

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

**Wherllyson Patricio Gonçalves**

**COMPORTAMENTO FÍSICO, MECÂNICO E MICROESTRUTURAL  
DE MASSAS CONTENDO ARGILAS E RESÍDUO DE ALUMINA**

Campina Grande – PB

2018

**Wherllyson Patricio Gonçalves**

**COMPORTAMENTO FÍSICO, MECÂNICO E MICROESTRUTURAL  
DE MASSAS CONTENDO ARGILAS E RESÍDUO DE ALUMINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana

Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2018

**“A persistência é o menor caminho do êxito”.**  
**(Charles Chaplin)**

## **CURRICULUM VITAE**

- Engenheiro de Produção pela UFCG (2011).
- Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade Maurício de Nassau (2017).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014).

**WHERLLYSON PATRICIO GONÇALVES**

**COMPORTAMENTO FÍSICO, MECÂNICO E MICROESTRUTURAL DE MASSAS  
CONTENDO ARGILAS E RESÍDUO DE ALUMINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

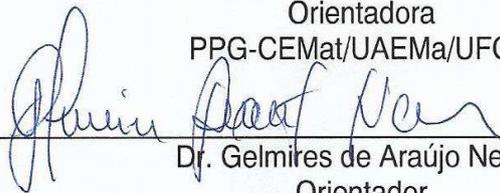
Aprovado em: 16/02/2018



Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientadora

PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves

Orientador

PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Examinador Interno

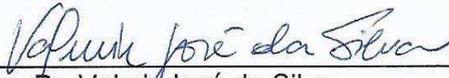
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Valmir José da Silva

Examinador Externo

UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG



Dr.<sup>a</sup> Ester Pires de Almeida

Examinadora Externa

UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

**Dedico este trabalho aos meus pais (Wallyson e Socorro) e a minha irmã (Nathasha), que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela força que tem me dado dia a dia para vencer todas as dificuldades e pela motivação diária que me instiga a alcançar novas metas para minha vida. Muito obrigado pela saúde e paz que me deste para concretizar mais esse objetivo, o doutorado.

Agradeço ao meu pai (Wallyson Cyreno), a minha mãe (Socorro Patricio) e a minha irmã (Nathasha Patricio) por sempre estarem ao meu lado com palavras de encorajamento e por sempre acreditarem no meu potencial. Agradeço a todos os meus familiares, pois sei que também torceram muito pelo meu êxito.

Aos meus orientadores (Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro e Dr. Gelmires de Araújo), muito obrigado pela paciência e compreensão que tiveram comigo. Obrigado por tudo que fizeram por mim durante os meus estudos acadêmicos.

Agradeço a todos os professores do departamento de Engenharia de Materiais, que fazem desse departamento um centro de excelência. Um agradecimento especial ao Dr. Hélio de Lucena e Dr. Romualdo Menezes por todas as sugestões, orientações e ajuda na minha pesquisa.

Agradeço ao Dr. Valmir José e a Dr.<sup>a</sup> Ester Almeida por todas as orientações e sugestões dadas para o cumprimento desta pesquisa.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório pela força e companheirismo diário.

Sou grato também aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, na pessoa de Márcia (Secretaria), André (Secretario), Emanuel, Aluísio e Patrícia.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As massas da cerâmica tradicional são consideradas ideais para inertização de alguns resíduos, devido a composição química desses apresentarem óxidos que estão presentes em muitas das matérias-primas utilizadas neste setor. O estudo das transformações de fases durante o tratamento térmico, de argilas e formulações cerâmicas é de fundamental importância, pois as fases formadas são responsáveis pelas características dos produtos finais. O objetivo deste trabalho foi investigar as transformações de fases, comportamento físico-mecânico e microestrutural de massas contendo argilas e resíduo de alumina, quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos, dando ênfase à cinética de mulitização. Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas argilas, caulim, alumina e resíduo de alumina. A partir da composição química das matérias-primas e baseando-se na estequiometria da mulita foram formuladas composições. Posteriormente, corpos de prova retangulares e cilíndricos foram conformados pelos processos de prensagem uniaxial e extrusão, respectivamente. Em seguida, foram secos (110°C) e queimados à 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 60min. As fases mineralógicas formadas foram identificadas e quantificadas através da técnica de difração de raios X e a morfologia foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura. As propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova também foram analisadas. Observou-se também, através da análise microscópica de varredura, a formação de agulhas de mulita com tamanhos médios variando de 2,70 a 5,88µm, tendo a formulação com maior percentual de óxidos fundentes apresentado maiores cristais de mulita. Observou-se que as formulações com melhores propriedades físico-mecânicas foram obtidas para as formulações contendo alumina. Para os corpos de prova prensados e sinterizados, à temperatura de 1400°C, obteve-se resistência mecânica entre 50 e 72MPa. Os melhores resultados com relação ao fluxo permeado, 2000L/h.m<sup>2</sup>, foram observados para a composição com resíduo de alumina. Com a realização deste estudo, concluiu-se que, o resíduo de alumina estudado pode ser utilizado como uma matéria-prima alternativa em massas, que podem ser utilizadas em diversas aplicações na fabricação de produtos cerâmicos.

**Palavras-Chave:** Resíduo de Alumina. Transformações de Fases. Mulita.

## ABSTRACT

The pastes of the traditional ceramics are considered ideal for inertization of some residues, due to the chemical composition of these presents oxides that are present in many of the raw materials used in this sector. The study of the phase transformations during the heat treatment of clays and ceramic formulations is of fundamental importance, since the phases formed are responsible for the characteristics of the final products. The objective of this work was to investigate the phase transformations, physical-mechanical and microstructural behavior of pastes containing clay and alumina residue, when subjected to different thermal treatments, emphasizing the kinetics of mullitization. For the development of this work were used clays, kaolin, alumina and alumina residue. Based on the chemical composition of the raw materials and based on the stoichiometry of the mullite, compositions were formulated. Subsequently, rectangular and cylindrical specimens were formed by the uniaxial pressing and extrusion processes, respectively. Then, they were dried (110°C) and burned at 900, 1100, 1200, 1300 and 1400°C, with a heating rate of 5°C/min and 60min dwell time. The mineralogical phases formed were identified and quantified by the X-ray diffraction technique and the morphology was analyzed by scanning electron microscopy. The physical-mechanical properties of the specimens were also analyzed. The formation of mullite needles with average sizes varying from 2.70 to 5.88µm was also observed through scanning microscopic analysis, with the formulation with the highest percentage of flux oxides having higher mullite crystals. It was observed that formulations with better physical-mechanical properties were obtained for formulations containing alumina. For the compressed and sintered specimens, at 1400°C, mechanical strength was obtained between 50 and 72MPa. The best results with respect to permeate flow, 2000L/h.m<sup>2</sup>, were observed for the composition with alumina residue. With the accomplishment of this study, it was concluded that, the studied alumina residue can be used as an alternative raw material in pastes, that can be used in diverse applications in the manufacture of ceramic products.

**Keywords:** Alumina Waste. Phase Transformations. Mullite.

## PUBLICAÇÕES

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; LIMA, L. K. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, R. S. B. Membranas cerâmicas tubulares obtidas por massas contendo argilas e resíduo de alumina. **61º CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.677-685, 2017.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. **Applied Clay Science**, v.137, p.259-265, 2017.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; LIMA, L. K. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA SOBRE AS PROPRIEDADES DE MATERIAIS CERÂMICOS. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p.1081-1092,2016.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; DIAS, G.; LIMA, L. K. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PEÇAS CERÂMICAS CONFECCIONADAS A PARTIR DE MASSA CERÂMICA CONTENDO ARGILA E RESÍDUO DE ALUMINA. **59º CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.1097-1107, 2015.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Exemplos de estruturas de filossilicatos (a) TO e (b) TOT .....	18
Figura 02 - Representação esquemática da estrutura da esmectita .....	20
Figura 03 - Fluxograma do Processo Bayer .....	23
Figura 04 - Resumo das transformações térmicas observadas em uma argila ilítica	27
Figura 05 - Resumo das transformações térmicas observadas em uma argila montmorilonita .....	28
Figura 06 - Processo de formação de entrelaçamento dos cristais de mulita .....	29
Figura 07 - Fluxograma da metodologia do beneficiamento e caracterização das amostras (Etapas 1 e 2) .....	33
Figura 08 - Fluxograma da metodologia de conformação, queima e caracterização das formulações (Etapas 3 e 4).....	36
Figura 09 – Representação esquemática do sistema de fluxo com escoamento tangencial .....	40
Figura 10 - Curvas de distribuição granulométrica das argilas: A, B e C.....	42
Figura 11 - Curvas de distribuição granulométrica do resíduo de alumina antes e após moagem 45 e 90min .....	42
Figura 12 - Curvas de distribuição granulométrica da amostra de alumina (D) e resíduo de alumina (RA) após moagem .....	43
Figura 13 - (a) curvas termodiferenciais (ATD) e (b) curvas termogravimétricas (TG) .....	44
Figura 14 - (a) curvas termodiferenciais (ATD) e (b) curvas termogravimétricas (TG) .....	45
Figura 15 - DRX das argilas .....	46
Figura 16 - DRX da alumina (D) e resíduo de alumina após moagem (E) .....	47
Figura 17 - Curvas de distribuição granulométrica das formulações contendo resíduo de alumina .....	48
Figura 18 - Curvas de distribuição granulométrica das formulações contendo alumina .....	49
Figura 19 - Curvas termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) das formulações com resíduo de alumina e alumina, respectivamente (a) F1 e F2, (b) F3 e F4 e (c) F5 e F6.....	50
Figura 20 - DRX das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e alumina (F2, F4 e F6).....	51
Figura 21 - DRX das formulações com resíduo de alumina a) F1, b) F3 e c) F5, sinterizadas nas temperaturas de 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C .....	52
Figura 22 - Gráfico da temperatura vs formação da fase mulita das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) .....	55

Figura 23 - DRX das formulações de alumina a) F2 e b) F6, sinterizadas em temperaturas de 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C.....	56
Figura 24 - Gráfico da temperatura vs formação da fase mulita das formulações com alumina (F2 e F6) .....	58
Figura 25 - Diagrama ternário SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O.....	59
Figura 26 - Microestruturas das formulações: a) F1, b) F3 e c) F5, sinterizadas à 1400°C .....	60
Figura 27 - Microestruturas das formulações: a) F2 e b) F6, sinterizadas à 1400°C.....	61
Figura 28 - Absorção de água das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6).....	62
Figura 29 - Porosidade aparente das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6) .....	63
Figura 30 - Retração linear das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6) .....	64
Figura 31 - Módulo de ruptura à flexão em três pontos das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6) .....	64
Figura 32 - Gráficos de plasticidade das formulações (a) F1, (b) F3 e (c) F5 .....	66
Figura 33 - Imagens das membranas queimadas .....	67
Figura 34 - Gráficos de fluxo permeado das membranas das formulações F1 (a) 1100°C, (b) 1200°C e (c) 1300°C e F3 (d) 1100°C, (e) 1200°C e (f) 1300°C .....	68
Figura 35 - Micrografias da área da secção transversal das membranas obtidas com as formulações F1 (a) e F3 (b) .....	69
Figura 36 - Gráficos das propriedades físicas das membranas das formulações F1 e F3, (a) absorção de água, (b) porosidade aparente e (c) retração linear .....	70
Figura 37 - Micrografias das áreas de secção transversal e longitudinal das membranas obtidas com as formulações F2 (a), (b) e (c) e F4 (d), (e) e (f).....	71
Figura 38 - Gráficos das propriedades físicas das membranas das formulações F2 e F4, (a) absorção de água, (b) porosidade aparente e (c) retração linear .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Formulações estudadas .....	36
Tabela 02 – Dados da composição química das matérias-primas .....	41
Tabela 03 – Dados da área superficial do resíduo de alumina.....	45
Tabela 04 – Dados da composição química das formulações.....	48
Tabela 05 – Dados da quantificação das fases mineralógicas formadas após sinterização das formulações com resíduo de alumina .....	53
Tabela 06 – Dados da quantificação das fases mineralógicas formadas após sinterização das formulações com alumina.....	57
Tabela 07 – Dados de plasticidade das formulações F1, F3 e F5.....	65

## LISTA DE SIGLAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATD = Análise Térmica Diferencial

AG = Análise Granulométrica

AA = Absorção de Água

DRX = Difratoograma de Raios X

EDX = Análise Química por Fluorescência de Raios X

L = Comprimento

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR = Norma Brasileira

PA = Porosidade Aparente

P<sub>u</sub> = Peso Úmido

P<sub>i</sub> = Peso Imerso

P<sub>s</sub> = Peso Seco

R<sub>Q</sub> = Retração Linear de Queima

TG = Análise Termogravimétrica

TRF = Módulo de Ruptura de Flexão

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1 Filossilicatos .....	18
2.1.1 Argilas Esmeclíticas .....	19
2.1.2 Caulim .....	21
2.2 Precursores Ricos em Alumina .....	21
2.3 Processo de Produção da Alumina – Processo Bayer .....	22
2.4 Reciclagem de Resíduos Industriais para Uso em Cerâmica .....	25
2.5 Evolução Microestrutural, após aquecimento, de Argilas .....	26
2.5.1 Mulita .....	28
2.6 Membranas Cerâmicas Tubulares .....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Materiais .....	33
3.2 Métodos .....	33
3.2.1 Etapa 1 – Beneficiamento das Matérias-Primas .....	34
3.2.2 Etapa 2 – Tratamento do Resíduo de Alumina .....	34
3.2.3 Etapa 3 – Formulação e Caracterização das Massas.....	35
3.2.4 Etapa 4 – Caracterização Mineralógica e Morfológica das Fases Formadas nas Peças Cerâmicas .....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5. CONCLUSÃO.....	74
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76
APÊNDICE .....	88

## 1. INTRODUÇÃO

Indústrias de diversos tipos têm otimizado os seus processos produtivos, a fim de reduzir a quantidade de resíduos que produzem e o impacto ambiental negativo correspondente, bem como têm buscado utilizar matérias-primas menos dispendiosas que sirvam como alternativa (Junkes *et al.*, 2012; Lorente-Ayza *et al.*, 2016; Amin *et al.*, 2017; Jiang *et al.*, 2018). Substituir matérias-primas naturais por resíduos se configura como uma alternativa para preservar o meio ambiente, evitando a extração de minerais não renováveis e de contaminação, por exemplo, do solo, dos rios e do ar.

A valorização de resíduos industriais, inserindo os mesmos em massas cerâmicas é uma das alternativas que pode apresentar diversas vantagens quando comparado com o uso de recursos naturais, ou seja, pode reduzir a extração de matérias-primas não renováveis e o consumo de energia (Rashid *et al.*, 2017; Reig *et al.*, 2017; Stoch *et al.*, 2018).

Durante o processo de produção da alumina, processo Bayer, é gerado um resíduo que é, geralmente, descartado em aterros industriais e este resíduo contém um elevado teor de alumina ( $Al_2O_3$ ), aproximadamente 90%, e por isso apresenta elevado potencial para ser inserido como matéria-prima em formulações para a produção de cerâmicas refratárias (Sadik *et al.*, 2014).

O aproveitamento desse resíduo, através de estudos capazes de detectar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar, é encarado atualmente como atividade complementar, que pode contribuir para diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em novas matérias-primas para uma série de setores industriais.

O processo de fabricação de peças cerâmicas passa por quatro etapas principais: preparação da massa, conformação, secagem e queima. Os produtos conformados e secos ainda não possuem as propriedades adequadas para suportarem as solicitações inerentes a sua utilização. Com o tratamento térmico (queima), ocorrem transformações físicas e químicas, novas fases e microestruturas são formadas, as quais são responsáveis pelas propriedades dos produtos finais.

Quando as argilas são submetidas a temperaturas acima de 1000°C, normalmente a microestrutura final contém diferentes formas de cristais de mullita e grãos de quartzo não dissolvidos dispersos na matriz vítrea. Na microestrutura final,

os cristais de mulita apresentam várias formas, composição e tamanhos e são controlados pela fluidez da fase líquida da qual eles precipitaram (Li *et al.*, 2009; Han *et al.*, 2017; Nigay *et al.*, 2017; Zouaoui *et al.*, 2017). Um processo alternativo para aumentar a quantidade da fase mulita é adicionar precursores ricos em alumina à massa contendo argilas, buscando alcançar as devidas proporções dos óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , levando em consideração a estequiometria da mulita.

Extensas pesquisas a nível mundial têm objetivado encontrar mecanismos adequados para a valorização de resíduos gerados em diferentes processos de fabricação (Pereira e Bernardin, 2012; Montedo *et al.*, 2015; Torres *et al.*, 2015; Andreola *et al.*, 2016; Liao *et al.*, 2017). Diante do exposto, da necessidade de aproveitamento dos resíduos sólidos e buscando contribuir para inovação de produtos, processos e de políticas públicas, surgiu o interesse em investigar a adição do resíduo do processo de fabricação da alumina em massas cerâmicas, a base de argilas, para obtenção de mulita.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar as transformações de fases, comportamento físico-mecânico e microestrutural de massas contendo argilas e resíduo de alumina, quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos, dando ênfase a cinética de mulitização. Foi estudado também, a viabilidade da obtenção de cerâmicas porosas (membranas cerâmicas), com as massas contendo resíduo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os argilominerais são amplamente utilizados em diversas aplicações, dos mais tradicionais aos mais avançados processos cerâmicos de alto valor agregado, devido a sua abundância natural, baixo custo e capacidade de processamento (Houta *et al.*, 2014; Schoonheydt, 2016).

A principal formação dos argilominerais é proveniente de uma série de filossilicatos, que fazem parte dos solos e de algumas rochas (Ortega-Castro *et al.*, 2009). Este é um dos motivos da existência de muitas pesquisas que se utilizam dos filossilicatos.

### 2.1 Filossilicatos

Os filossilicatos influenciam fortemente as propriedades químicas, físicas e geomecânicas dos solos e rochas, devido ao seu pequeno tamanho de partículas, áreas superficiais bastante específicas e capacidade única de troca de cátions. Eles são caracterizados por estruturas lamelares distintas e complexas, que consistem em sequências ou misto de camadas, podendo ser do tipo 1:1 com camadas de 0,7nm de espessura ou do tipo 2:1 com camadas de 1nm de espessura (Zhang *et al.*, 2013; Farrokhpay *et al.*, 2016). Os minerais 2:1 são estruturalmente mais diversos e englobam uma grande variedade de fases ou espécies que possuem camadas de variáveis, diferentes complexos de intercamadas e a força de ligação variada intercalar (Schulze, 2002). A Figura 01 ilustra exemplos de estruturas de filossilicatos.

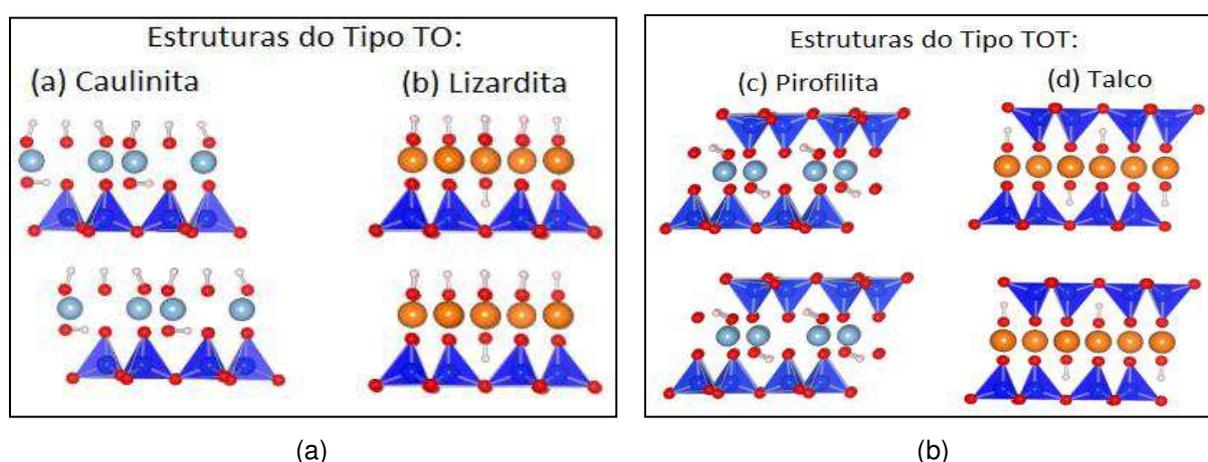


Figura 01 - Exemplos de estruturas de filossilicatos (a) TO e (b) TOT (Méheute Schauble, 2014).

A Estrutura cristalina dos quatro minerais filossilicatos considerados na Figura 01, possui as camadas de  $\text{SiO}_4$  tetraédrica em azul intenso, alternando com camadas catiônicas (amarelas: Mg; azul claro: Al). Os átomos de H são representados em branco. No caso de pirofilita, as posições de H não são relatadas na literatura, e foram inicialmente imaginados com base na caulinita.

A Figura 01 mostra que a estrutura dos minerais filossilicatos consistem em camadas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (T), com camadas empilhadas de cátions ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) em coordenação octaédrica (O) (Brigatti e Mottana, 2011). A alternância de T e O camadas podem variar. Talco e pirofilita apresentam estruturas com empilhamento TOT TOT em sequências (estruturas TOT), ao passo que a caulinita e lizardita apresentam empilhamentos TO TO em sequências (TO estruturas).

### 2.1.1 Argilas Esmectíticas

Argilas são materiais encontrados em toda a superfície da Terra, pois são os principais componentes das rochas sedimentares, acima de 70%. Elas são as principais matérias-primas em muitas indústrias, tais como: cerâmica, papel, indústria petrolífera, formulações farmacêuticas, tratamento médico, catálise, tinta, borracha e clarificação de vários efluentes (Mahmoudi *et al.*, 2017).

Esmectitas são uma das famílias mais comuns dos filossilicatos encontradas em solos e sedimentos. Suas características específicas, como alta área específica, capacidade de troca catiônica ou propriedades de hidratação, dão a família destes argilominerais muitos interesses industriais e uma grande variedade de aplicações em diferentes áreas, por exemplo, nanocompósitos, produção cerâmica, indústria de cosméticos, confinamento de resíduos ou descontaminação do solo (Lantenois *et al.*, 2008; Caglar *et al.*, 2016; Mahmoudi *et al.*, 2017).

As argilas esmectíticas são, geralmente, denominadas bentonitas, podendo ser consideradas como qualquer argila constituída por argilominerais do grupo da esmectita. Geologicamente, são apresentadas como uma rocha constituída essencialmente por um ou alguns argilominerais esmectíticos, tendo a montmorilonita como argilomineral predominante, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, de preferência ácida. Tecnicamente, há um consenso que se argilas esmectíticas apresentarem propriedades análogas às das bentonitas tradicionais e/ou

se já forem utilizadas comercialmente para esta finalidade, podem ser denominadas bentonitas, independentemente de sua origem geológica (Pereira *et al.*, 2014).

A estrutura cristalina das esmectitas é caracterizada por duas folhas tetraédricas de silício (T) e uma folha octaédrica de alumínio (O) formando, dessa maneira, camadas (TOT) (Jong *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2016), como apresentada na Figura 02.

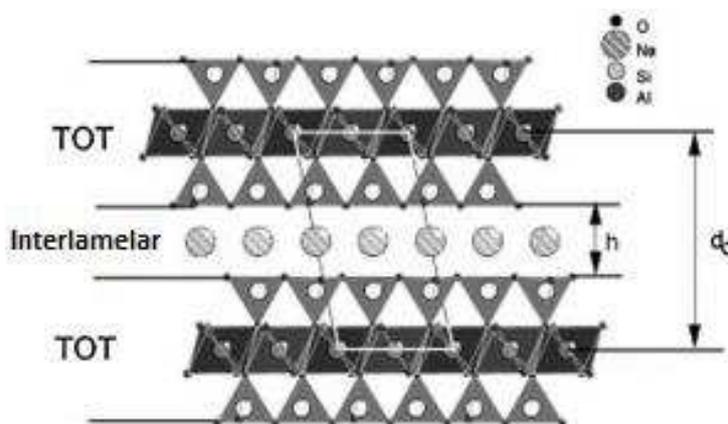


Figura 02 - Representação esquemática da estrutura da esmectita (Jong *et al.*, 2014).

A espessura da camada da esmectita é de cerca de 1nm e suas dimensões laterais podem variar de 300Å a vários microns. Substituição isomorfa ocorrem no interior das camadas, por exemplo, alumínio, substituído por magnésio ou ferro,  $Mg^{2+}$  substituído por lítio, e as vacâncias, geram cargas negativas que são compensadas por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos presentes nas galerias da intercamada. O argilomineral em si é constituído da junção destas camadas (Clausen *et al.*, 2011; Franco *et al.*, 2016; Emmerich *et al.*, 2017).

As esmectitas possuem propriedades macroscópicas não usuais que são determinadas pelo seu arranjo estrutural e a morfologia da sua fração fina. Estas argilas são extremamente dispersas e possuem uma grande área superficial de várias centenas de metros quadrados por grama. Elas possuem, também, um comportamento típico de hidratação gradual, que corresponde à intercalação de discretas folhas de moléculas de água em sua camada intermediária, resultando em seu inchaço cristalino (Villar *et al.*, 2012). A facilidade com que as esmectitas são dispersas em água faz desse grupo de minerais muito atrativos como matéria bruta para produção de nanomateriais para uma gama de aplicações (Zbik *et al.*, 2010).

### 2.1.2 Caulim

O caulim é um mineral constituído essencialmente por caulinita, que é um silicato de alumínio hidratado, com a fórmula estrutural  $[Al_4(Si_4O_{10})(OH)_2]$ , possuindo uma composição química teórica de 46,3% de  $SiO_2$ , 39,8% de  $Al_2O_3$  e 13,9% de  $H_2O$ , contém também impurezas, como: quartzo, illita, esmectita, feldspato e óxidos e hidróxidos de ferro (Tuncuk *et al.*, 2013). É um filossilicato dioctaédrico do tipo 1:1 formado pela superposição de tetraedros de silício e folhas de alumínio octaédricos (Baccour *et al.*, 2014; Dill, 2016).

A microestrutura do caulim é constituída por grãos com um número de morfologias diferentes, tais como: plaquetas hexagonais regulares e irregulares, folhas laminadas, folhas coaxiais, e às vezes em forma de tubos (Wong *et al.*, 2013).

As principais propriedades do caulim são a baixa viscosidade, boa fluidez e capacidade de dispersão, isolamento elétrico, anti-ácido, maior resistência térmica e outras propriedades físicas e químicas (Wue Tian, 2013).

Existe uma gama de aplicações que pode ser dada ao caulim, tais como: em materiais cerâmicos, indústria de papel, agricultura, indústria de borracha, indústria de plásticos e materiais refratários (Zhou *et al.*, 2014).

## 2.2 Precursores Ricos em Alumina

O consumo mundial de alumina ( $Al_2O_3$ ) está constantemente aumentando, porque é um dos materiais mais versáteis para uma gama de aplicações. Algumas aplicações típicas são: cerâmica, refratários, isoladores elétricos, substratos eletrônicos, sensores termométricos, instrumentos de laboratório e os produtos químicos de laboratório (Khalil, 2014).

Existem diversas pesquisas que estão utilizando precursores ricos em alumina a fim de obter produtos com propriedades melhores. Kumar *et al.* (2014), avaliaram os efeitos da adição de alumina fina calcinada em concretos, com o propósito de reduzir a retração linear. Gonçalves *et al.* (2017), em estudos oriundos desta Tese, avaliaram a microestrutura e o comportamento físico-mecânico de massas contendo argilas e resíduo de alumina, investigando os efeitos do uso do resíduo de alumina na formação de fases importantes (mulita e cordierita) e seus impactos sobre as propriedades físico-mecânicas dos materiais cerâmicos. Estes observaram o surgimento de cristais de mulita em formato de agulhas alongadas e que com o

aumento da temperatura surgiu uma estrutura em forma de agulhas entrelaçadas, que provavelmente, favoreceu as propriedades mecânicas.

Para que ocorra a cristalização da mulita em cerâmicas, é necessário alto grau de mistura do alumínio e silício presentes nos precursores, o que pode afetar, de certa forma, a temperatura de cristalização da mulita. Precursores naturais, como minerais de aluminossilicatos são vantajosos para a produção de mulita, porque a mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  ocorre em escala molecular (Dey *et al.*, 2014).

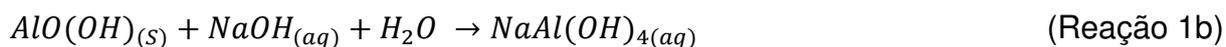
### **2.3 Processo de Produção da Alumina – Processo Bayer**

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é amplamente usada em diversas áreas industriais, tais como: em processos térmicos e elétricos, em semicondutores, processos cerâmicos e processo catalítico, devido à sua boa estabilidade térmica, elevada resistência elétrica, estrutura porosa e atividade catalítica. A alumina pode ser preparada por uma variedade de métodos de síntese, sendo mais utilizado o processo Bayer (Park *et al.*, 2013).

O refino do minério de bauxita para produção de alumina ocorre através da dissolução a quente de minerais que contêm Al em solução com elevada concentração de hidróxido de sódio (NaOH) através do processo Bayer. Os sólidos insolúveis remanescentes após o processo de digestão são descritos como lama vermelha. Globalmente, há cerca de 2,7 bilhões de toneladas de lama vermelha em áreas de armazenamento e a quantidade aumenta a cada ano (Banning *et al.*, 2014; Liao *et al.*, 2015). A gestão ambiental e o legado futuro empregado a esses resíduos é preocupante. Embora existam oportunidades de reutilização, a grande maioria desses resíduos são colocados em armazenamento a longo prazo (Power *et al.*, 2011).

O Processo Bayer, responsável por praticamente toda a produção mundial de alumina metalúrgica, consiste primeiramente do beneficiamento (moagem) da bauxita e, posteriormente, pelo processo de digestão em uma solução de soda cáustica sobre determinada pressão e temperatura. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão), variam de acordo com as propriedades da bauxita (Power e Loh, 2010).

Nestas condições a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida, formando um licor verde, como expresso nas reações 1a e 1b.



O processo de obtenção de alumina, processo Bayer, é definido de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 03.

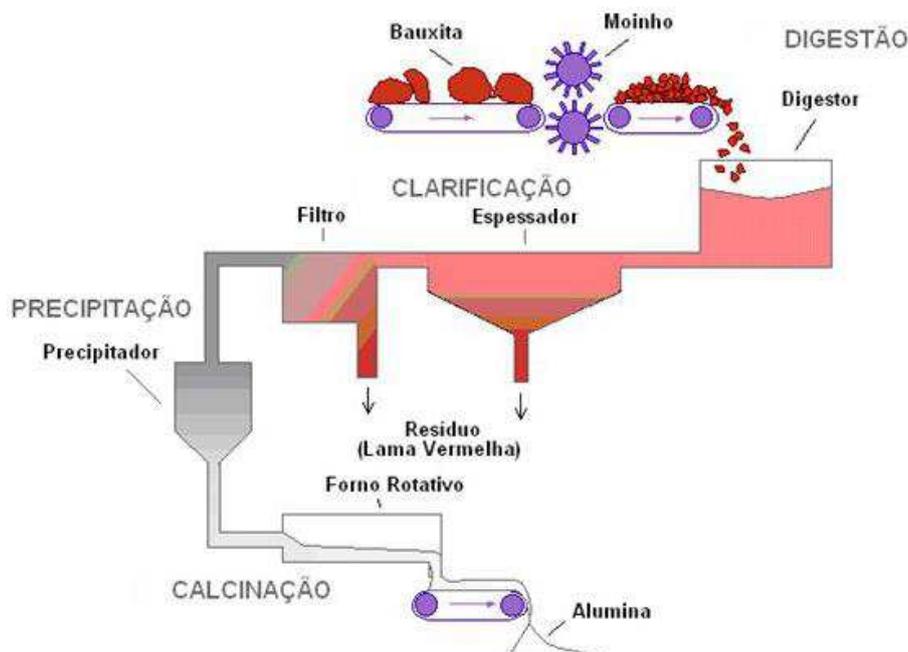


Figura 03 - Fluxograma do Processo Bayer (Filho *et al.*, 2007).

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. O objetivo destas unidades é adensar o resíduo, aumentando seu teor de sólidos, para recuperar a maior quantidade de NaOH possível e fornecer um "overflow" para a filtragem. Nesta fase é comum a adição de polímeros (como hidroxamatos e poliácridamida) para induzir a floculação das partículas nos espessadores ou até mesmo a utilização de processos de separação com membranas poliméricas (Góis *et al.*, 2003).

A próxima etapa, denominada de precipitação, se dar pelo esfriamento do licor verde. Após este esfriamento é feita a adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão, como expresso na reação 2.



O hidróxido de alumínio cristalizado é encaminhado para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (Power e Loh, 2010).

A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e, posteriormente, seca. A alumina é calcinada a aproximadamente 1000°C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco, como expresso pela reação 3 (Power *et al.*, 2012).



O resíduo insolúvel formado durante a clarificação, chamado genericamente de lama vermelha pela indústria de refino da alumina, é composto por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços). Alguns autores, observando o processo, fazem distinção entre as partículas grosseiras (areias) e as partículas finas (lamas), devido ao fato de serem geradas em momentos diferentes durante a clarificação. Entretanto, a disposição final dos dois materiais em conjunto (codisposição) ou em separado é uma questão meramente operacional.

A lama vermelha sofre uma lavagem, através de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságue para a recuperação do NaOH.

O custo de produção de alumina varia muito com a qualidade da bauxita. A produtividade da alumina e qualidade no processo Bayer são afetados por diversas variáveis, tais como: cinética de precipitação de hidrato, termodinâmica dos solutos iônicos, as condições das plantas de processo e suas variações, *design* de equipamento ou hidrodinâmica e papel de todas as impurezas que desaceleram o crescimento hidrato/aglomeração no circuito de precipitação (Sonthalia *et al.*, 2013).

Uma quantidade considerável de resíduo de alumina é gerada no Processo Bayer, que é capturado pelos precipitadores eletrostáticos utilizados na etapa de calcinação. De acordo com Ayala e Fernández (2015), a produção anual do pó gerado

nos electrofiltros é cerca de 80.000 a 100.000 toneladas, consistindo de uma mistura de alfa e theta alumina e gibbsita. Este resíduo, que é rico em  $Al_2O_3$ , pode ser incorporado em massas cerâmicas (Klauber *et al.*, 2011; Junkes *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2014; Coronado *et al.*, 2015).

## **2.4 Reciclagem de Resíduos Industriais para Uso em Cerâmica**

O desenvolvimento industrial e o aumento populacional levam a uma maior produção de alimentos e bens de consumo, além da maior exploração dos recursos naturais. Um dos maiores problemas ambientais da atualidade encontra-se nas atividades industriais através, principalmente, da produção de resíduos lançados diretamente em sistemas naturais sem observação de critérios definidos, com grande potencial poluidor do solo, águas subterrâneas e superficiais e, conseqüentemente, queda na qualidade de vida da população (Costa *et al.*, 2010; Ho *et al.*, 2017; Kinnunen *et al.*, 2018).

As massas utilizadas na fabricação de produtos da cerâmica tradicional, em particular do setor de materiais de construção civil, têm sido consideradas ideais para incorporação de alguns resíduos industriais, devido à semelhança de composição química (Junkes *et al.*, 2012; Moura *et al.*, 2013), esta alternativa além de preservar o meio ambiente vem a ser uma das maneiras de preservar as reservas naturais. Dentro deste contexto, trabalhos têm sido desenvolvidos pela comunidade acadêmica buscando diminuir os impactos ocasionados pelo descarte inadequado de resíduos industriais. Dentre estes, pode-se citar: a utilização da lama proveniente do processo de refino da bauxita (Vieira *et al.*, 2007); uso do pó proveniente do corte e polimento de ardósia para produção de peças cerâmicas refratárias (Oliveira *et al.*, 2008); utilização de cinzas e resíduos industriais da bauxita na produção de membranas porosas (Dong *et al.*, 2009); síntese de membranas a partir de caulim e pó rico em alumina (Abbasi *et al.*, 2010); incorporação de resíduos de corte de rochas ornamentais como matéria-prima em um corpo de porcelana aluminizada (Silva *et al.*, 2011); uso de lamas provenientes de processos gnaisse e corte varvito para produção de porcelana cerâmica (Junkes *et al.*, 2012); uso de resíduo de vidros em produtos industriais foram apresentados como uma alternativa para matérias-primas tradicionais em produção cerâmica (Marinoni *et al.*, 2013); reciclagem de cinzas residuais para a produção de membranas cerâmicas porosa (Cao *et al.*, 2014);

preparação de cerâmica porosa utilizando resíduos de isoladores elétricos (Xu *et al.*, 2015a); blocos porosos de mulita com composições contendo caulim e resíduo de alumina (Silva *et al.*, 2016); preparação e caracterização de placas cerâmicas usando resíduos sólidos (Ji *et al.*, 2017).

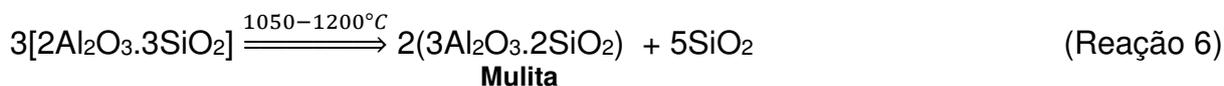
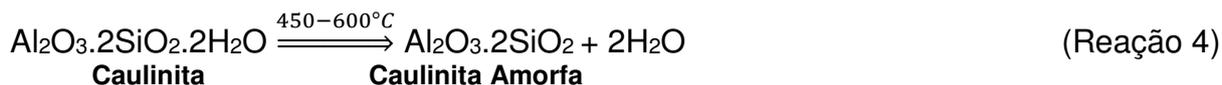
## **2.5 Evolução Microestrutural, após Aquecimento, de Argilas**

As argilas são as principais matérias-primas nas indústrias de produtos da cerâmica tradicional. Durante o tratamento térmico, as argilas passam por uma série de mudanças físicas e químicas que determinam predominantemente as propriedades do produto final. Estas alterações variam significativamente de acordo com o tipo de argila.

As argilas podem ser classificadas com base na sua composição química, o comportamento de fusão, a composição mineralógica e plasticidade. Uma vez que as argilas são formadas de depósitos naturais durante longos processos geológicos, elas são misturas complexas de diferentes minerais (Bakr, 2011; Boussois *et al.*, 2014; Knapek *et al.*, 2016).

Durante a queima, os argilominerais sofrem modificações estruturais (desidratação, desidroxilação, decomposição e formação de novas fases, vitrificação, etc) transformando profundamente o material argiloso original. Este processo ocorre através de alta temperatura, nas quais as transformações minerais de baixa pressão são influenciadas, principalmente, pela composição química e mineralógica da argila original, a sua distribuição granulométrica, a temperatura máxima de aquecimento, a taxa de aquecimento, tempo de queima e a atmosfera do forno (Trindade *et al.*, 2009). A grande diversidade de novas fases formadas ocorre devido as condições de queima, à composição química, particularmente, substituições tetraédricas e octaédricas e, também, à natureza dos minerais associados (Khalfaouie Hajjaji, 2009; Gonçalves *et al.*, 2014).

No processo de queima da caulinita ocorrem diversas reações (de acordo com as reações 4, 5, 6 e 7), as quais são motivo de estudos por parte dos pesquisadores, devido a controvérsias relacionadas à composição e estruturas de fases intermediárias que se formam durante a queima (Aza *et al.*, 2014).



Sabe-se que a primeira transformação que ocorre é a desidroxilação da caulinita a cerca de 500°C e a formação, em um curto intervalo, de metacaulinita ordenada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). As fases intermediárias do processo, a cerca de 950°C, têm sido descritas como fase do tipo espinélio, que se pensa ser de Al-Si-espinélio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) ou Al-espinélio ( $\gamma$ -alumina,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A 1200°C é observada a presença da fase mulita. A quantidade de sílica na mulita é menor do que na caulinita, e, assim, durante as reações térmicas o excesso de sílica amorfa aparece como sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e, eventualmente, se cristaliza como cristobalita a cerca de 1260°C (Bauleke, 2010; Shoal *et al.*, 2011; Allegretta *et al.*, 2017).

Segundo estudos realizados por McConville e Lee (2005), observou-se que em materiais argilosos ilíticos as transformações de fases ocorridas foram as seguintes (Figura 04):

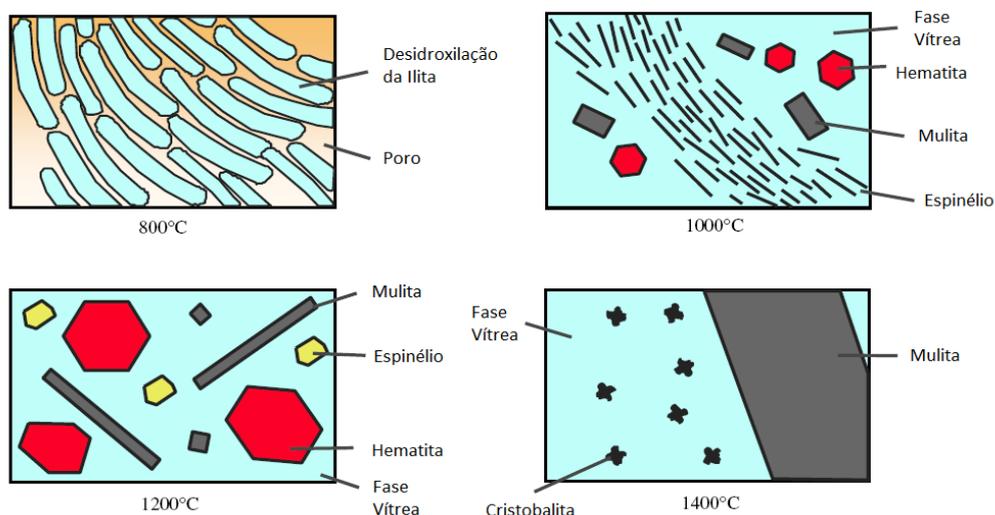


Figura 04 - Resumo das transformações térmicas observadas em uma argila ilítica (Mcconville e Lee, 2005).

Os argilominerais começaram a sofrer degradação formando sílica amorfa e regiões ricas em alumínio que se precipitam em forma de espinélio. Com o aumento da temperatura para 1200°C notou-se o crescimento das fases de mulita e hematita. Em 1400°C foi observado o surgimento da cristobalita, presença de grãos de mulita e de grande quantidade de fase vítrea.

As transformações de fases que foram observadas por McConville e Lee (2005) em montmorilonitas estão representadas na Figura 05. Observa-se que a estrutura da montmorilonita foi decomposta a uma temperatura de 800°C e, posteriormente, foram surgindo novas fases como espinélio e pequenos grãos de mulita. A 1100°C observou-se que a fase espinélio não estava mais presente, havendo um crescimento dos grãos de mulita. Na temperatura de 1300°C os pesquisadores McConville e Lee observaram fase mulítica e grande quantidade de fase vítrea.

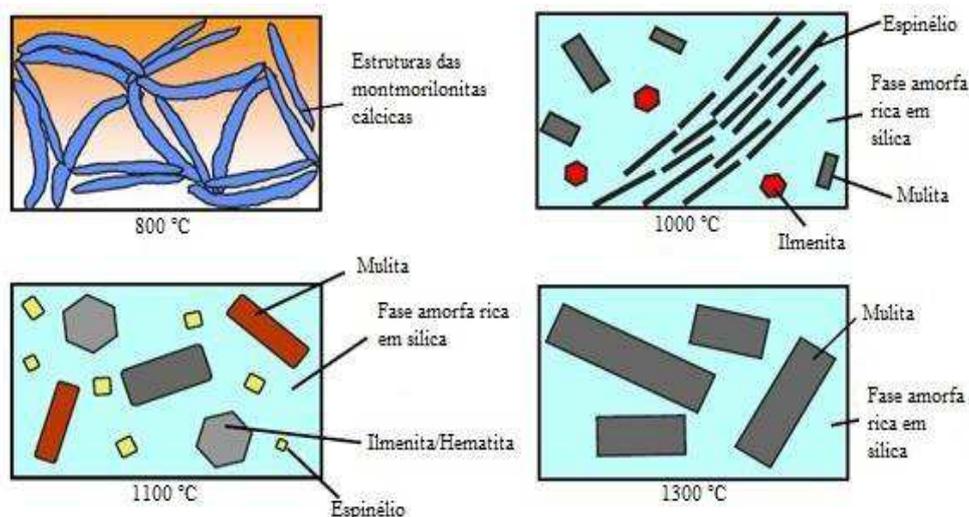


Figura 05 - Resumo das transformações térmicas observadas em uma argila montmorilonita (Mcconville e Lee, 2005).

### 2.5.1 Mulita

A síntese de mulita é um processo de grande interesse para muitos pesquisadores, pois esta fase possui importantes propriedades que são primordiais para vários setores industriais, como estabilidade térmica, baixa expansão térmica e condutividade, alto ponto de fusão e estabilidade química e alta resistência a choque térmico (Sembiring *et al.*, 2014).

Durante a síntese, o surgimento da fase mulita ocorre a partir da interação da argila com outros componentes da microestrutura. Acredita-se que este fenômeno

promove efeitos importantes sobre as propriedades mecânicas, devido a morfologia acicular desta fase e as tensões geradas na matriz vítrea, proveniente da natureza expansiva do seu mecanismo de formação (Lee *et al.*, 2008; Alves *et al.*, 2016; Deng *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018).

Através de estudos realizados por Chen *et al.* (2017b), buscando obter mulita com microestrutura e propriedades diferenciadas, a partir da bauxita e cinzas voláteis, com a adição de aditivos de sinterização, estes observaram que os aditivos e a temperatura tiveram influencia sobre a morfologia, razão de aspecto e velocidade de crescimento dos cristais de mulita. Os pesquisadores definiram, esquematicamente, o comportamento morfológico da nucleação, crescimento e entrelaçamento dos cristais de mulita em quatro estágios (Figura 06).

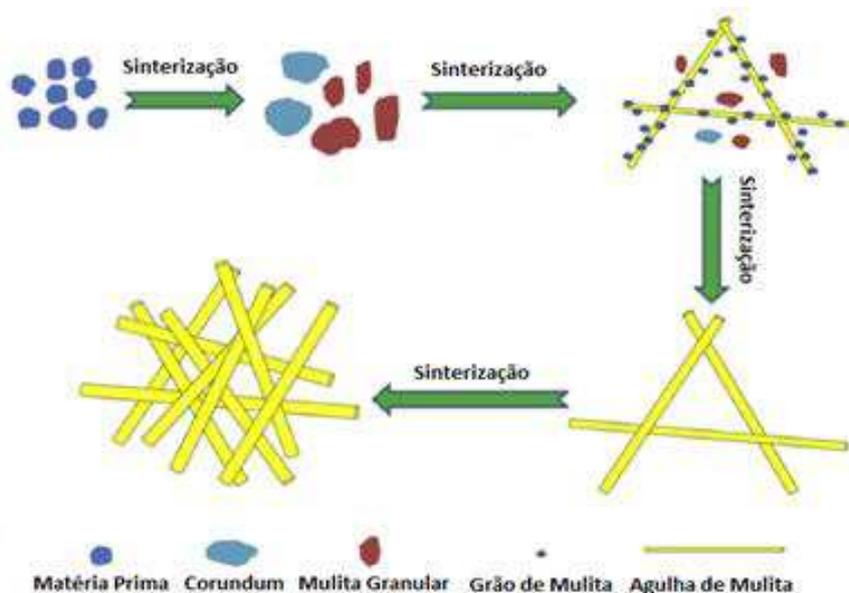


Figura 06 - Processo de formação de entrelaçamento dos cristais de mulita (Chen *et al.*, 2017b).

No primeiro e segundo estágios formam-se grãos de mulita, com morfologia granular e na forma de agulha. A seguir (terceiro e quarto estágios), as partículas granulares se unem às agulhas, estas crescem de forma aleatória e com o aquecimento ocorre o entrelaçamento das agulhas na forma de uma estrutura em rede.

De acordo com alguns autores (Boussois *et al.*, 2013; Jing *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014; Talou e Camerucci, 2015; Yu *et al.*, 2015), a mulita é a principal fase

responsável pelas propriedades mecânicas e refratárias de produtos cerâmicos obtidos a partir de argilas (Kumar *et al.*, 2014).

A síntese de mulita a partir dos óxidos individuais por métodos convencionais de estado sólido requer temperaturas próximas à 1600°C, mas métodos alternativos de síntese e de precursores têm sido relatados no favorecimento da síntese em temperaturas mais baixas (Santana *et al.*, 2014; Alves *et al.*, 2017).

Segundo Djangang *et al.* (2014), um fator que influencia o processo de síntese e sinterização de mulita é o tamanho de partículas dos precursores, que promovem a redução das distâncias de difusão e aumenta a força motriz para as reações que ocorrem durante a síntese e sinterização, melhorando a densificação, pois favorece o melhor empacotamento das partículas, alcançando-se maior densidade.

Existem diversos tipos de precursores que são utilizados na síntese de mulita, por exemplo, aluminossilicatos, misturas sol, massas cerâmicas adicionadas com resíduo de alumina e casca de arroz.

Há uma variedade de métodos de síntese de mulita, dentre as quais pode-se citar: a utilização de minerais naturais e componentes contendo alumina e sílica (Yoshida *et al.*, 2010). Um exemplo é a utilização de massas contendo aluminossilicatos com adição de caulim e resíduo de alumina.

A utilização do caulim como material precursor para obtenção de mulita tem sido objeto de muitas pesquisas (Chen *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2009; Bagchi *et al.*, 2010; Ptáček *et al.*, 2012; Lecomte-Nana *et al.*, 2013; Sahraoui *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017; Rapin *et al.*, 2018), no entanto, existe excesso de SiO<sub>2</sub> na composição química do caulim, sendo necessário a adição de precursores ricos em alumina quando se deseja obter uma maior quantidade de mulita. Segundo Chen *et al.* (2004), que estudaram as transformações de fases do sistema caulim-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando misturas contendo esses componentes são sinterizadas acima de 1000°C ocorre a nucleação da mulita. Com o aquecimento a 1300°C, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se difunde na fase vítrea rica em sílica, formando mulita secundária pelo processo de dissolução-precipitação. O crescimento do cristal é controlado pela difusão dos núcleos, ou seja, pela velocidade de dissolução do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fase líquida rica em SiO<sub>2</sub> e a composição da fase líquida rica em sílica influencia na morfologia dos cristais de mulita, a qual é influenciada pelos níveis de impurezas das matérias-primas (Hou *et al.*, 2016).

## 2.6 Membranas Cerâmicas Tubulares

Membrana cerâmica é, basicamente, um filtro ou uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Algumas das características que define o tipo de aplicação e a eficiência na separação da membrana são a morfologia e a natureza do material que a constitui. Desta forma a aplicação da membrana cerâmica é função de sua microporosidade (Cao *et al.*, 2014).

A tecnologia de membrana, incluindo ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose reversa, tem sido amplamente empregada na purificação de água potável e tratamento de águas residuais. Nos últimos anos, as membranas de ultrafiltração e microfiltração inorgânicas/cerâmicas ganharam maior atenção. Embora seu preço seja mais alto, as membranas cerâmicas têm muitas vantagens sobre as membranas poliméricas tradicionais, incluindo alta resistência mecânica, alta resistência química e térmica, longa vida útil e biologicamente inerte (Zhu *et al.*, 2015a; Zhu *et al.*, 2015b; Yun *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2017; Shang *et al.*, 2017).

As membranas cerâmicas possuem melhores características de separação devido a alta permeabilidade e ao melhor controle na distribuição de poros, promovendo uma maior porosidade. Adicionalmente, as membranas possuem natureza altamente hidrofílica, permeabilidade elevada a baixa pressão, com um melhor controle sobre a incrustação. Estas características excepcionais levaram à aceitação rápida de membranas cerâmicas em vários tipos de indústrias, como: alimentícia, química, biológica e ambiental (Bukhari *et al.*, 2017).

A preparação de membranas inorgânicas porosas tubulares requer a seleção de matérias-primas adequadas. A moldagem por extrusão só é possível se a massa cerâmica, formada a partir das matérias-primas, possuir propriedades reológicas próximas as da argila (Yang e Tsai, 2008).

A utilização de argilas para confecção de membranas oferecem a vantagem de baixo custo quando comparados com materiais comuns utilizados na fabricação de membrana. As argilas são abundantes e necessitam de temperaturas de queima mais baixas quando comparadas com materiais de óxido metálico (alumina, zircônia, titânia e sílica) (Issaoui *et al.*, 2016; Bouazizi *et al.*, 2017). Estes materiais possuem potencial de aplicação na obtenção de membranas cerâmicas, podendo ser submetidos ou não a um beneficiamento visando alterar suas características físicas (Lima *et al.*, 2011).

A região nordeste do Brasil possui grandes reservas de matérias-primas naturais que apresentam composição química adequada à produção de cerâmicas, podendo minimizar os custos de produção de membranas cerâmicas (Silva, 2009).

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos porosos à base de minerais poderá contribuir para a inovação tecnológica, que vai acrescentar valor econômico a minerais naturais e resíduos industriais, que existem amplamente em todo o mundo e muitos dos quais não são bem utilizados. A valorização de resíduos industriais, inserindo os mesmos em massas cerâmicas é uma das alternativas que pode apresentar diversas vantagens quando comparado com o uso de recursos naturais primários, ou seja, redução do volume de extração de matérias-primas naturais, menor consumo de energia durante o processamento e menores níveis de emissão de poluentes. Mesmo que a incorporação dos resíduos seja feita em pequenas quantidades, as altas taxas de produção vão se traduzir em um consumo significativo dos resíduos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas as seguintes matérias-primas: argilas bentoníticas, provenientes do município de Cubati no estado da Paraíba; caulim, fornecido por uma indústria beneficiadora do Nordeste; resíduo proveniente dos precipitadores eletrostáticos presentes na etapa de calcinação do Processo Bayer, sendo fornecido por uma empresa produtora de alumina e alumina reativa da indústria Almatris Premium Alumina do tipo CT3000 LS SG importada da Alemanha. Os materiais foram denominados da seguinte forma: Argila Verde Inferior (A), Argila Cinza Inferior (B), Caulim (C), Alumina (D) e Resíduo de Alumina após Moagem (E).

#### 3.2 Métodos

O trabalho experimental foi dividido em quatro etapas. Na Figura 07 estão apresentadas as primeiras atividades experimentais, beneficiamento e caracterização das matérias-primas, e na Figura 08, conformação e caracterização dos corpos de prova.

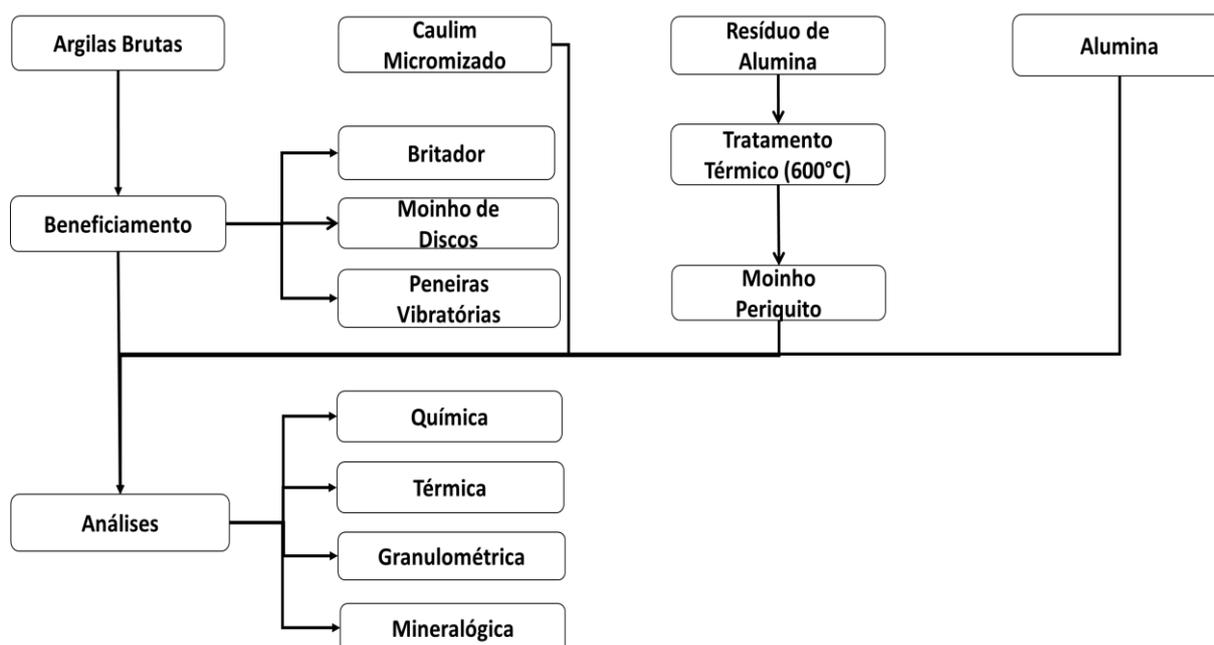


Figura 07 - Fluxograma da metodologia do beneficiamento e caracterização das amostras (Etapas 1 e 2).

- Beneficiamento e caracterização das matérias-primas

### 3.2.1 Etapa 1 – Beneficiamento das Matérias-Primas

O processo de beneficiamento das argilas naturais consistiu-se na moagem em moinho de discos, peneiramento em peneira vibratória ABNT nº 200 e posterior caracterização química, granulométrica, térmica e mineralógica.

### 3.2.2 Etapa 2 – Tratamento do Resíduo de Alumina

O processo de tratamento do resíduo foi constituído de uma calcinação na temperatura de 600°C (eliminar algumas impurezas presentes no resíduo) e taxa de aquecimento de 5°C/min, seguido de uma análise granulométrica. O resíduo proveniente do processo de obtenção da alumina foi moído em moinho do tipo periquito por 45min, para redução de tamanho das partículas. O pó foi submetido a caracterização química, granulométrica, térmica e mineralógica.

### Caracterização das Matérias-Primas (Etapas 1 e 2)

A caracterização das argilas e formulações foram realizadas com os materiais passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm).

#### - Análise Química (AQ)

A composição química foi determinada por meio de fluorescência de raios X, utilizando um equipamento modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

#### - Análise Granulométrica (AG)

Para esta finalidade foi utilizado um granulômetro CILAS modelo 1064 LD. As amostras foram dispersas em 315mL de água destilada e 10ml de dispersante (Hexametáfosfato de Sódio) em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 na velocidade de 23.000rpm, por 5 min.

#### - Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

Foi utilizada uma aparelhagem de análises térmicas RB – 300, da BP Engenharia, utilizando velocidade de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura máxima de 1000°C para as argilas, resíduo de alumina e alumina. Entretanto, para as formulações, foi utilizada velocidade de aquecimento de 10°C/min até a temperatura máxima de 1400°C.

#### - Análise de Absorção de BET

A partir das amostras de resíduo de alumina calcinado e moído nos tempos de 45 e 90min, foi realizada uma caracterização textural das partículas pelo método de BET, a fim de calcular a área superficial específica das partículas, volume de poro, e tamanho de poro, utilizando um analisador de área superficial Quantachrome, modelo NOVA 3200e.

#### - Difração de Raios X (DRX)

Para análise mineralógica foi utilizado o difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, com radiação Cu K $\alpha$  (40KV/40mA), tensão de 40KV, corrente de 30mA, passo de 0,02°, no intervalo de 5° a 60°. A difração de raios X foi usada para identificar os minerais presentes nas amostras após beneficiamento e após tratamento térmico. As fases cristalinas foram identificadas e quantificadas usando o método padrão interno e a relação I/I<sub>cor</sub> apresentada nos cartões padrão JCPDS. O cálculo foi realizado utilizando o programa de software PCPDFWIN.

- Formulação das massas cerâmicas

### 3.2.3 Etapa 3 – Formulação e Caracterização das Massas

Para definir as formulações foi utilizada a estequiometria da mulita, como principal parâmetro, analisando a composição química das argilas, do resíduo de alumina e da alumina (Apêndice). As formulações estudadas estão apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01 – Formulações estudadas.

Formulação	Argilas
F1	70,32% de A + 29,68% de E
F2	70,82% de A + 29,18% de D
F3	68,21% de B + 31,79% de E
F4	68,72% de B + 31,28% de D
F5	78,67% de C + 21,33% de E
F6	79,05% de C + 20,95% de D

As formulações foram submetidas as mesmas caracterizações das matérias-primas, utilizando os mesmos equipamentos e mesmas condições.

As etapas de conformação, queima e caracterização dos corpos de prova estão apresentadas no fluxograma da Figura 8.

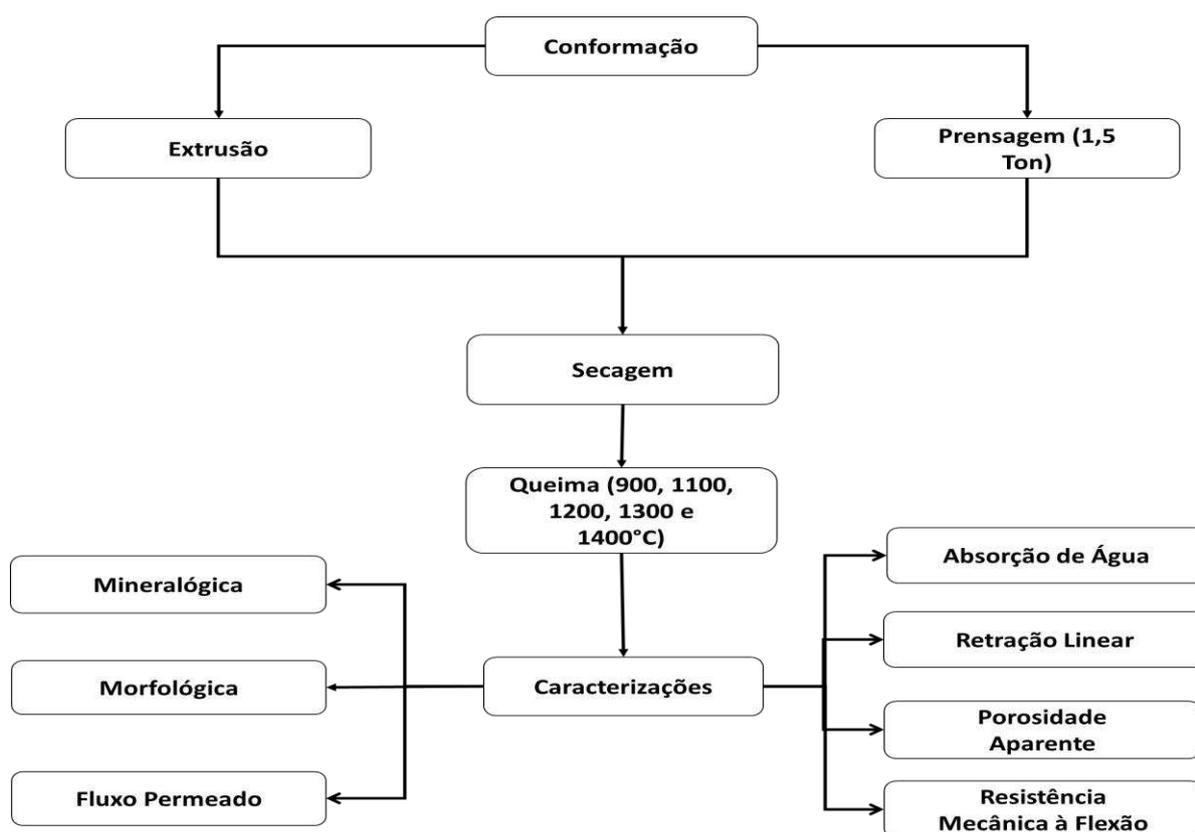


Figura 08 - Fluxograma da metodologia de conformação, queima e caracterização das formulações (Etapas 3 e 4).

- Conformação, queima e caracterização dos corpos de prova

- Prensagem Uniaxial

Os corpos de prova foram conformados pelo método de prensagem uniaxial, utilizando uma prensa da marca Servitech 30 toneladas, modelo CT-335, molde prismático de seção retangular de dimensões 50mm x 15mm x 15mm. A pressão aplicada foi de 7MPa por 10 segundos e 10MPa por 20 segundos. Foram confeccionados 10 corpos de prova para cada formulação.

- Extrusão

Para as massas contendo resíduo de alumina, foi analisado o comportamento quanto à plasticidade, empregando-se o método de Casagrande (NBR-6459/ABNT – Determinação do Limite de Liquidez de Solos e NBR-7180/ABNT – Determinação do Limite de Plasticidade de Solos). Para melhorar o fluxo do material na extrusora, foi adicionado 1% de aditivo (Carboximetilcelulose). Foi utilizado uma extrusora a vácuo (modelo 3FAS fabricada pela empresa SEW do Brasil Ltda), boquilha de formato tubular, com diâmetro interno de 8mm e diâmetro externo de 11mm. Foi definido o comprimento de 150mm para os corpos de prova.

- Secagem e queima

Após conformação, os corpos de prova foram secos em estufa na temperatura de 110°C por 24h e queimados em temperaturas na faixa de 900 a 1400°C, taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 60min, forno de laboratório tipo mufla da marca Maitec Inti, Flyever Equipamentos – FE50RP Controlador. Após tratamento térmico, foram analisadas as fases formadas e determinadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração linear, porosidade aparente e resistência mecânica à flexão em três pontos.

### 3.2.4 Etapa 4 – Caracterização Mineralógica e Morfológica das Fases Formadas nas Peças Cerâmicas

Na etapa de caracterização mineralógica e morfológica foram utilizadas as técnicas difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

#### Caracterização dos Corpos de Prova (Etapa 4)

##### - Difração de Raios X (DRX)

Para análise mineralógica realizada na etapa 4, foi utilizado o mesmo equipamento e parâmetros, das etapas 1 e 2.

##### - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, Phillips, modelo XL30FEG. Foi analisada a superfície de fratura das amostras atacadas com HF (40%) para observar a morfologia dos grãos de mulita.

#### Propriedades Físico-Mecânicas

Foram analisadas algumas propriedades físicas e mecânicas, tais como: absorção de água, retração linear, porosidade e resistência à flexão.

##### Absorção de Água (AA):

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

sendo AA a absorção de água (em %);  $P_u$  o peso do corpo de prova úmido (em g); e  $P_s$  o peso do corpo de prova seco (em g).

Porosidade Aparente (PA):

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

sendo PA a porosidade aparente (em %);  $P_u$  o peso do corpo de prova úmido (em g);  $P_s$  o peso do corpo de prova seco (em g); e  $P_i$  o peso do corpo de prova imerso em água (em g).

Retração Linear (RL):

$$R_Q (\%) = \frac{L_{11} - L_1}{L_1} \quad (\text{Equação 3})$$

sendo  $R_Q$  as variações das dimensões lineares em porcentagem após queima;  $L_1$  o comprimento (em cm) do corpo de prova após secagem a 110°C;  $L_{11}$  o comprimento (em cm) do corpo de prova após queima.

Resistência Mecânica à Flexão (TRF):

A resistência mecânica dos corpos de prova prensados foi determinada pela tensão ou módulo de ruptura à flexão em três pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos da SHIMADZU Autograph AG-X, capacidade máxima de 50KN. O ensaio foi realizado com célula de carga de 5KN e velocidade de 0,5mm/min.

$$TRF (\text{Kgf/cm}^2) = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (\text{Equação 4})$$

sendo P a carga em N atingida no momento da ruptura; L a distância em mm entre os pontos de apoio do corpo de prova; b a largura em mm do corpo de prova; h a altura em mm do corpo de prova.

## - Fluxo Permeado das Membranas

Para medida de fluxo com escoamento tangencial foi utilizado um sistema desenvolvido por Silva *et al.* (2013) e representado na Figura 09.

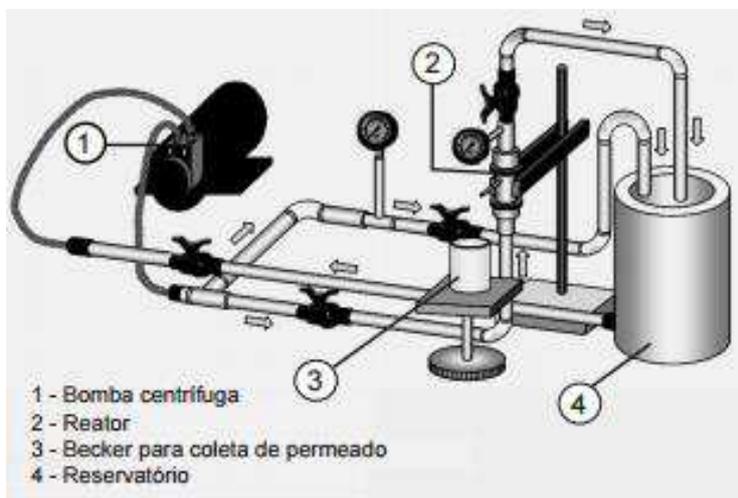


Figura 09 - Representação esquemática do sistema de fluxo com escoamento tangencial.

No sistema, para coletar o fluxo permeado, foi utilizado um reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros, uma bomba centrífuga, marca Procon, série 5, 1725rpm, pressão máxima de 17,34kgf/cm<sup>2</sup>, com vazão ajustada em 300L/h, um reator e dois manômetros, com escalas de 0 a 14kgf, para medir a pressão do fluxo de água no sistema. As pressões utilizadas foram de 1; 1,5 e 2Bar, e tempo de coleta dos volumes de fluxo permeado de 3 minutos.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 02 está apresentada os dados da composição química das matérias-primas.

Tabela 02 – Dados da composição química das matérias-primas.

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Outros Óxidos	PF <sup>1</sup>
A	43,5	24,0	2,4	0,6	6,5	0,6	0,7	0,4	21,3
B	47,7	20,7	2,6	0,3	5,3	1,2	0,7	0,4	21,1
C	44,7	38,8	1,0	0,8	0,5	-----	-----	0,1	14,1
D	-----	99,8	-----	0,1	0,1	-----	-----	-----	ND
E	0,3	97,5	-----	-----	-----	-----	-----	2,2	ND

PF<sup>1</sup> – Determinada em forno à 1000°C. ND – Não determinado.

As amostras apresentaram perda de massa de 14,1 a 21,3%, que está relacionada à perda de água adsorvida e das hidroxilas dos argilominerais, bem como, oxidação da matéria orgânica (Semiz, 2017). A maior perda ao fogo, dentre as argilas estudadas, foi a da amostra A (21,3%). Observou-se que o teor de SiO<sub>2</sub>, para as argilas, variou de 43,5 a 47,7%, valores típicos encontrados nas bentonitas brasileiras e americanas (Gomes *et al.*, 2012). O material que possui maior relação alumina/silica é amostra C (0,87), sendo a amostra B a que teve menor relação (0,43). A amostra com maior quantidade de óxido de ferro é a A (6,5%), e a com menor percentual desse óxido é a amostra C (0,5%). A quantidade de óxidos fundentes presentes nas amostras foi maior na amostra A.

A amostra D apresentou 99,8% de pureza, possuindo traços de óxido de potássio e ferro. A amostra E tem uma coloração acinzentada, podendo indicar a presença de fuligem resultante da combustão incompleta do óleo BPF utilizado nessa etapa do processo Bayer (Guimarães *et al.*, 2012). Esse resíduo é composto majoritariamente de óxido de alumínio (97,5%), o que faz dele um excelente precursor rico em alumina.

A Figura 10 ilustra as curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas.

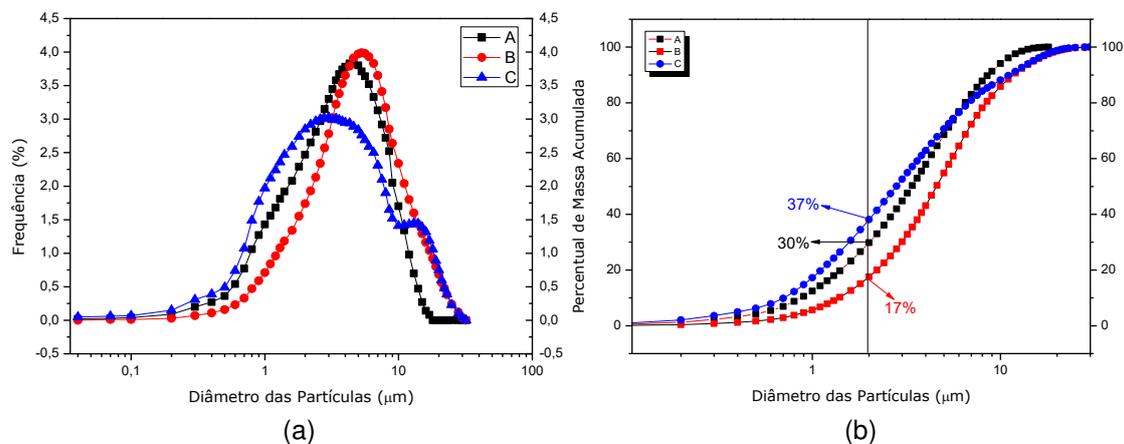


Figura 10 - Curvas de distribuição granulométrica das argilas: A, B e C.

Observa-se que as amostras A, B e C apresentaram distribuição de tamanho partículas abaixo de  $2,0\mu\text{m}$  em torno de 30, 17, 37%, respectivamente. A amostra que apresentou maior percentual de partículas finas ( $<2,0\mu\text{m}$ ) foi a amostra C. Esta amostra, provavelmente, possuirá maior cinética de reação, o que favorecerá a difusão entre as partículas. As amostras A, B e C apresentaram distribuição média de suas partículas em  $4,13$ ,  $5,71$  e  $4,44\mu\text{m}$ .

A Figura 11 ilustra as curvas de distribuição granulométrica do resíduo de alumina antes e após moagem em tempos de moagem de 45 e 90min.

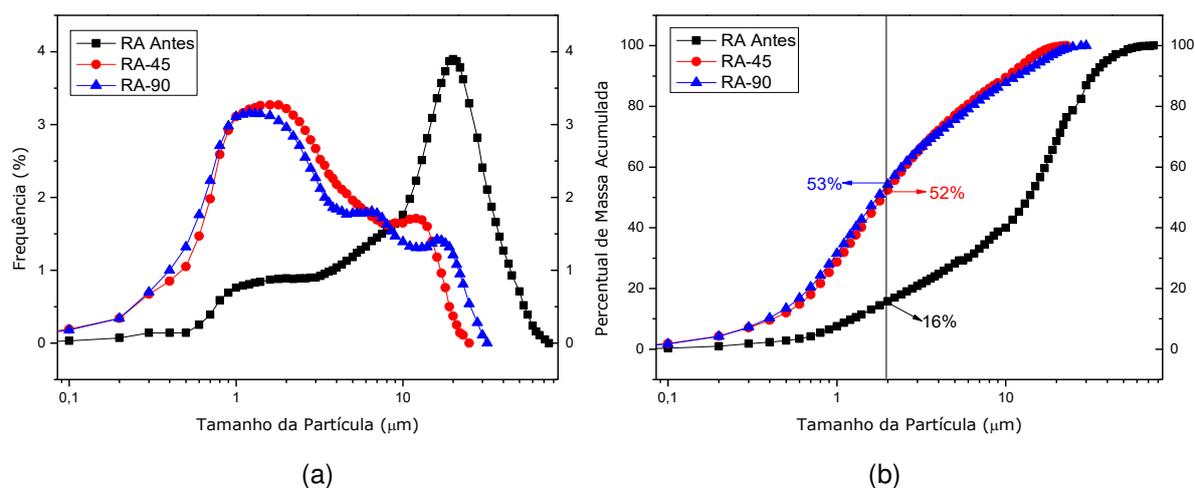


Figura 11 - Curvas de distribuição granulométrica do resíduo de alumina antes e após moagem 45 e 90min.

Observa-se que, para a amostra de resíduo de alumina natural, a distribuição granulométrica das partículas apresenta-se com maior frequência entre 10 e 30 $\mu\text{m}$ . Esta amostra após processo de moagem por 45min apresentou a curva de distribuição granulométrica deslocada para esquerda, mostrando que o tamanho das partículas foi reduzido para em torno de 2 $\mu\text{m}$ , indicativo de que o processo de moagem foi eficiente. Para o tempo de moagem de 90min observa-se que a curva de distribuição granulométrica teve frequência semelhante. Observa-se que para a curva de distribuição acumulada (Figura 11 (b)) a amostra de resíduo natural possui 16% de partículas de tamanhos menores de 2 $\mu\text{m}$ , enquanto que a amostra de resíduo de alumina moída a 45 e 90min, possui aproximadamente 52% nessa faixa granulométrica. Logo, como o tempo de moagem a 90min teve resultados semelhantes aos de 45min, o tempo de moagem utilizado nesta pesquisa foi de 45min.

A Figura 12 ilustra as curvas de distribuição granulométrica da alumina e do resíduo de alumina calcinado e após moagem durante 45min.

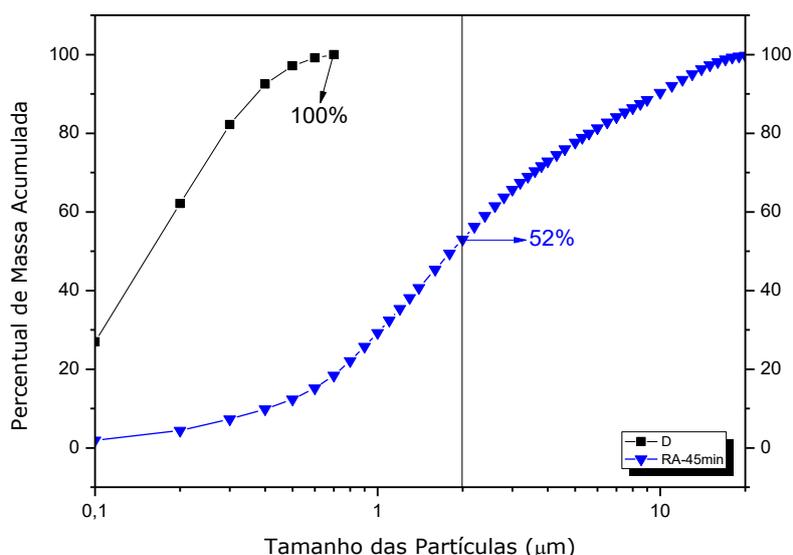


Figura 12 - Curvas de distribuição granulométrica da amostra de alumina (D) e resíduo de alumina (RA) após moagem.

Pode-se observar que a distribuição granulométrica da amostra D possui diâmetro para todas as faixas menor do que a amostra RA. Na amostra D os diâmetros nas faixas de  $D_{10\%}$ ,  $D_{50\%}$  e  $D_{90\%}$  foram de 0,06 $\mu\text{m}$ , 0,21 $\mu\text{m}$ , 1,61 $\mu\text{m}$ , respectivamente, com diâmetro médio de 0,47 $\mu\text{m}$ . Para a amostra RA os diâmetros nas faixas de  $D_{10\%}$ ,  $D_{50\%}$  e  $D_{90\%}$  foram de 0,42 $\mu\text{m}$ , 1,86 $\mu\text{m}$ , 10,29 $\mu\text{m}$ , respectivamente, com diâmetro médio de 3,61 $\mu\text{m}$ . A amostra de alumina apresentou tamanho de partícula inferior ao

do resíduo de alumina após moagem, em torno de oito vezes menor. O resíduo apresentou elevado percentual (52%) de partículas com diâmetro inferior a  $2,0\mu\text{m}$ , que também é uma característica de fundamental importância no processo de difusão dos íons durante a síntese de mulita.

A Figura 13 ilustra as curvas termodiferenciais (ATD) e gravimétricas (TG) das matérias-primas.

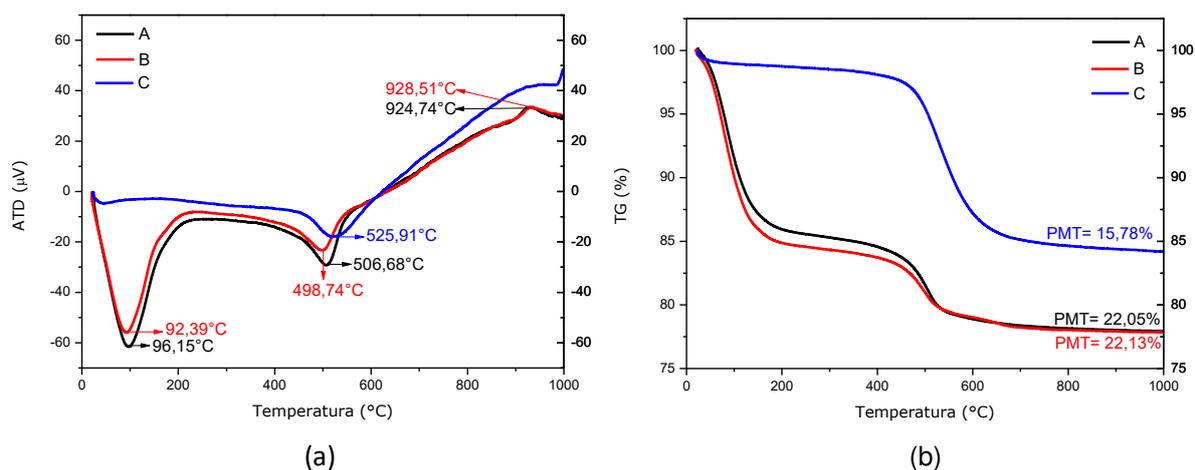


Figura 13 - (a) curvas termodiferenciais (ATD) e (b) curvas termogravimétricas (TG).  
PMT = Perda de Massa Total, das argilas.

Nas curvas ATD (a) das amostras A e B observa-se picos endotérmicos em 96,15 e 92,39  $^{\circ}\text{C}$  referentes à presença de água livre, e em torno de 500  $^{\circ}\text{C}$  outro pico endotérmico referente à presença de hidroxilas da folha octaédrica da esmectita e caulinita. Nas temperaturas entre 920 e 930  $^{\circ}\text{C}$  nas amostras A e B observa-se picos exotérmicos devido a nucleação da mulita. Nas curvas TG (b) para A e B observa-se que a perda de massa entre 25 e 200  $^{\circ}\text{C}$  foi de 14,02 e 15,13%, respectivamente, devido à perda de água livre e adsorvida. Entre 400 e 600  $^{\circ}\text{C}$  observa-se uma perda de massa de 5,72 e 4,74% para A e B, respectivamente, referente a desidroxilação das argilas. A perda de massa total foi aproximadamente de 22% para ambas as amostras.

Para a curva ATD da amostra C nota-se um pico endotérmico em 525,91  $^{\circ}\text{C}$ , analisando a curva TG percebe-se que ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 13% entre 400 e 700  $^{\circ}\text{C}$ , proveniente da desidroxilação da caulinita. A perda de massa total da amostra C foi de 15,78%. Em 1000  $^{\circ}\text{C}$  observa-se pico exotérmico, o qual está relacionado a nucleação da mulita.

A Figura 14 ilustra as curvas das análises termodiferenciais (ATD) e gravimétricas (TG) dos precursores ricos em alumina. Na curva ATD (a), a mostra E apresentou um pico endotérmico característico da presença de água em 66,83°C.

A curva TG (b), da amostra D, apresenta uma pequena perda de massa total (0,77%) entre 200 e 1000°C, demonstrando ser um material de elevada pureza. A TG da amostra E apresenta uma perda de massa total de 11,13% referente a perda de água e matéria orgânica.

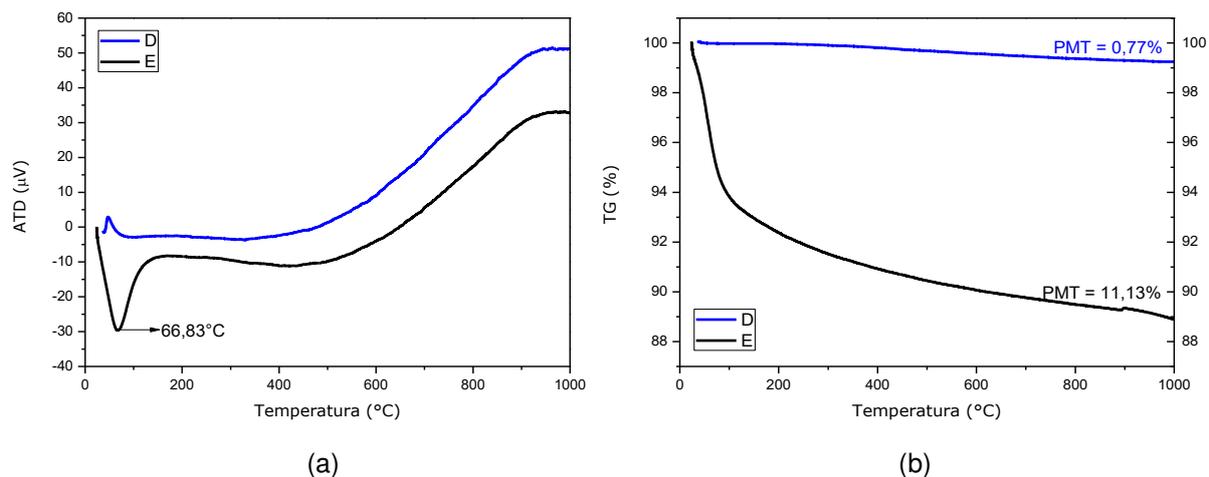


Figura 14 - (a) curvas termodiferenciais (ATD) e (b) curvas termogravimétricas (TG).  
PMT = Perda de Massa Total, dos precursores ricos em alumina.

Na Tabela 03 estão apresentados os dados de área superficial determinada por BET do resíduo de alumina natural calcinado a 600°C, antes e após moagem em tempos de 45 e 90min.

Tabela 03 – Dados da área superficial do resíduo de alumina.

Amostra	Área Superficial Cumulativa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poro (cc/g)	Tamanho de Poro (Å)
RA	8,71	0,73	3,60
RA-45	8,89	0,69	3,43
RA-90	8,21	0,70	3,60

RA: Resíduo de Alumina; RA-45: Resíduo de Alumina Moído em 45min; RA-90: Resíduo de Alumina Moído em 90min.

Observa-se que o resíduo de alumina antes da moagem apresentou área superficial de 8,71m<sup>2</sup>/g, volume de poro de 0,73cc/g e tamanho de poro de 3,60Å. O resíduo após moagem por 45min apresentou um aumento da área superficial das suas partículas para 8,89m<sup>2</sup>/g, mostrando que a moagem do material foi eficiente, ou seja,

as partículas ficaram menores. A moagem do resíduo de alumina por 90min teve como resultado a diminuição da área superficial das partículas para 8,21m<sup>2</sup>/g.

Observa-se que o aumento da área superficial das partículas possibilitou uma diminuição de volume e de tamanho de poros. Após a análise dos resultados, foi estabelecido que o tempo de moagem do resíduo seria de 45min, pois o objetivo é trabalhar com uma maior área superficial, maior energia, buscando intensificar a cinética das reações.

A Figura 15 ilustra as curvas de DRX das argilas A, B e C.

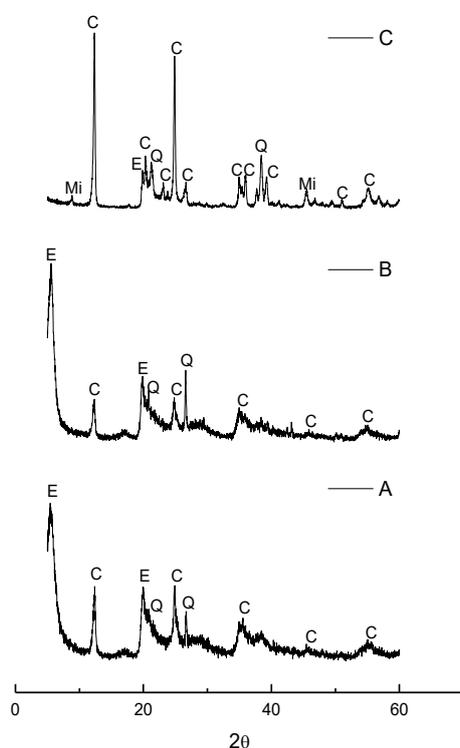


Figura 15 - DRX das argilas.  
(E: Esmectita; C: Caulinita; Q: Quartzo; Mi: Mica).

Nota-se que a amostra C apresenta as seguintes fases: caulinita (JCPDS 78-2110), picos de difração típicos da caulinita em  $2\theta = 12,2$  e  $24,8^\circ$ , que estão em concordância com a literatura (Chang *et al.*, 2007; Madejova, 2003), mica (JCPDS 83-1808) e uma presença reduzida de esmectita (JCPDS 13-0135). Para as argilas A e B, observa-se a presença de esmectita (JCPDS 13-0135), quartzo (JCPDS 46-1045) e caulinita (JCPDS 79-1570).

A Figura 16 ilustra as curvas de DRX da alumina e do resíduo de alumina.

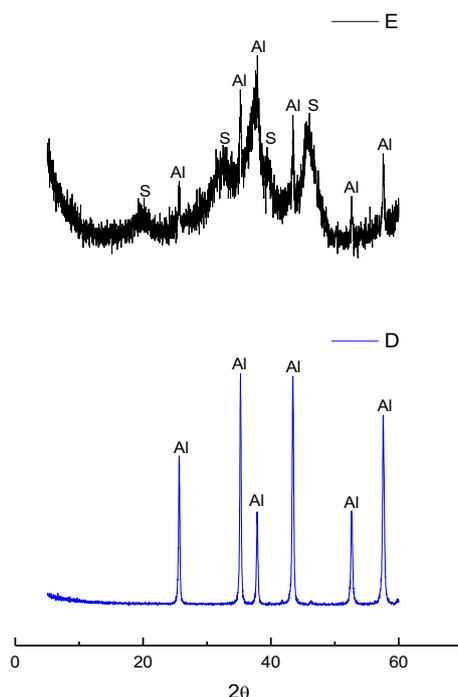


Figura 16 - DRX da alumina (D) e resíduo de alumina após moagem (E).  
(Al: Óxido de alumínio; S:  $\gamma$ -Alumina).

Analisando as curvas de raios X apresentados na Figura 16 nota-se que a amostra D apresenta unicamente a fase alumina (JCPDS: 46-1212) demonstrando ser um material de alta pureza. O difratograma da amostra E possui picos referentes ao óxido de alumínio (JCPDS: 10-0173) e alumina de transição ( $\gamma$ -alumina).

A Tabela 04 apresenta os dados da composição química das formulações estudadas. Observa-se que todas as formulações (com adição de resíduo de alumina e alumina) apresentaram percentuais de  $Al_2O_3$  superiores aos de  $SiO_2$ , sendo este comportamento esperado, pois o resíduo de alumina e a alumina são ricos em  $Al_2O_3$ . A maior proporção de óxido de alumínio para óxido de silício é muito importante, pois essas formulações se aproximam mais da estequiometria da mulita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). A formulação que teve maior relação alumina/sílica foi F4 (3,06) e a menor relação foi F5 (1,37), essa relação maior para a formulação F4 foi devido à formulação possuir uma maior proporção de óxido de alumínio, enquanto que a amostra F5 é uma argila adicionada a resíduo de alumina, pois além de óxido de alumina existem impurezas, resultando em uma menor relação alumina/sílica. A presença de óxido de alumínio foi maior em todas as formulações na qual foi adicionada alumina, enquanto que as

amostras com o resíduo de alumina apresentaram menores valores de relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Tabela 04 – Dados da composição química das formulações.

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Outros Óxidos	PF <sup>1</sup>
F1	32,8	51,7	2,1	0,5	4,3	0,5	0,5	0,5	0,3	6,8
F2	29,0	56,5	2,2	0,5	4,5	0,7	0,5	----	0,4	5,7
F3	26,6	61,1	2,1	0,2	2,7	0,6	0,4	0,8	0,1	5,4
F4	21,8	66,8	2,5	0,2	2,7	0,6	0,4	----	0,3	4,7
F5	36,5	50,1	1,1	0,6	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	10,7
F6	36,2	51,2	1,1	0,6	0,4	----	----	----	0,3	10,2

PF<sup>1</sup> – Determinada em forno à 1000°C.

Observa-se que a formulação que apresentou maior percentual de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos foi F1 e a que apresentou menor percentual foi F6, estes óxidos são importantes pois funcionam como fundentes, baixando a temperatura de formação de fase líquida na amostra, e sua viscosidade sendo influenciada pelas quantidades de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) (Riella *et al.*, 2002).

A Figura 17 ilustra as curvas de distribuição granulométrica das formulações contendo argilas e resíduo de alumina.

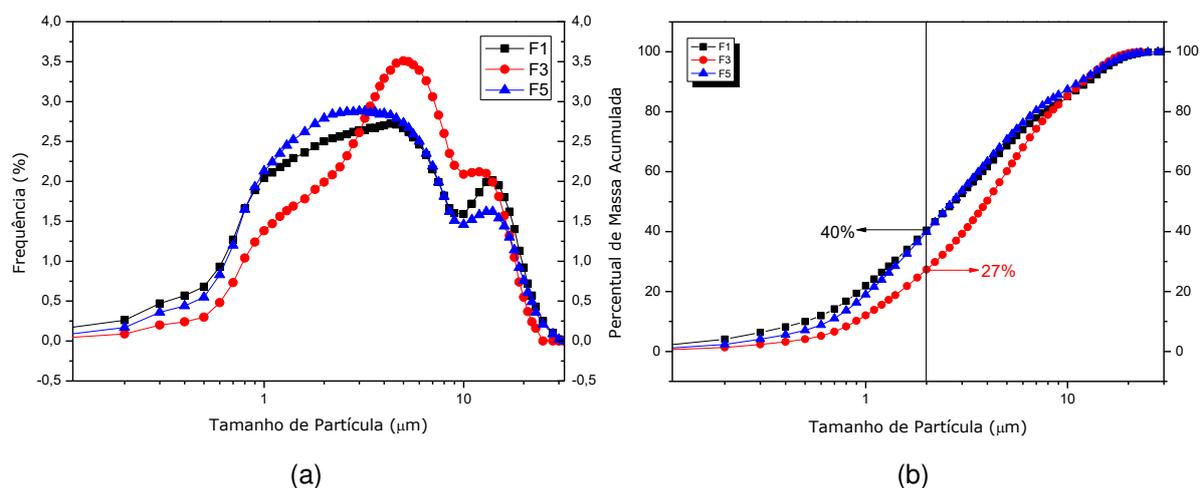


Figura 17 - Curvas de distribuição granulométrica das formulações contendo resíduo de alumina.

Nota-se que as formulações apresentaram curva de distribuição granulométrica com comportamento bimodal e distribuição de tamanho de partículas larga e homogênea, o que pode afetar de maneira que favoreça um melhor empacotamento

das partículas. O diâmetro médio da formulação F1 foi o maior ( $5,46\mu\text{m}$ ) dentre as formulações com resíduo de alumina e o menor foi o da F5 ( $4,43\mu\text{m}$ ).

A Figura 18 ilustra as curvas de distribuição granulométrica das formulações contendo argila e alumina.

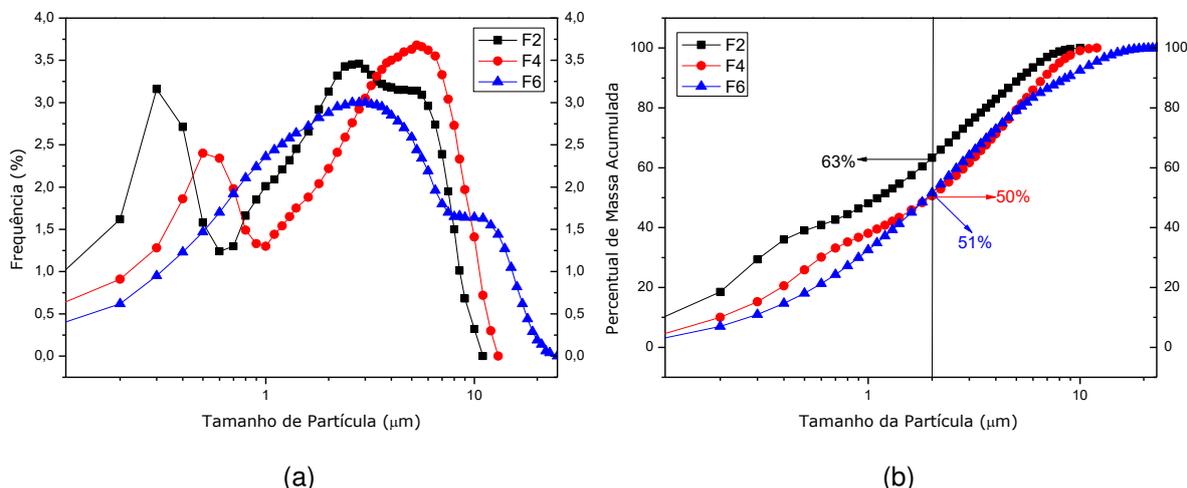


Figura 18 - Curvas de distribuição granulométrica das formulações contendo alumina.

Observa-se que a formulação F6 apresentou tamanho médio maior dentre as formulações contendo alumina, sendo o seu diâmetro médio na ordem de  $3,25\mu\text{m}$ , enquanto que a formulação F2 apresentou o menor de diâmetro médio ( $1,78\mu\text{m}$ ). As curvas de distribuição granulométrica apresentaram comportamento bimodal e uma tendência de deslocamento das curvas para direita (partículas com maiores diâmetros).

A Figura 19 ilustra as curvas termodiferenciais (ATD) e gravimétrica (TG) das formulações com resíduo de alumina e com alumina, respectivamente. A análise termodiferencial de F1 (a) e F3 (b) apresentou picos endotérmicos nas temperaturas de  $54,48$  e  $45,65^\circ\text{C}$ , indicativos da presença de água livre. O pico endotérmico em  $469,65^\circ\text{C}$ , que foi atribuído à desidroxilação das argilas. Um pico endotérmico visível entre  $700$  e  $800^\circ\text{C}$  foi atribuído a uma reação de transição rápida provavelmente desencadeada pelo início da sinterização da argila e alterações na estrutura cristalina. Os picos endotérmicos que ocorreram a  $1142$  e  $1159^\circ\text{C}$ , de acordo com estudos realizados por McConville e Lee (2005), nesta faixa de temperatura a fase espinélio que cristalizou a  $850^\circ\text{C}$  pode ter fundido, a fusão desta fase ocorre entre  $1100$  e  $1300^\circ\text{C}$ .

A formulação F5 (c) apresentou um pico endotérmico a  $504,12^\circ\text{C}$  causado pela desidroxilação da caulinita e um pico exotérmico a  $986,77^\circ\text{C}$ , que é normalmente

atribuído à nucleação do espinélio ou mulita. Estes dados corroboram com os observados por outros pesquisadores (Issaoui *et al.*, 2016; Drweesh *et al.*, 2016; Favero *et al.*, 2016).

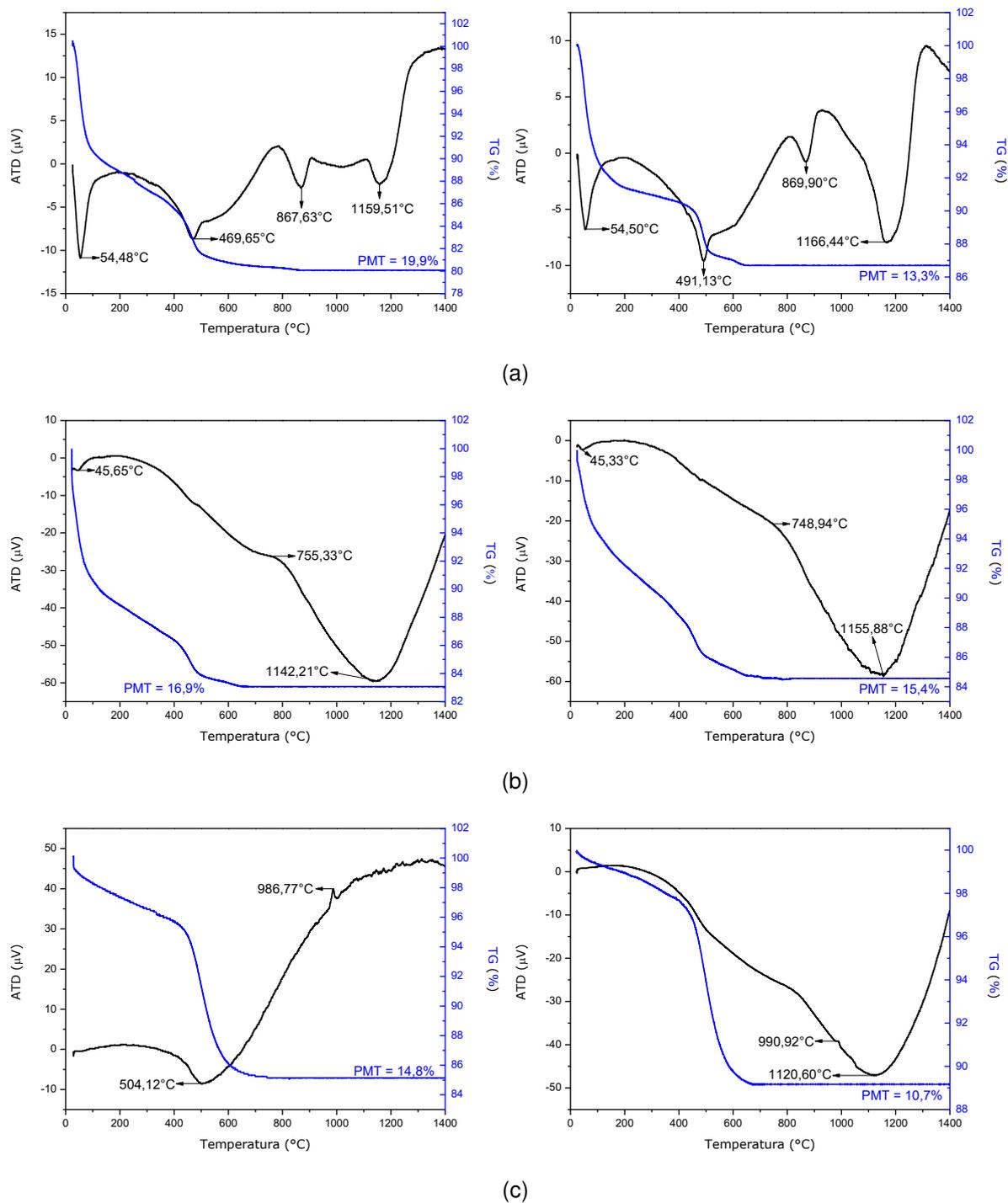


Figura 19 - Curvas termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) das formulações com resíduo de alumina e alumina, respectivamente (a) F1 e F2, (b) F3 e F4 e (c) F5 e F6.

PMT = Perda de Massa Total.

Na curva TG, observa-se que na faixa de temperatura de 25 a 200°C, a perda de água de cristalização e de umidade resultou em perda de massa de 13 e 12% nas amostras F1 e F3, respectivamente. Perdas de massa de 6,9 e 5% também foram visíveis na faixa de temperatura de 200 a 800°C, correspondendo à perda dos grupos hidroxilas em F1 e F3. A formulação F5 apresentou uma ligeira perda de massa (2,8%) atribuída à perda de água livre. A perda de massa de cerca de 12% que ocorreu entre 200 e 800°C foi atribuída à perda de grupos hidroxilo nas argilas. Nenhuma das formulações mostrou qualquer perda de massa em temperaturas acima de 800°C, indicando que a água nas camadas intermediárias foi completamente eliminada e todos os grupos de hidroxilas foram removidas da estrutura dentro deste intervalo de temperatura, comportamento também observado por Garg e Skibsted (2016) que analisaram as transformações térmicas de illita/esmectita.

A Figura 20 ilustra as curvas de DRX das formulações com resíduo de alumina e alumina.

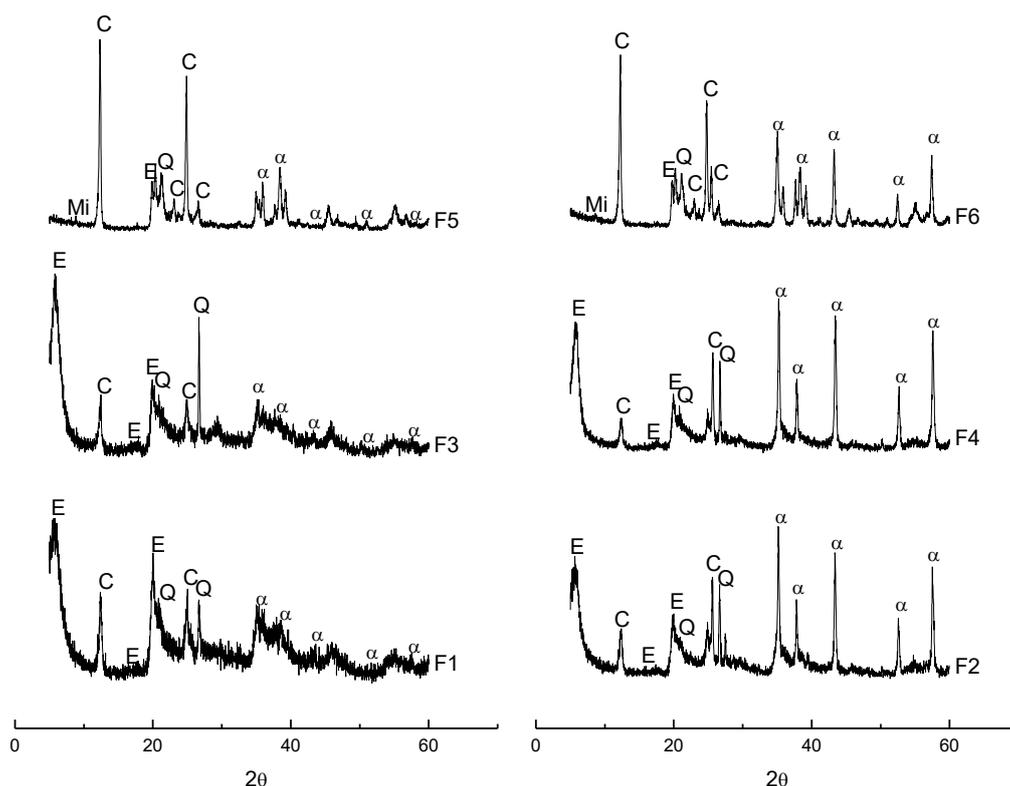


Figura 20 - DRX das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e alumina (F2, F4 e F6). (E: Esmectita; C: Caulinita; Q: Quartzo;  $\alpha$ : Corundum; Mi: Mica).

Observa-se que as fases presentes foram a esmectita (JCPDS 13-0135), caulinita (JCPDS 78-2110), quartzo (JCPDS 46-1045), mica (JCPDS 83-1808) e  $\alpha$ -

alumina (JCPDS 10-0173). Nas formulações nas quais foi adicionada alumina (F2, F4 e F6) observa-se que os picos de  $\alpha$ -alumina estão bem mais intensos do que as que foi adicionado resíduo de alumina. Isto corrobora com o fato da alumina ser um material de pureza em torno de 99,8% de óxido de alumínio, enquanto que o resíduo de alumina apresenta 97,5%.

A Figura 21 ilustra as curvas de DRX das formulações com resíduo de alumina queimadas nas temperaturas 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C, taxa de aquecimento 5°C/min e permanência de 60min.

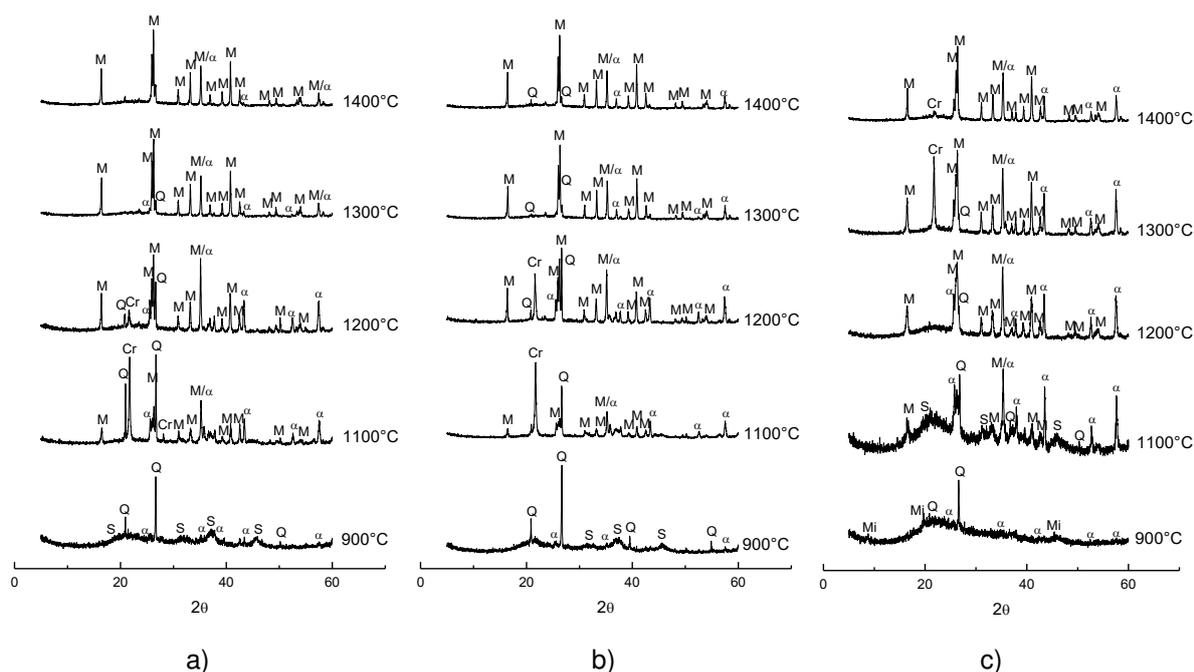


Figura 21 - DRX das formulações com resíduo de alumina a) F1, b) F3 e c) F5, sinterizadas nas temperaturas de 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C.

(S: Espinélio; Q: Quartzo;  $\alpha$ : Corundum; M: Mulita; Cr: Cristobalita; Mi: Mica).

Observa-se que para F1 a 900°C as fases presentes foram quartzo (JCPDS 46-1045), espinélio (JCPDS 21-1152) e alguns picos referentes a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 10-0173) que compõe o resíduo de alumina que foi adicionado à argila. Observa-se também formação da fase vítrea representada no difratograma por bandas localizadas em  $2\theta$  variando de 15 a 25°. Em 1100°C surgem os picos de mulita (JCPDS 79-1276) e cristobalita (JCPDS 76-0940). Verifica-se que de 1200 a 1400°C há uma intensificação dos picos de mulita, devido a maior energia fornecida e óxido de alumínio foi possível a maior formação de mulita.

Em F3 a 900°C observa-se que as fases presentes foram as mesmas fases da amostra F1. Com o aumento da temperatura para 1100°C observa-se o surgimento

de novas fases como cristobalita e mulita. Com o aquecimento nota-se que até a temperatura máxima de 1400°C houve uma intensificação dos picos de mulita, decomposição da fase cristobalita e diminuição dos picos de coríndon.

Para F5, na temperatura de 900°C, observa-se a presença das fases mica (JCPDS 83-1808), quartzo (JCPDS 46-1045) e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-0173), bem como formação de fase vítrea. Com o aumento da temperatura a 1100°C observa-se os primeiros picos de mulita. Na temperatura de 1200 a 1400°C nota-se que os picos de mulita se tornaram mais intensos. Segundo Islam *et al.* (2017), os cristais de mulita crescem com a incorporação de partículas de alumina e a sua taxa de crescimento é conduzida pela dissolução de alumina na fase de sílica amorfa.

A Tabela 05 apresenta os dados de quantificação de fases mineralógicas formadas das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) após sinterização à 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C, taxa de aquecimento 5°C/min e permanência 60min.

Tabela 05 – Dados da quantificação das fases mineralógicas formadas após sinterização das formulações com resíduo de alumina.

	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio	Mica	Quartzo	Cristobalita	Mulita	Cristalinidade
<b>F1-900</b>	20,93	36,95	----	6,15	----	----	64,03%
<b>F1-1100</b>	23,60	----	----	7,82	15,74	31,78	78,94%
<b>F1-1200</b>	22,96	----	----	3,41	4,18	49,08	79,63%
<b>F1-1300</b>	9,14	----	----	1,64	----	77,20	87,98%
<b>F1-1400</b>	5,58	----	----	----	----	78,85	84,43%
<b>F3-900</b>	37,17	6,02	----	23,96	----	----	67,15%
<b>F3-1100</b>	21,61	----	----	18,45	17,38	28,27	85,73%
<b>F3-1200</b>	16,45	----	----	15,10	2,63	54,76	88,96%
<b>F3-1300</b>	4,41	----	----	3,09	----	83,24	90,75%
<b>F3-1400</b>	3,11	----	----	2,07	----	79,79	84,99%
<b>F5-900</b>	8,85	----	9,71	15,90	----	----	34,46%
<b>F5-1100</b>	7,22	----	----	7,04	----	54,23	68,49%
<b>F5-1200</b>	6,00	----	----	5,63	----	70,28	81,91%
<b>F5-1300</b>	3,46	----	----	1,31	3,71	71,97	80,45%
<b>F5-1400</b>	1,75	----	----	0,95	1,06	74,94	78,70%

Observa-se que para a formulação F1-900 as fases presentes foram espinélio (36,95%),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,93%) e quartzo (6,15%), e uma cristalinidade total em torno de 64%. Com aumento de temperatura para 1100°C nota-se que ocorreu formação de novas fases como a cristobalita (15,74%) e mulita (31,78%). Para a temperatura de 1200°C observa-se que a formulação teve um acréscimo de fase mulita para 49,08%, além da decomposição parcial de fases formadas, como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristobalita e quartzo. Para temperatura de 1300°C observa-se que o percentual de fase mulita formada aumentou consideravelmente em torno de 77%. Em 1400°C nota-se que as fases presentes foram  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,58%) e mulita (78,85%), com um percentual de cristalinidade total da amostra em torno de 85%.

Em F3-900 observa-se que as fases majoritárias foram  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (37,17%) e quartzo (23,96%), tendo apresentado uma cristalinidade total em torno de 67%. Para 1100°C nota-se que surgiram novas fases como a cristobalita (17,38%) e mulita (28,27%), sendo esta última fase resultante da reação entre óxido de silício e óxido de alumínio presente na formulação. Em 1200°C observa-se que o percentual de fase mulita formada foi de aproximadamente 55% e uma cristalinidade da amostra de 89%. Em 1300°C observa-se que a formulação apresentou o maior percentual de mulita dentre as temperaturas analisadas, em torno de 84%.

Para F5 na temperatura de 900°C observa-se que as fases presentes foram  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,85%), mica (9,71) e quartzo (15,90%), e uma cristalinidade total em torno de 35%. Em 1100°C a fase mica foi totalmente decomposta e houve formação de nova fase mulita (54,23%). Para 1200°C houve aumento da fase mulita para 70,28% e da cristalinidade para aproximadamente 82%. No aquecimento de 1300 e 1400°C observa-se que o percentual de fase mulita chegou a 74%, mas a cristalinidade da formulação teve um leve decréscimo para 78%, devido a formação de fase vítrea.

A Figura 22 ilustra a relação da temperatura e formação da fase mulita, formulações com resíduo de alumina. Observa-se que, com o aumento da temperatura a quantidade de mulita aumenta. As formulações F1 e F3 tiveram um percentual de aproximadamente 80% de mulita na temperatura de 1400°C e a formulação F5 de 74%. Esses resultados corroboram com a análise química das formulações, pois a maior relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> foi para F1 (1,57) e F3 (2,30), o que favoreceu maior formação de mulita. A inserção do resíduo de alumina às argilas foi

importante devido ao fornecimento de maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para reagir com  $\text{SiO}_2$  formando maiores quantidades de mulita quando submetido a tratamento térmico.

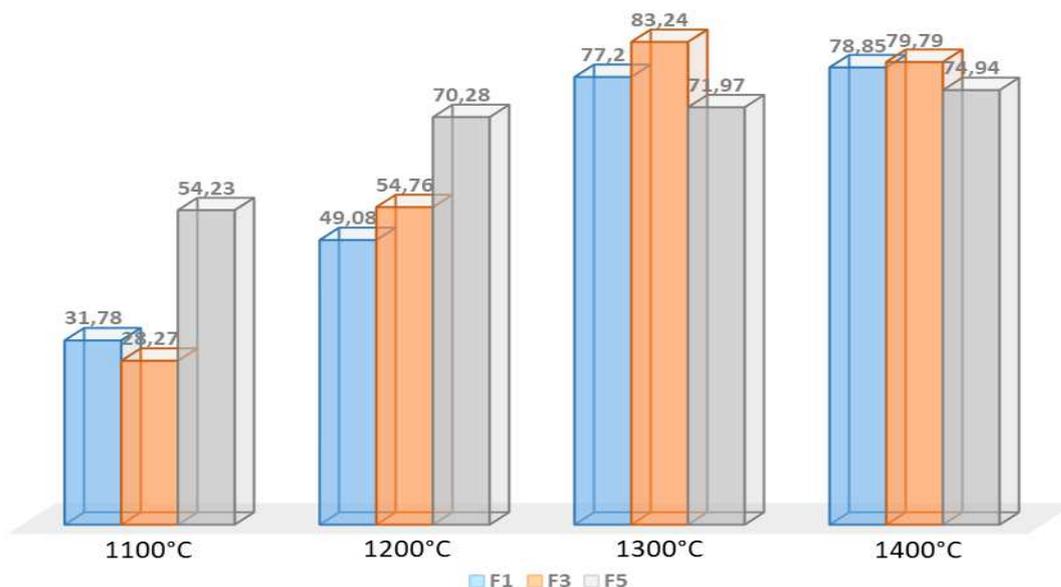


Figura 22 - Gráfico da temperatura vs formação da fase mulita das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5).

A Figura 23 ilustra as curvas de DRX das formulações com alumina queimadas nas temperaturas 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C, taxa de aquecimento 5°C/min e permanência de 60min. Observa-se para a formulação F2, na temperatura de 900°C, unicamente picos de quartzo (JCPDS 46-1045) e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 10-0173). Com o aquecimento para 1100°C houve a transformação do quartzo para cristobalita (JCPDS 76-0940) e o surgimento da mulita (JCPDS 79-1276). Para as temperaturas de 1200 a 1400°C nota-se que os picos de mulita estão mais intensos do que na argila natural. Para a formulação F1, provavelmente, a pureza do material, bem como o tamanho das partículas da alumina influenciaram na maior formação de mulita. Contudo, observa-se que nem todo óxido de alumínio reagiu, sendo ainda perceptíveis picos referentes a esta fase. Na formulação F6 para temperatura de 1400°C observa-se que a quantidade de material amorfo formado foi bem menor que a formulação F5, isto provavelmente é um indicativo de que, a alumina por apresentar tamanhos de partículas muito finas, promoveu uma maior cinética na formação das fases e uma maior reação entre o óxido de silício e alumínio.

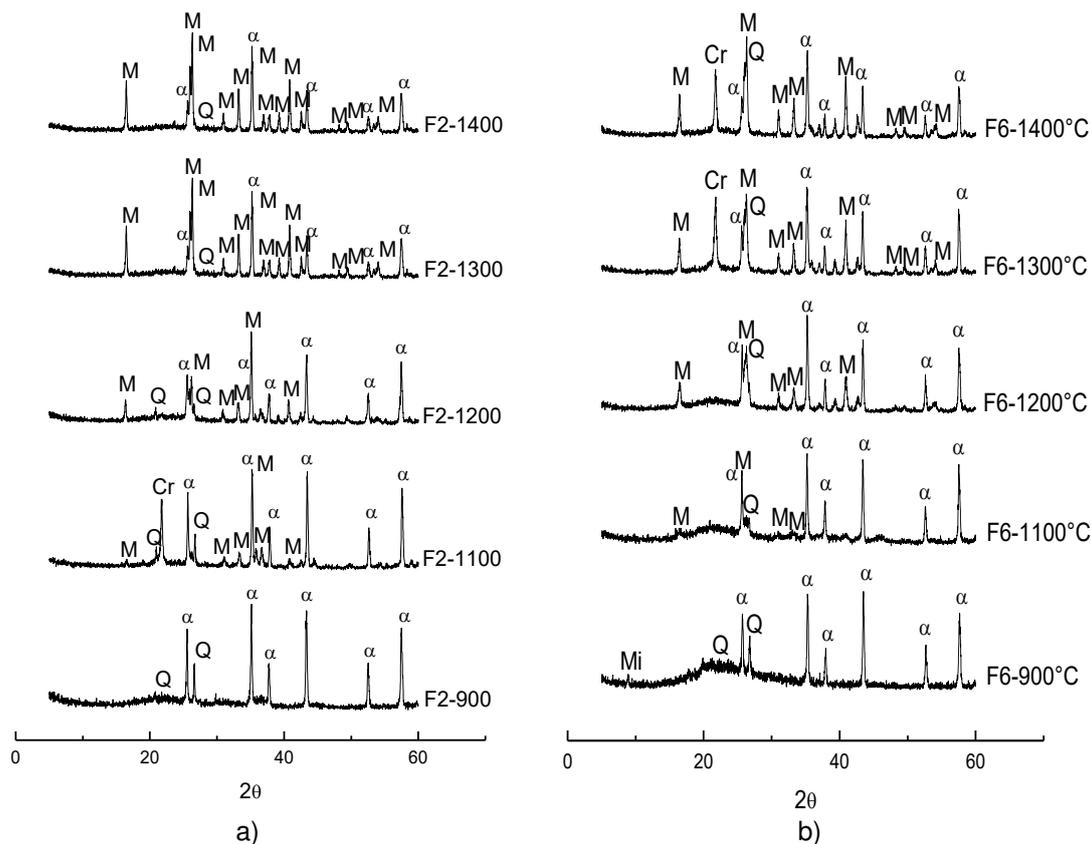


Figura 23 - DRX das formulações de alumina a) F2 e b) F6, sinterizadas em temperaturas de 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C.

(Q: Quartzo;  $\alpha$ : Corundum; M: Mulita; Cr: Cristobalita; Mi: Mica).

A Tabela 06 apresenta os valores de quantificação de fases mineralógicas formadas das formulações com alumina (F2 e F6) após sinterização à 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C, taxa de aquecimento 5°C/min e permanência de 60min. Observa-se que para F2 a 900°C as fases presentes foram espinélio (1,98%),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (85,93%) e quartzo (1,20%), tendo a formulação apresentado uma cristalinidade total em torno de 89%. Com aumento de temperatura para 1100°C nota-se que ocorreu formação de novas fases como a cristobalita (15,88%) e mulita (17,75%). Para temperatura de 1200°C observa-se que ocorreu um acréscimo de fase mulita para 42,38%, além da decomposição parcial de fases formadas, como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristobalita e quartzo. Para temperatura de 1300°C observa-se que o percentual de fase mulita formada aumentou consideravelmente em torno de 77% da amostra. Em 1400°C nota-se que as fases presentes foram  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,47%) e mulita (87,51%), com um percentual de cristalinidade total em torno de 92%.

Tabela 06 – Dados da quantificação das fases mineralógicas formadas após sinterização das formulações com alumina.

	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio	Mica	Quartzo	Cristobalita	Mulita	Cristalinidade
<b>F2-900</b>	85,93	1,98	-----	1,20	-----	-----	89,11%
<b>F2-1100</b>	55,06	-----	-----	3,92	15,88	17,75	92,61%
<b>F2-1200</b>	33,26	-----	-----	5,66	6,90	42,38	88,20%
<b>F2-1300</b>	7,83	-----	-----	0,96	-----	77,71	86,50%
<b>F2-1400</b>	4,47	-----	-----	-----	-----	87,51	91,98%
<b>F6-900</b>	39,26	-----	7,25	3,94	-----	-----	50,45%
<b>F6-1100</b>	18,64	-----	-----	3,17	-----	54,76	76,57%
<b>F6-1200</b>	4,71	-----	-----	1,88	-----	58,41	65,00%
<b>F6-1300</b>	3,05	-----	-----	1,47	6,86	68,54	79,92%
<b>F6-1400</b>	1,62	-----	-----	1,06	1,83	80,64	85,15%

Em F6 à 900°C observa-se que as fases majoritárias foram  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (39,26%), mica (7,25%) e quartzo (3,94%), e uma cristalinidade total em torno de 50%. Para 1100°C nota-se que ocorreu o surgimento da mulita (54,76%), sendo esta fase resultante da reação entre óxido de silício e óxido de alumínio presente na formulação. Em 1200°C observa-se que o percentual da fase mulita formada foi de aproximadamente 58% e uma cristalinidade de 65%. Em 1400°C observa-se um maior percentual de mulita dentre as temperaturas analisadas, em torno de 81%.

A Figura 24 ilustra a relação da temperatura e formação da fase mulita das formulações com alumina. Observa-se que os percentuais de mulita foram maiores para a temperatura de 1400°C. Para F2 e F6 houve formação de mais de 80% de mulita, nos quais os fatores principais que influenciaram na maior formação nas formulações com alumina foi o tamanho das suas partículas, melhorando, assim, o contato entre elas e a maior pureza dessas composições, conseqüentemente, aumentando a reatividade do sistema para formação de maiores quantidades de mulita. A queima de materiais argilosos é significativamente influenciada pelo tamanho das partículas, podendo melhorar as condições de sinterização. O tamanho menor das partículas promove mudanças na temperatura das reações que ocorrem durante a queima, passando a ocorrer em temperaturas menos elevadas, tornando o produto

final mais denso (Csáki *et al.*, 2017). Outro fator que também justifica uma maior formação de mulita é a relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , que em F2 foi de 1,94 e em F6 foi de 1,41.

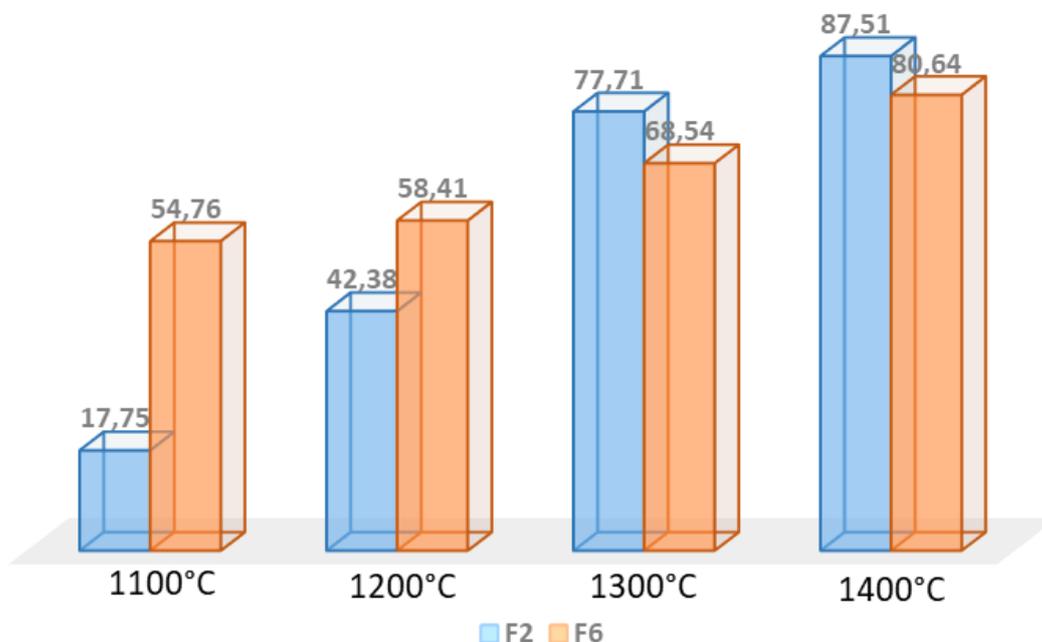


Figura 24 - Gráfico da temperatura vs formação da fase mulita das formulações com alumina (F2 e F6).

De acordo com a composição química das formulações (Tabela 04), os principais óxidos presentes são  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . No entanto, observa-se a presença de outros óxidos, destacando-se os alcalinos e alcalinos terrosos, os quais foram somados e representados no vértice referente ao  $\text{K}_2\text{O}$  do diagrama ternário  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$  (Figura 25). A partir desta definição, as formulações, F1: 35,3% de  $\text{SiO}_2$ , 55,4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 9,3% de  $\text{K}_2\text{O}$ ; F2: 30,8% de  $\text{SiO}_2$ , 59,9% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 9,3% de  $\text{K}_2\text{O}$ ; F3: possui 28,1% de  $\text{SiO}_2$ , 64,6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 7,3% de  $\text{K}_2\text{O}$ ; F4: 22,9% de  $\text{SiO}_2$ , 70,1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 7,0% de  $\text{K}_2\text{O}$ ; F5: 41,0% de  $\text{SiO}_2$ , 56,2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 2,8% de  $\text{K}_2\text{O}$  e F6: 40,0% de  $\text{SiO}_2$ , 57,0% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{K}_2\text{O}$ , foram representadas no diagrama de equilíbrio ternário  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ . Observa-se que F5 e F6 ficaram localizadas em um ponto no campo de formação da mulita, analisando-se a composição química pode-se observar que estas formulações possuem menor quantidade de óxidos fundentes.

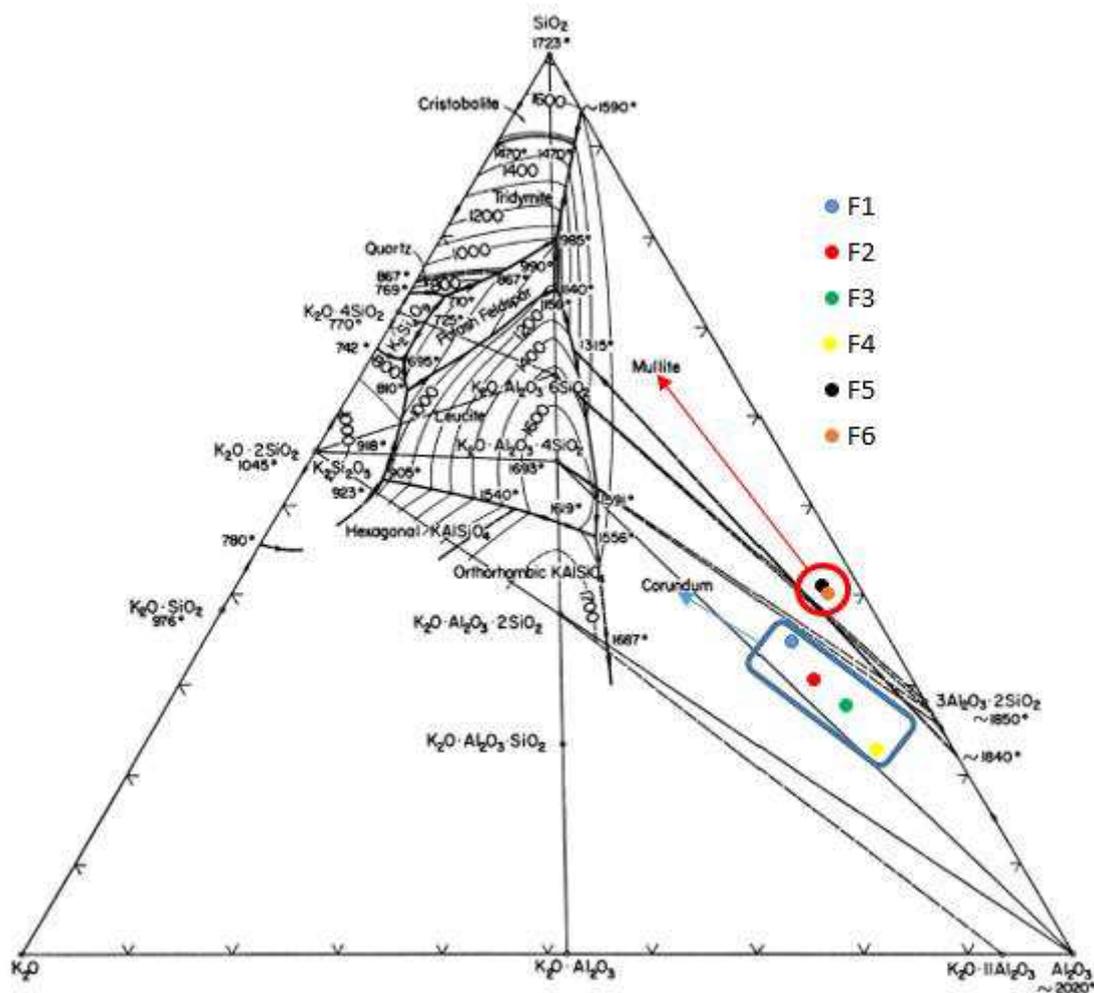


Figura 25 - Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ .

A Figura 26 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada ao EDS das formulações F1, F3 e F5 após tratamento térmico à  $1400^\circ\text{C}$ , taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e patamar de 60min. A partir das imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 26 observa-se que as formulações apresentaram a formação de cristais de mulita com uma morfologia acicular semelhante a agulha. O comprimento e a largura das agulhas de mulita foram medidos usando o software Image J, nos quais, na formulação F1, apresentou um comprimento médio de  $3,03\mu\text{m}$  e uma largura média de  $0,51\mu\text{m}$ . Em F3, as agulhas de mulita apresentaram um comprimento de  $5,88\mu\text{m}$  e uma largura de  $0,98\mu\text{m}$ . Em F5, estas agulhas mostraram um comprimento médio de  $2,70\mu\text{m}$  e uma largura média de  $0,20\mu\text{m}$ . A formulação F3 apresentou maiores tamanhos de agulhas de mulita quando comparadas com F1 e F5.

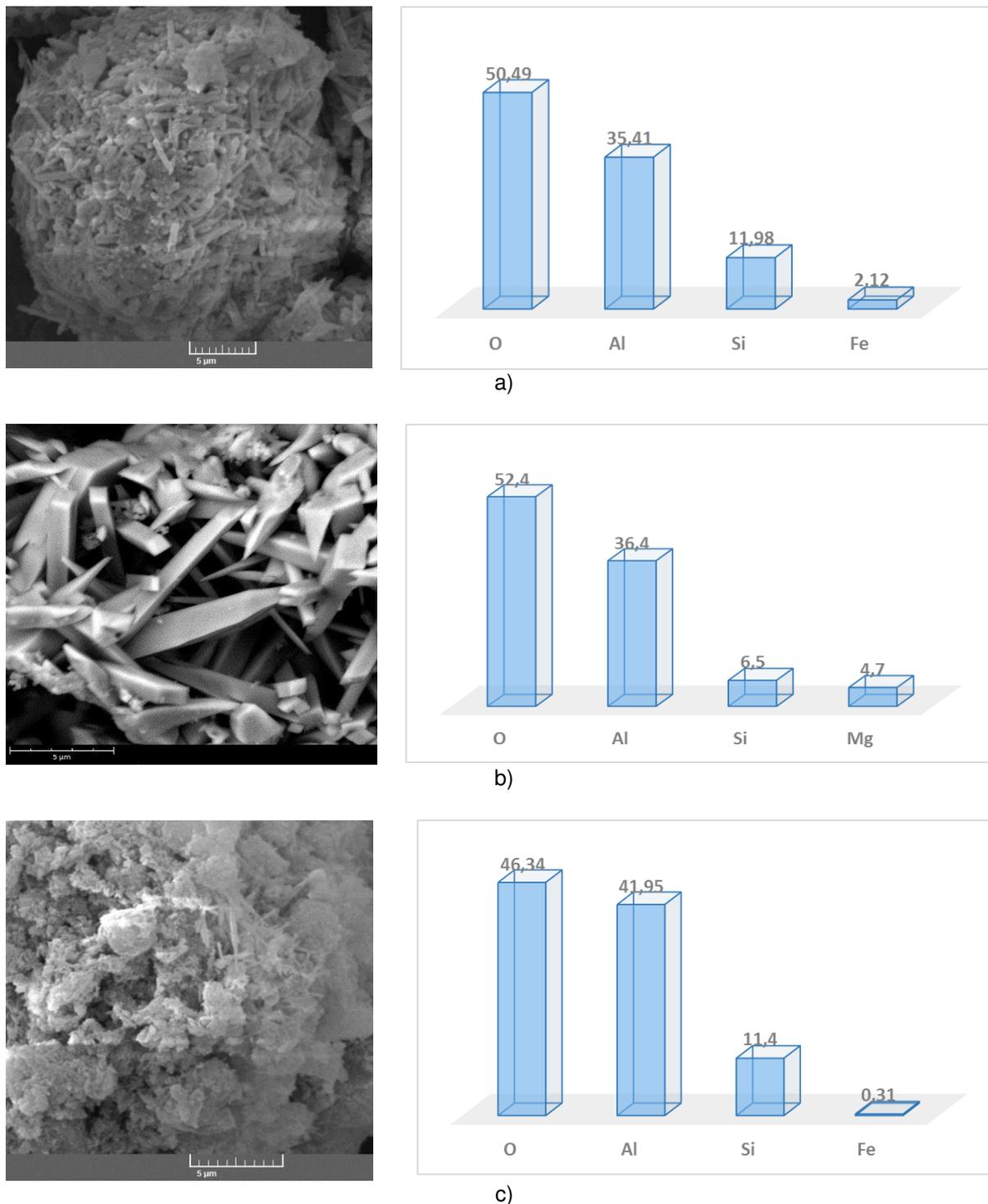
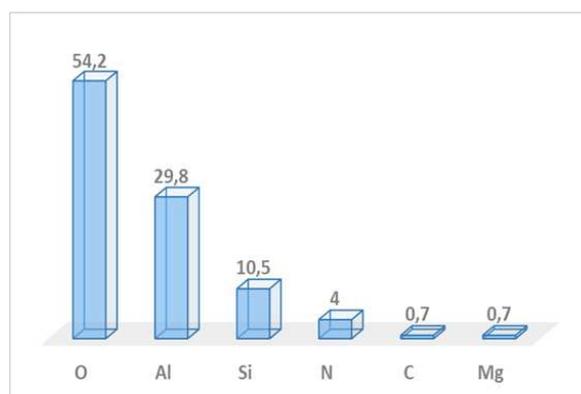


Figura 26 - Microestruturas das formulações: a) F1, b) F3 e c) F5, sinterizadas à 1400°C.

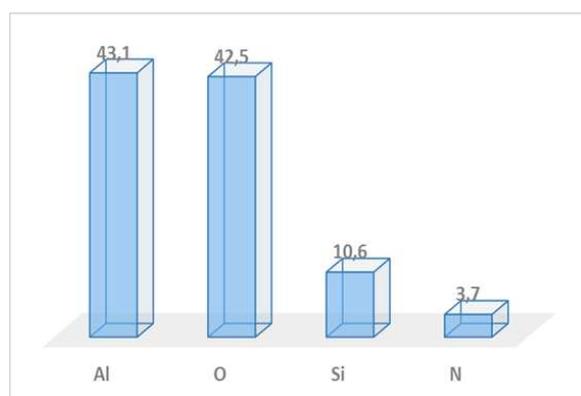
O mecanismo de crescimento da mulita em argilas é conhecido como processo de dissolução-precipitação (Ji *et al.*, 2013), os óxidos fundentes diminuem a viscosidade da fase líquida durante o tratamento térmico, a taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta em fase líquida, favorecendo o crescimento dos cristais de mulita (Xu *et al.*, 2015b). Os tamanhos dos cristais de mulita formados estão parcialmente

relacionados com dois fatores, maior relação alumina/sílica e a quantidade de óxidos fundentes presentes nas amostras. Neste estudo, a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  foi de 1,57, 2,30 e 1,37 para as formulações F1, F3 e F5, respectivamente. Os resultados de EDS confirmam a alta relação Al/Si para F3 de 5,60, com cristais de mulita de tamanho maior que F1 e F5. Em relação aos óxidos fundentes, observa-se uma diferença relativa na composição química, principalmente, o óxido de ferro nas formulações F1 e F3, o que teve um efeito positivo na cinética de formação e crescimento da mulita. Um comportamento semelhante foi encontrado por Soro *et al.* (2003).

A Figura 27 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada ao EDS das formulações F2 e F6 após tratamento térmico à 1400°C, taxa de 5°C/min e patamar de 60min.



a)



b)

Figura 27 - Microestruturas das formulações: a) F2 e b) F6, sinterizadas à 1400°C.

A partir das imagens observa-se que as formulações apresentaram a formação de cristais de mulita com uma morfologia acicular semelhante a agulha. O

comprimento e a largura das agulhas de mulita foram medidos usando o software ImageJ, nos quais, em F2, apresentou um comprimento médio de  $4,49\mu\text{m}$  e uma largura média de  $0,29\mu\text{m}$ . Em F6, as agulhas de mulita apresentou um comprimento de  $3,17\mu\text{m}$  e uma largura de  $0,18\mu\text{m}$ . F2 apresentou maiores tamanhos de agulhas de mulita quando comparadas com a formulação F6. Os resultados de EDS confirmam a alta relação Al/Si para F2 de 2,83, com cristais de mulita de tamanho maior do que em F6.

Os valores das propriedades físico-mecânicas estão apresentados nas Figuras 28 a 31, estes são referentes aos corpos de prova submetidos a queima nas temperaturas de 900, 1100, 1200, 1300 e 1400°C, taxa de aquecimento 5°C/min e permanência de 60min.

A Figura 28 ilustra as curvas de absorção de água das formulações estudadas.

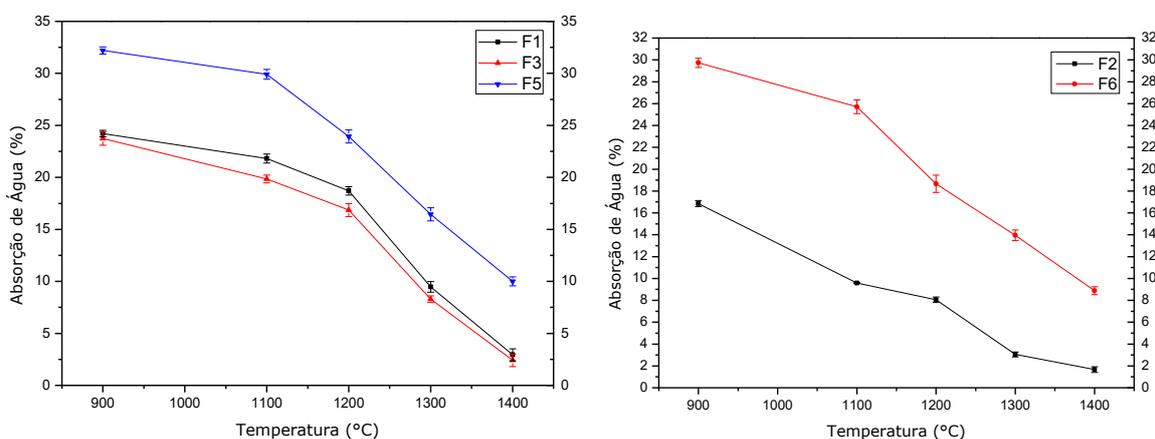


Figura 28 - Absorção de água das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6).

Observa-se que todas as formulações apresentaram redução da absorção de água com o aumento da temperatura. Para todas as formulações a menor absorção de água foi observada na temperatura de 1400°C. Observa-se que para F1 e F3 o percentual de absorção de água teve um decréscimo de 24% (900°C) para 2% (1400°C), para F5 observa-se que neste mesmo intervalo de temperatura houve um decréscimo de 32 para 10%. Nas formulações com alumina observa-se que F2 diminuiu os valores de absorção de água de 16 para 1% e F6 foi de 29 para 9%. Provavelmente, a absorção de água diminuiu devido ao preenchimento dos poros pela fase líquida durante o tratamento térmico.

A Figura 29 ilustra as curvas de porosidade aparente das formulações estudadas.

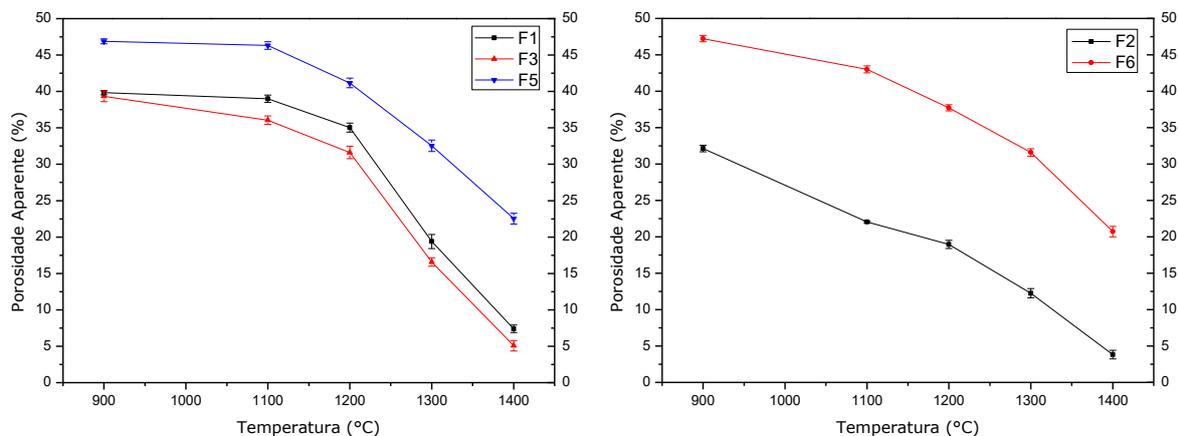


Figura 29 - Porosidade aparente das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6).

Observa-se a partir das curvas da Figura 29 que todas as formulações apresentaram comportamento semelhante de diminuir o percentual de porosidade com o aumento da temperatura. Fato este, que corrobora com os dados de absorção de água apresentados anteriormente, quanto menor a quantidade de poros menor será a absorção de água da amostra. A porosidade diminuiu de 39 para 6% para F1 e F3, respectivamente, entre as temperaturas de 900 a 1400°C. Para F5 o decréscimo da porosidade foi de 46 para 22%. Nas formulações com alumina observa-se que F2 variou sua porosidade de 32 para 3%, enquanto que F6 teve decréscimo de porosidade de 47 para 20%. A formulação que apresentou menor percentual de porosidade foi a F2 a 1400°C com valor de 3,82%.

A Figura 30 ilustra as curvas de retração linear das formulações estudadas. Para os valores de retração linear observa-se que o aumento de temperatura sucedeu um aumento da retração linear e que em 1400°C foi a temperatura em que ocorreu a maior retração linear. Para F1, F3 e F5 observa-se que a 1400°C os valores das retrações lineares foram  $9,93 \pm 0,76\%$ ,  $7,18 \pm 0,48\%$  e  $14,76 \pm 0,18\%$ , respectivamente. Nas formulações com alumina (F2 e F6) os valores de retração linear foram de  $12,31 \pm 0,31\%$  e  $13,45 \pm 0,18\%$ , respectivamente. O aumento da retração linear com a temperatura se justifica pela fusão de cavidades e produção de fase líquida na amostra (Bennour *et al.*, 2015).

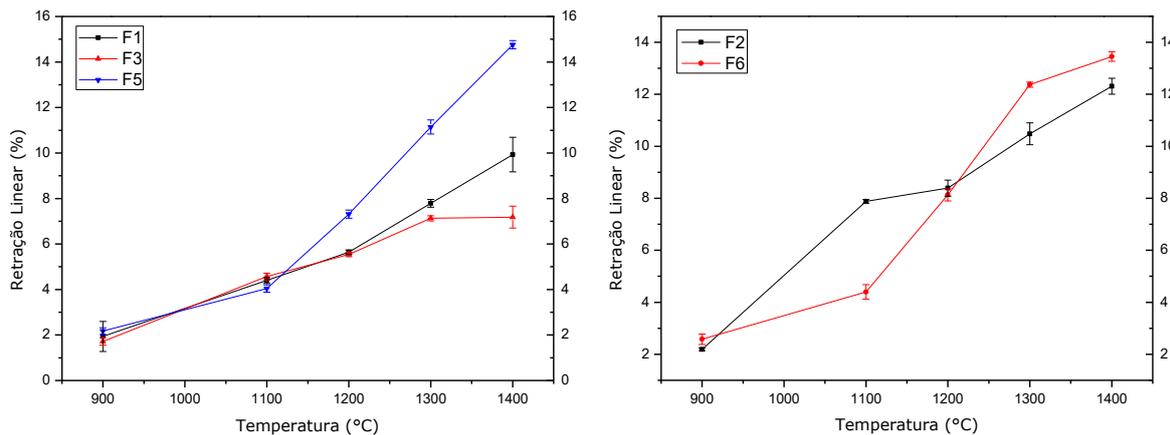


Figura 30 - Retração linear das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6).

A Figura 31 ilustra as curvas do módulo de ruptura à flexão em três pontos das formulações estudadas.

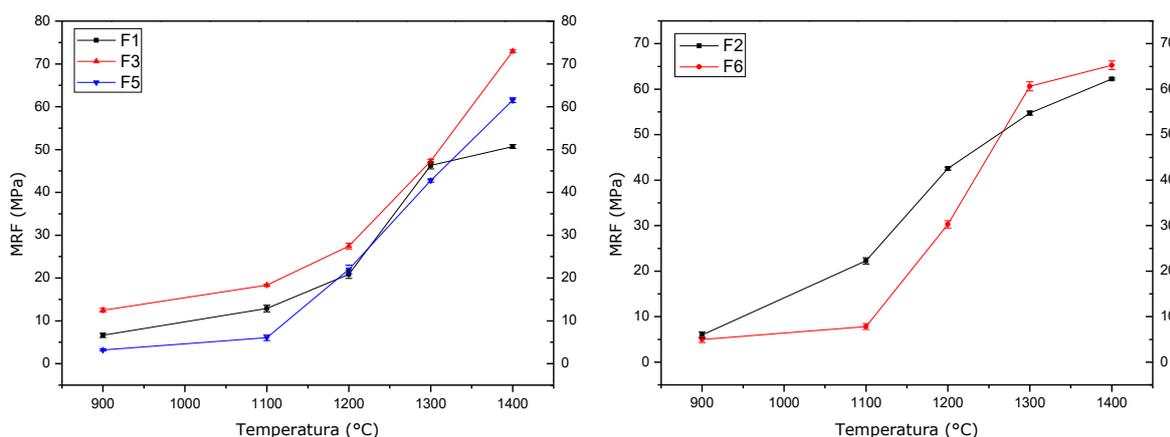


Figura 31 - Módulo de ruptura à flexão em três pontos das formulações com resíduo de alumina (F1, F3 e F5) e com alumina (F2 e F6).

Observa-se que a resistência à flexão das formulações aumentou com o acréscimo de temperatura. A formulação com resíduo de alumina que teve maior resistência foi a F3, em torno de 72,94MPa e para as formulações com adição de alumina a maior resistência foi para F6 em torno de 65,23MPa. A formação de fase mulita nas formulações com alumina, provavelmente, foi maior, resultando no aumento da resistência, devido a mulita formar uma rede de estruturas em forma de agulhas, que proporciona um aumento na resistência mecânica do material (Kumar *et al.*, 2014).

## - Caracterização dos Tubos Obtidos pelo Processo de Extrusão

Na Tabela 07 estão apresentados os resultados de plasticidade, pelo método de Casagrande, das formulações com resíduo de alumina.

Tabela 07 – Dados de plasticidade das formulações F1, F3 e F5.

Formulações	Limite de Liquidez (LL)	Limite de Plasticidade (LP)	Índice de Plasticidade (IP)
F1	73,02	40,78	<b>32,24</b>
F3	76,95	36,66	<b>40,29</b>
F5	48,96	39,87	<b>9,09</b>

Observa-se que os índices de plasticidades das formulações F1, F3 e F5 variaram de 9 a 40%. O limite de plasticidade foi menor para F3 (37%) e maior para F1 (41%). O valor de limite de plasticidade serviu de parâmetro para umidade das formulações que foram extrudadas. As formulações F1 e F3 são consideradas, segundo critérios utilizados na mecânica dos solos, como altamente plásticas ( $IP > 15\%$ ). A formulação F5 é considerada como mediamente plástica ( $7\% < IP < 15\%$ ). F1 e F3 (argilas esmectíticas e resíduo de alumina) apresentaram valores de índice de plasticidade maiores que F5 (caulim e resíduo de alumina), sendo esse comportamento resultante de dois fatores: o tamanho das partículas das argilas esmectíticas serem bem menores que as do caulim, ou seja, as partículas possuem área superficial maiores, sendo necessário uma maior quantidade de água para desenvolver plasticidade; outro fator, é devido as argilas de Cubati-PB possuírem grande quantidade de impurezas, resultando em uma maior plasticidade da formulação.

Na Figura 32 estão ilustrados os gráficos de plasticidade das formulações com resíduo de alumina. A partir dos gráficos pode-se observar que para 25 golpes a umidade ideal foi de 74 e 77% para as formulações F1 e F3. Para F5 nota-se que a umidade ideal foi de 45%.

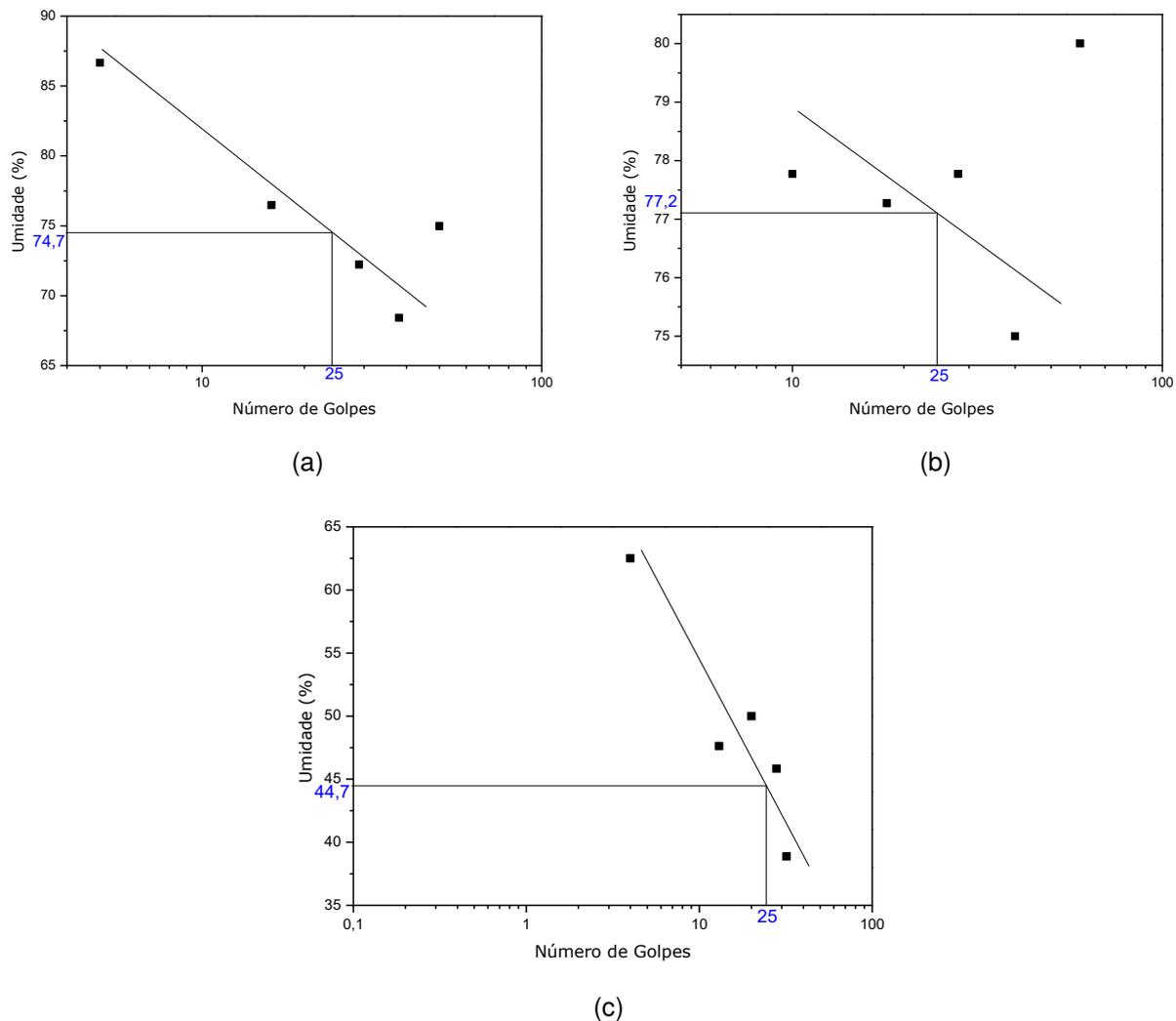


Figura 32 - Gráficos de plasticidade das formulações (a) F1, (b) F3 e (c) F5.

Na Figura 33 está ilustrada as imagens das membranas obtidas a partir das formulações F1, F3 e F5, e sinterizadas de 900 a 1400°C. As membranas queimadas (formulações F1 e F3) a 900°C apresentaram cor rosa claro; cor bege a 1100, 1200 e 1300°C e cor marrom avermelhado a 1400°C. Pode-se perceber que para faixa de temperatura de queima de 900 a 1400°C a tonalidade da cor varia de rosa claro até um marrom avermelhado, à medida que aumenta a temperatura a intensidade das cores mais escuras aumentam, chegando a tons de marrom escuro.



a) F1 (900 a 1400°C).



b) F3 (900 a 1400°C).



c) F5 (1400°C).

Figura 33 - Imagens das membranas queimadas.

Segundo Roveri *et al.* (2007), acima de 1000°C ocorre a liberação de ferro bivalente, que por oxidação passa a ferro trivalente responsável pela cor vermelha e em temperaturas acima de 1100°C, começa a ocorrer uma super queima e o ferro trivalente começa a reduzir gerando a cor marrom avermelhado escuro a preto. Na

formulação F5 observa-se que a coloração na temperatura de 1400°C é branca, sendo esse fenômeno resultado da sua composição química que apresenta percentuais mínimos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 34 estão ilustrados os gráficos de fluxo permeado, com água destilada, das membranas das formulações F1 e F3.

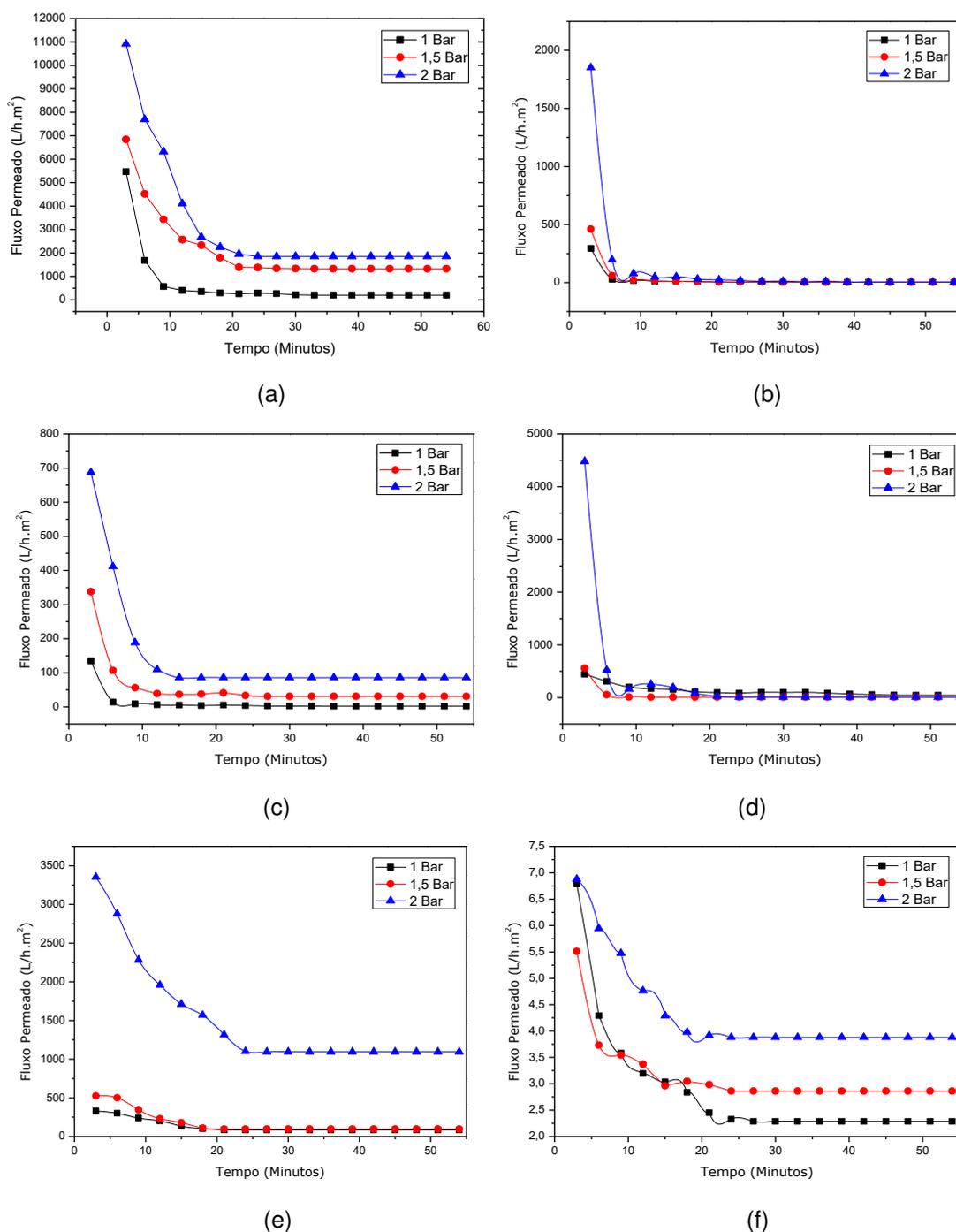


Figura 34 - Gráficos de fluxo permeado das membranas das formulações F1 (a) 1100°C, (b) 1200°C e (c) 1300°C e F3 (d) 1100°C, (e) 1200°C e (f) 1300°C.

Observa-se que para F1 o maior fluxo inicial ocorreu na temperatura de 1100°C, com pressão de 2bar em torno de 11000L/h.m<sup>2</sup>. Os fluxos permeados, com água destilada, das membranas cerâmicas diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante (estabilização), a partir de aproximadamente 20min de operação para as membranas sinterizadas a 1100°C (fluxo permeado de 2000L/h.m<sup>2</sup>) e em 1300°C (fluxo permeado de 100L/h.m<sup>2</sup>) no tempo de 15min de funcionamento do sistema. Os dados de fluxo que foram considerados para análise dos resultados foram obtidos após a estabilização no sistema.

Para a membrana F3 o maior fluxo inicial foi obtido nas amostras sinterizadas a 1100°C, com fluxo permeado de 4500L/h.m<sup>2</sup>. Para a membrana sinterizada a 1300°C observou-se que os fluxos obtidos foram mínimos, provavelmente, por essa membrana ser mais densa. Os fluxos permeados diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de 10min para as membranas sinterizadas a 1100°C (Fluxo de 50L/h.m<sup>2</sup>) e para 1300°C (Fluxo de 4L/h.m<sup>2</sup>) no tempo de 30min.

Na Figura 35 estão ilustradas as micrografias das membranas das formulações F1 e F3 na temperatura de 1400°C.

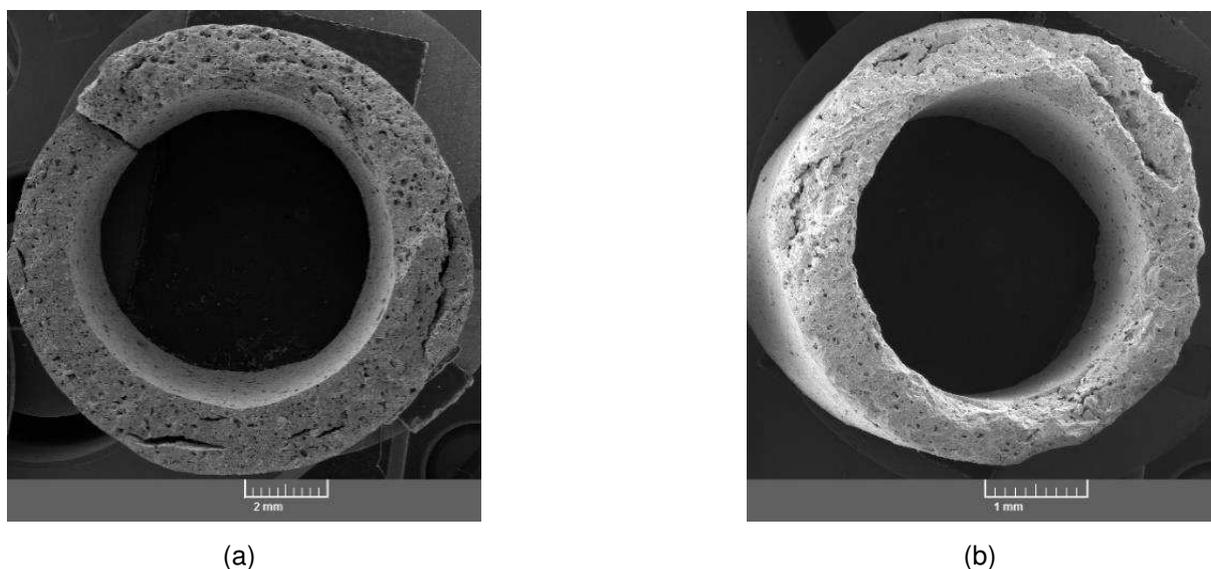


Figura 35 - Micrografias da área de secção transversal das membranas obtidas com as formulações F1 (a) e F3 (b).

A partir das imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 35, observa-se que os tubos cerâmicos da formulação F1 apresentaram uma maior formação de

poros que F3, para a temperatura de 1400°C, o que corrobora com os resultados de absorção de água e porosidade aparente mostrados na Figura 36 (a) e (b). Nota-se também que ocorreu formação de trincas em F1 e F3, sendo, provavelmente, resultantes da etapa de preparação das amostras, quando cortadas, para realização da técnica de microscopia eletrônica de varredura. O surgimento de trincas nos tubos cerâmicos, possivelmente tiveram grande efeito sobre os volumes de fluxo permeado.

Na Figura 36 estão ilustrados os gráficos das propriedades físicas das membranas das formulações F1 e F3.

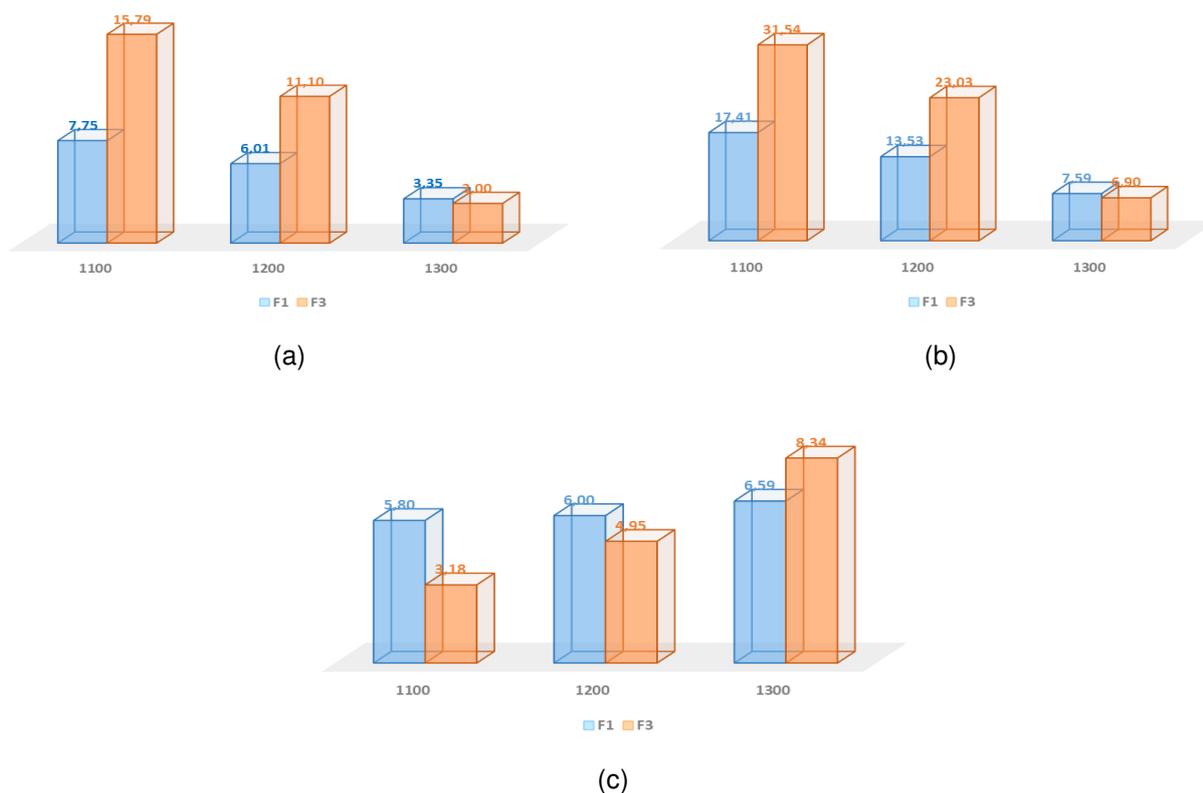


Figura 36 - Gráficos das propriedades físicas das membranas das formulações F1 e F3, (a) absorção de água, (b) porosidade aparente e (c) retração linear.

Observa-se que todas as formulações apresentaram redução da absorção de água com o aumento da temperatura, e que ocorreu menor absorção de água na temperatura de 1300°C. Observa-se que para F1 o percentual de absorção de água teve um decréscimo de 7,75% (1100°C) para 3,35% (1300°C), para F3 observa-se que neste mesmo intervalo de temperatura houve um decréscimo de 15% para 3%. Provavelmente, a absorção de água diminuiu devido ao preenchimento dos poros pela fase líquida durante o tratamento térmico.

Analisando o gráfico da Figura 36 (b) nota-se que as formulações apresentaram comportamento semelhante de diminuir o percentual de porosidade com o aumento da temperatura. Fato este, que corrobora com os dados de absorção de água apresentados anteriormente, quanto menor a quantidade de poros menor será a absorção de água da amostra. A porosidade diminuiu de 17% para 7% na formulação F1 e em F3 a redução foi de 31 para 7%, nas temperaturas de 1100 a 1300°C.

Para os valores de retração linear observa-se que com o aumento de temperatura as formulações estudadas tiveram um aumento da retração linear. Para F1 e F3 observa-se que a 1300°C os valores das retrações lineares foram 6,59 e 8,34%, respectivamente. O aumento da retração linear com a temperatura se justifica pela fusão de cavidades e produção de fase líquida na amostra (Bennour *et al.*, 2015).

Na Figura 37 estão ilustradas as micrografias das membranas das formulações F2 e F4 na temperatura de 1200°C.

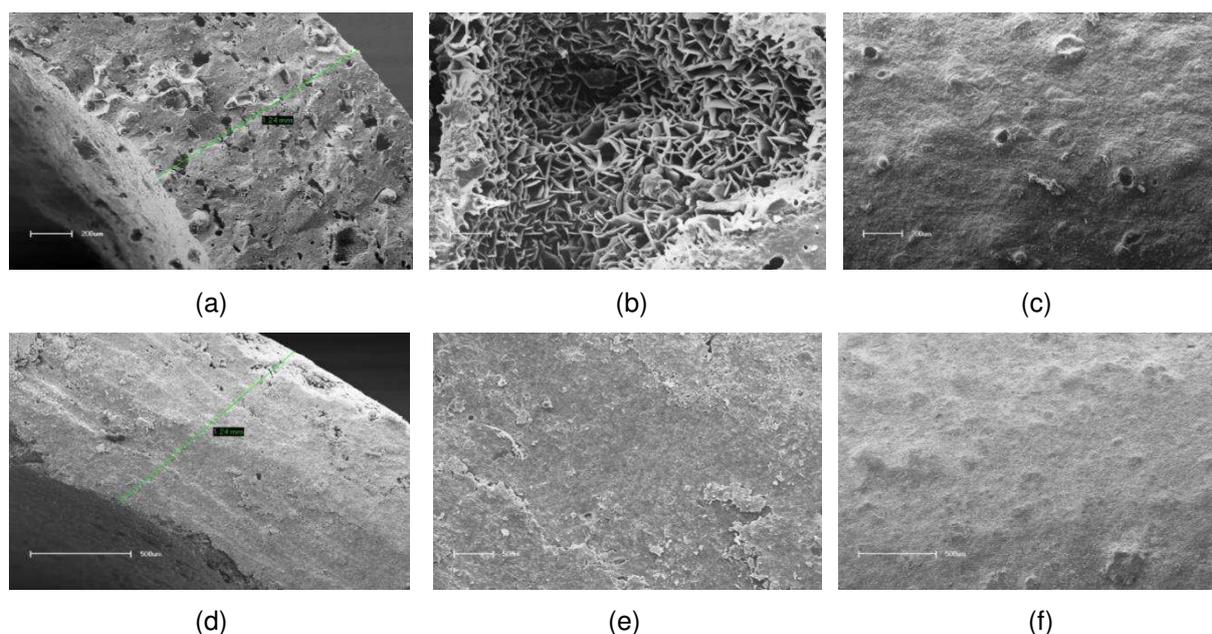


Figura 37 - Micrografias das áreas de secção transversal e longitudinal das membranas obtidas com as formulações F2 (a), (b) e (c) e F4 (d), (e) e (f).

Observa-se que para a membrana com a formulação F2, na secção transversal (a), uma distribuição homogênea de poros, com poros de tamanho médio de 80µm, sendo o tamanho dessa secção de 1,24mm. Observa-se, na Figura 36 (b), a formação de facetas de mulita que se desenvolveram segundo o hábito da argila esmectítica. Na secção longitudinal (c) observa-se uma estrutura com poucos poros e bem

densificada. Na formulação F4, observa-se uma pequena quantidade de poros com tamanho médio de  $24\mu\text{m}$ , sendo o tamanho dessa secção de  $1,24\text{mm}$ . Observa-se que para as vistas transversal (e) e longitudinal (f) pouca quantidade de poros, que, provavelmente, repercutirá em valores de fluxo permeado menores.

Na Figura 38 estão ilustrados os gráficos das propriedades físicas das membranas das formulações F2 e F4.



(a)



(b)



(c)

Figura 38 - Gráficos das propriedades físicas das membranas das formulações F2 e F4, (a) absorção de água, (b) porosidade aparente e (c) retração linear.

Analisando o gráfico da absorção de água (a) das formulações F2 e F4 observa-se que para ambas as formulações o aumento da temperatura promoveu uma diminuição do percentual de absorção de água, tendo uma variação de 4,8% para

2,4% para F2 e em F4 observa-se que variou de 3,1% para 2,6%, na temperatura de 1100 a 1400°C.

Observa-se que para porosidade aparente as membranas tiveram o comportamento de redução da porosidade com o aumento da temperatura de 9,1% para 5,7% em F2 e de 7,2% para 5,3% em F4. Estes resultados corroboram com o de absorção de água, pois com a diminuição da porosidade a absorção de água também foi reduzida. Isto se deve a formação de fase líquida, durante o aquecimento, que promoveu o preenchimento dos poros da amostra. Para a propriedade de retração linear observa-se que com o aumento da temperatura houve um aumento de retração linear de 1,5% para 6,1% para F2 e em F4 foi de 2,4% para 4,1%.

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se chegar as seguintes conclusões:

Através da composição química das argilas foi possível observar que o percentual de sílica é maior do que a alumina, sendo típico de argilas.

A composição química, temperatura e a razão Al/Si foram fatores que influenciaram a formação da fase mulita. A composição contendo argila e alumina apresentou maior quantidade da fase mulita, no entanto, para a composição contendo resíduo também se observou a formação desta fase.

O diâmetro médio das partículas da alumina, por ser oito vezes menor que o resíduo de alumina, favoreceu uma melhor difusão das partículas influenciando em uma maior formação de mulita, sendo a formulação F2 com maior percentual dessa fase, em torno de 87%.

O aumento de temperatura favoreceu a formação da fase mulita, no entanto, picos de alumina ainda foram observados para temperaturas de até 1400°C.

A presença de ferro (Fe) foi observada nas agulhas de mulita formadas nas amostras F1 e F5, comprovando que este elemento forma solução sólida com a mulita.

Dentre as formulações estudadas, a que teve menor relação  $Al_2O_3/SiO_2$  foi F5 (1,37) e a maior foi para F4 (3,06), fator esse que foi importante para o desenvolvimento dos cristais de mulita formados, pois F5 teve cristais com comprimento médio de 2,70 $\mu$ m e F4 de 4,49 $\mu$ m.

As melhores propriedades físico-mecânicas foram observadas para as composições contendo argila e alumina, no entanto, as formulações contendo resíduo de alumina apresentaram propriedades que as tornam adequadas para várias aplicações cerâmicas, destacando o uso como cerâmicas porosas para filtração.

As membranas cerâmicas F1 e F3 apresentaram melhores fluxos permeados na temperatura de 1100°C, ocorrendo a estabilização de fluxo em 20min (F1) e 10min (F3) de operação do sistema. Os fluxos estabilizados foram em torno de 2000L/h.m<sup>2</sup> e 50L/h.m<sup>2</sup>, para F1 e F3, respectivamente.

O presente estudo demonstra que a utilização do resíduo de alumina como fonte precursora de alumina é uma alternativa importante para diminuição dos efeitos ocasionados pela má disposição desse resíduo no meio ambiente, além de favorecer a obtenção de matérias-primas que podem vir a ser utilizadas em diversas aplicações na fabricação de produtos cerâmicos.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões estão descritas a seguir:

- Estudar novas formulações com diferentes teores de alumina.
- Avaliar a influência de outros aditivos de processamento, para o processo de extrusão.
- Em função das características das composições formuladas, destacando-se o provável uso como cerâmicas porosas para filtração, sugere-se a realização de estudos voltados para adição de agentes porogênicos.
- Realizar estudo sobre propriedades térmicas e elétricas da cerâmica obtida a partir de argilas e resíduo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-6459: Solo – Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, p.6, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-7180: Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, p.3, 1984.

ABBASI, M.; MIRFENDERESKI, M.; NIKBAKHT, M.; GOLSHENAS, M.; MOHAMMADI, T. Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment. **Desalination**, v.259, p.169–178, 2010.

ALLEGRETTA, I.; ERAMO, G.; PINTO, D.; HEIN, A. The effect of mineralogy, microstructure and firing temperature on the effective thermal conductivity of traditional hot processing ceramics. **Applied Clay Science**, v.135, p.260–270, 2017.

ALVES, H. P. A.; SILVA, J. B.; CAMPOS, L. F. A.; TORRES, S. M.; DUTRA, R. P. S.; MACEDO, D. A. Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures. **Ceramics International**, v.42, p.19086–19090, 2016.

ALVES, H. P. A.; JUNIOR, R. A.; CAMPOS, L. F. A.; DUTRA, R. P. S.; GRILO, J. P. F.; LOUREIRO, F. J. A.; MACEDO, D. A. Structural study of mullite based ceramics derived from a mica-rich kaolin waste. **Ceramics International**, v.43, p.3919–3922, 2017.

AMIN, S. K.; EL-SHERBINY, S. A.; EL-MAGD, A. A. M. A.; BELAL, A.; ABADIR, M. F. Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste. **Construction and Building Materials**, v.157, p.610–620, 2017.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. **Ceramics International**, v.42, p.13333–13338, 2016.

AYALA, J. e FERNÁNDEZ, B. Bayer electrofilter fines as potential Se (VI) adsorbents. **Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v.67, p.2727–2732, 2015.

AZA, A. H.; TURRILLAS, X.; RODRIGUEZ, M. A.; DURAN, T.; PENA, P. Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v.34, p.1409–1421, 2014.

BACCOUR, A.; SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, J. Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate – kaolin materials. **Powder Technology**, v.264, p.477–483, 2014.

BAGCHI, B.; DAS, S.; BHATTACHARYA, A.; BASU, R.; NANDY, P. Mullite phase enhancement in Indian kaolins by addition of vanadium pentoxide. **Applied Clay Science**, v.47, p.409–413, 2010.

BAKR, I. M. Densification behavior, phase transformations, microstructure and mechanical properties of fired Egyptian kaolins. **Applied Clay Science**, v.52, p.333–337, 2011.

BANNING, N. C.; SAWADA, Y.; PHILLIPS, I. R.; MURPHY, D. V. Amendment of bauxite e residues and canalleviate constraints to plant establishment and nutrient cycling capacity in a water – limited environment. **Ecological Engineering**, v.62, p.179-187, 2014.

BAULEKE, M. P. How to Solve the Problems of Body Cracking and Glaze Popping in Stoneware Bodies. **Kansas Geological Survey**, Bulletin 211, Part 4, p. 23-27, 2010.

BENNOUR, A.; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; BOUSSEN, S.; HTIRA, N. Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). **Applied Clay Science**, v.115, p.30–38, 2015.

BOUAZIZI, A.; BREIDA, M.; KARIM, A.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; CALVO, J. I.; AADDANE, A.; KHIAT, K.; YOUNSSI, S. A. Development of a new TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized phosphate and applied for dye removal. **Ceramics International**, v.43, p.1479-1487, 2017.

BOUSSOIS, K.; DENIEL, S.; TESSIER-DOYEN, N.; CHATEIGNER, D.; DUBLANCHE-TIXIER, C.; BLANCHART, P. Characterization of textured ceramics containing mullite from phyllosilicates. **Ceramics International**, v.39, p.5327–5333, 2013.

BOUSSOIS, K.; TESSIER-DOYEN, N.; BLANCHART, P. High-toughness silicate ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, v.34, p.119–126, 2014.

BRIGATTI, M.; MOTTANA, A. Layered mineral structures and their application in advanced technologies. **The European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain and Ireland**. 2011.

BUKHARI, S. Z. A.; HA, J-H.; LEE, J.; SONG, I-H. Fabrication and optimization of a clay-bonded SiC flat tubular membrane support for microfiltration applications. **Ceramics International**, v.43, p.7736-7742, 2017.

CAGLAR, B.; TOPCU, C.; COLDUR, F.; SARP, G.; CAGLAR, S.; TABAK, A.; SAHIN, E. Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium - smectite composites. **Journal of Molecular Structure**, v.1105, p.70–79, 2016.

CAO, J.; DONG, X.; LI, L.; DONG, Y.; HAMPSHIRE, S. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v.34, p.3181–3194, 2014.

CHEN, Y. F.; CHANG, Y. H. ; WANG, M. C. ; HON, M. H. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the phases, flow characteristics and morphology of the porous kaolin ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, v.373, p.221–228, 2004.

CHANG, Z-H.; GUO, F.; CHEN, J-F.; YU, J-H.; WANG, G-Q. Synergistic flame retardant effects of nano-kaolin and nano-HAOon LDPE/EPDM composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.1204-1212, 2007.

CHEN, H.; JIA, X.; WEI, M.; WANG, Y. Ceramic tubular nanofiltration membranes with tunable performances by atomic layer deposition and calcination. **Journal of Membrane Science**, v.528, p.95-102, 2017.

CHEN, X.; LI, T.; REN, Q.; WU, X.; LI, H.; DANG, A.; ZHAO, T.; SHANG, Y.; ZHANG, Y. Mullite whisker network reinforced ceramic with high strength and lightweight. **Journal of Alloys and Compounds**, v.700, p.37-42, 2017b.

CLAUSEN, P.; WATZKE, B.; HUGHES, E.; PLUMMER, C. J. G.; MANSON, J. A. E. Evaporation kinetics of volatile liquid sand release kinetics of water from a smectite clay: Comparison between experiments and finite element calculations. **International Journal of Engineering Science**, v.49, p.1125-1140, 2011.

CORONADO, M.; SEGADÃES, A. M.; ANDRÉS, A. Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v.299, p.529–539, 2015.

COSTA, A. S. V.; HORN, A. H.; DONAGEMMA, G. K.; SILVA, M. B. Uso do Resíduo de Granito Oriundo da Serraria e Polimento com Corretivo e Fertilizante de Solos Agrícolas. **Geonomos**, v. 18, p.23-27, 2010.

CSÁKI, S.; STUBNA, I.; DOBRON, P.; MINÁRIK, P.; ZÁLESKÁ, M.; VÁCLAVU, T.; VOZÁR, L. Influence of mechanical treatment on thermophysical processes in illitic clay during firing. **Applied Clay Science**, v.141, p.240–247, 2017.

DENG, X.; RAN, S.; HAN, L.; ZHANG, H.; GE, S. Foam-gelcasting preparation of high-strength self-reinforced porous mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.37, p.4059–4066, 2017.

DEY, A.; KAYAL, N.; MOLLA, A. R.; CHAKRABARTI, O. Investigation of thermal oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated SiC powder. **Thermochimica Acta**, v.583, p.25–31, 2014.

DILL, H. G. Kaolin: Soil, rock and ore from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. **Earth-Science Reviews**, v.161, p.16–129, 2016.

DJANGANG, C. N.; TCHAMBA, A. B.; KAMSEU, E.; MELO, U. C.; ELIMBI, A.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C. Reaction sintering and microstructural evolution in metakaolin-metastable alumina composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.117, p.1035–1045, 2014.

DONG, Y.; ZHOU, J-E.; LIN, B.; WANG, Y.; WANG, S.; MIAO, L.; LANG, Y.; LIU, X.; MENG, G. Reaction-sintered porous mineral-based mullite ceramic membrane supports made from recycled materials. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p.180–186, 2009.

DRWEESH, S. A.; FATHY, N. A.; WAHBA, M. A.; HANNA, A. A.; AKARISH, A. I. M.; ELZAHANY, E. A. M.; EL-SHERIF, I. Y.; ABOU-EL-SHERBINI, K. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb (II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p.1674–1684, 2016.

EMMERICH, K.; STEUDEL, A.; MERZ, D. Dehydroxylation of dioctahedral smectites in water vapor atmosphere. **Applied Clay Science**, v.137, p.1–5, 2017.

FARROKPAYHPAY, S.; NDLOVU, B.; BRADSHAW, D. Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation. **Minerals Engineering**, v.96–97, p.59–66, 2016.

FAVERO, J. S.; PARISOTTO-PETERLE, J.; WEISS-ANGELI, V.; BRANDALISE, R. N.; GOMES, L. B.; BERGMANN, C. P.; SANTOS, V. Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. **Applied Clay Science**, v.124–125, p.252–259, 2016.

FILHO, E. B. S.; ALVES, M.C.M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria**, v.12, n.2, 2007.

FRANCO, F.; POZO, M.; CECILIA, J. A.; BENÍTEZ-GUERRERO, M.; LORENTE, M. Effectiveness of microwave assisted acid treatment on dioctahedral and trioctahedral smectites. The influence of octahedral composition. **Applied Clay Science**, v.120, p.70–80, 2016.

GARG, N. e SKIBSTED, J. Pozzolanitic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. **Cement and Concrete Research**, v.79, p.101–111, 2016.

GÓIS, C. C.; LIMA, R. M. F.; MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida. **Revista Escola de Minas**, v.56, n.2, p.119-122, 2003.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, v.60, p.316-322, 2014.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. **Applied Clay Science**, v.137, p.259–265, 2017.

GOMES, J.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; BRASILEIRO, M. I.; SANTANA, L. N. L. Synthesis of Mulita Nanometric from Delaminated Bentonite-Study of the Percentage of Stages and Size of Crystal. **Materials Science Fórum**, v.727-728, p.781-786, 2012.

GUIMARÃES, I.; LIRA, H.; GUIMARÃES, E.; SILVA, S. K. DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF TUBULAR CERAMIC MEMBRANES PRODUCED FROM AN ALUMINA RESIDUE. **Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop**, p.282-286, 2012.

GUO, Y.; ZHANG, Y.; HUANG, H.; MENG, K.; HU, K.; HU, P.; WANG, X.; ZHANG, Z.; MENG, X. Novel glass ceramic foams materials based on red mud. **Ceramics International**, v.40, p.6677–6683, 2014.

HAN, J.; SUN, Q.; XING, H.; ZHANG, Y.; SUN, H. Experimental study on thermophysical properties of clay after high temperature. **Applied Thermal Engineering**, v.111, p.847-854, 2017.

HO, C-H.; LO, H-M.; LIN, K-L.; LAN, J-Y. Characteristics of water-retaining porous ceramics with sandblasting waste. **Construction and Building Materials**, v.157, p.75–82, 2017.

HOU, Z.; CUI, B.; LIU, L.; LIU, Q. Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics. **Ceramics International**, v.42, p.17254–17258, 2016.

HOUTA, N.; LECOMTE-NANA, G. L.; TESSIER-DOYEN, N.; PEYRATOUT, C. Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: Role of the nature and amount of surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.425, p.67–74, 2014.

ISLAM, S.; BIDIN, N.; RIAZ, S.; NASEEM, S.; SANAGI, M. M. Low temperature sol-gel based erbium doped mullite nanoparticles: Structural and optical properties. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.70, p.366–373, 2017.

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L.; LEBEAU, B.; BOUAZIZ, J.; FOURATI, M. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. **Comptes Rendus Chimie**, v.19, p.496–504, 2016.

JI, H. P.; FANG, M. H.; HUANG, Z. H.; CHEN, K.; XU, Y. G.; LIU, Y. G.; HUANG, J. T. Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  additives on the strength and microstructure of mullite ceramics obtained from coalgange and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **Ceramics International**, v.39, p.6841–6846, 2013.

JI, R.; WU, S.; YAN, C.; WANG, H.; HE, Y.; ZHAO, D.; WANG, X. Preparation and characterization of the one-piece wall ceramic board by using solid wastes. **Ceramics International**, v.43, p.8564–8571, 2017.

JIANG, C.; HUANG, S.; LI, G.; ZHANG, X.; CHENG, X. Formation of closed-pore foam ceramic from granite scraps. **Ceramics International**, v.44, p.3469–3471, 2018.

JING, Y.; DENG, X.; LI, J.; BAI, C.; JIANG, W. Fabrication and properties of SiC/mullite composite porous ceramics. **Ceramics International**, v.40, p.1329-1334, 2014.

JONG, S. M.; SPIERS, C. J.; BUSCH, A. Development of swelling strain in smectite clays through exposure to carbon dioxide. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.24, p.149–161, 2014.

JUNKES, J. A.; PRATES, P. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. **Applied Clay Science**, v. 69, p.50–57, 2012.

KINNUNEN, P.; ISMAILOV, A.; SOLISMAA, S.; SREENIVASAN, H.; RAISANEN, M-L.; LEVANEN, E.; ILLIKAINEN, M. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics - A review. **Journal of Cleaner Production**, v.174, p.634-649, 2018.

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

KNAPEK, M.; HÚLAN, T.; MINÁRIK, P.; DOBRON, P.; STUBNA, I.; STRÁSKÁ, J.; CHMELÍK, F. Study of microcracking in illite-based ceramics during firing. **Journal of the European Ceramic Society**, v.36, p.221–226, 2016.

KHALFAOUI, A. e HAJJAJI, M. A. Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature–time–transformation and neoformation. **Applied Clay Science**, v.45, p.83–89, 2009.

KHALIL, N. M. Exploitation of the ceramic wastes for the extraction of nano aluminum oxide powder. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, p.3663–3666, 2014.

KLAUBER, C.; GRAFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, v.108, p.11–32, 2011.

KUMAR, P. H.; SRIVASTAVA, A.; KUMAR, V.; SINGH, V. K. Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of calcined alumina. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v.2, p.371–379, 2014.

LANTENOIS, S.; CHAMPALLIER, R.; BÉNY, J. M.; MULLER, F. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. **Applied Clay Science**, v.38, p.165–178, 2008.

LECOMTE-NANA, G.; BONNET, J-P.; 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**, 29, p. 2929–2936, 2009.

LIAO, C-Z.; ZENG, L.; SHIH, K. Quantitative X-ray Diffraction (QXRD) analysis for revealing thermal transformations of red mud. **Chemosphere**, v.131, p.171–177, 2015.

LIAO, C-Z.; TANG, Y.; LEE, P-H.; LIU, C.; SHIH, K.; LI, F. Detoxification and immobilization of chromite ore processing residue in spinel-based glass-ceramic. **Journal of Hazardous Materials**, v.321, p.449–455, 2017.

LIU, P-F.; LI, Z.; XIAO, P.; LUO, H.; JIANG, T-H. Microstructure and mechanical properties of in-situ grown mullite toughened 3Y-TZP zirconia ceramics fabricated by gelcasting. **Ceramics International**, v.44, p.1394–1403, 2018.

LIMA, R. C. O.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, M. C.; SILVA, C. D. Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, p.163-169, 2011.

LIU, S.; LIU, J.; ZHAO, Y.; HOU, F.; DU, H. Microstructure and properties of the interlocked corundum/mullite structure. **Ceramics International**, v.40, p.16825–16828, 2014.

LORENTE-AYZA, M. M.; MESTRE, S.; SANZ, V.; SÁNCHEZ, E. On the underestimated effect of the starch ash on the characteristics of low cost ceramic membranes. **Ceramics International**, v.42, p.18944–18954, 2016.

MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v.31, p.1–10, 2003.

MAHMOUDI, S.; BENNOUR, A.; SRASRA, E.; ZARGOUNI, F. Characterization, firing behavior and ceramic application of clays from the Gabes region in South Tunisia. **Applied Clay Science**, v.135, p.215–225, 2017.

MARINONI, N.; D' ALESSIO, D.; DIELLA, V.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. Effects of sodae lime silica waste glass on mullite formation kinetics and micro-structures development in vitreous ceramics. **Journal of Environmental Management**, v.124, p.100-107, 2013.

MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. **Journal of American Ceramic Society**, v.88, p.2267–2276, 2005.

MÉHEUT, M.; SCHAUBLE, E. A. Silicon isotope fractionation in silicate minerals: Insights from first-principles models of phyllosilicates, albite and pyrope. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.134, p.137–154, 2014.

MONTEDO, O. R. K.; ALVES, I. T.; FALLER, C. A.; BERTAN, F. M.; PIVA, D. H.; PIVA, R. H. Evaluation of electrical properties of glass-ceramics obtained from mill scale. **Materials Research Bulletin**, v.72, p.90–97, 2015.

MOURA, W. A.; LEITE, M. B.; BASTOS, A. J. O. Avaliação do uso de resíduo de serragem de pedra Cariri (RSPC) para produção de concretos convencionais. **Ambiente Construído**, v. 13, p.7-24, 2013.

NIGAY, P. M.; SANI, R.; CUTARD, T.; NZIHOU, A. Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives. **Materials Science and Engineering: A**, v.708, p.375-382, 2017.

OLIVEIRA, F. A. C.; LIVRAMENTO, V.; DELMAS, F. Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes I. Densification behaviour. **Journal of materials processing technology**, v.196, p.101–108, 2008.

ORTEGA-CASTRO, J.; HERNÁNDEZ-HARO, N.; MUÑOZ-SANTIBURCIO, D.; HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.; SAINZ-DÍAZ, C. I. Crystal structure and hydroxyl group vibrational frequencies of phyllosilicates by DFT methods. **Journal of Molecular Structure: THE OCHEM**, v.912, p.82–87, 2009.

PARK, N-K.; CHOI, H-Y.; KIM, D-H.; LEE, T. J.; KANG, M.; LEE, W. G.; KIM, H. D.; PARK, J. W. Purification of  $Al(OH)_3$  synthesized by Bayer process for preparation of high purity alumina as sapphire raw material. **Journal of Crystal Growth**, v.373, p.88–91, 2013.

PEREIRA, O. C.; BERNARDIN, A. M. Ceramic colorant from untreated iron ore residue. **Journal of Hazardous Materials**, v.233–234, p.103–111, 2012.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v.60, p.223–230, 2014.

POWER, G.; GRAEFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues. I. Current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, v.108, p.33–45, 2011.

POWER, G.; LOH, J. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process. **Hydrometallurgy**, v.105, p.1–29, 2010.

POWER, G.; LOH, J. S. C.; VERNON, C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process. **Hydrometallurgy**, v.127-128, p.125–149, 2012.

PTÁČEK, P.; KRECKOVA, M.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J. The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. **Powder Technology**, v.232, p.24-30, 2012.

RAPIN, A.; MOHAMED, F.; CHOO, T. F.; YUSOF, M. R.; HASHIM, S.; GHOSHAL, S. K. X-ray shielding behaviour of kaolin derived mullite-barites ceramic. **Radiation Physics and Chemistry**, v.144, p.63–68, 2018.

RASHID, K.; RAZZAQ, A.; AHMAD, M.; RASHID, T.; TARIQ, S. Experimental and analytical selection of sustainable recycled concrete with ceramic waste aggregate. **Construction and Building Materials**, v.154, p.829–840, 2017.

REIG, L.; SANZ, M. A.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Compressive strength and microstructure of alkali-activated mortars with high ceramic waste content. **Ceramics International**, v.43, p.13622–13634, 2017.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v.7, p.33-36, 2002.

ROVERI, C.D.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP. **Cerâmica**, v.53, p.436-441, 2007.

SADIK, C.; EL AMRANI, I-E.; ALBIZANE, A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v.2, p.83–96, 2014.

SAHRAOUI, T.; BELHOUCHE, H.; HERAIZ, M.; BRIHI, N.; GUERMAT, A. The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. **Ceramics International**, v.42, p.12185-12193, 2016.

SANTANA, L. N. L.; GOMES, J.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; MENEZES, R. R.; SEGADÃES, A. M. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. **Applied Clay Science**, v.87, p.28–33, 2014.

SCHOONHEYDT, R. A. Reflections on the material science of clay minerals. **Applied Clay Science**, v.131, p.107–112, 2016.

SCHULZE, D.G. An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J.B., Schulze, D.G.(Eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. **Soil Science Society of America, Inc.**, Madison, pp. 1–35, 2002.

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W.; MANURUNG, P.; ASMI, D.; LOW, I. M. Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica. **Ceramics International**, v. 40, p. 7067-7072, 2014.

SEMIZ, B. Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia). **Applied Clay Science**, v.137, p.83–93, 2017.

SHANG, R.; GOULAS, A.; TANG, C. Y.; SERRA, X. F.; RIETVELD, L. C.; HEIJMAN, S. G. J. Atmospheric pressure atomic layer deposition for tight ceramic nanofiltration membranes: synthesis and application in water purification. **Journal of Membrane Science**, v.528, p.163-170, 2017.

SILVA, F. A. Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas regionais para processo de microfiltração, Tese Dr. Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB 146f., 2009.

SILVA, F. A., LIRA, H. L., CHAVES, A. C., NEVES, G. A., FRANÇA, K. B. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mullita. **Cerâmica**, v. 59, p. 481-486, 2013.

SHOVAL, S.; BOUDEULLE, M.; PANCZER, G. Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting. **Optical Materials**, v.34, p.404–409, 2011.

SILVA, M. A.; PAES JR, H. R.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of ornamental rock-cutting waste in aluminous porcelain. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.936–940, 2011.

SILVA, V. J.; SILVA, M. F.; GONÇALVES, W. P.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. **Ceramics International**, v.42, p.15471–15478, 2016.

SONTHALIA, R.; BEHARA, P.; KUMARESAN, T.; THAKRE, S. Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate. **International Journal of Mineral Processing**, v.125, p.137–148, 2013.

SORO, N.; ALDON, L.; FAURCADE, J. O.; JUMAS, J. C.; LAVAL, J. P.; BLANCHART, P. Iron role on mullite from kaolin by Mössbauer spectroscopy and Rietveld simulation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, p.129–134, 2003.

STOCH, P.; CIECINSKA, M.; STOCH, A.; KUTERASINSKI, L.; KRAKOWIAK, I. Immobilization of hospital waste incineration ashes in glass-ceramic composites. **Ceramics International**, v.44, p.728–734, 2018.

SUN, L.; LING, C. Y.; LAVIKAINEN, L. P.; HIRVI, J. T.; KASA, S.; PAKKANEN, T. A. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. **Chemical Physics**, v.473, p.40–45, 2016.

TALOU, M. H.; CAMERUCCI, M. A. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, p.1021–1030, 2015.

TORRES, H. S. S.; VARAJÃO, A. F. D. C.; SABIONI, A. C. S. Technological properties of ceramic produced from steatite (soapstone) residues–kaolinite clay ceramic composites. **Applied Clay Science**, v.112–113, p.53–61, 2015.

TRINDADE, M. J.; DIAS, M. I.; COROADO, J.; ROCHA, F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. **Applied Clay Science**, v.42, p.345–355, 2009.

TUNCUK, A.; CIFTLIK, S.; AKCIL, A. Factorial experiments for iron removal from kaolin by using single and two – step leaching with sulfuric acid. **Hydrometallurgy**, v.134–135, p.80–86, 2013.

TUNÇ, T. e DEMIRKIRAM, S. The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite. **Powder Technology**, v.260, p.7–14, 2014.

VIEIRA, S. C.; RAMOS, A. S.; VIEIRA, M. T. Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes. **Ceramics International**, v.33, p.59–66, 2007.

VILLAR, M. V.; GÓMEZ-ESPINA, R.; GUTIÉRREZ-NEBOT, L. Basal spacings of smectite in compacted bentonite. **Applied Clay Science**, v.65-66, p.95–105, 2012.

XU, N.; LI, S.; LI, Y.; XUE, Z.; YUAN, L.; ZHANG, J.; WANG, L. Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste. **Ceramics International**, v.41, p.5807–5811, 2015a.

XU, X.; LAO, X.; WU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; LI, K. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. **Applied Clay Science**, v.115, p.76–86, 2015b.

WONG, L. S.; HASHIM, R.; ALI, F. Improved strength and reduced permeability of stabilized peat: Focus on application of kaolin as a pozzolanic additive. **Construction and Building Materials**, v.40, p.783-792, 2013.

WU, W.; TIAN, L. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites. **Applied Clay Science**, v.80-81, p.93-97, 2013.

YANG, G. C. C.; TSAI, C-M. Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates. **Desalination**, v.233, p.129–136, 2008.

YOSHIDA, K.; HYUGA, H.; KONDO, N.; KITA, H. Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method. **Materials Science and Engineering B**, v. 173, p.66-71, 2010.

YU, P-C.; TSAI, Y-W.; YEN, F-S.; YANG, W-P.; HUANG, C-L. Thermal characteristic difference between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and cristobalite powders during mullite synthesis induced by size reduction. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, p.673–680, 2015.

YUN, C-Y.; KIM, W-Y.; SON, D-J.; KIM, D-G.; CHANG, D.; CHANG, S-O.; SUNWOO, Y.; HONG, K-H. Fabrication of tubular-type MF ceramic membrane with enhanced permeability by addition of PMMA in the support and evaluation of physical characteristics for wastewater treatment. **Ceramics International**, v.41, p.10788-10794, 2016.

ZBIK, M. S.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L.; SONG, Y-F.; CHEN, Y-M.; CHEN, J-H. Smectite flocculation structure modified by  $\text{Al}_{13}$  macro-molecules – As revealed by the transmission X-ray microscopy (TXM). **Journal of Colloid and Interface Science**, v.345, p.34–40, 2010.

ZHANG, J.; HU, L.; PANT, R.; YU, Y.; WEI, Z.; ZHANG, G. Effects of interlayer interactions on the nanoindentation behavior and hardness of 2:1 phyllosilicates. **Applied Clay Science**, v.80–81, p.267–280, 2013.

ZHANG, C.; ZHANG, Z.; TAN, Y.; ZHONG, M. The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation. **Ceramics International**, v.43, p.1466-1471, 2017.

ZHOU, Z.; JIN, G.; LIU, H.; WU, J.; MEI, J. Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method. **Applied Clay Science**, v.97-98, p.110-114, 2014.

ZHU, Z.; XIAO, J.; HE, W.; WANG, T.; WEI, Z.; DONG, Y. A phase-inversion casting process for preparation of tubular porous alumina ceramic membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, p.3187-3194, 2015a.

ZHU, L.; DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; CERNEAUX, S.; WINNUBST, L. Waste-to-resource preparation of a porous ceramic membrane support featuring elongated mullite whiskers with enhanced porosity and permeance. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, p.711–721, 2015b.

ZOUAOU, H.; BOUAZIZ, J. Physical and mechanical properties improvement of a porous clay ceramic. **Applied Clay Science**, v.150, p.131-137, 2017.

# APÊNDICE

**Apêndice A - Cálculos para Adição de Resíduo de Alumina e Alumina às Argilas**

Sabe-se que a fórmula estequiométrica da mulita é:



E que o peso molecular de cada um dos seus componentes são:

$$\text{Al} = 26,981 \qquad \text{Al}_2\text{O}_3 = 101,959$$

$$\text{O} = 15,999 \qquad \text{SiO}_2 = 60,083$$

$$\text{Si} = 28,085$$

Logo:  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 = 305,877 \rightarrow 71,65\%$

$$2 \text{ SiO}_2 = 120,166 \rightarrow 28,20\%$$

O peso molecular da mulita é 426,043.

A percentagem em peso do alumínio na mulita é:

$$\begin{array}{r} 426,043 \text{ ----- } 100\% \\ 305,877 \text{ ----- } X \\ X = 71,65\% \end{array}$$

A percentagem em peso da sílica na mulita é:

$$\begin{array}{r} 426,043 \text{ ----- } 100\% \\ 120,166 \text{ ----- } Y \\ Y = 28,20\% \end{array}$$

A relação alumina/sílica é:

$$\frac{3 \text{ Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ SiO}_2} = \frac{305,877}{120,166} = 2,54$$

- Cálculo da percentagem de resíduo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que deve ser adicionada ao caulim

85,86 corresponde a 100%

38,80 corresponde a X

$$X = 45,18 \% \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$45,18 \times 1 + 97,53 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 45,18}{97,53}$$

$$X = 0,271$$

Para cada quantidade de caulim é preciso pelo menos 0,271 partes de resíduo de alumina.

Para cada 100g de caulim deve-se usar 27,1g de resíduo de alumina.

- Cálculo da porcentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada ao caulim

$$45,18 \times 1 + 99,81 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 45,18}{99,81}$$

$$X = 0,265$$

Para cada quantidade de caulim é preciso pelo menos 0,265 partes de alumina.

Para cada 100g de caulim deve-se usar 26,5g de alumina.

- Cálculo da porcentagem de resíduo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada a argila cinza inferior

78,86 corresponde a 100%

20,66 corresponde a X

$$X = 26,19$$

$$26,19 \times 1 + 97,53 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 26,19}{97,53}$$

$$X = 0,466$$

Para cada quantidade de argila cinza é preciso pelo menos 0,466 partes de resíduo de alumina.

Para cada 100g de argila cinza deve-se usar 46,6g de resíduo de alumina.

- Cálculo da porcentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada à argila cinza inferior

$$26,19 \times 1 + 99,81 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 26,19}{99,81}$$

$$X = 0,455$$

Para cada quantidade de argila cinza é preciso pelo menos 0,455 partes de alumina.

Para cada 100g de argila cinza deve-se usar 45,5g de alumina.

- Cálculo da porcentagem de resíduo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada à argila verde inferior

78,73 corresponde a 100%

24,00 corresponde a X

$$X = 30,48$$

$$30,48 \times 1 + 97,53 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 30,48}{97,53}$$

$$X = 0,422$$

Para cada quantidade de argila verde inferior é preciso pelo menos 0,422 partes de resíduo de alumina.

Para cada 100g de argila verde inferior deve-se usar 42,2g de resíduo de alumina.

- Cálculo da porcentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada à argila verde inferior

$$30,48 \times 1 + 99,81 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 30,48}{99,81}$$

$$X = 0,412$$

Para cada quantidade de argila verde inferior é preciso pelo menos 0,412 partes de alumina.

Para cada 100g de argila verde inferior deve-se usar 41,2g de alumina.