

Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio

(Effects of calcium aluminate cement addition on magnesia hydration)

R. Salomão^{1,2}, L. F. Amaral¹, V. C. Pandolfelli¹

¹Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luís, km 235, S. Carlos, SP

²Universidade Federal do ABC, Rua da Catequese 242, Santo André, SP 09090-400
vicpando@power.ufscar.br, rafael.salomao@ufabc.edu.br

Resumo

Cimento de aluminato de cálcio (CAC) e óxido de magnésio (MgO) são duas importantes matérias primas para a indústria de concretos refratários e apresentam grande tendência à hidratação. Os efeitos dessa reação em cada caso isolado são distintos e bem conhecidos: enquanto o CAC hidratado atua como ligante e garante a resistência mecânica do material antes da sinterização, a hidratação do MgO pode causar sua total desintegração em alguns casos. Devido ao interesse tecnológico nesses materiais, é importante investigar as peculiaridades desses processos e as potenciais interações entre eles. Neste trabalho, os efeitos da adição de diferentes teores de CAC na hidratação do MgO foram investigados em suspensões aquosas usando medidas de expansão volumétrica aparente, pH das suspensões e difração de raios X. Foi observado que os efeitos danosos da hidratação do MgO podem ser significativamente reduzidos com um controle adequado do teor de CAC nas formulações.

Palavras-chave: cimento de aluminato de cálcio, óxido de magnésio, hidratação, hidrotalcita.

Abstract

Calcium aluminate cement (CAC) and magnesium oxide (MgO) are two of the most important raw materials for refractory castables industry and both present a high driving force for hydration. The effects of this reaction for each compound are well known: whereas the hydrated CAC behaves as a binder, hardening the castable, MgO hydration can cause the total disintegration of the material. Due to the technological interests involved, it is important to study the peculiarities in these processes and their potential interactions. In the present work, the effects of the addition of different CAC contents on MgO hydration were investigated in aqueous suspensions by means of apparent volumetric expansion, pH measurements and qualitative X-ray diffraction. It was found out that the deleterious effects of MgO hydration can be significantly reduced with a proper control of the CAC content for the formulations.

Keywords: magnesium oxide, calcium aluminate cement, hydrotalcite, hydration.

INTRODUÇÃO

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) e o óxido de magnésio (MgO ou magnésia) são dois importantes componentes dos concretos refratários. O CAC é o ligante hidráulico mais utilizado nas formulações desses materiais devido à facilidade de processamento, menor sensibilidade a condições especiais de cura e secagem (quando comparado com outros ligantes, como as aluminas hidratáveis) e às boas propriedades em altas temperaturas. Já as formulações de refratários contendo magnésia apresentam bom desempenho devido à sua elevada refratariedade (ponto de fusão da ordem de 2800 °C) e resistência à corrosão [1, 2]. Embora ambos materiais apresentem forte tendência em reagir com água, suas reações de hidratação geram efeitos opostos. Enquanto a hidratação do CAC garante a consolidação do concreto após algumas horas e é responsável pelo aumento da resistência mecânica antes do aquecimento inicial e sinterização [2], a hidratação do MgO causa danos mecânicos como trincas e até a

total desintegração do concreto durante seu processamento [3, 4]. Esse efeito é atribuído à formação do hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂ ou brucita) cuja formação é acompanhada por uma expansão volumétrica de até 3 vezes em relação ao volume inicial, devido à sua menor densidade ($\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,4 \text{ g.cm}^{-3}$ e $\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Apesar do grande interesse tecnológico que envolve esses materiais, as potenciais interações entre essas reações ainda não foram totalmente exploradas. Neste trabalho, os efeitos do teor de CAC em suspensões de síter de magnésia e magnésia cáustica foram investigados utilizando medidas de expansão volumétrica aparente (EVA) [5], de pH e difração de raios X (DRX).

MATERIAIS E MÉTODOS

Suspensões de magnésia cáustica (MC) ou de síter de magnésia (SM), com diferentes teores de cimento de aluminato de cálcio foram preparadas contendo uma mesma fração volumétrica de sólidos (50%). Amostras de referência

Tabela I - Características das matérias primas testadas
 [Table I - Characteristics of the raw materials tested.]

Características das matérias primas	Sínter de magnésia* (SM)	Magnésia caustica* (MC)	Cimento de aluminato de cálcio** (CA14M, CAC)	Alumina calcinada** (E-sy 1000, AC)
%peso de MgO ou Al ₂ O ₃	98,38•	99,5•	70•	99,4•
Densidade (g/cm ³)	3,56	3,52	3,25	3,95
Área superficial (m ² /g)	1,2	20	1,2	3,33
Diâmetro médio de partícula (D ₅₀ , μm)	15	100	10	25
Diâmetro médio de cristal (C ₅₀ , μm)	10▼	2▼	-	-

*Magnesita S.A. (Brasil); **Almatis (EUA); •valores típicos; ▼calculado usando a equação de Scherrer

Tabela II - Suspensões testadas.
 [Table II - Castable matrix evaluated.]

Matérias primas	SM + CAC	MC + CAC	SM + AC	MC + AC
Sínter de MgO (%peso)	100-60	-	100-60	-
Magnésia cáustica (%peso)	-	100-60	-	100-60
CAC (%peso)	0-60	0-60	-	-
Alumina calcinada (%peso)	-	-	0-60	0-60
Água (%peso) [%volume]*	21,9-22,6 [50]	22,1-22,8 [50]	21,9-20,5 [50]	22,1-20,8 [50]
Dispersante ou outros aditivos	-	-	-	-

*Calculado sobre o valor de massa seca

onde o CAC foi substituído por material de baixa reatividade (alumina calcinada, AC) também foram testadas nas mesmas condições. As características das matérias primas utilizadas são mostradas na Tabela I; detalhes das formulações, na Tabela II.

A água e os pós foram previamente resfriados a 10 °C por 24 h e em seguida misturados por 3 min. O resfriamento retarda temporariamente o início das reações no cimento e na magnésia permitindo o tempo necessário para que se inicie a coleta de dados. As suspensões foram moldadas em cilindros de 70 mm x 70 mm, com um medidor de pH inserido no centro da amostra. O pH das suspensões foi medido durante 30 min após o fim da mistura. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma câmara climática Vöestch 2020, a 50 °C, com umidade relativa próxima a 100%. Durante as 24 h seguintes, a expansão volumétrica aparente foi medida a cada 30 min e, após esse período, a cada 24 h, durante 7 dias. O teste de EVA [5] consiste em medir as dimensões de amostras cilíndricas de 70 mm x 70 mm, em certa condição de tempo-temperatura-umidade. A EVA foi calculada considerando-se o volume inicial das amostras como referência e pode ser descrita pelas equações:

$$V_i = H_i \times (D_i - 2t)^2 / 4 \quad (A)$$

$$EVA = 100 \times (V_E - V_0) / V_0 \quad (B)$$

A equação A foi utilizada para calcular o volume das amostras em certo tempo (V_i é o volume, H a altura, D o diâmetro e t é a espessura do molde). Para o parâmetro EVA, V_0 é o volume inicial da amostra e V_E seu correspondente após a hidratação e expansão. Após a hidratação, as amostras foram secas em sílica gel a 110 °C por 24 h, moídas (até $D_{partícula} < 45 \mu m$) e caracterizadas por difração de raios X (Siemens D5000, $k_{Cu\alpha}$, filtro de Ni). Esses resultados são apresentados como a intensidade relativa do principal pico de difração de cada composto identificado. As fontes de MgO também foram analisadas antes da mistura com água como referência e o tamanho médio de cristal (D_c) calculado com a equação de Scherrer [6]:

$$D_c = 0,9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta) \quad (C)$$

na qual λ é o comprimento de onda dos raios X (1,5405 Å para CuK_{α}), β é a largura correspondente à meia-altura do pico máximo de difração e θ é o ângulo de difração de Bragg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Suspensões 100% MgO

Como o SM e a MC geralmente apresentam diferentes comportamentos em relação à reação de hidratação, é

importante comparar as suspensões contendo 100% MgO, antes de analisar os efeitos da adição de CAC ou AC. A Fig. 1 mostra os resultados da EVA (a) e DRX (b) para essas suspensões. A suspensão de MC apresentou valores de EVA até 3 vezes superior e 20 vezes mais rápidos que os observados para a suspensão de SM (Fig. 1a). Nos resultados de DRX (Fig. 1b), pode ser observado que para a suspensão com MC, apenas o pico referente ao hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$ ou brucita), em $2\theta = 38,5^\circ$, é observado após a hidratação, enquanto que para aquela com SM, brucita e periclásio (MgO , $2\theta = 43,2^\circ$) foram identificados. Esses resultados indicam que a MC apresenta uma maior velocidade de hidratação e são coerentes com outros trabalhos [7].

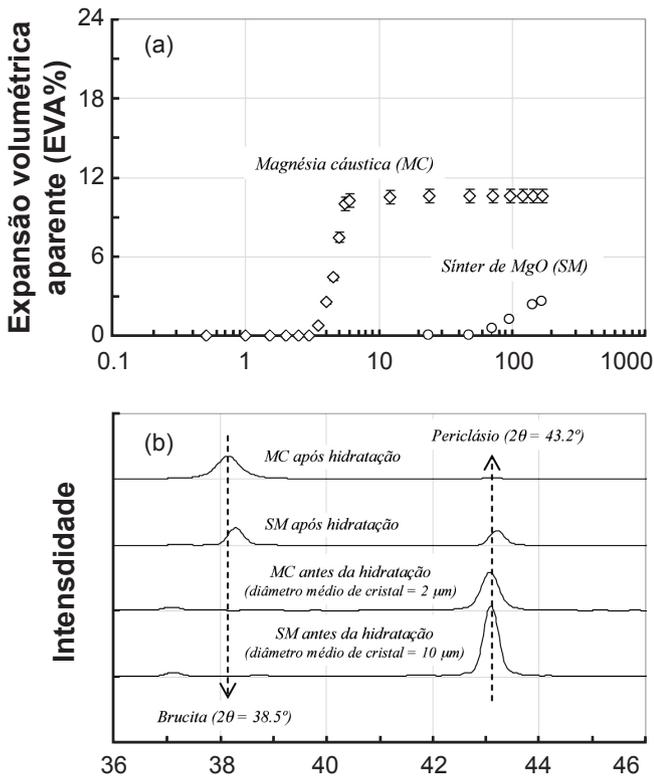


Figura 1: a) Expansão volumétrica aparente (EVA) e b) difração de raios X (DRX) para suspensões contendo 100% peso de síter de magnésia (SM) ou magnésia cáustica (MC) (durante 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido).

[Figure 1: a) Apparent volumetric expansion (AVE) and b) X-ray diffraction for suspensions containing 100 wt% of magnesia sinter or caustic magnesia (for 7 days, at 50 °C, in humid environment)].

Essa diferença de reatividade entre MC e SM pode ser associada a duas causas principais. 1) AMC possui uma maior área superficial (Tabela I) que aumenta o contato com água e permite que a reação ocorra quase estequiometricamente. 2) Nas formas policristalinas da magnésia, os contornos de grão são as regiões mais reativas devido à sua maior energia de superfície. Para o SM, o tamanho de cristal médio ($C_{50} = 10 \mu m$, calculado usando a equação C e os resultados da Fig. 1b) é semelhante ao tamanho médio das partículas ($D_{50} = 15 \mu m$), devido ao tratamento térmico acima de 1600 °C que ocorre durante seu processo produtivo. Para a MC, por outro lado, a estrutura é rica em defeitos e possui um C_{50} abaixo de

2 μm , e, devido a isso, numerosos contornos de grão reativos (já que o $D_{50} = 100 \mu m$)

Suspensões de síter de MgO com cimento de aluminato de cálcio

A Fig. 2 apresenta os resultados de medida de EVA e pH (Fig. 2a) e DRX qualitativa (Fig. 2b) para as suspensões de SM e AC ou SM e CAC, após o período de hidratação (7 dias a 50 °C). Pode ser observado que a substituição de parte do SM por AC reduziu os valores de EVA e pH da suspensão. Nos resultados de DRX, dois aspectos podem ser destacados em relação ao aumento da fração de AC: 1) as intensidades dos picos de periclásio e brucita diminuiram, 2) ao mesmo tempo em que o pico referente ao coríndon ($\alpha-Al_2O_3$, $2\theta = 35,2^\circ$) se tornou mais intenso e nenhum composto hidratado

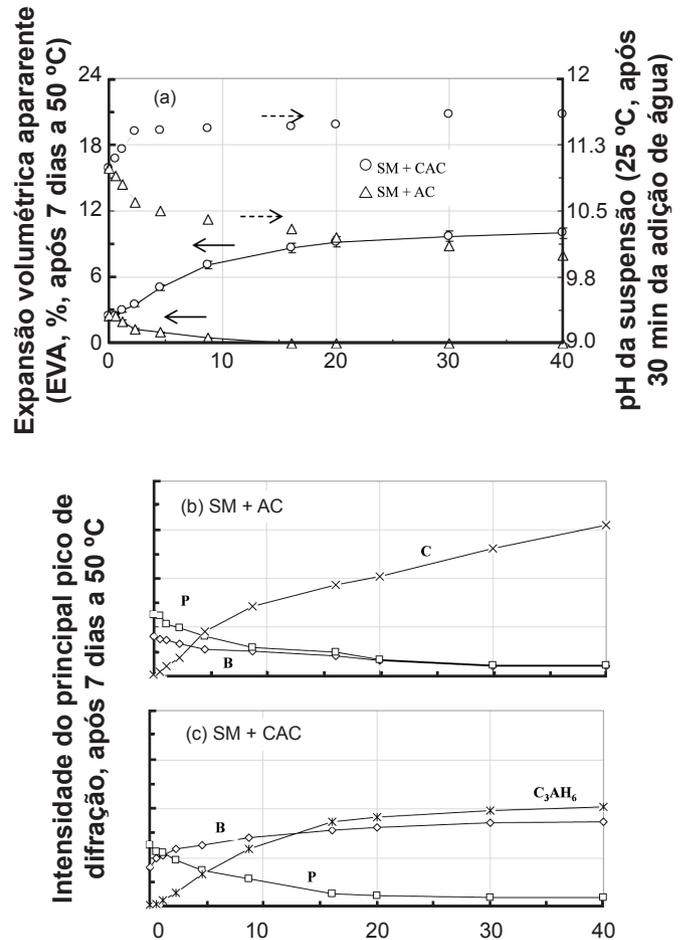
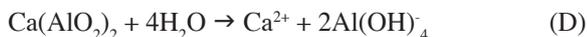


Figura 2: a) Medidas de expansão volumétrica aparente, pH e difração de raios X qualitativa para suspensões de síter de magnésia (SM) contendo b) alumina calcinada (AC) ou c) cimento de aluminato de cálcio (CAC) (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido) (P = periclásio, B = brucita, C = coríndon, $C_3AH_6 = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$).

[Figure 2: a) Measurements of apparent volumetric expansion, pH and qualitative X-ray diffraction for magnesia sinter suspensions containing b) calcined alumina or c) calcium aluminate cement (after 7 days, at 50 °C, in humid environment) (P = periclase, B = brucite, C = corundum, $C_3AH_6 = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)].

à base de alumina (como boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$, por exemplo) foi detectado. Esse comportamento indica que, nas condições desses testes, a alumina calcinada atuou como um composto inerte e, devido a isso, não afetou a cinética de hidratação de nenhuma das formas de magnésia. No entanto, devido ao menor conteúdo de material reativo na suspensão, menores níveis de EVA e mudança de pH foram observados.

Por outro lado, quando parte do SM foi substituído por CAC, um comportamento diferente foi observado. Seria razoável supor que quanto maior o teor de CAC, menor o valor de EVA observado devido ao aumento da resistência mecânica do material. No entanto, amostras contendo mais de 1% peso apresentaram valores de EVA até três vezes superiores aos da amostra de referência sem ligante. Nos resultados de DRX, a redução de intensidade do pico do periclásio foi observada, ao mesmo tempo em que aqueles referentes à brucita e ao composto hidratado do CAC, C_3AH_6 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\theta = 17,4^\circ$) [8, 9], se tornaram significativamente mais intensos. Como a amostra CAC-AC (sem MgO) não apresentou nenhum sinal de EVA, pode-se afirmar que a adição de CAC modificou o comportamento de hidratação do SM, gerando maior quantidade de brucita e maior dano por EVA que o observado nas amostras SM-AC, testadas nas mesmas condições. Para compreender esses efeitos, é necessário observar as reações de hidratação do CAC (equações D e E) [2, 9] e do MgO (equação F) [3, 4], que podem ser descritas de forma geral pelas expressões:



A hidratação do CAC é baseada na dissolução dos aluminatos de cálcio e na posterior precipitação de compostos hidratados (principalmente C_3AH_6 , para essa condição de tempo e temperatura) [8, 9]. Esse mecanismo causa um aumento significativo na concentração de íons OH^- e do pH da suspensão (como observado na Fig. 2a). Baseado no princípio do deslocamento de equilíbrio químico pode-se observar que, em pH alcalino, a geração de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é favorecida (equação F). Para verificar essa hipótese, suspensões de SM contendo hidróxido de potássio (KOH) no lugar do CAC foram testadas nas mesmas condições. A Fig. 3 mostra a relação entre o teor de CAC ou KOH na suspensão e os valores correspondentes de pH e EVA. Pode ser observado que a adição de KOH promoveu maiores mudanças no pH da suspensão (de 10 até 14) que o CAC (de 10,9 para 11,8) e na EVA. O maior aumento de pH está relacionado às grandes solubilidade e tendência à ionização do KOH, mesmo em baixas concentrações. Quando os resultados de EVA são observados em função do pH da suspensão, pode-se notar claramente que, quanto mais alcalina a suspensão, maior o valor de EVA observado, confirmando a hipótese do deslocamento de equilíbrio químico proposta.

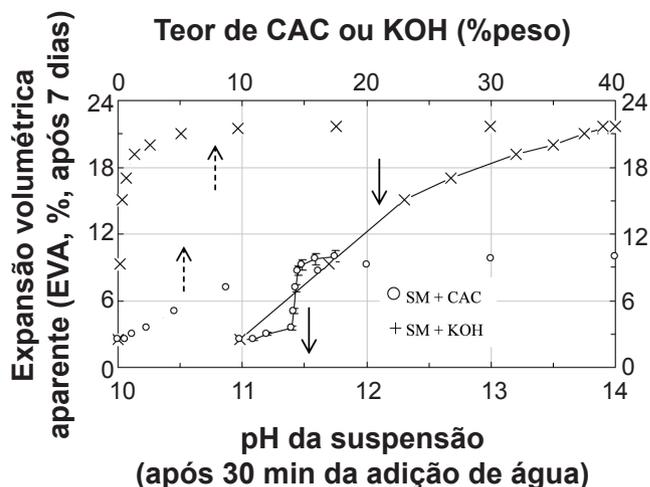


Figura 3: Efeito da adição de cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou hidróxido de potássio (KOH) no pH e expansão volumétrica aparente (EVA) de suspensões de sínter de magnésia (30 min após adição de água).

[Figure 3: Effect of calcium aluminate cement or potassium hydroxide addition on pH and apparent volumetric expansion of magnesia sinter suspensions (after 30 min of water addition).]

Suspensões de magnésia cáustica com cimento de aluminato de cálcio

A Fig. 4 representa os resultados de medida de EVA e pH (Fig. 4a) e DRX para suspensões contendo MC e AC (Fig. 4b) ou MC e CAC (Fig. 4c), após 7 dias a 50°C . A adição de AC reduziu os níveis de EVA observados para a suspensão de MC, mas não afetou significativamente seu pH. Como observado para o SM (Fig. 2) e nos resultados de DRX (Fig. 4b), esse efeito é resultado da substituição da MC por outro material não-reativo e não de modificações na reação de hidratação. A substituição da MC por CAC, por outro lado, revelou outros aspectos interessantes. Adições de CAC acima de 2,5% peso aumentaram o nível de EVA, ao mesmo tempo em que as intensidades dos picos de periclásio e brucita foram reduzidas. Além disso, o composto conhecido como hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [10-13] também foi identificado. Esse resultado indica que, nessas suspensões, a EVA não foi causada somente pela hidratação da MC, mas também pela geração de hidrotalcita.

A hidrotalcita possui uma estrutura cristalina lamelar composta por camadas positivamente carregadas de hidróxido de Mg e Al e uma região inter-lamelar contendo diferentes ânions e moléculas de água. Ela é gerada quando cátions Al^{3+} substituem alguns dos Mg^{2+} na estrutura da brucita, resultando em uma folha de octaedros de hidróxido de magnésio e alumínio que ganha uma unidade de carga positiva a cada íon Al^{3+} adicionado (os ânions localizados entre as lamelas de hidróxido mantêm a neutralidade elétrica) [10, 11]. Com base nesse mecanismo e no fato de que a hidratação do CAC promove uma abundante fonte de íons Al^{3+} [9], pode-se supor que a redução das intensidades dos picos de periclásio e brucita ocorreu porque os íons Mg^{2+} da

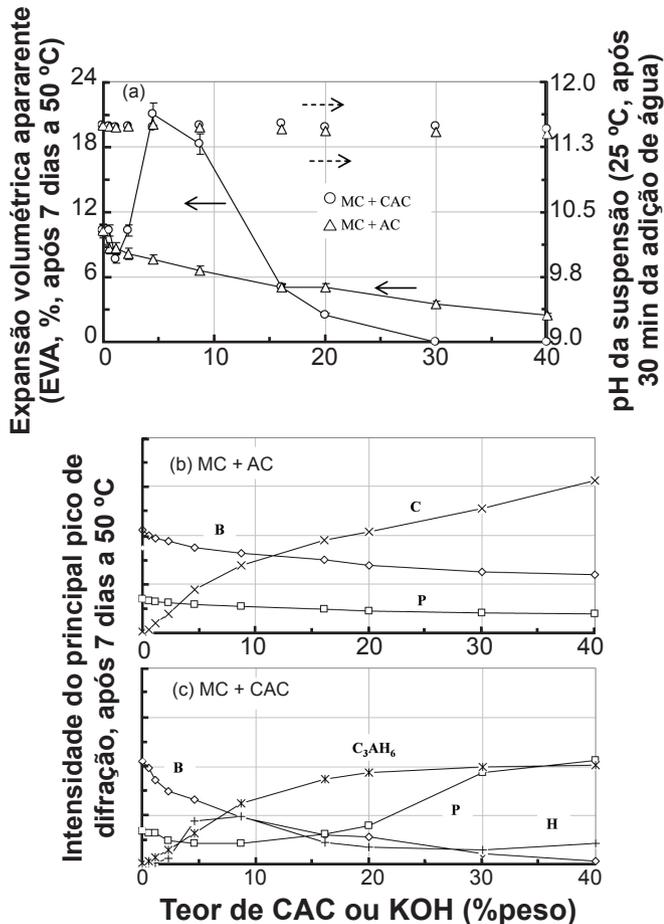


Figura 4: a) Expansão volumétrica aparente e pH e difração de raios X qualitativa para suspensões de magnésia cáustica (MC) contendo b) alumina calcinada (AC) ou c) cimento de aluminato de cálcio (CAC) (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido) (P = periclásio, B = brucita, C = coríndon, H = hidrotalcita, $C_3AH_6 = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$).

[Figure 4: a) Apparent volumetric expansion and pH and qualitative X-ray diffraction for caustic magnesium suspensions containing b) calcined alumina or c) calcium aluminate cement (after 7 days at 50 °C, in humid environment) (P = periclase, B = brucite, C = corundum, $C_3AH_6 = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)].

MC não foram convertidos em brucita e sim reagiram com os Al^{3+} do cimento, gerando hidrotalcita. É importante notar que a geração da hidrotalcita foi acompanhada de maiores valores de EVA que aqueles observados para a brucita (Fig. 4a). Esse aspecto pode ser associado com a grande quantidade de hidrotalcita gerada nessas amostras devido à favorável razão Mg^{2+}/Al^{3+} , à sua baixa densidade ($\rho_{Brucita} = 2,54 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{Hidrotalcita} = 2,18 \text{ g/cm}^3$) e ao maior espaçamento entre as lamelas de hidróxido ($h_{Brucita} = 3,4 \text{ \AA}$ e $h_{Hidrotalcita} = 23 \text{ \AA}$) [10, 11]. Para teores de CAC acima de 10% peso, menores níveis de EVA e menores intensidades nos picos de brucita e hidrotalcita foram observados, ao mesmo tempo em que o pico de periclásio se torna mais intenso. Esse aumento na fração de periclásio sugere que a adição do CAC reduziu os efeitos da hidratação do MgO por uma combinação de diferentes fatores. 1) Inicialmente, há a redução na fração volumétrica de MgO, que reduz mas não elimina totalmente

a EVA. 2) O aumento da resistência mecânica da suspensão devido à hidratação do cimento é evidenciado pelo aumento da intensidade do pico de C_3AH_6 . 3) O último aspecto está relacionado à estequiometria da geração de hidrotalcita e sua solubilidade em água. A hidrotalcita somente é gerada quando íons Mg^{2+}/Al^{3+} estão presentes em solução na razão atômica 3:1. Para razões abaixo ou acima desse valor, misturas de hidrotalcita e brucita ou hidrotalcita e boemita são geradas. [10, 13] Devido à baixa solubilidade do MgO e do $Mg(OH)_2$ em pH's alcalinos [3, 11], em uma suspensão de MC, a maior concentração de íons Mg^{2+} ocorre preferencialmente próximo à superfície das partículas, favorecendo seu recobrimento por uma camada de hidrotalcita [13]. Uma vez formada, sua baixa solubilidade interrompe a difusão dos íons Mg^{2+} e as reações de hidratação são inibidas. Como nas suspensões de MC com elevado teor de CAC a superfície total de MgO disponível para reação é reduzida, o teor total de hidrotalcita gerado é baixo e pequenos níveis de EVA são observados.

Comparação entre os efeitos da adição de CAC nas diferentes fontes de MgO

Os resultados da Fig. 1 e as cinéticas de hidratação do CAC e hidrotalcita podem ser relacionados para explicar os diferentes comportamentos observados entre SM e MC em presença desse ligante. A hidrotalcita pode ser gerada a) rapidamente e em grande quantidade se íons Mg^{2+} e Al^{3+} estiverem disponíveis simultaneamente em solução ou b) lentamente e em pequena quantidade se a relação de íons Mg^{2+}/Al^{3+} não estiver próxima a 3:1 [10, 11]. A MC é uma fonte de MgO muito mais reativa que o SM, causando um grande aumento de pH e liberação de íons MgO na suspensão. Além disso, ela se hidrata em um tempo próximo ao que o CAC libera os íons Al^{3+} , favorecendo a geração de uma grande quantidade de hidrotalcita, no lugar de brucita. Os níveis de EVA observados são dependentes do teor de hidrotalcita gerados: elevados teores de MC (mais Mg^{2+} que Al^{3+}) geram grande quantidade de hidrotalcita e altos níveis de EVA; em elevados teores de CAC (mais Al^{3+} que Mg^{2+}), a hidrotalcita é gerada em pequenos teores e na superfície das partículas, preservando o MgO anidro e reduzindo a EVA. O SM, por outro lado, se hidrata lentamente (nas condições empregadas nesse trabalho) e, devido a isso, apenas poucos íons Mg^{2+} estão disponíveis para reagir nos primeiros dias do tratamento. Como, ao longo desse tempo, a hidratação do CAC consome os íons Al^{3+} para gerar os hidratos de aluminato de cálcio, a relação entre os íons Mg^{2+}/Al^{3+} não é favorável para gerar hidrotalcita em grande quantidade. Por outro lado, a hidratação de uma grande quantidade de CAC causa um aumento significativo no pH, favorecendo a geração de brucita e aumentando a EVA.

CONCLUSÕES

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) pode afetar significativamente o comportamento de hidratação de diferentes fontes de MgO. Para as suspensões de síntese

de magnésia (SM), os resultados de difração de raios X qualitativos e as medidas de expansão volumétrica aparente revelaram que quanto maior o teor de CAC (válido até 40% peso adicionado neste trabalho), maior a quantidade de $Mg(OH)_2$ gerada e maior o nível de dano mecânico causado. Esse efeito foi atribuído ao aumento do pH das suspensões causado pela hidratação do CAC que favorece a formação do $Mg(OH)_2$ por meio do princípio de deslocamento de equilíbrio químico. Para a MC, devido à sua reatividade química intrinsecamente superior, o pH das suspensões não foi significativamente afetado pela adição de CAC. Ao mesmo tempo, teores de CAC até 10% peso geraram grandes quantidades do composto conhecido como hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), que, por causa de sua baixa densidade, causou mais danos por EVA que a brucita. Acima desse teor de CAC (10-40% peso), os resultados de DRX mostraram que a hidrotalcita foi formada em menor quantidade, provavelmente na superfície das partículas de MC, comportando-se como uma barreira protetora, reduzindo a hidratação do MgO e os efeitos da EVA. Em ambos os casos, as amostras de referência com alumina calcinada (AC) no lugar do CAC, demonstraram que a substituição do MgO por outro composto inerte pode reduzir os danos por EVA, mas não afeta a velocidade de hidratação do MgO. Os resultados obtidos representam importantes aspectos tecnológicos. O controle do teor de CAC em formulações contendo MgO pode ser utilizado para minimizar os efeitos deletérios da EVA. Enquanto em composições com MC, altos teores de CAC tendem a reduzir a velocidade de hidratação e danos por EVA, para aquelas com SM, quanto menor o teor de CAC adicionado, menor a força motriz para a hidratação do MgO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, Alcoa Alumínio e Magnesita S.A. pelo suporte fornecido a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Nishikawa, Technology of monolithic refractories, Technical Report 33-7, Plibrico Japan Co. Ltd., Tokyo, Japão (1984) 98-101.
- [2] K. M. Parker, J. H. Sharp, Brit. Ceram. Trans. J. **81** (1982) 35-42.
- [3] G. K. Layden, G. W. Brindley, J. Am. Ceram. Soc. **46**, 11 (1963) 518-522.
- [4] A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, Taikabutsu Overseas **16**, 3 (1995) 3-11.
- [5] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, Ceram. Int. **33**, 5 (2007) 803-810.
- [6] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publ. Co. Inc., New York, EUA (1978) 102.
- [7] S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli, J. Chem. Techn. & Biotechn. **79**, 8 (2004) 816-821.
- [8] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Refract. Appl. News **9**, 2 (2004) 12-16.
- [9] J. R. Garcia, I. R. de Oliveira, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **53** (2007) 42-56.
- [10] R. Reichle, Chemtech **16** (1986) 58-63.
- [11] A. Vaccari, Appl. Clay Sci. **14** (1999) 161-198.
- [12] K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 495-503.
- [13] G. Ye, T. Troczynski, Ceram. Int. **32** (2006) 257-262. (Rec. 17/04/2008, Ac. 19/06/2008)