

Q.F. 29



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

*TEMA:*

**Determinação do Calor Necessário Para a  
Queima da Porcelana**

**AUTOR: Agostinho Maluzane Malate**

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

TEMA:

**Determinação do calor necessário para a  
queima da porcelana**

Autor: **Agostinho Maluzane Malate**

Supervisor: **Prof. Doutor Carvalho M. de O. Madivate**

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 05-T.L.
DATA 13.07.06
AQUISIÇÃO 2.Festa
COTA.....

Maputo, 25 de Janeiro de 2002

### AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos ao meu supervisor Prof. Doutor Carvalho Madivate, pela sua orientação, pré-disposição permanente para a discussão dos assuntos e todo o inestimável apoio nas sucessivas etapas de trabalho, sem os quais, julgo que não teria sido possível levar avante o meu trabalho.

O meu especial agradecimento à Doutora Sabine Verryn e a Doutora Maggi Loubser, do Departamento de Ciências da Terra, da Faculdade de Ciências da Universidade de Pretória, por terem permitido a realização do estágio e por todo apoio prestado durante o estágio.

Quero ainda, muito sinceramente, manifestar a minha gratidão às diversas entidades individuais e institucionais que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os docentes e funcionários do Departamento de Química, pelo tempo por eles dedicado à minha formação. A todos eles os meus mais cordiais agradecimentos.

O autor

*Agostinho Maluzane Malate*

(Agostinho Maluzane Malate)

**DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base nos meios que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, aos 25 de Janeiro de 2002

O autor

*Agostinho Maluzane Malate*

(Agostinho Maluzane Malate)

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra à minha irmã Mônica  
pela educação cautelosa, encorajamento e apoio moral,  
aos meus amigos David e Isabel pelo apoio prestado em todos os momentos  
críticos da minha carreira estudantil e a todos  
os meus irmãos.

O autor

*Agostinho Maluzane Malate*

(Agostinho Maluzane Malate)

### RESUMO

No presente trabalho, usa-se parte dos resultados obtidos no estudo do sistema **caulino de Ribáuê-feldspato de Carapira-areias de Marracuene**, para testar um procedimento para o cálculo do calor necessário para a queima da porcelana. Uma revisão da literatura existente mostra que esta grandeza termodinâmica já mereceu uma atenção especial no caso da produção do vidro e do cimento, enquanto que no caso da porcelana pouco ou nada tem sido descrito; tal pode dever-se aparentemente à maior dificuldade em determinar experimentalmente esta grandeza no caso da porcelana.

A determinação experimental desta grandeza para o vidro e para o cimento tem sido feita por meio da calorimetria. O uso de um procedimento idêntico para a porcelana não teria bons resultados, devido aos longos períodos de queima praticados na produção da porcelana e ao facto de a composição do produto final variar muito com o ciclo de queima escolhido.

Para se poder calcular esta grandeza é necessário definir correctamente o estado inicial e o estado final e ligar os dois estados por meio de equações termoquímicas (reais ou hipotéticas). Para a definição dos estados inicial e final foram usados os métodos de fluorescência de raios X para a determinação da composição química e difracção de raios X e análise racional para a determinação da mineralogia das matérias primas e do produto final.

A ligação dos estados inicial e final foi feita considerando a transformação - quartzo( $\alpha$ ) em quartzo( $\beta$ ), a conversão da caulinite em mulite e a fusão do feldspato. Foi também considerada a dissolução do quartzo( $\beta$ ) e a dissolução da mulite. Não foram considerados os calores de mistura dos feldspatos sódico e potássico.

O cálculo do calor em causa foi feito com base na lei de Hess. Para simplificar os cálculos, consideraram-se as transformações como decorrendo à temperatura ambiente e os produtos formados à temperatura ambiente são aquecidos até a temperatura final T.

No desenvolvimento do modelo para o cálculo do calor envolvido na queima da porcelana, foram considerados dois procedimentos: um considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e feldspato sódico e o outro considerando o feldspato como sendo constituído apenas por feldspato potássico, um teste feito para saber se pelo facto de o feldspato usado na preparação das massas ser maioritariamente feldspato potássico, pode-se ou não simplificar os cálculos, tratando todo o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico. Pensa-se que, pelo facto de K e Na terem propriedades semelhantes, as grandezas termodinâmicas de  $K_2O.Al_2O_3.SiO_2$  e  $Na_2O.Al_2O_3.SiO_2$  terão a mesma ordem de grandeza.

Os resultados da determinação da entalpia  $\Delta H^\circ(T)$ , necessária para a queima da porcelana, são da ordem de  $10^4$  KJ/Kg de porcelana e variam de 4348 a 6770 KJ/Kg de porcelana.

Os resultados obtidos usando o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico apresentam desvios na ordem de 0,2% em relação aos resultados obtidos considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e de feldspato sódico.

## ÍNDICE

1.	Introdução.....	1
2.	Calor necessário para a queima da porcelana .....	3
3.	Transformações que ocorrem durante a queima da porcelana .....	6
4.	Caracterização das matérias primas e do produto final .....	11
4.1.	Generalidades .....	11
4.2.	Métodos de análise por fluorescência e difracção de raios X .....	12
4.2.1.	Raios X .....	12
4.2.2.	Produção de raios X .....	13
4.2.3.	Espectros de raios X .....	13
4.2.4.	Análise por fluorescência de raios X (FRX) .....	14
4.2.4.1.	Princípio do método .....	14
4.2.4.2.	Espectrómetro de fluorescência de raios X .....	14
4.2.5.	Análise por difracção de raios X (DRX) .....	15
4.2.5.1.	Conceito de difracção de raios X .....	15
4.2.5.2.	Espectrómetro de difracção de raios X .....	15
4.2.5.3.	Análise quantitativa .....	16
4.2.6.	Preparação das amostras para FRX e DRX .....	18
4.3.	Resultados experimentais .....	19
4.3.1.	Resultados da caracterização das matérias primas .....	19
4.3.2.	Resultados da caracterização do produto final .....	22
5.	Determinação da composição química da fase vítrea .....	25
6.	Cálculo do calor necessário para a queima da porcelana [ $\Delta H^\circ(T)$ ] .....	28
6.1.	Introdução .....	28
6.2.	Dados termodinâmicos .....	29
6.3.	Determinação da entalpia térmica $\Delta H^\circ_1(T)$ envolvida na transformação de quartzo .....	33



6.4. Determinação da entalpia térmica envolvida na transformação de feldspato .....	34
6.5. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_4(T)$ envolvida na transformação da caulinite.....	35
6.6. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_5(T)$ envolvida na dissolução do quartzo .....	36
6.7. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_6(T)$ envolvida na dissolução da mulite .....	36
6.8. Resultados da determinação do calor necessário para a queima da porcelana .....	37
7. Análise dos resultados .....	40
8. Conclusões .....	44
9. Bibliografia .....	45
10. Anexos .....	49

ANEXO I: Espectros de DRX não interpretados das amostras de porcelana usadas no presente trabalho.

ANEXO II: Espectros de DRX interpretados das amostras de porcelana usadas no presente trabalho.

ANEXO III: Proporções mássicas usadas na preparação das composições.

ANEXO IV: Procedimento para a estimativa de  $C_p$  da mulite no estado vítreo.

ANEXO V: Procedimento para a estimativa da entalpia de formação da mulite no estado vítreo.

ANEXO VI: Determinação da entalpia de formação de feldspato potássico no estado vítreo a partir da fase cristalina.

ANEXO VII: Diagrama ternário do sistema caulino-feldspato-quartzo onde estão representadas as composições e os seus valores de  $\Delta H^{\circ}(T)$ .

### Lista de abreviaturas

crist-cristalino  
vitr-vítreo  
amb-ambiente

## 1. Introdução

Este trabalho integra-se no contexto geral dos esforços empreendidos pelo **Projecto de Cerâmica**, de estudar as matérias primas minerais existentes em Moçambique, tendo em vista a sua potencial aplicação industrial.

No âmbito do presente projecto, estão em curso estudos sistemáticos de caulinos, feldspatos e quartzos, com o fim de desenvolver composições que podem ser usadas para a produção de diferentes artigos do grupo da cerâmica branca. Estas composições são tratadas como parte integrante do sistema ternário caulino-feldspato-quartzo.

No presente trabalho, usa-se parte dos resultados obtidos no estudo do sistema **caulino de Ribáuè-feldspato de Carapira-areias de Marracuene**, para testar um procedimento para o cálculo do calor necessário para a queima da porcelana. Esta grandeza é de extrema importância na avaliação do rendimento energético do processo. Uma revisão da literatura existente mostra que esta grandeza termodinâmica já mereceu uma atenção especial no caso da produção do vidro e do cimento (KRÖGER 1953, KRÖGER *et al.* 1958, KRÖGER 1958, PUGH 1968, BABUSHKIN *et al.* 1985, CONRADT e PIMKHAOKHAN 1990, MADIVATE *et al.* 1996, MADIVATE 1998, MADIVATE 1999), enquanto que no caso da porcelana pouco ou nada tem sido descrito; Tal pode dever-se aparentemente à maior dificuldade em determinar experimentalmente esta grandeza no caso da porcelana.

A determinação experimental desta grandeza para o vidro (KRÖGER 1953, KRÖGER 1958, MADIVATE *et al.* 1996) e para o cimento (MADIVATE, 1999), foi feita por meio da calorimetria. O uso de um procedimento idêntico para a porcelana não teria bons resultados, devido aos longos períodos de queima praticados na produção da porcelana e ao facto de a composição do produto final variar muito com o ciclo de queima escolhido.

Pelas razões expostas, pretende-se desenvolver neste trabalho um procedimento para o cálculo do calor necessário para a queima da porcelana. Para tal é necessário, basicamente:

- Caracterizar suficientemente bem as matérias primas e os produtos cozidos (porcelana) que representam o estado inicial e o estado final do processo em estudo, caracterização necessária no cálculo de qualquer variação de entalpia que acompanha um determinado processo.

Para este fim determinou-se a composição química e mineralógica das matérias primas e do produto final por meio da fluorescência e difracção de raios X, respectivamente. Para a determinação da composição da fase vítrea usou-se um método de cálculo que assenta na composição química do produto final e na composição mineralógica das fases cristalinas presentes no produto final.

- Ligar o estado inicial e o estado final por meio de equações termoquímicas (reais ou hipotéticas).

A sequência de equações termoquímicas propostas para ligar o estado inicial e o estado final, foi seguida tomando como base os realizados realizados por BRINDLEY E NAKAHIRA (1959), LUNDIN (1959), SCHÜLLER (1963), SCHMIDT (1978) e HENNICKE (1985), sobre as transformações que têm lugar durante a queima da porcelana.

Os dados termoquímicos necessários foram extraídos das obras de SPENCER (1973), BABUSHKIN et al. (1985), HENNICKE (1985), CONRADT e PIMKHAOKHAN (1990) e KNACKE et al. (1991).

No desenvolvimento do modelo para o cálculo do calor envolvido na queima da porcelana consideram-se dois procedimentos: Um considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e feldspato sódico e o outro considerando o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico. Os resultados obtidos pelas duas vias são comparados para verificar o impacto do uso do procedimento simplificado nos desvios observados, pelo que pretende-se, com este teste saber se, pelo facto de o feldspato usado na preparação das massas ser maioritariamente feldspato potássico, pode-se ou não simplificar os cálculos,

tratando todo o feldspato como sendo constituído apenas por feldspato potássico. Pensa-se que, pelo facto de K e Na terem propriedades semelhantes, as grandezas termodinâmicas de  $K_2O.Al_2O_3.SiO_2$  e  $Na_2O.Al_2O_3.SiO_2$  terão a mesma ordem de grandeza.

## 2. Calor necessário para a queima da porcelana

Por analogia com o processo de fusão de vidro descrito por MADIVATE *et al.* (1996), pode-se considerar que a energia fornecida a um forno para a queima da porcelana ( $E_t$ ) é consumida nos seguintes processos:

- I- A primeira parte é consumida no aquecimento da mistura das matérias primas até à temperatura final de cerca de 1200 a 1400°C ( $E_I$ ). Esta representa a fracção da energia fornecida usada na transformação das matérias primas para se obter o produto desejado. Durante este processo, ocorrem várias transformações tais como a formação da fase vítrea, conversão de quartzo em cristobalite, conversão da caulinite em mulite, dissolução do quartzo e de outros componentes na fase vítrea;
- II- A segunda fracção representa uma parte da energia não utilizada no processo I, a qual se perde para o ambiente ( $E_{II}$ ). Esta compreende as perdas através das paredes do forno e de outras partes que compõem a unidade onde tem lugar o processo da queima.

Com base no exposto atrás, o balanço energético respectivo pode ser escrito na forma:

$$E_t = E_I + E_{II} \quad (1)$$

Na determinação das grandezas envolvidas nesta equação pode-se ver que  $E_t$  pode ser determinado com uma certa facilidade e exactidão, enquanto que  $E_I$  e  $E_{II}$  são grandezas cujo cálculo é um tanto ou quanto problemático.  $E_{II}$  é um termo difícil de avaliar pois a sua determinação depende do tempo de vida do forno e exige de entre outros, um conhecimento exacto do grau de corrosão e de erosão da estrutura do forno. Somente no caso onde  $E_I$  for conhecido com uma certa exactidão, pode-se determinar  $E_{II}$  a partir da equação (1).

A determinação de  $E_i$  tem merecido ainda uma atenção especial, pelo facto de esta representar a fracção de energia que é fornecida ao forno que se usa no processo de produção pròpriamente dito. A sua determinação exacta permite, por exemplo, formular os balanços energéticos da unidade de queima e calcular de forma mais exacta os graus de eficiência energética dos fornos que são de grande importância na caracterização do rendimento do processo.

A energia  $E_i$  pode ser determinada por métodos termoquímicos. Esta corresponde à variação de entalpia associada à transformação isobárica de uma mistura de matérias primas (caolino, feldspato e quartzo) à temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) no produto final e na respectiva quantidade de gás libertado durante a transformação, até à temperatura final  $T$  maior que  $1200^\circ\text{C}$  (RADCZEWSKI, 1969). Neste trabalho a energia  $E_i$  corresponde ao valor de  $\Delta H^\circ(T)$  da equação 2.

A variação de entalpia associada à queima de 1Kg de mistura das matérias primas para produzir porcelana e uma certa quantidade de gás é descrita pela equação (2).



Este valor de entalpia compreende:

- O calor necessário para elevar a temperatura das matérias primas e fases intermédias formadas durante o processo até às respectivas temperaturas de reacção ou transformação, calores das respectivas transformações, calores de fusão, calores de dissolução de certos componentes presentes na fase vítrea, assim como calores de mistura.

A variação de entalpia  $\Delta H^\circ(T)$  da equação (2) é calculada como a soma das variações de entalpia das equações usadas para ligar o estado inicial e o estado final.

A determinação da entalpia térmica  $\Delta H^\circ(T)$ , necessária para a queima da porcelana, é dificultada pelo não conhecimento exacto de todas as reacções que têm lugar durante a produção de porcelana e à falta de alguns dados termodinâmicos relevantes, o que levou o autor a fazer algumas considerações e introduzir várias simplificações e suposições.

A determinação de  $\Delta H^\circ(T)$  assenta na lei de Hess. O esquema da figura 1 ilustra o procedimento usado.

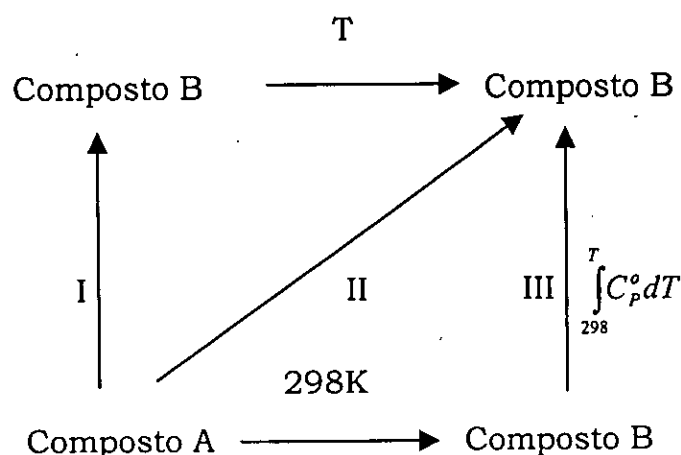


Figura 1: Esquema que descreve a Lei de Hess

A entalpia envolvida na transformação do composto A à temperatura ambiente em composto B à temperatura final T, seguindo o caminho II, pode ser determinada usando os caminhos I e III. Os dados termodinâmicos disponíveis permitem o uso do caminho III. Considera-se que as transformações ocorrem à temperatura ambiente (298K) e que os produtos são aquecidos até à temperatura final T seguindo o caminho III. A equação (3) descreve matematicamente este procedimento.

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) + \int_{298}^T C_p^\circ dT \quad (3)$$

Onde  $C_p^\circ$  é a capacidade calorífica á pressão constante.

Esta equação assume uma importância especial nestes cálculos, pelo facto de parte significativa dos calores de reacção ou de transformação no geral, estarem tabelados para a temperatura padrão de 298K e as grandezas pretendidas serem definidas para temperaturas diferentes da temperatura padrão (HENNICKE, 1985).

### 3. Transformações que ocorrem durante a queima da porcelana

Durante a queima da porcelana têm lugar as transformações características dos componentes individuais, as quais ocorrem de forma independente ou seja, mantêm as suas características independentemente das outras substâncias presentes até o instante em que começa a interacção entre os componentes da massa (SCHÜLLER, 1963).

Os estudos feitos por LUNDIN (1959), sobre as transformações que têm lugar durante a queima de composições do sistema trifásico caulino-feldspato-quartzo, mostram que se pode tratar a porcelana como sendo formada por:

**-Quartzo**, que provavelmente se transforma parcial ou integralmente em cristobalite cristalina.

A sílica ocorre naturalmente como  $\alpha$ -quartzo,  $\alpha$ -tridimite ou  $\alpha$ -cristobalite. A altas temperaturas a forma  $\alpha$  transforma-se na forma  $\beta$ , forma polimorfa estável a altas temperaturas (FISCHER 1987/88, CLEIN e HURLBUT 1999).

**-Fase vítrea**, que surge basicamente do fundido do feldspato. À cerca de 1100°C o feldspato funde. Ele representa a base da fase vítrea que se forma durante o arrefecimento e considera-se que os restantes contribuintes se dissolvem no fundido do feldspato. Para a formação do fundido contribui para além do feldspato, a sílica livre que provém em parte do quartzo introduzido como matéria prima e do quartzo presente no feldspato e no caulino e, por outro lado do quartzo resultante da transformação da caolinite. Segundo LUNDIN (1959), a dissolução do quartzo inicia aos 1200°C. Com o aumento da temperatura o quartzo vai sendo continuamente dissolvido, facto que faz com que em alguns

casos não se identifique nenhuma forma de quartzo no produto final (SCHÜLLER, 1963). A dissolução do quartzo no fundido pode ser parcial ou total dependendo do tempo e temperatura da queima, teor inicial do quartzo, tamanho das partículas, bem como a distribuição da fase dentro da matriz (LUNDIN 1959, WARRIER *et al.* 1989). As investigações feitas por SCHÜLLER (1962) com o microscópio óptico mostraram que, com o aumento do tamanho das partículas de quartzo, o grau de dissolução do quartzo na fase vítrea é reduzido.

O feldspato usado no presente trabalho é uma mistura de feldspato potássico e sódico. Esta mistura, ao ser aquecida, forma uma solução sólida perto dos 650°C e funde-se perto dos 1100°C (MASON 1958, CLEIN e HURLBUT 1999).

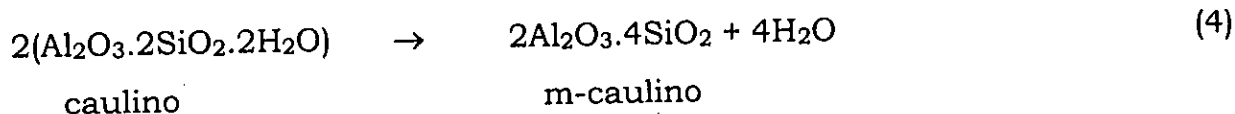
BRINDLEY e OUGLAND (1962) determinaram a mineralogia dos produtos cozidos em composições de caulino, feldspato e quartzo, usando a difração de raios X e compararam os seus resultados com os calculados com base no diagrama ternário verificaram que os erros causados por tratar o feldspato como sendo constituído apenas por feldspato potássico não são de grande significância. Neste trabalho, determinou-se o calor envolvido na queima da porcelana, considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e feldspato sódico e considerando o feldspato como sendo apenas feldspato potássico. Os desvios observados por tratar o feldspato como sendo constituído apenas por feldspato potássico não são de grande significância.

-**Mulite**, que é o único composto de sílica e de alumina estável a altas temperaturas.

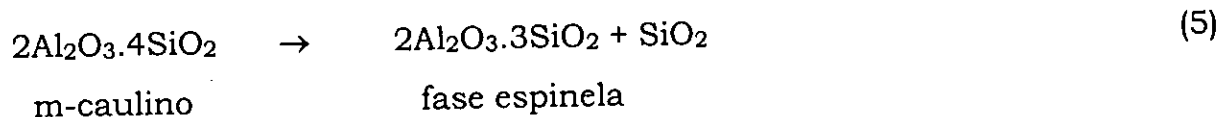
Os estudos sobre a formação da mulite, feitos independentemente por BRINDLEY e NAKAHIRA (1959), LUNDIN (1959), ambos usando a difração de raios X, SCHÜLLER (1963), com o microscópio electrónico e SCHMIDT (1978) e CÍLEK (1989), usando a análise térmica, dão conta da ocorrência das transformações na caulinite que abaixo se indicam. Atenção especial foi dada ao trabalho de CÍLEK (1989), por ter estudado o **caulino de Ribáuè**, uma das matérias primas usadas na preparação das amostras estudadas neste trabalho.



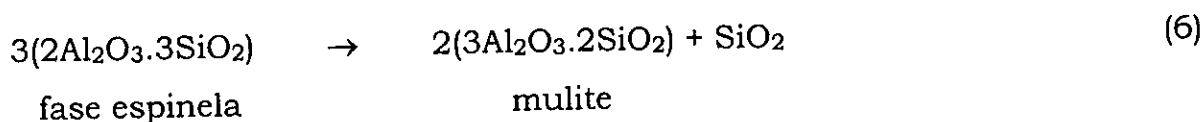
- Entre 500 e 600°C ocorre uma reacção endotérmica que foi vista como sendo reacção de desidratação da caulinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), com a formação de meta-caulino ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ).



- Entre 925 e 950°C há um rompimento da rede cristalina do meta-caulino que provoca uma reacção exotérmica, a qual resulta na formação de uma fase do tipo espinela, cuja composição aproximada é  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  e liberta-se sílica.



- No intervalo de 1050 a 1100°C a fase espinela transforma-se em mulite de composição  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  e libertação de sílica que aparenta ser cristobalite.



A cristobalite gerada por amostras de caulinite começa a ser identificada nos diagramas de raios X à temperatura de aproximadamente 1050 °C, mas, torna-se mais evidente entre os 1200 e os 1400 °C (BRINDLEY e NAKAHIRA, 1959).

Tem sido sugerido através de estudos de difracção que o produto resultante da quebra da estrutura da fase espinela não apresenta imediatamente a proporção 3 : 2, mas quando a temperatura se situar aproximadamente entre os 1300 e os 1400°C, a mulite tem uma composição perto de 3 : 2. Todavia, admite-se a possibilidade de aparecimento de alguma mulite abaixo dos 1050°C, como resultado de um arranjo atómico que passa rapidamente como espinel à mulite

(BRINDLEY e NAKAHIRA, 1959). Neste estágio, cerca de 2/3 de sílica inicialmente associada a alumina na caulinite terá sido liberta e convertida em cristobalite (BRINDLEY e NAKAHIRA, 1959).

À baixa temperatura não tem lugar nenhuma reacção entre os componentes da massa, somente após a formação de um fundido eutético à cerca de 985°C notam-se as primeiras reacções (SCHÜLLER, 1963).

A mulite aparece em duas formas que se diferenciam na sua imagem no microscópio: Uma dessas formas surge da dissociação térmica da caulinite, designada por mulite primária e a outra cristaliza-se a partir do fundido e é designada por mulite secundária e tem a forma de agulhas (SCHÜLLER, 1963). Segundo SCHÜLLER (1961), que realizou estudos com os microscópios óptico e electrónico, a cristalização da mulite secundária é afectada pela dissolução do quartzo na fase vítrea. Assim, a mulite cristaliza-se a partir de uma fase vítrea com um teor de sílica não muito elevado. Na porcelana com alto teor de quartzo a reacção final é a completa cristalização da mulite primária. Para além do quartzo e da fase vítrea aparecem na porcelana as duas fases variadas da mulite que se diferenciam na sua génese (SCHÜLLER 1963, SCHÜLLER e KOCH 1970). Em amostras queimadas a 1250°C, usadas no presente trabalho, observa-se uma dissolução considerável de quartzo e de mulite no fundido que forma a fase vítrea, facto que nos pode levar a admitir que haja pouca probabilidade de cristalização da mulite secundária todavia, as duas formas da mulite não são termodinamicamente diferentes e o método de difracção de raios X identificou o conteúdo global da mulite.

Com o aumento da temperatura de queima, o fundido rico em sílica dissolve o agregado formado pela mulite primária e durante o arrefecimento cristaliza-se a mulite secundária (RASCH e RICHMANN, 1989). No caso de um processo de queima curto, a mulite secundária pode coexistir com a respectiva forma primária (SCHÜLLER, 1963).

Aparentemente a reacção da sílica proveniente da dissociação da caulinite com os outros componentes ocorre mais lentamente que a da sílica introduzida directamente na forma de quartzo. Isto pode ser explicado pelo facto de a primeira forma de sílica não estar inicialmente disponível, por estar ligada na forma de aluminossilicato, enquanto que a sílica introduzida na forma de quartzo se encontra, logo à partida, disponível e reage com o feldspato formando um eutético que funde a uma temperatura relativamente baixa, sendo por isso, dissolvido mais rapidamente (SCHÜLLER, 1961).

As transformações descritas atrás podem ser resumidas no esquema da figura 2.

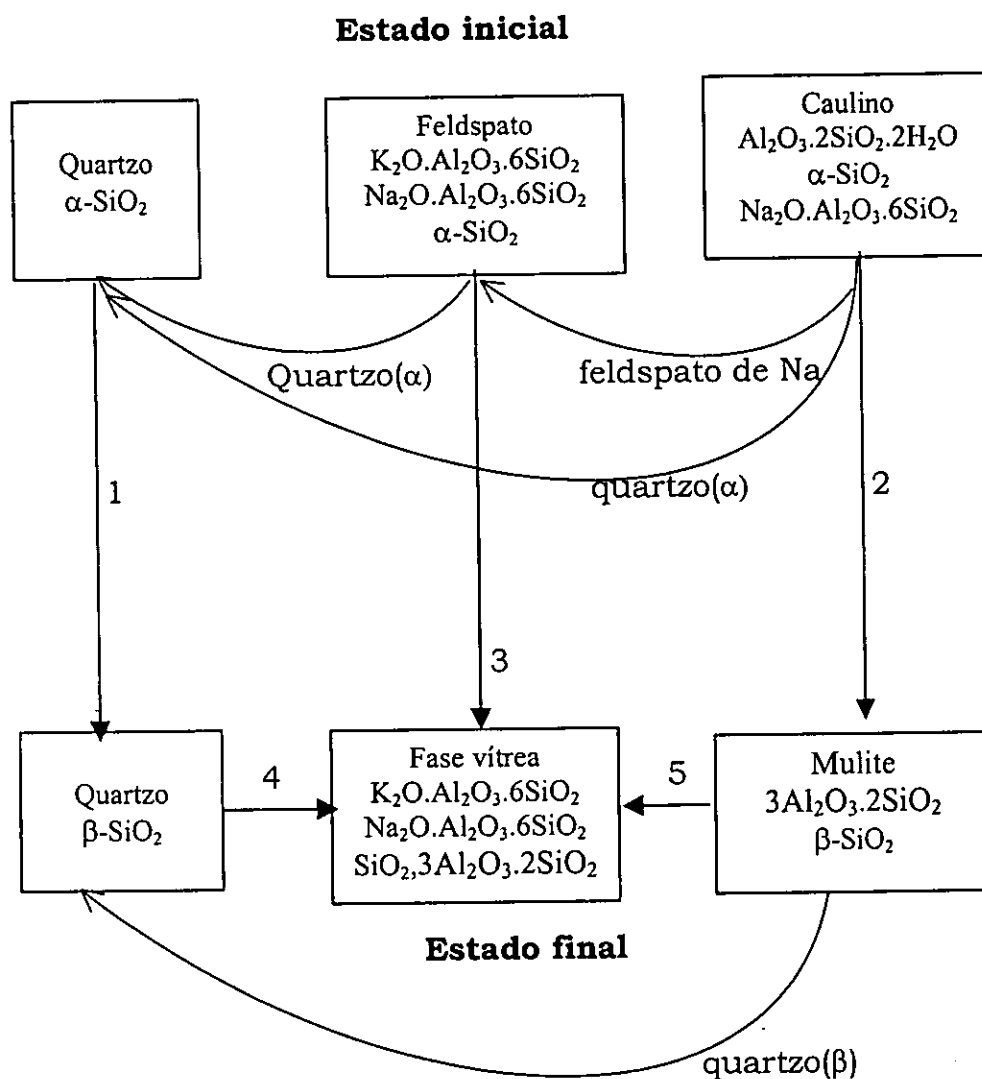


Figura 2: Diagrama que mostra os estados inicial e final do processo de produção de porcelana.

**Legenda:**

- 1- Conversão de quartzo( $\alpha$ ) em quartzo( $\beta$ );
- 2- Conversão da caulinite em mulite;
- 3- Transformação de feldspato num fundido que forma posteriormente a base da fase vítrea;
- 4- Dissolução do quartzo no fundido;
- 5- Dissolução da mulite no fundido.

**4. Caracterização das matérias primas e do produto final****4.1. Generalidades**

A caracterização das matérias primas e do produto final compreende basicamente:

- A determinação da composição química, a qual é feita normalmente usando o método de fluorescência de raios X (FRX), por razões de simplicidade e rapidez do ensaio, quando se dispõe do referido equipamento. Onde estas facilidades não existem ou no caso de componentes não determináveis por meio de FRX, tem-se recorrido normalmente ao método da espectrofotometria de absorção atômica (EAA) ou métodos clássicos de análise.

- A determinação da composição mineralógica com base na difração de raios X (DRX) e na microscopia de luz polarizada.

A microscopia pode ser usada ainda para diferenciar a forma dos diferentes tipos de feldspatos e quartzos e tentar correlacionar as diferenças observadas com eventuais diferenças de propriedades destes materiais ou das massas em que eles vierem a ser incorporados.

Na caracterização mineralógica de amostras têm sido usados ainda os métodos da análise térmica (análise termodiferencial, termogravimetria e dilatométrica) (RADZIEWSKI, 1969). Os três métodos aqui referidos são normalmente usados

para a análise qualitativa das amostras. O uso das técnicas mencionadas aqui para a determinação da composição mineralógica quantitativa de amostras requer pessoal especialmente qualificado e equipamentos caros, não disponíveis em qualquer laboratório. Este aspecto faz com que se dê preferência aos métodos de cálculo da composição mineralógica com base na composição química, mesmo tendo em conta as limitações dos métodos normativos (LEHNHÄUSER 1983, GOERG 1992).

Os resultados da caracterização das matérias primas foram extraídos do trabalho de licenciatura de FILIMONE (em preparação).

## **4.2. Métodos de análise por fluorescência e difracção de raios X**

### **4.2.1. Raios X**

Os raios X são ondas electromagnéticas altamente energéticas e de pequeno comprimento de onda ( $10^{-5}$  -  $100 \text{ \AA}$ ). A faixa de comprimentos de onda usada nos métodos de raios X é de  $0,1$  a  $20 \text{ \AA}$  para fluorescência de raios X e  $0,5$  a  $2,5 \text{ \AA}$  para a difracção de raios X (LOUBSER 2000, VERRYN 2001). A energia dos fótons de raios X ( $E$ ) é descrita pela equação de Planck (7).

$$E = hc/\lambda \quad (7)$$

Onde:

$\lambda$  - comprimento de onda;

$c$  - velocidade de luz

$h$  - constante de Planck.

#### 4.2.2. Produção de raios X

Os raios X são produzidos quando partículas elètricamente carregadas e com uma energia cinética elevada são ràpidamente desaceleradas. Os raios X usados em FRX e DRX são produzidos num tubo de raios X, contendo dois elèctrodos metàlicos. O filamento de tungsténio(cátodo) aquecido por uma corrente elèctrica emite electrões, os quais são acelerados até colidirem com o ânodo, onde são desacelerados e emitem raios X primários (LOUBSER 2000, VERRYN 2001). No método de DRX usa-se geralmente o ânodo de Cu, todavia os ânodos de Mo, Fe e Cr têm sido usados para casos específicos (VERRYN, 2001) e no método de "XRF" usam-se geralmente os ânodos de Rh e Cr, sendo os casos específicos reservados para Mo, W, Au e Ag (VERRYN 2000).

Os raios X primários ao interagirem com a matéria podem ser difractados, absorvidos ou provocar a emissão de raios X secundários (fluorescência) (SKOOG e LEARY 1992, MANHIQUE 1997, LOUBSER 2000, VERRYN 2001).

#### 4.2.3. Espectros de raios X

O espectro de raios X é caracterizado por várias linhas que correspondem às várias transições electrónicas observadas entre os vários níveis de energia. As linhas espectrais que correspondem às transições entre os níveis K e L, designadas por **KL** segundo a **IUPAC** ou **K $\alpha$**  segundo **Siegbahn** são as mais intensas, sendo por isso as que se usam nos métodos de raios X (LOUBSER 2000, VERRYN 2001).

#### 4.2.4. Análise por fluorescência de raios X

##### 4.2.4.1. Princípio do método

Quando os átomos da amostra são irradiados por um feixe primário de raios X altamente energéticos, os electrões das camadas internas são promovidos e convertidos em fotoelectrões. Esta promoção causa lacunas em uma ou mais orbitais atômicas, o que provoca a ionização dos átomos. A instabilidade criada leva os átomos a readquirirem o equilíbrio pelo preenchimento das lacunas, por electrões de camadas exteriores. Estas transições são acompanhadas pela emissão de fotões de raios X secundários, fenómeno designado por fluorescência de raios X (LOUBSER, 2000). Cada elemento presente numa amostra emite uma fluorescência característica e a intensidade dos raios X emitidos é proporcional à concentração do elemento na amostra. A determinação da intensidade do fluxo de um tipo particular de fotões dentro do fluxo total permite a determinação da concentração do elemento emissor (SKOOG e LEARY 1992, MANHIQUE 1997, LOUBSER 2000).

##### 4.2.4.2. Espectrómetro de fluorescência de raios X

O Espectrómetro de raios X ARL 9400XP de dispersão de comprimento de onda, usado no presente trabalho é constituído fundamentalmente por:

- Tubo de raios X**, fonte de raios X primários (radiação  $RhK\alpha$ );
- Porta-amostra**, contém a amostra que emite raios X secundários;
- Colimador**, selecciona uma certa faixa de comprimentos de onda e orienta-a paralelamente para o analisador de cristal;
- Analisador de cristal**, dispersa o feixe secundário de modo que cada comprimento de onda seja medido individualmente;
- Detector e registador**. O espectrómetro está acoplado a um computador munido de sistemas de integração automática das intensidades, correcção da absorção da matriz, calibração e cálculo da concentração (LOUBSER, 2000).

#### 4.2.5. Análise por difracção de raios X

##### 4.2.5.1. Conceito de difracção de raios X

Cada átomo de um cristal tem a faculdade de espalhar um feixe de raios X que sobre ele incide. Uma porção destes raios é espalhada em todas as direcções e, geralmente, por estarem fora da fase, sofrem uma interferência destrutiva. Em certas direcções ocorrem em fase e surge um efeito cumulativo (interferência construtiva) que resulta na difracção do feixe de raios X por cada um dos planos do cristal. Cada corpo cristalino apresenta um modelo único de difracção de raios X, o qual produz uma "impressão digital" da sua estrutura atómica e molecular. A intensidade dos máximos de difracção de um composto constitui a informação fundamental necessária na análise quantitativa, pois ela é proporcional à fracção desse composto na mistura cristalina (WILLARD *et al.* 1965, SKOOG e LEARY 1992, VERRYN 2001).

A figura 3 ilustra o fenómeno de difracção.

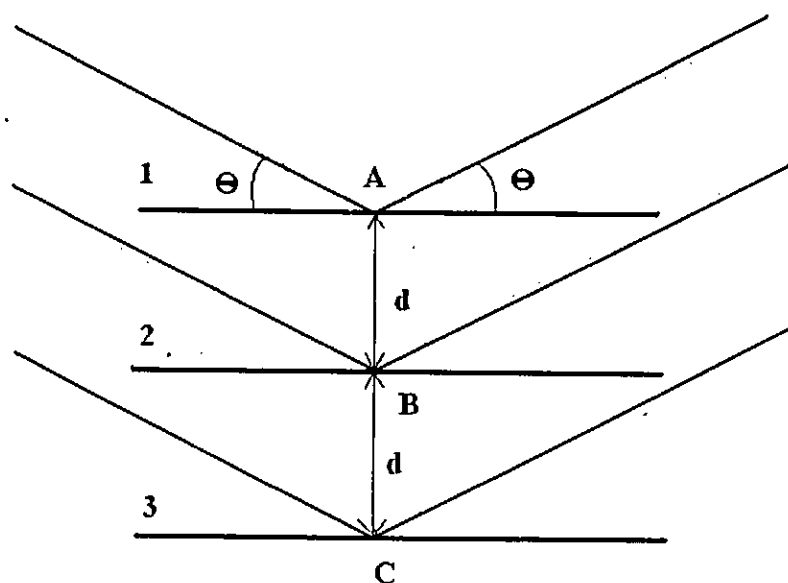


Figura 3: Reflexão do ângulo de Bragg.



Onde: 1,2 e 3- planos de cristais, d-distância entre os planos,  $\theta$ -ângulo de Bragg e A,B e C-cristais atingidos pelos raios X primários.

O fenómeno de difracção ilustrado na figura 3 é descrito pela equação de Bragg, que pode ser descrita matematicamente pela relação 8.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

Onde: n- número de ordem do raio de difracção.

#### 4.2.5.2. Espectrómetro de difracção de raios X

Um espectrómetro de DRX é constituído fundamentalmente pelos seguintes sistemas:

- Sistema de emissão (fonte de raios X  $\text{CuK}\alpha$ );
- Sistema de difracção: contém a amostra que difracta o feixe de raios X;
- Sistema de detecção e registo: detecta e regista o resultado na forma espectral.

#### 4.2.5.3. Análise quantitativa

Um computador acoplado ao espectrómetro de difracção de raios X, regista o difractograma, na forma intensidade versus ângulos  $2\theta$  e calcula automaticamente os valores de **d**, as alturas dos picos, as áreas dos picos e as posições dos picos, na forma de ângulos  $2\theta$ . Os valores de **d** são usados na análise qualitativa e as intensidades dos picos na forma de alturas ou áreas são usadas na quantificação das fases (KRANZ 1977, VERRYIN 2001). Os espectros das 8 amostras analisadas neste trabalho podem ser vistos nos anexos I e II.

A análise quantitativa pode ser feita usando vários métodos, muitos deles só aplicáveis em amostras cujos componentes são cristalinos (VERRYN, 2001). No presente trabalho foi usado o método de adição de padrão, pelo facto de ser o método que permite a determinação da composição mineralógica quantitativa das

fases cristalinas na presença de componentes amorfos (CHUNG 1977, DAVIS 1992). A presença da fase amorfa nas amostras é caracterizada pelo aparecimento de uma banda na base do espectro, que dificulta a análise química (veja o anexo I).

O método de adição de padrão baseia-se na adição de um padrão á amostra. No presente trabalho foi usado o padrão corundo. A equação de trabalho (9) desenvolvida por CHUNG (1974) e usada recentemente por DAVIS (1992) permite o cálculo das fracções  $w_j$  de todas as fases cristalinas  $j$  presentes numa amostra sólida.

$$w_j = \frac{w_c \cdot I_j}{k_j \cdot I_c} \quad (9)$$

Onde  $k_j$  é a razão das intensidades relativas ("RIR"<sup>1</sup>) do componente  $j$  na mistura,  $I_j$  e  $I_c$  são as intensidades do componente  $j$  e do corundo medidas no espectro e  $w_c$  é a fracção mássica do padrão corundo na mistura obtida misturando 1,6 gramas da amostra e 0,4 gramas de corundo. Os valores de  $k_j$  podem ser encontrados em ficheiros "PDF"<sup>2</sup> e dependem da composição todavia, quando se pretende obter resultados com uma boa exactidão podem ser determinados para cada matriz (CHUNG 1977, DAVIS 1992). O procedimento para a determinação de  $k_j$  é descrito nos trabalhos de CHUNG (1977) e DAVIS (1992). Neste procedimento a amostra e o padrão são misturados na razão mássica de 1:1. O uso de  $k_j$  suprime os efeitos de absorção da matriz (CHUNG 1977, DAVIS 1992, VERRYIN 2001).

Dado que a fase vítrea é amorfa e não determinada por DRX, o teor da fase vítrea presente na amostra diluída calcula-se por diferença ( $100\% - \sum w_j - w_c = w_{\text{amorfo}}$ ). Os resultados obtidos através da equação (9) são referentes ao sistema amostra + corundo, assim, calculam-se as fracções  $W_j$  dos componentes cristalinos  $j$  presentes nas amostras em estudo através da equação (9.1).

<sup>1</sup> Reference Intensity Ratio, termo em Inglês.

<sup>2</sup> Powder Diffraction File, termo em Inglês.

$$W_j = \frac{w_j(m_{amostra} + m_{corundo})}{m_{amostra}} \quad (9.1)$$

Os resultados obtidos através da equação (9.1) resumem-se na tabela 6.

A vantagem do uso do método de Chung reside no facto de qualquer componente  $j$  ser determinado independentemente do outro material, cristalino ou amorfo que pode estar presente na amostra original (CHUNG 1977, DAVIS 1992, VERRYIN 2001).

#### 4.2.6. Preparação das amostras para "XRF" e "XRD"

Uma amostra ideal nos métodos de raios X deve obedecer a certos requisitos quando se pretende obter resultados com uma boa exactidão. A amostra deve ser representativa, moída até atingir a granulometria adequada, homogénea, compacta e de superfície planar (LOUBSER 2000, VERRYIN 2001).

Um tamanho das partículas menor que 75  $\mu\text{m}$  é o desejável em FRX (LOUBSER, 2000) e entre os 50 e 15  $\mu\text{m}$  para DRX (VERRYN, 2001). Estudos feitos por VERRYIN (2001) sobre a granulometria mostraram que abaixo dos 15  $\mu\text{m}$  a reprodutibilidade dos resultados de DRX é maior.

Uma amostra para análise por FRX pode ser preparada usando o método de pó pressionado ou o método de fusão. Actualmente tem sido usado o método de fusão em ambientes oxidantes, na determinação de elementos maiores, sendo o método do pó pressionado reservado para a determinação de elementos-traço. No processos de fusão têm sido geralmente usados os sais  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e como agentes oxidantes têm sido usados os compostos  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{BaO}_2$  (LOUBSER, 2000). Todavia, a combinação fundente-oxidante depende da matriz e do que se pretende determinar. Segundo BLANK e EKSPERIANDOVA (1998) e LOUBSER (2000), o processo de fusão dá resultados com boa exactidão porque a amostra fundida é mais homogénea, de superfície

completamente planar e ainda possui todas as espécies nos seus estados de oxidação máximos.

As amostras para análise por FRX usadas no presente trabalho foram preparadas de acordo com o método de fusão. As amostras foram moídas até granulometria menor que  $75\mu\text{m}$  num moinho de carbeto de tungstênio, queimadas a  $1000^{\circ}\text{C}$  para determinar as perdas por ignição e depois da adição de 1 grama de cada amostra a 6 gramas de tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) foram fundidas em cadinhos de Pt/5%Au, até a massa vítrea se formar durante o arrefecimento (LOUBSER, 2000).

Amostras para a análise por DRX foram preparadas misturando 1,6 gramas de cada amostra com 0,4 gramas de corundo como padrão de comparação (VERRYN, 2001).

### **4.3. Resultados experimentais**

#### **4.3.1. Resultados da caracterização das matérias primas**

As matérias primas usadas na preparação das massas foram a areia de Marracuene, o feldspato de Carapira e o caulino de Ribáuè. A caracterização destas matérias primas, tendo em vista definir o estado inicial, foi feita usando os métodos de fluorescência de raios X e análise racional.

A composição química das matérias primas analisadas por FRX resume-se na tabela 1 (FILIMONE, em preparação).

**Tabela 1: Composição química das matérias primas em % w/w**

Componente	Areia de Marracuene	Feldspato de Carapira	Caulino de Ribáuè
SiO <sub>2</sub>	99,44	65,74	54,79
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,03	18,19	31,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,02	0,03	0,33
MnO	< 0,01	< 0,01	0,01
MgO	< 0,08	< 0,08	< 0,08
CaO	< 0,01	< 0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	< 0,02	3,04	1,34
K <sub>2</sub> O	0,13	12,14	1,49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
NiO	< 0,02	< 0,02	< 0,02
H <sub>2</sub> O	0,08	0,17	2,07
PR <sup>3</sup>	0,15	0,30	8,21
<b>Total</b>	<b>99,86</b>	<b>99,62</b>	<b>99,64</b>

Os resultados da análise mineralógica podem ser vistos na tabela 2 (FILIMONE, em preparação).

A fase mais abundante nas **areias de Marracuene** é o quartzo. A amostra parece conter traços de caulinite e argilas não inchadas.

O **feldspato de Carapira** contém basicamente feldspatos, nomeadamente microclina e albite. Traços de caulinite e argilas não inchadas podem também estar presente.

O **caulino de Ribáuè** contém basicamente caulinite e albite, restos de quartzo e mica (possivelmente muscovite) e traços de argilas não inchadas.

<sup>3</sup> Perdas por ignição

**Tabela 2: Composição mineralógica das matérias primas**

<b>Amostra</b>	<b>Fases presentes</b>
Areias de Marracuene	Quartzo e eventualmente traços de caulinite e argilas não inchadas.
Feldspato de Carapira	Microclina e albite e eventualmente traços de caulinite e argilas não inchadas.
Caulino de Ribáuê	Caulinite e albite, pouco quartzo e mica e traços de argilas inchadas eventualmente presentes.

Os resultados da análise química apresentados na tabela 1, foram usados para determinar a análise racional das matérias primas. A análise racional é um método normativo todavia, encontra uma larga aplicação na cerâmica, como complemento da análise por difracção de raios X ou quando os dados da composição mineralógica quantitativa não se encontram disponíveis. A partir desses resultados foi visto que:

- As **areias de Marracuene** contêm aproximadamente 99 % de quartzo;
- O **feldspato de Carapira** contêm aproximadamente 98 % de feldspato ( dividido em aproximadamente 72 % de feldspato potássico e 26 % de feldspato sódico) e cerca de 2% de quartzo.
- O **caulino de Ribáuê** contêm aproximadamente 71 % de mineral argiloso, 21 % de feldspato sódico e cerca de 9% de quartzo.

Os resultados da análise racional das matérias primas estão resumidos na tabela 3 (FILIMONE, em preparação).

**Tabela 3: Resultados da análise racional das matérias primas (% w/w)**

Fase	Feldspato de Carapira	Caulino de Ribáuè
Argila	0,04	71,11
Feldspato	97,88	20,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,34
MgO	0,08	0,08
MnO	0,01	0,01
CaO	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,01
Quartzo	1,58	9,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,02	< 0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,02	< 0,02
NiO	< 0,02	< 0,02
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00
CO <sub>2</sub> & Mat. org. <sup>4</sup>	0,30	-1,52
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

#### 4.3.2. Resultados da caracterização do produto final

As amostras dos produtos cozidos usados neste estudo foram analisadas por fluorescência de raios X e difracção de raios X, tendo em vista definir o estado final.

A composição química dos produtos cozidos determinada por fluorescência de raios X resume-se na tabela 4.

<sup>4</sup> Matéria orgânica

**Tabela 4: Composição química das amostras de porcelana em % w/w**Espectrômetro de FRX ARL 9400XP de dispersão de comprimento de onda, radiação RhK $\alpha$ .

Composto	N2-1100	N2-1250	N3-1100	N3-1250	N4-1100	N4-1250	N14-1250	N15-1250
SiO <sub>2</sub>	68.98	68.62	74.44	71.31	69.67	68.06	75.18	72.13
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.28	20.73	15.89	18.60	18.40	20.59	18.23	22.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.35	0.24	0.27	0.27	0.26	0.36	0.44
MnO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
MgO	0.20	0.17	0.15	0.17	0.17	0.17	0.16	0.18
CaO	0.38	0.39	0.38	0.38	0.39	0.38	0.36	0.33
Na <sub>2</sub> O	1.79	1.69	1.38	1.43	1.26	1.55	0.98	1.12
K <sub>2</sub> O	7.08	7.91	6.67	7.29	7.44	8.13	2.71	3.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
NiO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ZrO <sub>2</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PR	0.04	0.20	0.25	0.22	0.34	0.44	0.21	0.23
TOTAL	97.22	100.15	99.49	99.76	98.00	99.65	98.28	100.24

A análise qualitativa dos produtos cozidos revela a presença das fases apresentadas na tabela 5.

**Tabela 5: Resultados da análise qualitativa dos produtos cozidos**Espectrômetro de Difração de Raios X Siemens-D501, radiação CuK $\alpha$ 

Amostra	t = 1100°C	t = 1250°C
N2	Quartzo e sanidina	Quartzo, mulite e fase vítrea
N3	Quartzo e sanidina	Quartzo, mulite e fase vítrea
N4	Quartzo e sanidina	Quartzo, mulite e fase vítrea
N14		Quartzo, mulite e fase vítrea
N15		Quartzo, mulite e fase vítrea



Quando se realizou a análise química, as amostras N14-1100 e N15-1100 ainda não tinham sido cozidas.

Os resultados da análise qualitativa das amostras queimadas a 1100°C apresentados na tabela 5 revelam a presença de feldspato residual e não revelam a presença de mulite, facto que nos leva a concluir que há continuidade das transformações a esta temperatura.

A presença de sanidina em amostras queimadas a 1100°C dificulta a análise mineralógica por DRX pois, a linha mais intensa ( $2\theta = 35,138$ ) da sanidina interfere com a do corundo. Para o efeito usou-se a linha secundária do corundo ( $2\theta = 43,314$ ) e a linha  $2\theta = 30,356$  da sanidina, que é 50% menos intensa que a linha de trabalho e corresponde a um valor de  $k_i$  de 0,4. Pelo facto de as amostras a 1100°C apresentarem ainda matérias primas não transformadas, o autor não as usou no desenvolvimento do modelo para o cálculo da grandeza de interesse  $\Delta H^\circ(T)$  e usou para o efeito as amostras queimadas a 1250°C. Em amostras queimadas a 1250°C não se identificou sanidina, por isso, usou-se a linha de trabalho ( $2\theta = 35,138$ ) para o corundo. Os resultados obtidos resumem-se na tabela 6.

**Tabela 6: Composição mineralógica das amostras de porcelana em % w/w**

Espectrómetro de Difracção de Raios X Siemens-D501, radiação CuK $\alpha$

Amostras	Quartzo	Mulite	Fase vítrea
N2-1250	19,02	3,71	77,27
N3-1250	50,86	2,01	47,13
N4-1250	35,14	2,17	62,69
N14-1250	62,79	7,99	29,22
N15-1250	39,05	10,01	50,94

Os resultados das fases cristalinas (quartzo e mulite) foram obtidos por difracção de raios X e os da fase vítrea foram obtidos através de cálculo. Calcula-se a diferença ( $100\% - \Sigma \% \text{ fases cristalinas} = \% \text{ fase vítrea}$ ).

## 5. Determinação da composição química da fase vítrea

A composição química da fase vítrea nos produtos cozidos calcula-se com base na combinação dos resultados da caracterização das matérias primas (estado inicial) e do produtos cozidos (estado final) resumidos nas tabelas 1,3,4 e 6. As massas foram preparadas de acordo com as proporções apresentadas em anexo III.

### Estado inicial

No desenvolvimento do procedimento para o cálculo considera-se como base de cálculo 1Kg da mistura das matérias primas.

#### a) Quartzo

O quartzo no estado inicial é a soma do quartzo presente nas areias (99,44%), no caulino(9,20%) e no feldspato(1,58%).

#### b) Feldspato

A massa do feldspato é 97,88% do feldspato de Carapira mais 20,61% do caulino de Ribáuê. Dos 97,88% do feldspato de Carapira 72% é aproximadamente feldspato potássico e 26% é feldspato sódico.

A massa de feldspato potássico é 72% dos 97,88% do feldspato de Carapira e a massa de feldspato sódico é 26% dos 97,88% do feldspato de Carapira mais 20,61% do caulino de Ribáuê.

#### c) Caulino

A massa da caulinite é 71,11% da massa do caulino de Ribauê.

Os resultados obtidos nas alíneas a), b) e c) do estado inicial são usados no cálculo das entalpias térmicas envolvidas na transformação das respectivas fases.

### Estado final

Tomando como base de cálculo 1Kg da mistura das matérias primas, a massa do produto final é dada pela massa da mistura das matérias primas menos as perdas por ignição (massa do produto final =  $1 - b \text{ gases} = 1 - PR \cdot 10^{-2}$ ). As perdas por ignição observadas na determinação da composição química do produto final, devem ser tomadas em consideração. Assim, as fracções  $W_j$  de cada componente presente no estado final, apresentadas nas tabelas 4 e 6, devem ser multiplicadas pelo factor  $(1 - PR \cdot 10^{-2})^{-1}$ . As fracções  $W_j$  recalculadas são usadas no cálculo da composição química da fase vítrea.

- a) A sílica presente nas matérias primas mais a sílica gerada pela caulinite vai dar  $\beta$ -quartzo mais a parte que se dissolve no fundido vítreo.
- b) O teor da alumina no produto final, determinada por FRX, menos o teor de alumina na mulite dá o teor de alumina na fase vítrea.
- c) A sílica no produto final, determinada por FRX, menos a sílica identificada por DRX como quartzo no produto final e menos a sílica da mulite determinada por DRX dá a sílica presente na fase vítrea.
- d) A mulite gerada pela caulinite menos a mulite identificada no produto final dá a mulite dissolvida no fundido.
- e) Todos os componentes da massa não identificados por DRX são considerados como parte integrante da fase vítrea.

Os resultados obtidos nas alíneas a), b) e c) do estado inicial e os obtidos nas alíneas a) e d) do estado final são resumidos na tabela 7.

Tabela 7: Massas em Kg dos compostos envolvidos nas transformações

Transformação	Composições				
	N2-1250	N3-1250	N4-1250	N14-1250	N15-1250
$\alpha\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{cris})} \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{cris})}$	0,1969	0,3714	0,2811	0,4377	0,3475
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{cris}) \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{fund})$	0,2819	0,2537	0,2537	0,1410	0,1409
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{cris}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{fund})$	0,1945	0,1535	0,1741	0,1333	0,1540
$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{(\text{cris})} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{cris}) + 4 \beta\text{-SiO}_2 (\text{cris}) + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	0,3200	0,2133	0,2844	0,2844	0,3556
$\beta\text{-SiO}_2(\text{Q}) (\text{cris}) \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{Q}) (\text{fund})$	0,1356		0,0285		0,0830
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{cris}) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{fund})$	0,1446	0,0977	0,1354	0,0791	0,0995

Não há evidências de ter havido dissolução de quartzo nas amostras N3-1250 e N14-1250.

Os resultados apresentados na tabela 7 são usados na equação (22) que descreve a entalpia global do processo de transformação das matérias primas em porcelana (produto cozido).

Os teores de sílica e de alumina calculados nas alíneas b) e c) do estado final e os teores dos restantes óxidos dados na tabela 4 são parte integrante da fase vítrea, por isso, são usados na determinação da composição da mesma. Os resultados obtidos no cálculo da composição química da fase vítrea resumem-se na tabela 8.

**Tabela 8: Composição química da fase vítrea (%w/w)**

Componente	Composições				
	N2-1250	N3-1250	N4-1250	N14-1250	N15-1250
SiO <sub>2</sub>	63,00	42,39	51,89	34,97	59,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,43	36,58	30,58	42,98	30,56
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,06	0,05	0,14	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	0,57	0,42	1,24	0,87
MgO	0,22	0,36	0,26	0,55	0,35
CaO	0,51	0,81	0,61	1,24	0,65
Na <sub>2</sub> O	2,19	3,04	2,50	3,37	2,20
K <sub>2</sub> O	10,27	15,55	13,07	9,36	5,98
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,06	0,05	0,07	0,04
Total	100,15	99,42	99,43	93,92	100,39

## 6. Cálculo do calor necessário para a queima da porcelana [ $\Delta H^\circ(T)$ ]

### 6.1. Introdução

Para o cálculo de  $\Delta H^\circ(T)$  tomam-se em consideração as transformações apresentadas na tabela 9.

**Tabela 9: Transformações consideradas para o cálculo de  $\Delta H^\circ(T)$** 

Transformação	$\Delta H^\circ_i(T)$
1) $\alpha\text{-SiO}_{2(Q)} \rightarrow \beta\text{-SiO}_{2(Q)}$	$\Delta H^\circ_1(T)$
2) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \text{ (crist)} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \text{ (fund)}$	$\Delta H^\circ_2(T)$
3) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \text{ (crist)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \text{ (fund)}$	$\Delta H^\circ_3(T)$
4) $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{(crist)}} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{(crist)}} + 4\beta\text{-SiO}_{2(Q)} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{(g)}}$	$\Delta H^\circ_4(T)$
5) $\beta\text{-SiO}_{2(Q)} \text{ (crist)} \rightarrow \beta\text{-SiO}_{2(Q)} \text{ (fund)}$	$\Delta H^\circ_5(T)$
6) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{(crist)}} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{(fund)}}$	$\Delta H^\circ_6(T)$
7) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \text{ (fund)} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \text{ (fund)}$	$\Delta H^\circ(T)_{\text{mistura}}$
<b>Total</b>	<b><math>\Delta H^\circ(T)</math></b>

Onde:

- 1) Transformação de quartzo( $\alpha$ ) em quartzo( $\beta$ );
- 2) e 3) Transformação de feldspato num fundido que forma a base da fase vítrea;
- 4) Transformação da caulinite em mulite e libertação de quartzo( $\beta$ ) e de vapor de água;
- 5) Dissolução de quartzo( $\beta$ ) no fundido que forma a fase vítrea;
- 6) Dissolução da mulite no fundido que forma a fase vítrea;
- 7) Processo de mistura dos fundidos de feldspato potássico e de feldspato sódico.

## 6.2. Dados Termodinâmicos

Apesar de grande parte dos dados sobre os calores de transformações (reacção, decomposição, cristalização e outros) poderem ser obtidos de diferentes fontes (SPENCER 1973, BABUSHKIN *et al.* 1985, HENNICKE 1985, CONRADT e PINKHAOKHAN 1990, KNACKE *et al.* 1991), os dados sobre as capacidades caloríficas das fases vítreas, os calores de mistura e de dissolução existentes na literatura dizem respeito a um número restrito de composições, nem sempre aplicáveis aos sistemas que se pretende estudar. Por esta razão, os dados sobre calores de mistura e de dissolução são muitas vezes estimados. Em alguns casos (KRÖGER 1953, KRÖGER 1958, PUGH 1968, BABUSHKIN *et al.* 1985, CONRADT e PINKHAOKHAN 1990) até têm sido desprezados os calores de mistura devido à sua inacessibilidade, tratando-se neste caso os sistemas como soluções ideais.

Na estimativa destes valores, tem sido muito usada a extrapolação molar, a qual tem como base a proporção molar em que os diferentes óxidos se combinam (CONRADT e PINKHAOKHAN, 1990). Ela deve contudo ser realizada com cuidado pois a sua aplicação pressupõe a ocorrência de comportamento ideal nos sistemas em estudo. Neste caso as grandezas de interesse são independentes da composição, contrariamente aos sistemas reais. Um exemplo deste procedimento foi proposto por CONRADT e PINKHAOKHAN (1990).

Os valores de  $C_p$  não disponíveis na literatura, têm sido obtidos por cálculo baseado na dependência de  $C_p$  e composição, aliado ao princípio da aditividade (STEBBINS *et al.* 1984)(veja o anexo IV).

O problema da falta de dados termodinâmicos de interesse tais como os calores de fusão dos feldspatos sódico e potássico e o calor de dissolução da mulite levou o autor a fazer algumas considerações e introduzir algumas aproximações. Pelo facto de o produto resultante do arrefecimento do fundido ser neste caso a fase vítrea, considera-se em vez da fusão, a vitrificação dos feldspatos. os calores de vitrificação dos feldspatos foram obtidos através de cálculo baseado na lei de Hess. O calor de formação da mulite no estado vítreo foi obtido na base de estimativa, usando a extrapolação molar apresentada no anexo V.

No presente trabalho, formam-se fundidos de feldspato sódico e feldspato potássico durante o processo de queima. O efeito térmico produzido quando se misturam estas duas fases foi desprezado, pois Na e K são elementos que se localizam um acima do outro na tabela periódica e têm por isso, propriedades semelhantes, aspecto que pode ser alargado aos seus compostos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  e provavelmente  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , por terem a mesma parte da sílica e alumina. As variáveis termodinâmicas dessas duas fases resumidas na obra de KNACKE *et al.* (1991) são da mesma ordem de grandeza e os calores de dissociação dos dois feldspatos em óxidos extraídos do trabalho de MADIVATE (1998a) têm praticamente o mesmo valor, de modo que se possa admitir que o efeito térmico causado pela mistura das fases tenha uma contribuição desprezável no resultado global da entalpia térmica de interesse  $\Delta H^\circ(T)$ .

A capacidade calorífica á pressão constante( $C_p^\circ$ ) é função da temperatura. A dependência da capacidade calorífica ( $C_p^\circ$ ) e temperatura é dada pela relação seguinte (KNACKE *et al.*, 1991):

$$C_{p_i}^\circ(T) = a_i + b_i \cdot 10^{-3} T + c_i \cdot 10^6 T^{-2} \quad (10)$$

Os coeficientes  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  e  $d_i$  da equação (10) são constantes que dependem da natureza das substâncias. Os seus valores para os compostos considerados neste trabalho, foram extraídos de SPENCER (1973) e KNACKE *et al.* (1991) e estão apresentados na tabela 10.

**Tabela 10: Coeficientes  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$  da relação  $C_p(T)$  [ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ]**

Espécies i	$a_i$	$b_i$	$c_i$
$\alpha$ -SiO <sub>2(Q)(críst)</sub>	40,497	44,601	-0,833
$\beta$ -SiO <sub>2(Q)(críst)</sub>	67,593	2,577	-0,138
H <sub>2</sub> O(g)	34,376	7,841	-0,423
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O(críst)	229,492	36,819	-1,456
Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> (críst) fase A	516,306	116,315	-12,560
Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> (críst) fase B	565,677	81,672	-17,180
Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> (vitr)	256,521	75,312	
K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> (vitr)	259,241	71,797	
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> (críst)	480,574	43,430	-15,230
K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> (críst)	286,060	38,660	-9,523

A relação  $C_p(T)$  para as fases vítreas é dada pela equação (10.1) (SPENCER 1973).

$$C_{p_i} = a_i + b_i \cdot 10^{-3} T + c_i \cdot 10^{-6} T^2 \quad (10.1)$$

Para o cálculo de  $\Delta H^\circ_{298}$ , os calores de formação dos compostos envolvidos no estudo resumem-se na tabela 11 (SPENCER 1973, KNACKE *et al.* 1991).



**Tabela 11: Calores de formação ( $\Delta H^\circ_{f298}$ )**

Compostos	Calores de formação[J/mol]
$\text{SiO}_2(\text{Q})_{(\text{cris})}$	-910856
$\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{cris})}$	-1675692
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{cris})}$	-415052
$\text{K}_2\text{O}_{(\text{cris})}$	-361501
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241856
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cris})}$	-4095843
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{cris})}$	-6819208
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2_{(\text{cris})}$	-7841230
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2_{(\text{vitr})}$	-82006
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2_{(\text{cris})}$	-7912366
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2_{(\text{vitr})}$	-153134

Os calores de formação das fases vítreas dadas na tabela 11 correspondem à formação das fases a partir dos óxidos e os restantes dos restantes compostos correspondem à formação a partir de substâncias simples.

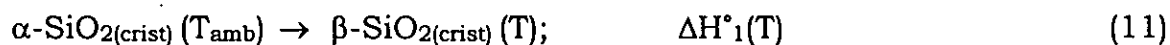
Durante o processo da queima a forma  $\alpha$  do quartzo sofre uma transformação polimórfica à 847K. O calor da referida transformação é dado na tabela 12 (KNACKE *et al.*, 1991).

**Tabela 12: Calor de transformação polimórfica**

Fases	Temperaturas(T) [K]	$\Delta H^\circ(847)$ [j.mol <sup>-1</sup> ]
$\alpha\text{-SiO}_2(\text{Q})$	847	728

### 6.3. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_1(T)$ envolvida na transformação do quartzo

Por não se ter revelada a presença de tridimite e de cristobalite nos diagramas de difracção de raios X das amostras estudadas, a determinação da entalpia térmica envolvida na transformação do quartzo  $\Delta H^{\circ}_1(T)$  assenta na equação (11).



O esquema da figura 4 ilustra as etapas da transformação de  $\alpha$ -quartzo em  $\beta$ -quartzo desde 298K até à temperatura final T.

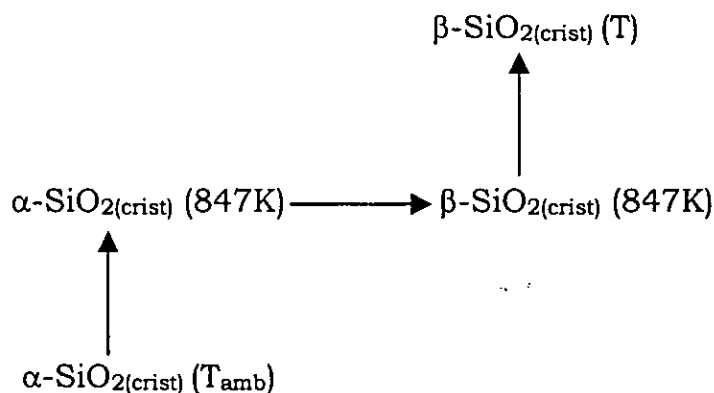


Figura 4: Transformação de  $\alpha$ -quartzo em  $\beta$ -quartzo desde 298K até a temperatura final T.

Aqui considera-se que o quartzo( $\alpha$ ) é aquecido até transformar-se em quartzo( $\beta$ ) à 847K e que a forma  $\beta$  permanece até à temperatura final T. Para o efeito aplica-se a equação (3) e os dados termodinâmicos das tabelas 10, 11 e 12. A equação (12) traduz este raciocínio.

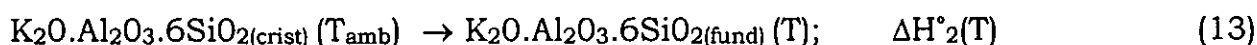
$$\Delta H^{\circ}_1(T) = \int_{298}^{847} C_P^{\circ}(\text{SiO}_{2(\alpha)}) dT + \Delta H^{\circ}_{847} + \int_{847}^T C_P^{\circ}(\text{SiO}_{2(\beta)}) dT \quad (12)$$

Após a substituição dos respectivos valores na equação (12) e resolução da mesma, surge a equação (12.1).

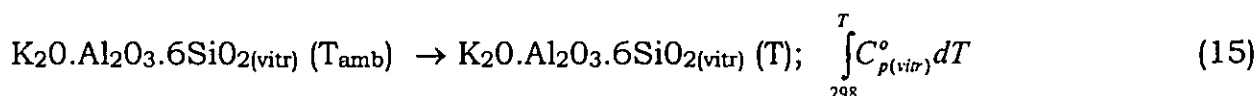
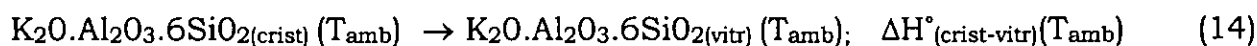
$$\Delta H^{\circ}_1(T) = -23171,397 + 67,593 T + 1,289 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,138 \cdot 10^6 T^{-1} \quad \text{J/mol} \quad (12.1)$$

#### 6.4. Determinação da entalpia térmica envolvida na transformação do feldspato

Para a determinação da entalpia térmica envolvida na transformação do K-feldspato  $\Delta H^{\circ}_2(T)$  toma-se em consideração a fusão do feldspato potássico que pode ser descrita pela equação (13).



Por não se dispor de todos os dados termodinâmicos necessários para a determinação de  $\Delta H^{\circ}_2(T)$  na equação (13), o cálculo desta grandeza foi feito com base no processo de vitrificação do feldspato, uma vez que a fase vítrea forma-se após o arrefecimento do fundido. Os passos seguintes mostram este procedimento:



$\Delta H^{\circ}_2(T)$  é dado pela soma das entalpias envolvidas nos processos (14) e (15), que pode ser descrita matematicamente pela equação (16).

$$\Delta H^{\circ}_2(T) = \Delta H^{\circ}_{(crist-vitr)}(298) + \int_{298}^T C_p^{\circ}(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_{2(vitr)}) dT \quad (16)$$

O valor da entalpia de vitrificação de feldspato potássico [ $\Delta H^{\circ}_{crist-vitr}(298)$ ] foi determinado com base na Lei de Hess. Este procedimento é apresentado no anexo VI.

Após a substituição dos respectivos valores na equação (16) e resolução da mesma, surge a equação (16.1).

$$\Delta H^{\circ}_2(T) = 176461,207 + 259,241 T + 35,899.10^{-3} T^2 \quad \text{J/mol} \quad (16.1)$$

Por analogia com o processo anterior o de transformação de feldspato potássico, a entalpia térmica envolvida na transformação de feldspato sódico  $\Delta H^{\circ}_3(T)$  é descrita matematicamente pela equação (17).

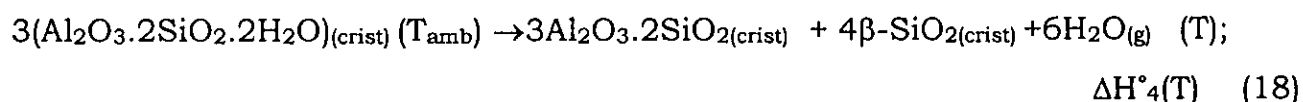
$$\Delta H^{\circ}_3(T) = \Delta H^{\circ}_{f(\text{crist-vitr})}(298) + \int_{298}^T C_p^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2(\text{vitr})) dT \quad (17)$$

Após a substituição dos respectivos valores na equação (17) e resolução da mesma, surge a equação (17.1).

$$\Delta H^{\circ}_3(T) = 123556,739 + 256,521 T + 37,656.10^{-3} T^2 \quad \text{J/mol} \quad (17.1)$$

#### 6.5. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_4(T)$ envolvida na transformação da caulinite

A determinação de  $\Delta H^{\circ}_4(T)$  tem como base a decomposição da caulinite dada pela equação (18).



Aqui considera-se que a reacção ocorre à 298K e que os produtos obtidos são aquecidos até a temperatura final T, tal como se apresenta na figura 1. Adicionalmente toma-se em consideração a transformação de quartzo á 847K. A equação (19) descreve matematicamente este procedimento.

$$\Delta H^{\circ}_4(T) = \Delta H^{\circ}_{f298} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(crist) + 4\Delta H^{\circ}_{f298} SiO_2(Q) + 6\Delta H^{\circ}_{f298} H_2O(g) - 3\Delta H^{\circ}_{f298} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O(crist) + \int_{298}^T C_p^{\circ}(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(crist))dT + 6 \int_{298}^T C_p^{\circ}(H_2O(g))dT + 4 \int_{298}^{847} C_p^{\circ}(SiO_2(Q))dT + 4\Delta H^{\circ}_{847} + 4 \int_{847}^T C_p^{\circ}(SiO_2(Q))dT \quad (19)$$

Após a substituição dos respectivos valores na equação (19) e resolução da mesma, surge a equação (19.1)

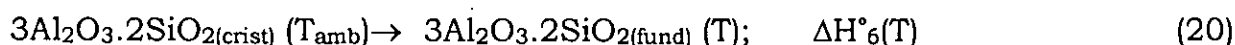
$$\Delta H^{\circ}_4(T) = -379734,854 + 1918,350 T + 93,822 \cdot 10^{-3} T^2 + 48,780 \cdot 10^6 T^{-1} \text{ J/mol} \quad (19.1)$$

### 6.6. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_5(T)$ envolvida na dissolução do quartzo

Segundo LUNDIN (1959), a dissolução do quartzo ocorre acima dos 1200°C. Pelo facto de as amostras usadas no desenvolvimento do procedimento para o cálculo de  $\Delta H^{\circ}(T)$  terem sido cozidas a 1250°C, admite-se que a dissolução ocorre à temperatura final T e que a entalpia térmica de dissolução do quartzo, designada por  $\Delta H^{\circ}_5(T)$  é dada pela entalpia de dissolução por Kg de quartzo (159KJ/Kg) extraída do trabalho de HENNICKE (1985).

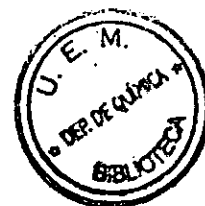
### 6.7. Determinação da entalpia térmica $\Delta H^{\circ}_6(T)$ envolvida na dissolução da mulite

O cálculo da entalpia térmica de dissolução da mulite tem como base a transformação da mulite cristalina em fundido dada pela equação (20).



Por não se dispor de todos os dados necessários para a determinação de  $\Delta H^{\circ}_6(T)$  na equação (20), o cálculo desta grandeza foi feito com base na equação (21), por analogia ao processo de transformação do feldspato dado no parágrafo (6.4).

$$\Delta H^{\circ}_6(T) = \Delta H^{\circ}_{(\text{crist-vitr})}(298) + \int_{298}^T C_p^{\circ}(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_{2(\text{vitr})}) dT \quad (21)$$



O calor de formação da mulite no estado vítreo, não disponível na literatura consultada, foi obtido por interpolação dos dados termodinâmicos existentes, um procedimento proposto por CONRADT e PINKHAOKHAN (1990) (veja o anexo V). O valor de  $C_p$  da mulite no estado vítreo, também não disponível na literatura consultada, foi obtido através de cálculo baseado na dependência de  $C_p$  com a composição com base no modelo proposto por STEBBINS *et al.* (1984) (veja o anexo IV).

Após a substituição dos respectivos valores na equação (21) e resolução da mesma, surge a equação (21.1).

$$\Delta H^{\circ}_6(T) = 392643,120 + 126,560 T \quad \text{J/mol} \quad (21.1)$$

### 6.8. Resultados da determinação do calor necessário para a queima da porcelana

Tomando em consideração as simplificações feitas para o cálculo da entalpia térmica de interesse  $\Delta H^{\circ}(T)$ , a equação (22) representa o balanço energético global.

$$\Delta H^{\circ}(T) = \sum_{i=1}^6 \frac{m_i}{M_i} \Delta H^{\circ}_i(T) \quad (22)$$

Cada componente  $\Delta H^{\circ}_i(T)$  da equação (22), dado em J/mol e resolvido para  $T = 1523\text{K}$ , quando dividido pela massa molar do composto transformado ( $M_i$ ) e multiplicado pela massa  $m_i$  gasta no processo, dada na tabela 7, obtêm-se resultados em KJ/Kg da mistura das matérias primas. Os resultados obtidos da equação de trabalho 22 resumem-se na última linha da tabela 13.

**Tabela 13: Resultados do cálculo do calor necessário para a queima da porcelana considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e feldspato sódico (KJ/Kg da mistura das matérias primas)**

T = 1523K

Processo	N2-1250	N3-1250	N4-1250	N14-1250	N15-1250
$\alpha\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{cris})} \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{cris})}$ $\Delta H'_1(\text{T})$	272	512	388	604	479
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{cris}) \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{fund})$ $\Delta H'_2(\text{T})$	331	298	298	166	166
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{cris}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{fund})$ $\Delta H'_3(\text{T})$	223	176	200	153	177
$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{(\text{cris})} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{cris})} + 4 \beta\text{-SiO}_2_{(\text{cris})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $\Delta H'_4(\text{T})$	3460	2306	3075	3075	3845
$\beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{cris})} \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{fund})}$ $\Delta H'_5(\text{T})$	22		5		13
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{cris})} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{fund})}$ $\Delta H'_6(\text{T})$	1398	945	1309	765	962
$\Delta H'(\text{T})$	5706	4237	5275	4763	5642

Nas amostras N3-1250 e N14-1250 não há evidências de ter havido dissolução do quartzo.

Tomando o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico, e a massa de feldspato potássico mais a massa de feldspato sódico for aplicada na equação que descreve a transformação de feldspato potássico, os resultados obtidos resumem-se na tabela 14.

**Tabela 14: Resultados do cálculo do calor necessário para a queima da porcelana considerando o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico (KJ/Kg da mistura das matérias primas)**

T = 1523K

Processo	N2-1250	N3-1250	N4-1250	N14-1250	N15-1250
$\alpha\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{crist})} \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{crist})}$ $\Delta H^*_1(\text{T})$	272	512	388	604	479
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{crist}) \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{vit})$ $\Delta H^*_2(\text{T})$	569	487	511	327	351
$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{(\text{crist})} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{crist})} + 4\beta\text{-SiO}_2_{(\text{crist})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $\Delta H^*_4(\text{T})$	3460	2306	3075	3075	3845
$\beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{crist})} \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{Q})_{(\text{fund})}$ $\Delta H^*_5(\text{T})$	22		5		13
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{crist})} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{(\text{fund})}$ $\Delta H^*_6(\text{T})$	1398	945	1309	765	962
$\Delta H^*(\text{T})$	5721	4250	5288	4771	5650

Os resultados da última linha das tabelas 13 e 14 quando divididos pela massa do produto final, obtêm-se resultados de  $\Delta H^*(\text{T})$  em KJ/Kg de porcelana, cujos resultados são apresentados na tabela 15.

**Tabela 15: Resultados de  $\Delta H^*(\text{T})$  em KJ/Kg de porcelana**

Série I: Considerando o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico

Série II: Considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e feldspato sódico

Amostra	$\Delta H^0(1523)_{\text{sérieI}}$	$\Delta H^0(1523)_{\text{sérieII}}$	Desvio ( $\delta\%$ ) <sup>5</sup>
N2-1250	6770	6788	0,27
N3-1250	4351	4364	0,30
N4-1250	5462	5476	0,26
N14-1250	4931	4939	0,16
N15-1250	5890	5898	0,14

$$^5 \delta = \frac{\Delta H_{\text{sérieII}} - \Delta H_{\text{sérieI}}}{\Delta H_{\text{sérieI}}} \cdot 100\%$$



## 7. Análise dos resultados

No processo de cálculo das fracções que se dissolveram na fase vítrea, foi visto que as amostras N3-1250 e N14-1250 contêm teores de sílica no estado final ligeiramente maiores que os teores da sílica no estado inicial. Este aspecto pode ser explicado pelo facto de se terem usado métodos diferentes na determinação da composição do estado inicial e do estado final. A composição mineralógica das matérias primas foi obtida através da análise racional, um método normativo de cálculo e a composição mineralógica do produto final foi feita através do método de DRX. Os resultados da análise química por FRX das matérias primas e do produto final foram determinados em diferentes laboratórios.

Os resultados da determinação da composição mineralógica qualitativa das amostras mostram que em amostras queimadas a 1100°C, ainda se encontra uma certa quantidade de feldspato. Este aspecto pode ser explicado pelo tempo de aquecimento. Admite-se que o aquecimento foi rápido de modo que o feldspato não teve tempo suficiente para se transformar. Nas mesmas amostras não se identificou mulite. Isto mostra que a esta temperatura há continuidade das transformações.

Nos estudos de difracção de raios X, feitos pelo autor deste trabalho com amostras queimadas a 1100°C e 1250°C, não se identificou tridimite e nem cristobalite, contrariamente aos resultados obtidos por BRINDLEY e NAKAHIRA (1959), que prevêm a presença de um certo teor de cristobalite aos 1050°C e que se torna mais evidente acima dos 1200°C. Segundo MASON (1958) e KLEIN e HURLBUT (1999), a ausência de cristobalite pode ser explicada pelo facto de a cristobalite ser estável acima de 1470°C. Admite-se que o ciclo de queima praticado foi rápido de modo que a tridimite não teve tempo suficiente para se formar e a forma  $\beta$  do quartzo permaneceu até à temperatura final T.

A entalpia térmica de interesse,  $\Delta H^{\circ}(T)$  correspondente ao calor necessária para a queima da porcelana, aumenta principalmente na direcção de maior teor de caulino (veja o anexo VII). O caulino tem uma contribuição maior no valor de

$\Delta H^\circ(T)$ . Cerca de 82% do conteúdo global da entalpia  $\Delta H^\circ(T)$  é resultante da contribuição da transformação do caulino. Em amostras com o mesmo teor de feldspato,  $\Delta H^\circ(T)$  aumenta na direção de maior teor de caulino e as amostras com o teor mais baixo de caulino têm o menor valor de  $\Delta H^\circ(T)$ . O caulino transforma-se em mulite e quartzo e estes dois dissolvem-se no fundido. O caulino e mulite têm valores de  $C_p$  relativamente altos. Em amostras com o mesmo teor de caulino,  $\Delta H^\circ(T)$  aumenta na direção de maior feldspato. Isso quer dizer que o quartzo tem menor contribuição no valor global de  $\Delta H^\circ(T)$ .

Por analogia ao procedimento de comparação de resultados usado por BRINDLEY e OUGLAND (1962), LUNDIN (1959) e MADIVATE (1998a), os resultados finais de  $\Delta H^\circ(T)$ , apresentados na tabela 15, obtidos considerando o feldspato como sendo constituído apenas por feldspato potássico apresentam desvios na ordem de 0,2% em relação aos resultados obtidos considerando o feldspato como mistura de feldspato sódico e feldspato potássico.

HENNICKE (1985) desenvolveu um procedimento para o cálculo do calor necessário para a queima da porcelana. Ele tomou como ponto de partida a lei de Kirchhoff dada pela equação (23).

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (23)$$

Para calcular  $\Delta H^\circ(T)$ , HENNICKE introduziu uma simplificação; desprezou o segundo membro da equação de Kirchhoff (23), alegando que o calor gasto no aquecimento dos reagentes desde 298K até à temperatura final T é igual ao que se pode ganhar durante o arrefecimento dos produtos formados à temperatura T.

Assumindo a validade do exposto atrás, pode se ver que diferentemente da nossa definição, a definição de HENNICKE representa somente a transformação dos reagentes no produto final à temperatura T. Como para ele  $\Delta C_p^\circ$  da equação (23) é igual a zero,  $\Delta H^\circ(T)$  é igual a  $\Delta H^\circ(298)$ .

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) \quad (24)$$

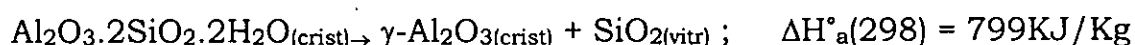
Face ao exposto, os resultados obtidos no presente estudo não podem ser comparados aos obtidos por HENNICKE.

Para permitir ter resultados comparáveis aos de HENNICKE, calculou-se neste trabalho os valores de  $\Delta H^\circ(298)$  para as massas usadas neste estudo, tomando como base as transformações descritas no procedimento sugerido neste trabalho. Os resultados obtidos são maiores que os obtidos por HENNICKE.

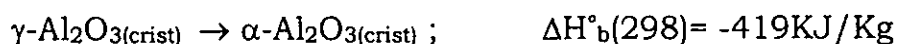
Com o fim de encontrar as causas que nos possam permitir explicar a grande diferença nos valores obtidos segundo os dois procedimentos, calculou-se neste trabalho o  $\Delta H^\circ(298)$  correspondente à transformação da caulinite, uma vez que  $\Delta H^\circ(T)$  varia na direcção de maior caulino; por um lado seguindo as etapas consideradas por HENNICKE e usando os dados citados na sua obra, e por outro lado seguindo as etapas descritas neste trabalho e usando as fontes de dados a que se faz referência ao longo deste texto, considerando contudo o mesmo estado inicial e o mesmo estado final.

O caminho sugerido por HENNICKE para o cálculo de  $\Delta H^\circ(T)$  inclui as seguintes transformações:

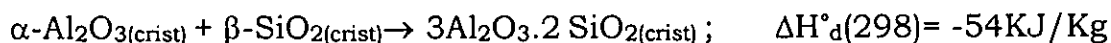
1) Desidratação da caulinite sob forma de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (amorfo);



2) Transformação de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e do  $\text{SiO}_2$  (amorfo) em  $\beta$ -quartzo;



3) Formação da mulite a partir de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e do  $\beta$ -quartzo;



4) Dissolução de feldspato, de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e de  $\beta\text{-SiO}_2$  na fase vítrea.

HENNICKE considerou a dissolução do feldspato na fase vítrea e de acordo com a pesquisa feita pelo autor do presente texto e que se faz referência no parágrafo das transformações, o fundido do feldspato é a base da formação da fase vítrea. Não considerou a dissolução da mulite na fase vítrea.

As transformações 1), 2) e 3) consideradas por HENNICKE correspondem à transformação da caulinite em mulite, quartzo e vapor de água dada pela equação (18). Globalizando as transformações 1), 2) e 3) para dar a equação (18) e aplicar a lei de Hess obtêm-se  $\Delta H^\circ(298)$  da mesma equação com base na relação (25).

$$\Delta H^\circ(298) = 3.\Delta H^\circ_a(298) + 3.\Delta H^\circ_b(298) + 2.\Delta H^\circ_c(298) + 3.\Delta H^\circ_d(298) \quad (25)$$

Considerando a equação global (18) pode se calcular  $\Delta H^\circ(298)$  como base na equação(26).

$$\Delta H^\circ(298) = \Delta H^\circ_{f298} 3Al_2O_3.2SiO_{2(crist)} + 4\Delta H^\circ_{f298} SiO_{2(Q)} + 6\Delta H^\circ_{f298} H_2O_{(g)} - 3\Delta H^\circ_{f298} Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O_{(crist)} \quad (26)$$

Obteve-se neste estudo os valores 516 KJ/Kg de caulinite no primeiro caso e 1448 KJ/Kg de caulinite no segundo caso. A grande diferença que aqui se registra parece se dever basicamente ao uso de dados termodinâmicos obtidos de fontes diferentes.

O exemplo aqui ilustrado para a caulinite pode ser estendido para as outras transformações comuns nos dois procedimentos.

Claro que seria necessário julgar ainda o efeito de algumas simplificações introduzidas tanto por HENNICKE, assim como pelo autor deste trabalho, as quais surgem em parte pela não existência de dados e da impossibilidade de os estimar.

## 8. Conclusões

Foi possível desenvolver um procedimento para o cálculo do calor necessário para a queima da porcelana [ $\Delta H^\circ(T)$ ]. Para o cálculo desta grandeza, foram consideradas todas as transformações identificadas na literatura consultada. Das transformações tomadas como base para o cálculo, a transformação que inclui o caolino, tem uma contribuição no valor de  $\Delta H^\circ(T)$ , de cerca de 82%, uma contribuição relativamente maior que a das restantes transformações. As transformações que ainda não são conhecidas terão um efeito que não altere a grandeza aqui calculada pois, os estados inicial e final foram ligados sem lacunas por equações termoquímicas, pelo que os resultados de  $\Delta H^\circ(T)$  obtidos no presente estudo são uma boa estimativa do calor necessário para a queima da porcelana.

Na determinação da grandeza de interesse  $\Delta H^\circ(T)$  considerando o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico obtêm-se resultados que apresentam desvios na ordem de 0,2% em relação aos resultados obtidos considerando o feldspato como mistura de feldspato potássico e feldspato sódico. Assim, conclui-se que pode-se tratar o feldspato como sendo constituído por apenas feldspato potássico e toda a massa do feldspato que inclui também feldspato sódico pode ser aplicada nas equações que descrevem a transformação do feldspato potássico.

## 9. Bibliografia

1. **BABUSHKIN, V.I., MATVEYEV, G.M. e MECHODLOV, O.P.** (1985), Thermodynamics of Silicates, pp. 209-218, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Springer-Verlag.
2. **BLANK, A.B. e EKSPERIANDOVA, L.P.** (1998), Specimen Preparation in X-Ray Fluorescence Analysis of Materials and Natural Objects, X-Ray Spectrometry, Vol. 27, pp. 147-160.
3. **BRINDLEY, G.W. e NAKAHIRA, M.** (1959), The Kaolinite-Mullite Reaction Series I, II and III. Journal of American Ceramic Society, Vol. 42, Nr. 7, pp. 311-324.
4. **BRINDLEY, G.W. e OUGLAND, R.M.** (1962), Quantitative Studies of High-Temperature Reactions of Quartz-Kaolinite-Feldspar Mixtures, Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol. 61, pp. 599-614.
5. **CÍLEK, V.** (1989), Industrial Mineral of Mozambique, 326 pp., Prague, Special Publication of the Geological Survey.
6. **CHUNG, F.H.** (1974), A New X-ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis, Sherwin-Williams Research Center, pp. 106-115.
7. **CLEIN, C. e HURLBUT Jr., C.S.** (1999), Manual of Mineralogy, 21<sup>st</sup> edition, 681 pp., New York. Chichester. Weinheim. Brisbane. Singapore. Toronto, John Wiley & Sons INC.
8. **CONRADT, R. e PIMKHAOKHAM, P.** (1990), An Easy to Apply Method to Estimate the Heat Demand for Melting Technical Silicate Glasses, Glastech. Ber., Vol. 63 (Special volume), pp. 134-143.
9. **DAVIS, B.L.** (1992), Quantitative Phase Analysis With Reference Intensity Ratios, National Institut of Standards and Technology Special Publication 846. Proceeding of the International Conference Accuracy in Powder Diffraction II, held at NIST, Gaithersburg, pp. 7-16.
10. **FILIMONE, H.V.** (em preparação), Desenvolvimento de Massas para a Produção de Cerâmica Branca Usando Matéria Prima Local. Trabalho de Licenciatura, Maputo, Universidade Eduardo Mondlane.
11. **FISCHER, P.** (1987/88), Formation of the Ceramic Body in Heavy Clay Products During Firing, Part 2: Formation of the ceramic body structure.

Jahrbuch für die Ziegel, Baukeramik-Und Steinzeugröhren-Industrie, Bauverlag GmbH., Wiesbaden und Berlin, pp. 96-108.

12. **GOERG,H.** (1992), Praktikable Qualitätskontrolle aus der Sicht Eines Rohstofflieferanten. In: Charakterisierung Toniger Rohstoffe und Tonkeramischer Massen. Proceedings der Rohstofftagung, pp.63-72, Koblenz.

13. **HENNICKE,H.W.**(1985), Zum Theoretischen Energieaufwand beim Keramischen Brand, cfi/Ber. DRG, Vol.2, pp. 92-94.

14. **KNACKE,O., KUBASCHEWSKI,O. e HESSELMANN,K.** (1991), Thermochemical properties of inorganic substances, Vol. I and II, second edition, 2412 pp., Berlin. Heidelberg. New York. London. Tokyo. Paris. Hong Kong. Barcelona. Budapest, Springer-Verlag.

15. **KRANZ,G. e WIEGMANN,J.** (1977), Routinemethoden zur Quantitativen Röntgenografischen Phasenanalyse, Silikattechnik, Vol.28, n° 11, pp. 328-332.

16. **KRÖGER,C.** (1953), Theoretischer Wärmerbedarf der Glasschmelzprozess, Glstech. Ber, Vol. 26, n° 7, pp. 202-214.

17. **KRÖGER,C.** (1958), Wärmerbedarf der Silikatglasbildung ( Heat requirement of silicate glass formation ), Forschungsbericht des Wirtschaftsministeriums NRW, n° 589. Westdeutscher Verlag, Köln, Opladen.

18. **KRÖGER,C., JANETZKO,W. e KREITLOW,G.** (1958), "Der Wärmerbedarf der Silikatglasbildung" ( Heat requirement of silicate glass formation ), Glstech. Ber, Vol. 31, n° 6, pp. 221-228.

19. **LEHNHÄUSER,W.** (1983), Chemisches und technisches Rechnen im Keramischen Bereich, Freiburg, Verlag Schmidt GmbH.

20. **LOUBSER,M.** (2000), Introduction to X-ray Fluorescence Spectroscopy, 45 pp., Pretoria, University of Pretoria.

21. **LUNDIN,S.T.** (1959), Studies on trial whiteware bodies, 197 pp., Stockholm Almqvist & Wiksell.

22. **MADIVATE,C.M. de O., MÜLLER,F. & WILSMANN,W.** (1996), Thermochemistry of the Glass Melting Process – Energy Requirement in Melting Soda-Lime-Silica Glasses from Cult-Containing Batches, Glstech. Ber. Glass Sci. Technol., Vol. 69, n° 6, pp. 167-178.

23. **MADIVATE**,C.M. de O.(1998a), Calculation of the Theoretical Energy Requirement for Melting Technical Silicate. J. Am. Ceram. Soc., vol. **81**, nº 12, pp. 3300-3306.
24. **MADIVATE**,C.M. de O.(1998b), Model Calculation of the Heat Content of Technical Silicates Glasses, Bull. Chem. Soc. Ethiop., Vol. **12**, nº 1, pp .49-56.
25. **MADIVATE**,C.M. de O. (1999), Theoretical Energy Requirement for Burning Clinquer, Cement and Concrete Research, Vol. **29** , pp. 695-698.
26. **MANHIQUE**,A.J. (1997), Análise de Espectros de Lepidolites Obtidos por Fluorescência de Raios X usando a Radiação do Sincrotrão. Trabalho de Licenciatura, "Não publicado", 56 pp., Maputo, Universidade Eduardo Mondlane.
27. **MASON**,B. (1958), Principles of Geochemistry, 2<sup>nd</sup> edition, 310 pp., New York, John Wiley & Sons, INC.
28. **PUGH**,A.C.P. (1968), A Method of Calculation the Melting Rate of Glass Batch and its Use to Predict Effects of Changes in the Batch. Glasteknisk Tidskrift, Vol. **23**, nº 4, pp. 95-104.
29. **RADCZEWSKI**,O.E. (1969), Neue Ergebnisse bei der Untersuchung feinkeramischer Rohstoffe. Keramische Zeitschrift, Vol. **21**, nº 5, pp. 293-297.
30. **RASCH**,H. e **RICKMANN**,K. (1989), Comparative study of liquid-phase formation in multicomponent systems, cfi/Ber. DKG, Vol. **66**, nº. 9, pp. 375-379.
31. **SCHMIDT**,H. (1978), Reactions During Firing of Clay Materials - Results Obtained in the Thermic Laboratory, ZI International, Vol. **7**, pp. 359-370.
32. **SCHÜLLER**,V.K. (1961), Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan. Teil III: Der Einfluß der Quarzauflösung beim Brand auf die Kristallization von Nadelmullit, Ber. DKG, Vol. **38**, nº 6, pp. 241-246.
33. **SCHÜLLER**,V.K. (1963), Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan.Teil IV: Die Kristallisation von Mullit in Abhängigkeit von Masseversatz und Brennbedingungen, Ber. Dstch.. Keram. Ges., Vol. **40**, H. 5, pp. 320-326.
34. **SCHÜLLER**,V.K.H. e **KOCH**,H. (1970), Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan. Teil VII: Einfluß der Teilchengröße bei Tornerdeporzellan, Ber. Dt. Keram. Ges, Vol. **47**, nº 8, pp. 478-484.
35. **SKOOG**,D.A. e **LEARY**,J.J. (1992), Principles of Instrumental Analysis, 4<sup>th</sup> edition,700 pp., New York. Orlando. Austin. San Antonio. Toronto. Montreal. London. Sydney. Tokyo, Saunders College Publishers.



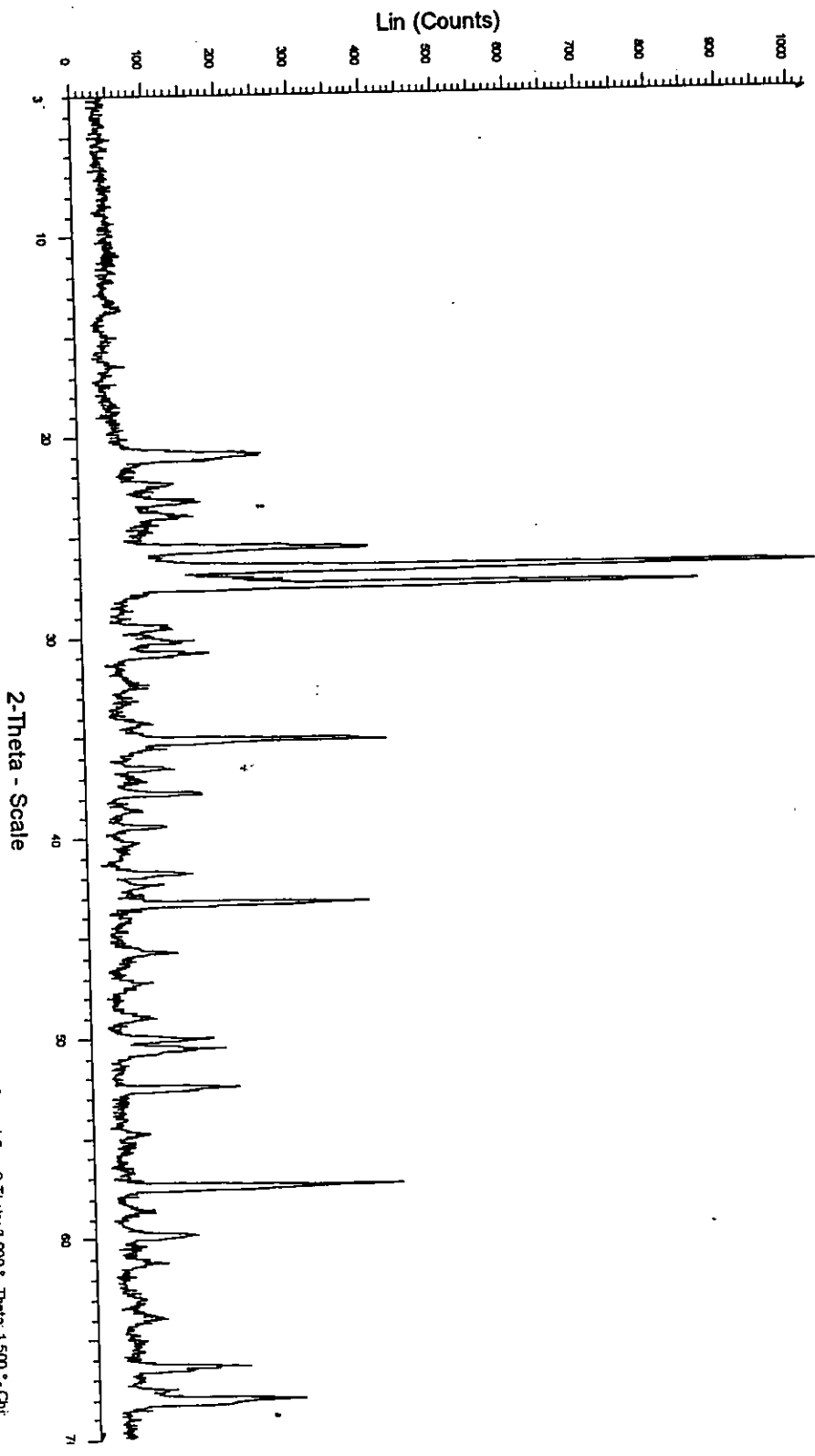
36. **SPENCER, P.J.** (1973), "The Thermodynamic Properties of Silicates", 36 pp., National Physical Laboratory-Division of Chemical Standards, NPL Report Chem 21.
37. **STEBBINS, J.F., CARMICHAEL, I.S.E. e MORET, L.K.** (1984), Heat Capacities and Entropies of Silicate Liquids and Glasses, Contrib. Mineral. Petrol., Vol. **86**, pp. 131-148.
38. **VERRYN, S.** (2001), Introduction to X-ray Powder Diffraction, 49 pp., Pretoria, University of Pretoria.
39. **WARRIER, K.G.K., MUKUNDAN, P., PILLAI, P.K. e DAMODORAN, A.D.** (1989), Particle Size of Quartz and the Vitrification of Porcelain Bodies, Interceram, vol. **36**, nº 5, pp. 19-21.
40. **WILLARD, H., MERRITT, JR. e DEAN, J.** (1965), Análise Instrumental, 4ª edição, 884 pp., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

**10. ANEXOS**

**ANEXO I**

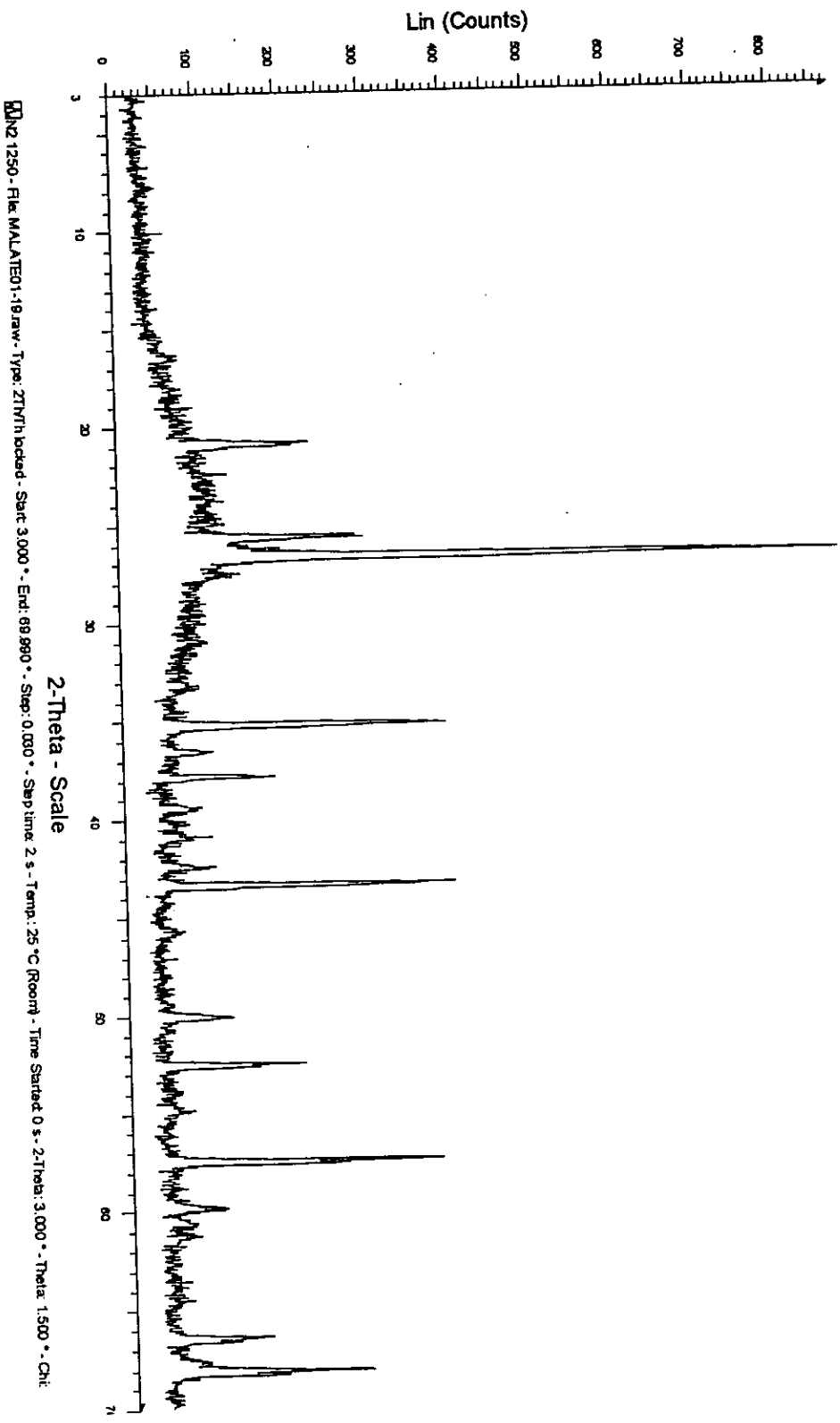
**Espectros de DRX não interpretados das amostras de porcelana usadas no presente trabalho**

N2 1100

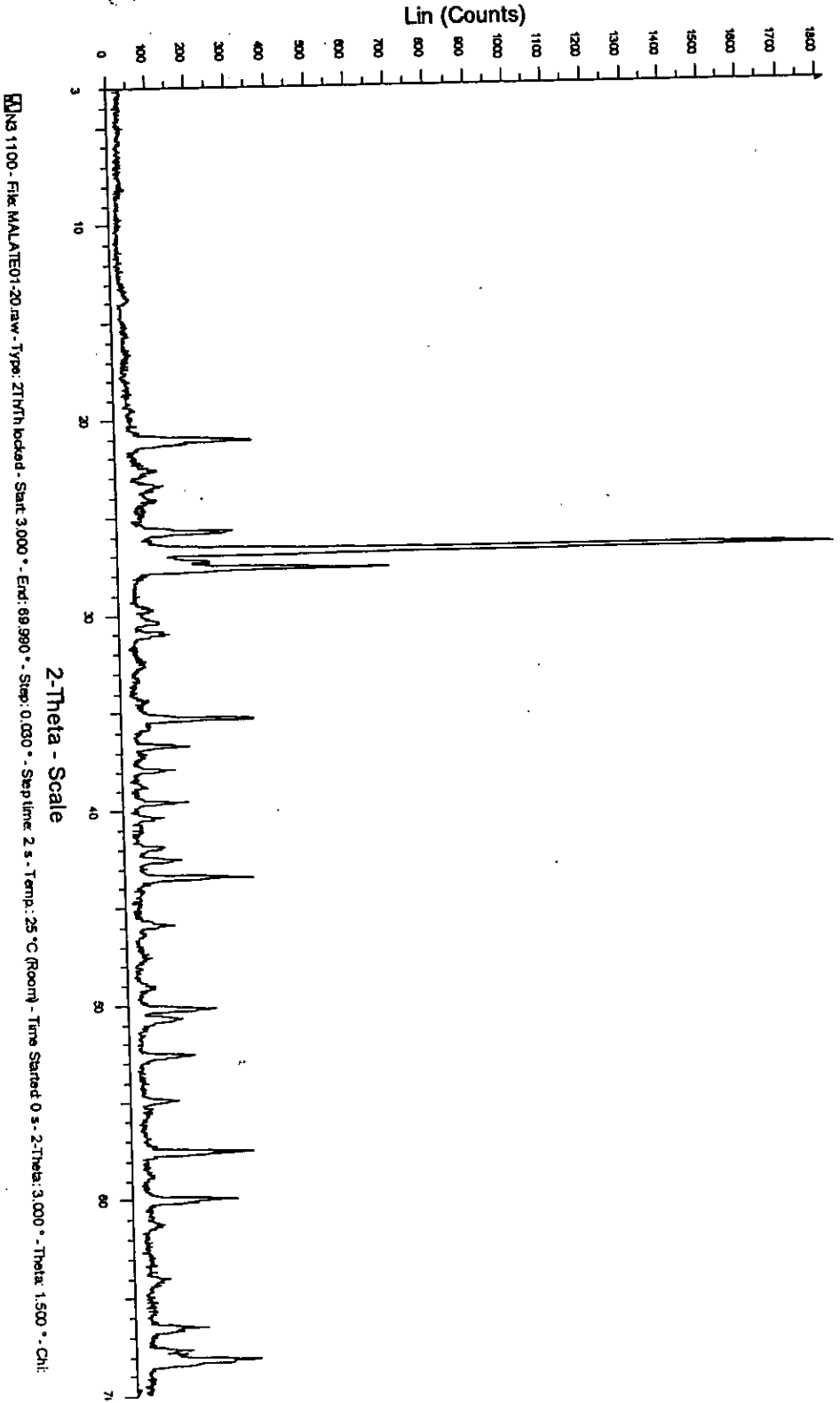


File: MALATED1-18raw - Type: ZIWIH locked - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi:

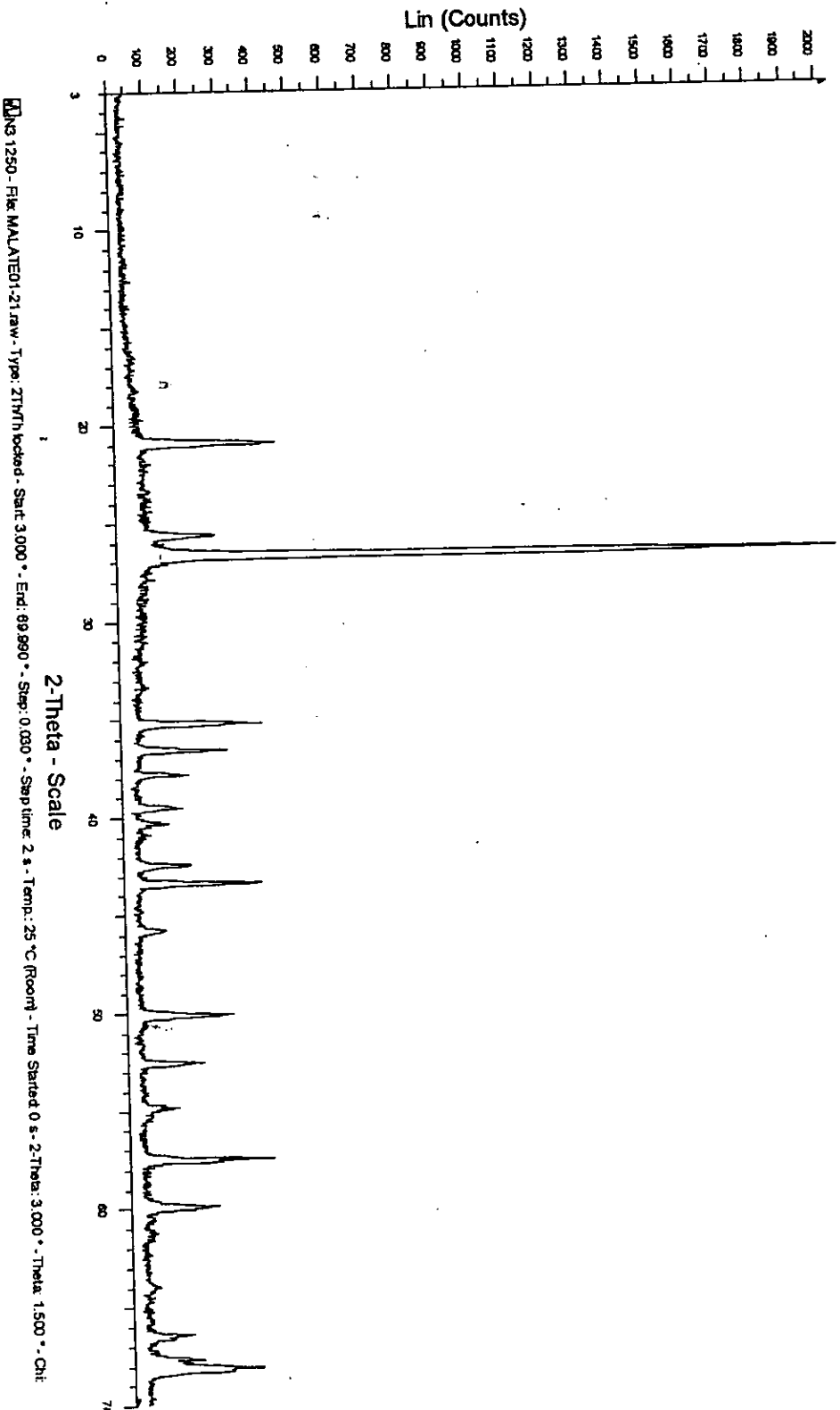
N2 1250



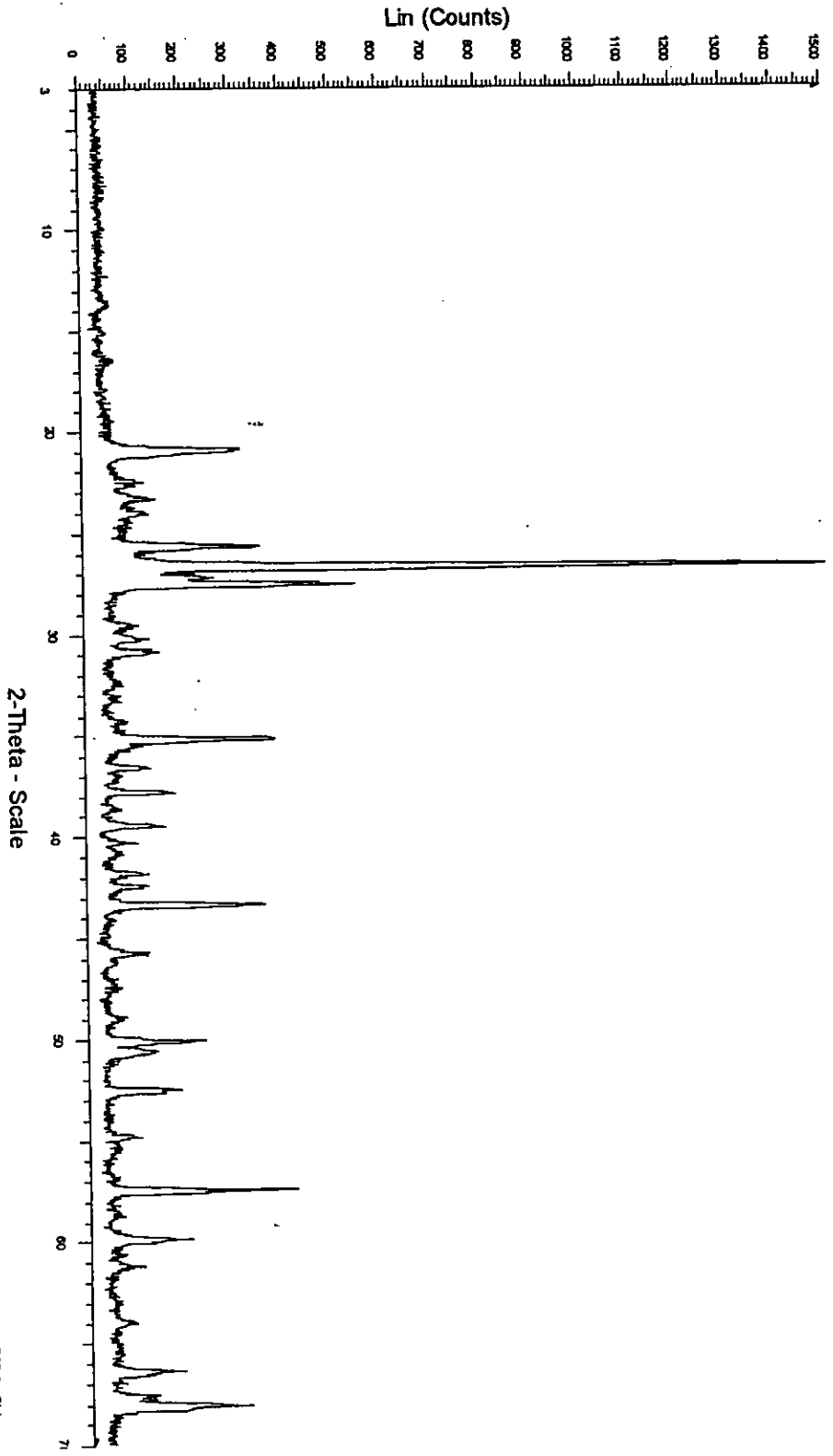
N3 1100



N3 1250



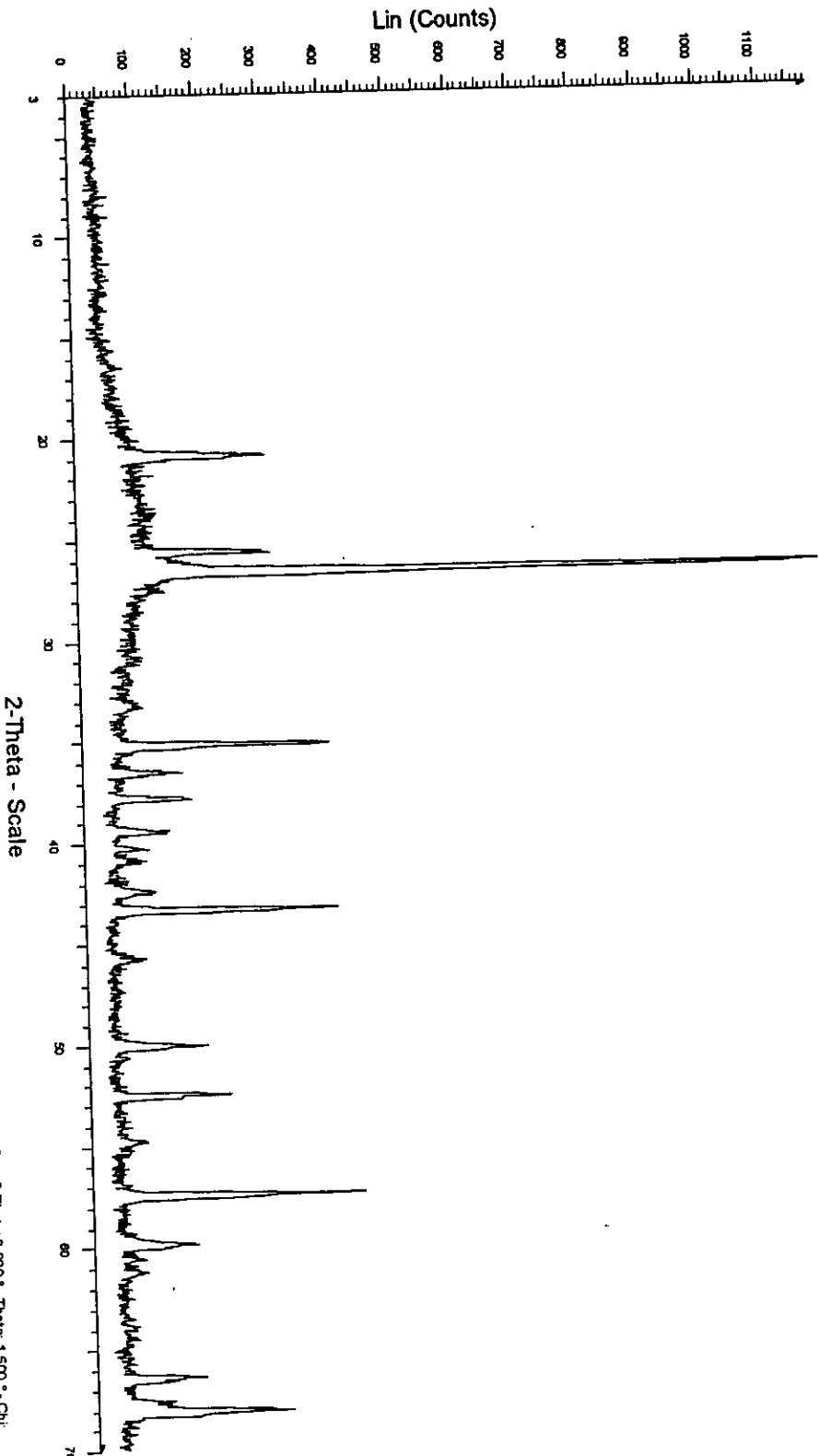
N4 1100



File: MALATED01-16.raw - Type: 2TH $\theta$  locked - Start: 3.000 - End: 69.890 - Step: 0.050 - Step time: 2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 - Theta: 1.500 - Chi:

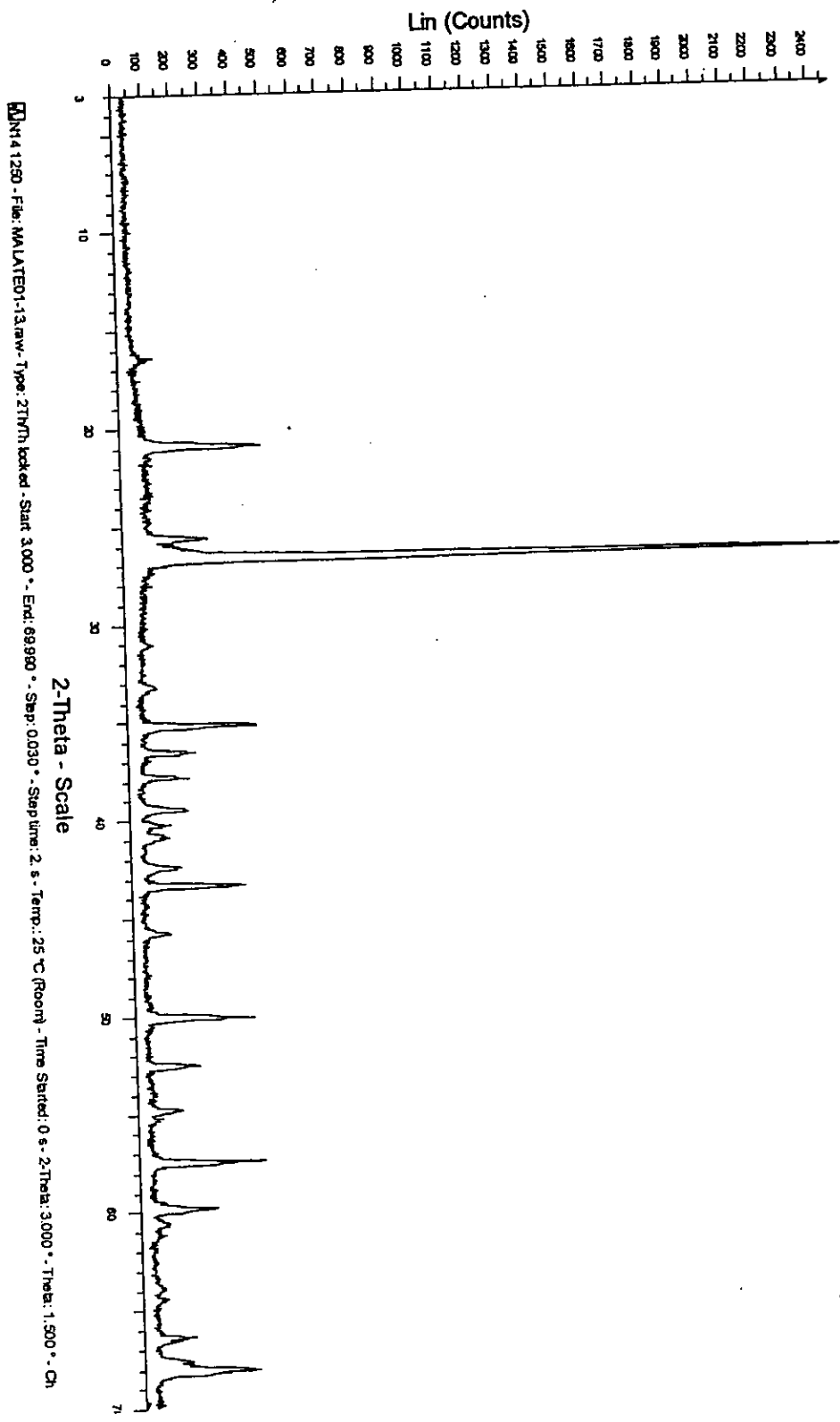


N4 1250

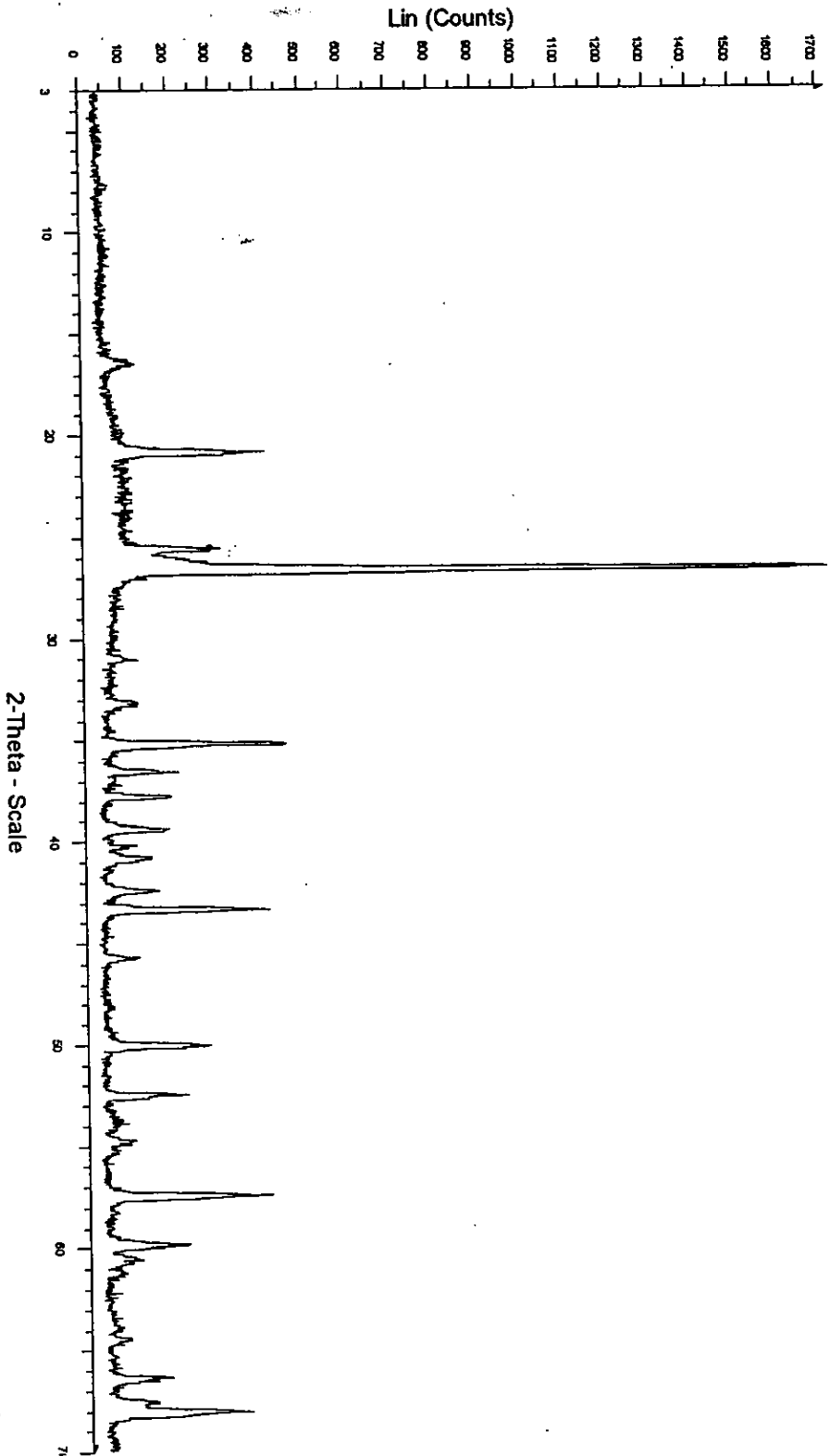


N4 1250 - File: MALATED1-17 Jaw - Type: ZIRCON loaded - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi:

N14 1250



N15 1250

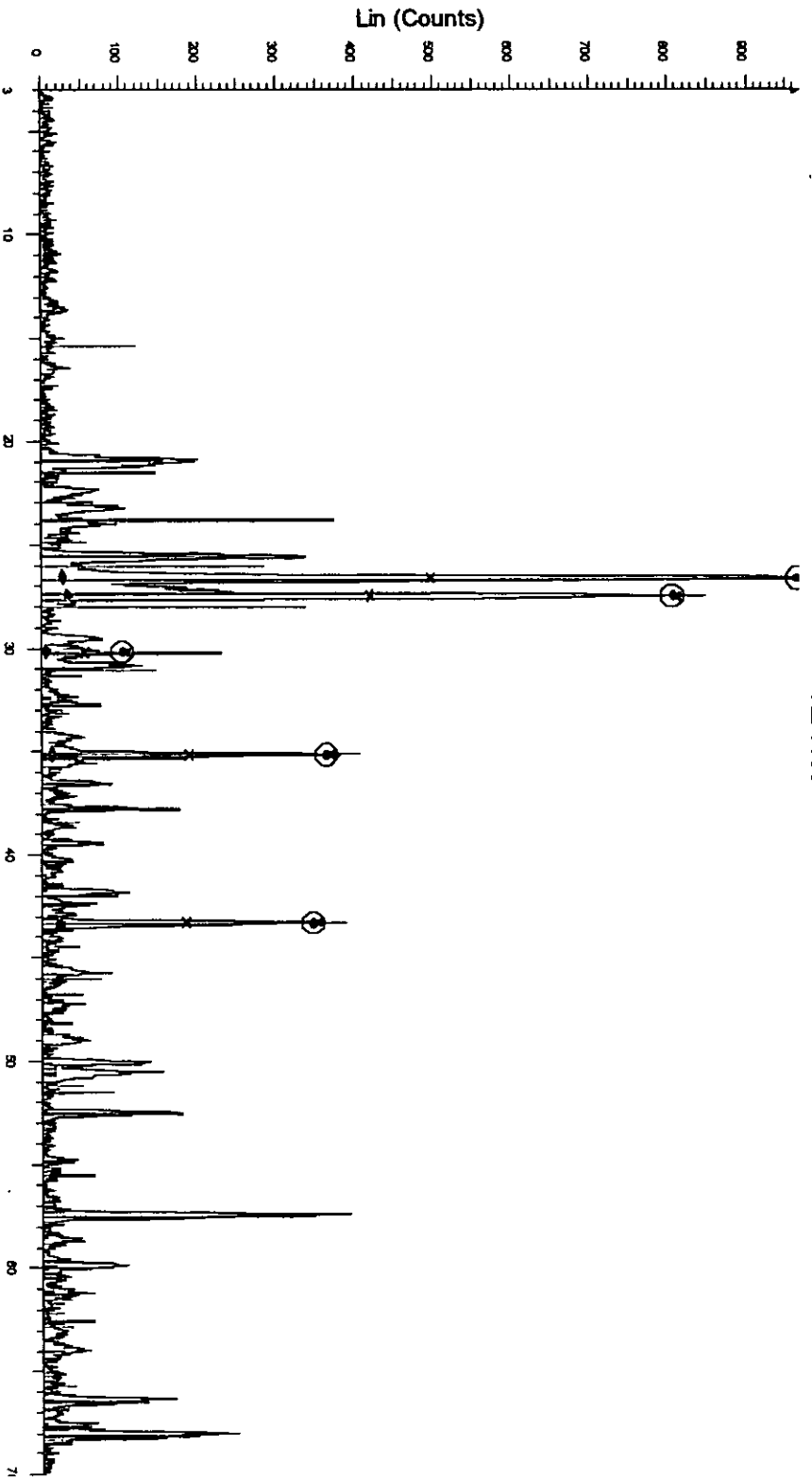


N15 1250 - File: MALATED0145.raw - Type: ZI/TM locked - Start: 3.000 ° - End: 69.890 ° - Sep: 0.030 ° - Step time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi

**ANEXO II**

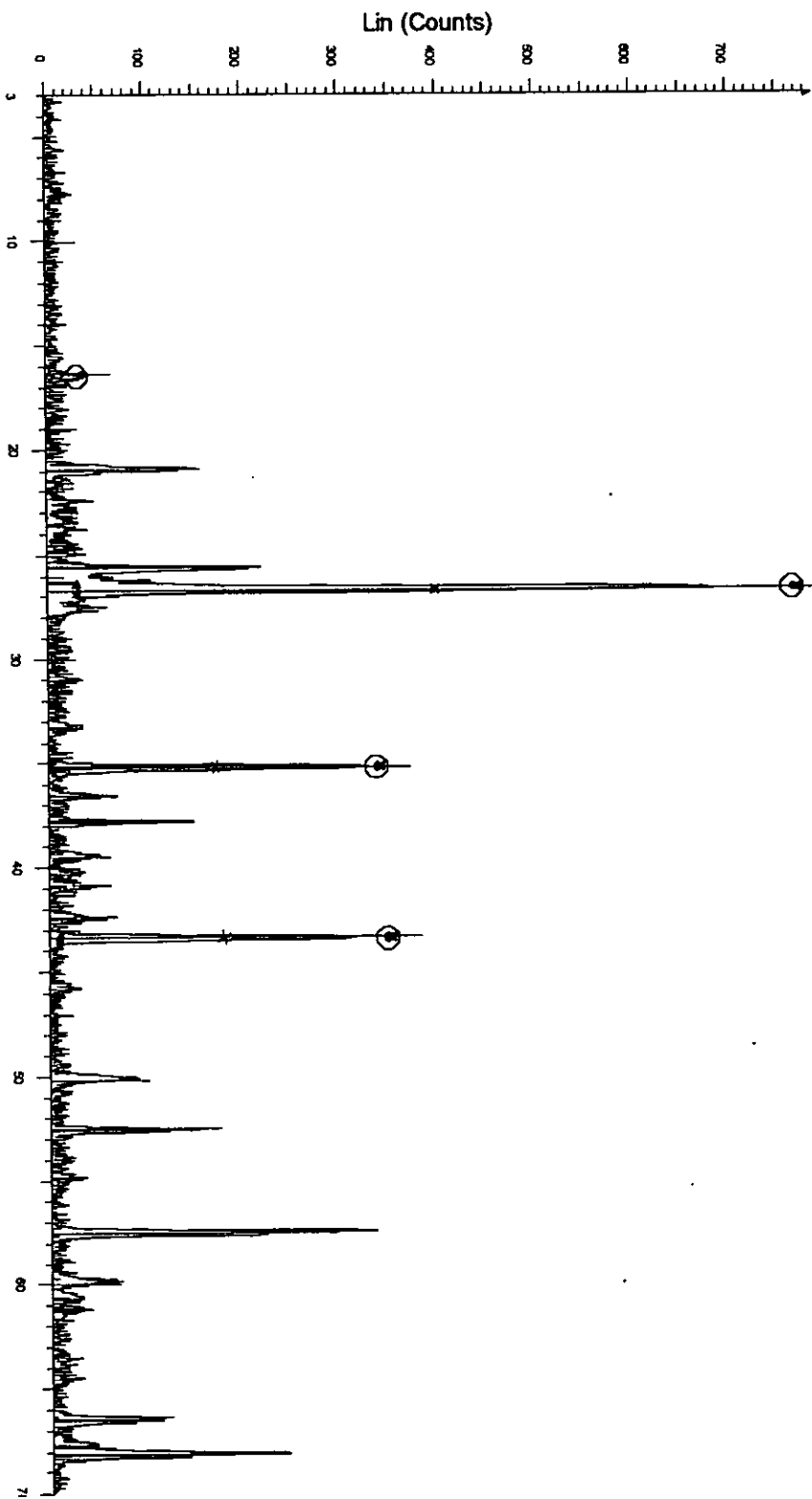
**Espectros de DRX interpretados das amostras de porcelana usadas no  
presente trabalho**

N2 1100



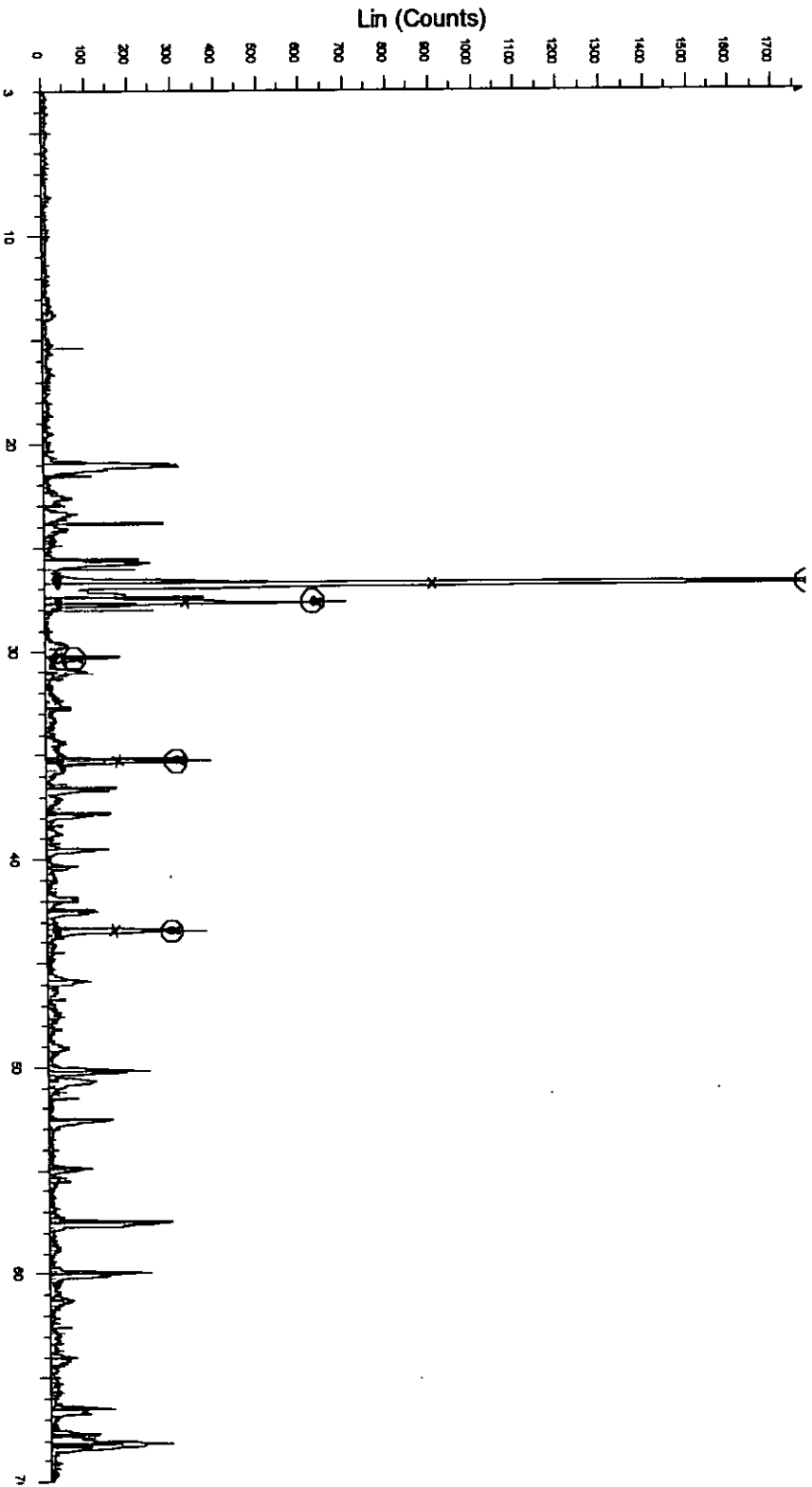
□ N2 1100 - File: MALATED01-18.raw - Type: ZINTH locked - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.176-1763 (C) - Sandrine - KAS:308 - 1/c PDF 0.8 - S-Q 47.7 %  
△ (1) Obs. Max: 26 632 ° - Max Int: 483 Cps - Net Area: 147.4 Cps x deg.  
△ (2) Obs. Max: 27 478 ° - Max Int: 403 Cps - Net Area: 111.3 Cps x deg.  
△ (3) Obs. Max: 43 325 ° - Max Int: 173 Cps - Net Area: 35.44 Cps x deg.  
△ (4) Obs. Max: 30 198 ° - Max Int: 50.8 Cps - Net Area: 14.94 Cps x deg.  
△ (5) Obs. Max: 35 142 ° - Max Int: 181 Cps - Net Area: 45.86 Cps x deg.  
□ (6-1045 (F) - Quartz, syn - SiO2 - 1/c PDF 3.4 - S-Q 22.3 %  
□ (7-1123 (C) - Condam - Al2O3 - 1/c PDF 1.1 - S-Q 30.0 %

N2 1250



■ N2 1250 - File: MALATED01-19.raw - Type: 2Th/Theta locked - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Chi: 1.500 ° - Chi  
▲ 1) Obs. Max: 26.657 ° - Max Int: 383 Cps - Net Area: 107.1 Cps x deg.  
▲ 2) Obs. Max: 43.367 ° - Max Int: 174 Cps - Net Area: 38.55 Cps x deg.  
▲ 3) Obs. Max: 18.309 ° - Max Int: 15.1 Cps - Net Area: 3.690 Cps x deg.  
▲ 4) Obs. Max: 35.182 ° - Max Int: 168 Cps - Net Area: 41.24 Cps x deg.  
■ 46-1045 (f) - Quartz, syn - SIO2 - Wt PDF: 3.4 - SQ: 36.8 %  
■ 71-1123 (c) - Corundum - AL2O3 - Wt PDF: 1 - SQ: 52.8 %  
■ 73-1253 (c) - Mullite - AL2SSi84O4 82 - Wt PDF: 0.8 - SQ: 10.4 %

N3 1100



[N]3 1100 - File: MALATED01-20.raw - Type: ZTHTH loaded - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0. [76-1783 (C) - Sandrine - KAlSi3O8 - I/c PDF 0.8 - S-Q 34.9 %

[A]1) Obs. Max: 26 799 ° - Max Iht: 899 Cps - Net Area: 204.4 Cps x deg.

[A]2) Obs. Max: 27 646 ° - Max Iht: 311 Cps - Net Area: 78.05 Cps x deg.

[A]3) Obs. Max: 43 457 ° - Max Iht: 144 Cps - Net Area: 28.45 Cps x deg.

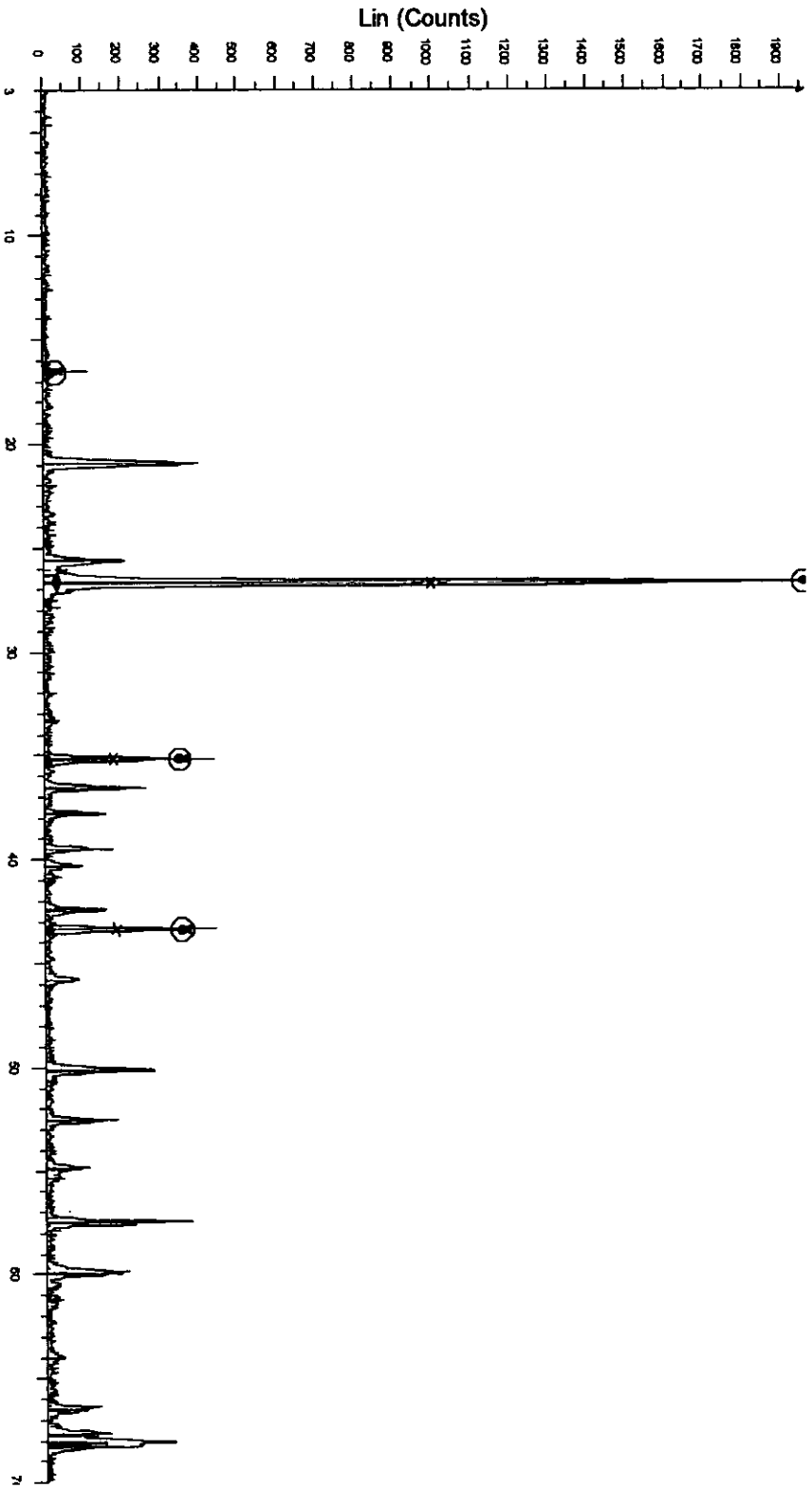
[A]4) Obs. Max: 35 289 ° - Max Iht: 151 Cps - Net Area: 27.47 Cps x deg.

[A]5) Obs. Max: 30 356 ° - Max Iht: 325 Cps - Net Area: 8.049 Cps x deg.

[I]46-1045 (7) - Quartz; spn - SiO2 - I/c PDF 3.4 - S-Q 40.8 %

[I]71-1123 (C) - Cordierite; Al2O3 - I/c PDF 1. - S-Q 24.3 %

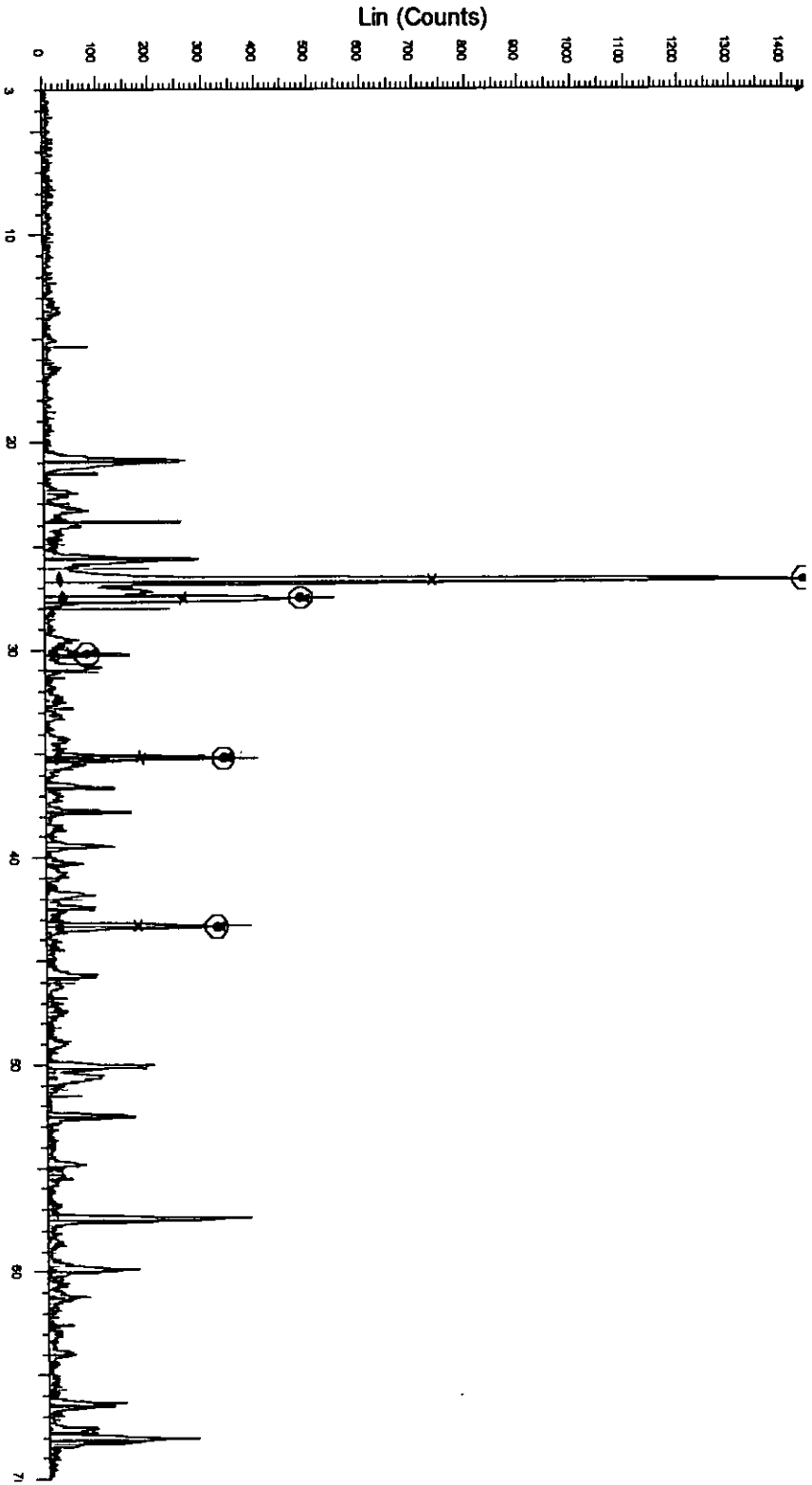
N3 1250



LN3 1250 - File: MALATED01-21.raw - Type: 2TH $\theta$  hopped - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.173-1253 (C) - Matrix: A2: 35Si: 64O: 4B2 - Wt: PDF: 0.6 - S-Q: 5.7 %  
[X] Obs. Max: 26.682 ° - Max Int.: 981 Cps - Net Area: 287.7 Cps x deg.  
[X] Obs. Max: 43.369 ° - Max Int.: 176 Cps - Net Area: 38.55 Cps x deg.  
[X] Obs. Max: 18.498 ° - Max Int.: 13.2 Cps - Net Area: 1.858 Cps x deg.  
[X] Obs. Max: na - Max Int.: na - Net Area: 1.570 Cps x deg.  
[X] Obs. Max: 35.186 ° - Max Int.: 173 Cps - Net Area: 39.30 Cps x deg.  
[X] 48-1045 (F) - Quartz; syn - SiO<sub>2</sub> - Wt: PDF: 3.4 - S-Q: 64.5 %  
[X] 71-1123 (C) - Conundrum - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Wt: PDF: 1 - S-Q: 29.9 %

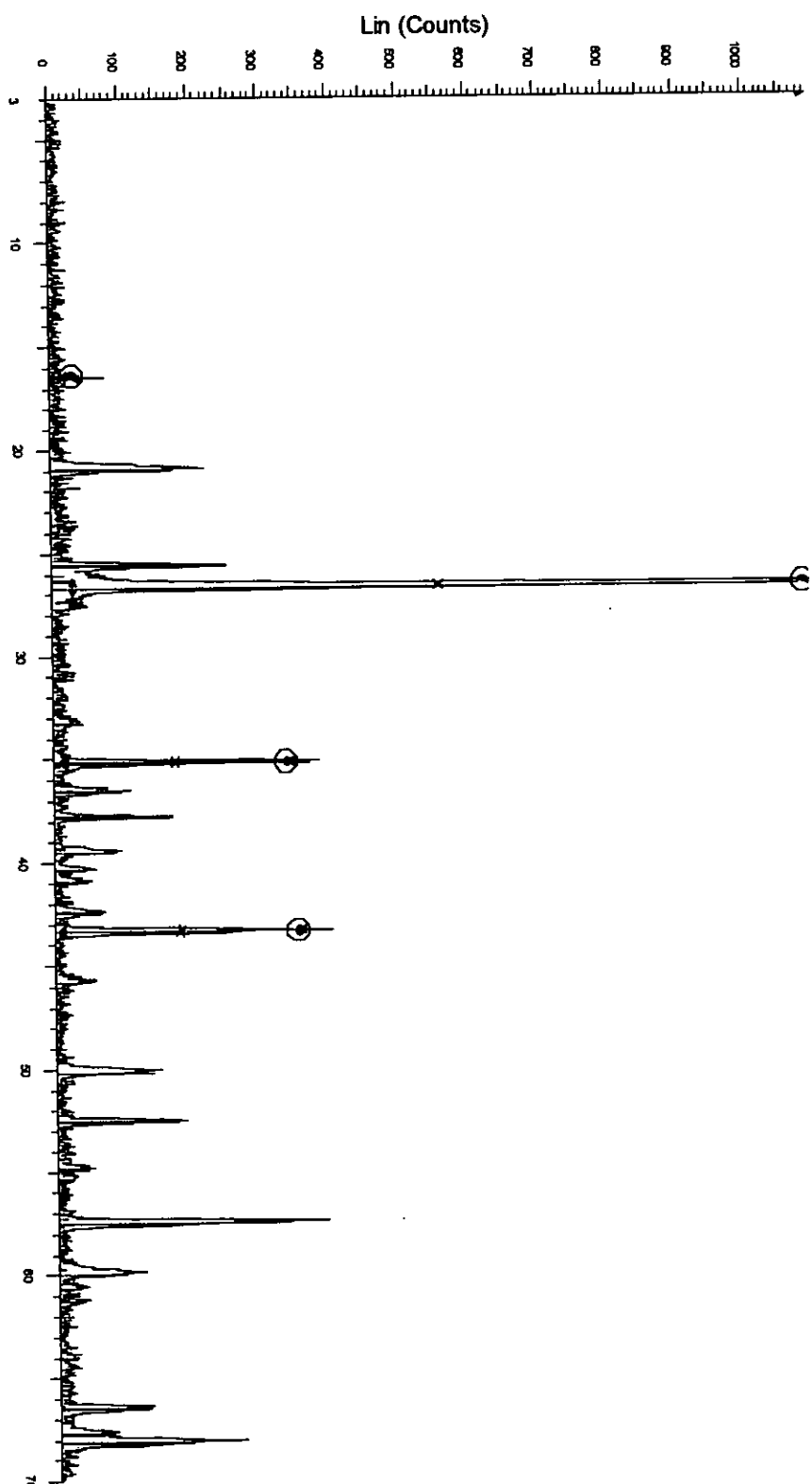


N4 1100



□ N4 1100 - File: MALATE01-18.raw - Type: ZTRTH locked - Start: 3.000 ° - End: 69.890 ° - Step: 0.176-1783 (C) - Sandrine - KAS1308 - 1/2 PDF 0.8 - S-Q 35.4 %  
△<sub>1</sub> Obs. Max: 26.844 ° - Max Int.: 720 Cps - Net Area: 198.6 Cps x deg.  
△<sub>2</sub> Obs. Max: 27.489 ° - Max Int.: 242 Cps - Net Area: 74.16 Cps x deg.  
△<sub>3</sub> Obs. Max: 43.339 ° - Max Int.: 181 Cps - Net Area: 35.21 Cps x deg.  
△<sub>4</sub> Obs. Max: 30.188 ° - Max Int.: 39.0 Cps - Net Area: 7.732 Cps x deg.  
△<sub>5</sub> Obs. Max: 35.157 ° - Max Int.: 188 Cps - Net Area: 39.71 Cps x deg.  
□<sub>1</sub> 46-1045 (C) - Quartz, syn - SiO2 - 1/2 PDF 3.4 - S-Q 36.5 %  
□<sub>2</sub> 71-1123 (C) - Corundum - Al2O3 - 1/2 PDF 1.1 - S-Q 29.1 %

N4 1250

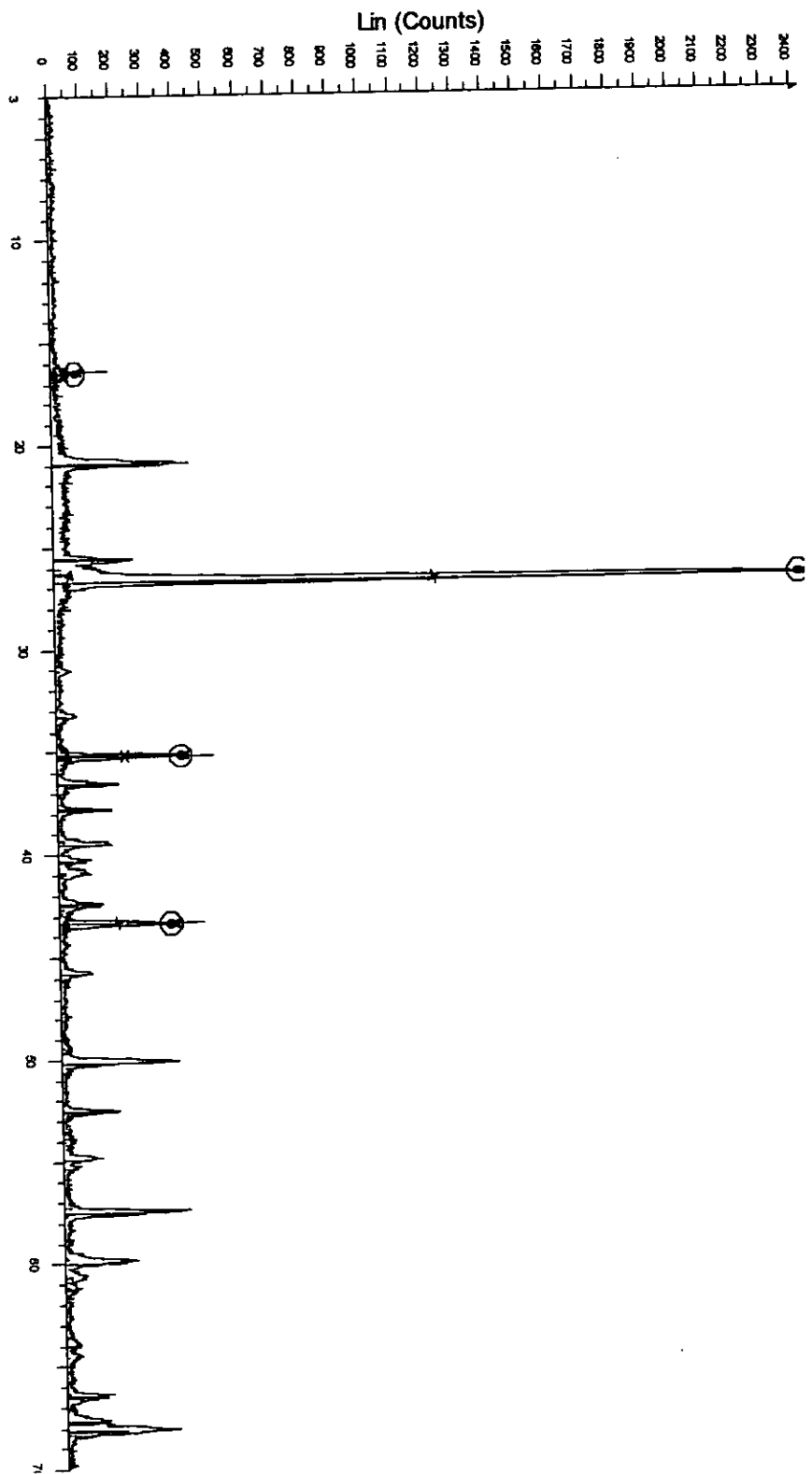


N4 1250 - File MALATE01-17.raw - Type ZT1YH locked - Start 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.030 ° - Slit: 2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Chi: 0.000 °

1) Obs. Max: 26.603 ° - Max Int: 542 Cps - Net Area: 159.4 Cps x deg.  
2) Obs. Max: 43.328 ° - Max Int: 175 Cps - Net Area: 38.91 Cps x deg.  
3) Obs. Max: 16.429 ° - Max Int: 14.9 Cps - Net Area: 1.987 Cps x deg.  
4) Obs. Max: 35.144 ° - Max Int: 187 Cps - Net Area: 37.75 Cps x deg.  
5) Obs. Max: 37.75 ° - Max Int: 187 Cps - Net Area: 37.75 Cps x deg.  
6) Obs. Max: 42.4 ° - Max Int: 187 Cps - Net Area: 37.75 Cps x deg.  
7) Obs. Max: 49.2 ° - Max Int: 187 Cps - Net Area: 37.75 Cps x deg.

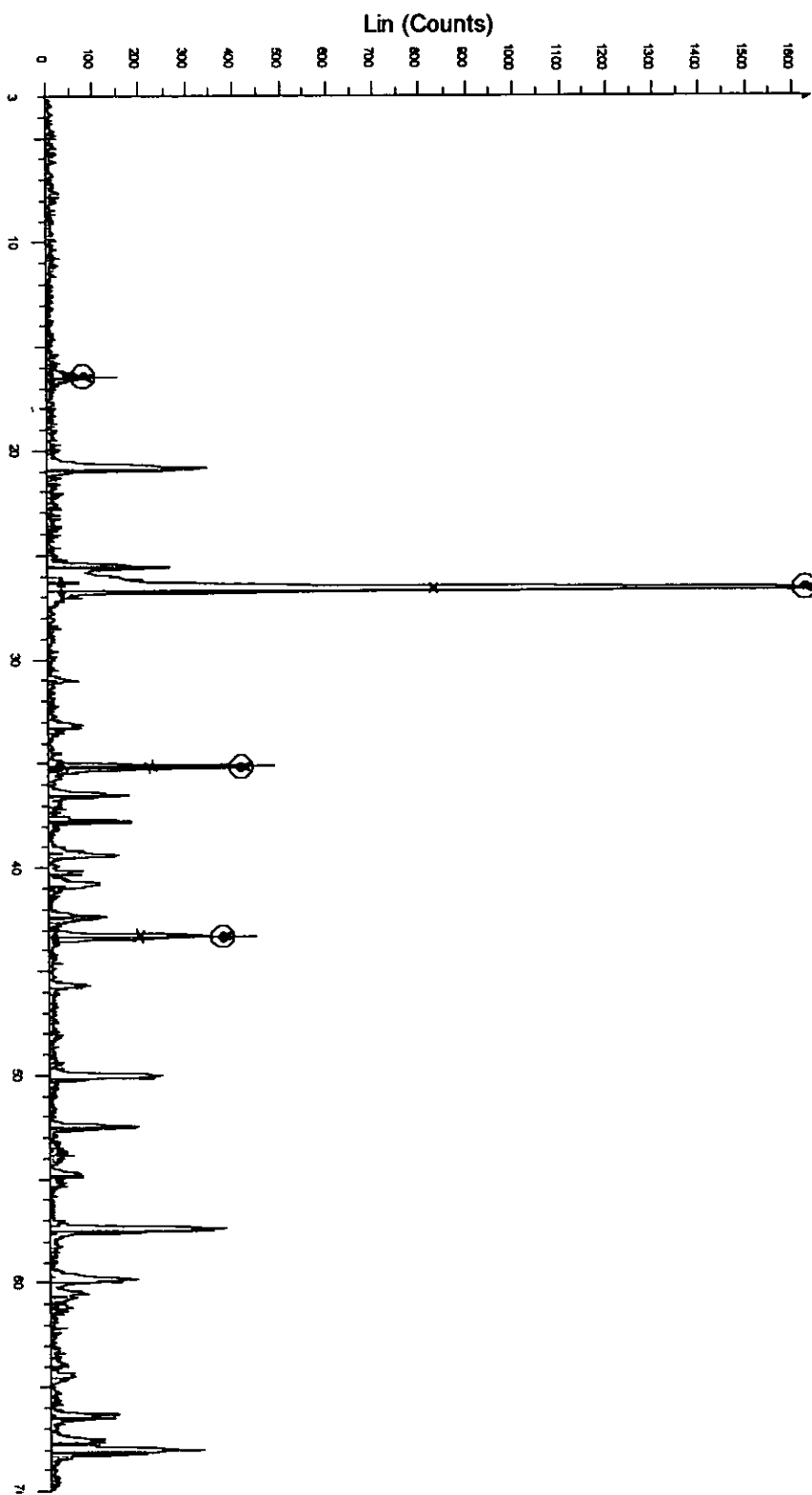
1) 14.8-1045 (°) - Quartz, syn - SiO2 - Wt PDF 3.4 - S-Q 42.4 %  
2) 17.1-1123 (°) - Quartz, syn - SiO2 - Wt PDF 3.4 - S-Q 49.2 %  
3) 35.1-1253 (°) - Mullite - Al2Si05O14O4 82 - Wt PDF 0.8 - S-Q 8.5 %

N14 1250

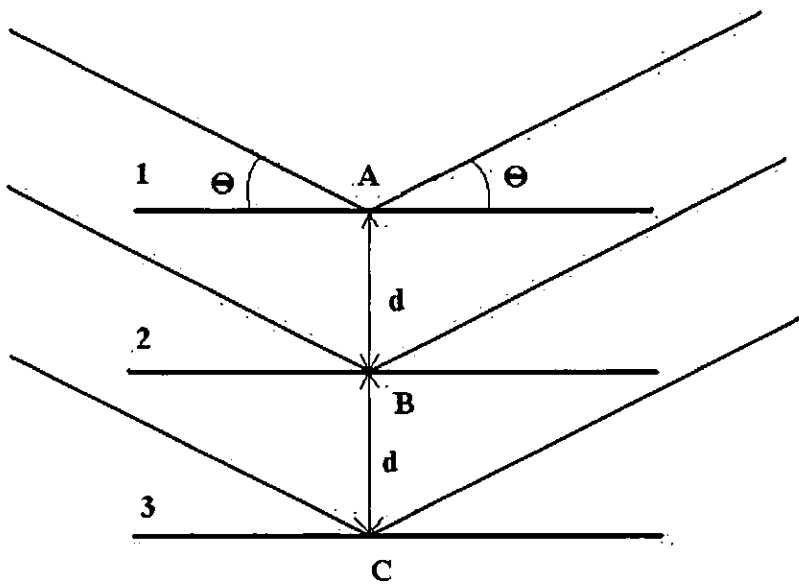


N14 1250 - File: MALATED01-13.raw - Type: 2TH $\theta$  locked - Start: 3.000 ° - End: 89.990 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Ch  
[A] Obs. Max: 26 633 ° - Max Int.: 1205 Cps - Net Area: 355.1 Cps x deg.  
[B] Obs. Max: 43 346 ° - Max Int.: 178 Cps - Net Area: 42.05 Cps x deg.  
[C] Obs. Max: 18 360 ° - Max Int.: 36.8 Cps - Net Area: 7.981 Cps x deg.  
[D] Obs. Max: 35 159 ° - Max Int.: 199 Cps - Net Area: 41.43 Cps x deg.  
[E] Obs. Max: 35 159 ° - Max Int.: 199 Cps - Net Area: 41.43 Cps x deg.  
[F] 46-1045 ( ) - Quartz, spn - SiO<sub>2</sub> - ICP PDF 3.4 - S-Q 59.3 %  
[G] 71-1123 (C) - Corundum - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ICP PDF 1 - S-Q 34.1 %  
[H] 73-1253 (C) - Mullite - Al<sub>2</sub>SiSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 82 - ICP PDF 0.8 - S-Q 7.6 %

N15 1250



N15 1250 - File: MALATED01-15.nw - Type: 2TH $\theta$  locked - Start: 3.000 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Ch  
A1) Obs. Max: 26,605 ° - Max Int: 813 Cps - Net Area: 258.1 Cps x deg.  
A2) Obs. Max: 43,314 ° - Max Int: 188 Cps - Net Area: 43.32 Cps x deg.  
A3) Obs. Max: 18,437 ° - Max Int: 37.9 Cps - Net Area: 11.88 Cps x deg.  
A4) Obs. Max: 35,138 ° - Max Int: 207 Cps - Net Area: 48.81 Cps x deg.  
A6-1045 (°) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - ITC PDF 3.4 - S-Q: 49.4 %  
I7-1-1123 (C) - Corundum - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ITC PDF 1 - S-Q: 36.0 %  
I7-3-1253 (C) - Matte - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - ITC PDF 08 - S-Q: 12.5 %



**ANEXO III**

**Proporções mássicas usadas na preparação das composições**

**Tabela III.1: Proporções mássicas usadas na preparação das composições(%W/W)**

<b>Amostra</b>	<b>Caulino</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Quatzo</b>
N2	45	40	15
N3	30	36	34
N4	40	36	24
N14	40	20	40
N15	50	20	30

**ANEXO IV**

**Procedimento para a estimativa de  $C_p$  da mulite no estado vítreo**



### Determinação de $C_p$ da mulite no estado vítreo

O valor de  $C_p$  da mulite no estado vítreo, não disponível na literatura consultada, foi obtido através de cálculo baseado na dependência de  $C_p$  e a composição, aliado ao princípio da aditividade, um procedimento usado por STEBBINS *et al.* (1984). Este procedimento foi usado em amostras de vidros de composições variadas. Todavia, os sistemas usados por STEBBINS *et al.* (1984) incluem sistemas binários semelhantes ao nosso sistema em estudo e segundo MADIVATE (1998) os resultados obtidos por STEBBINS *et al.* (1984) constituem uma melhor estimativa de  $C_p$  comparativamente aos resultados obtidos pelos outros autores.

De acordo com o procedimento proposto por STEBBINS *et al.* (1984),  $C_p$  pode ser estimado através da equação (IV.1). Segundo STEBBINS *et al.* (1984) e MADIVATE (1998) a capacidade calorífica de silicatos líquidos é independente da temperatura.

$$C_p = \sum_{i=1}^2 X_i \cdot \bar{C}_{p,i} \quad (\text{IV.1})$$

Onde  $X_i$  é a fração molar do óxido  $i$  que constitui a mulite;  $C_{p,i}$  é a capacidade calorífica molar parcial do óxido  $i$ . Os valores de  $C_{p,i}$  dos óxidos considerados no presente parágrafo estão apresentados na tabela IV.1 (STEBBINS *et al.*, 1984).

**Tabela IV.1: Capacidades caloríficas molares parciais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

Óxido $i$	$\bar{C}_{p,i}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$\text{SiO}_2$	80,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	157,6

**ANEXO V**

**Procedimento para a estimativa da entalpia de formação da mulite no estado vítreo**

### Determinação da entalpia de formação da mulite no estado vítreo

A entalpia de formação da mulite no estado vítreo foi obtida por interpolação dos dados termodinâmicos existentes, um procedimento proposto por CONRADT e PINKHAOKHAN (1990). O uso deste procedimento pressupõe a ocorrência do comportamento ideal nos sistemas em estudo, contrariamente ao nosso sistema real, cujas grandezas de interesse não são independentes da composição. Todavia, admite-se que o sistema  $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2-Al_2O_3.SiO_2-SiO_2$ , escolhido para a estimativa, é semelhante ao nosso sistema em estudo.

Os calores de formação das fases vítreas usadas na estimativa do calor de formação da mulite no estado vítreo estão resumidos na tabela V.1 (CONRADT e PINKHAOKHAN, 1990).

**Tabela V.1: Entalpias de formação das fases i no estado vítreo em KJ/mol**

Fase i	Entalpias de formação
$K_2O.Al_2O_3.6SiO_{2(vitr)}$	-7827
$Al_2O_3.SiO_{2(vitr)}$	-2530
$SiO_{2(vitr)}$	-902

Para obter o calor de formação de  $3Al_2O_3.2SiO_{2(vitr)}$ , decompõe-se inicialmente os calores de formação de  $K_2O.Al_2O_3.6SiO_{2(vitr)}$ ,  $Al_2O_3.SiO_{2(vitr)}$  e  $SiO_{2(vitr)}$ , dados na tabela V.1, em calores parciais molares de formação  $\bar{h}_f(K_2O)$ ,  $\bar{h}_f(Al_2O_3)$  e  $\bar{h}_f(SiO_2)$ , de acordo com o sistema (V.1).

$$\begin{cases} \Delta \bar{H}_f(K_2O.Al_2O_3.6SiO_2) = \frac{1}{8} \bar{h}_f(K_2O) + \frac{1}{8} \bar{h}_f(Al_2O_3) + \frac{6}{8} \bar{h}_f(SiO_2) \\ \Delta \bar{H}_f(Al_2O_3.SiO_2) = \frac{1}{2} \bar{h}_f(Al_2O_3) + \frac{1}{2} \bar{h}_f(SiO_2) \\ \Delta \bar{H}_f(SiO_2) = \bar{h}_f(SiO_2) \end{cases} \quad (V.1)$$

Os valores dos calores parciais molares de formação  $\bar{h}_f(K_2O)$ ,  $\bar{h}_f(Al_2O_3)$  e  $\bar{h}_f(SiO_2)$ , obtidos da resolução do sistema (V.1), são combinados, tendo em conta a estequiometria do composto  $3Al_2O_3.2SiO_2$ , para calcular o respectivo calor de formação. Este procedimento é apresentado na equação (V.2).

$$\Delta \bar{H}_f(3Al_2O_3.2SiO_2) = \frac{3}{5} \bar{h}_f(Al_2O_3) + \frac{2}{5} \bar{h}_f(SiO_2) \quad (V.2)$$

**ANEXO VI**

**Determinação da entalpia de formação de feldspato potássico no estado vítreo  
a partir da fase cristalina**

### Determinação da entalpia de formação de feldspato potássico no estado vítreo a partir da fase cristalina

A entalpia térmica de formação de feldspato potássico a partir de óxidos [ $\Delta H^\circ_f(298)$ ] pode ser determinada através da combinação das entalpias de formação dos processos (1-4) dados abaixo.

- 1)  $2K + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow K_2O_{(crist)} \quad \Delta H^\circ_{f1}(298)$
- 2)  $2Al + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Al_2O_{3(crist)} \quad \Delta H^\circ_{f2}(298)$
- 3)  $Si + O_2 \rightarrow SiO_{2(crist)} \quad \Delta H^\circ_{f3}(298)$
- 4)  $2K + 2Al + 6Si + 8 O_2 \rightarrow K_2O.Al_2O_3.6SiO_{2(crist)} \quad \Delta H^\circ_{f4}(298)$
- 5)  $K_2O_{(crist)} + Al_2O_{3(crist)} + 6SiO_{2(crist)} \rightarrow K_2O.Al_2O_3.6SiO_{2(crist)} \quad \Delta H^\circ_1(298)$

$$\Delta H^\circ_1(298) = \Delta H^\circ_{f4}(298) - \Delta H^\circ_{f1}(298) - \Delta H^\circ_{f2}(298) - 6\Delta H^\circ_{f3}(298) \quad (VI.1)$$

As entalpias envolvidas nos processos (1-4) são apresentados na tabela 11 do texto. Aplicando a Lei de Hess, pode-se determinar a entalpia térmica de formação de feldspato potássico no estado vítreo a partir da fase cristalina. O esquema abaixo mostra esse procedimento.

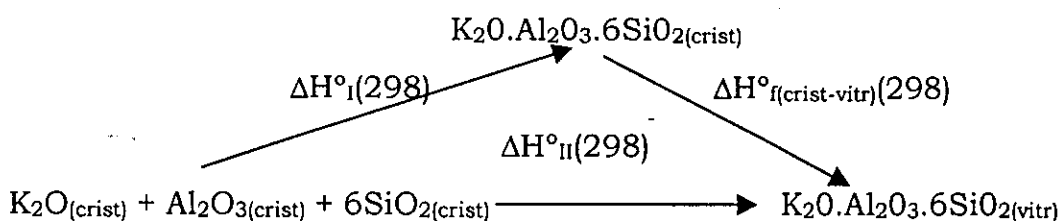


Figura VI.1: Sequências da formação de K-feldspato no estado vítreo a partir dos óxidos.

$$\Delta H^\circ_{II}(298) = \Delta H^\circ_{f298} K_2O.Al_2O_3.6SiO_{2(vitr)} - [\Delta H^\circ_{f298} K_2O_{(crist)} + \Delta H^\circ_{f298} Al_2O_{3(crist)} + 6\Delta H^\circ_{f298} SiO_{2(crist)}] \quad (VI.2)$$

$$\Delta H^\circ_{f(crist-vitr)}(298) = \Delta H^\circ_{II}(298) - \Delta H^\circ_1(298) \quad (VI.3)$$

**ANEXO VII**

**Diagrama ternário do sistema caulino-feldspato-quartzo onde estão representadas as composições usadas e os respectivos valores de  $\Delta H^\circ(T)$**

**Diagrama ternário do sistema caulino-feldspato-quartzo onde estão representadas as composições usadas e os respectivos valores de  $\Delta H^\circ(T)$**

**Composição das amostras [%W/W] e os seus valores de  $\Delta H^\circ(T)$  [J/mol.K]**

Amostra	Caolino	Feldspato	Quartzo	$\Delta H^\circ(T)$
N2	45	40	15	6770
N3	30	36	34	4351
N4	40	36	24	5462
N14	40	20	40	4931
N15	50	20	30	5890

