

# Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras

## *(Electron microscopy study of the transformations during firing of Brazilian high-alumina clays)*

H. S. Santos<sup>1</sup>, P. Kiyohara<sup>1</sup>, A. C. V. Coelho<sup>2</sup>, P. S. Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Microscopia Eletrônica, Departamento de Física Geral, Instituto de Física Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP

<sup>2</sup>Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos - LMPSol Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP

### Resumo

Duas argilas altamente aluminosas gibbsíticas, utilizadas em produtos refratários, foram estudadas por métodos óptico-eletrônicos, com a finalidade de caracterizar a seqüência de fases formadas durante transformações térmica. As argilas na forma de pós foram queimadas sobre placas de platina entre 200 °C e 1500 °C e com resfriamento programado. Após o aquecimento a 300 °C, foi possível distinguir no microscópio eletrônico de transmissão entre cristais hexagonais de gibbsita e de caulinita, tendo o mesmo tamanho e forma. As transformações de fase da gibbsita e os cristais de caulinita pouco defeituosos seguem series independentes até 1100 °C / 1200 °C. Foi fácil distinguir morfologicamente os pseudomorfos das aluminas-chi e -kapa dos pseudomorfos dos cristais da caulinita e da metacaulinita no intervalo 400 °C / 800 °C. Cristais de espinélio alongados podem ser caracterizados dentro dos pseudomorfos da metacaulinita a 900 °C. A mullita, em ambas as argilas, aumenta em teor e nas dimensões dos cristais de 900 °C / 1550 °C, enquanto o teor de alumina-alfa cresce até 1300 °C e decresce em seguida até 1550 °C, indicando haver interações entre as diversas fases, especialmente entre sílica e alumina-alfa.

**Palavras-chave:** argilas aluminosas, mullita, alumina-alfa, cristobalita, microscopia eletrônica.

### Abstract

*Two high alumina gibbsitic / kaolinite clays, extensively used in Brazil for refractory products, were studied to characterize the phase sequences formed during thermal transformation employing electron optical methods. The clays as powders were fired on platinum foils between 200 °C and 1500 °C and program cooled. After heating at 300 °C, it is possible to distinguish in the TEM, between gibbsite and kaolinite crystals of the same hexagonal size and shape. The phase changes of gibbsite and the low-defect kaolinite crystals follow independent series up to 1100 °C / 1200 °C. Morphologically it is easy to distinguish at 400 °C - 800 °C interval -chi and kappa-alumina pseudomorphs from kaolinite crystals and metakaolin pseudomorphs at 900 °C. Mullite content increases in both clays from 900 °C to 1550 °C, while alpha-alumina increases up to 1300 °C and decreases to 1550 °C, indicating interactions between the several phases, in special between silica and alpha-alumina.*

**Keywords:** high alumina clay, mullite, alpha-alumina, cristobalite, electron microscopy.

## INTRODUÇÃO

As argilas altamente aluminosas brasileiras usualmente utilizadas na fabricação de produtos refratários são constituídas essencialmente por caulinita e gibbsita [1]. As transformações térmicas individuais da caulinita e da gibbsita têm sido objetos de estudos por uma variedade de métodos para a caracterização das fases formadas; contudo, não existe estudo por microscopia eletrônica das seqüências de transformação quando gibbsita e caulinita são queimadas em uma argila contendo a mistura natural desses minerais até as temperaturas usadas em fabricação de refratários de alta alumina.

## Revisão da literatura

Russell e Cochran [2] caracterizaram as aluminas cristalinas formadas no aquecimento dos diversos hidróxidos de alumínio até a formação da alumina-alfa (córindon); essas aluminas foram chamadas aluminas de transição e identificadas por letras gregas. Brindley e Nakahira caracterizaram em detalhe por difração de raios X (DRX) as duas seqüências de decomposição do trihidróxido de alumínio gibbsita em aluminas [3].

Wefers e Misra [4] apresentaram dados estruturais e morfológicos sobre as fases formadas nas duas seqüências

de transformação de gibbsita sintética, especialmente da gibbsita Bayer. Estudos recentes por microscopia eletrônica sobre as aluminas de transição foram realizados por Levin e Brandon [5] e por Souza Santos *et al* [6].

Brindley e Nakahira [7], Brindley [8, 9] e Comer [10], baseados em estudos cristalográficos e por microscopia eletrônica, propuseram uma seqüência de fases para a transição térmica da caulinita em mulita e cristobalita. Seus resultados até hoje continuam sendo discutidos, reinvestigados e sendo objeto de revisões [11-24]. Além disso, estudos recentes sobre a transformação térmica da caulinita vêm sendo realizados por outros métodos físico-químicos [25-29].

Brindley e Nakahira [3] aqueceram metacaulinita (produzida pela desidroxilação da caulinita entre 450 °C e 600 °C) na faixa de 850 °C a 925 °C e caracterizaram a transformação desta em um “espinélio Al/Si” e em sílica não-cristalina (amorfa).

Segundo Percival *et al* [30], entre 470 °C e 850 °C a caulinita forma metacaulinita e, em seguida, esta se decompõe em sílica não-cristalina e alumina-gama de “baixa cristalinidade”; a 850 °C, a sílica continua não-cristalina e a alumina-gama atinge o máximo de ordem. Comer [31] aqueceu caulinitas com poucos e com muitos defeitos estruturais, a 850 °C por 20 h e usando a difração eletrônica de área selecionada (DEAS) de monocristais, caracterizou as fases metacaulinita, espinélio Al/Si e mulita 3:2 ortorrômbica. Por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a fase espinélio aparece como cristais arredondados com diâmetros entre 75 Å e 125 Å, enquanto a mulita aparece como agulhas orientadas entre si, fazendo ângulos de 120°.

Segundo Percival *et al* [30], por MET foi mostrado que a fase espinélio é a única responsável pelo pico exotérmico a 980 °C da análise térmica diferencial (ATD) da caulinita e que a formação do espinélio é precedida por uma separação a 850 °C de uma fase na matriz da metacaulinita; essa transformação inicia-se a 925 °C, gerando o pico a 980 °C. McConnell and Fleet [32] examinaram por MET caulinita aquecida a 850 °C durante 6 h e observaram nos cristais uma estrutura granular regularmente espaçada que se repetia na distância de 50 Å; ela foi interpretada como a decomposição da metacaulinita em uma fase de óxidos “amorfa e com defeitos”. Segundo Percival *et al* [3], os dados de espectroscopia no infravermelho estão de acordo com os dados do MET sobre a decomposição da metacaulinita a 850 °C em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> livres, portanto antes do pico exotérmico a 980 °C da ATD da caulinita.

Sonuparlak *et al* [33] fizeram uma revisão da literatura sobre as transformações térmicas da caulinita e concluíram que os mecanismos da reação proposta para o pico exotérmico de 980 °C da ATD da caulinita podem ser classificados em dois grupos gerais. No primeiro, o característico em comum é o da formação de uma fase espinélio tipo alumina-gama e sua associação com a reação exotérmica. As diferenças descritas para esse grupo estão relacionadas prioritariamente

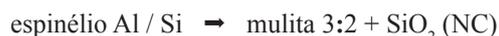
com a composição da fase espinélio (especialmente com seu conteúdo estrutural de Si) e se a fase mulita (através de uma reação paralela) também contribui para o pico exotérmico. Em contraste com esses modelos baseados em espinélios, o segundo grupo apresenta a formação da mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), sem uma fase espinélio intermediária. Segundo Bulens e Delmon [34], uma caulinita com poucos defeitos pode produzir uma mulita “direta” com segregação de sílica a 900 °C.

Chabravorty e Gosh [35] sugeriram, baseados no hipotético espinélio Al/Si (de composição 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3SiO<sub>2</sub>), proposto por Brindley e Nakahira [3], que poderia existir uma forma de mulita 3:2, isto é, de composição 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> mais sílica não-cristalina (NC), formados a 850 °C na decomposição da metacaulinita. Esta mulita foi designada [35] como a “forma cúbica da mulita”; seria uma forma polimórfica da mulita ortorrômbica, a qual seria formada na região do pico exotérmico de 980 °C da curva de ATD da caulinita, o qual indica a reação química:



A decomposição térmica da caulinita foi estudada por Sanz *et al* [26] utilizando MAS/NMR (magic angle spinning/nuclear magnetic resonance). A desidroxilação termina a 750 °C; separação parcial de folhas tetraédricas de SiO<sub>2</sub> ocorre a 850 °C; a 980 °C há segregação de SiO<sub>2</sub> (NC), cristalização de espinélio com estrutura de alumina-gama e formação de núcleos de mulita de “baixa cristalinidade”.

Como conclusão, essas observações sugerem que, na caulinita, a reação química:



começa na faixa 850 °C-900 °C. Muito embora vários pesquisadores tenham estudado misturas preparadas de aluminas, gibbsita, diásporo e boemita sintéticos com caulinita [17, 18, 29, 36-39] ou bauxito refratário [45], poucos relatam ou descrevem as modificações nos característicos morfológicos de, ou interações entre, cristais de mulita, alumina-alfa e cristobalita, quando expostos a temperatura elevadas utilizadas na fabricação de refratários de alta temperatura. Até o presente, não é do nosso conhecimento a existência de publicações sobre microscopia eletrônica das seqüências de transformação que ocorrem em argilas contendo misturas naturais de caulinita / gibbsita quando queimadas até 1500 °C.

#### Objetivo da Pesquisa

O objetivo do presente artigo é o de apresentar os resultados do estudo por microscopia eletrônica sobre as transformações térmicas de misturas naturais até 1550 °C de microcristais de gibbsita e de caulinita em duas argilas brasileiras altamente aluminosas.

## EXPERIMENTAL

### Argilas

A primeira amostra estudada foi uma argila sedimentar altamente aluminosa do município de Suzano, próximo à cidade de S. Paulo. A argila moída tem cor cinza clara. A segunda amostra foi uma argila sedimentar altamente aluminosa da localidade de Batalha, município de Catalão, Goiás. A argila moída tem cor creme clara. Essas duas argilas foram escolhidas entre doze argilas altamente aluminosas brasileiras, provenientes de diferentes depósitos. Preliminarmente, as doze foram examinadas por DRX, por MET e teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . As duas argilas foram escolhidas pelos altos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , próximos entre si, pelos cristais de gibbsita de pequena espessura, e pela proporção ponderal gibbsita/caulinita muito próxima. A pequena espessura dos microcristais de gibbsita e também daqueles da caulinita permite observações mais precisas por MET das transformações térmicas ao longo da direção do eixo c. As análises químicas das duas argilas acham-se na Tabela I. Por cálculo, conclui-se que na amostra Suzano a proporção gibbsita/caulinita é 0,76/0,24 e na Batalha é 0,79/0,21. A proporção molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  é 3,17 para Suzano e 3,04 para Batalha; portanto, ambas as argilas podem produzir tanto a mulita  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (proporção 1,5) como a mulita  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (proporção 2,0), esta última com maior teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Após queima em temperaturas adequadas, ambas argilas podem produzir mulita 3:2 e alumina-alfa. Em ambas, a caulinita é do tipo com poucos defeitos e apresenta boa resolução das tríades (triplets) na faixa 2,28 Å/2,56 Å.

Segundo Tertian e Papée [41] e Brindley e Choe [42], cristais de gibbsita com dimensões abaixo de 1 µm começam a se transformar em alumina-chi a 270 °C. Portanto, 200 °C foi escolhida como a primeira temperatura de queima. Foi utilizado

um forno elétrico programável para a queima das amostras em pó, colocadas sobre folhas de platina (10 g por queima) em atmosfera oxidante. As amostras foram queimadas de 200 °C a 1550 °C (temperatura máxima utilizada), com intervalos de 100 °C para cada queima. O patamar de queima foi de 4 h e o resfriamento foi programado com a mesma velocidade para todas as queimas.

### Caracterização

Difração de raios X, difração eletrônica de área selecionada, microscopia eletrônica de transmissão e microanálise elementar no MET (MA/MET) foram utilizadas para a caracterização das argilas e das fases formadas após as queimas.

O material queimado foi disperso a seco sobre a grade-suporte, como descrito por Souza Santos e Yada [43] para a caracterização por MET. As amostras foram examinadas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200 a 200 kV. O mesmo microscópio foi usado como câmara de difração para DEAS, para identificação das estruturas cristalinas das várias fases formadas nas diferentes temperaturas. Partículas das seqüências de transformação térmica foram coletadas e examinadas por MA/MET. A caracterização estrutural das fases foi também feita por DRX em um difratômetro Philips PW 3050 X'PERT MPD operando a 40 kV e 40 mA entre  $2\theta = 1^\circ$  e  $2\theta = 90^\circ$ , usando a radiação K-alfa do cobre.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização por DRX

A Fig. 1 apresenta as curvas de DRX das argilas Suzano e Batalha: são assinaladas as reflexões características de

Tabela I - Análises químicas das argilas altamente aluminosas Suzano e Batalha (\*).

[Table I - Chemical analysis of Suzano and Batalha high alumina clays (\*).]

Argila		Suzano	Batalha (teórica)	Caulinita (teórica)	Gibbsita
PF	(%)	29,1	28,3	14,0	34,6
Si O <sub>2</sub>	(%)	11,0	10,9	46,5	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	59,2	56,3	39,5	65,4
Ti O <sub>2</sub>	(%)	---	4,12	---	---
em Fe O <sub>3</sub>	(%)	0,54	0,38	---	---
Mg O	(%)	---	0,03	---	---
Ca O	(%)	---	---	---	---
Na <sub>2</sub> O	(%)	0,02	0,01	---	---
K <sub>2</sub> O	(%)	0,04	0,11	---	---
Total		99,90	100,15	100,0	100,0

(\*) Argilas secas a 105 °C - 110 °C.

[Dry clays at 105 °C - 110 °C.]

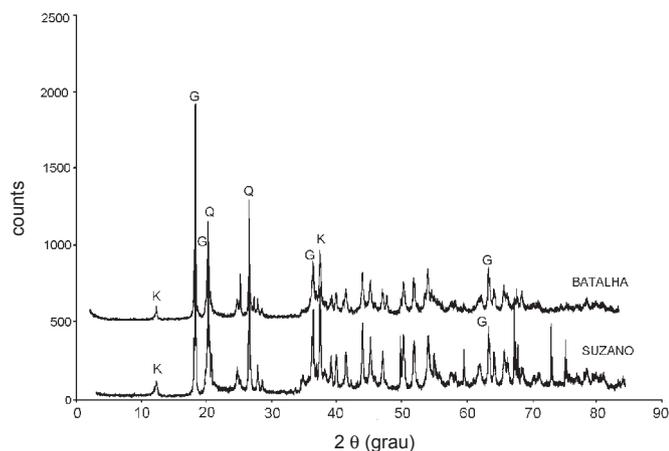


Figura 1: Curvas de DRX das argilas Suzano e Batalha originais: caulinita (K); gibbsita (G); quartzo (Q).

[Figure 1: X-ray diffraction curves of undecomposed Suzano and Batalha clays: kaolinite (K); gibbsite (G); quartz(Q).]

0,716 nm da caulinita, de 0,485 nm da gibbsita e a mais intensa de 0,334 nm do quartzo; as outras reflexões desses minerais também estão presentes. As intensidades relativas da reflexão basal da caulinita são menores do que a da gibbsita em ambas as argilas.

A Fig. 2a apresenta curvas de DRX da argila Suzano após queima às temperaturas de 1300 °C e 1500 °C; as fases presentes estão indicadas. Os mesmos resultados foram obtidos com a argila Batalha - Fig. 2b. Portanto, a caracterização das fases por DRX apresentada a seguir vale para ambas.

Após 200 °C, não houve mudanças nos valores dos espaçamentos *d*, porém foi observado um decréscimo na intensidade relativa da reflexão basal da gibbsita, a ponto de se tornar menor do que a intensidades das reflexões características da caulinita e do quartzo.

A 300 °C, todas as reflexões da gibbsita desapareceram; apareceu a reflexão 0,139 nm e outras da alumina de transição-chi; não houve alteração nas reflexões da caulinita.

A 400 °C, apenas as reflexões da alumina-chi e da caulinita são observadas, além do pequeno teor de quartzo em ambas as amostras.

A 500 °C, todas as reflexões da caulinita desapareceram; houve desidroxilação e formação de metacaulinita. As reflexões de metacaulinita são difusas e fracas [3] e, portanto, não aparecem nitidamente na curva de DRX das caulinitas queimadas a 500 °C ou 550 °C. Contudo, monocristais de metacaulinita podem ser caracterizados por DEAS, como foi mostrado por Clinard *et al* [19]. De 600 °C até 800 °C, apenas as reflexões de alumina-chi puderam ser caracterizadas; não foi possível caracterizar metacaulinita por DRX.

No intervalo de 800 °C até 900 °C, somente alumina-kapa foi observada, apesar de Brindley e Lemaitre [12] haverem escrito que a metacaulinita persiste até o intervalo de 925 °C-950 °C. A transição chi-kapa é caracterizada pelo desaparecimento da reflexão 0,240 nm da alumina-chi e o aparecimento da reflexão 0,257 nm com maior intensidade relativa; a reflexão 0,139 nm continua comum a ambas e tem a maior intensidade relativa.

A 1000 °C foram caracterizadas as reflexões do espinélio Al/Si e da alumina-kapa e as cinco reflexões mais intensas da alumina-alfa. Como previsto por Brindley e Nakahira [3], não foram observadas reflexões de mulita 3:2 ortorrômbica.

A 1100 °C, apenas foram observadas reflexões do espinélio e da alumina-alfa. Reflexões agudas, tanto de alumina-alfa como da mulita 3:2, foram observadas após queima a 1200 °C; a intensidade relativa da mulita em relação à da alumina-alfa aumentou após as queimas a 1300 °C e 1400 °C.

Na faixa de 1400 °C a 1500 °C, a reflexão 0,339 nm da mulita torna-se a mais intensa de todas (intensidade relativa 100%); a reflexão característica do quartzo baixou de 60% e

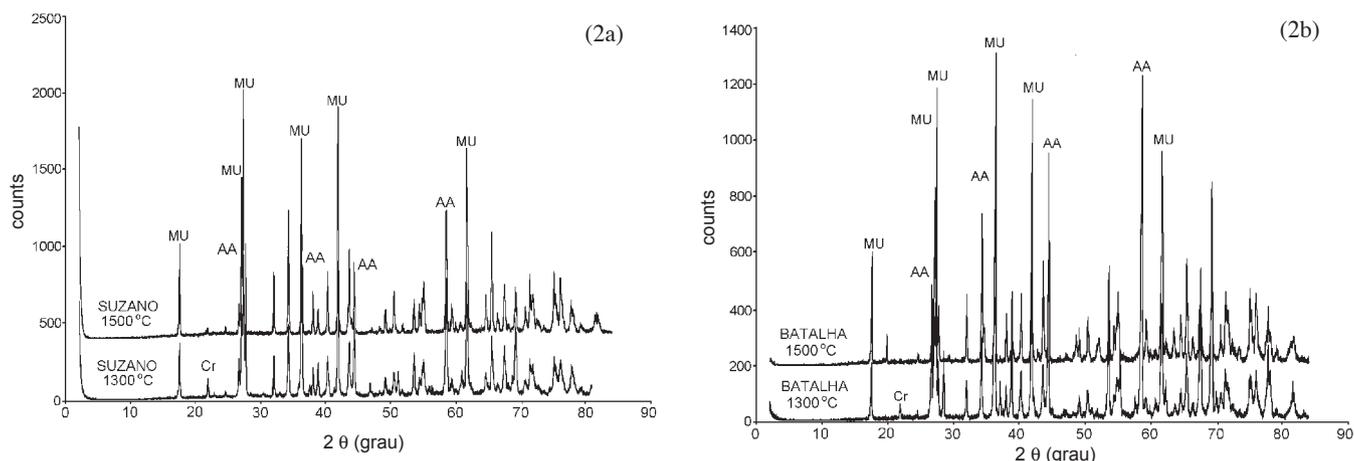


Figura 2: (a) Curvas de DRX da argila Suzano após as queimas às temperaturas de 1300 °C e 1500 °C; (b) Curvas de DRX da argila Batalha após as queimas às temperaturas de 1300 °C e 1500 °C: mulita (MU); alumina-alfa (AA).

[Figure 2: (a) X-ray diffraction curves of Suzano clay after firing at 1300 °C and 1500 °C; (b) X-ray diffraction curves of Batalha clay after firing at 1300 °C and 1500 °C: mullite (MU); alpha-alumina (AA).]

da cristobalita tornou-se pequena (27%).

Após a queima a 1500 °C, as intensidades relativas das reflexões da mulita aumentaram, enquanto as intensidades da alumina-alfa, da cristobalita e do quartzo diminuíram. A 1550 °C somente reflexões de mulita 3:2 e de alumina alfa foram observadas.

A formação de mulita 3:2 pela reação, em temperaturas muito elevadas, entre alumina-alfa e sílica como cristobalita, quartzo ou não-cristalina, foi observada por DRX por Bratton e Brindley [36] em argilas contendo diásporo ou boemita e caulinita e por Hall [44] em produtos refratários contendo alumina-alfa ligada por argila refratária caulínica. Essa reação de formação de mulita é a responsável pela expansão térmica secundária em produtos de alta alumina; seu papel foi revisto recentemente para bauxitos refratários [45].

#### *Análise por MET / DEAS das argilas não-queimadas*

Nas micrografias eletrônicas, as duas amostras se apresentam como misturas de partículas em forma de placas, tanto de gibbsita como de caulinita. Contudo, a morfologia das placas ou monocristais de gibbsita e caulinita é a mesma: placas pseudo-hexagonais de dimensões micrométricas. A Fig. 3 mostra micrografia de amostra da argila Batalha, onde é impossível distinguir gibbsita de caulinita apenas pelo formato dos cristais. De outro lado, o exame por DEAS permite caracterizar diretamente cada monocristal como gibbsita ou caulinita.

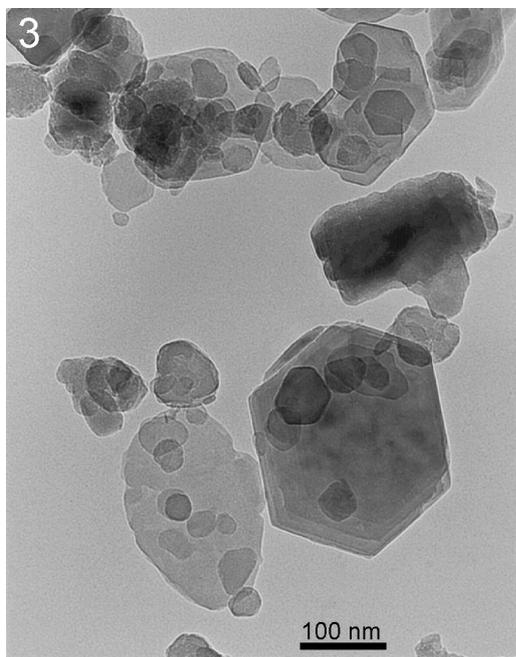


Figura 3: A argila Batalha original consiste de cristais pseudo-hexagonais lamelares de caulinita e gibbsita.

[Figure 3: Undecomposed Batalha clay consisting of pseudo-hexagonal platy crystals of kaolinite and gibbsite.]

#### *Análise por MET / DEAS das argilas após-queimas*

Após 200 °C, os diagramas de DEAS apresentaram em ambas argilas, dependendo do cristal examinado, as seguintes fases cristalinas: gibbsita; caulinita; alumina-chi; raramente,

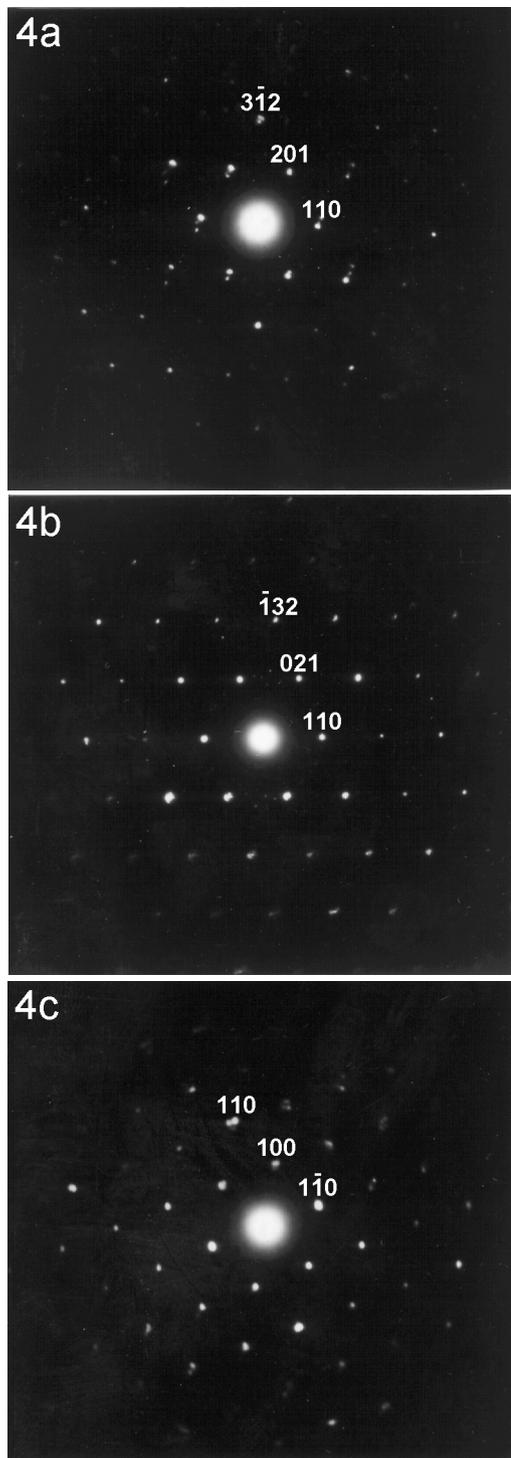


Figura 4: (a) Diagrama DEAS de gibbsita na argila Batalha após a queima a 200 °C: (b) Idem de caulinita. (c) Idem de alumina-chi.

[Figure 4: (a) SAED characterization of gibbsite in Batalha clay after firing at 200 °C. (b) Same of kaolinite. (c) Same of chi-alumina.]

quartzo. As Figs. 4a, 4b e 4c mostram, respectivamente, os diagramas DEAS da gibbsita, caulinita e de alumina-chi na argila Batalha após a queima a 200 °C.

Morfologicamente, os cristais caracterizados por DEAS como sendo de alumina-chi mantêm a morfologia original dos microcristais de gibbsita. Portanto, é pseudomórfica a transformação gibbsita em alumina-chi, de equação:



Os cristais pseudomórficos possuem uma granulação interna muito fina distribuída ao acaso dentro do pseudomorfo. Essa morfologia e textura podem ser observadas na Fig. 5 da argila Batalha após a queima a 200 °C.

Nas seqüências de transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio, alumina-chi é a que primeiro se forma a partir de gibbsita [4, 46]. Esse fato leva à conclusão de que, nas seqüências de decomposição das duas argilas, alguns cristais de gibbsita desidroxilaram em alumina-chi enquanto outros permaneceram inalterados. Em ambas as argilas, essa desidroxilação ocorreu 70°C abaixo da temperatura descrita na literatura [4, 8, 46].

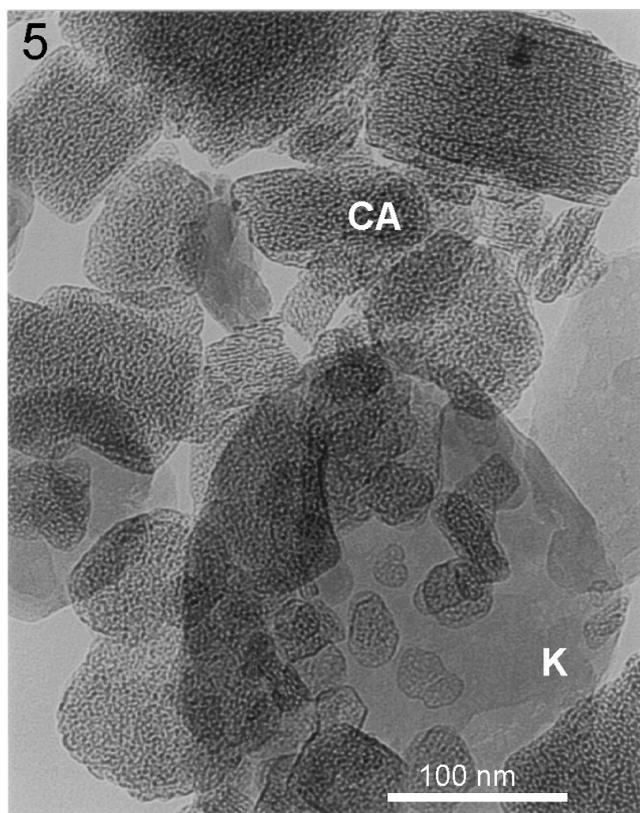


Figura 5: Argila Batalha após a queima a 300 °C: a textura granular orientada da alumina-chi (CA) permite uma diferença nítida dos microcristais inalterados da caulinita (K).

[Figure 5: Batalha clay after 300 °C: the oriented granular texture of chi-alumina (CA) is clearly distinct from undecomposed kaolinite (K) microcrystals.]

Ela não é detectada por DRX nas argilas queimadas a 200 °C porque a reflexão mais intensa da alumina-chi (0,139 nm) é mascarada pelas reflexões agudas e intensas da gibbsita não-decomposta.

A 300 °C, as mesmas três fases foram caracterizadas por DEAS. Contudo, os grânulos dos pseudomorfos de alumina-chi acham-se alinhados como contas de um colar e organizados paralelamente entre si. Nesta temperatura, os pseudomorfos de alumina-chi são facilmente diferenciáveis dos microcristais não decompostos de caulinita e de gibbsita, como pode ser observado na Fig. 5 da argila Batalha após queima a 300 °C. Esse arranjo paralelo dos “colares” de grânulos pode ser a origem das “lamelas” que foram observadas por MET em alumina-chi proveniente de cristais prismáticos exfoliados [47] ou aciculares de gibbsita [4]. A seqüência térmica gibbsita/boemita/alumina-gama descrita por Wefers e Misra [4] não foi observada em nenhum cristal examinado por DEAS; esse fato é, provavelmente, devido às pequenas dimensões dos micro-cristais de gibbsita das duas argilas em comparação com as maiores dimensões dos cristais de gibbsita Bayer industrial sintética, cujos diâmetros estão entre 73 µm e 143 µm [47].

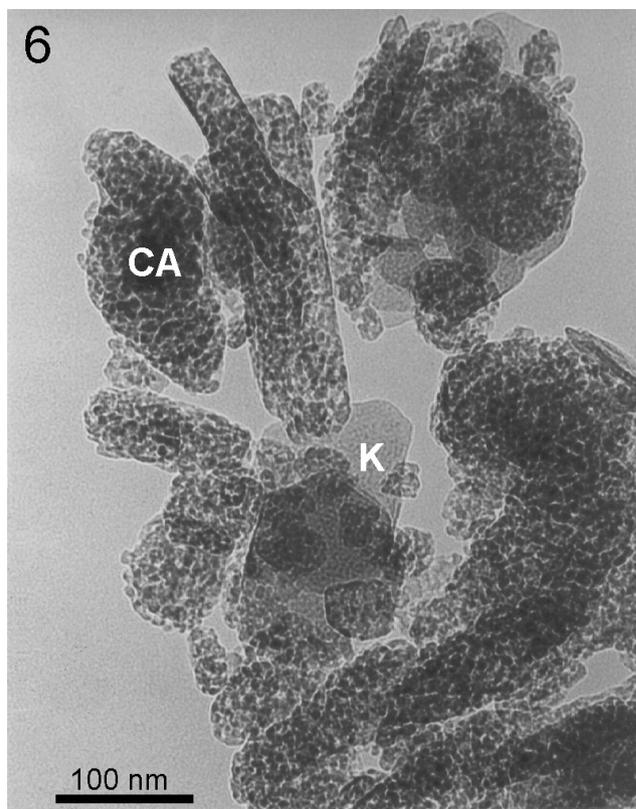


Figura 6: Argila Batalha após a queima a 400 °C: microcristais de alumina-chi (CA) e de caulinita (K) são nitidamente diferenciáveis entre si.

[Figure 6: Batalha clay after 400 °C: chi-alumina (CA) and kaolinite (K) microcrystals are clearly characterized.]

Após 400 °C, gibbsita não foi mais caracterizada por DEAS nas duas amostras: apenas alumina-chi e caulinita foram detectadas. A Fig. 6 mostra cristais de alumina-chi ao lado de cristais de caulinita inalterada em argila Batalha após queima a 400 °C.

A 500 °C, alumina-chi ainda estava presente em alguns cristais, em ambas as argilas; contudo, a alumina-kapa é a alumina mais frequentemente caracterizada por DEAS. Essa é uma observação interessante porque, segundo Wefers e Misra [4] e Wefers [46], alumina-chi proveniente de cristais de gibbsita Bayer começa a se transformar em alumina-kapa somente a 750 °C. Essa diferença pode ser atribuída às dimensões (em particular, às menores espessuras) dos cristais de alumina-chi nas duas argilas. A Fig. 7 mostra os grânulos bem desenvolvidos e orientados da alumina-chi dentro de pseudomorfos ao lado de microcristais de caulinita inalterada na argila Batalha após a queima a 500 °C. Como não é possível distinguir entre os cristais de aluminas-chi e kapa pela estrutura externa usando MET, o único meio de diferenciá-las é por DEAS.

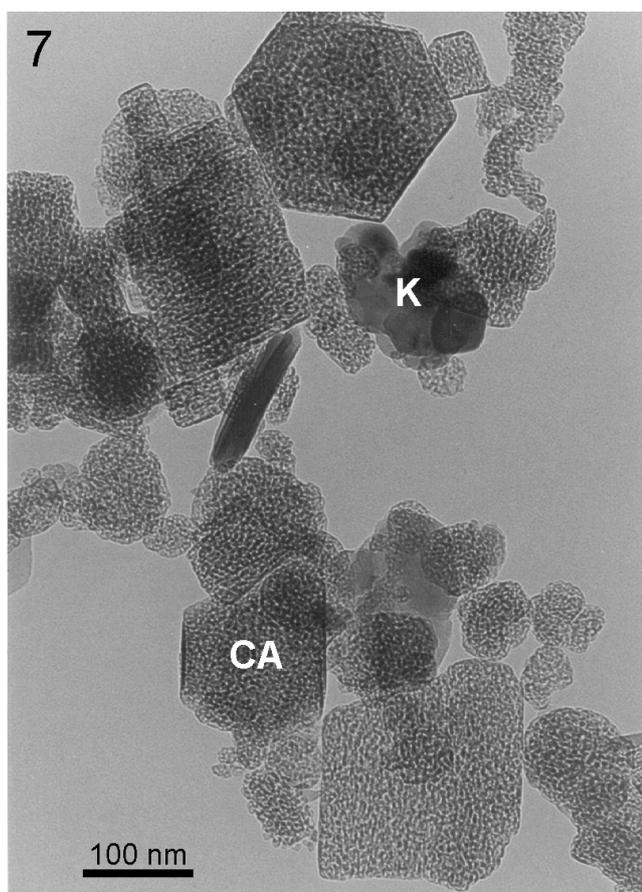


Figura 7: Argila Batalha após a queima a 500 °C: pseudomorfos com grânulos bem desenvolvidos e orientados de alumina-chi (CA) e microcristais inalterados de caulinita (K).]

[Figure 7: Batalha clay after 500 °C: well developed oriented chi-alumina (CA) granules in pseudomorphs and undecomposed kaolinite (K) microcrystals.]

A 600 °C, a DEAS caracterizou em ambas argilas: aluminas-chi e -kapa, caulinita inalterada e metacaulinita, essa última formada pela desidroxilação de alguns cristais de caulinita; essa transformação é pseudomórfica. A Fig. 8 mostra os pseudomorfos das aluminas-chi e -kapa ao lado da caulinita inalterada na argila Batalha após queima a 600 °C.

A 700 °C foram caracterizadas por DEAS apenas alumina-kapa e metacaulinita. A Fig. 9 mostra nitidamente os aspectos diferentes dos pseudomorfos estriados de alumina-kapa e a textura desfolhada dos cristais de metacaulinita na argila Batalha após a queima a 700 °C. Neste ponto é importante assinalar que, até esta temperatura, cada espécie mineralógica de cristais, gibbsita de um lado e caulinita de outro, apresentou alterações morfológicas independentes com a elevação da temperatura, cada uma seguindo uma seqüência própria. Hyatt e Bansai [48] fizeram observações semelhantes ao aquecer uma mistura sintética de sílica coloidal e cristais de boemita - AlOOH.

A 800 °C/850 °C somente alumina-kapa e metacaulinita são caracterizadas por DEAS. Essa observação está de acordo com Wefers e Misra [4] e Wefers [46], que indicam 750 °C

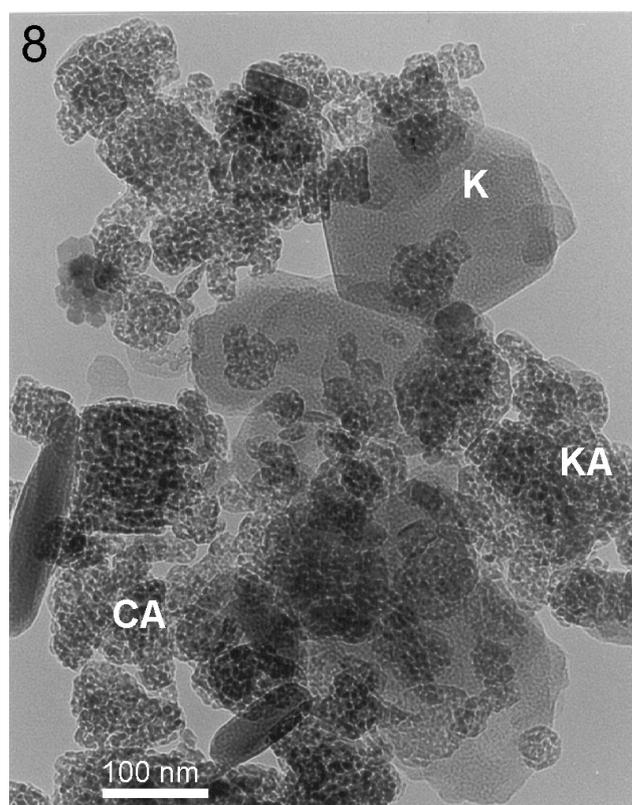


Figura 8: Argila Batalha após a queima a 600 °C: pseudomorfos de aluminas-chi (CA) e kapa (KA) ao lado de microcristais de caulinita (K) ainda não decompostos.

[Figure 8: Batalha clay after 600 °C: chi-(CA) and kappa-aluminas (KA) pseudomorphs and yet undecomposed kaolinite(K) microcrystals.]

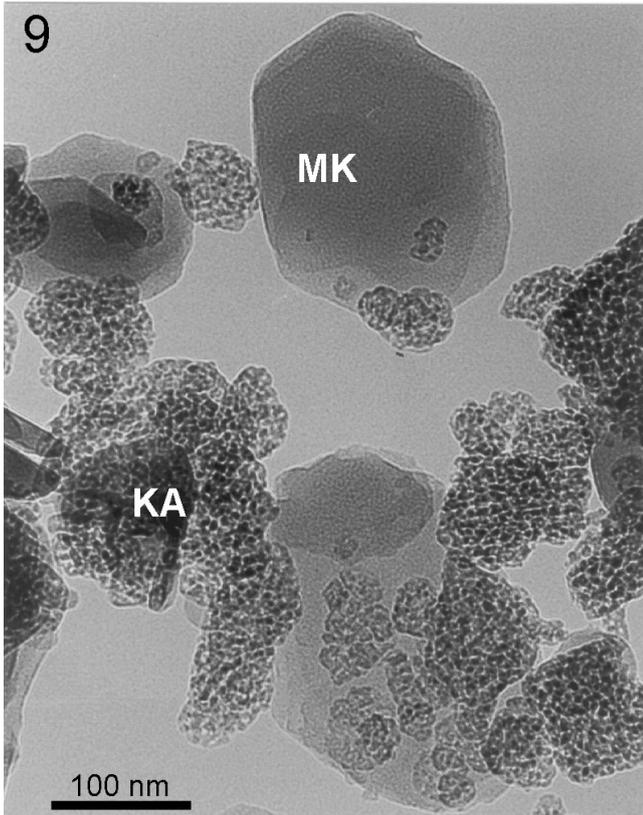


Figura 9: Argila Batalha após a queima a 700 °C: pseudomorfos com textura estriada de alumina-kapa (KA) tem aspecto diferente dos pseudomorfos desfolhados da metacaulinita (MK).

[Figure 9: Batalha clay after 700°C: kappa-alumina (KA) pseudomorphs present striated texture while metakaolin (MK) pseudomorphs have a sheared texture.]

como a temperatura de transição chi-kapa. As observações por MET enfatizam os característicos morfológicos dos grânulos e estrias dos pseudomorfos de alumina-kapa, como é mostrado após a queima a 800 °C na Fig. 10 da argila Batalha. Portanto, conclui-se que a 700 °C e mais facilmente a 800 °C, são muito nítidas as diferenças morfológicas e texturais entre os pseudomorfos da alumina-kapa e da metacaulinita.

No intervalo 850 °C/950 °C, DEAS caracterizou alumina-kapa; metacaulinita também estava presente a 850 °C, era muito rara a 900 °C e não foi encontrada a 950 °C. A partir de 850 °C, DEAS caracterizou o espinélio Al/Si de Brindley e Nakahira [3], cuja composição química é  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  e tem uma estrutura cristalina defeituosa de espinélio semelhante à da alumina-gama. O espinélio da alumina-gama tem cela unitária  $2\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{32}\square_{2\frac{2}{3}}$ . O espinélio de Al / Si tem a cela unitária  $\text{Si}_8\text{Al}_{10\frac{2}{3}}\text{O}_{32}\square_{5\frac{1}{3}}$ , cuja composição é  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , acima mencionada. O espinélio Al / Si forma-se a partir da metacaulinita segundo a equação:

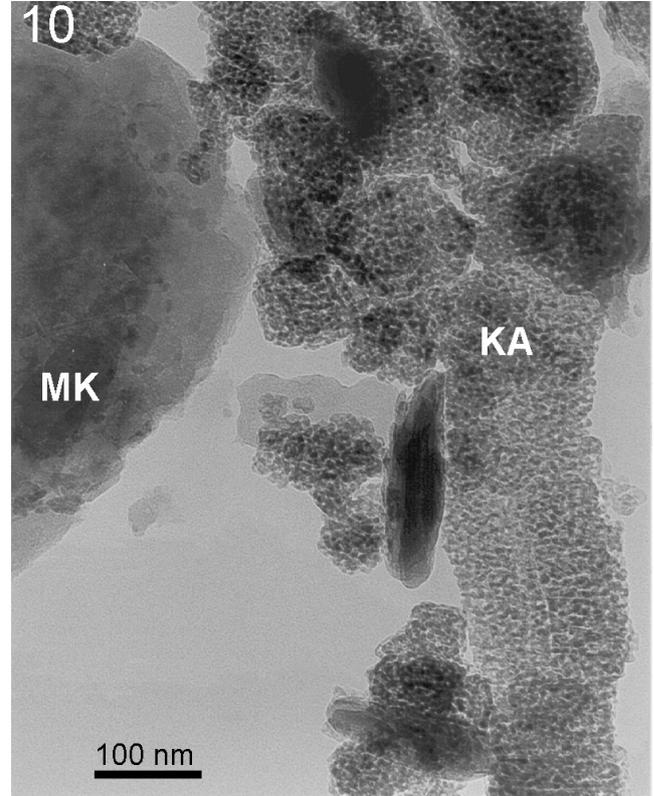


Figura 10: Argila Batalha após queima a 800 °C: as diferenças texturais entre os pseudomorfos da alumina kapa (KA) e da metacaulinita (MK) são bastante nítidas.

[Figure 10: Batalha clay after 800°C: the textural differences between kappa-alumina (KA) and metakaolin (MK) pseudomorphs are very clear.]

As partículas do espinélio Al / Si são mostradas na Fig. 11a e consistem de microcristais alongados com formato cilíndrico. Essas partículas são, provavelmente, onde ocorrerá a reação:



e onde os cristais de mulita 3:2 irão começar a formar núcleos de cristalização em forma de ripas. A Fig. 11b mostra a caracterização por DEAS dos cristais do espinélio Al/Si dentro da matriz do pseudomorfo de caulinita após queima a 900 °C da argila Suzano. A Fig. 11c apresenta a microanálise (MA/MET) das partículas dentro da matriz, indicando que são constituídas somente por Al e Si.

A 1000 °C, DEAS caracterizou alumina-kapa e algumas partículas com reflexões de alumina-alfa, espinélio Al/Si e mulita 3:2. Traços de quartzo continuaram a ser caracterizados, porém não foi encontrada cristobalita. Por MET, os microcristais de alumina-kapa aparecem mais espessos e eletronicamente mais densos do que o que foi observado em temperaturas mais baixas. Um ponto importante a ser assinalado, como é mostrado na Fig. 12

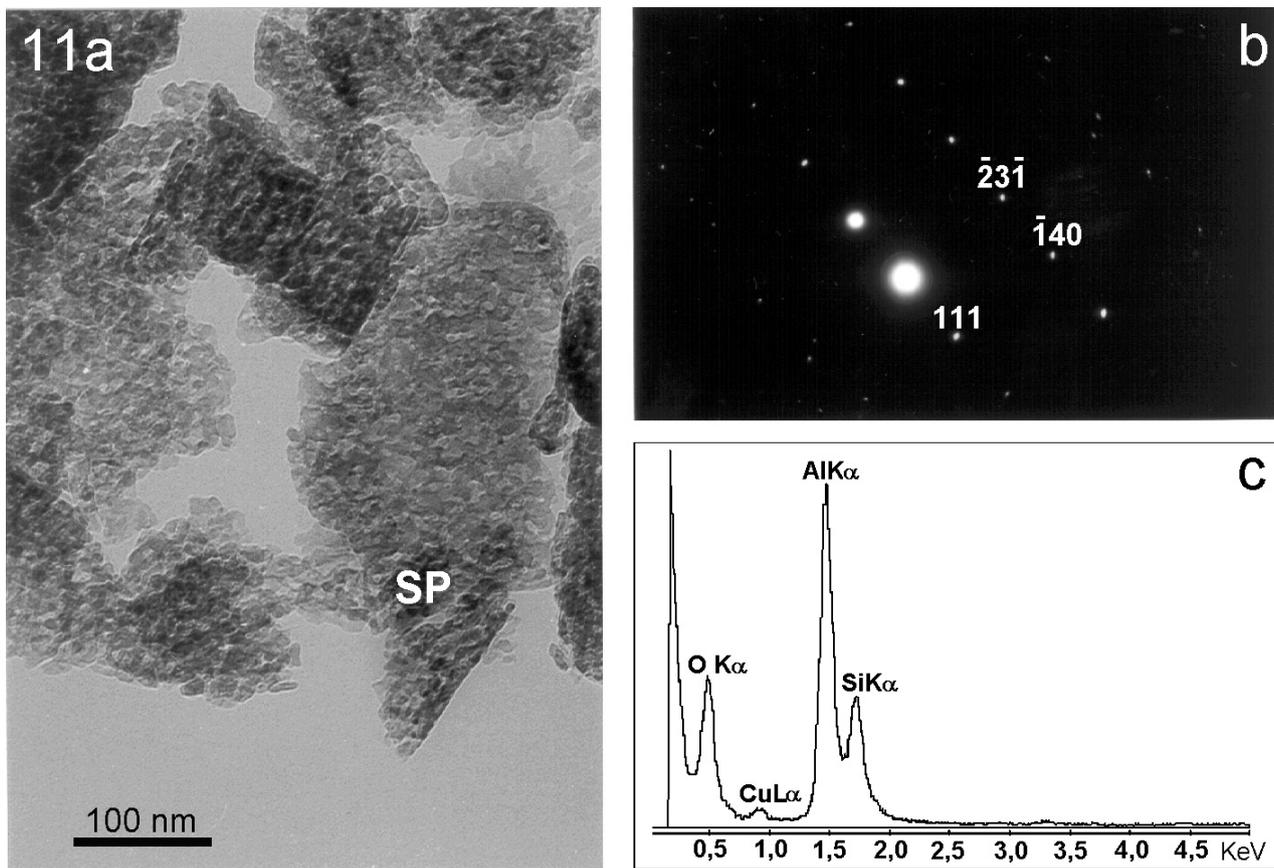


Figura 11: Argila Suzano após a queima a 900 °C: (a) MET do espinélio Al / Si (SP) mostrando que são microcristais com formato cilíndrico; (b) DEAS caracterizando o espinélio Al / Si (SP); (c) microanálise (MA / MET) das partículas do espinélio (SP) mostrando que contêm alumínio e silício.

[Figure 11: Suzano clay after 900 °C: (a) TEM of the Al / Si spinel (SP) showing that they are consisted by cylindrical microcrystals; (b) SAED characterizes Al / Si spinel (SP); (c) microanalysis (MA / TEM) of the Al / Si spinel(SP) particles showing their Al and Si contents.]

na argila Suzano após a queima a 1000 °C, é o de regiões cobertas por microcristais alongados, com formato de ripas, paralelos ou formando ângulos de 120° entre si: esses cristais foram identificados por DEAS como de mulita 3:2. O fato interessante é o de que, nas duas amostras queimadas a 1000 °C, por DRX pelo método do pó não havia sido detectada a presença de mulita 3:2; Brindley e Nakahira [3] e Comer [10] também fizeram a mesma observação: encontraram mulita em caulinita queimada a 1000 °C, mas não caracterizável por DRX pelo método do pó; a explicação dada [3] foi a seguinte: “The probable explanation is that the mullite is oriented in three directions at 120° to each other and in the relatively large volume examined with X-rays the mosaic character of the material gives a considerable angular spread to each of these directions”.

A 1100 °C, DEAS caracterizou alumina-alfa, também mulita ainda não caracterizável por DRX e muito poucos cristais de espinélio; não foi mais encontrada a alumina-kapa; esse fato está de acordo com dados de Wefers e Misra [4] e de Wefers [40] de que a transição kapa/alfa ocorre a 1030 °C. Não foi encontrada até essa temperatura nenhuma evidência micrográfica por MET de sílica não-cristalina proveniente

da decomposição térmica das fases metacaulinita e espinélio Al/Si. A Fig. 13 mostra microcristais com elevada densidade tendendo à forma arredondada de alumina-alfa, observados na argila Suzano após queima a 1100 °C. Após queima a 1200 °C a mesma morfologia é mais acentuada - Fig. 14 (argila Suzano).

DEAS e DRX identificaram mulita e alumina-alfa, além de traços de quartzo na argila Batalha após queima a 1300 °C - Fig. 15.

Após queima a 1400 °C, DEAS e DRX caracterizaram mulita, alumina-alfa e cristobalita; quartzo não é mais observado após 1400 °C. Portanto, provavelmente a partir de 1100 °C, mas certamente a partir de 1200 °C, a alumina-alfa proveniente da gibbsita começou a reagir com a sílica livre de várias procedências (metacaulinita; espinélio Al/Si; quartzo) formando mulita 3:2 como ripas que crescem com a temperatura e aumentam de espessura. Isso significa que as seqüências de transformação térmica da caulinita e da gibbsita nas duas argilas são independentes até o intervalo de temperaturas de 1000 °C a 1200 °C. Acima desse intervalo, os produtos de reação começam a interagir, resultando em um aumento de teor de mulita e uma diminuição do teor de

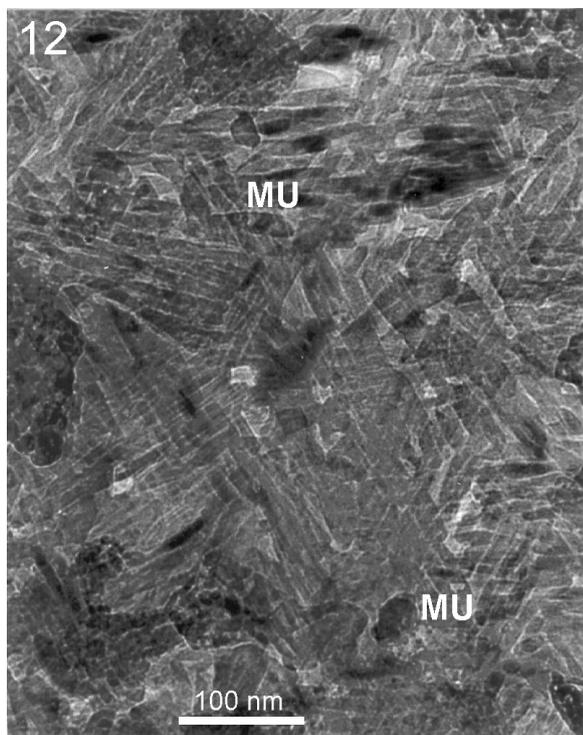


Figura 12: Argila Suzano após a queima a 1000 °C: microcristais ripiformes de mulita 3:2 (MU).

[Figure 12: Suzano clay after 1000 °C: lath like 3:2 mullite (MU) microcrystals.]

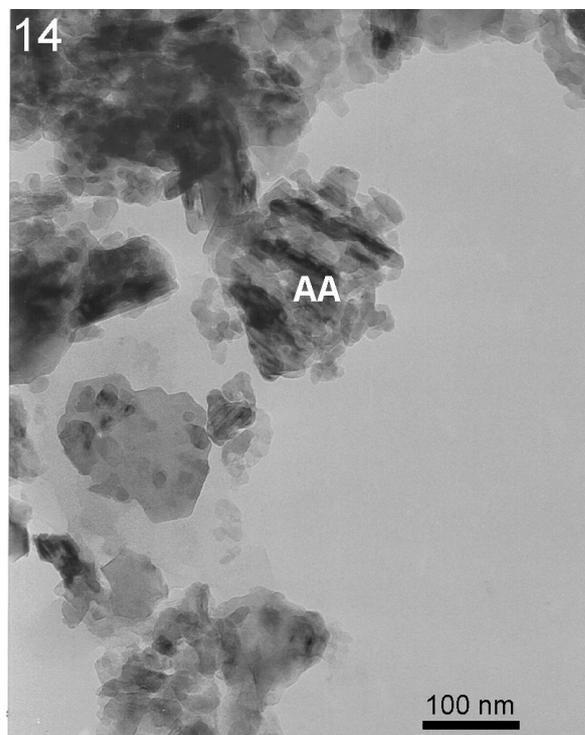


Figura 14: Argila Suzano após a queima a 1200 °C: microcristais de perfil arredondado de alumina-alfa (AA).

[Figure 14: Suzano clay after 1200 °C: rounded profile alpha-alumina (AA) microcrystals.]

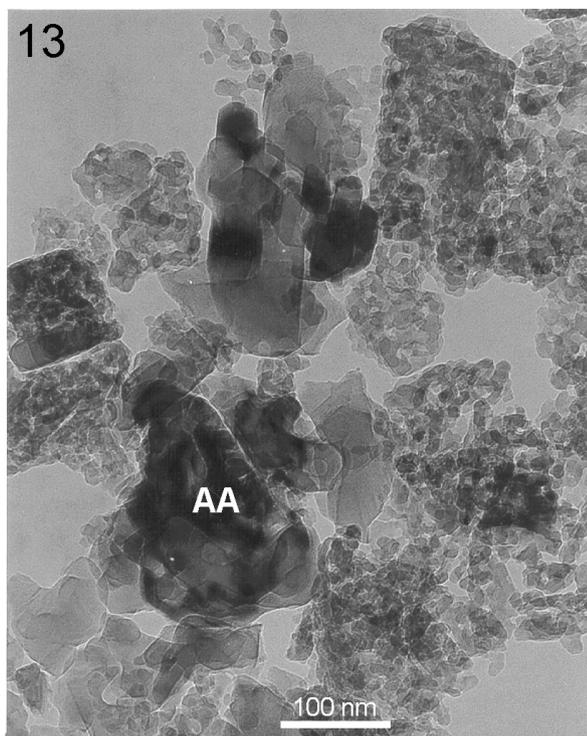


Figura 13: Argila Batalha após a queima a 1100 °C: microcristais de perfil arredondado de alumina-alfa (AA).

[Figure 13: Batalha clay after 1100 °C: rounded profile alpha-alumina (AA) microcrystals.]

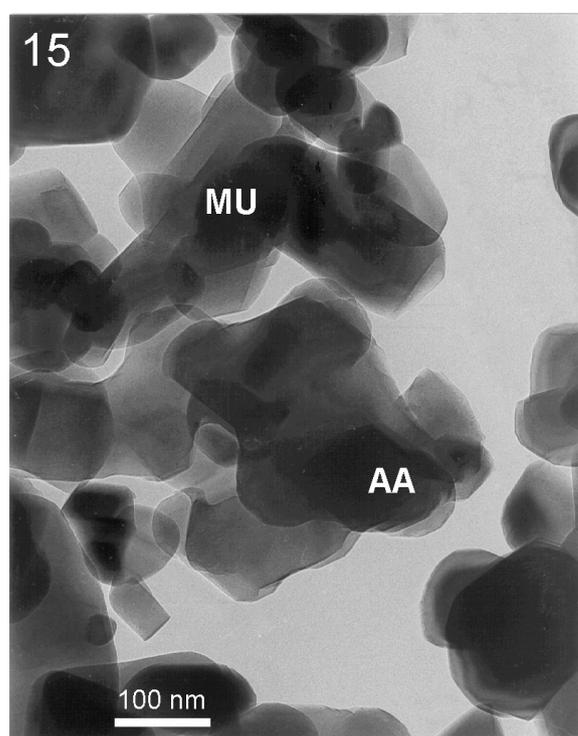


Figura 15: Argila Batalha após a queima a 1300 °C: microcristais ripiformes de mulita 3:2 (MU) e de alumina-alfa com (AA) perfil arredondado.

[Figure 15: Batalha clay after 1300 °C: lath-like 3:2 mullite (MU) and rounded profile alpha-alumina (AA) microcrystals.]

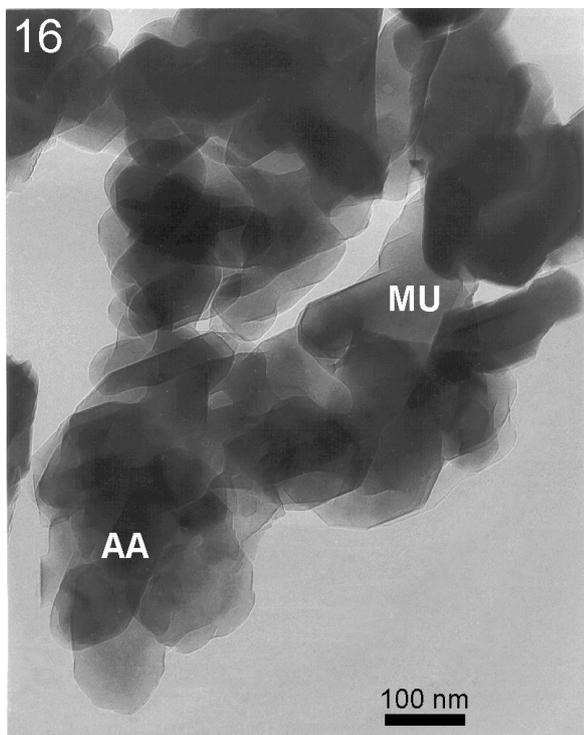


Figura 16: Argila Suzano após a queima a 1400 °C: microcristais ripiformes de mulita 3:2 (MU) e de alumina-alfa (AA) com perfil arredondado.

[Figure 16: Suzano clay after 1400 °C: lath-like 3:2 mullite (MU) and rounded profile alpha-alumina (AA) microcrystals.]

alumina-alfa em ambas; cristobalita só é detectável a partir de 1400 °C - Fig. 16 (argila Suzano).

Depois de 1500 °C e 1550 °C, DEAS e DRX caracterizaram apenas mulita e alumina-alfa, com predominância de mulita. A Fig. 17 mostra MET da argila Batalha após queima a 1500 °C: os cristais de alumina-alfa aparecem como partículas arredondadas e placas espessas e os cristais de mulita aparecem como bastonetes longos e espessos.

Analisando em conjunto os dados de DRX, DEAS e MET para temperaturas elevadas, as seguintes observações podem ser feitas:

(a) Nas curvas de DRX das duas argilas queimadas entre 1200 °C e 1550 °C, as reflexões 0,338 nm (210) e 0,152 nm (331) da mulita 3:2 aparecem mais nitidamente a 1200 °C e aumentam de intensidade relativa até 1550 °C, que foi a temperatura máxima estudada. De 1200 °C a 1300 °C há um grande salto nas intensidades relativas das reflexões de mulita.

(b) Por outro lado, em DRX as linhas de quartzo que vinham se mantendo inalteradas, desaparecem entre 1100 °C e 1200 °C; cristobalita não foi detectada nessa faixa de temperatura.

(c) As reflexões mais intensas da alumina-alfa foram detectadas em ambas argilas a 900 °C por DRX e por DEAS; as intensidades relativas dessas reflexões por DRX aumentaram a valores máximos no intervalo 1300 °C

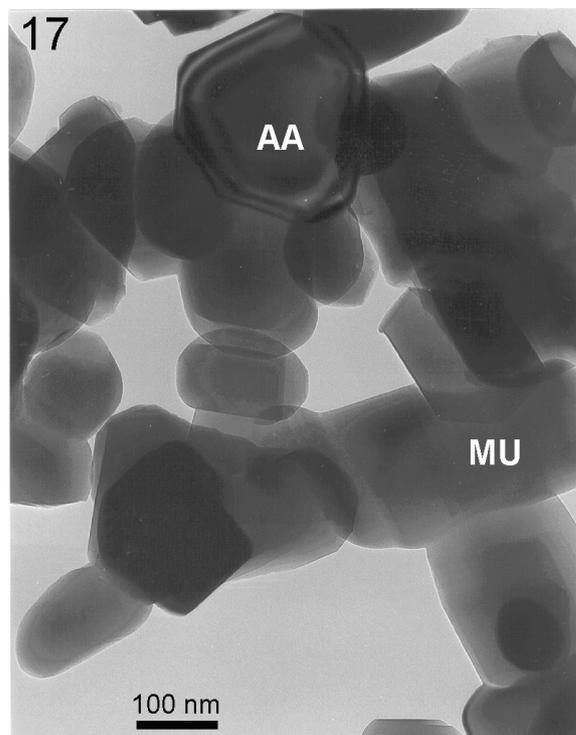


Figura 17: Argila Batalha após a queima a 1500 °C: os cristais de mulita (MU) tem a forma de bastonetes longos e espessos e os cristais de alumina-alfa (AA) são arredondados ou são placas espessas.

[Figure 17: Batalha clay after 1500 °C: mullite (MU) crystals are long and thick rods while alpha-alumina (AA) crystals are rounded or thick plates.]

/ 1400 °C e depois decresceram regularmente até 1550 °C; nesse intervalo de decréscimo da intensidade da alumina-alfa, as intensidades relativas das reflexões da mulita 3:2 sempre aumentaram.

A interpretação conjunta dos resultados de MET com aqueles de DEAS e DRX é a seguinte:

(a) entre 1200 °C e 1300 °C, sílica não-cristalina (e cristobalita, se houver se formado e algum quartzo original) reage com alumina-alfa para produzir mulita 3:2 ortorrômbica, em cristais na forma de ripas; contudo, alguns cristais de alumina-alfa continuam a crescer por coalescência e sinterização;

(b) no intervalo 1300 °C - 1400 °C (inclusive), toda a sílica ou reagiu para formar mulita ou se transformou em microcristais de cristobalita: a alumina-alfa remanescente, isto é, que não teve oportunidade de reagir, sinteriza em placas espessas de perfil arredondado ou se incorpora aos cristais espessos de mulita 3:2, aumentando o teor de  $Al_2O_3$  desta na formação da mulita 2:1;

(c) aquecendo até 1550 °C, cristais em forma de ripa de mulita aumentam em número a partir da reação entre a cristobalita e a alumina-alfa; nas duas argilas, após queima a 1500 °C toda a cristobalita reagiu.

Na faixa 500 °C - 1550 °C os cristais de alumina-alfa tendem a recrystalizar em plaquetas espessas, mal formadas, às vezes apresentando arestas resultante de lados de hexágonos incompletos.

## CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser tiradas dos dados de MET, DEAS e DRX:

1- Os intervalos de temperatura de transformação de gibbsita e de algumas aluminas de transição em duas argilas altamente aluminosas brasileiras confirmam dados de Wefers e Misra [4] para esses compostos. Entretanto, o emprego de DEAS para a caracterização estrutural de monocristais mostrou a existência de fases fora dos intervalos constando da literatura, como, por exemplo: alumina-chi a 200 °C e a alumina-kapa a 500 °C.

2- As transformações térmicas da gibbsita e da caulinita (do tipo com poucos defeitos estruturais) de ambas argilas seguem seqüências específicas independentes até o intervalo de temperatura de 1100 °C - 1200 °C.

3- A organização e a textura dos grãos internos formados na desidroxilação dos microcristais de gibbsita e de caulinita ao longo do intervalo de 200 °C a 800 °C são morfologicamente diferentes entre os pseudomorfos das aluminas de transição (alumina-chi e alumina-kapa) e os cristais pseudomórficos da metacaulinita.

4- Após queima a 200 °C ou preferivelmente a 300 °C, é facilmente possível distinguir morfologicamente nas imagens no MET os microcristais de alumina-chi daqueles da gibbsita e da caulinita não-decomposta em ambas as argilas.

5- Após queima no intervalo 600 °C/800 °C, é possível diferenciar morfologicamente os cristais de alumina-chi e de alumina kapa dos microcristais pseudomórficos da metacaulinita.

6- MET e DEAS indicam a formação de partículas isoladas e alongadas do espinélio Al/Si, de composição  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , no intervalo 850 °C/950 °C; a 900 °C é intensificada a velocidade da reação metacaulinita  $\rightarrow$  espinélio Al / Si + sílica não-cristalina.

7- As partículas alongadas de espinélio Al / Si são os locais onde, a partir de 1000 °C, ocorre o início da reação espinélio Al/Si não-cristalina  $\rightarrow$  mulita 3:2 + sílica não-cristalina, assim como a nucleação dos cristais alongados de mulita.

8- Resumindo: de 200 °C até 1550 °C, as transformações térmicas independentes dos cristais de gibbsita e de caulinita seguem as seqüências:

(a) Gibbsita  $\rightarrow$  alumina-chi (200 °C - 700 °C)  $\rightarrow$  alumina-chi  $\rightarrow$  alumina-kapa (500 °C - 1000 °C)  $\rightarrow$  alumina-kapa  $\rightarrow$  alumina-alfa (900 °C - 1550 °C)

(b) Caulinita  $\rightarrow$  metacaulinita (500 °C - 900 °C)  $\rightarrow$  metacaulinita  $\rightarrow$  espinélio Al / Si (900 °C - 1100 °C) + sílica não-cristalina ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ )  $\rightarrow$  mulita 3:2 (900 °C - 1550 °C) + ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ )

9- Em ambas argilas, a sílica livre segue as seqüências:

- (a) ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ )  $\rightarrow$  cristobalita (1400 °C - 1550 °C)  $\rightarrow$
- (b) quartzo  $\rightarrow$  cristobalita (1400 °C - 1550 °C)
- (c) ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ) + cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) + alumina-alfa  $\rightarrow$  mulita 3:2 (900 °C - 1550 °C)
- (d) cristobalita não foi detectada acima de 1550 °C

10- Na faixa entre 1000 °C e 1550 °C, as reflexões de DRX da mulita 3:2 são muito fracas ou inexistentes a 1000 °C e 1100 °C, porém nitidamente caracterizáveis por DEAS: MET confirma a existência de cristais alongados paralelos, em forma de ripas, alguns formando ângulos de 120° entre si, característicos da mulita 3:2. A partir de 1200 °C, DRX caracteriza nitidamente mulita 3:2. As intensidades relativas das reflexões de DRX da alumina-alfa aumentam de 1000 °C a 1300 °C e passam a diminuir de 1300 °C e 1550 °C. Portanto, no intervalo de 1000 °C/1550 °C, alumina-alfa reage com os vários tipos de sílica existentes no sistema e forma cristais de mulita 3:2. Em consequência, o teor de mulita 3:2 em ambas as argilas aumenta continuamente no intervalo 1000 °C/1550 °C. As partículas de alumina-alfa remanescentes recrystalizam em plaquetas espessas e de perfil irregular, com alguns lados formando ângulos de 120°.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Simone Perche Toledo por sua ajuda na preparação do manuscrito.

## REFERÊNCIAS

- [1] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, vol.2, Editora Edgar Blücher Ltda, S. Paulo (1992) p. 506.
- [2] A. S. Russell, C. N. Cochran, Ind. Eng. Chem **42** (1950) 1336.
- [3] G. W. Brindley, N. Nakahira, Z. Kristal. **112** (1959) 1336.
- [4] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Laboratories. Pittsburgh (1987) p. 47.
- [5] I. Levin, D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 1995.
- [6] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S. P. Toledo, Mater. Res. **4** (2000) 104.
- [7] G. W. Brindley, M. Nakahira, J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959) 319.
- [8] G. W. Brindley, Crystallographic Aspects of Some Decomposition and Recrystallization Reactions, in Progress of Ceramic Science. Vol. 3, Ed. P. Popper, Pergamon Press, Oxford (1963) p. 39.
- [9] G. W. Brindley, Thermal Transformations of Clays and Layer Silicates, in Proc. Int. Clay Conf. Ed. S.W. Bailey, Appl. Publ., Wilmette, Illinois (1975) p. 120.
- [10] J. J. Comer, J. Am. Ceram. Soc. **43** (1960) 378.
- [11] V. A. Greenhut, J. A. Hornor, W. A. Martinez, in Phase

Transformation in Solids, vol. 21, Ed. G. Thomas, Elsevier, Amsterdam (1984) p. 195.

[12] G. W. Brindley, J. Lemaitre, Thermal Oxidation and Reduction Reactions of Clay Minerals, in Chemistry of Clays and Clay Minerals, Ed. A.C.D. Newman, Mineralogical Society London (1987) p. 349.

[13] H. Souza Santos, Thermal Transformation in 1:1 and 2:1 Clay Minerals. Electron Optical Studies, in Proc. 2<sup>nd</sup> World Congress Non-Met. Minerals, Ed. K.C. Liu, Beijing, China (1989) p.176.

[14] C. A. P. Leite, H. Souza Santos, Cerâmica **36** (1990) 7.

[15] M Murat, A. Amokrane, L. Montanaro, A. Negro, C. R. Acad. Sci. Paris Sér. II. 316 (1993) 907.

[16] A. Gualtieri, M. Bertolarú, Appl. Clay Sci. **12** (1992) 251.

[17] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya, S. Aza, Acta Metall. Mater. **42** (1994) 489.

[18] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya, S. Aza, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 1545.

[19] C. Clinard, D. Tchoubar, P. Dion, J. F. Alcover, F. Bergaya, in Proc. 13<sup>th</sup> Int. Cong. Electron Microscopy, vol. 2A, Ed. C. Tchoubar, Masson, Paris (1994) p. 541.

[20] H. Schneider, K. Okada, J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, Wiley, Chichester (1994) p. 105.

[21] J. Dubois, M. Murat, M. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon, Appl. Clay Sci. **10** (1995) 187.

[22] G. L. Chavez, W. D. Johns, Appl. Clay Sci. **10** (1995) 407.

[23] H. Souza Santos, P. K. Kiyohara, P. Souza Santos, Acta Microscopica **4** (1995) 1.

[24] D. Prodanovic, Z. B. Zivkovic, S. Radosaoljevic, Appl. Clay Sci. **12** (1997) 267.

[25] T. Watanabe, H. Shimizer, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito, Clay Minerals **22** (1987) 37.

[26] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, S. Aza, J. Am. Ceram. Soc. **71** (1988) C 418.

[27] E. Kristof, A. Zoltan Juhasz, I. Vassanyi, Clay and Clay Min. **41** (1993) 608.

[28] R. M. Torres Sanchez, E. I. Basaldella, J. F. Marco, J. Colloid Interf. Sci. **215** (1999) 339.

[29] M. A. Sainz, F. J. Serrano, J. M. Amigo, J. Bastida, A.

Caballero, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 403.

[30] H. J. Percival, J. F. Duncan, P. K. Foster, J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 57.

[31] J. J. Comer, J. Am. Ceram. Soc. **44** (1961) 561.

[32] J. D. C. McConnell, S. G. Fleet, Clay Minerals **8** (1970) 279.

[33] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc. **70** (1987) 837

[34] M. Bulens, B. Delmon, Clays and Clay Min. **28** (1977) 271.

[35] A. K. Chakravorty, D. P. Gosh, J. Am. Ceram. Soc. **71** (1988) 978.

[36] R. J. Bratton, G. W. Brindley, J. Am. Soc. **45** (1962) 513.

[37] Z. Borovec, E. Wasserova, Pore size distribution in high-temperature products of the reaction between kaolinite and hydrated alumina, in Proc. 7<sup>th</sup> Conf. Clay Mineralogy and Petrology, Ed. K. Melka, Univerzita Karlova, Praha, (1976) p. 129.

[38] J. Temuufin, K. J. D. MacKenzie, M. Schmücker, H. Schneidrr, J. McManus, S. Wimperis, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 413.

[39] Y. F. Liu, X. Q. Liu, S. W. Tao, G. Y. Meng, O. T. Sorensen, Ceram. Int. **28** (2002) 479.

[40] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian, Ceram. Int. **28** (2002) 557.

[41] R. Tertian, D. Papée, J. Chimie Physique **55** (1958) 341.

[42] G.W. Brindley, J. O. Choe, Am. Miner. **46** (1961).

[43] H. Souza Santos, K. Yada, Clays and Clay Minerals **36** (1988) 289.

[44] J. L. Hall, J. Am. Ceram. Soc. **24** (1941) 349.

[45] C. Pascoal, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **46** (2000) 131.

[46] K. Wefers, Alumina Chemicals, Ed. L. D. Hart, American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1990) p.19.

[47] C. Misra, Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society, Washington (1986) p. 78.

[48] M. J. Hyatt, N. P. Bansal, J. Mater. Sci. **25** (1990) 2815.

(Rec. 29/09/2005, Ac. 09/12/2005)