



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
EENGENHARIA DE MATERIAIS



**SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE COMPOSIÇÕES CONTENDO CAULIM E
RESÍDUO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ALUMINA**

Michelle Félix da Silva



CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE COMPOSIÇÕES CONTENDO CAULIM E
RESÍDUO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ALUMINA.**

Michelle Félix da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Orientadores: Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes**

Agência Financiadora: CAPES

**Campina Grande
Agosto/2013**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

S586s Silva, Michelle Félix da.
Síntese de mulita a partir de composições contendo caulim e resíduo do processo de obtenção da alumina / Michelle Félix da Silva. – 2013.
74 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e tecnologia.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".

Referências.

1. Resíduo de Alumina. 2. Caulim. 3. Mulita. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Menezes, Romualdo Rodrigues. III. Título.

CDU 628.312.1(043)

Dedicatória

Aos meus pais, **Martim Luciano da Silva e Vilma Félix da Silva**. Minhas irmãs, **Márcia Félix da Silva e Mayara Félix da Silva**. Meu namorado, **Giordano Castro de Andrade**. Meus sobrinhos, **Murilo e Heloisa**. E meus amigos queridos.

Dedico!

VITAE DO CANDIDATO

- Engenharia de Materiais UFGC (2011)

SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE COMPOSIÇÕES CONTENDO CAULIM E
RESIDUO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ALUMINA.

MICHELLE FÉLIX DA SILVA

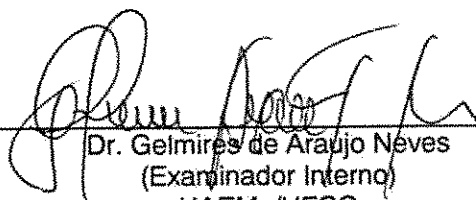
Dissertação Aprovada em 30/08/2013 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



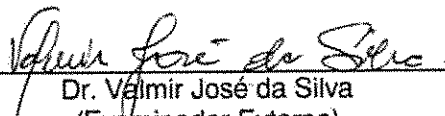
Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
(Orientadora)
UAEMA/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Orientador)
UAEMA/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Examinador Interno)
UAEMA/UFCG



Dr. Valmir José da Silva
(Examinador Externo)
Pesquisador da UFCG



Dr.^a Lizandra Fernanda Araújo Campos
(Examinadora Externa)
UFPB

AGRADECIMENTOS

Obrigada meu Deus por ajudar-me a concluir mais essa vitória em minha vida. Mas, para que isso se concretizasse preciso agradecer aos meus pais, minhas irmãs, meus sobrinhos e toda minha família por tudo que conquistei. Pela confiança que depositam em mim e pelo amor incondicional que me oferecem.

A Giordano, muito obrigada pelo apoio sempre dado, pelas conversas, pela ajuda e pelo amor que você me dedica.

A Professora Lisiane Navarro, obrigada pelas preciosas dicas que a senhora sempre se dispões a nos dar, generosa, confiante e de uma bondade infinita. Muito Obrigada.

A Romualdo Menezes, obrigada pela grande ajuda dada na minha passagem ao Laboratório de Tecnologia de Materiais. Suas dicas foram fundamentais para que meus planos se concretizassem.

Ao Professor Gelmires, obrigada por suas contribuições no meu seminário e minha defesa final.

Ao professor Hélio de Lucena, obrigada pelo resíduo de alumina cedido.

A professora Dr^a Lizabetha F. A. Campos por aceitar o convite de ilustrar minha defesa com suas dicas.

A Valmir, obrigada por tudo, você foi fundamental nesse finzinho de trabalho se dispondo a me ajudar até nas adversidades. Suas dicas foram preciosas para a minha caminhada. Obrigada por fazer parte da minha banca.

Muitíssimo obrigada a Wherllison pelas conversas maravilhosas que tivemos, foi muito bom ter participado disso ao seu lado.

A Danúbia, minha amiga querida, muito obrigada pela ajuda, você foi de uma bondade única.

A Luana, sempre inseparável, continuaremos sempre assim, amigas.

Aos amigos Izareli, Alba, Juliana Marques, Aluska, Josileido, Iliana, e a todos do laboratório de Tecnologia de Materiais. Agradeço de coração.

A nossa eterna secretária da Pós-graduação, Márcia, que torna a burocracia dos documentos menos enfadonha com sua alegria.

A todos os colaboradores dos ensaios de caracterização que dedicam seu tempo realizando DRX, EDX, MEV, entre outros. Muito obrigada pelo tempo dedicado as minhas caracterizações.

A Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida.

RESUMO

Nos últimos anos várias pesquisas estão sendo desenvolvidas buscando reaproveitar resíduos, tanto na composição de massas cerâmicas como na síntese de minerais. No processo de obtenção da alumina, processo Bayer, é gerado um resíduo durante a etapa de calcinação, que possui em sua composição cerca de 90 % de óxido de alumínio. Devido ao elevado teor desse óxido, este material pode ser inserido como fonte de Al_2O_3 em formulações cerâmicas, especialmente nas utilizadas na síntese de mulita. A mulita é uma fase do sistema sílica-alumina ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que vem sendo extensivamente estudada devido as suas excelentes propriedades, no entanto, é um mineral de ocorrência rara e sua produção comercial baseia-se na sinterização reativa de precursores de sílica e de alumina. Assim, este trabalho apresenta um estudo visando a obtenção de mulita a partir do resíduo gerado no processo de obtenção da alumina, utilizando fornos convencional e de micro-ondas no processo de síntese. No forno convencional foram utilizadas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de queima de 2 horas. Já na síntese com microondas, foram aplicadas potências de 1,4 e 1,6kW, durante 10, 15 e 20 minutos. Os pós foram submetidos a caracterização por fluorescência de raios X, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram que: o caulim e o resíduo proveniente da indústria de alumínio podem ser utilizados como precursores para a obtenção de mulita; os diferentes tratamentos térmicos influenciaram sobre a cinética de cristalização, assim como, a quantidade de óxidos presentes nas composições determinaram o formato e a composição dos cristais de mulita. Para a síntese em forno convencional os resultados evidenciaram que para todas as temperaturas e composições houve a formação da fase mulita com o aumento da intensidade dos picos para temperaturas mais elevadas. Quanto ao aquecimento em forno micro-ondas a fase mulita só foi formada após 15 minutos de exposição.

Palavras-chave: resíduo de alumina, caulim, mulita

ABSTRACT

In recent years, many studies are being developed seeking to reuse waste, both in the composition of ceramic bodies as in the synthesis of minerals. In the process of obtaining alumina Bayer process a residue is generated during the calcination step, which has in its composition of 90% aluminum oxide. Due to the high content of this oxide, this material can be inserted as a source of Al_2O_3 in ceramic formulations, especially those used in the synthesis of mullite. The mullite phase is a silica-alumina system ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), which has been extensively studied because of their excellent properties, however, is a rare mineral and commercial production is based on reactive sintering precursor of silica and alumina. Thus, this paper presents a study aiming to obtain mullite from the waste generated in the process of obtaining alumina using conventional ovens and microwaves in the synthesis process. In conventional oven temperatures used were 1450, 1500 and 1550 ° C, heating rate 5 °C / min and level of burn 2 hours. Already in the synthesis microwaves were applied power of 1.4 and 1.6 kW for 10, 15 and 20 minutes. The powders were subjected to characterization by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that: kaolin and the residue from the aluminum industry can be used as precursors to obtain mullite, different heat treatments influence on the kinetics of crystallization, as the amount of oxides present in the compositions determined format and the composition of mullite crystals. For the synthesis conventional oven results showed that for all temperatures and compositions were formed mullite phase with increasing intensity of the peaks to higher temperatures. As for heating in microwave oven the mullite phase was only formed after 15 minutes of exposure.

Keywords: waste alumina, kaolin, mullite

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Alumina.....	4
3.1.1. Processo de fabricação da alumina.....	5
3.2. Reutilização de Resíduos.....	6
3.2.1. Resíduos.....	7
3.2.2. Resíduo de alumina.....	8
3.2.3. Reciclagem do resíduo de alumina.....	10
3.3. Caulim.....	11
3.4. Mulita.....	12
3.4.1. Reação de mulitização.....	14
3.4.2. Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	15
3.4.3. Pesquisas visando a obtenção de mulita.....	16
3.5. Micro-ondas.....	19
3.5.1. Interação com o material.....	20
3.5.2. Diferença entre o forno convencional e micro-ondas.....	22
3.5.3. Vantagens e desvantagens do uso da energia de micro-ondas.....	23
3.5.4. Estudos utilizando a energia de micro-ondas.....	24
4. MATERIAIS E METÓDOS.....	25
4.1. Materiais.....	25
4.2. Metodologia.....	26
4.3. Caracterização.....	27
4.3.1. Análise química por fluorescência de raios X.....	27
4.3.2. Análise granulométrica.....	28

4.3.3. Difração de raios X.....	28
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	28
4.3.5. Análise Térmica.....	28
4.4. Formulação das massas.....	29
4.5. Processo de sinterização.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1. Caracterização das Matérias-Primas.....	30
5.2. Composição Química das Formulações.....	36
5.3. Caracterização por DRX das Amostras Sinterizadas em Micro-ondas.....	37
5.4. Análise Quantitativa de Fases para a Sinterização em Micro-ondas.....	41
5.5. Caracterização Microestrutural por MEV.....	44
5.6. Caracterização por DRX das Amostras Sinterizadas em Forno Convencional.....	47
5.7. Análise Quantitativa de Fases para Sinterização em Forno convencional.....	54
5.8. Caracterização Microestrutural das Amostras Sinterizadas em Forno Convencional.....	61
5.9. Comparação entre os Resultados Obtidos na Sinterização por Micro-ondas e em Forno Convencional.....	61
6. CONCLUSÕES.....	63
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	64
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Esquema básico de refinamento da bauxita para produção de alumina.....	5
Figura 2 - Lagoa de disposição de lama vermelha da Alumar (São Luiz - Maranhão).	9
Figura 3 – Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	16
Figura 4 - Tipos de materiais de acordo com a capacidade de absorver as micro-ondas: (a) transparente, (b) opaco, (c) absorvedores.....	21
Figura 5 - Diferenças entre um forno convencional (a) e forno micro-ondas (b).	22
Figura 6 – Etapas do desenvolvimento da pesquisa.....	26
Figura 7 – Difratoogramas de raios X das matérias-primas: resíduo de alumina, alumina e caulim.	31
Figura 8 - Distribuição de tamanho de partícula para o resíduo de alumina - (a) histograma e (b) distribuição acumulada.....	32
Figura 9 - Distribuição de tamanho de partícula para a alumina - (a) histograma e (b) distribuição acumulada.	32
Figura 10 - Distribuição de tamanho de partícula para o caulim - (a) histograma e (b) distribuição acumulada.	33
Figura 11 - Análise térmica DTA-TGA do resíduo de alumina.	34
Figura 12 - Microestrutura do resíduo de alumina.....	35
Figura 13 - Difratoograma das amostras CR1 sinterizadas em micro-ondas na potência de 80 % (a) (10, 15 e 20 minutos) e 90% (b) (10, 15 e 20 minutos).....	38
Figura 14 - Difratoograma das amostras CA1 sinterizadas em micro-ondas na potência de 80 % (a) (10, 15 e 20 minutos) e 90% (b) (10, 15 e 20 minutos)....	40
Figura 15 - Comparação da quantidade de mulita formada entre a composição CR1 e CA1 na potência de 80 %.	43
Figura 16 - Comparação da quantidade de mulita formada entre a composição CR e CA na potência de 90 %.	43
Figura 17 - Micrografias da composição CR1 sinterizada na potência de 80 % e tempos de 10 minutos (a), 15 minutos (b) e 20 minutos (c).....	45

Figura 18 - Micrografia da composição CR1 sinterizada na potência de 90 % e tempos de 10 minutos (a), 15 minutos (b) e 20 minutos (c).....	47
Figura 19 - Difractogramas das amostras CR1 (a), CR2 (b), CR3 (c) CR4 (d) e CR5 (e) sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550°	50
Figura 20 - Difractogramas das amostras CA1 (a), CA2 (b), CA3 (c) CA4 (d) e CA5 (e) sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C.....	53
Figura 21 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR1 e CA1 em forno convencional.....	56
Figura 22 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR2 e CA2 em forno convencional.....	57
Figura 23 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR3 e CA3 em forno convencional.....	58
Figura 24 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR4 e CA4 em forno convencional.....	59
Figura 25 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR5 e CA5 em forno convencional.....	59
Figura 26 - Micrografia das amostras CR1 (a) e CA1 (b) sinterizadas na temperatura de 1450 °C/2h em forno convencional.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Áreas que utilizam alumina e seus respectivos produtos.....	4
Tabela 2 - Descrição das propriedades da mulita.....	13
Tabela 3 - Composição química das matérias-primas em porcentagens.....	30
Tabela 4 - Análise granulométrica das matérias-primas (μm).....	33
Tabela 5 - Composição química (% em peso) das formulações contendo caulim e resíduo.....	36
Tabela 6 - Composição química (% em peso) das formulações contendo caulim e alumina.....	37
Tabela 7 - Percentuais de fase para a amostra CR1 na potência de 80 e 90 %.....	41
Tabela 8 - Percentuais de fase para a amostra CA1 na potência de 80 e 90 %.....	42
Tabela 9 - Percentuais de fase para as amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e CR5 em forno convencional.....	54
Tabela 10 - Percentuais de fase para a amostra CA1, CA2, CA3, CA4 e CA5 sinterizadas em forno convencional.....	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

μm	Micrômetro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Análise granulométrica
Al	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de alumínio
AQ	Análise química
atm	Unidade de pressão (atmosfera)
Ca	Cálcio
CA1	Composição 1 contendo caulim + alumina
CA2	Composição 2 contendo caulim + alumina
CA3	Composição 3 contendo caulim + alumina
CA4	Composição 4 contendo caulim + alumina
CA5	Composição 5 contendo caulim + alumina
CR1	Composição 1 contendo caulim + resíduo de alumina
CR2	Composição 2 contendo caulim + resíduo de alumina
CR3	Composição 3 contendo caulim + resíduo de alumina
CR4	Composição 4 contendo caulim + resíduo de alumina
CR5	Composição 5 contendo caulim + resíduo de alumina
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
EDX	Energia dispersiva por raios-X
Fe	Ferro
Fe_3O_4	Óxido de ferro (II,III)
GHz	Unidade de frequência gigahertz
H_2O	Água
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
Hrs	Horas
ISO 14040	Norma de sistema de gestão ambiental
kW	Quilowatt
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de Magnésio
MHz	Unidade de frequência Megahertz
MIN	Minutos
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
Si	Silício
SiO_2	Óxido de silício
W	Unidade de potência - Watt
Y_2O_3	Óxido de ítrio
ZrO_2	Óxido de zircônio (Zircônia)

1. INTRODUÇÃO

A produção de alumina a partir do processo Bayer, gera um resíduo durante a sua calcinação que apresenta um índice de alumina em sua composição bastante elevada, esse resíduo, denominado de Esp dust, possui uma composição rica em alumina, hidróxido de alumínio, carvão, óxido de ferro e algumas impurezas provenientes da calcinação.

A quantidade desse resíduo descartado ou armazenado de maneira inadequada no meio ambiente chega a um montante de 80.000 – 100.000 toneladas.

Por apresentarem riscos de poluição ambiental e de saúde pública, esta disposição final deve ocorrer em aterros sanitários industriais, obras de engenharia preparadas para o tratamento e disposição final destes resíduos de forma a gerar o mínimo impacto sobre o ambiente e a saúde humana (FLOHR et al., 2005).

Deve-se buscar uma reutilização correta desses resíduos descartados pelas indústrias, pois isso gera um desconforto tanto no setor industrial como, também, a saúde pública.

Alguns pesquisadores vêm abordando a reutilização desses resíduos na composição de alguns materiais, favorecendo, desse modo, a redução de custos e o desenvolvimento sustentável. No caso do resíduo gerado na indústria de produção de alumina, devido a composição conter uma alta porcentagem de óxido de alumínio (Al_2O_3), aproximadamente 90 %, este pode ser inserido como matéria-prima em formulações para a produção de cerâmicas refratárias, dentre elas, a mulita.

Mulita é uma fase cristalina comumente utilizada em cerâmicas refratárias por apresentar excelentes propriedades, tais como: elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico. A proporção estequiométrica desta fase corresponde a 71,8 % de Al_2O_3 e 28,2 % de SiO_2 , mas pode ser obtida em formulações contendo até aproximadamente 74 % de Al_2O_3 (AKSAY e PASK, 1975, RISBUD e PASK, 1978 apud MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010a).

Mulita pode ser obtida a partir de matérias-primas que apresentem em sua composição óxido de silício e óxido de alumínio, as argilas e os minerais são algumas das matérias-primas bastante utilizadas nas pesquisas buscando obter

mulita, entre as argilas destaca-se a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ESHARGHAWI et al., 2009).

Uma rota alternativa de síntese e sinterização de materiais cerâmicos é a utilização da energia de micro-ondas, pois as ondas eletromagnéticas produzem altas taxas de aquecimento, o tempo de sinterização é nitidamente reduzido, distribuição de energia mais uniforme (CHANDRASEKARAN et al., 2012), além, de provocar uma economia significativa de energia.

Deste modo, verifica-se uma enorme potencialidade tecnológica e científica para o uso do resíduo gerado durante a produção de alumina em composições contendo caulim, sendo mais uma rota alternativa para a produção de mulita, inserindo durante a síntese, o aquecimento em micro-ondas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo principal obter mulita a partir do resíduo proveniente da indústria de alumina, utilizando fornos convencional e de micro-ondas.

2.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar as matérias-primas.
2. Formular e analisar diferentes composições, a partir de caulim, resíduo de alumina e alumina, para a obtenção de mulita.
3. Comparar os resultados obtidos na produção de mulita a partir de composições contendo o resíduo de alumina e alumina pura.
4. Avaliar o efeito da temperatura e da taxa de aquecimento, utilizando forno convencional, no processo de síntese.
5. Analisar o efeito da energia de micro-ondas na síntese da mulita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Alumina

O óxido de alumínio é do tipo anfotérico (eletronegatividade intermediária) com a fórmula química Al_2O_3 , e, comumente conhecido como alumina. É um isolante elétrico, mas tem uma condutibilidade térmica relativamente alta ($30 Wm^{-1}K^{-1}$) para um material cerâmico (NANUM, 2013).

O alumínio metálico provém da bauxita, sendo o mineral que possui a maior importância para a sua extração. A bauxita é um material homogêneo que se forma em regiões tropicais e subtropicais formando-se por ação do intemperismo sobre rochas constituídas de aluminossilicatos (CONSTANTINO et al., 2002).

A alumina é amplamente utilizada pela indústria nas mais diversas áreas (Tabela 1). Tal versatilidade se deve às suas propriedades e excelente performance na maioria das aplicações. Cada segmento a utiliza na forma mais adequada às suas finalidades, de acordo com os diferenciais e propriedades de cada produto (ABAL, 2013).

Tabela 1 - Áreas que utilizam alumina e seus respectivos produtos.

Área	Produtos de alumina
Indústria química	- Catalisadores; - Conversores catalíticos de automóveis.
Indústria farmacêutica	- Desodorante; - Cosméticos.
Indústria eletrônica	- Substratos de circuitos integrados; - Isolante elétrico.
Indústria mecânica	- Ferramentas de corte; - Componentes automotivos.
Setor biológico e médico	- Confecção de prótese, pinos; - Implantes dentários.
Setor nuclear	- Isolante térmico - Matriz de veneno queimável.

Fonte: Silva, 2010a.

3.1.1. Processo de fabricação da alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também chamado alumina, é produzido a partir de um processo industrial denominado processo Bayer. A principal forma de produção em massa de alumina pura (Al_2O_3) é a partir da bauxita e foi inventado por Karl Bayer em 1888 (SIPOS, 2009).

O processo Bayer apresenta as seguintes etapas: preparação da matéria-prima, digestão, clarificação, precipitação e calcinação. Na Figura 1 está presente o esquema de obtenção de alumina pelo processo Bayer.

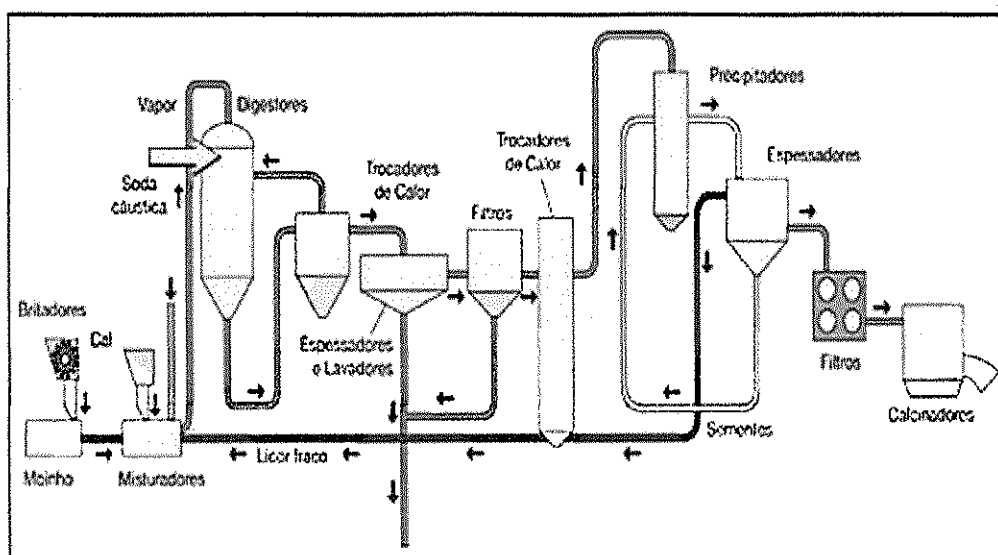


Figura 1 - Esquema básico de refinamento da bauxita para produção de alumina.
Fonte: Santos, 2013.

- **Preparação da matéria-prima:** fase que engloba tanto a redução granulométrica da bauxita até a obtenção da alumina calcinada (SANTOS, 2013). O concentrado de bauxita moída, em geral, abaixo de 208 μm e uma razão mássica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) maior que 10 (SAMPAIO et al., 2005).
- **Digestão:** envolve num primeiro momento a moagem da bauxita, seguida pela digestão propriamente dita com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura e pressão. Plantas modernas, comumente operam em temperaturas entre 200 e 240 $^{\circ}\text{C}$, e pressão em torno de 30 atm (IAI, 2013). Nestas

condições a bauxita dissolve-se formando o aluminato de sódio ($\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), para finalizar a etapa de digestão, as impurezas permanecem na fase sólida e são conhecidas como "*lama vermelha*" (SAMPAIO et al., 2005).

- **Clarificação:** O resíduo da bauxita insolúvel é separado do licor onde contém o alumínio. O licor é, então, purificado tanto quanto possível por meio de filtros, antes de ser precipitar (BORGES et al., 2011). A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo, nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). Normalmente, as técnicas empregadas envolvem espessamento seguido de filtração. O espessamento é um processo de decantação, em que o resíduo proveniente da digestão é encaminhado para unidades denominadas de espessadores/lavadores (SILVA FILHO et al., 2007).
- **Precipitação:** Os cristais formados por precipitação são classificados por tamanho de partícula. Isto, normalmente, é feito por gravidade usando ciclones ou tanques de classificação. Os cristais de tamanhos grosseiros são destinados para a calcinação após serem separados do licor utilizando filtração por vácuo, onde os sólidos são lavados com água quente. Os cristais finos, depois de serem lavados para remover impurezas orgânicas, são devolvidos para a fase de precipitação para possível aglomeração (IAI, 2013).
- **Calcinação:** Os calcinadores são alimentados por uma massa onde é levado a temperaturas de até $1100\text{ }^\circ\text{C}$ produzindo-se, então, os pós de alumina (IAI, 2013). É nesta etapa que é produzido o resíduo.

3.2. Reutilização de Resíduos

Estudos voltados para a reutilização e inserção de resíduos descartados inadequadamente pelas indústrias (que geram impactos negativos para o meio ambiente e para a população) estão sendo desenvolvidos em todo o mundo nas mais diversas áreas. Na indústria de cerâmica, a inserção de resíduos nas

formulações, em substituição a outras matérias-primas, vem se tornando uma alternativa bastante significativa

3.2.1. Resíduos

Os resíduos sólidos são todos os restos sólidos ou semissólidos das atividades humanas ou não-humanas, que embora possam não apresentar utilidade para a atividade fim de onde foram gerados, podem virar insumos para outras atividades (FARIA, 2013a).

Os resíduos industriais possuem composições bastante diversificadas, e uma grande quantidade destes é considerada perigosa. Podem ser constituídos por escórias (impurezas resultantes da fundição do ferro), cinzas, lodos, óleos, plásticos, papel, borrachas (FARIA., 2013b). A caracterização destes resíduos determinará a possibilidade de reutilização e aplicação em outras áreas.

De um modo geral, pode-se agrupá-los em: domésticos, comerciais, industriais, hospitalares, agrícolas, os quais podem ser classificados, não em termos da sua procedência, mas da sua natureza físico-química tais como: metais, vidros, papel, têxteis, vegetais, pilhas, plásticos, lamas de depuração (FORMOSINHO et al., 2000).

Classificam-se atualmente os resíduos em três classes, quanto à periculosidade, segundo a normatização NBR 10004/04 vigente, tendo-se (LANGANKE., 2013):

- **Classe I – Resíduos perigosos:** são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais, em função de suas características, por exemplo: inflamabilidade, corrosividade e reatividade.
- **Classe IIa - Resíduos não-inertes:** são os resíduos que não apresentam periculosidade, porém, não são inertes. Apresentam propriedades do tipo: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.

- **Classe IIb - Resíduos inertes:** são aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização, não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Isto significa que a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo. Muitos destes resíduos são recicláveis. Estes resíduos não se degradam ou não se decompõem quando dispostos no solo (degradam-se muito lentamente). Estão nesta classificação, por exemplo, os entulhos de demolição, pedras e areias retirados de escavações

O processo produtivo, na grande maioria das vezes, tem como consequência a geração de resíduos que precisam de tratamento e destino adequados, uma vez que podem conter substâncias tóxicas, e algumas têm a capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo entrar na cadeia alimentar e chegar até o homem (SISINNO., 2003).

Sendo assim, estudos voltados para a utilização desses insumos ou um descarte controlado, buscam não somente uma maneira sustentável de aplicar esse material, mas também agregar valor e reduzir custos das matérias-primas que fazem parte das massas cerâmicas.

Para diminuir os impactos causados pelo descarte inadequado, muitas indústrias cerâmicas buscam alternativas para substituir matérias-primas da composição original por resíduos, conseguindo manter o processo produtivo e as propriedades do produto final (CASAGRANDE et al., 2008).

3.2.2. Resíduo de alumina

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estas matérias-primas secundárias podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais (CASAGRANDE et al., 2008).

Na produção da alumina pelo processo Bayer gera-se, em uma das etapas do processo um resíduo que é um pó fino, proveniente de filtros eletrostáticos, que é

descartado junto à lama vermelha em barragens (Figura 2), e aterros industriais (RUTZ et al., 2008). O resíduo não satisfaz as especificações industriais para a sua utilização como alumina (Al_2O_3), a quantidade produzida desse material é cerca de 1 a 2 % da produção total de alumina (GONÇALVES, 2003). Este resíduo é um produto heterogêneo composto de alumina- α , alumina de diferentes transições e hidróxidos, devido ao seu processo de calcinação não ter sido completado (SANCHO et al., 2009, AYALA et al., 2010).

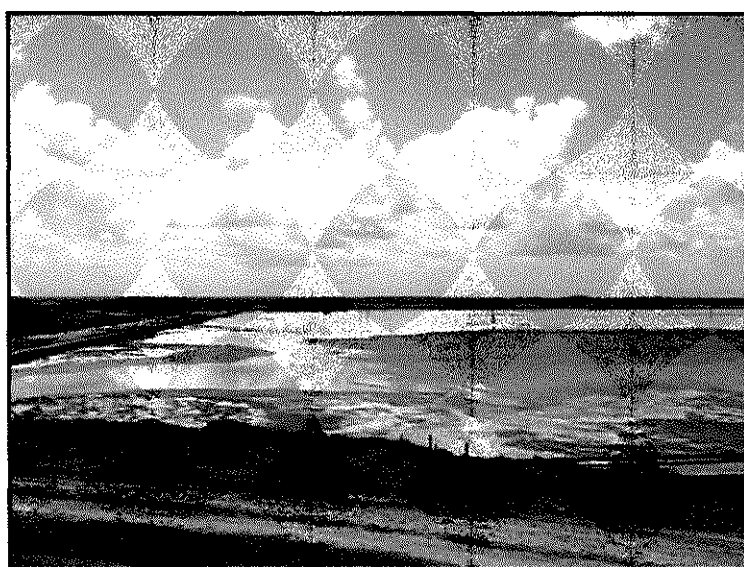


Figura 2 - Lagoa de disposição de lama vermelha da Alumar (São Luíz -Maranhão).
Fonte: Silva Filho et al., 2007.

O resíduo possui partículas muito finas e é extraído do topo do forno e recolhidas em um ciclone ou por um filtro eletrostático. As partículas finas são transportadas a partir do ciclone para uma tremonha de armazenagem. Durante este transporte foi observado o comportamento abrasivo do resíduo devido ao desgaste dos tubos (SANCHO et al., 2002).

Inicialmente, o resíduo apresenta uma cor acinzentada que pode ser devido a presença de fuligem resultante da combustão do óleo BPF (baixo ponto de fluidez), usado na calcinação da alumina (GUIMARÃES et al., 2012).

Devido a uma quantidade muito grande de resíduo produzido esse resíduo foi testado para a sua utilização em diferentes aplicações, como por exemplo: reutilização da alumina residual calcinada e também como matéria-prima para a

produção de alumina- α utilizado nas indústrias de refratários após tratamento a 1400 °C. Mas, como a quantidade de resíduo gerado é grande, torna-se evidente a necessidade de desenvolver estudos buscando aplicações para o mesmo, especialmente em composições que necessitem de alumina.

3.2.3. Reciclagem do resíduo de alumina

A aplicação e a reutilização dos resíduos descartados pela indústria de alumínio tem sido objetivo de estudo na tentativa de minimizar o impacto causado por seu descarte no meio ambiente e a inserção do mesmo como uma nova rota de uso e desenvolvimento de métodos mais sustentáveis. Diferentes aplicações para os resíduos foram reportadas por alguns autores, dentre elas pode-se citar os trabalhos relatados a seguir.

Rutz (2008) verificou em sua pesquisa a aplicação do resíduo de alumina retido no filtro eletrostático como adsorvente de um corante têxtil amarelo remazol, para isso, o autor realizou testes de adsorção com o corante puro utilizando 0,25, 0,50 e 1,00 gramas de resíduo, para diferentes tempos de agitação. A aplicação do resíduo, concentração de 0,5 gramas, proporcionou cerca de 95 % de remoção do corante, mostrando que é viável a sua aplicabilidade como adsorvente do corante amarelo remazol.

Sant'anna (2008) estudou em sua tese a possibilidade de aplicar o resíduo de alumínio produzido no processo Bayer como carga inorgânica em espumas flexíveis de Poliuretano. Para o estudo a autora fez um comparativo entre o comportamento morfológico, mecânico e químico do rejeito em espumas, e avaliou a capacidade do resíduo de ser aplicado como retardante de chama. Após análises a autora concluiu que a utilização do resíduo como carga apresenta excelentes resultados e que o resíduo possui propriedades de retardante de chamas.

Sancho et al.,(2009) enfatizou em sua pesquisa a possibilidade de aplicação do resíduo proveniente de filtros eletrostáticos da indústria de alumínio na produção de materiais que agregassem algum valor de mercado, dentre estes materiais estão o sulfato de alumínio, um abrasivo e um outro produto chamado alum. O

pesquisador concluiu que utilizando técnicas simples e baratas pode-se desenvolver rotas alternativas de inserção desse resíduo para aplicações de mercado.

Gomes (2010) estudou a possibilidade de aplicar o rejeito da fabricação de alumina como adsorvente para remoção de corantes em efluentes têxteis, e observou que os ensaios de lixiviação e solubilização dão um indicativo de que o resíduo de alumina não é um resíduo perigoso. O resíduo apresentou uma remoção satisfatória em meio ácido e neutro, para os corantes vermelho trifix e BSB, e insatisfatório para o azul marinho CLR em meio básico e neutro, e pouco satisfatório em meio ácido.

Guimarães et al.,(2012) utilizou o resíduo de alumina e argilas para preparar membranas cerâmicas e obteve membranas com 33,96 % de porosidade e 0,92 μm de tamanho de poro, sendo favorável a sua utilização para microfiltração. Após sinterização a uma temperatura de 1000 °C, foi observado a presença da alumina- α e mullita, cujas fases apresentam a habilidade de absorver água na superfície, possibilitando uma diminuição do tamanho do poro e, conseqüentemente, uma redução no fluxo do permeado.

A partir destes estudos observa-se diferentes aplicações do resíduo proveniente da fabricação de alumina, uma possível aplicação para o mesmo será a produção de mullita.

3.3. Caulim

Esta matéria-prima, de depósitos naturais, formada durante longos processos geológicos e como produto da alteração de rochas graníticas, é uma mistura complexa de diferentes variedades mineralógicas (CASTELEIN et al., 2001) e consiste principalmente de caulinita, idealmente dada pela fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e menores quantidades de impurezas, tais como: mica, feldspatos, óxidos de ferro, turmalina, titânio, quartzo e outros filossilicatos (CHEN et al., 2004).

Caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e de boa inércia química e devido as suas características é amplamente utilizado na indústria. A principal aplicação do caulim é na indústria do papel, sendo também

utilizado como matéria-prima para produção de tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes (ARAUJO et al., 2006).

Para a obtenção de mulita a partir da caulinita, consideram-se as etapas descritas abaixo.

Primeiramente, a caulinita é desidratada para metacaulinita na faixa de temperatura de 500 – 600°C (ZHOU et al., 2013). Esta decomposição resulta em um “colapso” na sua estrutura cristalina. No entanto, estudos realizados utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, desta transformação, mostram que a característica morfológica pseudo-hexagonal dos cristais de caulinita é retida pela metacaulinita (LEE et al., 2008).

A segunda etapa, envolve uma reação entre a subcamada de Al_2O_3 que sofreu o “colapso” e de SiO_2 a temperaturas mais elevadas (1000 °C), da qual decorre a formação da mulita e de SiO_2 . O excesso de SiO_2 é geralmente, amorfo e cristaliza a cristobalita em temperaturas mais elevadas, salvo se tiver havido o acréscimo de Al_2O_3 disponível para novas reações (PANNEERSELVAM e RAO, 2003). Abaixo de 1300°C a alumina é largamente inerte e as reações dominantes são as séries de reações da caulinita para formar mulita, sílica amorfa e cristobalita (LEE et al., 2008).

A presença de grande quantidade de fase vítrea é prejudicial para as propriedades mecânicas da mulita preparada a partir da caulinita, portanto, uma boa opção é a adição de Al_2O_3 junto a caulinita de maneira a consumir a quantidade de SiO_2 em excesso e aumentar a quantidade de mulita formada (PEREIRA, 2011).

3.4. Mulita

A descoberta do mineral mulita se deu na Ilha de Mull na Escócia, a partir de atividades vulcânicas, onde os minerais argilosos foram aquecidos pelo magma a elevadas temperaturas, formando assim a fase mulita. Por ser rara a sua ocorrência na natureza, se faz necessário sintetizá-la a partir de outros materiais (SCHNEIDER et al., 2008). É um composto formado por aluminossilicatos (72 % de Al_2O_3 e 28 % de SiO_2) extensivamente utilizado para aplicações em materiais refratários.

A excepcional importância técnica e científica da mulita pode ser explicada a partir das suas características e propriedades. É uma fase cristalina estável no sistema aluminossilicato, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1880 °C sob pressão atmosférica (OGHBAEI et al., 2010). A faixa de solução sólida estável de mulita presente no diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de 71,8 % em peso ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) a 74 % em peso ($1,64 \text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) ou de 60 % a aproximadamente 62,1 % molar de alumina. Possui elevada resistência, alta fluência a baixas e altas temperaturas, um baixo coeficiente de expansão térmica e boa estabilidade química e térmica (KIM et al., 2009), suas propriedades estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição das propriedades da mulita

Grandezas físicas	Intensidades
Ponto de fusão (incongruente)	>1800 °C
Coeficiente de expansão térmica	$4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$
Dureza Vickers	11GPa
Constante dielétrica	4,5-6,7
Módulo de elasticidade	13,8 - 34,5 GPa
Condutividade térmica	$0,06 \text{Wcm}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Fonte: Schneider et al., 2008.

Devido as suas propriedades favoráveis a aplicações à altas temperaturas, mulita é, geralmente aplicada em peças que suportam grandes esforços mecânicos e ambientes extremamente corrosivo, por exemplo: cadinhos, tubos para fornos, termopares, trocadores de calor de alta temperatura (1450 °C), partes de motores e como isolantes em componentes eletrônicos (CAMPOS e THIM, 2008).

3.4.1. Reação de mulitização

A fase mulita pode ser formada a partir de diferentes materiais de partida, podendo seguir rotas diferenciadas de sinterização a partir da escolha do material. Com isso, a mulita pode surgir em temperaturas acima de 1200 °C a partir de precursores ricos em Al_2O_3 - γ , e mulita rica em Al formada diretamente em torno de 900 – 1000 °C. Essas diferenças que podem ser observadas nas rotas de mulitização se devem, principalmente, ao grau de mistura entre o óxido de alumina e o óxido de silício em forma de grão ou em forma molecular, respectivamente (OKADA, 2008).

Fatores relacionados à composição química dos materiais de partida, microestrutura, e, conseqüentemente, a distribuição dos tamanhos das partículas influenciam diretamente as propriedades finais dos corpos mulíticos obtidos. Sendo necessário o controle sobre as variáveis de processamento, como, temperatura de sinterização e velocidade de aquecimento, para se conseguir atingir as propriedades desejadas no produto obtido (SOUTO et al., 2011).

A mulita apresenta uma relação alumina/silica variável, em razão da capacidade de solução sólida da estrutura baseada no sistema $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, com x variando entre 0,2 e 0,9 (que corresponde a fração de alumina de 55 a 90% em mol). Vários tipos de mulita, dependendo dos procedimentos de síntese, podem ser obtidos (SCHNEIDER et al., 2008):

- **Mulita sinterizada ou sintetizada:** produzida por tratamento térmico dos precursores, essencialmente, por reações via estado-sólido. Estas mulitas tendem a apresentar composição estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, que corresponde a 72 % em massa de alumina);
- **Mulita fundida:** produzida pela cristalização de aluminossilicatos fundidos. Estas mulitas tendem a serem ricas em alumina, com composição aproximada de 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, aproximadamente 78 % em massa de alumina);
- **Mulitas químicas:** produzidas por tratamentos térmicos de precursores orgânicos e inorgânicos. A composição destas mulitas depende fortemente dos precursores e da temperatura de calcinação. Compostos extremamente ricos em

alumina (mais de 90 % de Al_2O_3), foram identificados a temperaturas de síntese abaixo de 1000°C .

3.4.2. Diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para se obter um conhecimento mais aprofundado a respeito de um determinado material é extremamente importante que se conheça as reações que antecedem a formação da fase, no caso do mineral mulita, deve-se conhecer o sistema binário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Existem diferenças encontradas na literatura a respeito deste sistema binário, essas diferenças podem ser encontradas devido as diversas interpretações que se deve a alguns fatores, que podem ser (HERCULANO, 2007):

- Condições experimentais.
- Tipos de materiais precursores.
- Reações químicas que ocorrem.

A Figura 3 apresenta o diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a sílica e alumina pura.

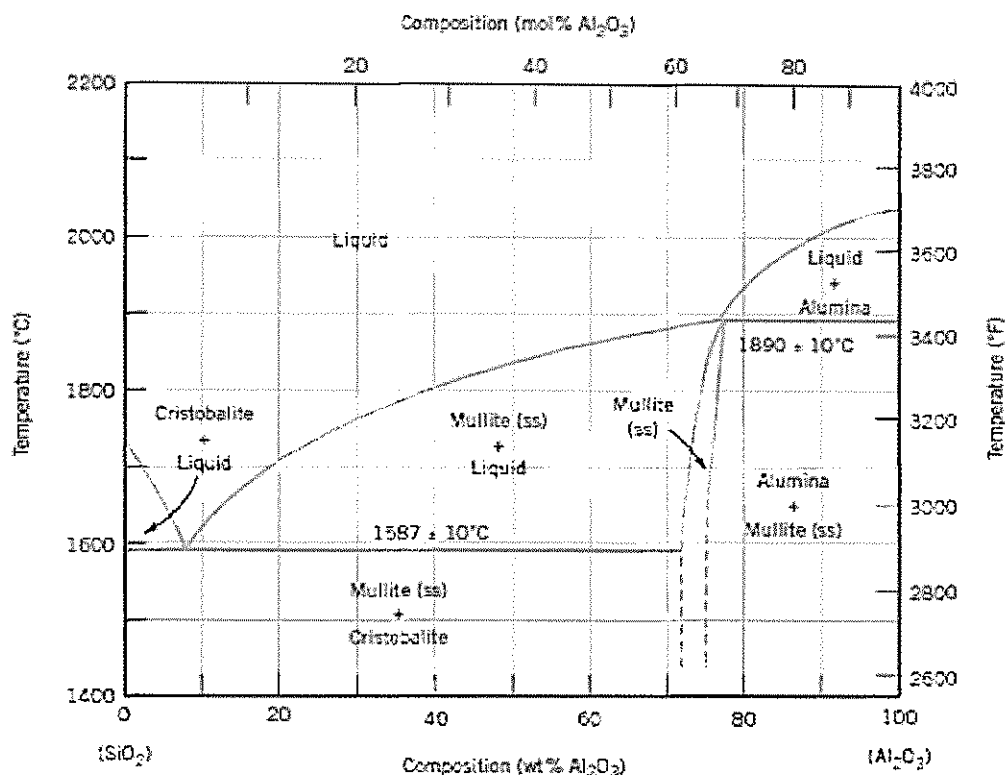


Figura 3 - Diagrama de fase do sistema SiO₂-Al₂O₃
 Fonte: Gomes, 2011..

Por meio do diagrama pode-se observar que a mulita é um composto intermediário, é a única fase estável no sistema SiO₂-Al₂O₃, e possui uma fração molar variando de 3:2 a 2:1 (EBADZADEH et al., 2009), verifica-se também, que a fase mulita coexiste com as fases sílica e alumina em função da porcentagem de mols de Al₂O₃. Num intervalo de 0 há aproximadamente 60 % em mol de Al₂O₃ há a formação de sílica e mulita (solução sólida), entre aproximadamente 60 e 65 % em mol de Al₂O₃ somente a fase mulita é verificada e entre aproximadamente 65 e 100 % em mol de Al₂O₃, as fases mulita e alumina são formadas (MAZEL et al., 2002).

3.4.3. Pesquisas visando a obtenção de mulita

Diversos estudos visando a obtenção de mulita vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos, alguns destes estão descritos a seguir.

Souza e Yamamoto (1999) estudaram a possibilidade de se obter mulita a partir da sílica da casca de arroz e de resíduo industriais de hidróxido de alumínio. A

silica e o hidróxido de alumínio foram misturados de modo a obter a estequiometria da mulita 3:2 e sinterizados a 1800 °C por 8 horas. Os autores observaram que mulita de alta pureza pode ser produzida a partir desses materiais, e praticamente livre de fase vítrea.

Sabioni e Costa (2004) estudaram o comportamento térmico do mineral topázio a altas temperaturas e a sua condição para a conversão em mulita. Os autores observaram por ensaio dilatométrico em faixa de temperatura até 1340 °C que acima de 1246 °C se inicia uma transformação estrutural do topázio em mulita. Na análise mineralógica até 1000 °C, os difratogramas apresentaram os picos característicos do topázio, acima disto, houve redução nos picos do topázio e surgimento dos picos de mulita. A 1300 °C ocorre apenas picos de mulita e completo desaparecimento do topázio.

Menezes et al., (2007c) estudaram a possibilidade de reutilizar o resíduo de caulim para a produção de corpos mulíticos. Para isto, foram formuladas composições com base na estequiometria 3:2 da mulita, composições com excesso de sílica e excesso de alumina, sinterizados nas temperaturas de 1450 a 1600 °C por 2 horas. Os autores observaram que composições com excesso de sílica na temperatura de 1600 °C obtiveram mulita e quartzo, e nas outras temperaturas ocorreu a presença de alumina, comportamento semelhante foi observado para a amostras com excesso de alumina. O resíduo de caulim apresenta uma grande quantidade de fundentes, favorecendo a formação de fase vítrea e, conseqüentemente, mulita. O autor concluiu que a produção de mulita a partir do resíduo de caulim é possível em formulações com quantidades de resíduo superior a 40 %.

Sahnoune et al., (2008) estudaram em seu trabalho a possibilidade de utilizar a argila caulínica Algeriana combinada com alumina de elevada pureza para a formação de mulita. A partir de composições com base na mulita 2:1 os autores observaram que a partir de 1150 °C começam a surgir picos de mulita e sua completa formação se dá em 1550 °C. O tempo de sinterização aumenta a densidade, porém, entre 1500 e 1550 °C diminui, isso ocorre devido às fases existentes (mulita, alumina e cristobalita) e, em 1600 °C encontra-se uma densidade relativa de 94 %, com tempo de sinterização de 4 horas. A partir dos resultados, os

autores confirmaram a possibilidade de se produzir mulita a partir do caulim algeriano.

Esharghawi et al., (2009) estudaram a formação de mulita porosa a partir da caulinita e da alumina, além de avaliarem a influência do MgO na formação e sinterização da mulita. A adição do óxido de magnésio provocou uma diferença nos picos de DTA, com o desaparecimento do pico característico de mulita. Para a temperatura de 1550 °C apresentaram uma porosidade elevada, e adição de magnésio em pó aumenta a porosidade, mas, mesmo assim, o material apresentou uma boa coesão mecânica.

Bai (2010) estudou em seu trabalho a formação de mulita porosa a partir de uma argila caulínica carbonácea calcinada (norte de China), com adições de alumina de elevada pureza (99,9 %) e grafite. Amostras contendo caulim carbonáceo calcinado e caulim não calcinado foram sinterizadas entre 1400 e 1550 °C e, com isso, o autor observou que para as duas amostras a formação de mulita se completou próximo dos 1500 °C. O autor concluiu que utilizar o grafite como formador de poro para a produção de mulita porosa de alta pureza é possível. A porosidade da amostra que contém o caulim calcinado diminui com temperaturas acima de 1450 °C.

Dong et al., (2011) estudaram a formação de mulita 3:2 a partir da bauxita natural e de cinzas obtidas da combustão de uma usina térmica chinesa, e o efeito do MgO na temperatura de sinterização. Os autores observaram que a sinterização e a densificação das amostras foi melhorada devido a presença do MgO. A porosidade das amostras abaixo de 1400 °C com MgO apresentam porosidade maior, acima de 1400 °C a porosidade decresce rapidamente com o aumento da temperatura e aumento do teor de MgO. A resistência aumenta com a quantidade de MgO, principalmente, a temperaturas mais elevadas.

Campos et al., (2012) estudaram em seu trabalho a formação de mulita a partir do metassilicato de sódio como fonte de sílica e nitrato de alumínio como fonte de alumina pelo processo sol-gel em meio aquoso e etileno glicol. Os pesquisadores observaram que o etileno glicol em conjunto com íons alumina e água favorecem a formação de um gel tridimensional. O etileno glicol não interfere na proporção de alumina presente na estrutura da mulita, no entanto, a cinética de reação para a formação de mulita é bastante influenciada pela sua presença.

Meng e Peng (2013) estudaram a formação de mulita-coríndon a partir da alumina pura e do óxido de silício e a adição de AlF_3 e V_2O_5 como agentes de sinterização para a formação de *whiskers* de mulita. A resistência a fratura da mulita-coríndon na sinterização *in situ* apresentou algumas características dúcteis, a 1350 °C ocorreu a formação de *whiskers* de mulita e a presença de fissuras e poros na superfície de fratura, sendo, indispensável a presença de V_2O_5 como agente de sinterização, sendo a proporção ideal de 5 % com temperatura de sinterização de 1350 °C por 2 horas.

Lecomte-Nana et al., (2013) estudaram em seu trabalho a influência do ferro na formação de mulita primária a partir de caulins comerciais. Os resultados mostraram que na temperatura de 1150 °C a presença do ferro favoreceu um aumento na quantidade de mulita primária formada, além de um aumento na densidade dos corpos mulíticos sinterizados. Em temperaturas entre 1300 e 1400 °C o ferro promoveu o crescimento exagerado dos grãos de mulita secundária, prejudicando as propriedades mecânicas. Segundo os autores a presença do ferro converte a fase espinélio em mulita primária.

Zhou et al., (2013) estudaram composições contendo um caulim sem impurezas e um caulim contendo mica e quartzo para observar a influência da mica e do quartzo na formação de mulita. Para o caulim puro mulita surgiu a partir de 1000 °C aumentando até 1500 °C, ocorrendo também a formação de espinélio a 1000 °C e o seu desaparecimento em 1300 °C. Para a composição que contém mica e quartzo a formação de espinélio e cristobalita ocorreu 100 e 200 °C mais baixa. Acima de 1300 °C houve diminuição na quantidade de quartzo e aumento na formação de cristobalita e mulita. Quartzo acelerou a formação de cristobalita e diminuiu a reação entre mulita e sílica. Os autores concluíram que a mica pode acelerar a formação da cristobalita e diminuição do ponto eutético.

3.5. Micro-ondas

O forno micro-ondas foi criado pelo engenheiro americano Percy Spencer em 1957 (SILVA, 2013) e somente na década de 70 ocorreu um aumento no interesse pela utilização dessa energia (MENEZES et al., 2007a).

Na década de 60 começou a ser utilizado na indústria cerâmica, na secagem de cerâmica estrutural, até então, esse equipamento era utilizado apenas para o aquecimento de alimentos. A sua aplicação em laboratórios químicos iniciou-se na década de 70, para a secagem de amostras, digestão de soluções para análise elementar, percolação para extração de substâncias e a dessorção térmica de compostos (KEYSON et al., 2006).

As micro-ondas são parte do espectro eletromagnético como comprimento de onda variando de 1 m e 1 mm, correspondendo a uma faixa de frequência que varia de 300 MHz a 300 GHz. Para o aquecimento dos materiais as frequências utilizadas para uso doméstico é de 915 MHz, enquanto que para o uso industrial é 2,45 GHz. Estas frequências correspondem à profundidade de penetração significativa dentro dos materiais sendo, portanto, adequados para uso em laboratório (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

Essa energia é amplamente utilizada em sensoriamento remoto, navegação, processamento de alimentos, espectroscopia eletrônica de ressonância paramagnética, sendo muito usada para uso comercial e doméstico. (ANWAR et al., 2011). Além destas aplicações, o micro-ondas pode ser utilizado para a secagem de cerâmicas, calcinação, sinterização e síntese de pós (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

3.5.1. Interação com o material

A energia de micro-ondas se transforma em calor quando um material dielétrico, tendo dipolos permanentes ou induzidos, é exposto à radiação de micro-ondas (GABRIEL et al., 1998; ANWAR et al., 2011). Esse aquecimento significa a capacidade que o material tem em absorver a energia eletromagnética e convertê-la em calor. Este aquecimento ocorre devido a polarização das moléculas dipolar que são, permanentemente polarizadas devido a ligação química, e são realinhados pela presença do campo elétrico de alta frequência. Por causa da alta frequência, o realinhamento ocorre um milhão de vezes por segundo resultando em atrito interno das moléculas, provocando um aquecimento volumétrico do material (CHANDRASEKARAN et al., 2012).

A penetração da energia no interior do material favorece a diminuição de gastos com geração de energia para aquecer paredes de fornos, mobílias e suportes refratários. O que, associado à possibilidade de altas taxas de aquecimento e menores tempos de processamento permite uma significativa redução no consumo de energia, particularmente, em processos que utilizam elevadas temperaturas, já que as perdas térmicas aumentam drasticamente com o aumento da temperatura (MENEZES et., 2007b).

A possibilidade das ondas eletromagnéticas penetrarem no material dependerá das características do mesmo, os quais podem se dividir em 3 categorias, conforme a Figura 4.

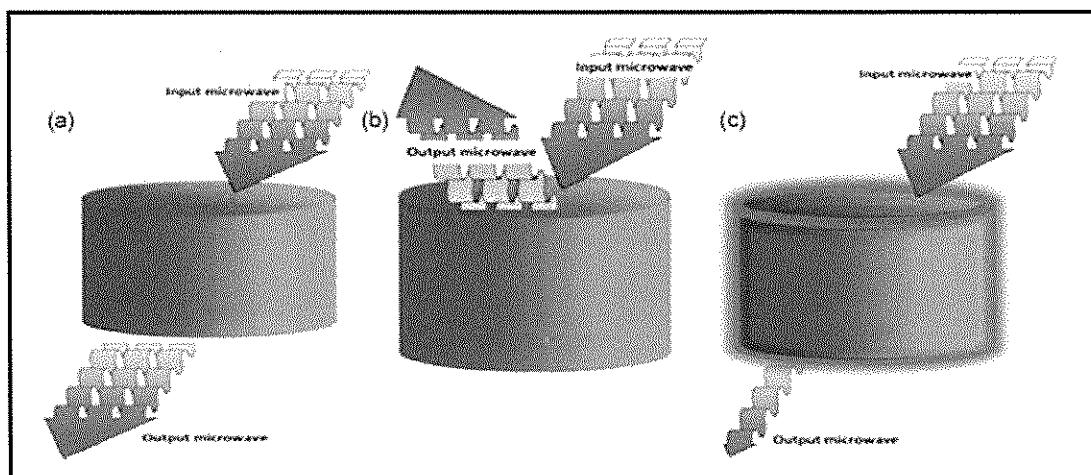


Figura 4 - Tipos de materiais de acordo com a capacidade de absorver as micro-ondas: (a) transparente, (b) opaco, (c) absorvedores.
Fonte: Oghbaei e Mirzaee, 2010.

- a) Transparentes: são materiais de baixa perda dielétrica, não provocando nenhuma diferença nas ondas eletromagnéticas, ou seja, o material não absorve e nem reflete as micro-ondas.
- b) Opacos (condutores): as ondas são refletidas e não ocorre nenhuma penetração.
- c) Absorvedores: são materiais de alta perda, onde as micro-ondas são absorvidas independente do valor das perdas dielétricas.

Sendo assim, para alguns materiais cerâmicos é necessário atingir uma determinada temperatura, dita temperatura crítica, pois a partir desta os materiais

cerâmicos, que são por natureza materiais transparentes a radiação de micro-ondas, mas também, materiais dielétricos, passam a absorvem a radiação eletromagnética (MENEZES et al., 2007a).

3.5.2. Diferença entre o forno convencional e micro-ondas

A diferença fundamental entre a sinterização por micro-ondas e a sinterização convencional é no mecanismo de aquecimento. Para a sinterização convencional, o calor é gerado por elementos de aquecimento e transferido para a amostra através de radiação, convecção e condução. Em sinterização por micro-ondas, no entanto, os próprios materiais absorvem energia por micro-ondas, e, em seguida, transformam em calor dentro de seus corpos (HUANG et al., 2009; SOUTO et al., 2011; THOSTENSON e CHOU, 1999). O perfil de temperatura para ambos os métodos é mostrado na Figura 5.

Para o aquecimento em forno convencional a direção de aquecimento é de fora para dentro do corpo cerâmico ou do pó, isto provoca uma maior temperatura na superfície da amostra do que no seu interior, possibilitando obter características microestruturais diferentes das encontradas no interior das peças e na superfície (OGHBAEI e MIRZAEI et al., 2010).

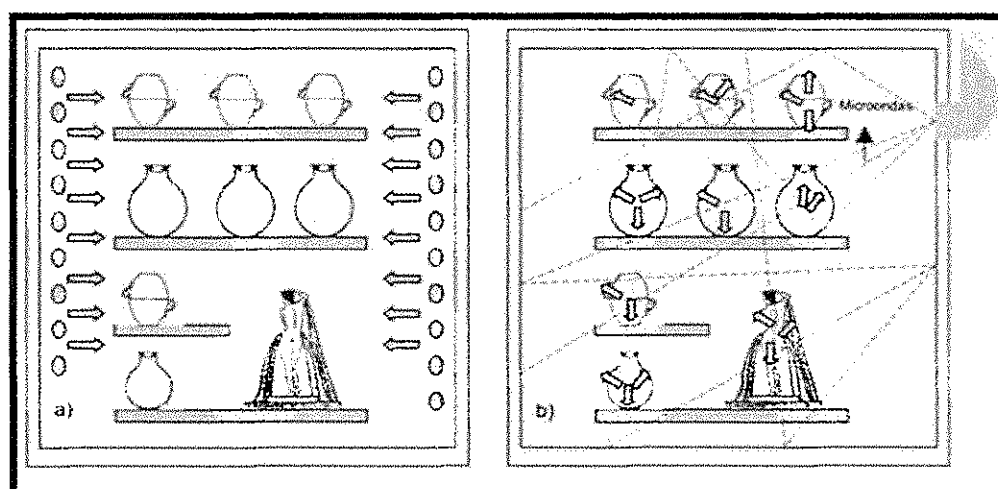


Figura 5 - Diferenças entre um forno convencional (a) e forno micro-ondas (b).
Fonte: Menezes et al., 2007a.

Além disso, os fornos convencionais utilizam um grande número de elementos de aquecimento, geralmente caros, combustível, materiais refratários e de isolamento para manter a temperatura elevada durante um longo período de tempo. Além disto, estes fornos consomem muita energia elétrica (OGHBAEI e MIRZAEI et al., 2010).

O aquecimento por meio de micro-ondas é uma forma de processamento, que em virtude de características particulares, possibilita ultrapassar as limitações do processo de queima rápida convencional. Essas características são oriundas dos mecanismos de geração de calor envolvidos na utilização das micro-ondas, que permitem um aquecimento volumétrico da peça, de forma rápida e mais uniforme que no caso da sinterização convencional (MENEZES et al., 2008).

3.5.3. Vantagens e desvantagens do uso da energia de micro-ondas

As razões mais importantes do uso da energia de micro-ondas sobre o processamento convencional são: a possibilidade de rápido aquecimento volumétrico, altas taxas de aquecimento, obter microestruturas mais uniformes ao longo do corpo cerâmico (EBADZADEH, 2010). Além destas vantagens o uso dessa energia favorece um processo de difusão mais reforçado, o consumo energia reduzido, menores tempos de processamento consideravelmente reduzidos, diminuição da temperatura de sinterização, melhores propriedades físicas e mecânicas, simplicidade, propriedades únicas, e menores riscos ambientais (YADOJI et al., 2003).

Apesar de todas as vantagens para a sua utilização, algumas desvantagens surgem, tais como (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010):

1. Utilização de baixa frequência: a sinterização ocorre na frequência de 2,45 GHz, sendo muitas vezes insuficiente para que ocorra uma absorção das energias dificultando o aquecimento inicial da peça;
2. Instabilidade térmica: provocando o fenômeno de fuga de temperatura, ou seja, o material poderá superaquecer catastróficamente. Isso ocorre geralmente para materiais cerâmicos incluindo, Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , β -alumina, ZrO_2 .

3.5.4. Estudos utilizando a energia de micro-ondas

O uso da energia de micro-ondas para sinterização em cerâmicas vem sendo largamente estudado por diversos autores visando o aperfeiçoamento de uma técnica que agrega rapidez e melhoria das propriedades no produto final.

Ebadzadeh (2010) estudou a síntese de mulita a partir da ativação mecânica de composições contendo alumina e caulim e sua sinterização por energia de micro-ondas. Os resultados mostraram que após 30 horas de moagem, caulinita e mica não estavam mais presentes na amostra, indicando a sua decomposição. Após 70 horas de moagem, as fases presentes foram alumina e quartzo. Após sinterização em micro-ondas, mulita se formou em tempos curtos de aquecimento, 20 minutos (~ 1176 °C), e mulita como única fase em 30 minutos (aproximadamente 1376 °C).

Souto et al., (2011) analisaram a influência da Y_2O_3 em compostos de mulita sinterizados em fornos de micro-ondas. Os autores observaram que o Y_2O_3 provoca um aumento na densidade da mulita sinterizada, porém, acima de 1550 °C a presença do aditivo não influencia efetivamente a densidade do corpo cerâmico. Para as potências 0,9, 1,2 e 1,5 kW, tempo de 20 minutos não foram observadas mudanças significativas na densidade, para potências superiores houve aumento na densidade.

Akpinar et al., (2012) estudaram a possibilidade de produzir cerâmica porosa de mulita *in situ* a partir da esponja de poliuretano e energia de micro-ondas. Foi possível observar que no forno micro-ondas o polímero migra para fora da estrutura cerâmica de maneira mais uniforme e rápida, do que no forno convencional. Amostras sinterizadas em forno convencional a 1600 °C/4horas, mostraram o mesmo comportamento das amostras sinterizadas em micro-ondas a 1500 °C/2horas.

Abdia e Ebadzadeh (2013) estudaram as propriedades físicas e microestruturais da andalusita ativada mecanicamente e a reação de mulitização em forno micro-ondas. Amostras prensadas foram sinterizadas em forno micro-ondas (2.45GHz e 900W) entre 800 e 1500 °C e taxas de aquecimento de 45 °C/min e moídas por 10, 40 e 60 horas. Em 1250 °C picos de mulita são observados. Com o aumento para 1400 °C apenas picos de mulita são encontrados como única fase cristalina.

4. MATERIAIS E METÓDOS

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- Caulim – fornecido pela empresa METALFORTE Ltda.
- Resíduo da produção de alumina – cedido pela empresa ALUMAR situada em São Luiz no Maranhão, denomina de pó do precipitador eletrostático ou ESP dust.
- Alumina – cedida pela TREIBACHER SCHLEIFMITTEL Brasil Ltda, denominada Alumina TAC (Treibacher Alumina Ceramic).

4.2. Metodologia

A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo utilizado para o desenvolvimento da pesquisa.

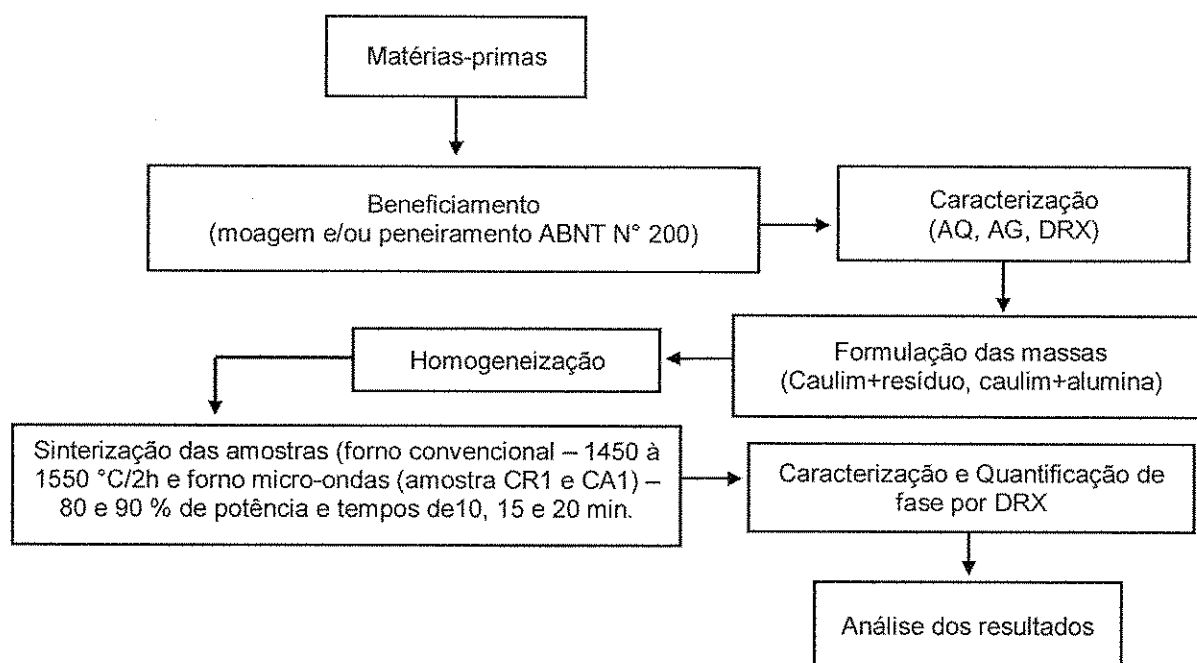


Figura 6– Etapas do desenvolvimento da pesquisa.

Na primeira etapa da pesquisa o caulim foi seco em estufa a 60 °C por dois dias, moído em moinho de bolas por 40 minutos e passado em peneira ABNT N° 200 (0,075 mm). O resíduo de alumina foi submetido à temperatura de 600 °C por 2 horas em forno convencional para eliminar as impurezas contidas, como por exemplo, fuligens devido a combustão do óleo BPF. Após esta etapa foram realizadas as caracterizações química, granulométrica e mineralógica. Obedecendo a estequiometria da mulita ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), foram preparadas composições a base de caulim + resíduo de alumina, denominado de CR1, CR2, CR3, CR4 e CR5 e composições a base de caulim + alumina, denominado de CA1, CA2, CA3, CA4 e CA5, em seguida cada formulação foi levado ao misturador de bolas por 30 minutos para uma melhor homogeneização das matérias-primas.

Todas as amostras foram queimadas em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500, 1550°C durante 2 horas e taxa de aquecimento de 5 °C/min. As composições CR1 e CA1 foram sinterizadas em forno micro-ondas nas potências de 80 e 90 % em tempos de 10, 15 e 20 minutos, para comparativo com os resultados obtidos em forno convencional. Por fim, para interpretação dos resultados, foram realizadas análises de difração de raios X, quantificação de fase cristalina para comprovar a formação da fase mulita e suas proporções, assim como demonstrar a eficácia do resíduo de alumina como fonte de Al_2O_3 .

4.3. Caracterização

As matérias-primas e as composições foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização: análise química por fluorescência de raios x, análise granulométrica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Todas as caracterizações foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

4.3.1. Análise química por fluorescência de raios X

Análise química por fluorescência de raios X possibilita a determinação da composição química de amostras, a partir do comprimento de onda característico de cada elemento. As amostras foram passadas em peneira ABNT N° 200 (0,075mm) e em seguida analisadas em equipamento fabricado pela Shimadzu modelo EDX-720.

4.3.2. Análise granulométrica

A técnica de análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras, para tal utilizou-se um Granulômetro da marca CILAS modelo 1064 LD. Todas as amostras foram peneiradas em peneira ABNT N° 200.

4.3.3. Difração de raios X

As amostras após passadas em peneira ABNT N°200 (0,075mm) e subsequente sinterização, foram submetidos a identificação das fases mineralógicas através de um difratômetro de raios X fabricado pela Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40kV/40mA), a leitura 2θ foi feita de 5 a 60° , com velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas em forno micro-ondas e convencional foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, fabricado pela Shimadzu modelo SSX-550.

4.3.5. Análise Térmica

A análise térmica foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo TA 60h, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura máxima foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) em atmosfera de nitrogênio.

4.4. Formulação das massas

A proporção do óxido de alumina presente nas amostras foi obtida com base na estequiometria da mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que corresponde a 72 % de Al_2O_3 e 28 % de SiO_2 , e a partir disto, preparou-se composições com porcentagens acima e abaixo da proporção estequiométrica da mulita.

4.5. Processo de Sinterização

O processo de sinterização foi realizado em fornos micro-ondas e convencional. O forno micro-ondas utilizado foi modelo doméstico adaptado para uso em laboratório, com potência de saída de 1,44 e 1,62 kW e frequência de 2,45 GHz, as potências aplicadas foram de 80 e 90 % e tempos de exposição de 10,15 e 20 minutos. Para intensificar as ondas eletromagnéticas foi utilizado no micro-ondas cadinho de mulita no interior de uma manta de isolamento térmico e circundados com um sistema susceptor.

No forno elétrico convencional (Maitec/Flyever/FE 50rp) as temperaturas variaram de 1450 a 1550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas em atmosfera de ar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das Matérias-Primas

A composição química do caulim, resíduo de alumina e alumina utilizadas na pesquisa estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3- Composição química das matérias-primas em porcentagens.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	BaO	NiO	Outros
Caulim	35,25	56,1	4,08	1,94	1,68	0,28	---	0,67
Resíduo de alumina	90,85	1,37	6,96	---	---	---	0,031	0,79
Alumina	99,78	0,11	---	---	0,02	0,02	0,004	0,066

(---) Ausência destes óxidos na composição

Pode-se observar por meio dos dados apresentados na Tabela 3 que o caulim apresenta em sua composição cerca de 56 % de sílica e 35 % de Al₂O₃. Nos estudos realizados por outros pesquisadores, como por Bai et al., (2010), o caulim utilizado apresentou aproximadamente 42 % de sílica e 35 % de Al₂O₃. Li et al., (2009) a porcentagem de sílica encontrada foi em torno de 46 % e 35 % para o Al₂O₃, e para Sahnoune et al., (2008) o caulim estudado teve composição química de 53 % para a sílica e de 44 % de Al₂O₃. Diante destes resultados, nota-se que a proporção de alumina encontrada por outros autores foi de 35 %, com exceção dos estudos de Sahnoune et al., (2008). Em relação a proporção de SiO₂, a faixa encontrada foi de 42 a 53 %, valores estes não muito distantes dos encontrados nesta pesquisa.

O resíduo de alumina estudado apresentou 90,85 % de Al₂O₃. Em outros estudos realizados com resíduos de alumina, Sant'anna et al., (2008) trabalhou com um resíduo contendo 86 % de Al₂O₃ e Sancho et al., (2009) com um resíduo contendo 89 % de Al₂O₃. O elevado teor de óxido de alumínio presente no resíduo tem induzindo muitos pesquisadores a desenvolverem trabalhos buscando uma

aplicação para o mesmo, principalmente com fonte de alumina, contribuindo principalmente para a redução do impacto ambiental. Diante das proporções encontradas por outros autores, confirma-se que a proporção de Al_2O_3 encontrada no resíduo é em torno de 90 %.

A Figura 7 apresenta o difratograma de raios x do caulim, resíduo de alumina e alumina. Os picos característicos das fases contidas nas matérias-primas foram analisados com o auxílio de fichas cristalográficas contidas no banco de dados do programa Shimadzu XRD-6000.

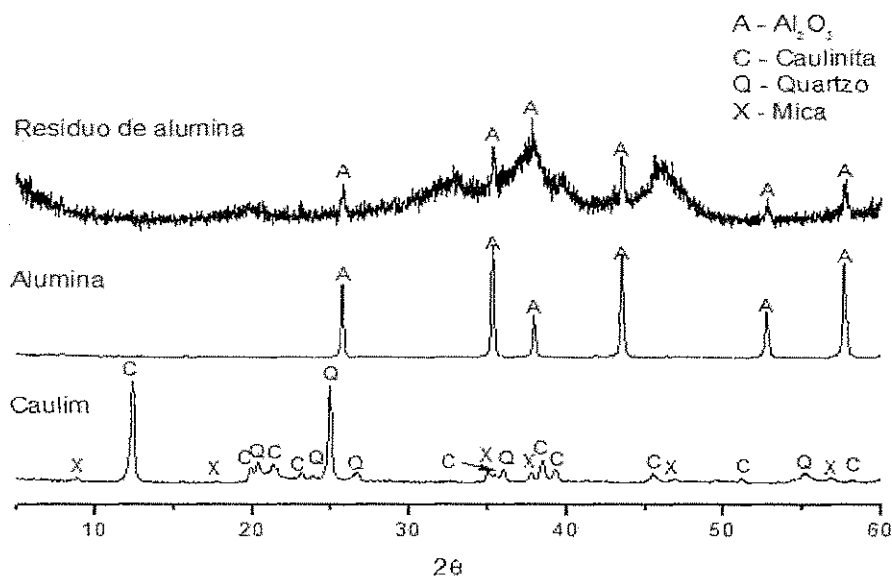


Figura 7– Difratogramas de raios X das matérias-primas: resíduo de alumina, alumina e caulim.

A partir dos difratogramas das matérias-primas pode-se observar para o resíduo de alumina e alumina a presença dos picos característicos do Al_2O_3 , como fase predominante. Para o caulim, observa-se picos característicos da caulinita ($2\theta = 12,34^\circ$) como mineral principal, mica ($2\theta = 9,85^\circ$) e quartzo livre ($2\theta = 25,935^\circ$).

As Figuras 8, 9 e 10 mostram o comportamento da distribuição do tamanho de partícula para o resíduo de alumina, alumina e caulim.

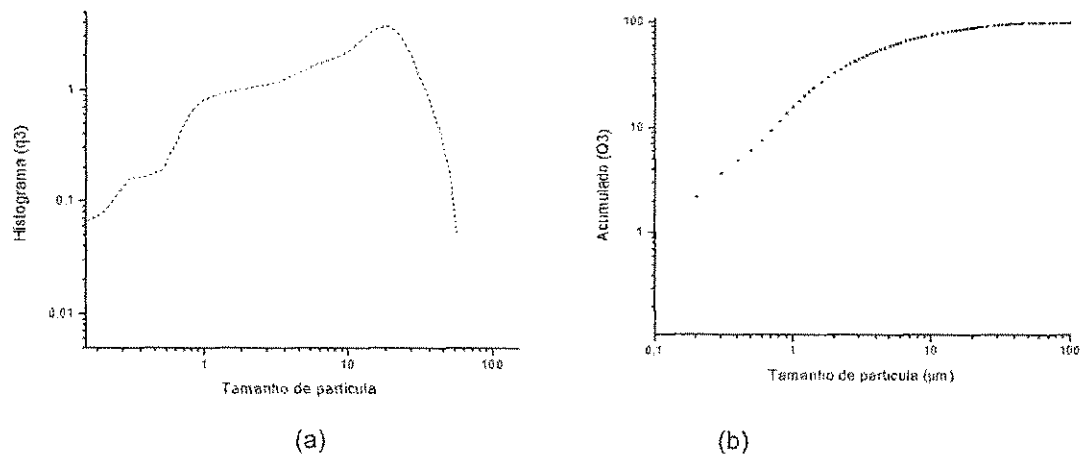


Figura 8 - Distribuição de tamanho de partícula para o resíduo de alumina - (a) histograma e (b) distribuição acumulada.

A partir do gráfico da Figura 8 (a) para o resíduo de alumina observa-se que esta matéria-prima apresenta um comportamento unimodal para a distribuição de tamanhos de partícula, além de uma concentração de partículas com tamanhos inferiores a 15 μm . Para a Figura 8 (b) nota-se que este material apresentou um acúmulo de partículas inferiores a 25 μm , isso ocorre, pois, 90 % das partículas se encontram na faixa de 24,16 μm .

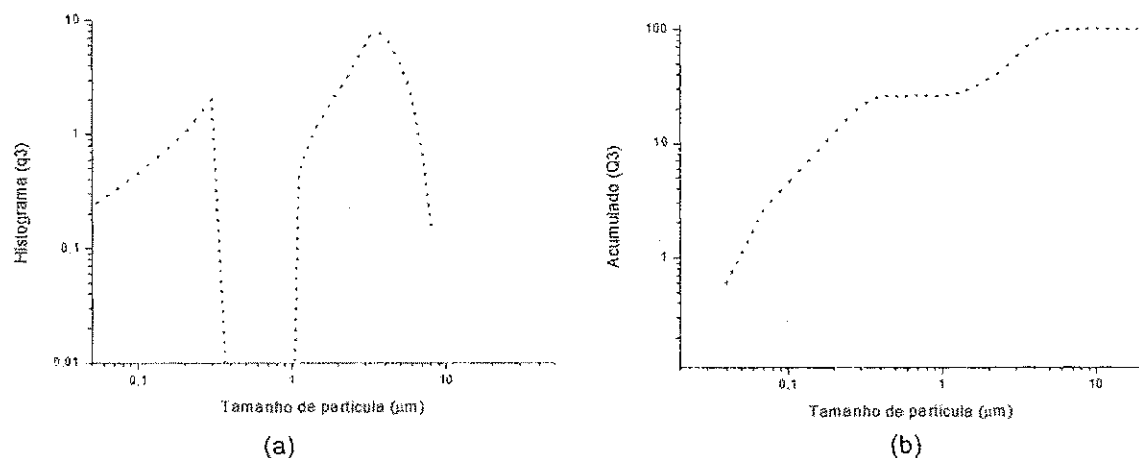


Figura 9 - Distribuição de tamanho de partícula para a alumina - (a) histograma e (b) distribuição acumulada.

Analisando a Figura 9 (a) verifica-se que este material apresentou um comportamento diferenciado, pois a curva obtida mostrou um comportamento bimodal e uma distribuição estreita de tamanhos de partículas. Este comportamento

reflete a curva obtida na Figura 9 (b) e, conseqüentemente, os valores obtidos para as frações acumuladas, valores estes bastante inferiores em relação ao resíduo de alumina.

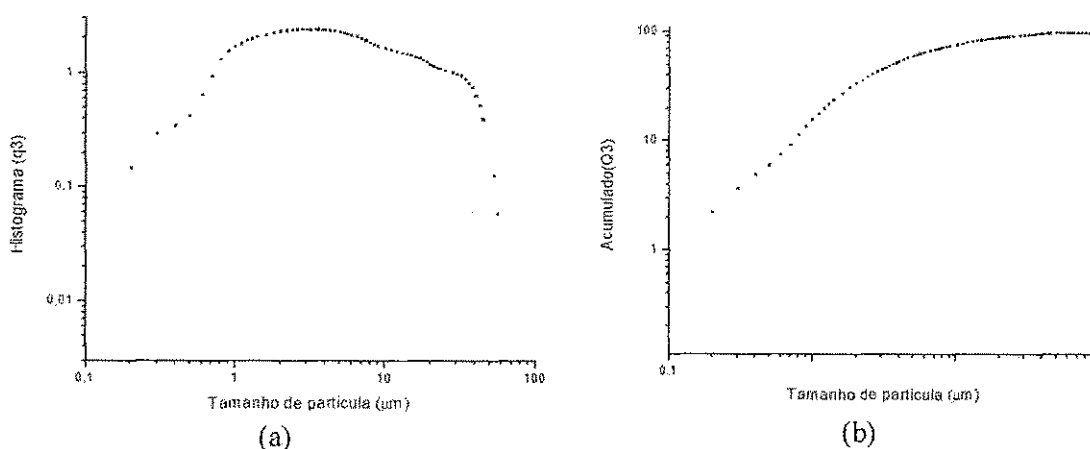


Figura 10 - Distribuição de tamanho de partícula para o caulim - (a) histograma e (b) distribuição acumulada.

Por meio da Figura 10 (a) pode-se observar um comportamento unimodal para os tamanhos de partículas, com um acúmulo destas inferiores a 20 μm . Em relação a Figura 10 (b), é possível observar um acúmulo de partículas inferiores a 20 μm , isto ocorre, pois, 90 % das partículas encontra-se na faixa de 19,36 μm .

Na Tabela 4 constam os valores dos diâmetros médios das partículas do caulim, resíduo de alumina e alumina, além dos tamanhos de partículas na proporção D_{10} , D_{50} e D_{90} da fração acumulada.

Tabela 4 - Análise granulométrica das matérias-primas (μm)

	Diâmetro médio	D_{10}	D_{50}	D_{90}
Resíduo de alumina	11,40	1,10	9,56	24,16
Alumina	2,55	0,16	2,75	4,75
Caulim	7,06	0,73	3,41	19,36

Analisando os dados da Tabela 4 é possível observar que o resíduo de alumina apresentou o maior diâmetro médio de partícula, com um valor de 11,40 μm . A distribuição de partícula foi a mais larga, 10 % das partículas estão na faixa de

1,10 μm , 50 % estão na faixa de 9,56 μm e 90 % com 24,16 μm . A alumina e o caulim apresentaram valores de diâmetros médios e frações acumuladas inferiores aos encontrados para o resíduo.

A alumina entre as matérias-primas apresentou, além de um menor diâmetro médio de partícula (2,55 μm), uma distribuição mais estreita de tamanhos de partícula. Para este material 10 % das partículas encontram-se na faixa de 0,16 μm , 50 % estão com um diâmetro de 2,75 μm e 90 % encontram-se com 4,75 μm .

O caulim apresentou uma distribuição de tamanhos de partículas relativamente larga, pois nas frações dos acumulados D_{10} , D_{50} e D_{90} , os valores variaram de 0,16, 2,75 e 19,36 μm , respectivamente. O seu diâmetro médio encontra-se em um valor intermediário entre o resíduo de alumina e alumina, com um valor encontrado de 7,06 μm .

O resíduo de alumina é uma matéria-prima proveniente da combustão do Al_2O_3 nos filtros de calcinação, e, desse modo, contém impurezas que podem reagir e formar diferentes compostos durante a etapa de sinterização. A análise térmica (TGA-DTA) pode dar uma ideia do comportamento desse material durante a etapa de sinterização, sendo assim, a Figura 11 exibi a análise térmica DTA-TGA do resíduo de alumina com a temperatura variando de 0 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, patamar de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

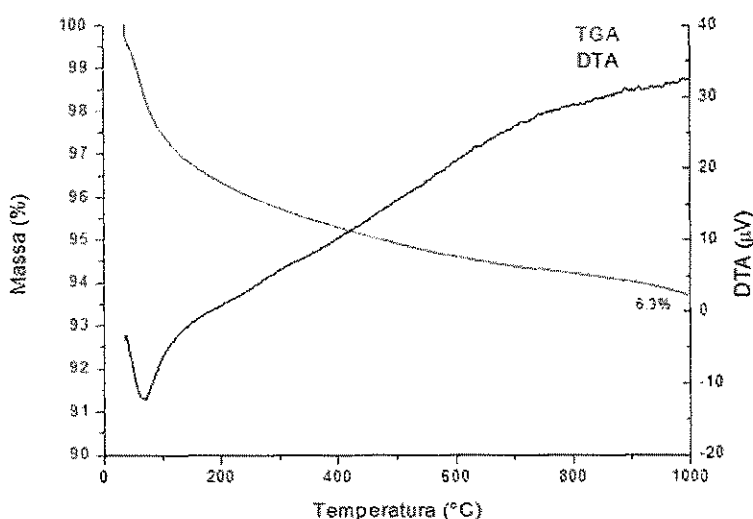


Figura 11 - Análise térmica DTA-TGA do resíduo de alumina.

Analisando a curva DTA da Figura 11, verifica-se que ocorreu a formação de um único pico endotérmico em aproximadamente 68 °C, referente à perda de umidade e água adsorvida. A partir desta temperatura se forma um comportamento crescente e uniforme, indicando não haver mudanças físicas na amostra até a temperatura de 1000 °C. Para a curva TGA verifica-se que o resíduo apresentou uma perda global de massa de 6,3 %.

A microestrutura do resíduo de alumina obtida por MEV pode ser observado na Figura 12.

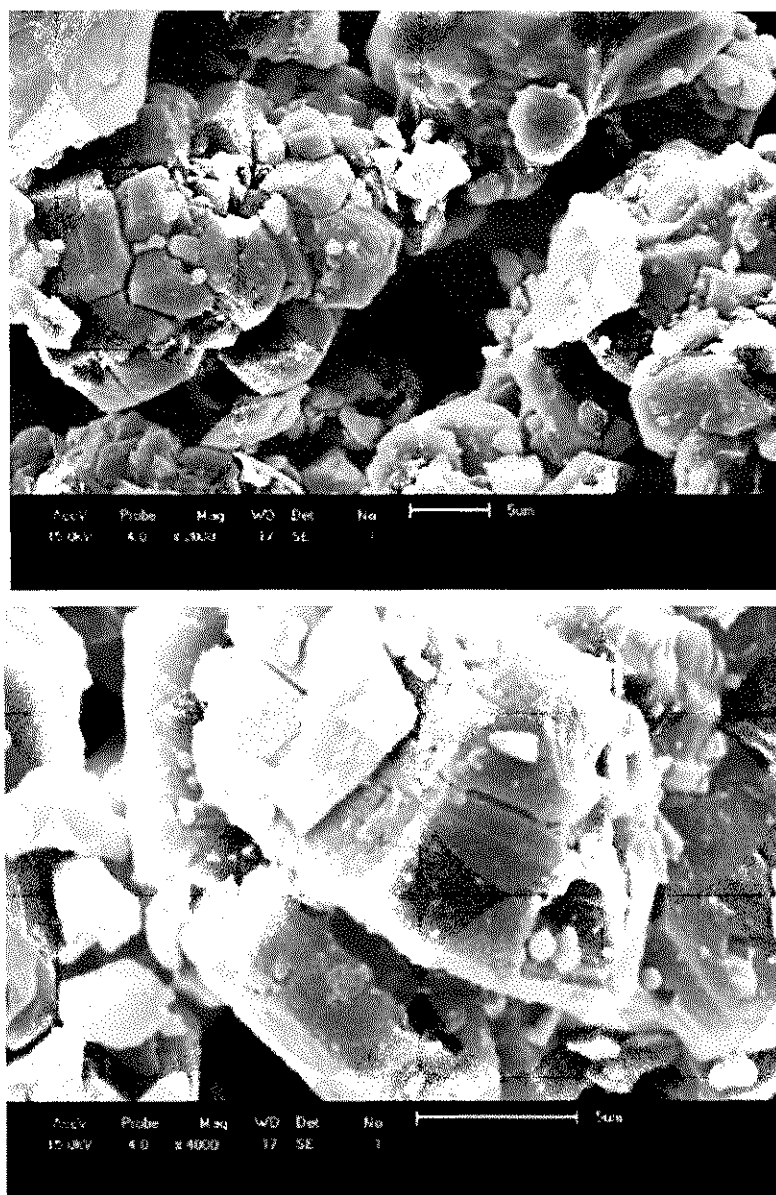


Figura 12 - Microestrutura do resíduo de alumina.
Fonte: Guimarães et al., 2012.

A partir da análise da Figura 12 pode-se observar que, o resíduo é formado por aglomerados de partículas e estes apresentam heterogeneidade em relação ao tamanho. Esta morfologia pode ser confrontada com os resultados obtidos na análise granulométrica (Figura 8), com uma distribuição larga de tamanhos de partículas.

5.2. Composição Química das Formulações

Com os dados da análise química das matérias-primas (Tabela 3), e da estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) foram definidas algumas formulações a partir de caulim + resíduo de alumina (CR) e caulim + alumina (CA). As proporções dos óxidos em cada composição podem ser observadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Composição química (% em peso) das formulações contendo caulim e resíduo.

Formulações	Óxidos					
	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	SO_3	Fe_2O_3	Outros
CR1	54,72	42,71	0,57	0,37	0,35	1,28
CR2	60,04	38,64	0,53	0,46	0,29	0,04
CR3	62,16	36,55	0,49	0,51	0,26	0,03
CR4	71,34	27,69	--	0,77	0,18	0,02
CR5	74,21	24,81	--	0,81	0,15	0,02

(---) Ausência destes óxidos na composição.

Analisando os valores da Tabela 5, as proporções de óxido de silício variaram de aproximadamente 42 a 24 %, e as porcentagens de Al_2O_3 variaram na faixa de 54 a 74 %. Diante disto, relacionando a proporção de SiO_2 em relação ao Al_2O_3 , podemos observar que a estequiometria da mulita 3:2 equivale a aproximadamente 0,39 SiO_2 . Sendo assim, as composições apresentam as seguintes relações alumina/silica: CR1 - 1:0,78, CR2 - 1:0,65, CR3 - 1:0,59, CR4 - 1:0,38 e CR5-1:0,33. A amostra CR1 apresentou a menor quantidade de Al_2O_3 , e a CR5 apresentou o maior valor. As composições CR2, CR3 e CR4, obtiveram valores

crescentes de Al_2O_3 e decrescentes de SiO_2 , sendo a composição CR4 a que obteve o valor aproximado para a estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Tabela 6 - Composição química (% em peso) das formulações contendo caulim e alumina.

Formulações	Óxidos					
	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Fe_2O_3	CaO	Outros
CA1	63,87	34,30	0,43	0,28	0,02	1,1
CA2	65,92	33,49	0,28	0,18	0,03	0,1
CA3	67,1	32,04	0,39	0,27	0,06	0,3
CA4	70,8	28,6	--	0,24	0,06	0,3
CA5	74,24	25,45	--	0,21	--	0,1

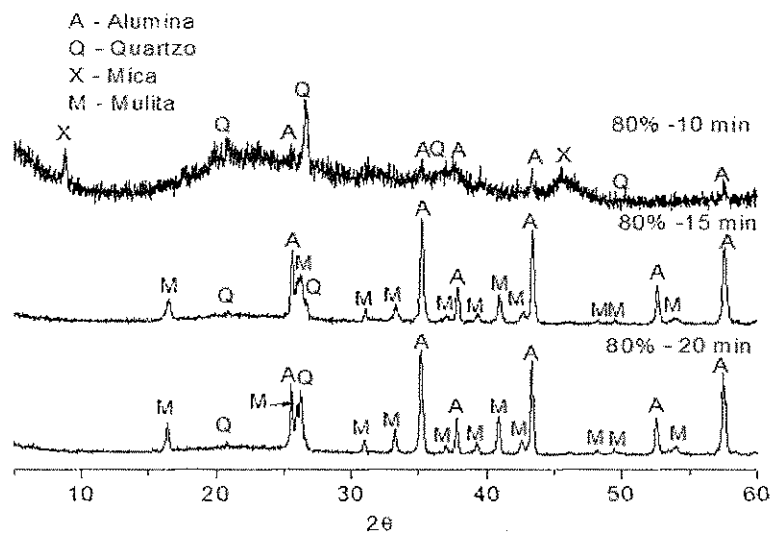
(--) Ausência destes óxidos na composição.

Por meio dos dados da Tabela 6 verifica-se que as porcentagens de sílica variaram de aproximadamente 34 a 25 %, e as porcentagens de alumina cerca de 64 a 74 %. A relação alumina/sílica para a amostra CA1 é de 1:0,53; CA2 - 1:0,51; CA3 - 1:0,48; CA4 - 1:0,40 e CA5 - 1:0,34. Pode-se observar que a estequiometria da mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ficou muita próxima para composição CA4, enquanto a composição CA5 apresenta excesso de alumina

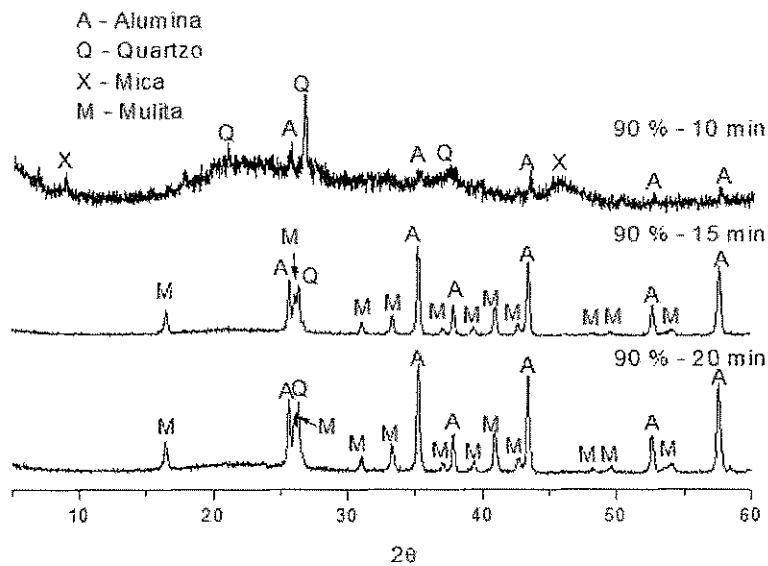
Estudos realizados por outros autores geralmente tomam como base a estequiometria da mulita 3:2, como, por exemplo, estudos realizados por Lecomte-Nana et al., (2013). Para a síntese de mulita a partir da casca de arroz, Gonçalves et al., (2009) estabeleceram uma composição de 71,8 % em peso de Al_2O_3 - α e 26,2 % de SiO_2 . Estudo desenvolvido por Tkalcec et al., (2003) foi realizado com 60,2 mol % de Al_2O_3 e 39,8 % de SiO_2 , indicando a proximidade da estequiometria teórica para a mulita 3:2.

5.3. Caracterização por DRX das Amostras Sinterizadas em Micro-ondas

Os difratogramas da amostra CR1 sinterizadas em micro-ondas podem ser observadas na Figura 13 (a-b) aplicadas potências de 80 e 90 %, e tempos de 10, 15 e 20 minutos.



(a)



(b)

Figura 13 - Difratoograma das amostras CR1 sinterizadas em micro-ondas na potência de 80 % (a) (10, 15 e 20 minutos) e 90% (b) (10, 15 e 20 minutos).

Por meio dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 13 para as potências de 80 e 90% no tempo de 10 minutos, foram detectados picos característicos da mica, quartzo e alumina. Para o tempo de exposição de 10

minutos pode-se observar a presença de uma banda na faixa de 2θ entre 15 a 25°, o que indica a presença de material amorfo. Aumentando-se o tempo de síntese para 15 e 20 minutos, nas mesmas potências, foram observadas as fases quartzo, alumina e mulita. O aumento no tempo de exposição proporcionou uma elevação da temperatura do sistema, com isto, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase, iniciando-se, assim a nucleação da mulita (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010b).

Os difratogramas da amostra CA1 sinterizadas em micro-ondas podem ser observadas na Figura 14 (a-b), potências de 80 e 90 %, e tempos de 10, 15 e 20 minutos.

Observa-se na Figura 14 o mesmo comportamento do espectro de difração apresentado pela amostra CR1 (Figura 13), ou seja, para a amostra CA1 não houve formação de fase mulita com tempo de exposição de 10 minutos, apenas picos característicos das fases mica, quartzo e alumina. Aumentando-se o tempo para 15 minutos ocorreu a formação de picos de mulita, que se intensificam quando o tempo aumenta para 20 minutos, como pode ser visto em 2θ aproximadamente 16 e 33°.

A principal diferença observada entre as Figuras 13 e 14 é intensidade da banda na faixa de 2θ variando de 15 a 25, esta é mais intensa para as formulações contendo resíduo, o que pode estar relacionado a composição química (Tabelas 5 e 6). Pode-se observar também que alguns picos de mulita, como por exemplo em, 2θ aproximadamente 33 e 40,8°, (amostra CA1), apresentou maior intensidade. Este comportamento já era esperado, pois a amostra CA1 apresentou maior proporção de alumina na sua composição e também devido ao tamanho médio de partícula da alumina (2,55 μm) ser bastante inferior quando comparando ao tamanho médio de partícula para o resíduo que é de 11,40 μm .

De acordo com Żymelka et al., (2013) o tamanho de partícula, a pureza e a natureza do material, podem influenciar no processo de tratamento térmico, o qual também dependerá da frequência do campo eletromagnético aplicado a este material, além das propriedades do mesmo. Estes fatores também corroboram com os trabalhos de Ebadzadeh, (2010), em seus estudos o tamanho de partícula favoreceu a interação entre as mesmas devido a sua área específica ser maior.

Estudos realizados por Raj et al., (2011) indicaram que, o efeito micro-ondas é intensificado para amostras na forma de pó, pois nos contornos de grãos a temperatura média local é maior do que na amostra como um todo, deste modo, a taxa de transporte de energia nas partículas é reforçada.

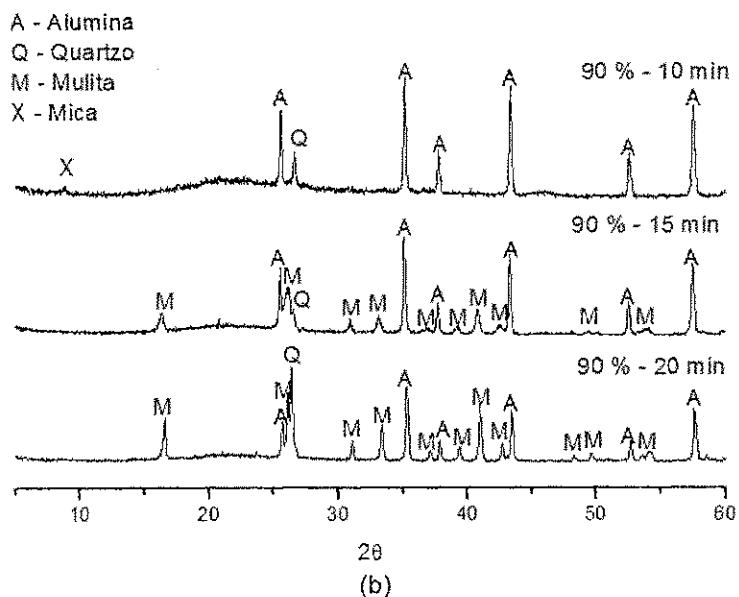
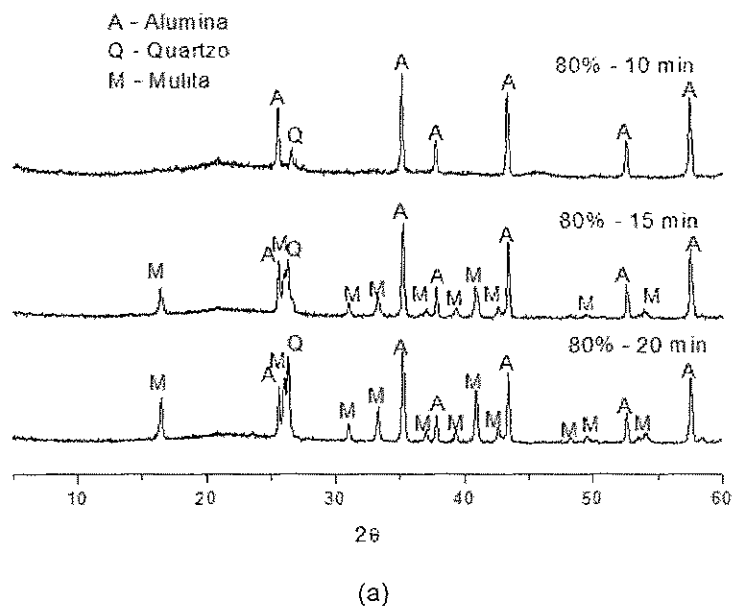


Figura 14 - Difratoograma das amostras CA1 sintetizadas em micro-ondas na potência de 80 % (a) (10, 15 e 20 minutos) e 90 % (b) (10, 15 e 20 minutos).

Para que se tenha todas as respostas positivas em relação ao uso da energia de micro-ondas deve-se otimizar todos os fatores que melhorem e interfiram para uma absorção dessas ondas para o interior do material. De acordo com Akpınar (2012) é importante que as amostras sejam dispostas dentro de uma caixa de isolamento térmico (susceptor), para proporcionar uma melhor absorção das energias de micro-ondas e, conseqüentemente, um melhor aquecimento das amostras.

Além de todos os parâmetros que devem ser controlados fazendo uso da energia de micro-ondas, deve-se buscar uma uniformidade em relação a aparelhagem utilizada, pois diferenças impostas nas condições de processamento, provocariam mudanças significativas nos resultados a serem alcançados (FAGURY-NETO e KIMINAMI, 2001).

5.4. Análise Quantitativa de Fases para a Sinterização em Micro-ondas

A Tabela 7 apresenta os valores em porcentagem de cada fase presente na amostra CR1 sinterizadas nas potências de 80 e 90 % e tempos de 10, 15 e 20 minutos.

Tabela 7 - Percentuais de fase para a amostra CR1 na potência de 80 e 90 %.

Amostras	%				
	Mulita	Quartzo	Alumina	Mica	Cristalinidade
CR1 (10 min e 80 %)	-	37,97	34,32	17,82	90,11
CR1 (15 min e 80 %)	29,81	2,88	53,17	-	85,86
CR1 (20 min e 80 %)	37,64	1,60	48,86	-	88,1
CR1 (10 min e 90 %)	-	25,41	20,85	25,20	71,46
CR1 (15 min e 90 %)	29,92	1,61	56,79	-	88,32
CR1 (20 min e 90 %)	33,98	0,84	52,93	-	87,75

(--) Ausência da fase na análise quantitativa

A partir dos dados da Tabela 7 pode-se observar que para o tempo de 10 minutos a amostra contendo resíduo apresenta maior quantidade de quartzo. Quando o tempo aumenta para 15 minutos, nota-se a formação de mulita com um percentual de 29,81 %, e uma quantidade de alumina em torno de 53 %. Para 20 minutos houve um aumento na fase mulita, o que pode ser relacionado com a maior interação entre as partículas de alumina e sílica. Com o aumento da potência para 90 % observar-se um aumento na quantidade da fase mulita em torno de 4%.

A Tabela 8 apresenta o percentual de fase presente na amostra CA1 sinterizada em micro-ondas na potência de 80 e 90 % e tempos de sinterização de 10, 15 e 20 minutos.

Tabela 8 - Percentuais de fase para a amostra CA1 na potência de 80 e 90 %.

Amostras	%				
	Mulita	Quartzo	Alumina	Mica	Cristalinidade
CA1 (10 min e 80 %)	-	4,20	73,40	7,31	84,91
CA1 (15 min e 80 %)	29,09	2,66	48,47	-	80,22
CA1 (20 min e 80 %)	49,04	0,93	35,79	-	85,76
CA1 (10 min e 90 %)	-	11,53	57,44	7,09	76,06
CA1 (15 min e 90 %)	29,77	3,29	52,87	-	85,93
CA1 (20 min e 90 %)	51,61	1,75	33,65	-	87,01

(—) Ausência da fase na análise quantitativa

Por meio dos dados da Tabela 8 pode-se observar que, com o aumento do tempo de sinterização ocorre um aumento na quantidade da fase mulita. Para 20 minutos de exposição à fase mulita aumentou em média 20 % comparando com o tempo de 15 minutos. A cristalinidade para a potência de 80 % e 10 minutos foi maior do que para o tempo de 15 minutos e mesma potência, este fato pode estar relacionado ao alto teor de alumina presente, em torno de 70 %. Ebadzadeh et al., (2010), já sintetizaram mulita em micro-ondas a partir de caulim e uma fonte de Al_2O_3 , os autores observaram que mulita é a fase predominante na síntese após 30 minutos de exposição, pois neste tempo a temperatura máxima atingida é de 1376 °C.

A Figura 15 e Figura 16 apresentam a diferença entre as quantidades de mulita produzida entre as amostras CR1 e CA1 nas potências de 80 e 90 %.

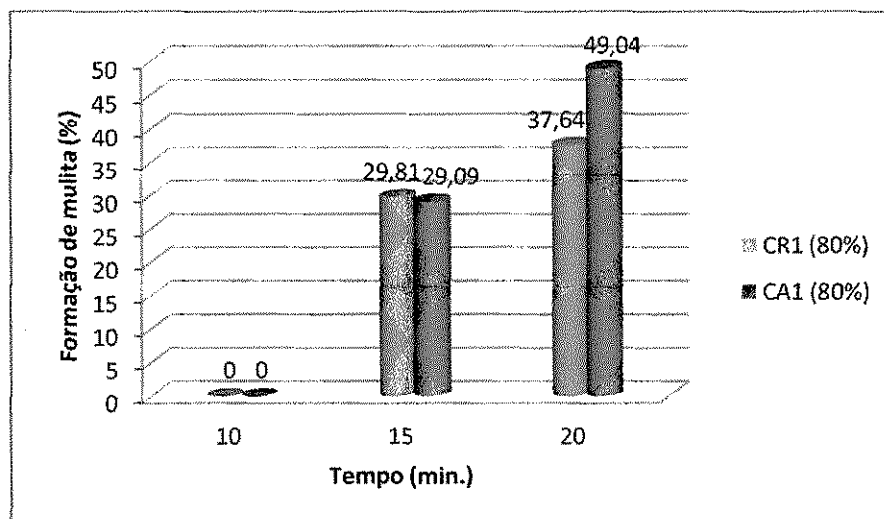


Figura 15 - Comparação da quantidade de mulita formada entre a composição CR1 e CA1 na potência de 80 %.

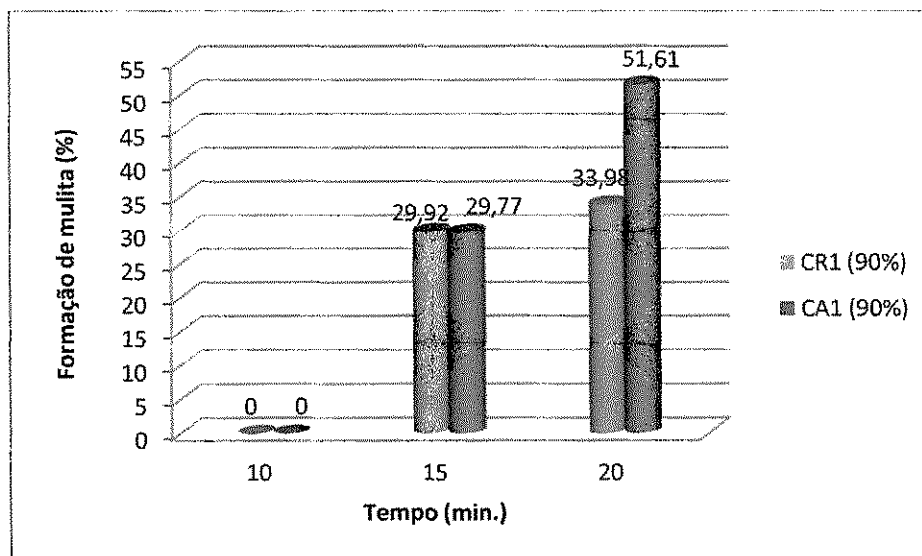


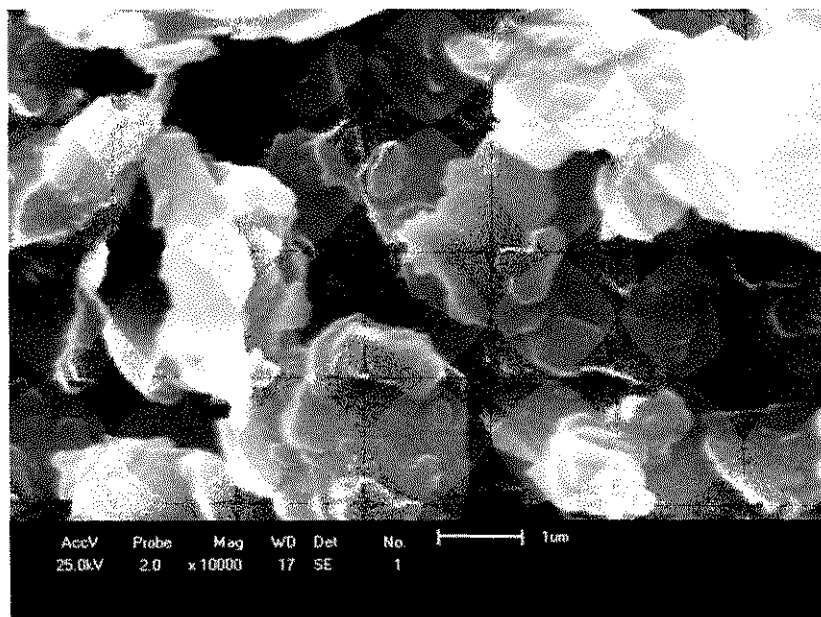
Figura 16 - Comparação da quantidade de mulita formada entre a composição CR e CA na potência de 90 %.

Pode-se observar pelo gráfico da Figura 15 e Figura 16 que após 15 minutos de exposição à composição CR1 formou, proporcionalmente, mais mulita que a composição CA1, nas duas potências. E apesar da proporção de alumina na amostra CR1 ser de aproximadamente 10 %a menos de óxido de alumínio (Tabela 5) em relação a amostra CA1(Tabela 6), esse tempo favoreceu a formação de mulita

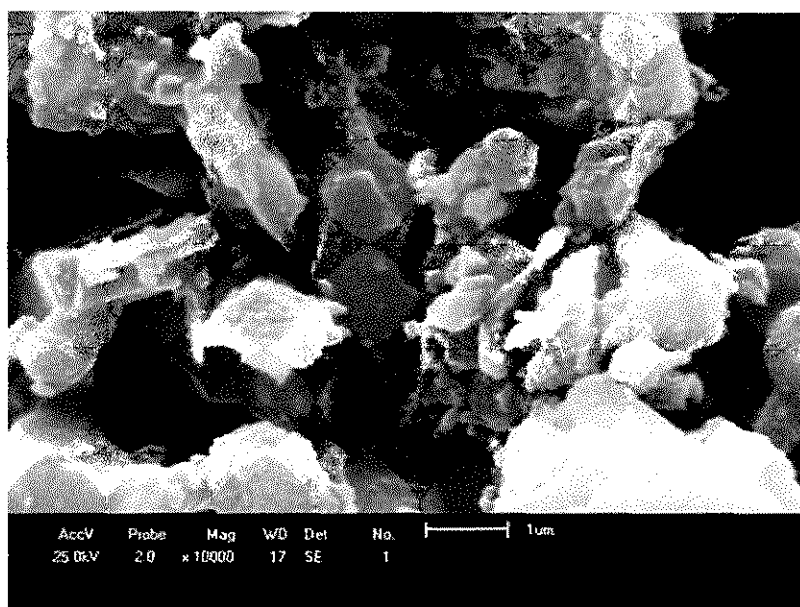
para este material. No entanto, com 20 minutos de exposição a taxa de formação foi superior em média 10 % em 80 % de potência e 15 % com potência de 90 %.

5.5. Caracterização Microestrutural por MEV

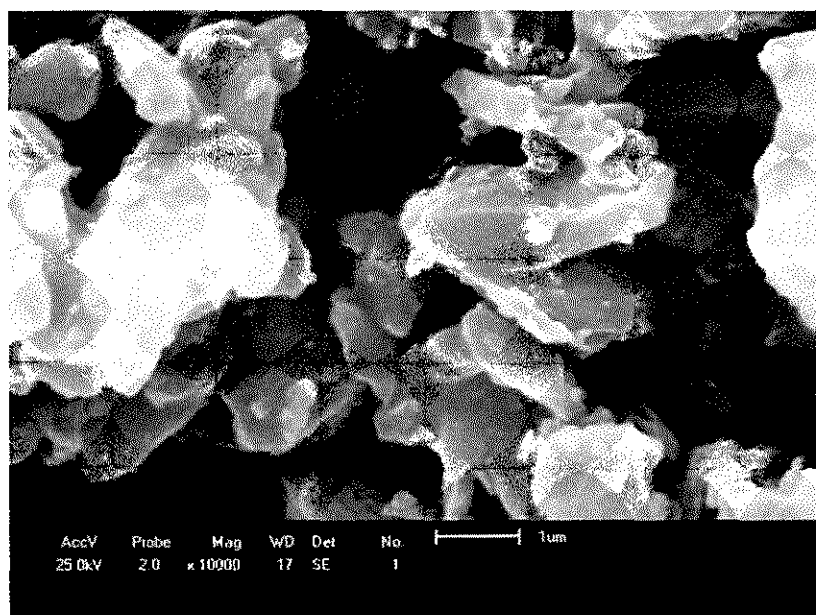
As micrografias da Figura 17 (a-c) e Figura 18 (a-c) apresentam a morfologia para a amostra CR1 sinterizadas na potência de 80 e 90 % e tempos de 10, 15 e 20 minutos.



(a)

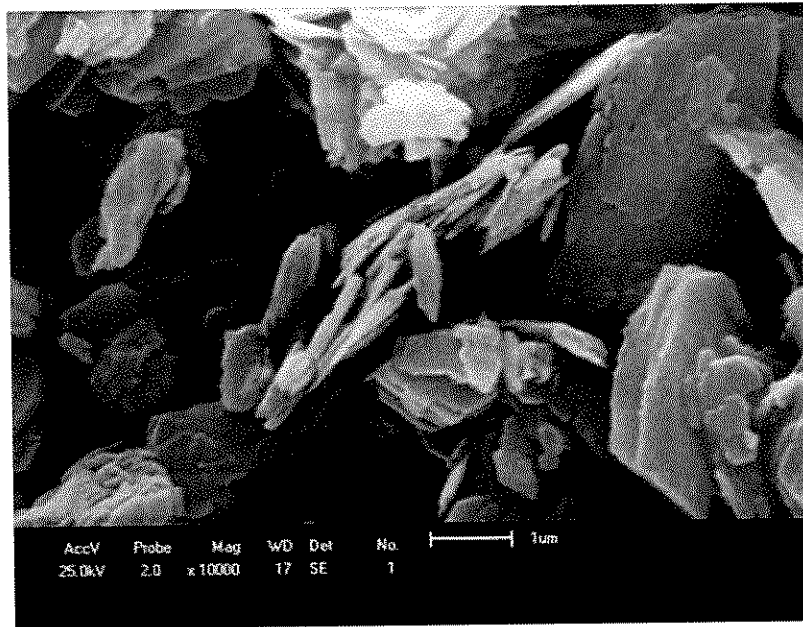


(b)

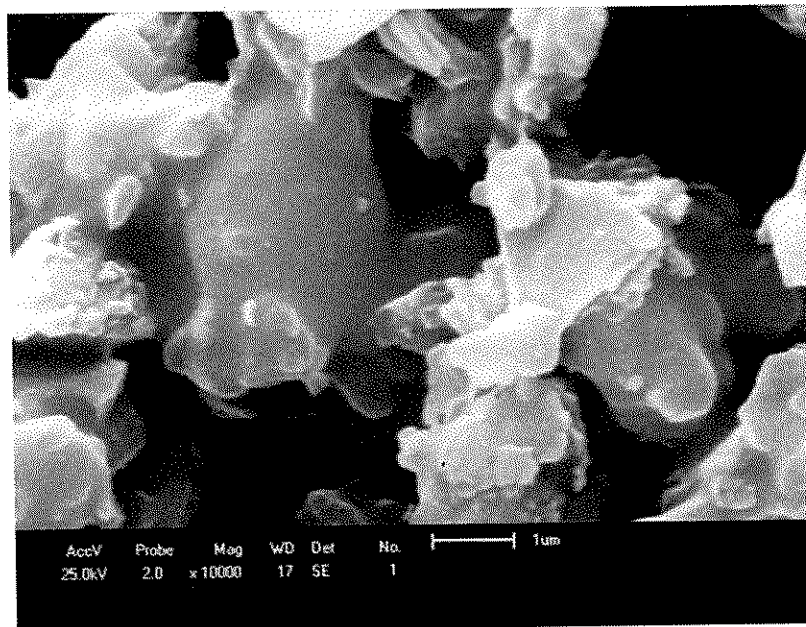


(c)

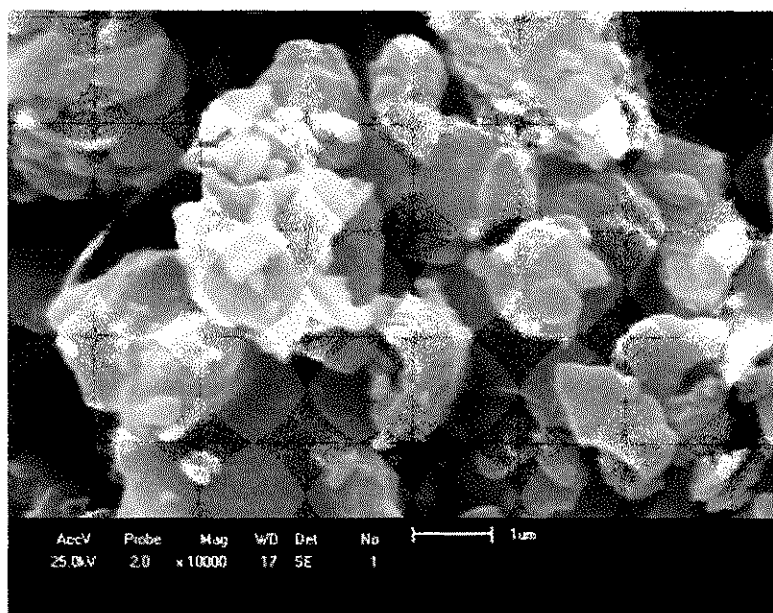
Figura 17 - Micrografias da composição CR1 sinterizada na potência de 80% e tempos de 10 minutos (a), 15 minutos (b) e 20 minutos (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 18 - Micrografia da composição CR1 sinterizada na potência de 90% e tempos de 10 minutos(a), 15 minutos (b) e 20 minutos(c).

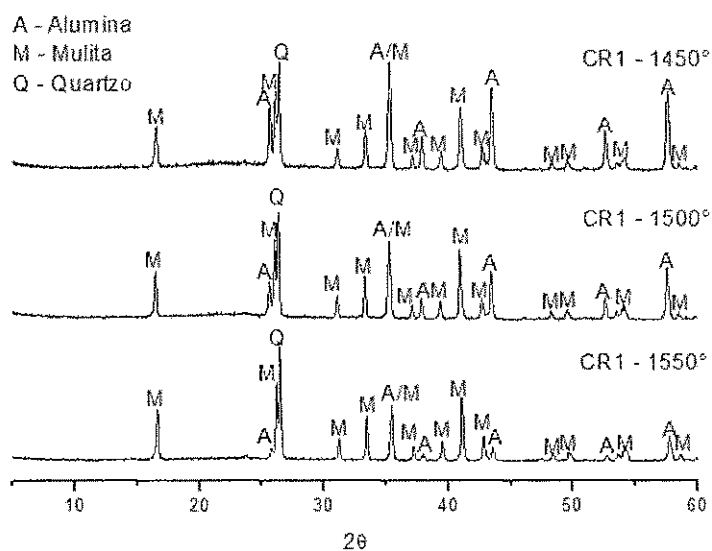
De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 17 e Figura 18 é possível observar de forma bastante nítida a presença de fase vítrea, o que já era esperado, pois essa composição apresenta um teor de sílica elevado. Para a Figura 17 (b e c) e Figura 18 (b e c), os cristais de mulita estão incorporados pela fase vítrea, podendo-se observar a formação de agregados de partículas de tamanhos irregulares para as duas potências.

Segundo Magliano e Pandolfelli (2010b) quanto maior a quantidade de mulita na estrutura de sistemas sílico-aluminosos, menor o teor de fase vítrea residual, esta afirmação se confirma a partir dos dados apresentados na Tabelas 7 e 8, onde a proporção de mulita formada foi baixa, e conseqüentemente, alto teor de fase vítrea.

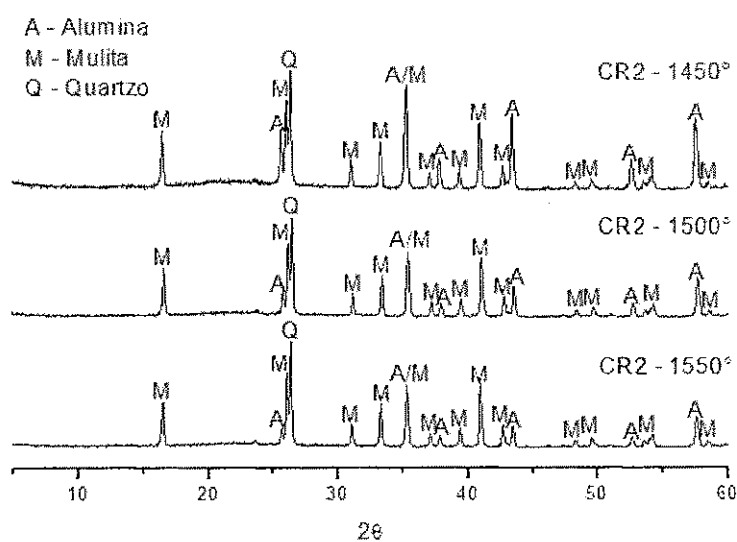
5.6. Caracterização por DRX das Amostras Sinterizadas em Forno Convencional

Na Figura 19 (a-e) estão expostos os difratogramas das amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e CR5 submetidas a aquecimento em forno convencional, nas seguintes

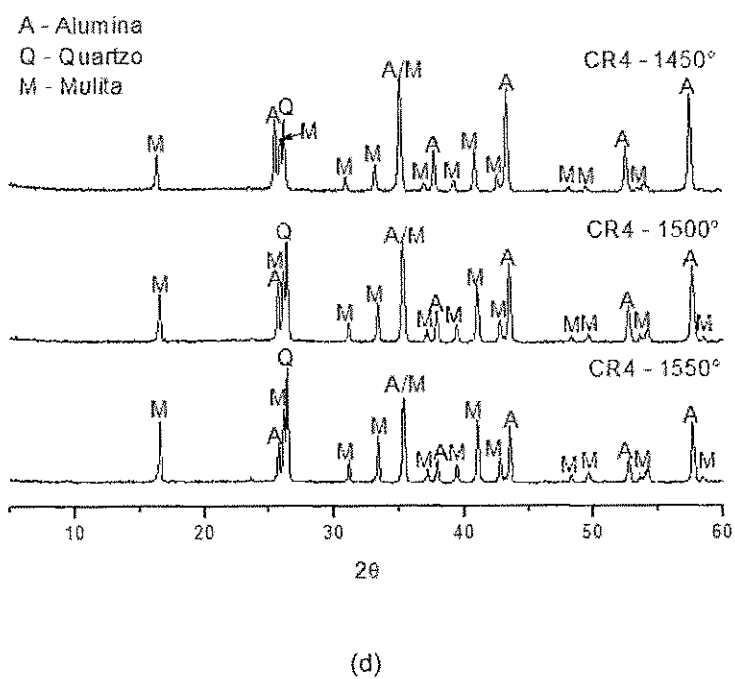
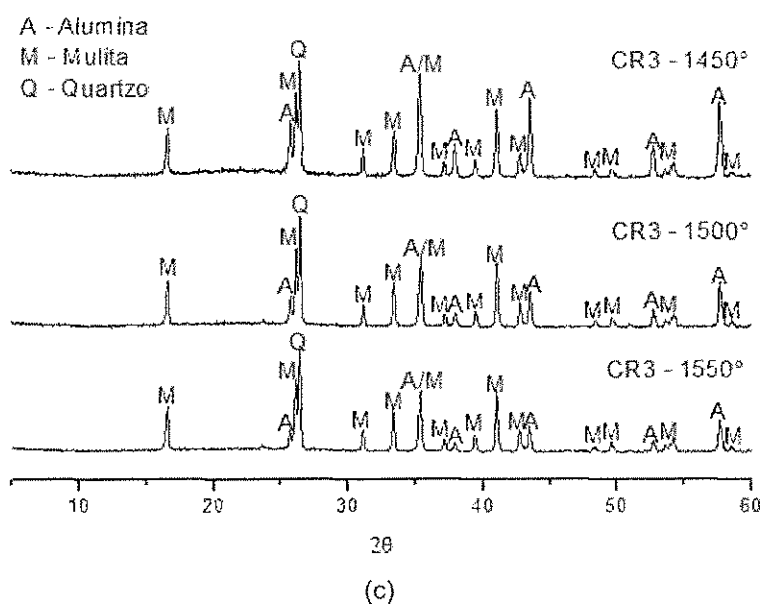
condições: temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/minuto e patamar de 2 horas.



(a)



(b)



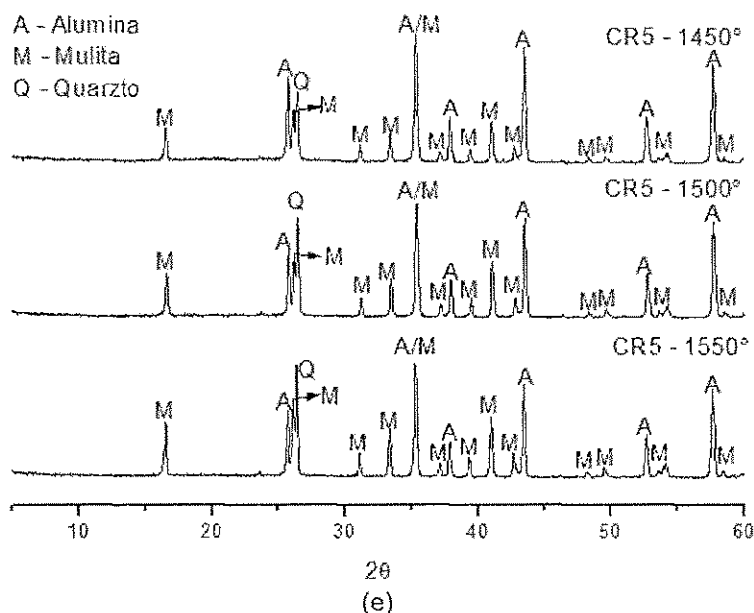


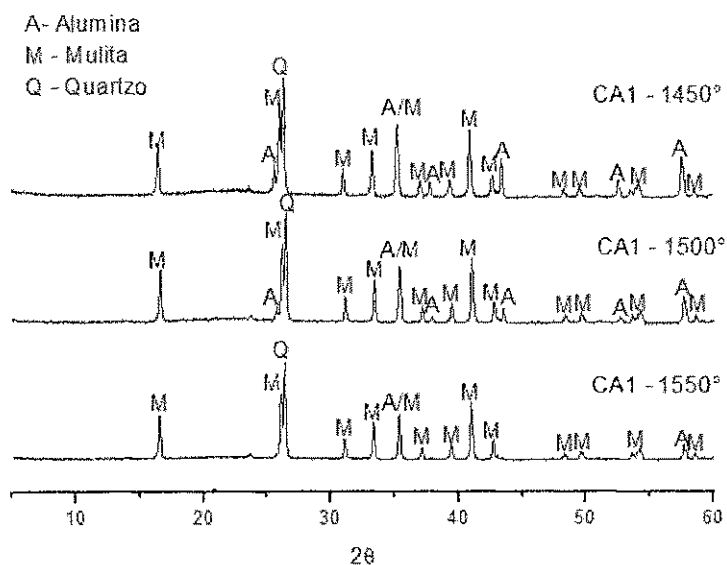
Figura 19 - Difratogramas das amostras CR1 (a), CR2 (b), CR3 (c) CR4 (d) e CR5 (e) sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550°.

Nos difratogramas da Figura 19, observa-se para todas as amostras a presença das fases: alumina, mulita e quartzo. Com o aumento da temperatura houve uma redução na intensidade dos picos de alumina, como pode ser observado em 2θ aproximadamente 26 e 43°. Essa diminuição na intensidade dos picos de alumina favorece um aumento nas intensidades dos picos de mulita. Este comportamento pode ser observado claramente para a amostra CR4 e CR5 em 2θ aproximadamente 33°. Isto ocorre devido a composição química destas amostras conterem uma maior quantidade de óxido de alumina e, também, pelo aumento da temperatura que favorece uma elevada formação de fase líquida.

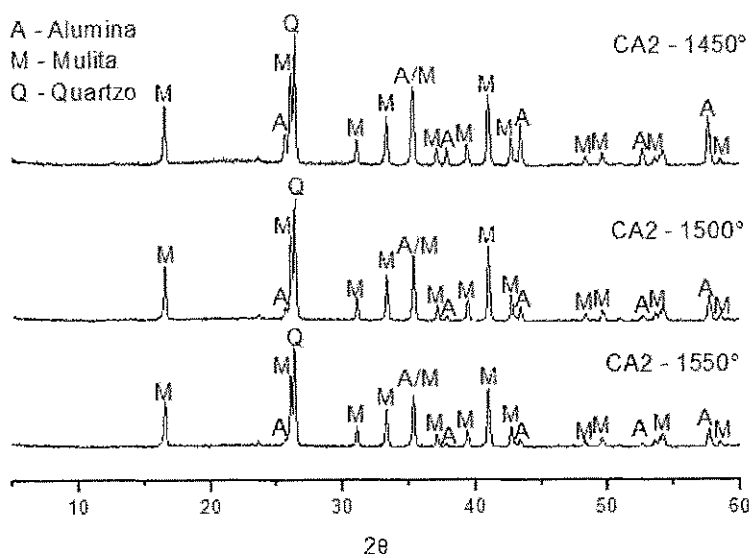
Segundo Magliano (2010a), na faixa de temperatura entre 1200 a 1500 °C a cinética de reação não é determinada pela difusão dos íons provenientes da alumina, mas sim, pela dissolução da alumina no líquido, favorecida com o aumento da temperatura.

Para que apenas mulita surja como fase majoritária é necessário que se atinja uma temperatura de 1600 °C por 3 horas, pois é nestas condições que a argila utilizada conseguirá reagir completamente com a alumina (EBADZADEH et al., 2009).

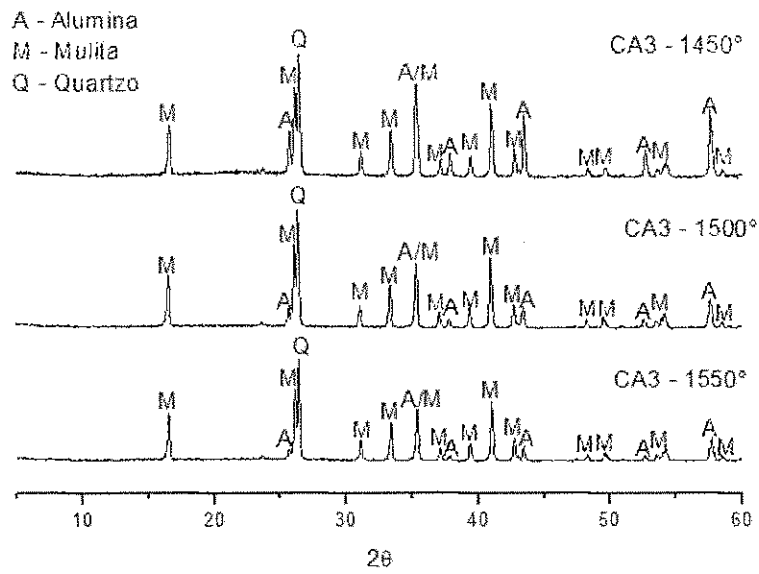
Na Figura 20 (a-e) estão apresentados os difratogramas das amostras CA1, CA2, CA3, CA4 e CA5 submetidas a aquecimento em forno convencional, nas seguintes condições: temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/ minutos e patamar de aquecimento de 2 horas.



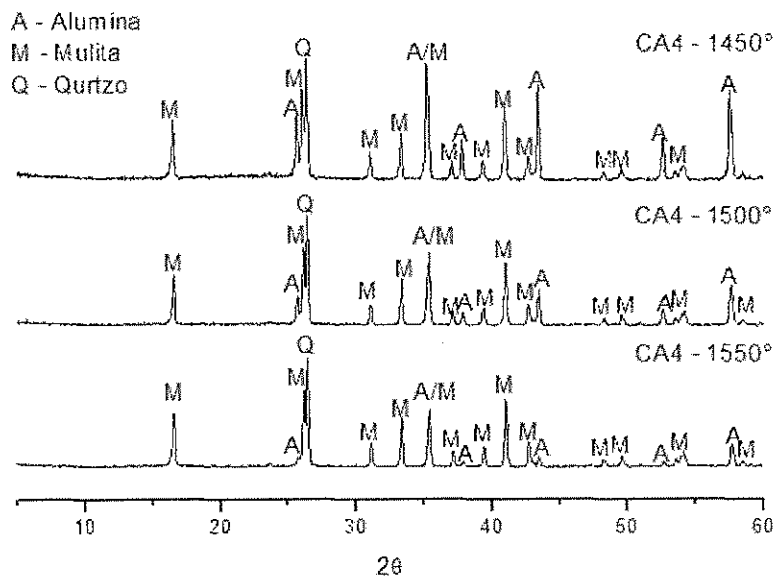
(a)



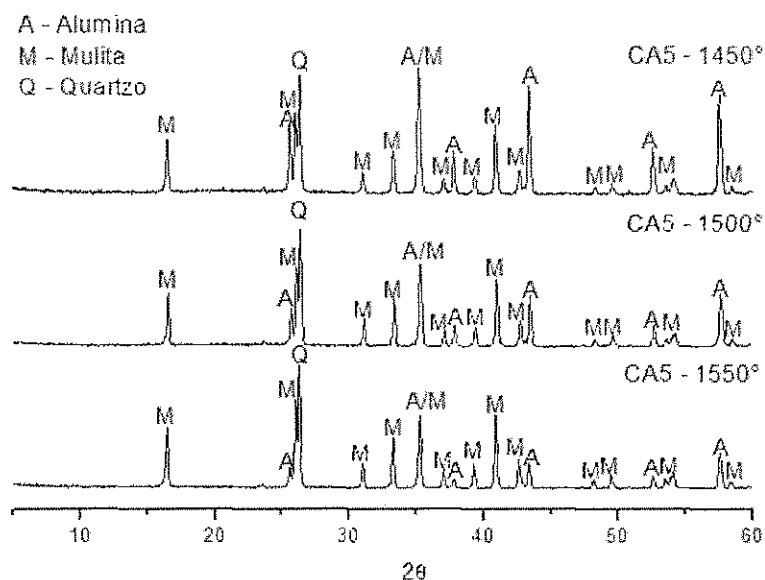
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 20 - Difratogramas das amostras CA1 (a), CA2 (b), CA3 (c) CA4 (d) e CA5 (e) sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550°C.

Para os difratogramas apresentados na Figura 20 pode-se observar para todas as amostras a presença da fase mulita, quartzo e alumina. Com o aumento da temperatura houve uma redução nos picos de alumina, para todas as amostras. Pode-se observar apenas uma pequena diferença entre as intensidade dos picos de mulita (2θ aproximadamente 43°).

Chen et al., (2008), observaram em seu trabalho que a alumina e o quartzo começam a desaparecer a partir de 1150°C , começando a surgir mulita primária a partir da interação do SiO_2 amorfo, presente na caulinita, com o Al_2O_3 . A partir de 1300°C surge a mulita secundária, a 1450°C mulita se forma mas não totalmente, com a presença de pequenas frações de Al_2O_3 .

Para Saruman et al., (1996) que sintetizaram mulita a partir da sílica amorfa e alumina, os primeiros picos foram observados a partir de 1450°C , entre 1500 e 1550°C a sua transformação ocorre de forma acelerada, acima destas temperaturas a sua conversão se torna cada vez mais demorada. Após 1450°C íons de Al^{+3} se difundem para o interior das partículas de sílica até alcançar a composição estequiométrica da mulita, mas a mulita surge, acima de 1500°C . Após a formação de camadas de mulita entre as partículas de sílica e alumina, ocorre uma redução na taxa de formação da fase mulita, uma vez que essa camada atua como uma barreira

para a difusão das espécies, e somente acima de 1650 °C esse processo é acelerado devido à fusão da cristobalita.

De um modo geral, as amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e CR5 apresentaram o mesmo comportamento apresentado pelas amostras CA1, CA2, CA3, CA4 e CA5, a partir da análise microestrutural por DRX, ou seja, houve formação de mulita a partir de 1450 °C, continuando o seu processo de nucleação até 1550 °C.

A substituição da alumina pura pelo resíduo proveniente da calcinação da alumina, pode se tornar uma alternativa econômica e sustentável, pois o descarte inadequado desta matéria-prima além de provocar desperdício de um insumo que pode vir a ser reutilizado, também provoca danos ao meio ambiente.

5.7. Análise Quantitativa de Fases para Sinterização em Forno convencional

A partir dos dados da Tabela 9 pode-se observar a porcentagem de fase presente nas amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e CR5 sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C.

Tabela 9 - Percentuais de fase para as amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e CR5 em forno convencional.

Amostras	%			
	Mulita	Quartzo	Alumina	Cristalinidade
CR1 (1450 °C)	44,80	-	46,14	90,94
CR1 (1500 °C)	72,06	-	27,94	93,60
CR1 (1550 °C)	63,76	19,97	10,32	93,36
CR2 (1450 °C)	50,73	-	38,06	88,79
CR2 (1500 °C)	65,58	0,62	25,03	91,23
CR2 (1550 °C)	73,36	-	19,52	92,88
CR3 (1450 °C)	41,46	12,78	35,53	89,77
CR3 (1500 °C)	54,38	18,46	23,45	93,60
CR3 (1550 °C)	70,59	-	22,59	93,18
CR4 (1450 °C)	86,66	-	5,77	92,43
CR4 (1500 °C)	46,84	-	45,97	92,87
CR4 (1550 °C)	56,26	-	38,65	94,91
CR5 (1450 °C)	32,57	-	61,64	94,21
CR5 (1500 °C)	35,35	12,03	48,52	92,82
CR5 (1550 °C)	46,07	-	49,95	96,03

(--) Ausência da fase na análise quantitativa

Pode-se observar, de um modo geral, que a elevação da temperatura favoreceu um aumento no teor de mulita e da cristalinidade, e uma redução da quantidade de alumina. Porém, para a amostra CR1 em 1500 °C houve a maior formação de mulita, assim como para a amostra CR4 e 1450 °C. A composição CR4 é a que apresenta a relação alumina/silica mais próxima da estequiometria 3:2 da mulita, sendo assim, essa composição na temperatura de 1450 °C formou mais mulita, provavelmente, devido a uma maior interação dos íons alumina e sílica.

As proporções de fase presentes nas amostras CA1, CA2, CA3, CA4 e CA5 estão presentes na Tabela 10. A partir dos dados da Tabela 10 pode-se observar que ocorreu o mesmo comportamento em relação às amostras que contém resíduo de alumina na sua composição, ou seja, de um modo geral, houve um aumento na proporção de mulita com o aumento da temperatura, a única exceção foi à amostra CA1 na temperatura de 1500 °C, pois pode ter ocorrido uma maior distribuição de partículas de alumina nas amostras, o que proporciona uma maior interação entre os íons de silício. A quantidade de alumina presente em cada amostra diminui com o aumento da temperatura, pois a intensificação da fase mulita depende da reação de alumina com os íons de Si presentes na fase líquida.

Tabela 10 - Percentuais de fase para a amostra CA1, CA2, CA3, CA4 e CA5 sinterizadas em forno convencional.

Amostras	%			
	Mulita	Quartzo	Alumina	Cristalinidade
CA1 (1450 °C)	57,38	14,93	18,60	90,90
CA1 (1500 °C)	61,42	19,35	10,49	91,26
CA1 (1550 °C)	54,35	-	34,14	88,49
CA2 (1450 °C)	68,36	0,68	26,28	95,31
CA2 (1500 °C)	83,29	-	11,79	95,08
CA2 (1550 °C)	88,60	-	5,92	94,51
CA3 (1450 °C)	46,44	14,36	28,78	89,57
CA3 (1500 °C)	77,17	-	16,23	93,40
CA3 (1550 °C)	80,35	-	14,00	94,35
CA4 (1450 °C)	49,37	-	44,36	93,73
CA4 (1500 °C)	54,73	17,55	21,32	93,60
CA4 (1550 °C)	85,41	-	9,55	94,96
CA5 (1450 °C)	45,24	-	49,35	94,59
CA5 (1500 °C)	59,53	-	33,67	93,20
CA5 (1550 °C)	80,62	-	14,40	95,02

(---) Ausência da fase na análise quantitativa

A Figura 21 apresenta a comparação entre a quantidade de mulita formada para as amostras tratadas em forno convencional. A amostra CR1 obteve uma maior proporção de mulita formada na temperatura de 1500 e 1550 °C em comparação com a amostra que contém alumina em sua composição (CA1). A diferença apresentada foi de aproximadamente 6 % e 10 %, respectivamente.

A amostra CR1 é a que apresenta a menor proporção de alumina em sua composição (Tabela 5), consequentemente, uma maior proporção de SiO_2 , o que faz com que provavelmente, para a formação de uma quantidade elevada de fase líquida, favorecendo a difusão dos íons alumina na fase vítrea, surgindo a fase mulita em maior quantidade.

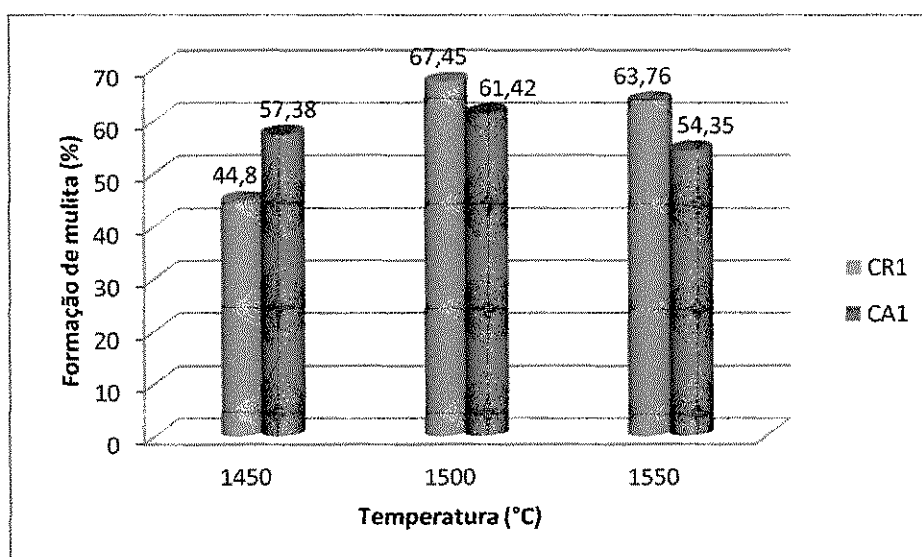


Figura 21 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR1 e CA1 em forno convencional.

A Figura 22 apresenta a comparação entre a quantidade de mulita formada para as amostras tratadas em forno convencional.

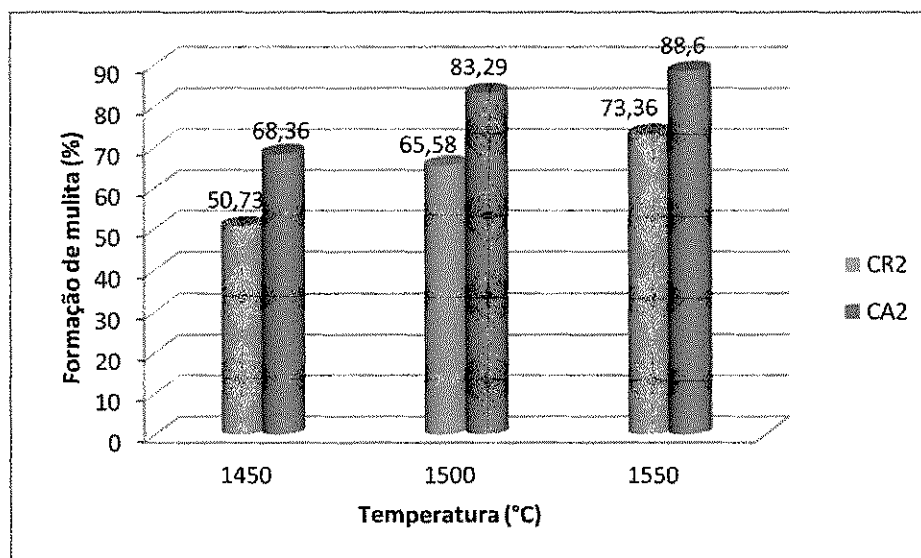


Figura 22 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR2 e CA2 em forno convencional.

Pode-se observar que a amostra CA2 apresentou uma taxa de formação de mulita superior a amostra CR2 para todas as temperaturas. Este aumento na quantidade de mulita formada, pode ser devido a quantidade de alumina presente na composição contendo alumina e ao tamanho de partícula da alumina ser relativamente inferior ao apresentado pelo resíduo. A proporção de alumina presente na amostra CA2 é em média 6 % superior ao encontrado na amostra CR2.

A Figura 23 apresenta a comparação entre a quantidade de mulita formada para as amostras tratadas em forno convencional.

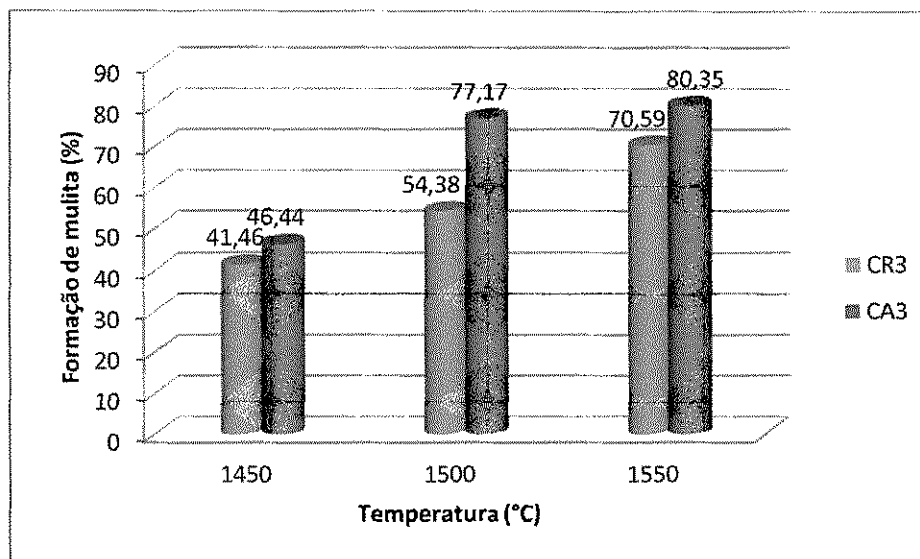


Figura 23 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR3 e CA3 em forno convencional.

Pode-se observar que a 1450 °C a proporção de mulita formada para a amostra CR3 e CA3 foi de apenas 5 %, mas o aumento tornou-se bastante diferenciado com a elevação da temperatura, mostrando uma diferença de cerca de 20 e 10 %, nas temperaturas de 1500 e 1550 °C, respectivamente.

A Figura 24 apresenta a comparação entre a quantidade de mulita formada para as amostras tratadas em forno convencional.

Analisando a Figura 24 pode-se observar que a amostra CR4 apresentou uma diferença significativa na proporção de mulita formada em relação a amostra CA4 à temperatura de 1450 °C. Provavelmente, nesta faixa de temperatura houve maior formação de mulita proveniente da transformação de fase da caulinita, no entanto, com o aumento da temperatura a composição contendo alumina apresenta maior porcentagem de mulita, sendo mais significativo quando a síntese foi realizada a 1550 °C.

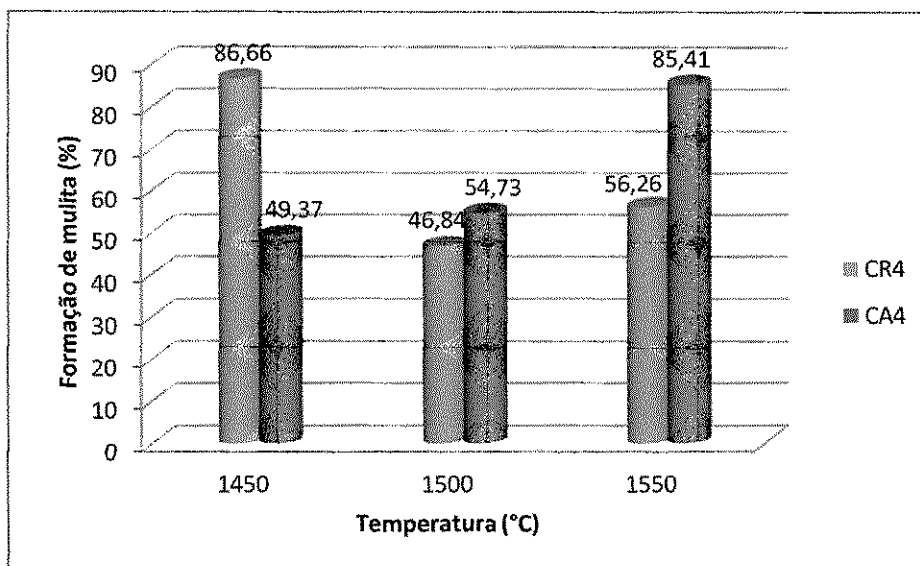


Figura 24 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR4 e CA4 em forno convencional.

A Figura 25 apresenta a comparação entre a quantidade de mulita formada para as amostras tratadas em forno convencional.

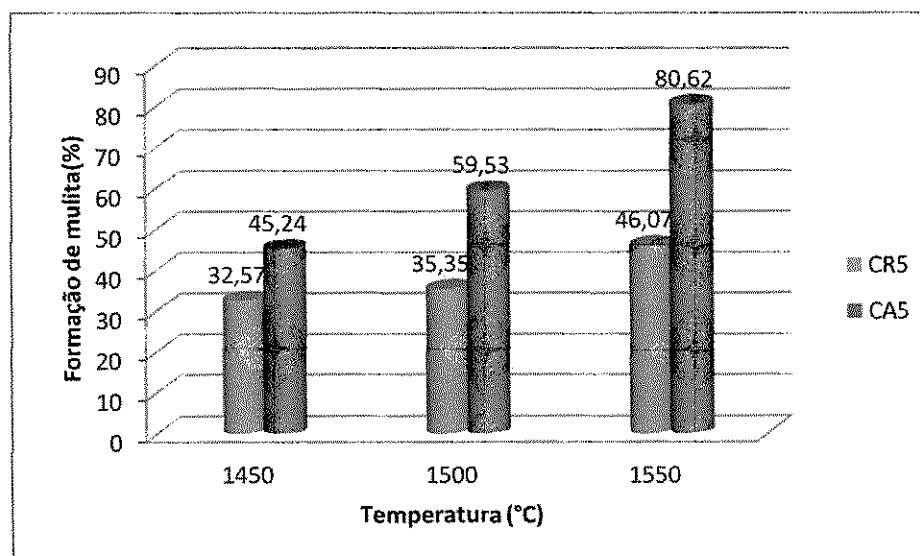


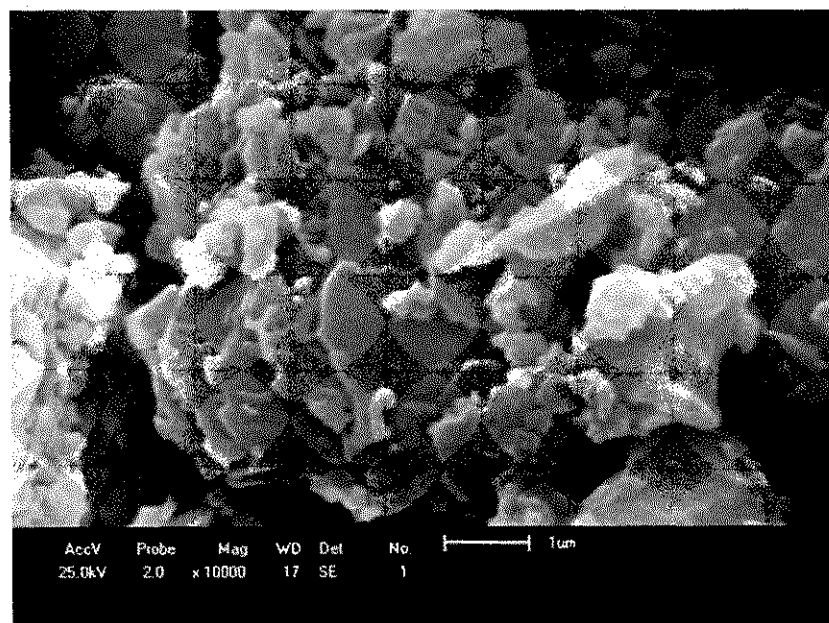
Figura 25 - Comparação das quantidades de mulita formada entre a composição CR5 e CA5 em forno convencional.

Observa-se que a amostra que contém alumina (CA5) apresentou um teor de mulita superior ao observado para a amostra CR5. Para estas amostras a

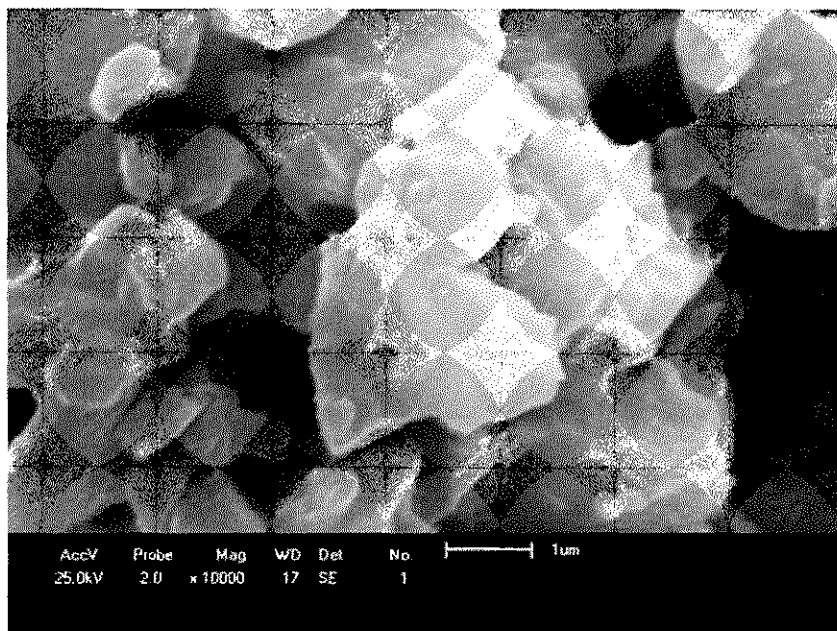
proporção de alumina é de 74 % (Tabelas 5 e 6), sendo assim, o diferencial pode ter sido o tamanho de partícula da alumina (Tabela 4), que é bem inferior ao apresentado pelo resíduo de alumina. Com isto, a energia superficial é maior, acelerando a cinética das reações, aumentando, assim, a reação de formação da mulita.

5.8. Caracterização Microestrutural das Amostras Sinterizadas em Forno Convencional

A Figura 26 apresenta as micrografias das amostras CR (a) e CA (b) sinterizadas na temperatura de 1450 °C.



(a)



(b)

Figura 26 - Micrografia das amostras CR1 (a) e CA1 (b) sinterizadas na temperatura de 1450°C/2h em forno convencional

As micrografias observadas na Figura 26 para a sinterização em forno convencional para as duas amostras, apresentam aglomerados de partículas heterogêneas, os quais estão recobertos por fase vítrea, assim como, as obtidas em forno micro-ondas.

A temperatura não foi suficiente para uma completa formação da fase mulita, pois quando se atinge 1450 °C, a dissolução do Al_2O_3 cessa, e o líquido restante não precipita em mulita, se mantendo na estrutura como fase vítrea residual (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010b).

Para remoção desta fase vítrea Chen et al., (2000) utilizaram em seu trabalhos o ataque com ácido fluorídrico, cujo objetivo era remover a fase vítrea e revelar a morfologia dos grãos de mulita.

5.9. Comparação entre os Resultados Obtidos na Sinterização por Micro-ondas e em Forno Convencional

A partir dos resultados da análise mineralógica por DRX, foi possível observar que a fase mulita se formou para a síntese em forno de micro-ondas após

15 minutos de exposição às radiações. Para o forno convencional observou-se picos característicos da mulita para todas as composições, quando submetidas a temperatura de 1450 °C com taxa de 5 °C/minutos e tempo de permanência de 120 minutos.

A partir da energia de micro-ondas Ebadzadeh (2009) obteve mulita com 20 minutos a uma temperatura de 1280 °C. Estudos realizados por Chen et al., (2000), utilizando forno convencional mostraram que os picos de mulita surgiram a partir de 1100 °C, aumentando a porcentagem da fase com o aumento da temperatura. Lu et al., (2004) observaram que mulita surgiu a partir 1000 °C, no entanto para 1550 e 1600 °C apenas mulita foi detectada como fase majoritária.

A partir da análise quantitativa de fases pode-se observar que a proporção de mulita formada foi menor para as formulações submetidas a síntese em forno de micro-ondas, no entanto, o tempo de síntese foi bem inferior ao do forno convencional.

Os resultados obtidos para a cristalinidade das amostras em forno convencional obtiveram valores mais elevados do que os obtidos em forno de micro-ondas, esse fato pode ser atribuído a proporção de mulita formada nas amostras, que foi relativamente superior para as amostras em forno convencional. E, como este cálculo leva em consideração todas as fases cristalinas presentes, o teor de alumina elevado, favoreceu, deste modo, o aumento na cristalinidade.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados analisados pode-se concluir que:

- O resíduo proveniente do processo de produção da alumina apresentou 90,85 % de Al_2O_3 , sendo um componente que pode vim a substituir a alumina em algumas formulações.
- O resíduo apresentou granulometria superior a alumina pura.
- As composições contendo caulim + alumina apresentaram maior porcentagem de mulita quando comparadas com as composições de caulim + resíduo de alumina.
- Composições contendo caulim + resíduo do processo de produção da alumina e caulim + alumina formaram mulita quando submetidas a tratamento térmico em micro-ondas, nas potências de 80 e 90 % e tempos de sinterização de 15 e 20 minutos.
- Para a síntese em forno convencional observou-se que, a porcentagem de mulita aumentou com a elevação da temperatura de 1450 para 1550°C.
- Para as condições analisadas, o forno convencional se mostrou mais eficiente do que o forno de micro-ondas.

Pode-se concluir que, é extremamente eficaz a utilização do resíduo de alumina em formulações cerâmicas para a obtenção de mulita, além de reduzir custos, reduzirá o impacto ambiental, pois este resíduo é descartado de forma inadequada no meio ambiente.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Submeter o resíduo a moagem, visando reduzir o tamanho das partículas, aumentar a área e energia superficial.

Aumentar o tempo de síntese no forno de micro-ondas e analisar o tratamento para 25 e 30 minutos.

Realizar tratamento ácido após a síntese para retirar a fase vítrea formada, e analisar os aspectos microestruturais dos cristais de mullita.

Preparar corpos-de-prova com as melhores composições submetê-los as melhores condições de síntese e determinar algumas propriedades mecânicas, tais como: dureza e resistência à flexão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aplicacoes/introducao.asp>. Acesso em: 14 de abril de 2013.

ABDIA, M.S.; EBADZADEH, T.. Mullitization, microstructure and physical properties of mechanically activated andalusite sintered by microwave. **Ceramics International**, v. 39, p. 1451–1454, 2013.

AKPINAR, S.; KUSOGLU, I.M.; ERTUGRUL, O.; ONEL, K.. In situ mullite foam fabrication using microwave energy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 843–848, 2012.

AKSAY, I. A.; PASK, J. A.. Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v.58, p. 507-512, 1975.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W.; REHMAN, R.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANZANO, J. M.; ASHRAF, U.; ASHRAF, S.. Microwave chemistry: Effect of ions on dielectric heating in microwave ovens. **Arabian Journal of Chemistry** (2011), doi:10.1016/j.arabjc.2011.01.014

ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C.. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. **Revista Matéria**, v. 11, p. 361 – 371, 2006.

AYALA, J.; FERNANDEZ, B.; SANCHO, J. P.; GARCIA, P.. Synthesis of three commercial products from Bayer electrofilter powders. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.758–765, 2010.

BAI, J.. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. **Ceramics International**, v. 36, p. 673–678, 2010.

BORGES, A. J. P.; HAUSER-DAVIS, R. A.; OLIVEIRA, T. F.. Cleaner red mud residue production at an alumina plant by applying experimental design techniques in the filtration stage. **Journal of Cleaner Production**, v.19, p.1763-1769, 2011.

CAMPOS, T.M.B.; CIVIDANES, L.S.; BRUNELLI, D.D.; SAKANE, K.K.; THIM, G.P.. Effect of ethylene glycol on the mullite crystallization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 835–842, 2012.

CAMPOS, T.M.B.; THIM, G.P.. **Efeito do tratamento térmico e do ácido cítrico na cristalização da mulita**. In: Anais do 14° Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIV ENCITA, 2008.

CASAGRANDE, M.C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.;HOTZA,D.; OLIVEIRA, A. P. N.. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v.13, p. 34-42, 2008.

CASTELEIN, O.; GUINEBRETIE'RE, R.; BONNET, J.P.; BLANCHARTA, P.. Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2369-2376, 2001.

CHANDRASEKARAN,S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T.. Microwave material processing - A Review. **Wiley Online Library**, Vol. 58, p. 330 - 363, 2012.

CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H.. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. **Ceramics International**, v. 26, p. 715 – 720, 2000.

CHEN, G.; QI, H.; XING, W.; XU, N.. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. **Journal of Membrane Science**, v. 318, p. 38–44, 2008.

CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H.. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389–2397, 2004.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W.. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, p.490-498, 2002.

DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; ZHOU, J.; JI, Z.; WANG, J.; MENG, G.. Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 687–695, 2011.

EBADZADEH, T.. Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of Nano-structured mullite. **Journal of Alloys and Compounds**, v.489, p.125–129, 2010.

EBADZADEH, T.; SARRAFI, M. H.; SALAHI, E.. Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite, **Materials and Energy Research**, v. 35, p. 3175 - 3179, 2009.

ESHARGHAWI, A.; PENOT, C.; NARDOU, F.. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p 31-38, 2009.

FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H.G.A..Al₂O₃/mullite/SiC powders synthesized by microwave-assisted carbothermal reduction of kaolin, **Ceramics International**, v. 27, p. 815–819, 2001.

FARIA, C., **Classificação e Tipos de Resíduos Sólidos**. Disponível em: www.infoescola.com/ecologia/residuos-solidos/, acesso em 10 de agosto de 2013b.

FARIA, C., **Definição de Resíduos Sólidos**. Disponível em: www.infoescola.com/ecologia/definicao-de-residuos-solidos/, acesso em 10 de agosto de 2013a.

FLOHR, L.; BRENTANO, D. M.; CARVALHO-PINTO, C. R. S.; MACHADO, V. G.; MATIAS, W. G.. Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna*: uma alternativa. **Biotemas**, v. 18, p. 7 - 18, 2005.

FORMOSINHO, S. J.; PIO, C. A.; BARROS, J. H.; CAVALHEIRO, J. R.. **Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos**, Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração criada pelo Decreto-Lei 120/99 de 16 de Abril, Aveiro, Maio de 2000.

GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E.; HALSTEAD, B.; MICHAEL, D.; MINGOS, P.. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, p. 213–224, 1998.

GOMES, B. L.. Adsorção de corantes têxteis vermelho BSB, vermelho TRIFIX e azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

GOMES, J.. Obtenção de mulita manométrica a partir de bentonitas delaminadas. 2011. 102f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M.; BRITO, W.; DIAS, J. A.; GARCIA, F. A. C.. Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Metalurgia e Materiais**, v. 62: p. 367-372, 2009.

GONÇALVES, J. F.. Rejeito industrial da fabricação da alumina: estudos de adsorção e reciclagem. 2003. 114f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

GUIMARAES, I.; LIRA, H.; GUIMARAES, E.; SILVA, S.K.. **Development and characterization of tubular ceramic membranes produced from an alumina residue**. In: Anais de: Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop, 2012.

HERCULANO, G.E.G.C.. Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades. 2007. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HUANG, Z.; GOTOH, M.; HIROSE, Y.. Improving sinter ability of ceramics using hybrid microwave heating. **Journal of materials processing technology**, v. 209, p. 2446–2452, 2009.

IAI - **INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE**, 2013. Refinem processo. Disponível em: <www.world-aluminium.org>, acesso em: 15 de abril de 2013.

KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A.. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de micro-ondas doméstico. **Cerâmica**, v. 52, p. 50 – 56, 2006.

KIM, B.M.; CHO, Y.K.; YOON, S.Y.; STEVENS, R.; PARK, H.C.; Mullite whiskers derived from kaolin. **Cerâmicas Internacional**, v.35, p. 579–583, 2009.

LANGANKE, R.. **O que são resíduos?** Disponível em: <eco.ib.usp.br/lepra/conservação/ensino/lixo_residuos.htm>, acesso em: 06 de junho de 2013.

LECOMTE-NANA, G.; BONNET, J.; SORO, N.. Influence of iron on the occurrence of primary mullite in kaolin based materials: A semi-quantitative X-ray diffraction study. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, p. 669–677, 2013.

LEE, W.E.; SOUZA, G.P.; MCCONVILLE, C. J.; TARVORNPANICH, T.; IQBAL, Y.. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European, Ceramic Society**, v.28, p. 465–471, 2008.

LI, J.; LIN, H.; LI, J.; WU, J.. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2929–2936, 2009.

LU, H.; WANG, W.; TUAN, W.; LIN, M.. Acicular Mullite Crystals in Vitrified Kaolin. **Journal of the American Ceramic Society**, v, 87, p. 1843-1847, 2004.

MAGLIANO M. V. M.; PANDOLFELLI V. C.. Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis. **Cerâmica**, v. 56, p. 112-117,2010b.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C.. Multização em Refratários Utilizando diferentes Fontes Precursoras: Revisão; **Cerâmica** v.56, p.368-375, 2010a.

MAZEL, F.; GONON, M.; FANTOZZI, G.. Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p.453- 461, 2002.

MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. **Cerâmica** v.53, p. 388-395, 2007c.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba, **Cerâmica** v.54, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p.1-10, 2007a.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferreta e porcelanas. **Cerâmica**, v. 53, p. 108-115, 2007b.

MENG, B., PENG, J., Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials. **Ceramics International**, v.39, p.1525–1531, 2013.

NANUM. **Óxido de alumínio**. Disponível em : www.nanum.com.br. Acesso em 02 de agosto de 2013.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O.. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.494, p. 175–189, 2010.

OKADA, K.. Activation energy of mullitization from various starting materials. **Journal European Ceramic Society**, v.28, p. 377-382, 2008.

PANNEERSELVAM, M.; RAO, K.J.. Novel Microwave Method for the Synthesis and Sintering of Mullite from Kaolinite. **Chemistry of Materials**, v.15, p.2247-2252, 2003.

PEREIRA, D.. Estudo de diferentes processos de obtenção de mullita para aplicação refrataria. Trabalho de diplomação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J.S. C.. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, p. 1941–1965, 2011).

RISBUD, S. H.; PASK, J. A. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Metastable Phase Equilibrium Diagram without Mullite. **Journal Materials Science**, v.13, p. 2449-2454, 1978.

RUTZ, E.G.; CARVALHO, C.F.; PIRES, C.S.; CURIEL, G.L.. Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Mineração**, v.61, p. 443-448, 2008.

SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M.. Comportamento do mineral topázio a altas temperaturas. **Metalurgia e Materiais**, v. 57, p. 173-176, 2004.

SAHNOUNE, F.; CHEGAAR, M.; SAHEB, N.; GOEURIOT, P.; VALDIVIESO, F.. Algerian kaolinite used for mullite formation. **Applied Clay Science**, v.38 p. 304–310, 2008.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A. J. B.. “Bauxita”. **Rochas e Minerais Industriais**, p.279-304. 2005.

SANCHO, J.; FERNÁNDEZ, B.; AYALA, J.; GARCÍA, P.; VERDEJA, L. F.. **The Recycling Of Bayer Electrofilter Fines for Diverse Applications**. In: Anais do 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy Madrid, p. 123v- 125, 2009.

SANCHO, J.; GARCÍA, M.P.; GARCÍA, M.F.; AYALA, J.; VERDEJA, L. F.. The possible use of Bayer process cyclone for manufacture of abrasives. **Revista de Metalurgia**, v. 38, p. 433-442, 2002.

SANT'ANNA, S. S.. Utilização de um rejeito da Fabricação do alumínio como carga inorgânica em espumas flexíveis de poliuretano.2008. Tese (Doutorado em Ciências – Química)- Universidade Federal de Minas Gerais. 2008.

SANTOS, J. B.; MAGALHÃES, P.; COUCEIRO, T.; FERNANDES, T.; RODRIGUES, T.. **Processo de Fabricação de Alumina**. Disponível em: <www.ebah.com.br>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2013.

SARUBAN, B.; ALBERS, W.; SCHNEIDER, H.; KAYSSER, W.A.. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ α -Al₂O₃ and amorphous SiO₂/ α -Al₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16,p. 1075-1081, 1996.

SCARINCI, G.;BRUSATIN, G.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I.; COLOMBO, P.; HREGLICH, S.; DALL'IGNA, R.. Vitrication of industrial and natural wastes with production of glass fibres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2485 - 2490, 2000.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B.. Structure and properties of mullite – A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.329-344, 2008.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M., Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, pp. 322 – 338, 2007.

SILVA, M.A.. **Forno Micro-ondas**, Disponível em: < <http://www.brasilecola.com/fisica/forno-micro-ondas.htm>>, acesso em 18 de junho de 2013.

SILVA, S.A., Síntese química e calcinação por micro-ondas de pós nanoestruturados de alumina. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010a.

SIPOS, P.. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions — A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.146, p. 1–14, 2009.

SISINNO, C. L. S.. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, p.369-374, 2003.

SOUTO, P.M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.H.G. A.. Effect of Y_2O_3 additive on conventional and microwave sintering of mullite. **Ceramics International**, v.37, p.241–248, 2011.

SOUZA, M. F.; YAMAMOTO J.. Mullita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**, v. 45, p. 34 – 37, 1999.

THOSTENSON, E.T.; CHOU, T. W.. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites**, v. 30, p. 1055–107, 1999.

TKALCEC, E.; IVANKOVIC, H.; NASS, R.; SCHMIDT, H.. Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1465–1475, 2003.

YADOJI, P.; PEELAMEDU, R.; AGRAWAL, D.; ROY, R.. Microwave sintering of Ni/Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering**, v. B98, p. 269-278, 2003.

ZHOU, H.M., QIAO, X.C., YU, J.G., Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. **Applied Clay Science** (2013), <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.004>>

ŻYMEŁKA D., SAUNIER, S., GOEURIOT, D., MOLIMARD, J., Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45GHz. **Ceramics International**, v. 39, p. 3269–3277, 2013.