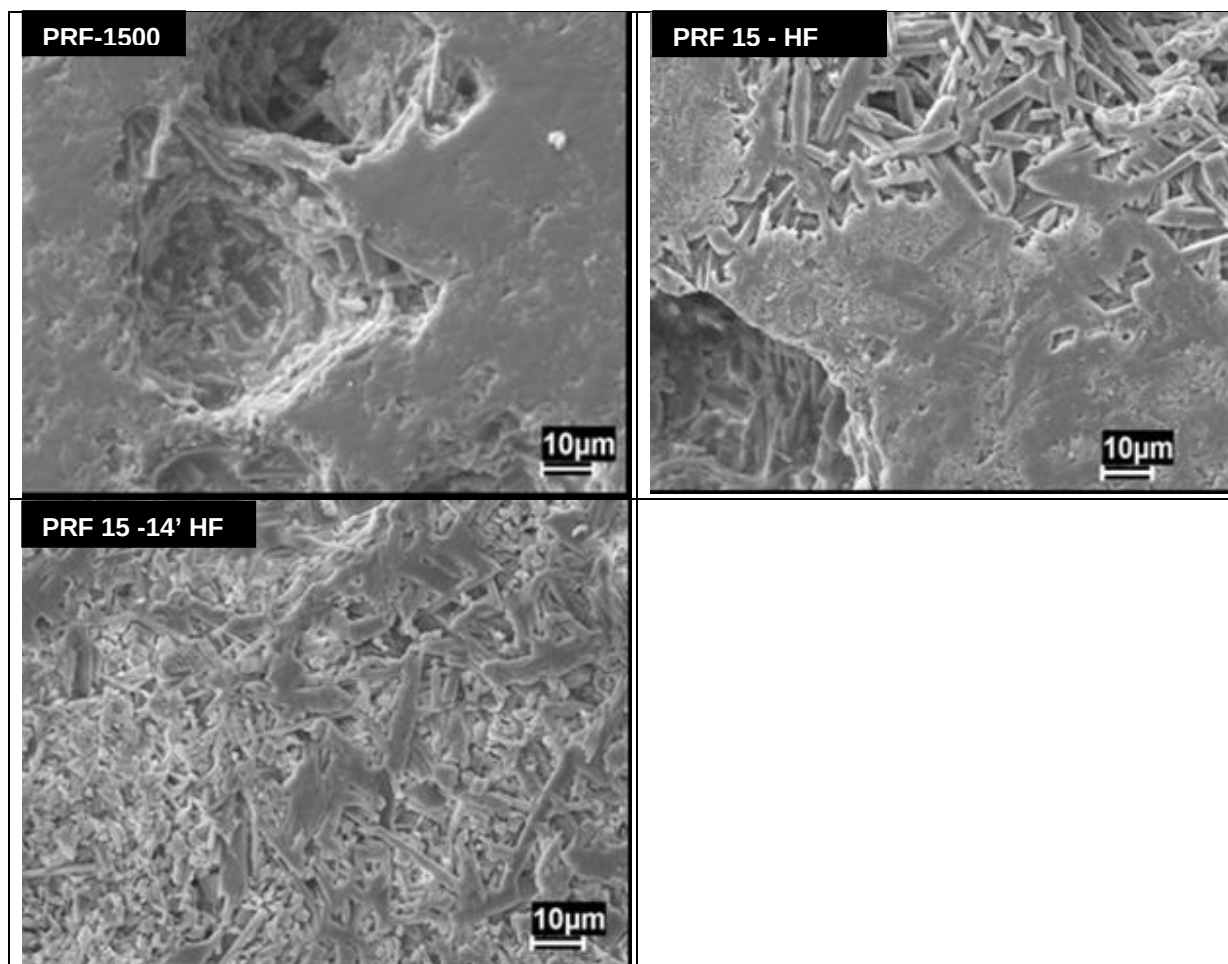


Figura 7.19 Micrografias de amostras PRF calcinadas a 1500°C, preparadas em seção polida, sem e com imersão em ácido fluorídrico por 4 e por 14 minutos.

## 7.6 ANÁLISE POR EDS

As microanálises foram obtidas por EDS (*energy dispersive spectroscopy*) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, utilizando aceleração de voltagem de 20kV. Três amostras foram selecionadas, CR-1500, PR-1500 e PRF15-14'HF e os resultados são mostrados nas suas respectivas figuras.

Na Figura 7.20 estão apresentadas duas imagens na mesma lâmina delgada do rejeito CR calcinado a 1500°C. Na imagem superior, foi selecionado o ponto (1) no interior do poro para a análise química. Pelos dados obtidos da concentração de cada elemento, e pelos de DRX da mesma amostra, pode-se dizer que esta região contém cristobalita. Na imagem inferior, dois pontos foram analisados. O ponto (1), no interior do poro constituído por finas agulhas e o ponto (2) na região ao redor do poro, onde não apresenta uma morfologia definida das partículas. No ponto (1), a associação dos dados da composição química com a sua morfologia caracteriza a mullita.

No ponto (2), a composição dos elementos, associado ao resultado de DRX e das micrografias com ação de ácido fluorídrico, são características de que esta região também é constituída por mullita e existe uma matriz de sílica com as impurezas provenientes do caulim.

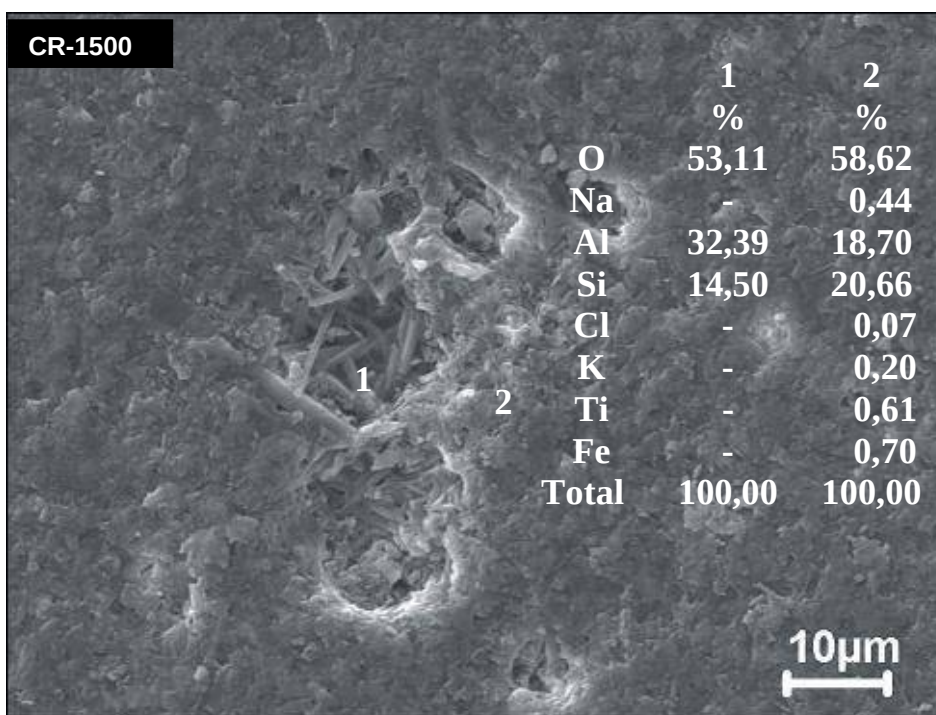
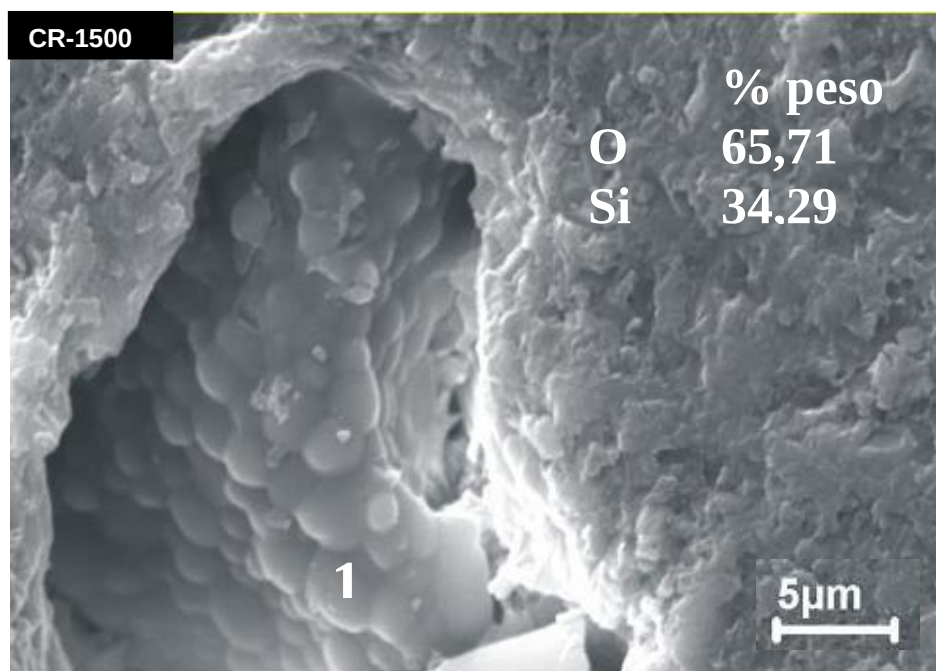


Figura 7.20 Micrografias do rejeito CR calcinado a 1500°C, em lâmina delgada.

A imagem da fratura de corpo de prova do rejeito PR calcinado a 1500°C e imerso por 4 minutos em solução de HF é mostrada na Figura 7.21. Em amostras anteriores, sem a ação do HF, não era possível definir a morfologia das partículas na área externa em torno dos poros, porém, nesta amostra, após a imersão no ácido foi possível revelar partículas que se apresentam como finas agulhas (ponto 1). Esta então, foi a região escolhida para a análise por EDS. Pelo resultado obtido da análise semi-quantitativa, esta região apresenta-se constituída por partículas de mullita, junto com os outros elementos químicos do caulim original (K, Ti e Fe).

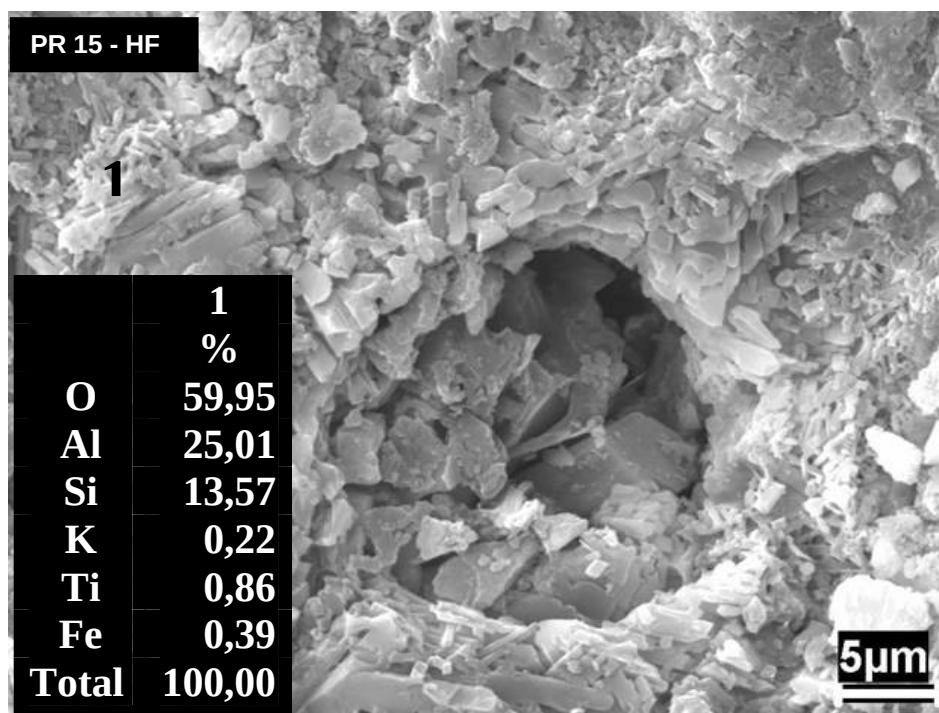


Figura 7.21 Micrografia de fratura de corpo de prova do rejeito PR calcinado a 1500°C e imerso por 4 minutos em HF.



Figura 7.22 mostra a imagem de uma amostra de PRF calcinada a 1500°C, confeccionada em seção polida e imersa em ácido fluorídrico por 14 minutos e os resultados da análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva de dois pontos selecionados na mesma. A imagem é característica de partículas prismáticas de mullita e os dados apresentados dos teores dos elementos constituintes nos dois pontos analisados confirmam esta afirmativa. Os teores de ferro estão mais elevados do que o da amostra PR15-HF, por que nessa amostra (PRF15-14'HF) houve acréscimo de ferro.

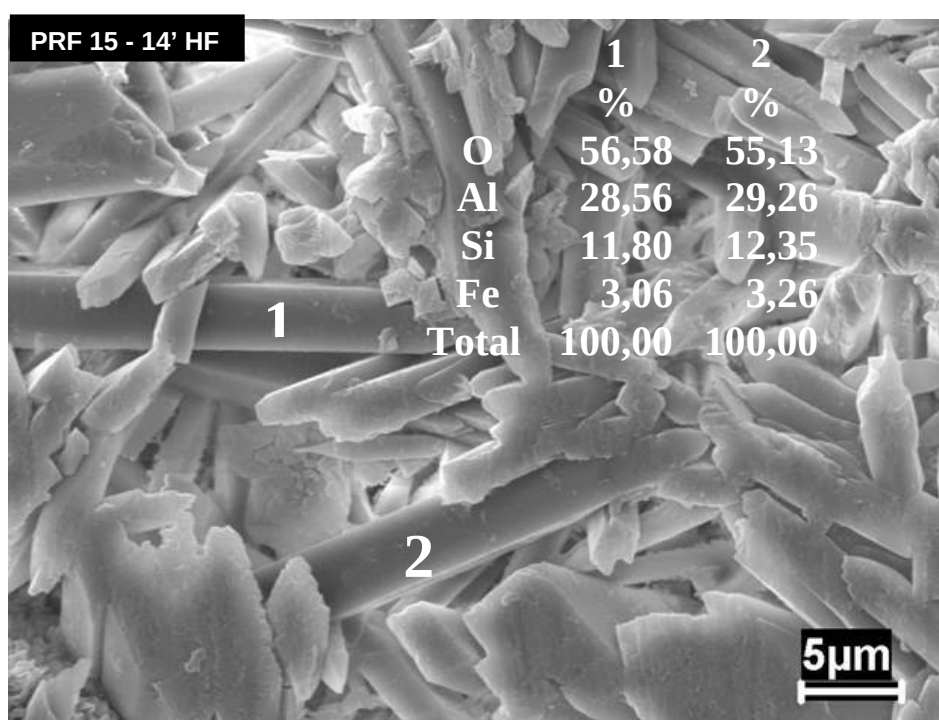


Figura 7.22 Micrografia do rejeito PRF calcinado a 1500°C, em seção polida e imerso por 14 minutos em HF.

## 7.7 CONCLUSÕES

- Nas amostras de CR, a 1400°C, há a presença de muitas partículas prismáticas característica de mullita, enquanto que nas amostras de PR ainda não apresenta, apesar da amostra ser constituída por mullita. Isto caracteriza o efeito do Fe na estrutura de CR, favorecendo o crescimento das partículas de mullita de morfologia prismática.
- A utilização da solução de HF (5%) mostrou-se simples e eficiente para remoção da fase não-cristalina e conseqüente revelação da morfologia dos cristais formados durante o processo de queima.
- O Fe adicionado na amostra PR (PRF) exerceu influência significativa na formação e crescimento das partículas de mullita, tanto para 1400°C quanto para 1500°C.
- As partículas prismáticas de mullita formadas nas amostras PRF são maiores e bem melhores definidas que nas de CR.
- Na amostra PR somente a 1500°C a mullita começa apresentar a sua morfologia prismática acicular característica, dispostas aleatoriamente.

## 8 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

### 8.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados dois grupos de ensaios para a análise de possíveis aplicações tecnológicas para os dois rejeitos em estudo. O primeiro, em baixas temperaturas (<1000°C), onde os rejeitos apresentam-se sob a forma de pó, as aplicações a serem averiguadas são: como caulim calcinado para cobertura de papel, enchimento, polímeros e pigmentos para tintas. O segundo grupo, em temperaturas mais elevadas (>1000°C), os rejeitos são utilizados na forma de corpos de prova, para a produção de material refratário e chamota.

### 8.2 COMPORTAMENTO DE QUEIMA A TEMPERATURAS ELEVADAS

Com a finalidade de produção de chamota e de material refratário foram confeccionados corpos de prova dos rejeitos CR e PR e calcinados nas temperaturas de 1200, 1300, 1400 e 1500°C. A representação gráfica dos valores de retração linear de sinterização, dos dois materiais está apresentada pela Figura 8.1 e as fotos destes são mostradas nas Figuras 8.2 e 8.3, respectivamente.

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

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

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

onde:  $L_0$  = Comprimento inicial do corpo de prova (cm) e  
 $L_1$  = Comprimento final do corpo de prova (cm).

### 8.2.2 Resultados

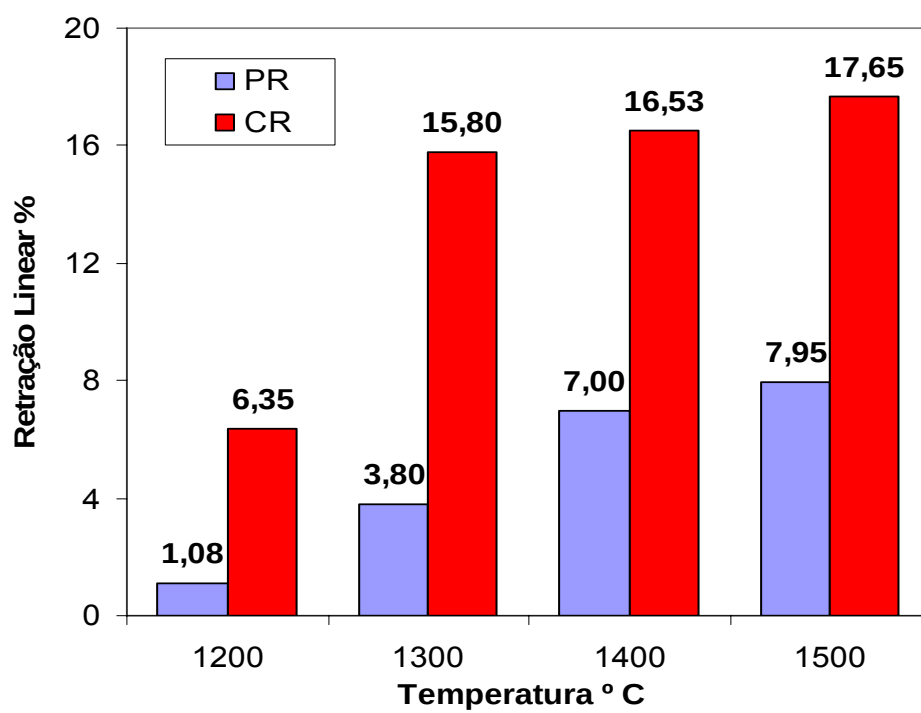


Figura 8.1 Retração Linear de Sinterização dos corpos de prova de CR e PR calcinados a várias temperaturas.

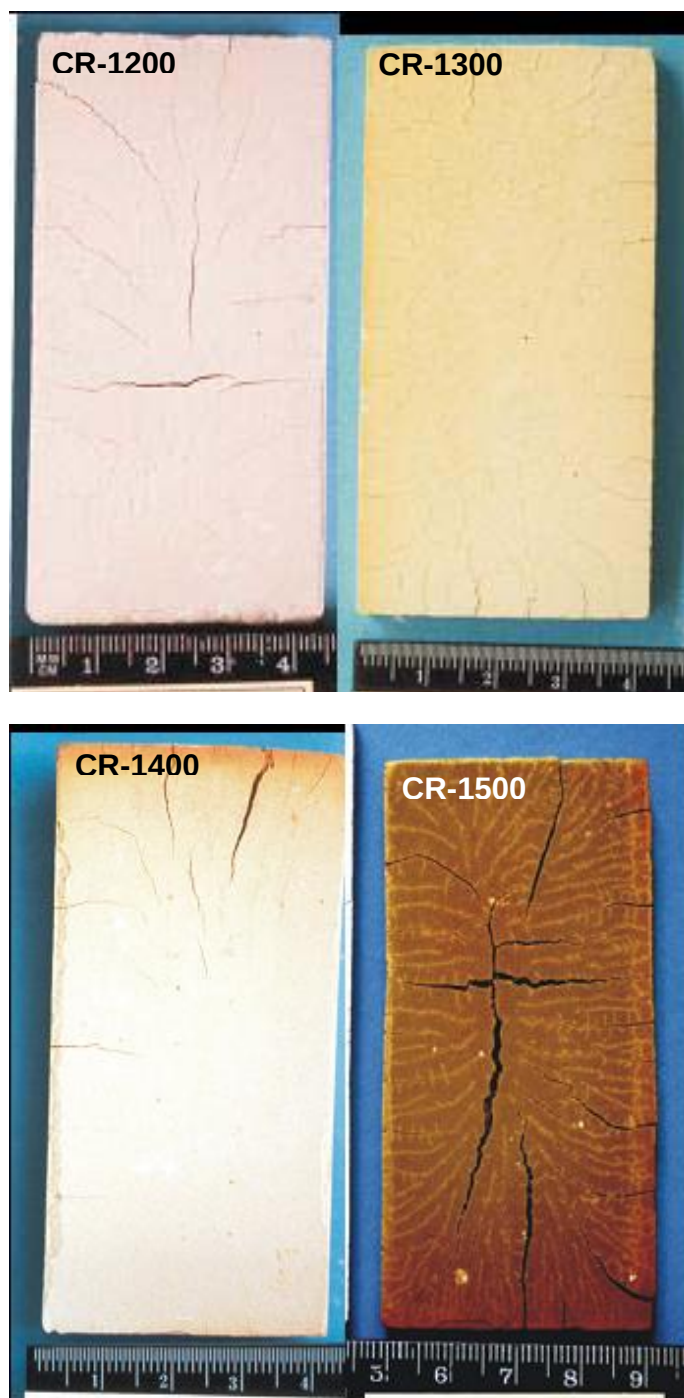


Figura 8.2 Corpos de prova do rejeito CR calcinados a várias temperaturas.



Figura 8.3 Corpos de prova do rejeito PR calcinados a várias temperaturas.

Fazendo uma análise no que se refere à coloração, trinca e retração linear de sinterização (RLS) dos corpos de prova do rejeito CR, para essas temperaturas de calcinação, observa-se, pela Figura 8.4, que com o aumento da temperatura ocorreu mudança na cor, de branco (1200°C) para marrom (1500°C); apresentaram grande quantidade de trincas; as aberturas das rachaduras foram maiores a 1500°C e; na maior temperatura houve maior retração linear.

Para as amostras de PR não foi observada mudança na coloração, ambos permaneceram brancos e houve um pouco mais de trinca com o aumento da temperatura, ver Figura 8.5. A retração linear aumentou de valor entre 1200°C a 1500°C, conforme mostrado no gráfico da Figura 8.1.

As trincas eram esperadas, porque os materiais apresentavam-se muito finos comportando-se do mesmo modo que os materiais utilizados em indústrias de refratários, os quais precisam ser conformados, secos e queimados e, como também apresentam trincas, são posteriormente britados e classificados e fim de que possibilitem a obtenção de distribuição granulométrica adequada para a produção do refratário desejado. Em resumo, estes materiais calcinados a 1200, 1300, 1400 e a 1500°C, dos dois rejeitos, podem ser aproveitados para a produção de chamota.

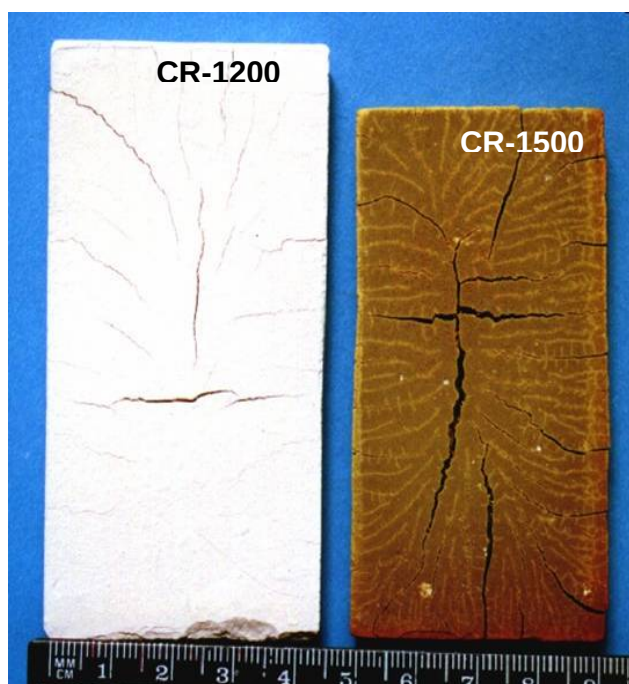


Figura 8.4 Fotos dos corpos de prova de CR calcinados a 1200 e a 1500°C.

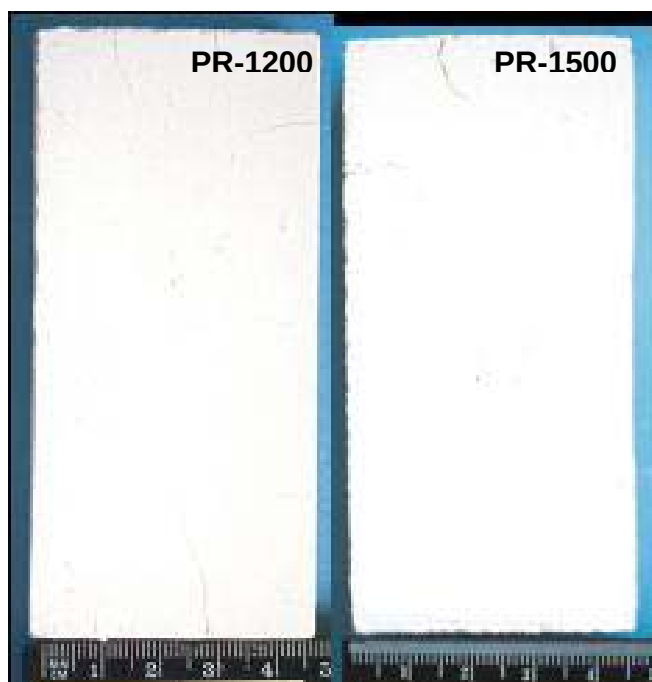


Figura 8.5 Fotos dos corpos de prova de PR calcinados a 1200 e a 1500°C.

### 8.3 ENSAIO DE REFRATARIEDADE

#### 8.3.1 Cone Pirométrico

O ensaio para a determinação do cone pirométrico equivalente foi realizado nas duas amostras de rejeito de beneficiamento de caulim, CR e PR, no Laboratório de Tecnologia Cerâmica do Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT)/ SP.

O método utilizado foi baseado na Norma ABNT NBR 6222 de MAR/1995, “Material refratário - Determinação do cone pirométrico equivalente”. As amostras fornecidas, passantes em peneira ABNT abertura 0,150mm (nº 100), foram homogeneizadas e reduzidas por quarteamento a cerca de 50g. Este material foi então misturado com quantidade suficiente de água e um ligante orgânico apropriado, até a constituição de uma massa. Em seguida foram modelados corpos de prova com o formato e as dimensões do cone pirométrico padrão, segundo a referida Norma da ABNT.



Retirados os cones de ensaio do molde, estes foram submetidos ao processo de secagem em estufa a 110°C durante 2 horas, até adquirirem consistência suficiente que permitisse a sua montagem na placa de base. Os cones foram montados sobre a placa de base redonda fabricada com material refratário de composição (na NBR 6222) que não reage com os cones durante o aquecimento.

O ensaio foi realizado em forno a gás DENVER, em atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de 600°C/h. As medidas das temperaturas de amolecimento dos cones foram através de um pirômetro ótico digital, modelo TR-630 MINOLTA CAMERA CO. LTD. Os cones pirométricos padrões utilizados eram da marca ORTON.

O resultado é expresso em cone pirométrico equivalente. O cone pirométrico equivalente está relacionado com o cone pirométrico padrão correspondente ao que mais se aproximou do comportamento de amolecimento do cone de ensaio. O amolecimento é indicado pela curvatura do cone e a leitura deve ser feita quando a sua ponta tocar a placa de base.

Na Tabela 8.1 são apresentadas as temperaturas correspondentes aos pontos finais dos cones pirométricos padrões. Esses dados foram coletados da Norma NBR 6222 de DEZ/1980 “Material refratário -Determinação do cone pirométrico equivalente”.

Tabela 8.1 Cones pirométricos padrões com as temperaturas correspondentes.

| Cone          | Temperatura (°C) |
|---------------|------------------|
| 32            | 1717             |
| <b>32 1/2</b> | <b>1724</b>      |
| <b>33</b>     | <b>1743</b>      |
| <b>34</b>     | <b>1763</b>      |
| <b>35</b>     | <b>1785</b>      |
| 36            | 1804             |

### 8.3.2 Resultados da Refratariedade

Os cones pirométricos utilizados nas análises de refratariedade são apresentados pelas Figuras 8.6 e 8.7 para CR e PR, respectivamente. Nelas podem ser vistos os cones pirométricos de ORTON (CO) padrões (32 1/2, 33, 34 e 35) totalmente fundidos e os cones de ensaios das amostras dos rejeitos CR e PR ainda nos seus formatos iniciais, ou seja, não amoleceram antes dos cones pirométricos padrões aplicados.

O resultado apresentado para as duas amostras é: Acima do cone pirométrico equivalente 35 (1785°C). Isto significa que os materiais suportam até temperatura acima de 1785°C, equivalente ao cone pirométrico padrão 35, como verificado pela Tabela 8.1 É uma resposta muito boa ao ensaio de refratariedade, demonstrando que os dois rejeitos industriais podem ser utilizados para refratários e chamotas.

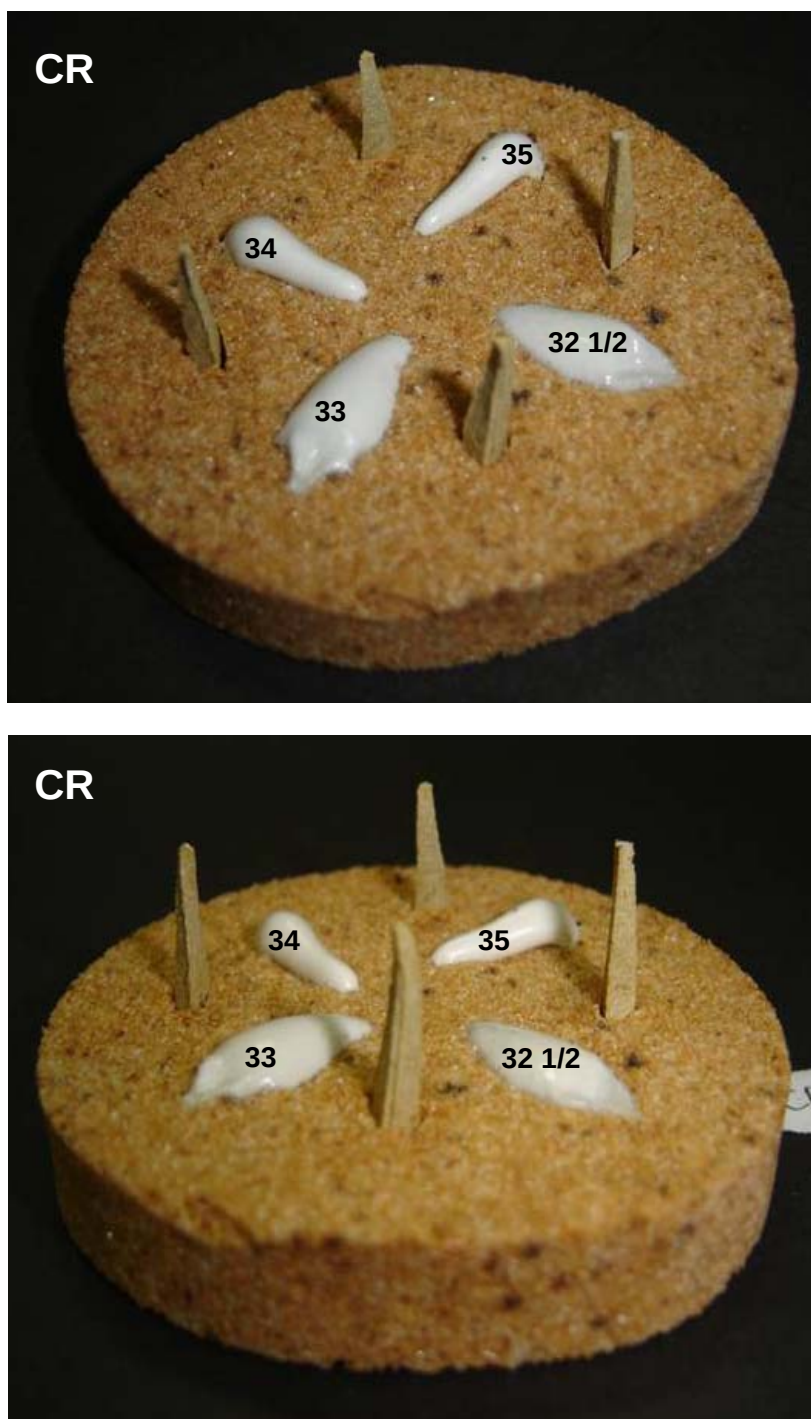


Figura 8.6 Cones pirométricos de ORTON padrões e cones de ensaio das amostras do rejeito CR.

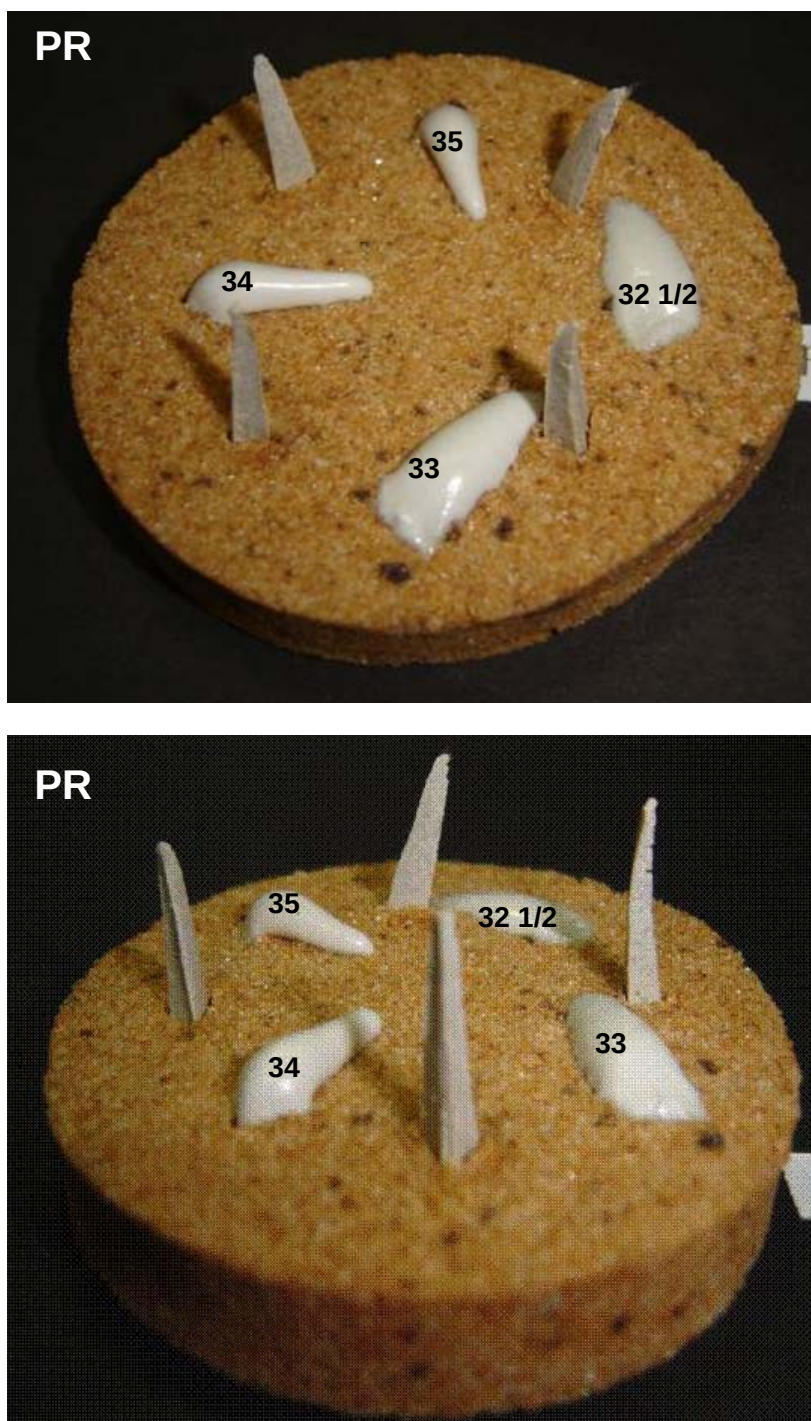


Figura 8.7 Cones pirométricos de ORTON padrões e cones de ensaio das amostras do rejeito PR.

## 8.4 ENSAIOS CERÂMICOS

Para fazer o corpo de prova para chamota e o estudo das propriedades cerâmicas de porosidade e tensão de ruptura a flexão, optou-se, neste trabalho, pelo rejeito da região do Rio Capim (PR). Esta escolha foi baseada nos ensaios de calcinação, por apresentar menos trincas, deformações, menor retração linear de sinterização e menos impurezas (sem coloração após queima a elevada temperatura) que o outro rejeito.

### 8.4.1 Porosidade Aparente (PA)

A medida da porosidade aparente foi calculada através da equação:

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 (\%)$$

Onde:  $M_s$  = Massa do corpo de prova seco (g);  $M_u$  = Massa do corpo de prova úmido (g) e;  
 $M_i$  = Massa do corpo de prova imerso (g)

### 8.4.2 Tensão de Ruptura a Flexão (TRF)

É um método simples e prático de medir o módulo de ruptura ou tensão de ruptura a flexão (TRF). A medida foi feita baseada na tensão em três pontos necessária para promover a ruptura do corpo de prova sobre dois apoios. A Figura 8.8 mostra uma representação do corpo de prova para este ensaio e a expressão matemática utilizada para o seu cálculo foi:

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

Onde:  $P$  = Força (Kgf), lida no equipamento;  $L$  = Distância entre os apoios (cm);  
 $b$  = Largura do corpo de prova (cm) e;  $h$  = Espessura do corpo de prova (cm).

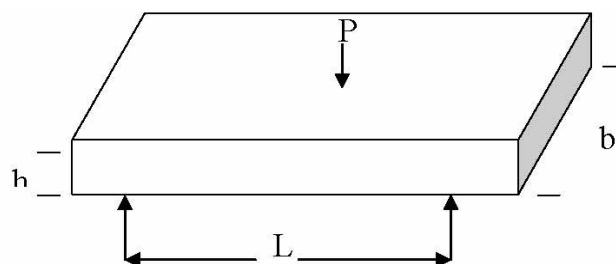


Figura 8.8 Representação do corpo de prova para o ensaio de tensão de ruptura à flexão.

Os corpos de prova (10,0 x 5,0 x 0,5 cm) dos ensaios cerâmicos foram produzidos através da utilização da chamota de PR calcinado a 1000°C e com a adição de cola PVA, como ligante. Após a confecção, eles foram calcinados a 1300, 1400 e 1500°C e os testes realizados.

#### 8.4.3 Resultados

As fotografias dos CP'S da chamota, (CH- PR15) e o do rejeito PR calcinado a 1500°C (PR-1500) são apresentadas na Figura 8.9. As propriedades cerâmicas de porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura a flexão (TRF) são apresentadas na forma de histograma pelas Figuras 8.10 e 8.11 respectivamente. Os dados representam a média dos valores obtidos entre 10 amostras de corpos de prova.



Figura 8.9 Corpos de prova da chamota PR (CH-PR15) e do rejeito PR-1500.

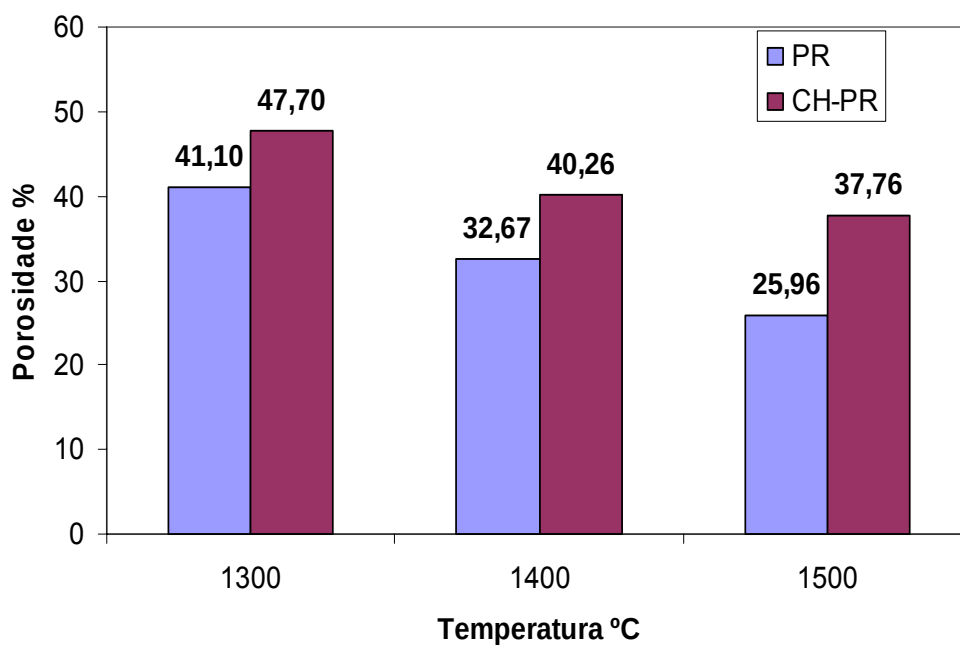


Figura 8.10 Porosidade aparente dos corpos de prova de CH-PR e PR calcinados a várias temperaturas.

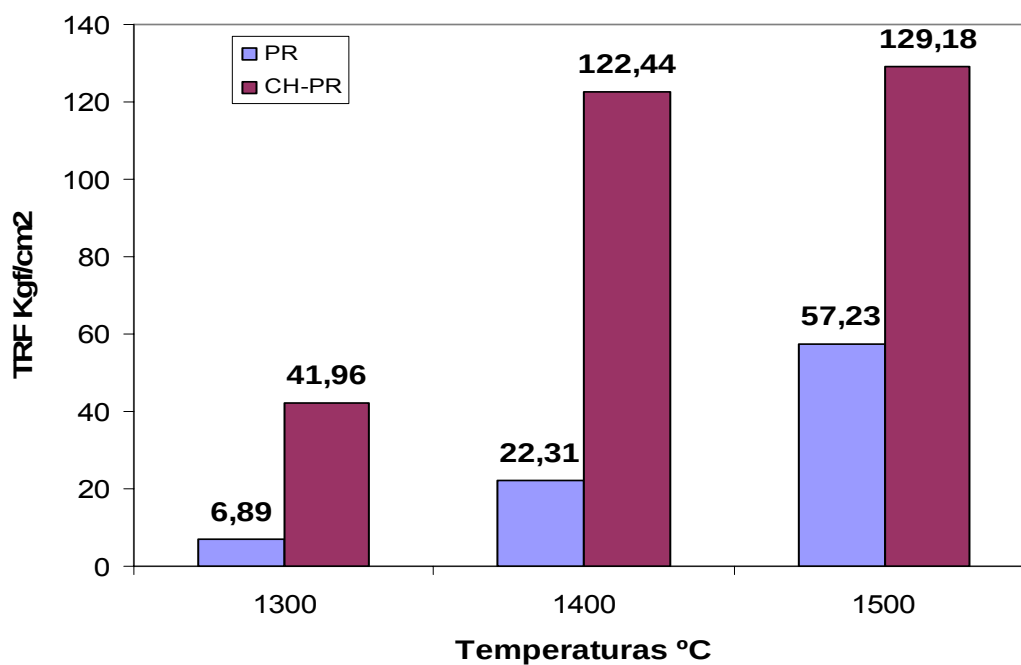


Figura 8.11 Tensão de Ruptura a Flexão (TRF) dos corpos de prova de CR e PR calcinados a várias temperaturas.

Comparando o comportamento geral do gráfico da Figura 8.10, para as duas amostras, observa-se que houve diminuição da porosidade com o aumento da temperatura, indicando aumento da sinterização. De uma amostra em relação à outra, os valores de porosidade aparente dos corpos com chamota são maiores do que os sem a chamota, em todas as temperaturas. Este resultado significa que a amostra CH - PR sinterizou menos que a PR, e isto era de se esperar, pois, boa parte das reações da queima e formação das partículas ocorreu a 1000°C (temperatura de calcinação para a produção da chamota) e como consequência, apesar da maior porosidade, este material terá maior resistência mecânica.

A faixa de variação de porosidade aparente de argilas após queima a 1450°C, citada em Santos (1989), é de 2 a 37%. Os resultados de porosidade aparente obtidos a 1500°C, para as duas amostras CH-PR e PR foram de 25,96% e 37,76%, respectivamente, portanto, estão na faixa citada na literatura.

Analisando os dados e o gráfico da Figura 8.11, verifica-se que com o aumento da temperatura, os valores da tensão de ruptura à flexão aumentam para PR e CH-PR. Isto mostra que a tensão de ruptura à flexão, uma das propriedades que indica a resistência mecânica está relacionada não apenas à porosidade e sinterização, mas, também à constituição do material, que contribuiu para o aumento da resistência.

A faixa de variação da tensão de ruptura à flexão de argilas após queima a 1450°C, encontrada em Santos (1989) é de 110 a 1040 kgf/cm<sup>2</sup>. Os resultados aqui obtidos para CH-PR foram 122,44 kgf/cm<sup>2</sup> para 1400°C e 129,18 kgf/cm<sup>2</sup> para 1500°C, ou seja, estão dentro desta faixa encontrada na literatura.



## 8.5 CONCLUSÕES

- Para o rejeito PR, que apresentou teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (38,40%) e a cor de queima branca, isto implica que, o mesmo pode ser aplicado diretamente em formulações de porcelanas e a sua chamota na produção de um refratário.
- Para o rejeito CR, apesar do elevado teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (37,40%), o mesmo apresenta o problema de coloração escura após queima, o que pode inviabilizar a sua aplicação direta em porcelana (na massa), fato este que não impede a sua aplicação em refratários e chamota.
- A coloração marrom e a maior RLS em CR do que em PR podem ser explicados pelo fato de que, em CR, o ferro presente está em maior quantidade, isto aumenta a quantidade de fase vítrea e é nesta fase que a cor característica do elemento presente aparece; Esse grande aumento na retração linear verificado para todas as temperaturas, além de ser provocado pelo maior teor de Fe é também atribuído pela menor granulometria em CR com relação a PR.
- Os excelentes resultados dos ensaios de refratariedade mostram que os dois rejeitos industriais podem ser aplicados para refratários e chamotas.

## 9 CONCLUSÕES FINAIS

O rejeito dos precipitadores eletrostáticos de pó do processo Bayer, ESP, constituído essencialmente por alumina, com baixos teores de ferro e sódio necessitaria apenas de um processo de calcinação ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) para transformação em alumina alfa para que o mesmo se torne uma alumina refratária de elevado valor comercial. E uma excelente possibilidade de uso do rejeito PR seria a de acrescentar ao mesmo o rejeito ESP. Esta finalidade é a de atingir a composição em massa, de 71%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 29 %  $\text{SiO}_2$ , correspondente a composição teórica da mullita (100%), segundo o diagrama de equilíbrio  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Quanto ao processo adotado de calcinação dos rejeitos, a baixas temperaturas, os materiais mostraram que sofrem aglomeração com o aumento da temperatura de 600, 800 e  $1000^{\circ}\text{C}$ , como comprovado pelo aumento de material retido na #325 ( $44\text{ }\mu\text{m}$ ) chegando até 17,90% e constatado também pelas micrografias, nas temperaturas baixas aplicadas neste trabalho. Este material retido é prejudicial para aplicação tanto para carga como para cobertura de papel, pois, essas partículas grossas riscam as calandras metálicas, deixando marcas também no papel. Por essa razão também não é aplicado como em tintas ou pigmentos. O valor permitido presente é de até 150 ppm de resíduos acima de  $44\text{ }\mu\text{m}$ , conforme o catálogo da CADAM S.A. - Amazon 88.

Quanto ao processo de calcinação dos rejeitos, a temperaturas elevadas, conclui-se que o teor de ferro influencia diretamente na morfologia e tamanho dos cristais de mullita, comprovado pelas micrografias das amostras, que apresentou maior teor de ferro (CR) a  $1500^{\circ}\text{C}$ , onde as partículas de mullita são melhores formadas em relação à amostra com menor teor de ferro (PR) na mesma temperatura, mesmo eles apresentando semelhança na caracterização e quantificação das fases formadas por DRX (mullita ao redor de 66% e cristobalita em torno de 34%).

Outro comportamento bem diferente devido à influência dessa impureza em maior teor em CR está na diferença de cor entre estas amostras, marrom para CR-1500 e branca para PR-1500 e também na menor energia de ativação, em CR, para a transformação de fase entre 950 a  $1030^{\circ}\text{C}$ , antecipando o início da reação. Já o resultado ao teste de refratariedade independeu dos diferentes teores de ferro entre os dois rejeitos, pois, ambos demonstraram o mesmo comportamento.

E em relação ao ferro fora da estrutura (amostra PRF) exerceu maior influência na morfologia e crescimento das partículas de mullita do que o ferro dentro da estrutura (CR), tanto para 1400°C quanto para 1500°C.

Portanto, sobre a possibilidade de aplicação dos rejeitos CR e PR pode-se concluir que, estes rejeitos de beneficiamento de caulim, constituem-se em excelentes materiais para a produção de chamota a ser utilizada em refratários. O rejeito PR ainda com mais uma vantagem, de aplicação na produção de massas na porcelana, por apresentar-se branco após queima até 1500°C.

Deste modo, a crença de que a má qualidade de produtos cerâmicos estruturais produzidos no Estado do Pará é devida à falta de matérias-primas apropriadas para a produção de refratário para a construção de fornos, pode ser descartada, pois, como pôde ser comprovado por este trabalho, as mesmas existem e tratam-se de rejeitos industriais.

## BIBLIOGRAFIA

- AKSAY, I.A.; PASK, J. A. 1975. Stable and metastable equilibria in the system  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal American Ceramic Society*. **58**: 507-512.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1983. *Annual Book of ASTM Standards*: Section 15. Philadelphia. vol. 15.01.
- AMUTHARANI, D.; GNANAM, F.D. 1999. Low temperature pressureless sintering of sol-gel derived mullite. *Materials Science and Engineering*. **A264**: 254-261.
- ARAMAKI, S.; ROY, R. 1962. Revised Phase Diagram for the System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , *Journal American Ceramic Society*. **45** (5): 229-242.
- ARAÚJO, S. M. O. 1995. *Viabilidade da extração de ferro remanescente de um caulim da Amazônia previamente branqueado*. Belém, Universidade federal do Pará. Centro Tecnológico. (Dissertação de Mestrado).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. 2003. Panorama do mercado brasileiro de refratários. Disponível em: <[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_24.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_24.asp)> Acesso em: 15 fev. 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. 2006. Panorama do mercado brasileiro de refratários. Disponível em: <[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_2613.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_2613.asp)> Acesso em: 15 fev. 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1980a. *Normas ABNT sobre Azulejo -Determinação da Tensão de Ruptura à Flexão*. NBR 6132. Rio de janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1980b. *Normas ABNT sobre Material refratário-Determinação do cone pirométrico equivalente*. NBR 6222. Rio de janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1995. *Normas ABNT sobre Material refratário-Determinação do cone pirométrico equivalente*. NBR 6222. Rio de janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2001. *Normas ABNT sobre Materiais refratários-Classificação*. NBR 10237. Rio de janeiro.
- BALDO, J.B. 2002. Phase transitions and their effects on the thermal diffusivity behavior of some  $\text{SiO}_2$  polymorphs. *Cerâmica*. **48** (307):172-177.

- BAN, T.; OKADA, K. 1992. Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. *Journal American Ceramic Society*. **75**: 227-230.
- BARATA, M.S. 1998. *Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Dissertação de mestrado).
- BISH, D.L.; HOWARD, S.A. 1988. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal Appl Crystallography*. **21**: 86-91.
- BOCCACCINI, A.R.; KHALIL, T.K.; BUCKER, M. 1999. Activation energy for the mullitization of a diphasic gel obtained from fumed silica and boehmite sol. *Materials Letters*. **38**: 116-120.
- BONETTO R. D.; ZALBA, P. E.; CONCONI, M. S.; MANASSERO, M. 2003. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. *Revista Geológica de Chile*. **30** (1): 103-115.
- BRINDLEY, G. W.; Mc KINSTRY, H. A. 1961. The kaolinite- mullite reaction series: IV. The coordination number of aluminium. *Journal American Ceramic Society*. **44**: 506-507.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. 1959a. The kaolinite-mullite reaction séries: I, A survey of outstanding problems, *Journal American Ceramic Society*. **42**: (7) 311-314.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. 1959b. The kaolinite-mullite reaction séries: II, Metakaolin. *Journal American Ceramic Society*. **42**: (7) 314-318.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. 1959c. The kaolinite-mullite reaction séries: III, The high-temperature phases. *Journal American Ceramic Society*. **42**: (7) 319-324.
- BRISTOW, C. M. 1987. Worldkaolins- Genesis, explorations and applications. *Industrial Minerals*, London **3**: (8) 45-59.
- BRITO, L.C. R. 2002. *Caracterização de aluminas coletadas pelos precipitadores eletrostáticos de pó do processo Bayer*. Belém, Universidade Federal do Pará. (Trabalho de Conclusão de Curso).

- BROWN, I.W.M., MACKENSIE, K.J.D., BOWEN, M.E.; MEINHOLD, R.H. 1985. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state nuclear magnetic resonance: II, High-temperature transformations of metakaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* **68**: 298-301.
- BULENS, M.; DELMON, B. 1977. The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers. Influence of crystallinity. *Clay Clay Min.* **25**: 271-277.
- BULENS, M.; LEONARD, A.; DELMON, B. 1978. Spectroscopic investigations of the kaolinite-mullite reaction sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* **61**: 81-84.
- CALLISTER JR, W.D. 2002. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. LTC.
- CAMERON, W. E. 1977. Composition and cells dimensions of mullite. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56**:1003-1011.
- CAMPOS, J.C.L.; MENDES, C.; SCHELLER, T.; COSTA, W. 1998. Composição mineralógica e gênese do caulim da jazida de Vermelho Novo-MG. In: CONG. BRAS.GEOLOGIA, 40., Belo Horizonte. *Anais....SBG..p.150-156*.
- CAMPOS, T. W.; SOUZA SANTOS, T.; SOUZA SANTOS, P. 1976. Mullite development from fibrous kaolin mineral. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**: 357-360.
- CARNEIRO, B. S. 2003. *O Caulim Duro da Região do Rio Capim, Pará –Mineralogia, Geoquímica e Avaliação das Propriedades Cerâmicas*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de mestrado).
- CASES, J. M.; LIETARD, O.; YVON, J.; DELON, J. F. 1982. Étude des propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bull. Mineral.* **105**: 439-455.
- CASTELEIN, O.; GUINEBRETIE'RE, R.; BONNET, J.P.; BLANCHART, P. 2001a. Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**:2369-2376.
- CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. 2001b. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International.* **27**: 517-522.
- CHAKRABORTY, A. K.; GHOSH, D. K. 1977. Reexamination of the decomposition of kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**: 165-166.

- CHAKRABORTY, A. K.; GHOSH, D. K. 1978a. Comment on 'Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra.' *J. Am. Ceram. Soc.* **61**: 90-91.
- CHAKRABORTY, A. K.; GHOSH, D. K. 1978b. Reexamination of kaolinite to mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.* **61**:170-173.
- CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H. 2000a. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*. **26**:715-720.
- CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H. 2000b. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**:2519-2525.
- CHEN, C.Y.; TUAN, W.H. 2001. The processing of kaolin powder compact. *Ceramics International*. **27**:795-800.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. 2001. Study of degree of structural order in brazilian kaolinites by determination of their "crystallinity indices" by X-ray diffraction. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE., 12., Argentina. *Book of Abstracts*. AIPEA. pp. 163.
- COMER, J.J. 1960. Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinites. *J. Am. Ceram. Soc.* **43**: 378-384.
- COMER, J.J. 1961. New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* **44**: 561-563.
- COMOFORO, J. E. FISCHER, R. B.; BRADLEY, W.F. 1948. Mullitization of kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* **31**: 254-259.
- COMPANHIA VALE DO RIO DOCE. 2004. Caulim para cobertura. Disponível em: <[http://www.cvrld.com.br/cvrld/media/cvrld\\_usgaap\\_4t04p.pdf](http://www.cvrld.com.br/cvrld/media/cvrld_usgaap_4t04p.pdf)>. Acesso em: fev. 2006)
- COSTA, M. L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências* 21 (2): 146-160.
- COSTA, M. L.; MORAES, E.L. 1992. As grandes reservas de caulim e a laterização na Amazônia. In: CONG. BRAS. GEOL., 37., São Paulo. *Boletim de resumos expandidos*. SBG.v.1, p.588-589.
- COSTA, M. L.; MORAES, E.L. 1998. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. Spring- Verlag. *Mineralium Deposita*, 33., p. 283-297.
- COURA, F.; MOERI, E.N.; KERN, R.S. 1986. Geologia do caulim do Jarí. In: CONG. BRAS.GEOLOGIA, 5., Goiânia. *Anais*. Goiânia, SBG. p. 2248-2258.

- DE La TORRE, A. G.; BRUQUE, S.; ARANDA, A.G. 2001. Rietveld quantitative amorphous content analysis. *Journal Appl. Crystallography*. **34**: 196-202.
- DELGADO, R.; DELGADO, G.; RUIZ, A.; GALLARDO, V.; GAMIZ, E. 1994. The crystallinity of several spanish kaolins: Correlation with sodium amylobarbitone release. *Clay Minerals*. **29**: 785-797.
- DIMANCHE, F.; RASSEL, A ; TARTE, P.; THOREZ, J.1974. The kaolins: mineralogy, deposits, uses. *Minerals Sci. Eng.* 6 (4): 184-205.
- DUARTE, A. L. 1996. *Caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, contexto geológico e gênese*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 132p. (Dissertação de Mestrado).
- EMMERICK, I. X.; MARIANO, W. A; KIMINAMI, R. H. G. A. 1996. Efeito do tamanho de partículas do caulim na densificação da mulita. *Cerâmica*. 42 (276): 372- 375.
- EKA WEB SITE. 2006. Disponível em: <<http://www.ima-eu.org>>. Acesso em: janeiro 2006.
- FERREIRA, W. 1972. *Estudos de ligantes para materiais refratários aluminosos*. São Paulo, Escola Politécnica Universidade de São Paulo. EPUSP. Departamento de Engenharia Química. (Tese de Doutorado).
- 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. (Tese de doutorado).
- FOGLER, H. S. 1992. *Elements of chemical reaction engineering*. 2nd ed. Prentice-Hall International Editions. cap.3. p. 61-105.
- FREIMANN, S.; RAHMAN, S. 2001. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**: 2453 –2461.
- GALAN, E.; LA IGLESIA, A. 1977. A discussion about kaolin genesis and synthesis. In: INTERNATIONAL KAOLIN SYMPOSIUM AND MEETING ON ALUNITE.,8., Madri-Roma.
- GOBBO, A. L. 2003. *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld*. São Paulo, Universidade de São Paulo. (Dissertação de Mestrado) Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/publico/CAPITULOIIIIdifraçãodeRaiosX.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2005.



- GOES, A. M. 1981. *Estudo sedimentológico dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru, no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 55p. (Dissertação de Mestrado).
- GOMES, C. F. 1988. *Argilas: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.319-330.
- GROFCSIK, J.; TAMAS F. 1961. *MULLITE: Its structure, Formation and Significance*. Budapest: Akademia Kiadó.
- GROSS, F. J. 1954. Refratários sílico-aluminosos do Rio Grande do Sul. *Anais Associação Brasileira de Química*. **13**: 81.
- GUGGENHEIM, S.; BAIN, D.C.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M. F.; DRITS, V. A.; EBERL, D. D.; FORMOSO, M. L. L.; GALAN, E.; MERRIMAN, R.J.; PEACOR, D. R.; STANJEK, H.; WATANABE, T. 2002. Report of the Association Internationale Pour L'Étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2001: Order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the "crystallinity index". *Clay and Clay Minerals*. **50**: (3) 406-409.
- HART, L. D. 1990. *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. Ohio: The American Ceramic Society.
- HINCKLEY, D.N. 1963. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clay and Clay Minerals*. **11**: 229-235.
- HUTCHISON, C. S. 1974. *Laboratory Handbook of Petrographic Techniques*. New York. John Wiley & Sons, cap. 3, p. 44-72.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2003. Caulim calcinado. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos>>. Acesso em: 15 fev. 2006.
- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. 1996. *Chemical analysis: Introduction to X-ray powder diffractometry*. New York. John Wiley & Sons. cap. 13. p. 355-387.
- JOHNSON, S.; PASK, J.A. 1982. Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **61**: 838-842.

- KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E . 2001. Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*. **20**: 73-80.
- KAOLIN CLAY. 2006. Disponível em: < [http:// www.rtvanderbilt.com](http://www.rtvanderbilt.com)>. Acesso em fevereiro 2006.
- KARA, F.; SENER, O. 2001. Improvement of sintering and microstructural homogeneity of a diphasic mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**: 901-905.
- KELLER, W. D. 1968. Flint clay and a flint-clay facies. *Clay and Clay Minerals*. **16**: 113-128.
- KELLER, W. D. 1981. The sedimentology of flint clay. *Journal of Sedimentary Petrology*. 51 (1): 233-244.
- KESLER, T. L. 1956. Enviroment and origin of the cretaceous kaolin deposits of Georgia and south Carolina. *Econom Geology*. 51 (6): 541-554.
- KLEEBE, H.J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G. 2001. Conversion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**: 2521-2533.
- KLEIN, C.; HURLBURT JR, C. S. 1993. *Manual de mineralogia*. 21 ed. New York. John Wiley & Sons.
- KLUG, F. J.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. 1987. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**: 750-759.
- KOTSCHOUBEY, B.,; TRUCKENBRODT, W.; DUARTE, A.L.S. 1999. . Cobertura bauxítica e origem do caulim do Morro do Felipe, baixo rio Jari, Estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências* 29 (3): 331-338.
- KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; HIERONYMUS, B. 1994. Genese e evolução das bauxites do NE do Pará – Nova Proposta. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA. 4., Belém. *Anais. SBG/NO*. v.1, p. 272-274.
- KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; HIERONYMUS, B. 1996. Depósitos de caulim e argila semi-flint no nordeste do Estado do Pará. *Revista Brasileira de Geociências* 26 (2): 71-80.
- KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; MENEZES, L. A. Q. 1989. *Poliphasic origin of the Ipixuna bauxite, northeastern state of Pará, Brazil* .p.105-113. (Travaux ICSOBA, 19).

- KOZIEVITCH, V. F. J.; DIAZ, F. V.; WIEBECK, H.; XAVIER, C.; SANTOS, P. S. 2002. Avaliação das propriedades da mullita sintetizada a partir de caulim e alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., São Paulo, Brasil, 2002. *Anais...São Paulo*. v.3, p. 1722-1731.
- KRIVEN, W. M.; PALKO, J. W.; SINOGEIKIN, S.; BASS, J. D.; SAYIR, A.; BRUNAUER, G.; BOYEN, H.; FREY, F.; SCHNEIDER, J. 1999. High temperature single crystal properties of mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**: 2529-2541.
- KUCHINSKI, M. A.; HUBBARD, C. R.; JOHNSON, L. A.; GREENHUT, V. A. 1988. Quantitative determination of amorphous content in ceramic materials using X- ray powder diffraction. In: MESSING, G. L.; FULLER Jr., E. R.; HAUSNER, H. *Ceramic Transactions- Ceramic Powder Science II*, A. Ohio. The American Ceramic Society Inc. vol. 1. p. 321-329.
- KURAJICA, S.; BEZJAK, A.; TKALCLEC, E. 2000. Resolution of overlapping peaks and the determination of kinetic parameters for the crystallization of multicomponent system from DTA or DSC curves:II. Isothermal kinetics. *Thermochim. Acta.* **360**: 63-70.
- LEDUC, R. 1956. A fabricação de tijolos refratários de bauxita. *Cerâmica*. 2 (6): 56.
- LEE, W.E.; IQBAL, Y. 2001. Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**: 2583 –2586.
- LIU, Ya-Fei.; LIU, Xing-Qin.; WEI, H.; MENG, Guang-Yao. 2001. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting. *Ceramics International*. **27**: 1-7.
- LUTTEROTTI, L.; CECCATO, R.; DAL MASCHIO, R.; PAGANI, E. 1998. Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method. *Material Scienc.* p. 87-92. Disponível em: <[http:// www.ing.unitn.it/~luttero/Publications](http://www.ing.unitn.it/~luttero/Publications)>. Acesso em: 24 out.2005.
- LUZ, A. B.; DAMASCENO, E.C.1993. Caulim: Um mineral industrial importante.Rio de janeiro.CETEM/CNPq, *Tecnologia Mineral*, 65, p.3-11.
- MACKENSIE, R. C. 1970. *Differential Thermal Analysis*. London. Academic Press. v. 1.
- MAJUNDAR, A. J.; WELCH, J. H. 1963. New data on synthetic mullite. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **82**: 603.
- MALISKA, A. M. 2005. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/lcm>>. Acesso em: 20 nov. 2005.
- MARUO, I.; BRAGA, S.L. 1987. *Caulim*. Indústria Mineral no Brasil, 86p.

- McCRACKEN, W. 1998. Bauxite - A refractory workhouse. *American Ceramic Society Bulletin*. **17**: 57.
- McGEE, T. D.; DODD, C. M. 1961. Mechanism of secondary expansion of high alumina refractories containing calcined bauxite. *J. Am. Ceram. Soc.* **44**: 277.
- MONTANARO, L.; TULLIANI, J.M.; PERROT, C.; NEGRO, A. 1997. Sintering of industrial mullites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**:1715-1723.
- MORAES, E.L. 1994. *Estudos mineralógicos, geoquímicos e físicos de caulins em São Gabriel da cachoeira- AM. Manaus-Itacoatiara- AM e Br-010/Rio Capim- Pa (Amazônia)*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de Mestrado). 130p.
- MURRAY, H. H. 1980. Major kaolin processing developments. *J. Miner. Process.* **7**. 263-274.
- MURRAY, H. H. 1986. Clay. In: ULMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.ed. Barcelona, VCH. p.109-136.
- MURRAY, H. H.; KELLER, W. D. 1993. Kaolins, kaolins and kaolins. Kaolin genesis and utilization. MURRAY, H., BUNDY, W., HARVEY, C. The Clay Minerals Society. 341p. (Special Publication, 1).
- MURRAY, H. H.; PARTRIDGE, P.1981. *Genesis of Rio Jari Kaolin*. International Clay Conference. p.279-291. (Development in Sedimentology, 35).
- NEVES, M.R. et al. 1997. Depósitos de Caulim no Estado de São Paulo. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Rochas e Minerais Industriais*. Brasília. cap.10, p.111-120.(Principais depósitos minerais do Brasil, v.4).
- NORSKER, H. 1999. *Refractories and Kilns-for Self-Reliant Potter*. 2nd ed. Braunschweig-Germany, Vieweg.
- NORTON, F. H. 1972. *Refractarios*. 4.ed. Barcelona: Ed. Blume.
- NORTON, F. H. 1973. *Introdução à Tecnologia Cerâmica*. São Paulo-Brasil: Editoria Edgard Blücher Ltda.
- OKADA, K.; OTZUKA, N. 1988. Chemical composition change of mullite during formation process. *Sci. Ceram.* **14**: 497-502.
- OKADA, K.; OTZUKA, N. 1990. Formation process of mullite. *Ceram. Trans.* **6**: 375-387.
- OKADA, K.; OTZUKA, N.; OSSAKA, J. 1974. Characterization of the spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* **69**: C251-C253.

- OKADA, K.; OTSUKA, N.; OSSAKA, J. 1986. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (10): 251- 253.
- PARIS, A. A. F. 1974. Estudo microestrutural de material cerâmico tipo mulita fundido por laser. *Cerâmica*, 41 (272):127-132.
- PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. 1974. Bauxitas refratárias: Composição química, fases, e propriedades – Parte I. *Cerâmica*. 46 (298): 76-82.
- PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. 2002. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. *Cerâmica*. 48 (306): 61-69.
- PATTERSON, S. H.; MURRAY, H.H. 1984. *Kaolin, refractory clay, ball clay and halloysite in North America, Hawaii and the Caribbean Region*. U.S. Department of the Interior. 51p. (Geology Survey Professional Paper, 1306).
- PERCIVAL, H. J.; DUNCAN, J. F.; FOSTER, P.K. 1974. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* 57:57-61.
- PLANÇON, A.; ZACHARIE, C. 1990. An expert system for the structural characterization of kaolinites. *Clay Minerals*. 25: 249-260.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R. 1988. The Hinckley index for kaolinites. *Clay Minerals*. 23: 249-260.
- REMMEY, G. B. 1994. *Firing Ceramics*. Singapore: World Scientific. p. 3-13. (Advanced Series in Ceramics. v.2).
- RING, T. A. 1996. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego, California. Academic Press. cap. 16. p. 781-874.
- ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCON, J. Ma. 2005. Mullite formation kinetic from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em : 21 nov. 2005.
- SAALFELD, H.; GUSE, W. 1990. Mullite single crystal growth and characterization. *Ceram. Trans.* 6: 73-101.
- SAINZ, M.A.; SERRANO, F.J.; AMIGO, J.M.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. 2000. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20: 403-412.

- SANTOS, P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo. 2. ed. Edgard Blücher Ltda. vol.1, caps, 1,5,6 e 11.
- SANTOS, P.S. 1992a. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. vol. 2, p.92-106.
- SANTOS, P. S. 1992b. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. São Paulo. Edgard Blücher Ltda. vol.3, cap.32, p. 914-916.
- SANTOS, RO.B.1997. Depósitos de Caulim de Santa Catarina. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Rochas e Minerais Industriais*. Brasília. caps.11, p.121-129.(Principais depósitos minerais do Brasil, v.4).
- SATO, T.; ISHIZUKA, M.; SHIMADA, M. 1998. Sintering and Characterization of Mullite-Alumina Composites. *Ceramics International*. **12**: 61-65.
- SCHEPPOKAT, S.; JANSSEN, R.; CLAUSSEN, N. 1998. In-Situ Synthesis of Mullite – A Route to Zero Shrinkage. *American Ceramic Society Bulletin*. **17**: 67.
- SCHNEIDER, H. 1987. Solubility of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  in mullite. *Ceramics International*. **13**: 77-82.
- SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. A. 1994. *Mullite and Mullite Ceramics*. Chichester, England: John Wiley and Sons.
- SEGADÃES, A M. 1987. *Diagrama de Fases: Teoria e Aplicação em Cerâmica*. São Paulo: Edgard Blücher. p.92-106.
- SEGADÃES, A M. 1997. *Refratários*. Aveiro: Fundação João Jacinto de Magalhães.
- SEN, S.; THIAGARAJAN, S. 1988. Phase transformations in amorphous  $3\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{SiO}_2$  system prepared by sol-gel method. *Ceramics International*. **14**: 77-86.
- SILVA, S.P. 1997. Depósitos de Caulim do Morro do Felipe, Amapá In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Rochas e Minerais Industriais*. Brasília. caps.12 e 13, p.131-145.(Principais depósitos minerais do Brasil, v.4).
- SINGER, F.; SINGER, S.S.; SANZ, J. D. 1971. *Cerâmica Industrial*. Espanha. Ediciones Urmo.vol.1, cap.1, p.30.
- SMYKATZ-KLOSS, W. 1974. *Differential thermal analysis: application and results in mineralogy*. Berlin. Springer Verlag.

- SONUPARLAK, B.; SARIKAYA, M.; AKSAY, I. A. 1987. Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**: 837-842.
- SORO, S. N. 2003. *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de laKaolinite*. França, Université de Limoges. (Tese de Doutorado) Disponível em: <<http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0007>>. Acesso em : 30 jan. 2006.
- SOUSA, D.J.L.de. 2000. *Caracterização geológica, mineralógica química e física do caulim da mina de RCC – Rio Capim Caulim (PA)*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de mestrado).
- SOUSA, D. J. L.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, M. L. ; MANGOLG, K. A. 1999a. Aspectos geológicos do caulim da mina RCC (Rio Capim Caulim), NE do Estado do Pará. In: SIMP.GEOL AMAZÔNIA 6., Manaus. *Boletim de resumos expandidos*. p.188-191.
- SOUSA, D. J. L.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, M. L. ; MANGOLG, K. A. 1999b. A relação da laterização com o depósito de caulim da mina RCC (Rio Capim Caulim), NE do Estado do Pará. In: CONG. BRAS. GEOQUÍMICA, 7., Salvador. *Anais*. Salvador. p. 418-420.
- SOUZA, M. F.; YAMAMOTO, J. 1999. Mullita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. *Cerâmica*, 45 (291): 34-37.
- SRIKRISHNA, K.; THOMAS, G.; MARTINEZ, R.; CORRAL, M. P.; De AZA, S.; MOYA, J. S. 1998. Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study. *J. Mater. Sci.* **25**: 607-612.
- SUEYOSHI, S. S.; SOTO, C. A. C. 1998. Fine pure mullite powder by homogeneous precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**: 1145-1152.
- SULLIVAN, W.F.; COLE, S. S. 1959. Thermal chemistry of colloidal titanium dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (3): 127-133.
- SUNG, Y. 2000. Kinetics analysis of mullite formation reaction at high temperatures. *Acta Mater.* **48**: 2157-2162.
- TEIXEIRA,W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD,T.R.; TAIOLI, F.2001. *Recursos minerais*. Decifrando a Terra. São Paulo.Oficina de Textos. cap.15 p. 311, cap.21, p.456-460.
- TEMUJIN, J.; MacKENZIE, K.J.D.; SCHMUCKER, M. SCHNEIDER, H. 1998. Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite). *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**: 413-421.

- TKALCEC, E.; NASS, R.; SCHMAUCH, J.; SCHMIDT, H. 1998. Crystallization kinetics of mullite from single-phase gel determined by isothermal differential scanning calorimetry. v *Journal of Non-Crystalline Solids*. **223**:57-72.
- TOMA, A. A.; M. A. RABO, M. A.; IBRAHIM, M.; EL-NAHASS, M. M.; ABOU-SAIF, E. A. 1987. Structural investigation of mullite phase in fire clay minerals. *Sprechsaal*. 120 (4): 304-307.
- TORRECILLAS, R.; CALDERONÂN, J.; MOYA, J.; REECE, M. J.; DAVIES, C.K.L.; CHRISTIAN, O.; FANTOZZI, G. 1998. Suitability of mullite for high temperature applications. *Journal Eur. Ceram. Soc.* **19**: 2519-2527.
- TRAORE, K. 2003. *Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales*. França. Universite de Limoges. (Tese de Doutorado). Disponível em: <http://www.unilim.fr/theses/2003/science/2003limo0004>>. Acesso em: 20 jan. 2006.
- TRIPATHI, H. S.; BANERJEE, G. 1998. Synthesis and mechanical properties of mullite from beach sand silimanite: Effect of TiO<sub>2</sub>. *Journal Eur. Ceram. Soc.* **18**: 2081-2087.
- VAN VLACK, L. H. 1973. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo, Edgard Blucher, p. 92-106.
- WHITE, G. N.; DIXON, J. B.; WEAVER, R. M.; KUNKLE, A.C. 1992. Sedimentary structure in gray kaolins of Georgia. *Clay and Clay Minerals*. 40 (5): 555-560.
- WHITE, J. 1982. The chemistry of High-alumina bauxite-based refractories with special reference to the effects of TiO<sub>2</sub> – A review. trans. *Journal Br. Ceram. Soc.* **81**: 109 –111.
- YU, J.; SHI, Jian-Lin.; YUAN, Qi-Ming.; YANG, Zheng-Fang.; CHEN, Yu-Ru. 2000. Effect of composition on the sintering and microstructure of diphasic mullite gels. *Ceramics International*, **26**: 255-263.
- ZAWRAH, M.F.M.; KHALIL, N.M. 2001. Effect of mullite formation on properties of refractory castables. *Ceramics International*, **27**: 689 –694.
- ZHOU, M.; FERREIRA, J.M.F.; FONSECA, A.T.; BAPTISTA, J.L. 1999. Sintering of mullite-alumina composites from diphasic precursors. *Ceramics International*, **25**: 325-330.