

Efeito da adição de microssilica na hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários*

(Microsilica addition as anti-hydration technique of magnesia in refractory castables)

R. Salomão¹, V. C. Pandolfelli

Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905
rflslm@gmail.com, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

A adição de microssilica (SiO_2) às formulações de concretos refratários contendo óxido de magnésio (MgO) é um conhecido modo de melhorar suas propriedades reológicas e trabalhabilidade. Na literatura, diversos estudos descrevem esse efeito como sendo causado pela formação de um silicato hidratado de magnésio na superfície das partículas de MgO , responsável pela diminuição de sua reatividade. No entanto, os potenciais benefícios em relação à redução dos danos causados pela hidratação do MgO em concretos refratários que esse mecanismo pode proporcionar não foram avaliados de forma sistêmica. Neste trabalho, o impacto da adição de microssilica na velocidade de hidratação de sinter de MgO em concretos refratários foi avaliado por meio de medidas de fluidez sob vibração, expansão volumétrica aparente, resistência mecânica e comportamento de secagem. Entre outros pontos, foi verificada uma significativa redução na velocidade de hidratação do MgO , bem como nos danos mecânicos causados à estrutura do concreto.

Palavras-chave: óxido de magnésio, microssilica, hidratação, concretos refratários.

Abstract

Magnesia hydration is an important concern when it is added to refractory castables. The volumetric expansion that follows this reaction can cause the material's breakdown. Recent reports in literature suggest that if this reaction could be halted or slowed down, significant benefits in castables properties would be attained. In this work, microsilica addition was employed as a magnesia anti-hydration technique (MAHT). Using apparent volumetric expansion (AVE) and mechanical strength measurements, the drying behavior and X-ray diffraction, an anti-hydration mechanism based on the generation of protective magnesium silicate coating is proposed. Its limitations and effects upon castables processing were also evaluated.

Keywords: magnesia, hydration, microsilica, refractory castables.

INTRODUÇÃO

A adição de óxido de magnésio (MgO ou magnésia) em formulações de concretos refratários é geralmente limitada a um teor máximo de 10% peso de partículas grosseiras ($D_{\text{Partícula}} > 50 \mu\text{m}$) devido à expansão volumétrica que acompanha a reação de hidratação desse óxido [1, 2]. Essa expansão está relacionada à diferença de densidade entre o óxido ($\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$) e o hidróxido ($\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,4 \text{ g/cm}^3$) de magnésio e, com frequência, causa a ruptura do material [2-4]. Como concretos refratários contendo MgO possuem grande importância tecnológica, diversos trabalhos na literatura descreveram técnicas anti-hidratação (TAH),

como possíveis soluções para esse problema [4-9].

As TAH foram desenvolvidas para evitar os danos causados pela hidratação do MgO por meio da interrupção dessa reação. Trabalhos recentes mostraram que, se a velocidade de hidratação do MgO for reduzida durante as etapas de mistura, cura e secagem, as propriedades mecânicas dos concretos podem ser significativamente melhoradas [3]. A adição de microssilica é uma das TAH's mais exploradas em concretos devido ao seu baixo custo e efetividade. Diversos trabalhos registraram a combinação de MgO-SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ em concretos refratários [6, 8, 10-12]. Os efeitos mais bem documentados da adição de microssilica são o aumento da fluidez do concreto [13] e a atenuação das tensões de compressão geradas durante a formação de espinélio (Al_2MgO_4) [12]. No primeiro caso, devido à sua forma esférica, as partículas de microssilica produzem um efeito lubrificante, reduzindo fricção entre os componentes do concreto e aumentando sua fluidez [13, 14].

¹Endereço Atual: Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Rua da Catequese, 242 Santo André-SP, 09090-400, Brasil.

* Premio Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007.

Além disso, a presença de uma pequena quantidade de compostos de baixa refratariedade (como cordierita, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) permite uma melhor acomodação das tensões expansivas geradas durante a espinelização *in situ* na estrutura dos concretos [12]. Outro importante aspecto é o efeito ligante que a associação de microssilica e magnésia promove [14, 15]. Esse mecanismo é descrito como a geração de um gel hidratado à base de silicato de magnésio ($\text{MgHSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) entre as partículas de óxido ou hidróxido de magnésio e microssilica ou sílica coloidal [10, 13-15]. Essa reação pode reduzir a velocidade de hidratação do MgO [10, 15] e, em alguns casos, pode ser utilizada na consolidação dos concretos, sem o uso de outros ligantes [12]. No entanto, os detalhes desse mecanismo ainda não foram totalmente explorados devido às dificuldades experimentais e ao interesse tecnológico envolvido.

Baseado nos recentes avanços obtidos em relação ao entendimento do comportamento de hidratação do MgO [2, 3], o presente trabalho teve por objetivo investigar o impacto da adição de microssilica na hidratação do MgO e seus efeitos nas propriedades de concretos refratários. Utilizando medidas de fluidez e testes de hidratação-desidratação [3], medidas de resistência mecânica e expansão volumétrica aparente (EVA) [2], perfis de velocidade de secagem [16] e difração de raios X, os autores propuseram um mecanismo de proteção baseado na solubilidade da sílica amorfa [17]. Os potenciais benefícios e limitações dessa técnica anti-hidratação também são apresentados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma composição de concreto refratário vibrável de alta alumina e contendo 6% peso de sínter de MgO ($D_{50} = 15 \mu\text{m}$, Magnesita S.A., Brasil), 6% peso de cimento de aluminato de cálcio (CA14M, Almatís, EUA), 5,5% peso de água, 0,25% peso de um dispersante à base de poli(etileno glicol) (Bayer, Alemanha) foi empregada nos testes (descrição detalhada da composição pode ser encontrada na Tabela I). Microssilica (971-U, Elkem, Noruega) foi adicionada à composição em diferentes quantidades (0,25-2% peso). Composições de referência sem magnésia e sem-magnésia-e-sem-microssilica também foram testadas (o sínter de MgO foi substituído por aluminas calcinadas de granulometria equivalente).

As formulações de concreto foram misturadas e homogeneizadas em um misturador planetário por 10 minutos e, ao fim desse tempo, sua fluidez foi medida após 10 s de vibração (50% da potência máxima do equipamento). Em seguida, as formulações foram moldadas em moldes cilíndricos: 40 x 40 mm, para testes de secagem e hidratação e medidas de resistência mecânica, e 70 x 70 mm, para avaliação da expansão volumétrica aparente (EVA) [2]. O período inicial de cura foi realizado em uma câmara climatizada Voetech 2020, a 8 °C, durante 24 h. Essa condição foi empregada para garantir um mínimo de resistência mecânica para desmoldagem, sem hidratação significativa do MgO [2]. Os testes de hidratação foram realizados após esse período,

Tabela I - Concreto refratários e suspensões de sínter de MgO estudados

[Table I - Refractory castable and magnesia sinter suspension compositions analyzed]

Matérias primas	%peso
<i>Concreto refratário com sínter de MgO</i>	
Aluminas eletrofundidas brancas e calcinadas *	86-88
Cimento de aluminato de cálcio **	6
Sínter de MgO (98%peso de MgO) ***	6
Microssilica ****	0-2
Água	5,5
Dispersante (à base de polietileno glicol)	0,25
<i>Suspensões de sínter de MgO</i>	
Sínter de MgO (98%peso de MgO) ***	90-100
Microssilica ****	0-10
Água	30
Dispersante (à base de polietileno glicol)	1,5

* Elfusa, Brasil; ** Almatís, EUA;

*** Magnesita S.A., Brasil; **** Elkem, Noruega

expondo as amostras a um ambiente úmido, a 50 °C, por 7 dias. Durante esse período, a resistência mecânica, o perfil de velocidade de secagem e a expansão volumétrica das amostras foram avaliados a cada 24 h.

A resistência mecânica das amostras (secas a 350 °C, por 5 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min) foi medida por compressão diametral (ASTM C496-96) em um equipamento TestStar II, utilizando-se uma taxa de aplicação de carga constante de 40 N/s.

Os testes de secagem foram conduzidos em amostras úmidas, até 600 °C e sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um equipamento termogravimétrico [16]. Variação de massa e a temperatura nas amostras foram simultaneamente registradas. O parâmetro W e sua taxa de variação com o tempo (dW/dt , %/min), que representa a velocidade de secagem, foram calculados utilizando as equações

$$W(\%) = 100 \times (M_0 - M) / (M_0 - M_F) \quad (A)$$

$$(dW/dt)_i = (W_{(i+10)} - W_{(i-10)}) / (t_{(i+10)} - t_{(i-10)}) \quad (B)$$

onde M é valor instantâneo de massa registrado em um determinado tempo t_i , durante o aquecimento, M_0 e M_F são, respectivamente, os valores das massas inicial e final das amostras testadas.

A medida de expansão volumétrica aparente (EVA) consiste em medir as dimensões de amostras cilíndricas (70 mm x 70 mm) durante sua exposição a uma determinada condição de umidade e temperatura, ao longo de 7 dias [2]. A EVA foi calculada considerando-se o volume inicial das amostras como referência, por meio das equações

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

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

A equação C é utilizada para calcular o volume das amostras cilíndricas a um dado tempo, onde V_i é o volume, H é a altura, D é o diâmetro e e é a espessura da parede do molde (flexível e anti-aderente). Para o parâmetro EVA, V_0 é o volume inicial da amostra e V_E seu correspondente após a hidratação e expansão. Maiores detalhes da técnica e suas aplicações podem ser encontrados na literatura [2].

Para identificar os compostos formados durante a hidratação do MgO em presença de microsilica, suspensões aquosas de sinter de MgO contendo diferentes teores de microsilica (até 10% peso), 25% peso de água e 1,5% de dispersante foram preparadas. A mistura, moldagem e cura dessas amostras foram conduzidas nas mesmas condições empregadas para os concretos. Após o período de hidratação, as amostras foram secas em sílica gel, moídas ($D_{particula} < 45 \mu m$) e caracterizadas por difração de raios X (Siemens D 5000, Kristalloflex 710, $K\alpha = Cu, Ni$ filter). Esses resultados serão apresentados com a intensidade relativa do pico principal de difração de cada composto identificado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de microsilica reduziu o impacto da hidratação do MgO, como pode ser observado nos resultados de medida de EVA (Fig. 1a) e resistência mecânica (Fig. 1b). Para a amostra com MgO e sem microsilica, a resistência inicial (obtida após 24 h a 8 °C começa a cair após o terceiro dia de exposição à umidade, quando os primeiros sinais de EVA são verificados. Como na amostra de referência (sem MgO, Fig. 1c) os níveis de resistência mecânica aumentaram continuamente com o tempo de cura (resultados similares podem ser encontrados na literatura [18]), esse comportamento pode ser entendido como um indicativo de que o tensionamento causado pela hidratação do MgO atingiu os limites de resistência mecânica da estrutura dos concretos [2]. Por outro lado, quanto maior o teor de microsilica, menor os valores de EVA (para as amostras com 1 e 2% peso de microsilica a EVA não foi observada) e maior a resistência mecânica após 7 dias de cura. A Fig. 2 apresenta o aspecto dessas amostras.

Os resultados de EVA e medida de resistência mecânica podem ser associados ao perfil de velocidade de secagem das amostras antes (Fig. 3a) e após (Fig. 3b) à exposição à condição de hidratação. Antes da hidratação do MgO (após 24 h a 8 °C), a principal diferença observada no comportamento de secagem das composições contendo ou não microsilica foi a pequena redução na intensidade do pico relacionado à ebulição da água livre (entre 25 e 40 min ou entre 100-300 °C). Esse efeito é causado pela redução de permeabilidade que o melhor empacotamento decorrente da adição de microsilica causa [11, 14]. Os picos correspondentes à decomposição dos hidratos do cimento e do MgO apresentaram os mesmos baixos níveis de intensidade em ambos os casos (resultados similares podem ser

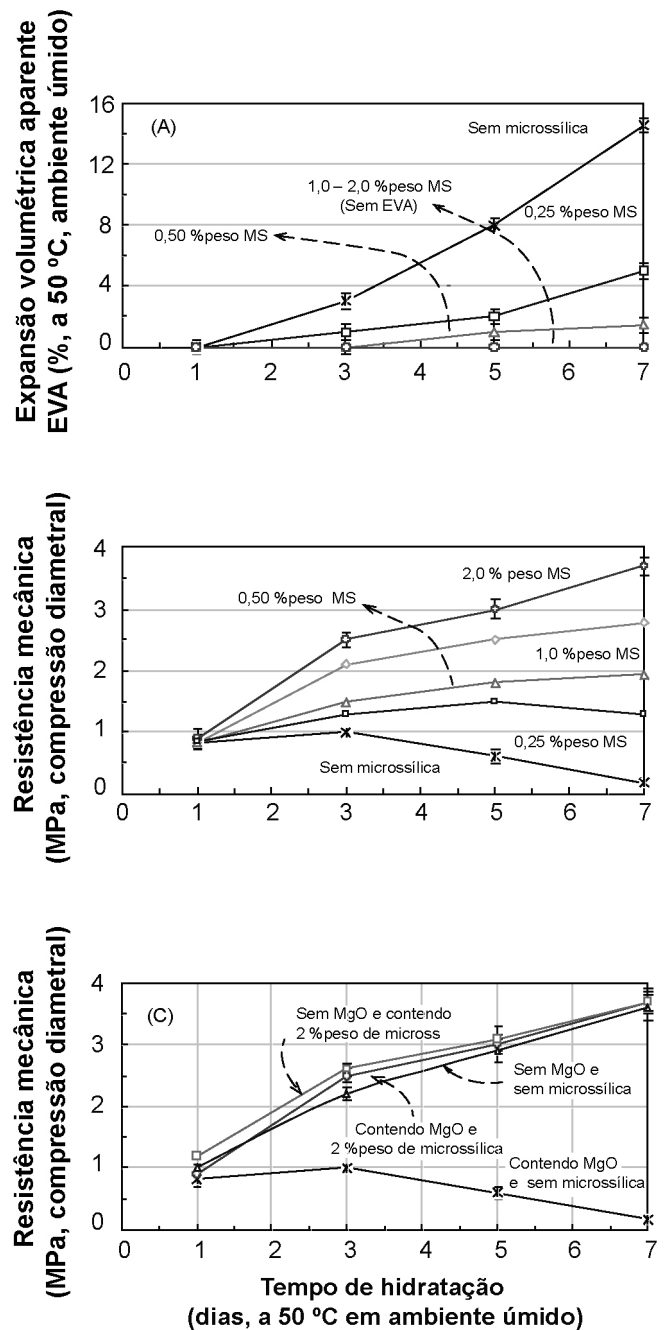


Figura 1: Testes de hidratação (até 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido): a) expansão volumétrica aparente (EVA), b) evolução da resistência mecânica e c) formulações de referência (sem MgO e sem-MgO-e-sem-microsilica).

[Figure 1: Hydration tests (up to 7 days, at 50 °C, in humid environment): a) apparent volumetric expansion (AVE), b) evolution of mechanical strength and c) reference samples (magnesia-free and magnesia-and-microsilica-free)].

encontrados na literatura [2, 18]).

Após o período de hidratação (7 dias a 50 °C, Fig. 3b), a adição de microsilica modificou consideravelmente os perfis de velocidade de secagem. Os três picos principais observados podem ser descritos como correspondentes à

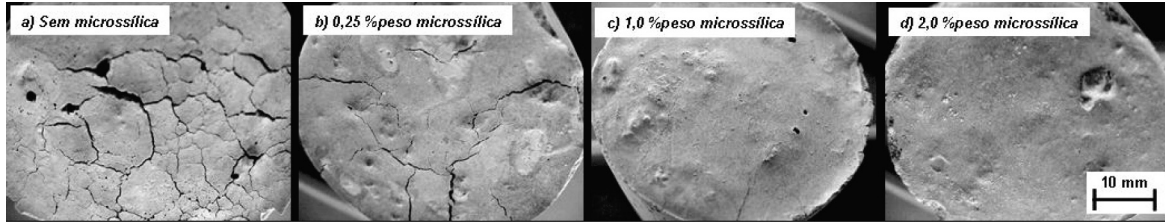


Figura 2: Aspecto das amostras de concreto refratário contendo MgO e diferentes teores de microsilica (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido).

[Figure 2: Aspect of the magnesia containing castables with different amounts of microsilica (after 7 days at 50 °C in humid environment)].

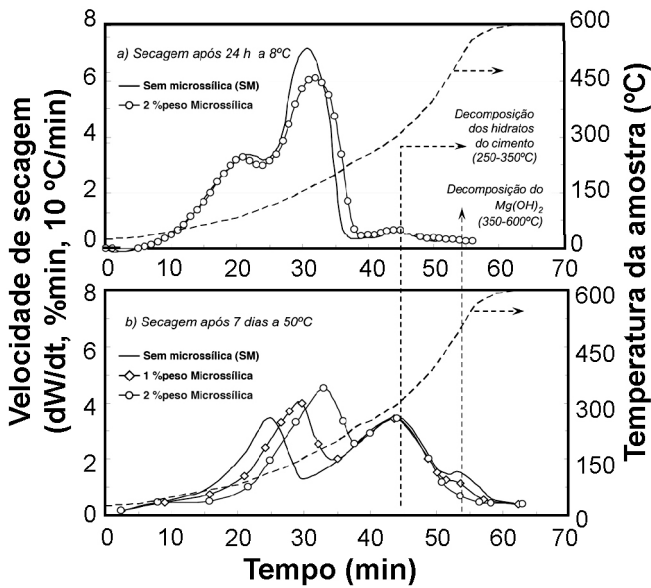


Figura 3: Perfil de velocidade de secagem para concretos contendo MgO e microsilica a) antes (24 h a 8 °C) e b) após (7 dias a 50 °C) a hidratação do MgO

[Figure 3: Drying rate profiles for microsilica containing castables a) before (24 h at 8 °C) and b) after (7 days at 50 °C) magnesia hydration].

ebulição da água (110-300 °C) e à decomposição dos hidratos do cimento (300-400 °C) e do Mg(OH)₂ (400-600 °C) [2, 3]. O aumento no teor de microsilica adicionado não afetou a hidratação do cimento, mas reduziu consideravelmente o pico de decomposição do Mg(OH)₂, indicando que a velocidade de hidratação do MgO foi reduzida para a amostra contendo 1% peso de microsilica e totalmente inibida para aquela com 2% peso. Outra importante consequência da adição de microsilica está associada ao aumento de intensidade do pico de ebulição da água e seu deslocamento para maiores temperaturas. Trabalhos na literatura sobre o comportamento de secagem de concretos refratários descrevem esse efeito como típico de materiais com baixa porosidade e permeabilidade [16, 18], indicando assim a ausência de trinca geradas pela hidratação do MgO. Esses resultados associados àqueles apresentados na Figura 1c indicam que o mecanismo pelo qual a adição de microsilica

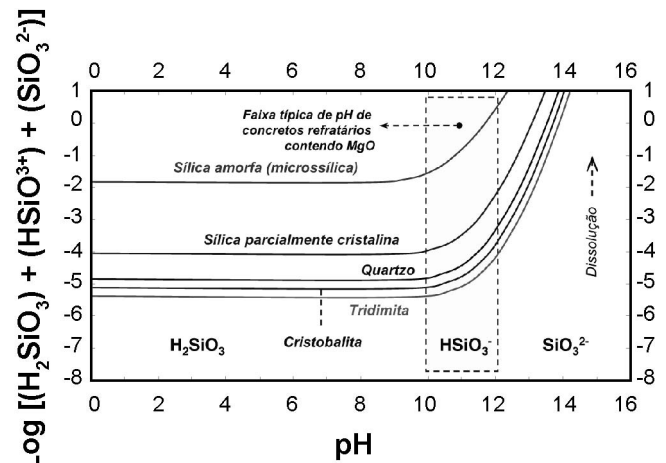


Figura 4: Comportamento de solubilidade da sílica. [Figure 4: Silica's dissolution behavior (14, 17)]

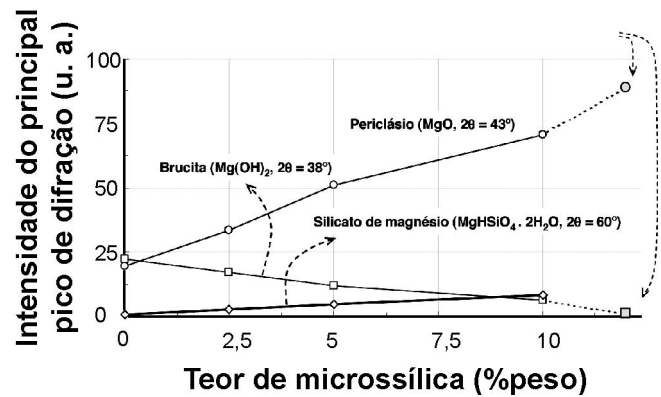


Figura 5: Intensidade dos picos principais de difração de raios X para suspensões aquosas de MgO e microsilica (após 7 dias a 50 °C). [Figure 5: X-ray diffraction for magnesia-microsilica aqueous suspensions, after 7 days at 50 °C].

minimiza os danos por EVA está baseado principalmente na interrupção da reação de hidratação do MgO e não no aumento de resistência mecânica dos concretos. Para avaliar essa hipótese, eles foram associados ao comportamento de dissolução da sílica amorfa [17] (Fig. 4), à difração de raios X das suspensões de MgO e microsilica após hidratação (Figs. 5 e 6) e às medidas de fluidez do concreto (Fig. 7).

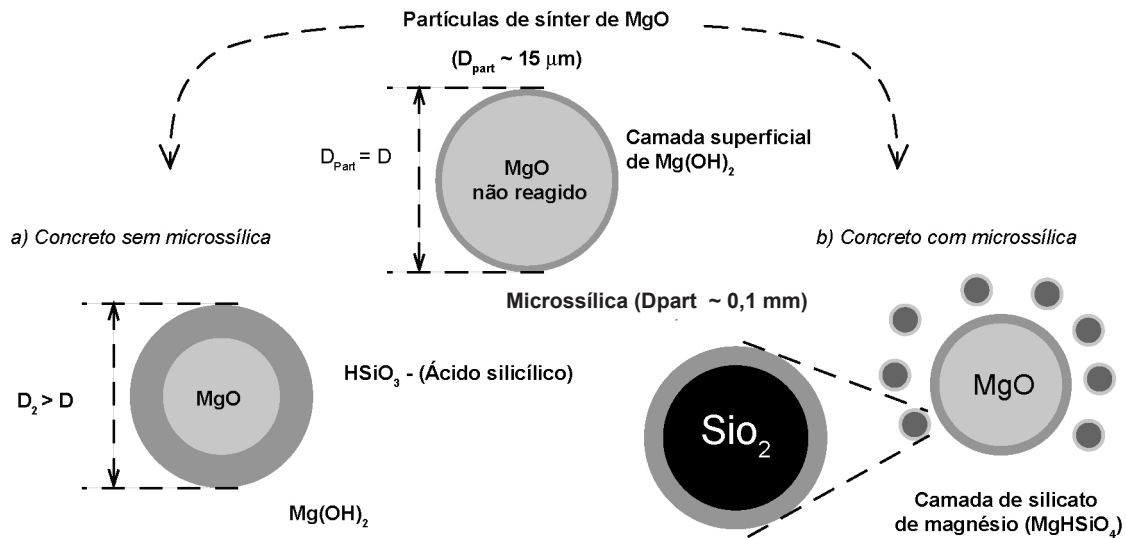


Figura 6: Representação esquemática do mecanismo anti-hidratação da microsilica para o MgO.

[Figure 6: Schematic view of microsilica's anti-hydration mechanism for magnesia].

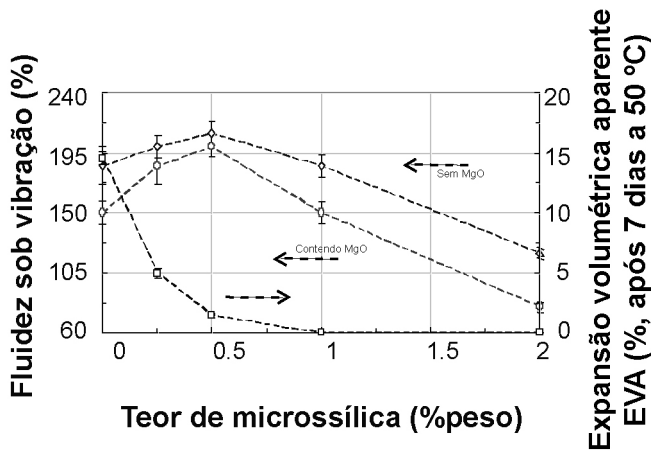
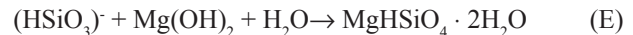


Figura 7: impacto da adição de microsilica na fluidez sob vibração e expansão volumétrica aparente dos concretos contendo MgO.

[Figure 7: Impact of microsilica content on castables' flowability under vibration and apparent volumetric expansion (AVE)].

O comportamento de dissolução da sílica amorfa em função do pH do ambiente é baseado no diagrama de Pourbaix do silício [17, 20, 21] e foi recentemente empregado no estudo da atuação dos pós de alumínio e silício como antioxidantes em concretos refratários contendo carbono. A Fig. 4 indica que uma suspensão de sílica (ou de silício parcialmente oxidado) é estável em uma ampla faixa de pH (0-10) [14, 20, 21]. No entanto, quando uma fonte de sílica amorfa de alta área superficial (como a microsilica) é exposta a um ambiente altamente alcalino ($10 \leq \text{pH} \leq 12$, como o ambiente encontrado em concretos refratários contendo MgO e cimento de aluminato de cálcio), ela se dissolve parcialmente, gerando ácido silicilico (HSiO_3) [14, 15, 20]. Se essa dissolução ocorrer em presença de MgO,

o ácido silicilico é rapidamente atraído pela camada de Mg(OH)_2 que recobre a superfície das partículas de MgO, gerando uma camada de silicato de magnésio hidratado [15], de baixa cristalinidade e descrita pela Equação E:



O silicato de magnésio apresenta baixa solubilidade em água (em pH alcalino) [15] e, devido a isso, atua como camada protetora inibindo a hidratação do MgO. Esse efeito pode ser claramente observado nos resultados de difração de raios X das suspensões de MgO e microsilica (Fig. 5). Eles indicam que, após o período de hidratação (7 dias a 50°C), na amostra sem microsilica, houve a formação de um sistema composto por MgO anidro (periclásio, $2\theta = 43^\circ$) e parcialmente hidratados (brucita, $2\theta = 43^\circ$). Com a adição de microsilica, a fração de brucita começa a diminuir e a intensidade do pico de difração do periclásio se aproxima do nível observado para a amostra de referência (como recebida e sem hidratação). Ao mesmo tempo, também pode ser observado o aumento da intensidade do pico referente à camada protetora de silicato de magnésio ($\text{MgHSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\theta = 60^\circ$). A baixa intensidade desse pico é devida à reduzida cristalinidade desse composto e à pequena quantidade formada (uma fina camada na superfície das partículas de MgO). A Fig. 6 mostra uma representação esquemática desse mecanismo.

Os resultados das Figs. 1a, 3b e 5 indicam que a eficiência dessa técnica depende fortemente das quantidades de ácido silicilico e, conseqüentemente, microsilica disponíveis para reagir com o MgO, de modo a satisfazer a estequiometria da reação. Esse aspecto apresenta uma boa correlação com o impacto da adição de microsilica à fluidez dos concretos (Fig. 7). Devido ao efeito lubrificante de suas partículas esféricas, a adição de microsilica às formulações de

concretos refratários pode aumentar sua fluidez [13]. O teor otimizado de microssilica para cada formulação é atingido quando todas as partículas do concreto são recobertas por uma camada de partículas de microssilica, de modo análogo à ação dos dispersantes. Acima dessa quantidade, a adição de microssilica passa a requerer maiores quantidades de água, devido ao aumento da área superficial do concreto, causando a redução da fluidez.

Para as composições com e sem MgO testadas, os maiores níveis de fluidez foram obtidos para um teor de microssilica igual a 0,5% peso. Como teores acima desse valor (pelo menos 1% peso) foram requeridos para reduzir significativamente a EVA (Fig. 1a) e a velocidade de hidratação do MgO (Fig. 2b), pode-se afirmar que a adição de microssilica atua favoravelmente como mecanismo anti-hidratação quando o teor de microssilica adicionado à formulação é suficiente para recobrir a superfície de todas as partículas do concreto. Baseado nisso, é razoável assumir que, composições com maiores áreas superficiais (geralmente, aquelas que apresentam maiores teores de partículas finas, com as autoescoantes) necessitariam de maiores teores de microssilica para inibir totalmente a hidratação do MgO e vice-versa.

CONCLUSÕES

A adição de microssilica pode atuar favoravelmente reduzindo os efeitos deletérios da hidratação do MgO em concretos refratários. Seu mecanismo anti-hidratação está baseado na geração de uma barreira protetora na superfície das partículas de MgO. Em pH alcalino (como o dos concretos contendo MgO), a microssilica se dissolve parcialmente gerando ácido silicilico, (HSiO_3), que é atraído pela camada de Mg(OH)_2 presente na superfície das partículas de MgO. O resultados dessa reação de neutralização ácido-base é a geração de uma barreira insolúvel de silicato de magnésio hidratado, que reduz a velocidade de hidratação do MgO. Os melhores resultados desse mecanismo foram obtidos quando todas as partículas do concreto foram recobertas por uma camada de partículas de microssilica. Essa condição implica que a quantidade mínima de microssilica necessária para esse mecanismo seja definida pela área superficial do concreto e pelo teor de MgO na formulação. Aspectos importantes dessa técnica anti-hidratação (TAH): 1) é de baixo custo e pode ser facilmente aplicada às formulações de concretos já existentes, com pequenas modificações; 2) para teores de MgO abaixo de 10% peso, o teor de microssilica requerido (1-2% peso) não causa redução significativa de refratariedade e 3) em sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, a presença de microssilica gera benefícios extras, aumentando a fluidez dos concretos e ajudando na acomodação das tensões expansivas geradas na espinelização *in situ*, com descrito na literatura [14, 16, 17].

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Apoio à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), à Alcoa Alumínio e à Magnesita S.A. pelo suporte fornecido.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, Taikabutsu Overseas **16**, 3 (1995) 3-11.
- [2] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, Ceram. Int. **33**, 5 (2006) 803-810.
- [3] R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Hydration dehydration behavior of magnesia sinter in refractory castables", Ceram. Int. (2007) aceito.
- [4] A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida, Taikabutsu Overseas **17**, 2 (1996) 21-26.
- [5] Y. Koga, M. Sato, K. Sekeguchi, S. Iwamoto, Taikabutsu Overseas **18**, 1 (1997) 43-47.
- [6] M. M. Ali, A. K. Mullick, Cement and Concrete Res. **28**, 11 (1998) 1585-1594.
- [7] S. Chen, G. Chen, J. Cheng, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 7 (2000) 1810-1812.
- [8] C. Ödegård, Proc. UNITECR 2001, Cancun (2001) 4-7.
- [9] A. Yoshida, T. Nemoto, A. Kaneyasu, Proc. UNITECR 2003, Osaka (2003) 21-30.
- [10] K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 3071-3077.
- [11] B. Sandberg, T. Mosberg, Ceram. Trans. **4** (1989) 245-258.
- [12] B. Sandberg and B. Myhre, Proc. UNITECR 1995, Kyoto (1995) 19-22.
- [13] B. Myhre, Proc. 3rd India Int. Refract. Cong., Calcutta (1998) 11-13.
- [14] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New York (1979) pp. 3-104.
- [15] J. Temuujin, K. Okada, K. J. D. MacKenzie, J. Solid State Chem. **138** (1998) 169-177.
- [16] M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, M. M. Akyoshi, V. C. Pandolfelli, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 7 (2003) 1146-1148.
- [17] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, New York (1966) pp. 458-463.
- [18] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akyoshi, V. C. Pandolfelli, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 7 (2004) 2073-2078.
- [19] V. G. Domiciano, J. R. Garcia, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **84**, 5 (2005) 9101-9105.
- [20] V. G. Domiciano, I. R. Oliveira, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **84**, 10 (2005) 31-36. (Rec. 12/08/2007, Ac. 31/08/2007)