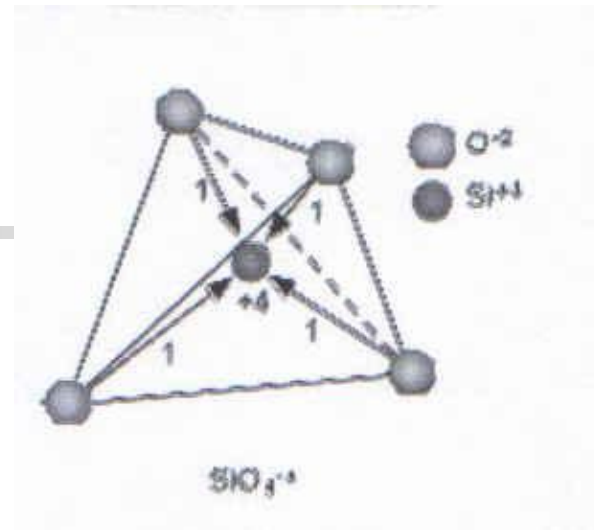
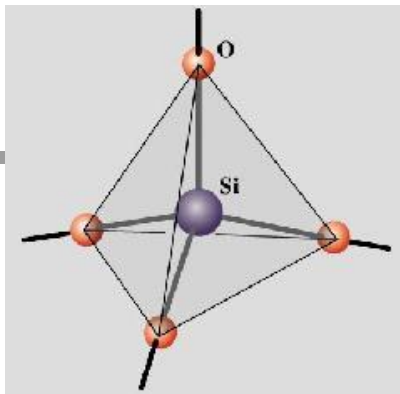


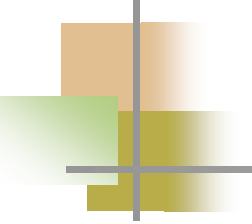
Estrutura de silicatos

➔ Tetraedros de SiO_2



. ângulo de $109,2^{\circ}$

. O silício ocupa o centro do tetraedro e os oxigênios, os vértices do tetraedro



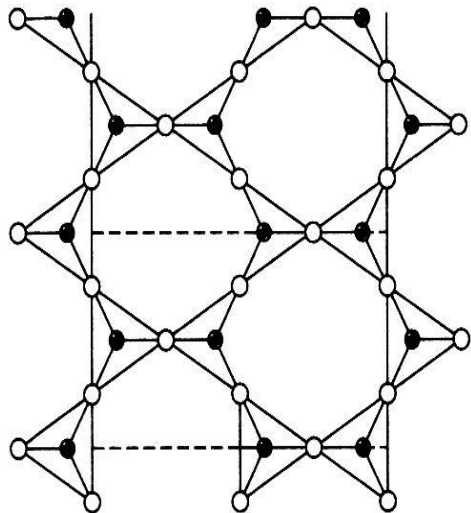
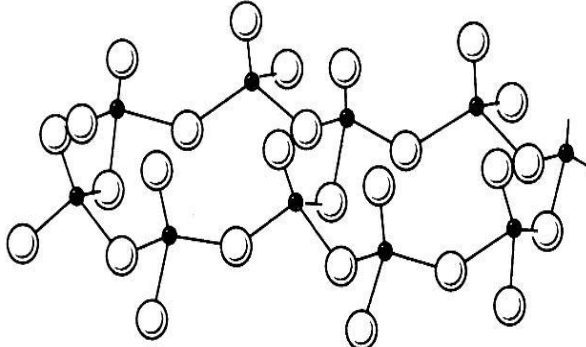
Silicatos	Consistem de	Átomos de silício ligados ao oxigênio
Átomos de silício e oxigênio	São arranjadas em	Um arranjo tetrahedral de oxigênio nos vértices com um átomo central de silício
Cadeias estruturais longas	São formadas por	Conexão entre os tetraedros através dos átomos de oxigênio

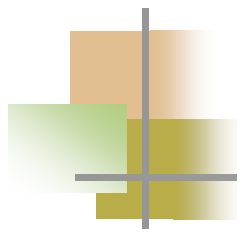


Classificação

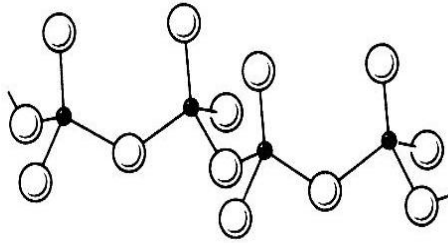
- Compartilhamento:
 1. Nenhum vértice
 2. 1 vértice
 3. 2 ou 2,5 vértices
 4. 3 vértices
 5. Todos os vértices

Table 1.4 Effect of Oxygen-Silicon Ratio on Structure in Silicates

<u>O/Si Ratio</u>	<u>Silicon-Oxygen groups</u>	<u>Silicate structure</u>	<u>Examples</u>
2		SiO ₂ (completely interconnected tetrahedra)	Quartz, tridymite, cristobalite
2.5		Si ₄ O ₁₀ (sheets)	Talc, mica, kaolinite, montmorillonite clays, vermiculite
2.75		Si ₄ O ₁₁ (chains)	Amphiboles (asbestos minerals)

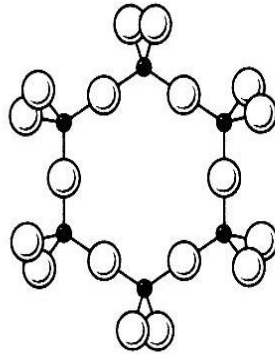


3

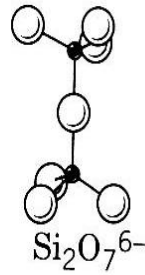


SiO_3
(chains
or rings)

Pyroxenes
(chains),
beryl (rings)



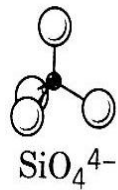
3.5



Si_2O_7
(tetrahedra
sharing one
oxygen ion)

Pyrosilicates

4



SiO_4
(isolated
tetrahedra)

Orthosilicates
(forsterite,
olivine, zircon)



Grupo 0

- Nenhum dos vértices é compartilhado.
- Moléculas discretas de $(\text{SiO}_4)^{+4}$:
comportam-se como ânions, ligados uns aos outros através de cátions.

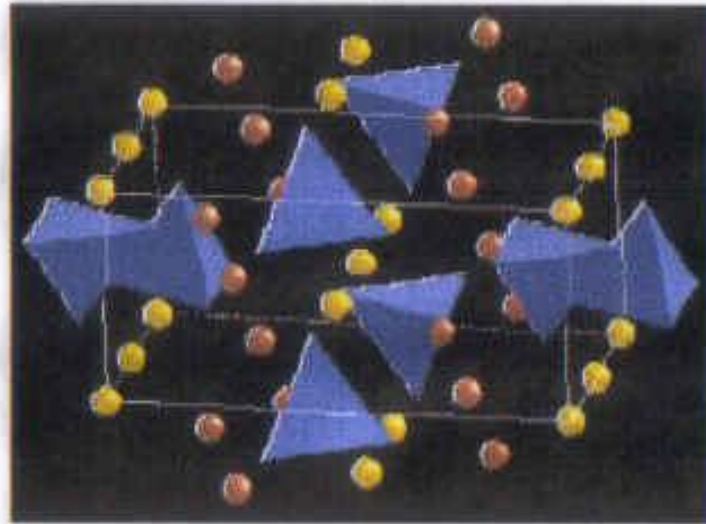
Ortosilicatos

Incluem forsterita, zirconita, pedras preciosas e o grupo das silimanitas

 Empacotamento dos íons de O com átomos de Si nos interstícios tetraedrais e Me nos octaedrais

Grupo 0

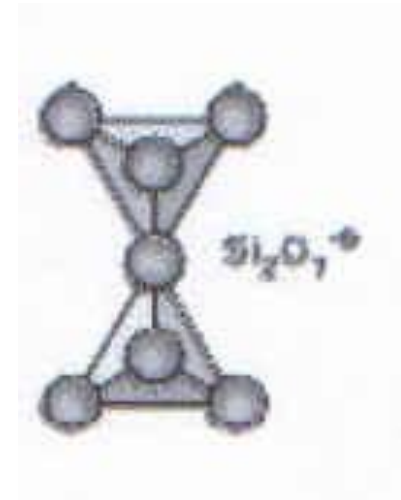
- Forsterita: $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_4$ (ligações Si-O são fortes; a ruptura ocorre nas ligações Mg-O)



- Olivina : $(\text{Mg,Fe}) \text{SiO}_4$
- Silimanitas: refratários sílico-aluminosos decompõem-se em mulita e sílica

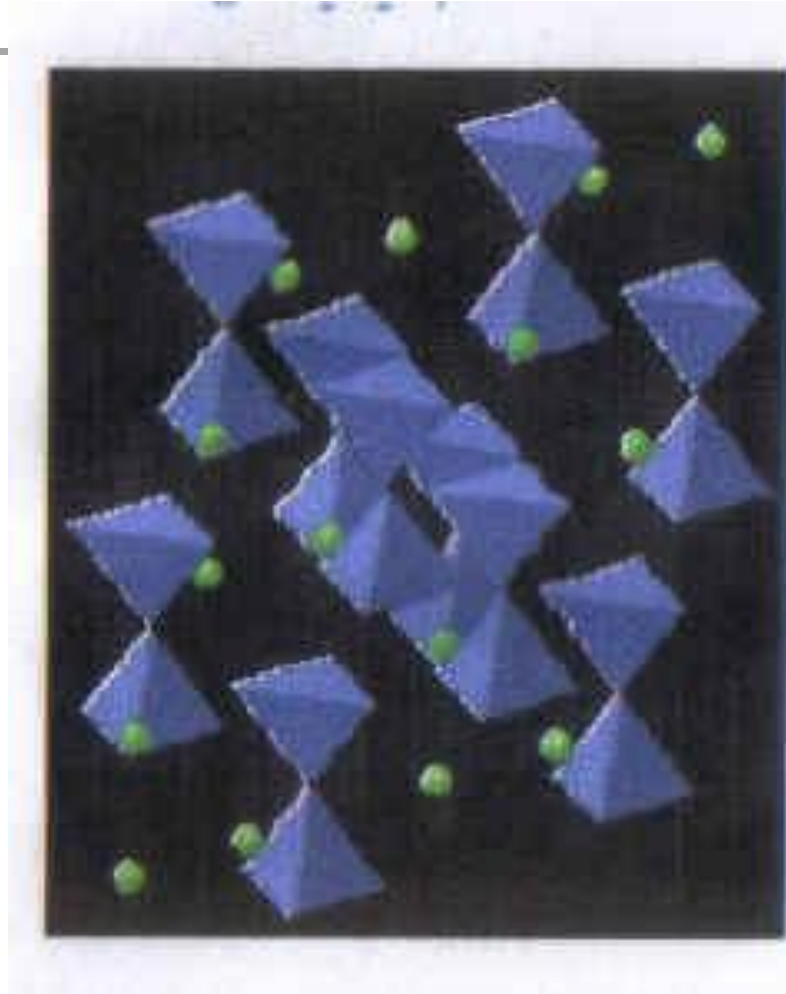
Grupo 1

- Apenas 1 vértice é compartilhado. As unidades discretas de $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$ comportam-se como unidades discretas ligadas entre si através de cátions.



PIROSILICATOS

PIROSILICATOS



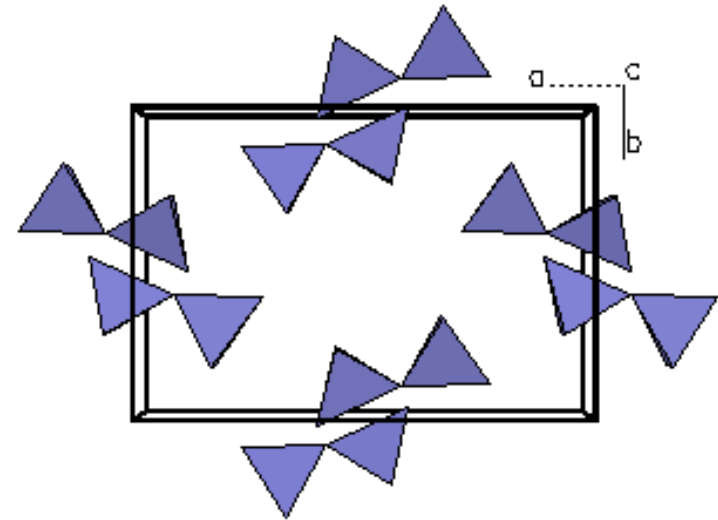
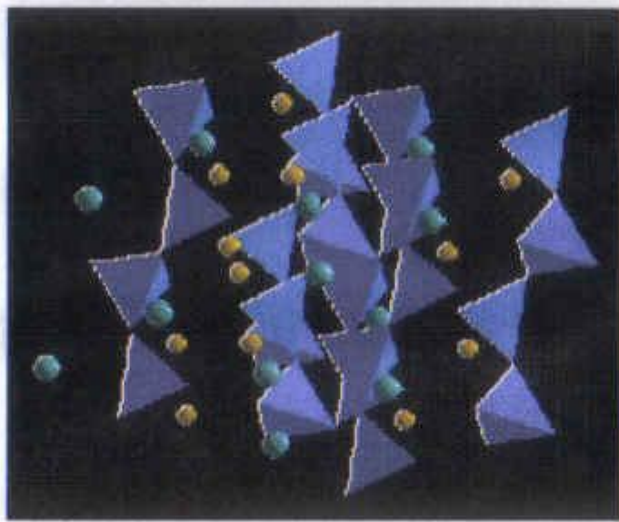
MULITA

A mulita é um aluminossilicato de grande importância tecnológica e sua composição pode variar de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ a $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ e sua densidade, de $3,16\text{g/cm}^3$ a $3,22\text{g/cm}^3$.

- A mulita forma precipitados na forma de agulhas a partir da queima de argilo-minerais ou decomposição de silimanitas. É uma solução sólida, com os limites de composição entre 60 e 66% Al_2O_3 , apresentando fusão incongruente a 1830°C , para formar Al_2O_3 + líquido.
- A mulita pura apresenta um grande potencial, como cerâmica refratária estrutural, devido seu alto ponto de fusão, morfologia de cristalização acicular e **baixíssimo coeficiente de expansão térmica**: $5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$

GRUPO 2

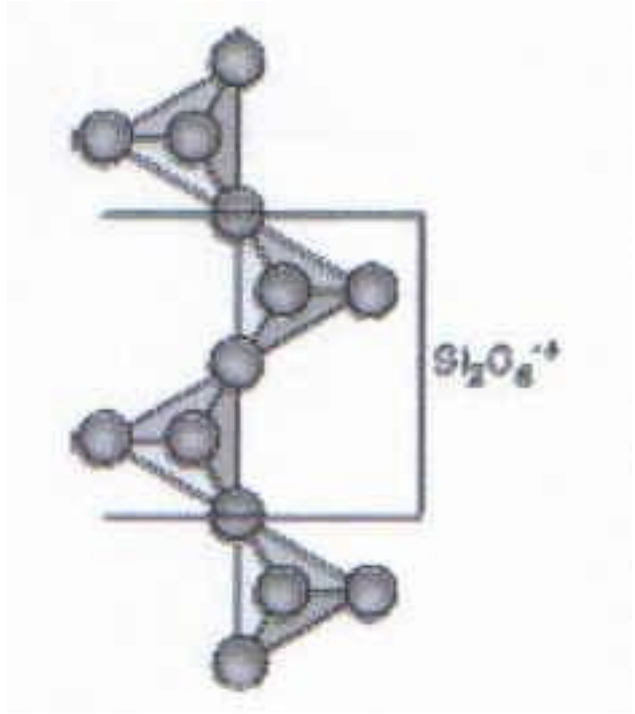
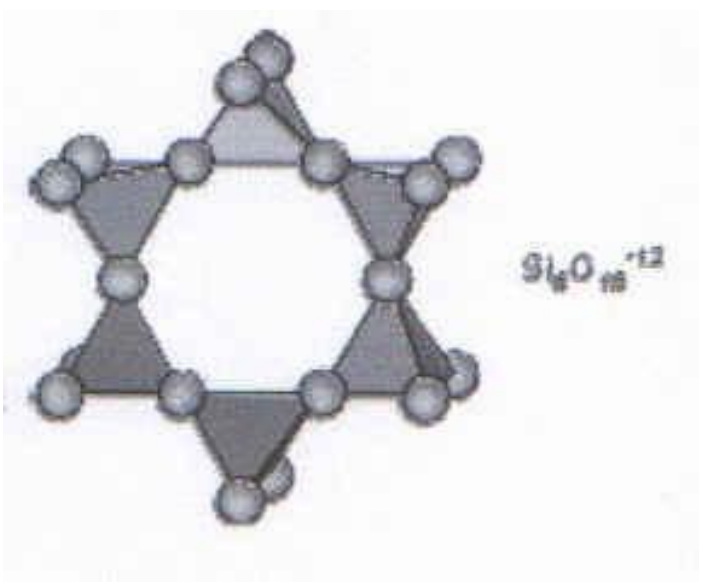
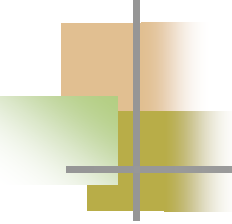
- Dois vértices são compartilhados, formando anéis e cadeias.



- diopsídio

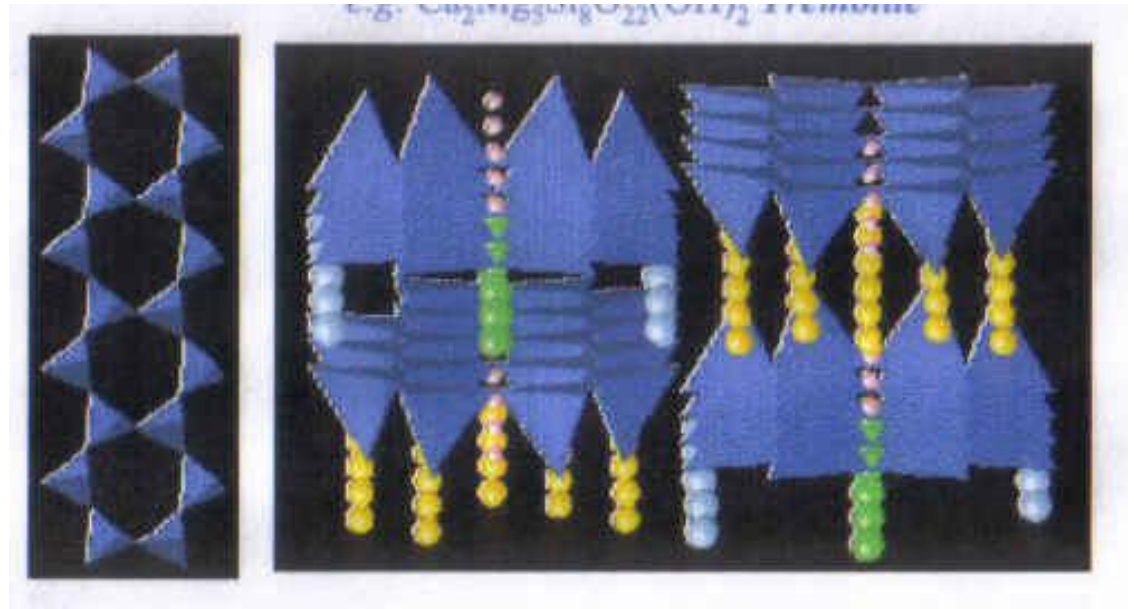
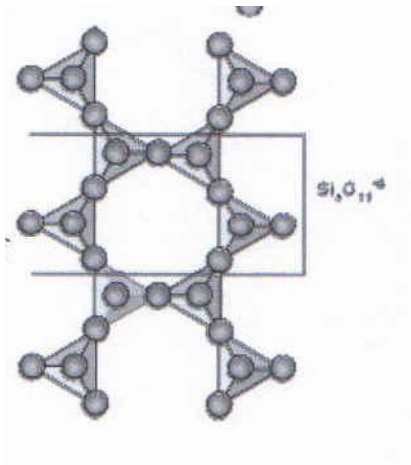
Piroxênios (inosilicatos de 1 camada)

Sorosilicatos

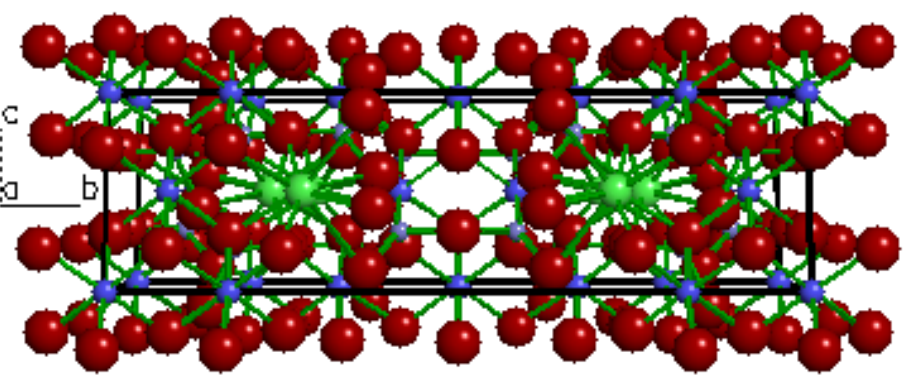


Grupo 2 ou 3

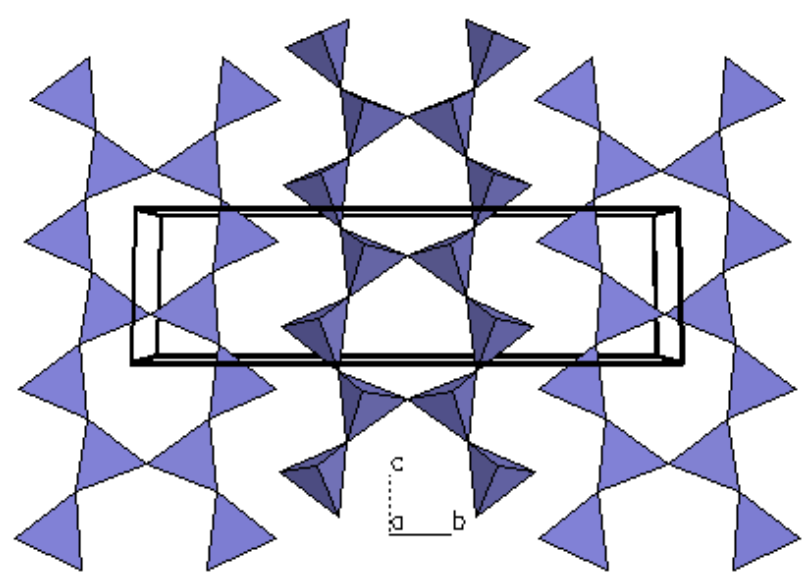
- Anfibólios



tremolita

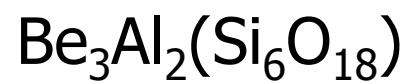
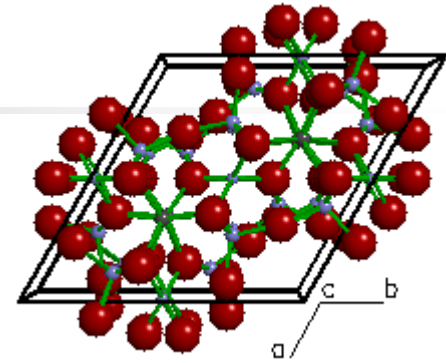
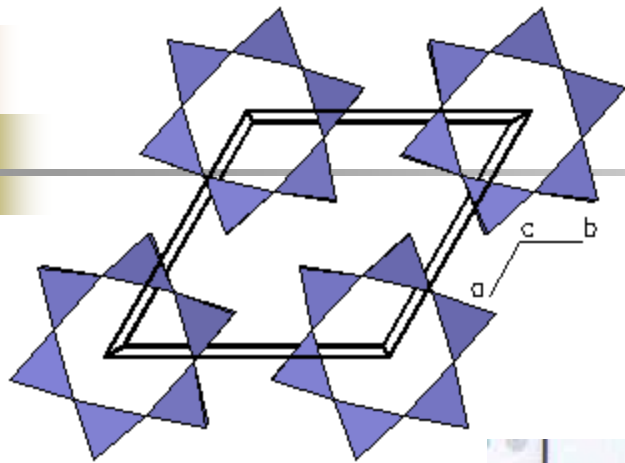


Tremolita



Inosilicatos de duplas camadas

Ciclosilicatos



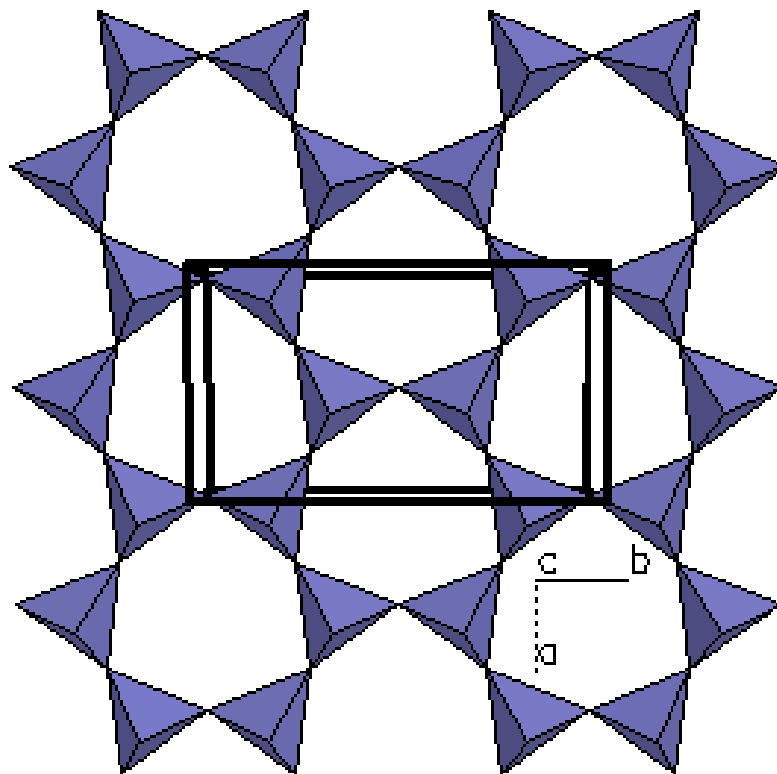
Grupo 3

- Folhas de silicatos
 - Compartilhamento de 3 vértices
-

Minerais em camadas

→ Compostos de 1 ou mais camadas fundamentais, onde a mais importante é a camada $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

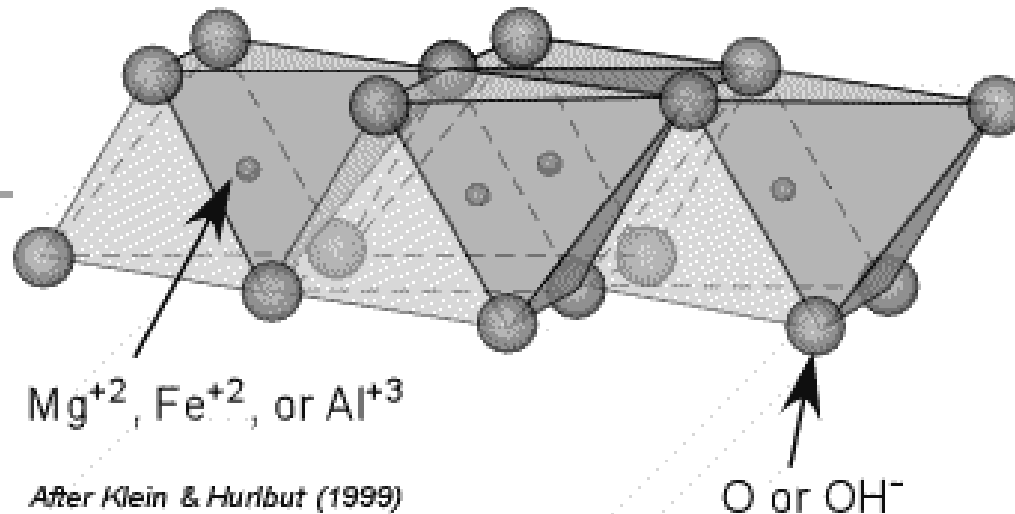
Filosilicatos



Argilo-minerais

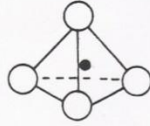
Silicatos de alumínio hidratados, compostos de **camadas de tetraedros de SiO_4** conectados entre si através de 3 vértices, ligados a **camadas de octaedros de Me-O-OH** (onde Me = Al, Mg, Fe, ou seja, íons bi- ou trivalentes). Normalmente, essa camada octaedral é composta por hidróxido de alumínio (camada de gibsitita) ou hidróxido de magnésio (brucita).

Camada octaedral



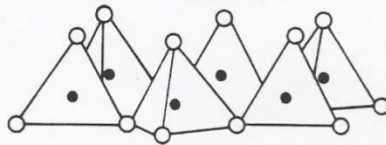
- **Brucita:** $[Mg(OH)_2]$, se os cátions apresentam valência +2 (Mg^{+2} ou Fe^{+2}). Nessa estrutura, todos interstícios octaedrais são ocupados e todos os ânions são $(OH)^{-1}$
- **Gibbsite:** $[Al(OH)_3]$, se os cátions apresentam valência +3 (Al^{+3}). Na estrutura da gibbsite, há sempre um interstício vazio (desocupado) e todos os ânions são $(OH)^{-1}$

TETRAEDRO SiO_4



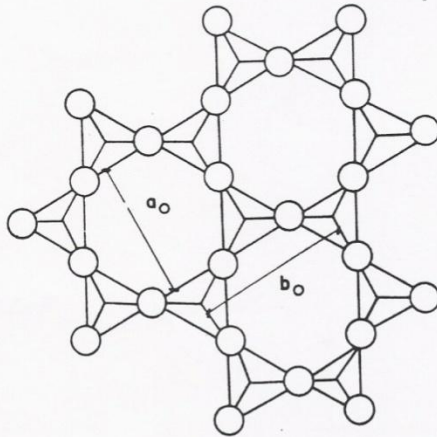
○ — ÁTOMOS DE OXIGÊNIO

FOLHA EM ARRANJO HEXAGONAL DE TETRAEDROS SiO_4



● — ÁTOMOS DE SILÍCIO

PROJEÇÃO DA FOLHA TETRAÉDRICA DE SiO_4 SOBRE O PLANO DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS



SILÍCIO - OXIGÊNIO

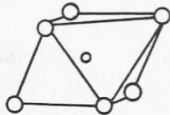
$$a_0 = 5,2 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 9,0 \text{ \AA}$$

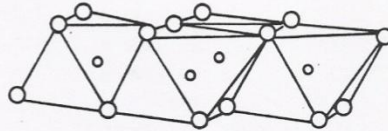


DIREÇÕES DE CLIVAGEM A 120° PERPENDICULARES AO PLANO BASAL

OCTAEDRO $\left\{ \begin{array}{l} Al_2(OH)_6 \\ Mg_3(OH)_6 \end{array} \right.$

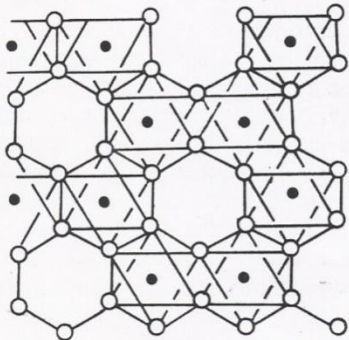


— ÁTOMOS DE OXIGÊNIO



— ÁTOMOS DE ALUMÍNIO, MAGNÉSIO OU FERRO

FOLHA EM ARRANJO HEXAGONAL DE OCTAEDROS



DIREÇÕES DE CLIVAGEM A 120° PERPENDICULARES AO PLANO BASAL

● { ALUMÍNIO
MAGNÉSIO

○ { OXIGÊNIO
HIDROXILA

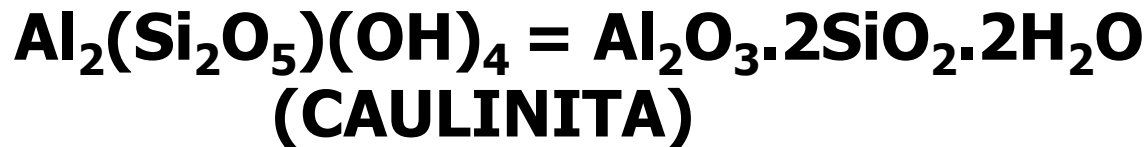
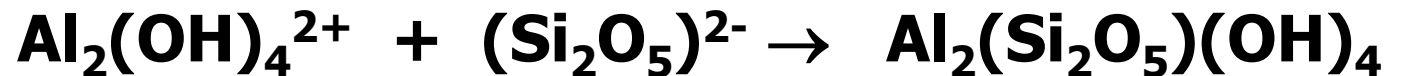
PROJEÇÃO DA FOLHA OCTAÉDRICA DE $Al_2(OH)_6$ SOBRE O PLANO DAS FOLHAS OCTAÉDRICAS

Formação da caulinita:

2 íons OH⁻ são removidos da camada de gibsita:



- A hidroxila (OH⁻) retirada da camada de gibsita une-se a camada de silicato (Si₂O₅)²⁻



Caulinita

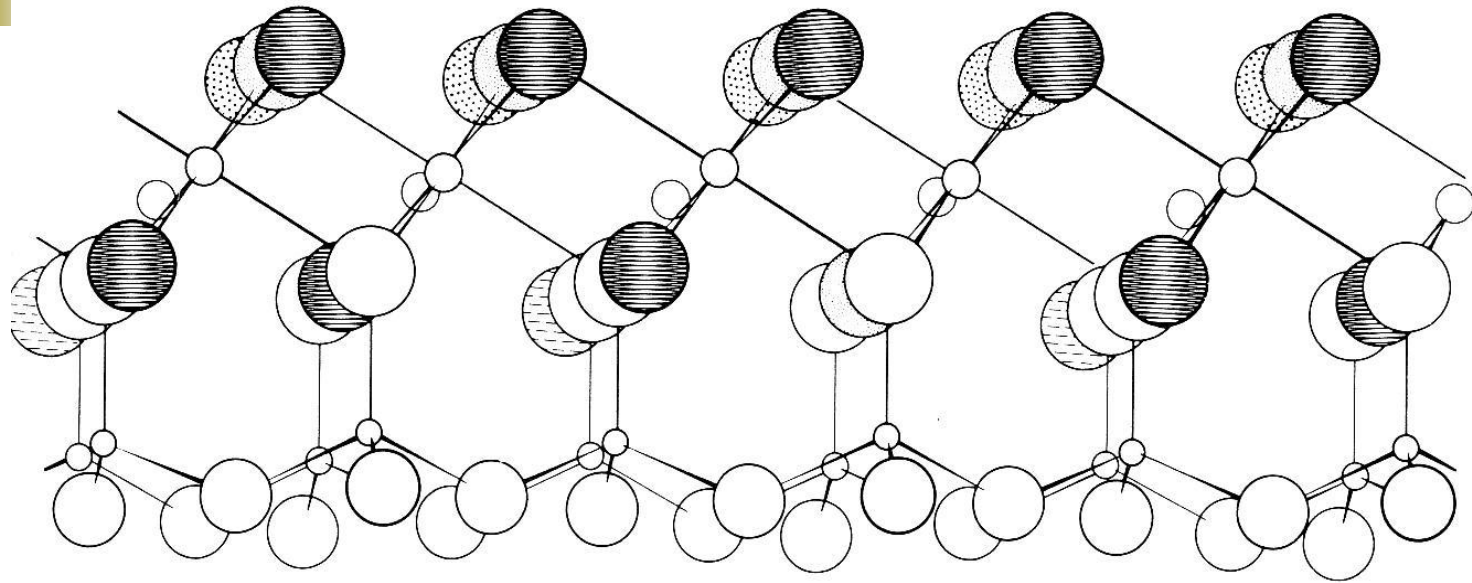
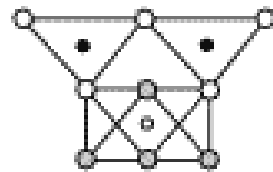
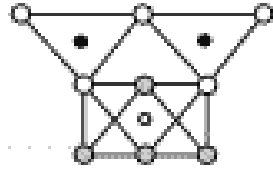


Fig. 1.42 Perspective drawing of kaolinite, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, showing Si-O tetrahedra on the bottom half of the layer and Al-O,OH octahedra on the top half. (From G. W. Brindley, in *Ceramic Fabrication Processes*, W. D. Kingery, Ed., Technology Press, Cambridge, MA, and John Wiley and Sons, New York, 1958.)

Silicatos de 2 camadas

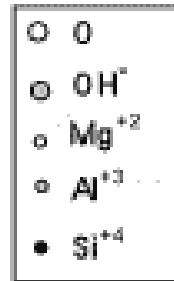
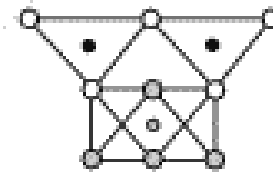
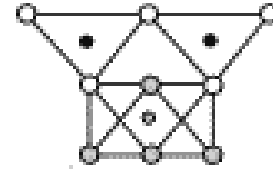
Trioctahedral

Lizardite $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



Diocahedral

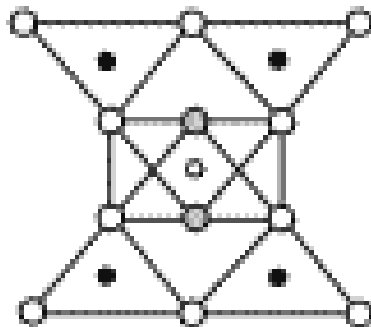
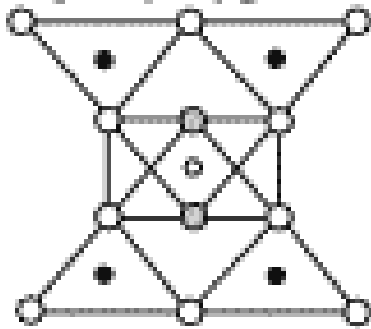
Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



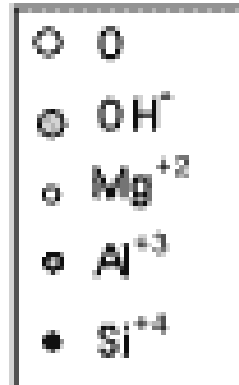
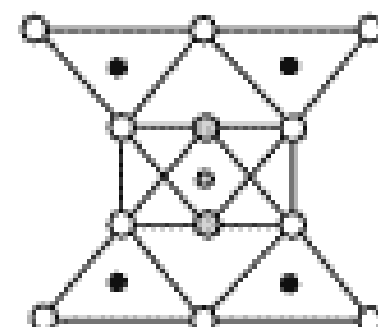
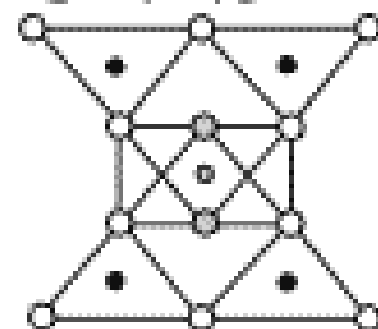
- **SERPENTINA** : $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
- **CAULINITA**: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
- As camadas são ligadas por ligações de Van de Waals, ligações fracas. Portanto, a fratura ocorre entre as camadas, definindo os **planos de clivagem** (planos preferenciais de ruptura).

Silicatos de 3 camadas

Trioctahedral



Diocahedral



Substituição isomórfica em argilo-minerais (solução sólida)

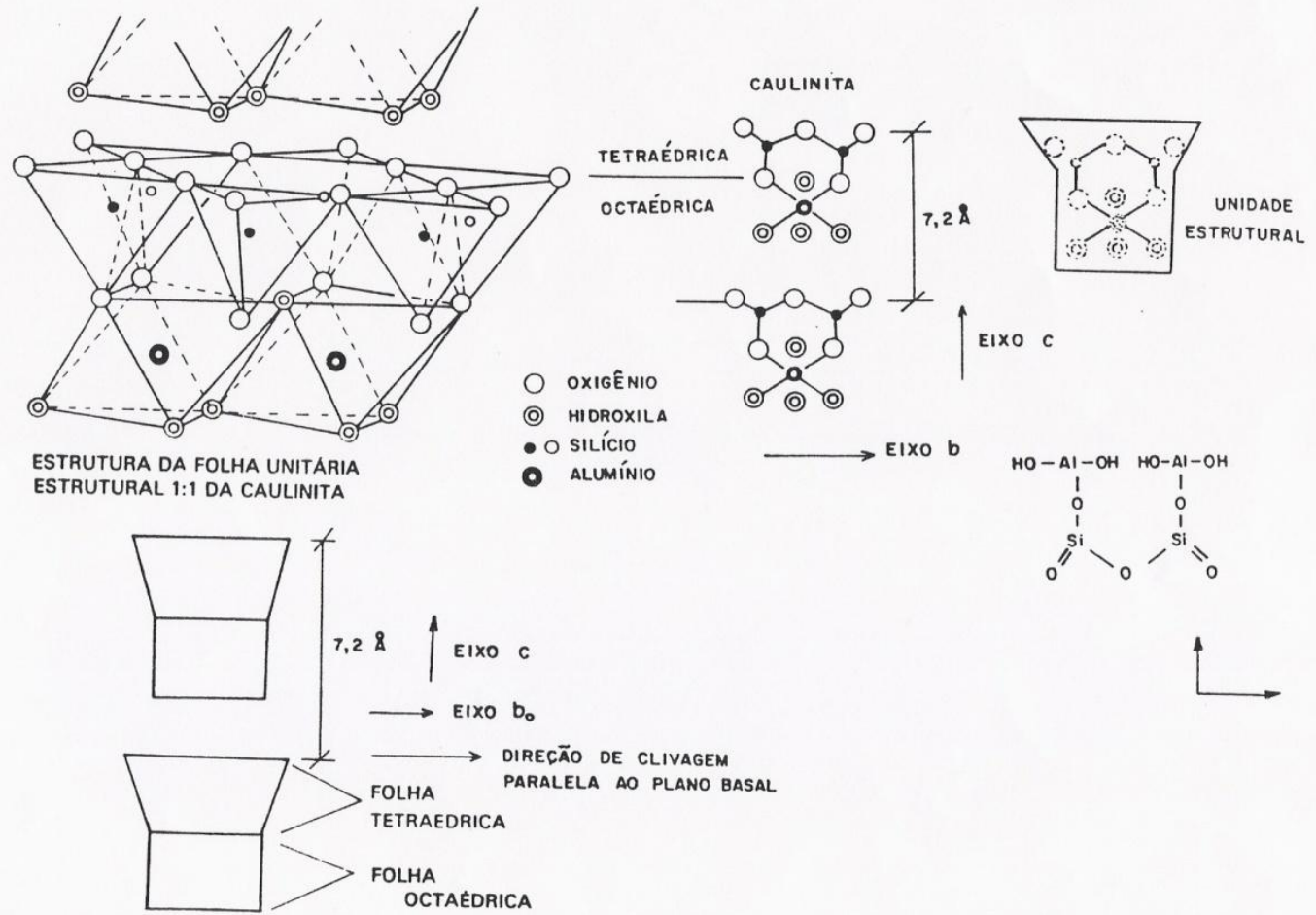
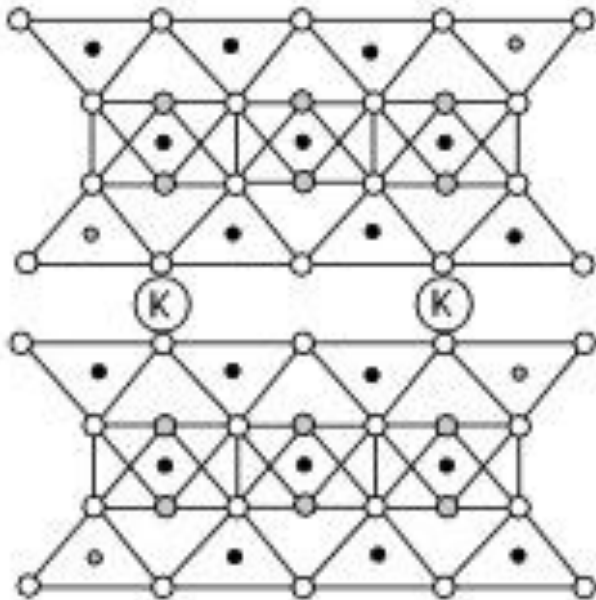


FIGURA 5.2 — Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita

Se um dos cátions Si^{+4} é substituído por um cátion Al^{+3} na camada tetraedral, cria-se um desequilíbrio de carga, com excesso de carga -1. Para satisfazer a neutralidade elétrica, cátions de elementos alcalinos K^{+1} or Na^{+1} são introduzidos entre as camadas, em coordenação 12. exemplo: Micas

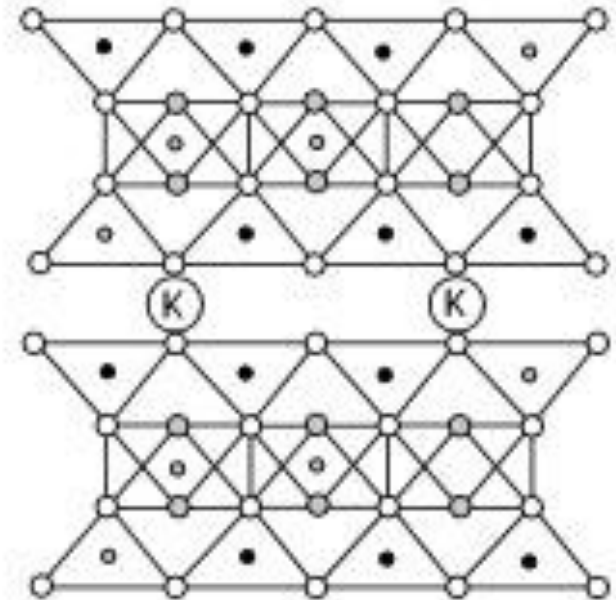
Trioctahedral

Phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



Diocahedral

Muscovite $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

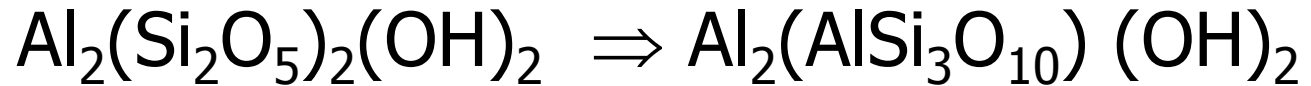


- O
- ⊙ OH^-
- Mg^{+2}
- Al^{+3}
- Si^{+4}

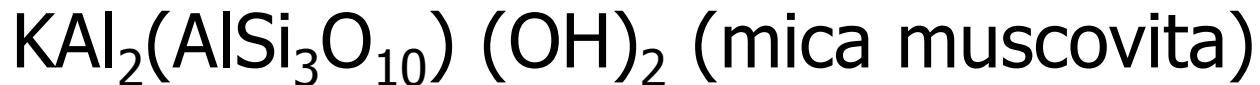
MICAS

MICAS: podemos entender a construção das micas da seguinte maneira:

A partir da pirofilita, na camada tetraédrica, 1 em cada 4 silícios, é substituído por alumínio.



- O K^{+1} é adicionado para se obter a neutralidade elétrica.

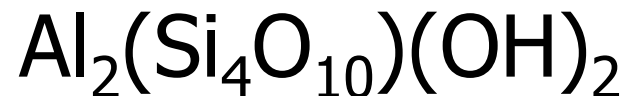


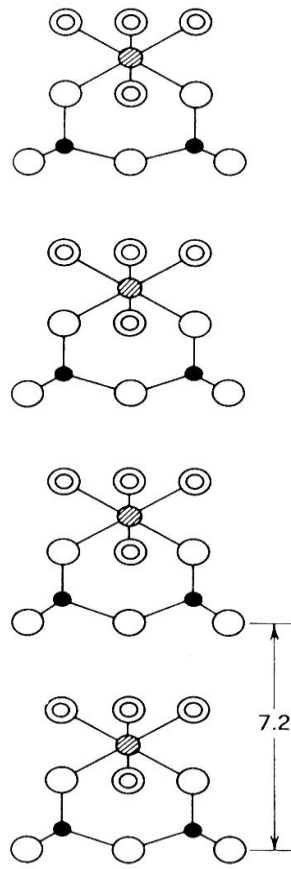
- Se o Na^{+} é adicionado, temos a mica *paragonita*. Se o Ca^{+2} for o íon adicionado, tem-se a mica *margarita*.

Substituição isomórfica nas camadas tetraédrica e octaédrica

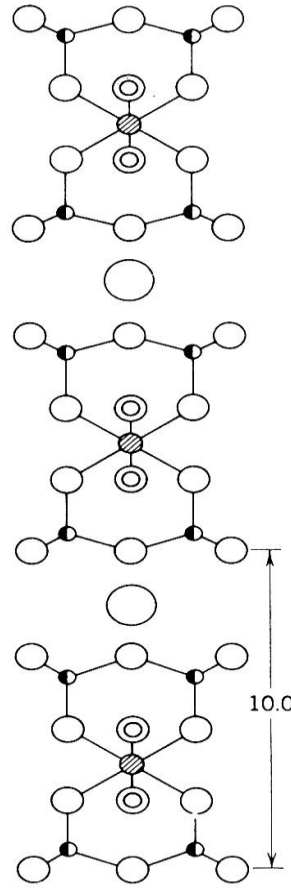
- Se duas camadas de silicatos tetraédricas, onde parte do Si^{+4} é substituída por Al^{+3} , envolvem a camada de gibbsita, com **extensa substituição do Al^{+3} por Mg^{+2} e Fe^{+3} na folha octaédrica**, temos:

■ **MONTMORILONITA:**

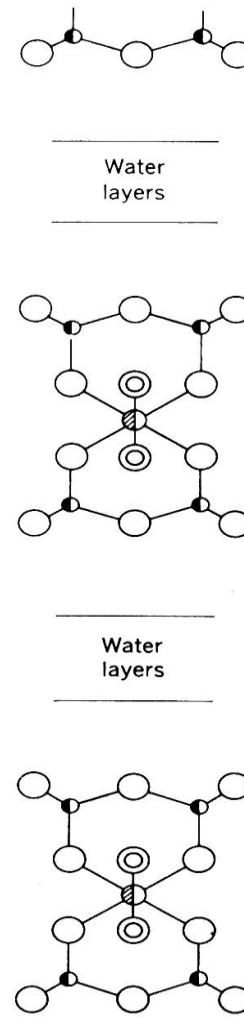




Kaolinite



Mica
(Muscovite)



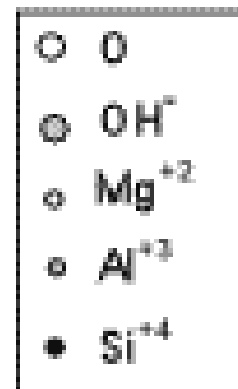
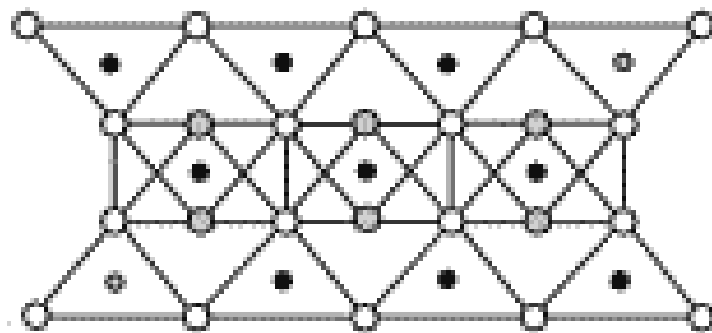
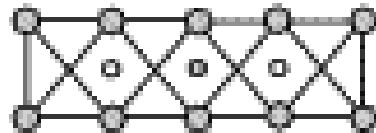
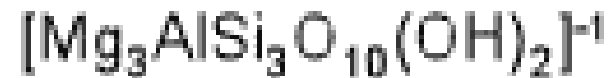
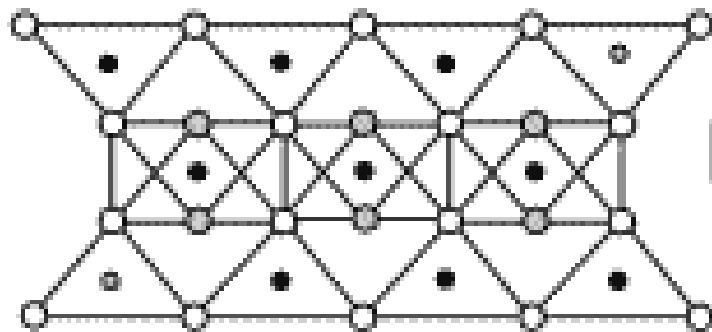
Montmorillonite
(Hydrated)

- Aluminum.
 Al-Mg.
 Potassium.
- Oxygen.
 (OH).
 Silicon.
 Si-Al.

Fig. 1.44 Layer structure of clay and similar materials. (From G. W. Brindley, in *Ceramic Fabrication Processes*, W. D. Kingery, Ed., Technology Press, Cambridge, MA, and John Wiley and Sons, New York, 1958.)

Cloritas: mistura de camadas trifórmicas e brucita

Chlorite $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$



ARGILOMINERAIS

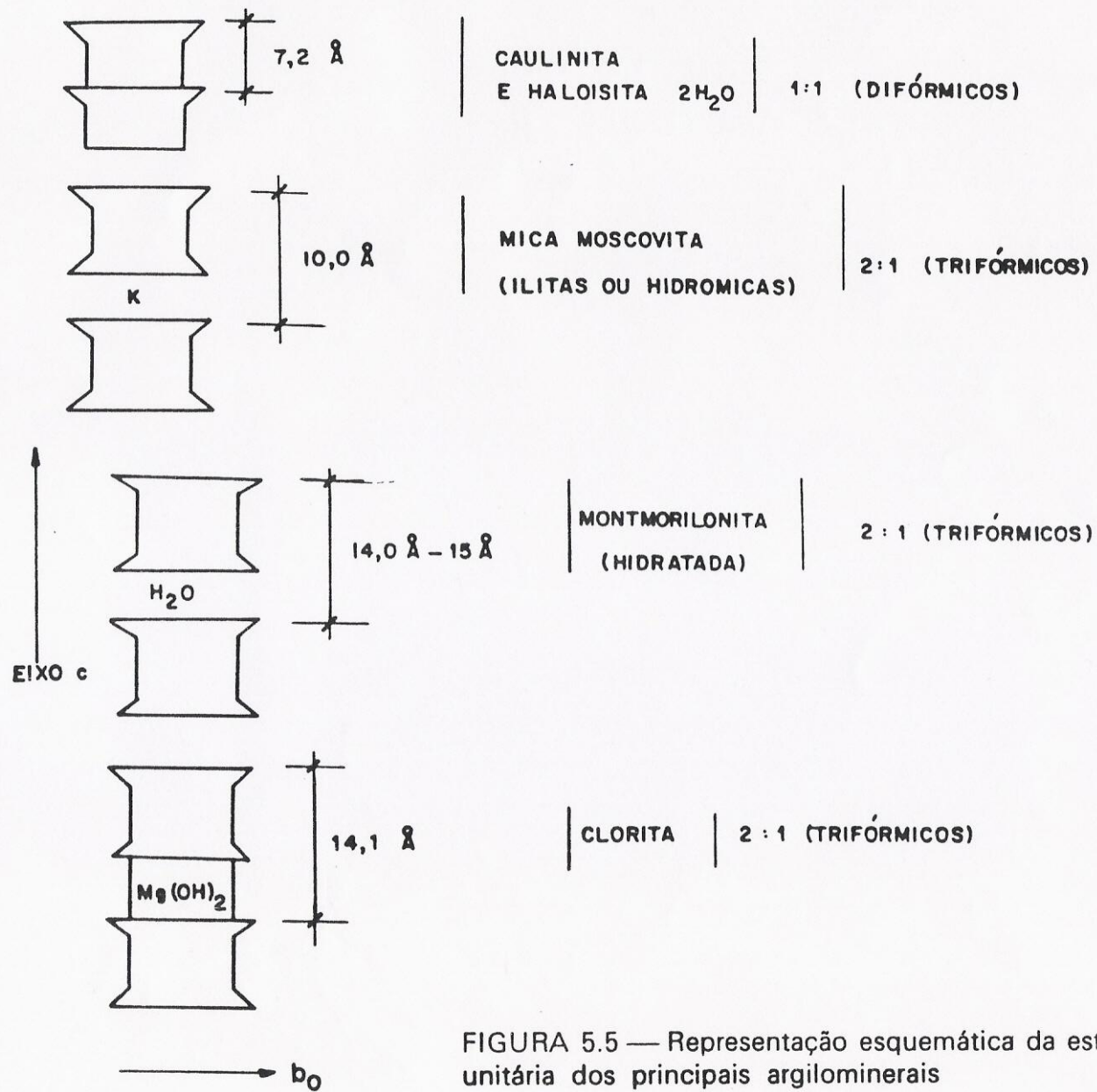



FIGURA 5.5 — Representação esquemática da estrutura unitária dos principais argilominerais

PLASTICIDADE

- Propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa força quando essa força é retirada
- Nas argilas, a plasticidade é resultante das forças de atração entre partículas de argilo-minerais e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares
- A plasticidade está diretamente relacionada com a granulometria das partículas: quanto maior a granulometria das partículas, maior a plasticidade

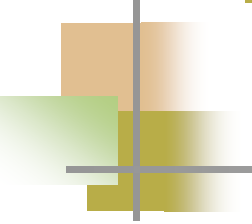


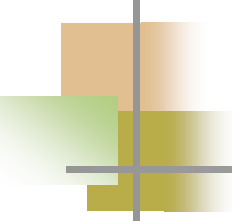
A plasticidade costuma ser avaliada por meio dos limites de liquidez e pelo índice de plasticidade. Define-se “**água de plasticidade**” como sendo a quantidade de água necessária para tornar uma argila suficientemente plástica para ser moldada por um determinado método, geralmente por extrusão.



Capacidade de troca catiônica

A CTC de um argilo-mineral é resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, de ligações quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. Os íons trocáveis são mantidos em torno das arestas laterais das partículas (20%) e nos próprios planos basais (80%).

- 
- A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ter lugar: pode ocorrer entre faces contíguas, ou ainda entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer.
 - Os **cátions trocáveis** estão **fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais** devido ao desbalanceamento estrutural pelas substituições isomórficas e **por ligações químicas quebradas ao longo das arestas das partículas**

- 
- Nas esmectitas (montmorilonitas e similares), a CTC deve-se à **ligações quebradas**. No caso das ilitas e cloritas, a CTC deve-se a ligações partidas e à **presença de cátions K^+ nas arestas das ilitas e de Mg^{+2} das cloritas**.
 - A capacidade de trocas devido às ligações rompidas, como ocorre na caulinita, aumenta com o decréscimo das dimensões das partículas e pode, portanto, ser maximizada através de processos de cominuição, como a moagem.

“Facilidade” de substituição ou troca



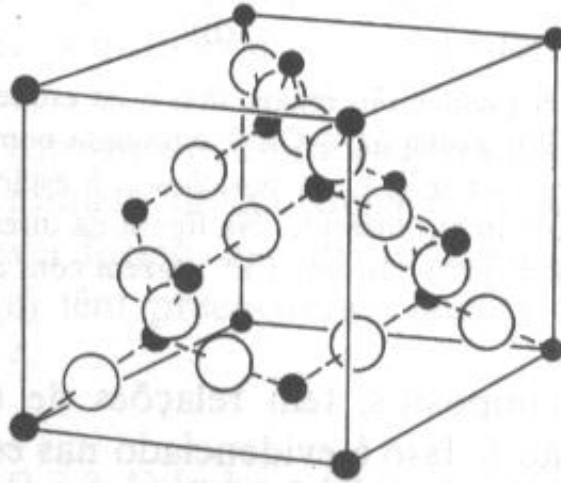
- Em série decrescente, temos: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , H_3O^+ .
- A facilidade de troca varia ainda com a concentração de íons trocáveis, com a concentração de íons adsorvidos na superfície dos argilo-minerais, com as dimensões dos íons e seu grau de hidratação.

Grupo 4 : Sílica ou SiO_2

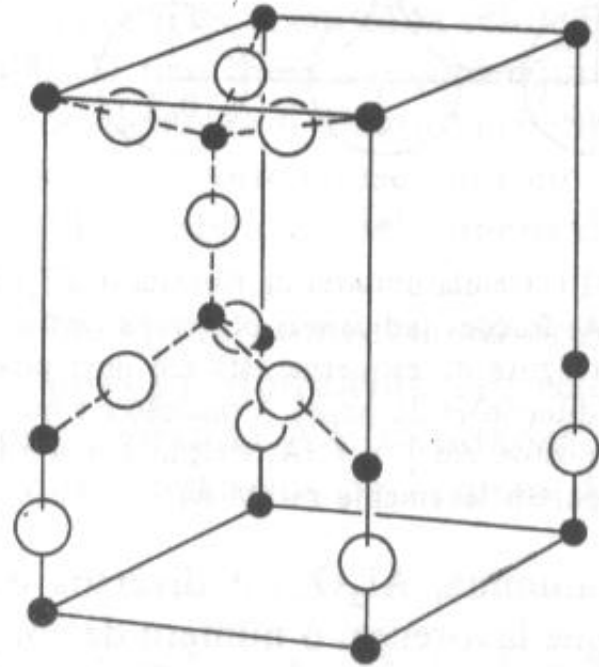
Quartzo, cristobalita e tridimita

[Van Vlack, 1964:40]

- Silício
- Oxigênio

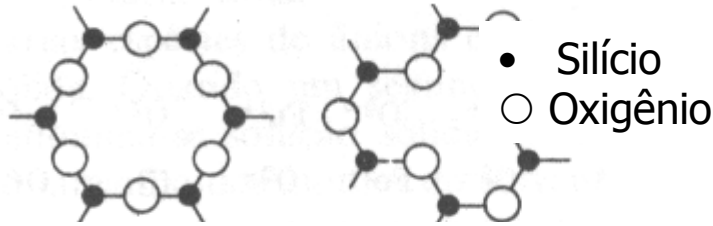


(a) Cristobalita



(b) Tridimita

Cristobalita: inversão



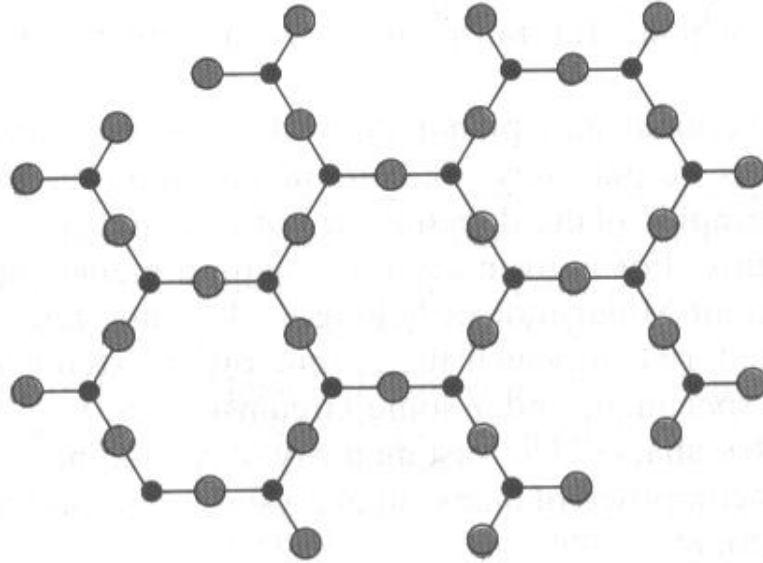
(a) Cristobalita de alta temperatura ($>220^{\circ}\text{C}$)

(b) Cristobalita de baixa temperatura ($<220^{\circ}\text{C}$)

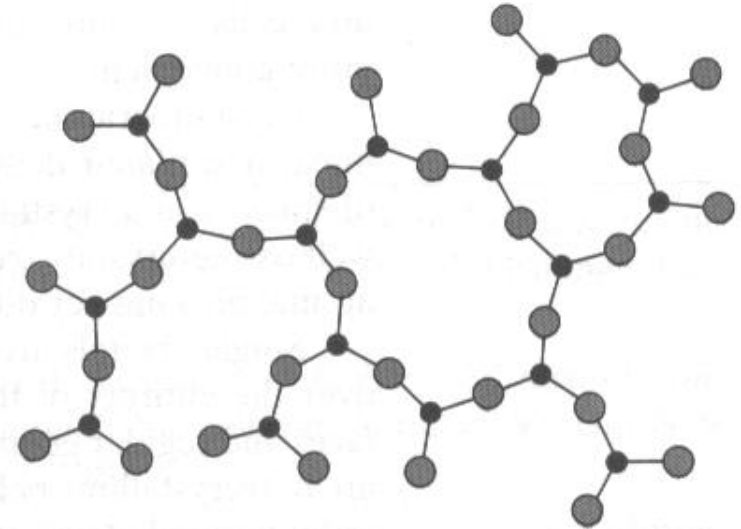
Sílica: cristalina e amorfa

[Callister, 1997:57]

- Sílicio
- Oxigênio



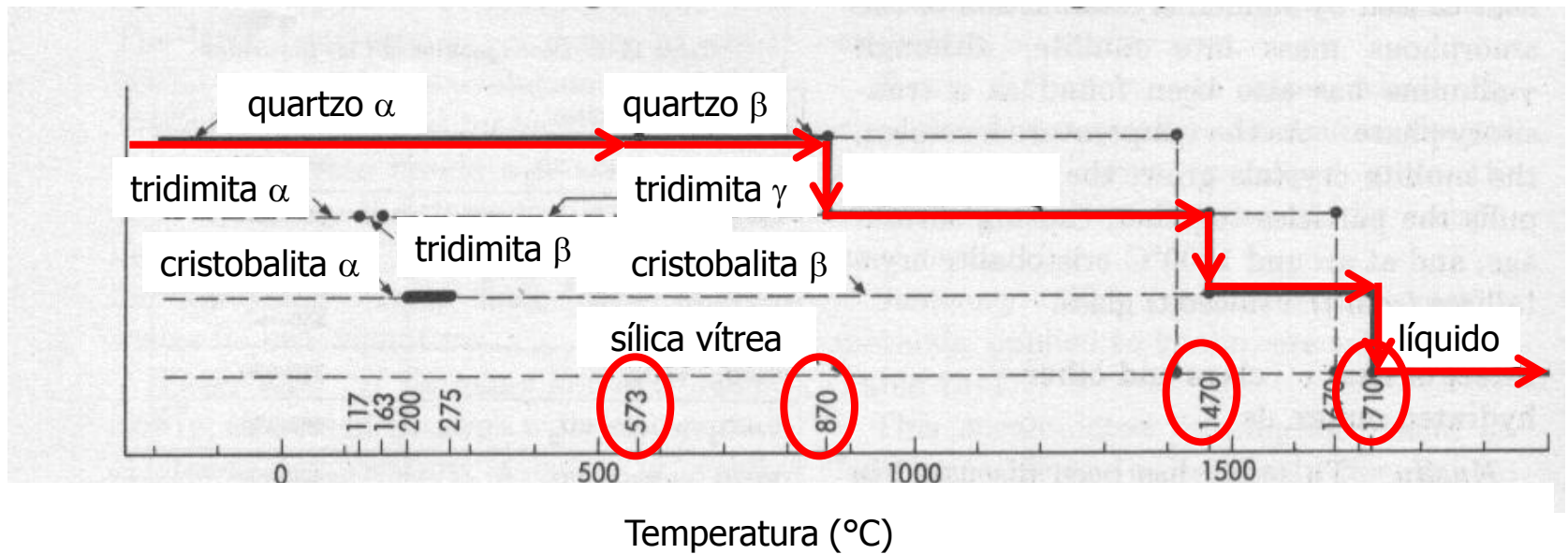
Sílica cristalina



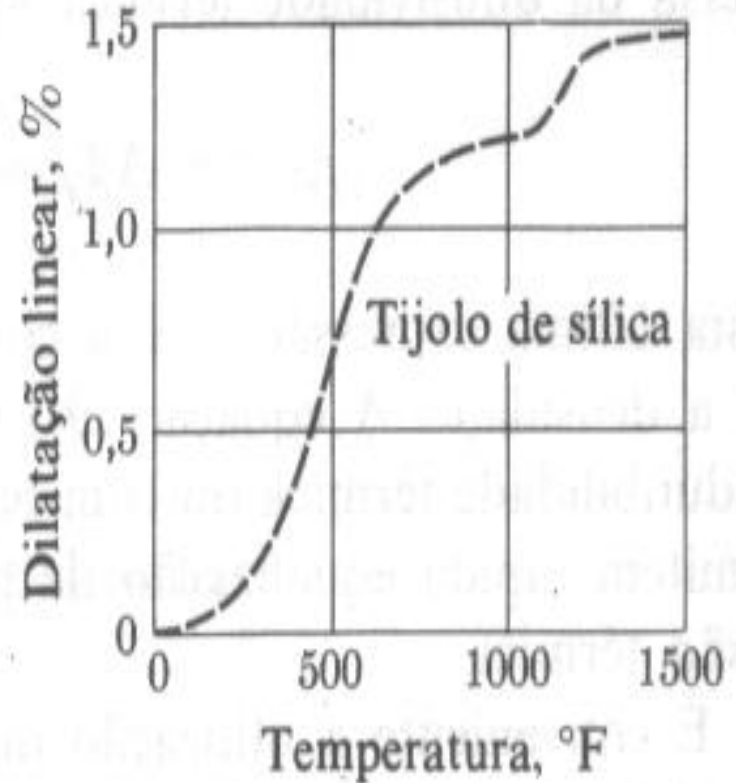
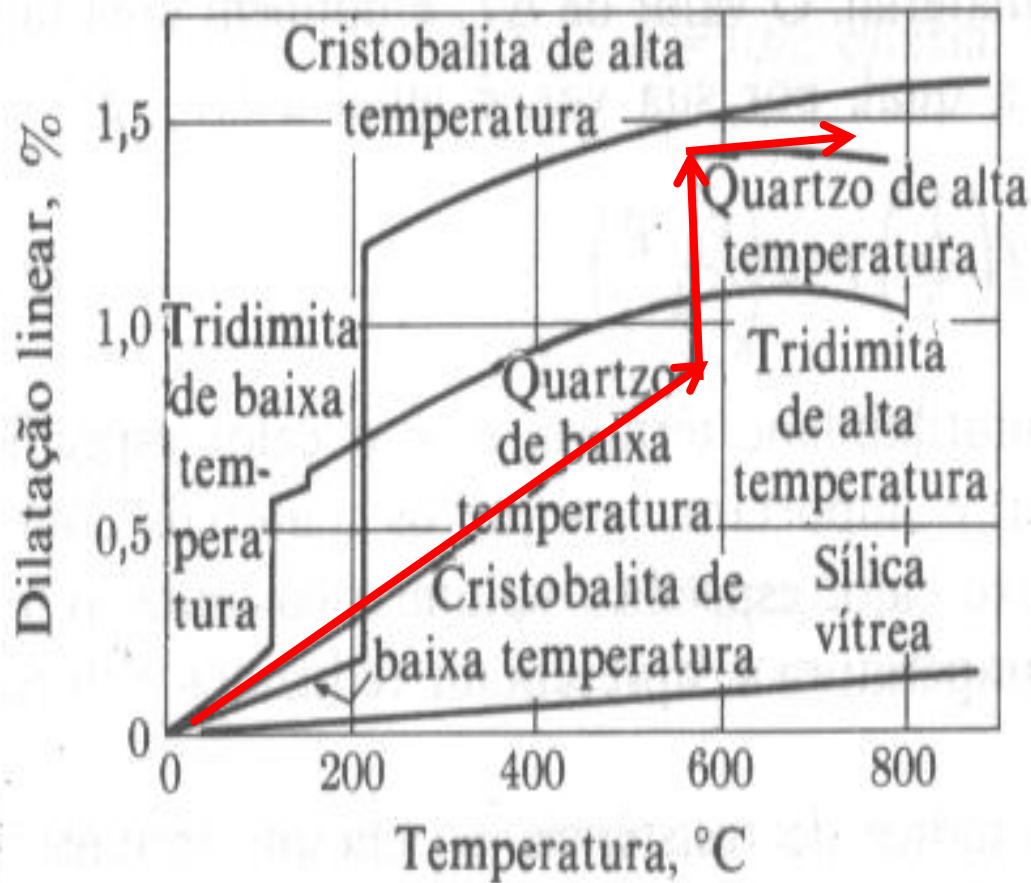
Sílica amorfa

Sílica: transformação de fases

[Norton, 1952:132]



Sílica: dilatação de fases



Quartzo

- Tipo: forma mais comum de sílica, cristais de alta pureza >10 cm
- Composição: SiO_2 (fases α e β)
- Reações:
 - 550°C inversão α - β
 - 1650°C se funde
- Propriedades e aplicação:
 - Dureza, alto ponto de fusão, habilidade de formar vidro, usado para prover uma massa sólida ao redor da qual a fase vítrea mantém o corpo coeso (estabilidade dimensional)