

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

**KIRLYANNE CHRISTINNE VITAL SANTOS**

**SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE CAULIM E ALUMINA**

Campina Grande - PB  
2016

**KIRLYANNE CHRISTINNE VITAL SANTOS**

**SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE CAULIM E ALUMINA**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

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

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237s Santos, Kirlyanne Christinne Vital.  
Síntese de mulita a partir de caulim e alumina / Kirlyanne Christinne Vital Santos. – Campina Grande, 2016.  
54 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".  
Referências.

1. Caulim. 2. Alumina. 3. Granulometria. 4. Mulita. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 666.321(043)

## VITAE DO CANDIDATO

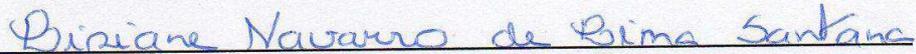
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2014).

**KIRLYANNE CHRISTINNE VITAL SANTOS**

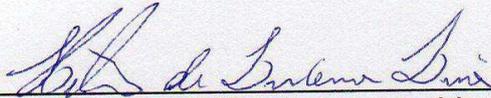
**SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE CAULIM E ALUMINA**

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

Aprovado em: 31/08/2016



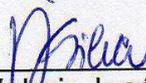
Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Reginaldo Severo de Macedo  
Examinador Externo  
UAEMa/UFCG



Dr. Valmir José da Silva  
Examinador Externo  
PNPD/UFCG

## AGRADECIMENTO

A Deus pela presença constante em minha vida, a qual me fez ter forças para prosseguir nesta jornada e concluir mais uma etapa em minha vida.

A minha saudosa mãe, Aleide Maria, que já não está entre nós, por acreditar em mim e por um símbolo de perseverança e coragem.

Ao meu namorado pelo amor, confiança e pela colaboração incansável.

Aos meus irmãos pelo incentivo e pelo o apoio nos momentos difíceis.

A minha cachorra pelo carinho e pelo amor incondicional a mim proporcionado.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisiane Navarro de Lima Santana, pela paciência, competência científica, dedicação e principalmente por sua generosidade que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento como ser humano.

Ao orientador, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, por seu empenho, dedicação, apoio e amizade revelados durante todas as etapas desta jornada

Ao Dr. Valmir José da Silva, pelo apoio técnico oferecido durante os ensaios e pelas contribuições quanto à revisão desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelas condições fornecidas durante o mestrado

A todos que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.

## RESUMO

A mulita é um mineral extremamente importante para aplicações no campo da cerâmica devido as suas excelentes propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas. Como este material é raro na natureza, diversos estudos enfocam a síntese do mesmo através de processos que sejam economicamente viáveis. Um dos métodos mais utilizados para obtenção de mulita consiste no aquecimento em altas temperaturas de composições contendo sílica e alumina, alguns aluminossilicatos são muito utilizados para este fim. O caulim é um dos materiais mais importantes na indústria cerâmica tradicional, devido seu custo relativamente baixo, fácil obtenção além de ser relativamente puro. Quando o caulim é submetido a tratamentos térmicos ocorrem transformações microestruturais, dentre estas a formação de mulita. Este estudo tem por objetivo obter mulita a partir de composições contendo caulim e alumina e avaliar a influência de diferentes tamanhos de partículas da alumina sobre os cristais de mulita. Inicialmente, os precursores foram submetidos à caracterização química, granulométrica e mineralógica. A alumina passou por um processo de moagem durante 15, 45 e 60 minutos. A partir das composições formuladas, as massas cerâmicas foram prensadas e os corpos de prova sinterizados nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência na temperatura máxima durante 60 minutos. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos às caracterizações físico-mecânicas como: retração linear, resistência mecânica a flexão, absorção de água, porosidade e densidade aparentes. Os melhores resultados foram observados para a massa cerâmica contendo caulim e a alumina submetida a moagem durante 45 minutos. Os resultados comprovaram a influência da área superficial sobre a cinética das reações, enfatizando também, a distribuição granulométrica mais larga das partículas.

**Palavra-chave:** caulim, alumina, granulometria, mulita.

## ABSTRACT

The mullite is an extremely important mineral for the field of ceramic applications due to its excellent physical, chemical, thermal and mechanical. As this material is rare in nature, many studies focus on the synthesis of the same through processes that are economically viable. One of the methods used for obtaining mullite consists in heating at high temperatures mixing sources of silica with alumina, some aluminosilicates are often used for this purpose. Kaolin is one of the most important materials in the traditional ceramic industry because of its relatively low cost, easy to obtain as well as being relatively pure. When kaolin is subjected to heat treatment occur microstructural changes, among them the formation of mullite. This study aims to obtain mullite from compositions containing kaolin and alumina and evaluate the influence of different particle sizes of alumina on the mullite crystals. Initially the precursors were subjected to chemical characterization, particle size and mineralogical. The alumina passed through a milling process for 15, 45 and 60 minutes. After formulation of the masses, these were pressed and sintered at temperatures of 1200, 1300 and 1400 ° C with a heating rate of 5 ° C / min time 60 minutes residence. Subsequently, the samples were subjected to physical and mechanical characterizations: linear shrinkage, apparent porosity, water absorption and apparent density. The best results were observed for the composition containing kaolin and alumina subjected to milling for 45 minutes. The results show the influence of surface area on the kinetics of reactions, also emphasizing the granulometric distribution of the larger particles.

**Keyword:** kaolin, alumina, grain size, mullite

## Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura ortorrômbica da mulita	15
Figura 2 - Fluxograma referente ao procedimento experimental	24
Figura 3 - Difratoograma de raios X do caulim	30
Figura 4 - Curvas de TG e DTA da amostra do caulim	31
Figura 5 - Gráfico da distribuição granulométrica de partículas do caulim.	32
Figura 6 - Difratoograma de raios X da Alumina	33
Figura 7 - Distribuições granulométrica das amostras a) A, b) A15, c) A45 e d) A60.	34
Figura 8 - Curvas de difração de raios X das composições contendo caulim e alumina (M: mulita; A: alumina; Q: quartzo; C: caulinita; Mi: Mica).	36
Figura 9 - Tensão de ruptura em função da temperatura de sinterização dos corpos de prova.	42

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do caulim, da alumina e da composição de caulim + alumina.	29
Tabela 2 - Dados da distribuição granulométrica da alumina antes e depois da moagem	33
Tabela 3 - Área superficial da alumina em função do tempo de moagem.	35
Tabela 4 - Retração linear e densidade dos corpos de prova CA, CA15, CA45 e CA60 após queima	39
Tabela 5 - Porosidade aparente dos corpos de CA, CA15, CA45 e CA60	40
Tabela 6 - Absorção de água dos corpos de prova	41

## Lista de Siglas

AA – Absorção de Água;  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;  
AG – Análise Granulométrica;  
AQ – Análise Química;  
ATD – Análise Térmica Diferencial;  
b – Largura;  
DRX – Difração de Raios X;  
EDX – Análise Química por Fluorescência de Raios X;  
g – Peso em grama;  
h – Altura;  
L – Distância;  
L<sub>1</sub> – Comprimento do Corpo de Prova após Secagem;  
L<sub>11</sub> – Comprimento do Corpo de Prova após Queima;  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;  
P – Carga;  
PA – Porosidade Aparente;  
P<sub>S</sub> – Peso Seco;  
P<sub>U</sub> – Peso Úmido;  
P<sub>I</sub> – Peso Imerso;  
PF – Perda ao Fogo;  
R<sub>Q</sub> – Retração Linear de Queima;  
rpm – Rotação por Minuto;  
TG – Análise Termogravimétrica;  
TR – Tensão de Ruptura à Flexão;

## ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Mulitas .....	13
2.1.1 Composição da muita .....	14
2.1.2 Estruturas da muita .....	14
2.1.3 Propriedades e aplicações da muita.....	16
2.2 Microestrutura.....	17
2.3 Sínteses da Mulita .....	18
2.4 Matérias-primas para síntese da muita .....	19
2.6 Influência do tamanho da partícula dos precursores na síntese da muita. ....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Materiais.....	24
3.2 Métodos.....	24
3.2.1 Análises química (AQ) .....	25
3.2.2 Análises granulométrica (AG).....	25
3.2.3 Análise mineralógica(DRX).....	25
3.2.4 Análise térmica.....	25
3.2.5 Reduções do tamanho de partícula da alumina .....	25
3.2.6 Formulações das massas .....	26
3.2.7 Conformações dos corpos de prova.....	26
3.2.8 Secagem e queima .....	26
3.2.9 Determinações das propriedades físico-mecânicas .....	26
3.2.10 Absorção de água .....	27
3.2.11 Retração Linear .....	27
3.2.13 Resistência à Flexão.....	28
3.2.14 Caracterização mineralógica após o tratamento térmico.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4.1 Caracterizações das matérias-primas.....	29
4.2 Caracterizações dos corpos de prova.....	35
4.3 Caracterização Física dos Corpos de Prova.....	38
5 CONCLUSÕES .....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46

## 1 INTRODUÇÃO

A mulita corresponde a única fase cristalina estável no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  sob pressão atmosférica, sua composição química é variável, no entanto, em condições estáveis, encontram-se reportado na literatura duas composições estequiométricas típicas 2:1 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) e 3:2 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) (Aksay *et al.*, 1991; Schneider *et al.*, 1994). A ocorrência da mineral mulita é rara na natureza, devido às condições necessárias para a sua formação, tais como: elevadas temperaturas e baixas pressões (Schneider *et al.*, 2008; Pani *et al.*, 2015).

Devido as suas interessantes propriedades, por exemplo: baixo coeficiente de expansão, elevado ponto de fusão, baixa densidade, boa resistência ao choque térmico, baixa condutividade, alta resistência mecânica, resistência à fluência, boas propriedades ópticas e dielétricas e elevada resistência à ácidos. O mineral mulita apresenta aplicações em cerâmicas tradicional e avançada (Elmas *et al.*, 2012; Schneider *et al.*, 2015). Nas cerâmicas avançadas está presente em componentes refratários, material isolante, componentes em compósitos reforçados, microelectrónica, substratos eletrônicos e componente óptico de janela de infravermelho (Tamborenea *et al.*, 2004). Nas cerâmicas tradicionais, a mulita está presente na produção de porcelanas, de vidros, cimento, em refratários na siderurgia e na indústria química (Schneider *et al.*, 2015).

As propriedades dos materiais de mulita são influenciadas pela composição, homogeneidade dos elementos presentes, pureza dos reagentes, além do processo de síntese adotado (Schneider *et al.*, 1994). Aspectos relacionados ao grau de homogeneidade dos precursores estão relacionados ao tamanho e a distribuição das partículas (Lima *et al.*, 1998). Segundo alguns pesquisadores (MENEZES *et al.*, 2008) matérias-primas finas com dimensões sub-micrométricas e nanométricas, com elevada área superficial, proporcionam uma maior interação entre os precursores da mulita, o que favorece uma melhor homogeneização, além de aumentar a cinética do processo de síntese, devido à elevada reatividade de suas partículas.

As argilas estão entre os mais complexos sistemas cerâmicos, devido ao comportamento dos minerais durante o aquecimento, uma vez que, quando as argilas são submetidas a elevadas temperaturas as estruturas cristalinas dos argilominerais excedem seus limites de estabilidade, essas são destruídas,

enquanto outras fases são formadas, sendo uma delas a mulita (Santana *et al.*, 2014).

A reação entre alumina e sílica é um processo de difusão controlado, no qual a temperatura de mulitização depende do tamanho de partícula dos precursores (Schneider *et al.*, 1994). Diferentes processos podem influenciar consideravelmente a reatividade dos sólidos (Kool *et al.*, 2015). Particularmente, os tratamentos mecânicos são importantes, pois através destes pode-se produzir alterações na textura e estrutura dos sólidos (Mazzoni *et al.*, 1991). Como a ocorrência do mineral mulita é rara na natureza. Diversas pesquisas são desenvolvidas visando a obtenção de mulita (Akay *et al.*, 1991), devido as suas propriedades que possibilitam uma grande gama de aplicações (Flores-Vélez *et al.*, 2015). O mineral mulita pode ser obtido sinteticamente através de composições contendo precursores ricos em sílica e alumina submetidas a altas temperaturas (Menezes *et al.*, 2008).

O emprego de matérias-primas naturais de custo relativamente baixo, visando obter produtos cerâmicos, enquadram-se como uma alternativa economicamente viável (Silva *et al.*, 2013; Sahraoui *et al.*, 2016). Argilas, em particular a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), são minerais muito utilizados para a síntese de mulita, devido ao seu baixo custo e por apresentar os óxidos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de silício ( $\text{SiO}_2$ ) na sua estrutura. No entanto, devido ao maior conteúdo de sílica nas argilas do que o necessário para formar a mulita, é necessário adicionar óxido de alumina para se obter a composição estequiométrica da mulita de 3:2 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (Esharghawi *et al.*, 2010; Hou *et al.*, 2016).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é obter mulita a partir de composições contendo caulim e alumina, enfatizando a influência de diferentes tamanhos de partículas da alumina sobre os cristais de mulita. Pretende-se com este trabalho contribuir para o desenvolvimento regional, pois o Estado da Paraíba possui depósitos de filossilicatos, com destaque para as jazidas de caulinita e esmectita, as quais são utilizadas nas indústrias da cerâmica tradicional, mas, podem ganhar um maior valor agregado como precursores na síntese de matérias-primas utilizadas na cerâmica técnica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Mulitas

A mulita foi descoberta em pequenas quantidades na natureza há menos de um século por três geólogos que coletavam amostras na ilha de Mull na Escócia. Inicialmente, o material encontrado foi classificado como um composto binário estável denominado silimanita, cujo sistema possui composição  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (1:1). Posteriormente, Bowen e Greig, em 1924, verificaram que o material encontrado na ilha Mull estava presente no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  com composição  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (3:2) e propuseram nomear este material como mulita (Braga *et al.*, 2014). A sua formação foi atribuída a ação da atividade vulcânica, que causou o aquecimento de aluminossilicatos, quando o magma entrou em contato com os depósitos minerais de argila (Angonno, 2005; Campos e Thim, 2007).

A importância científica e tecnológica da mulita foi evidenciada em 1924, através de pesquisas desenvolvidas por Bowen e Greig e sua notoriedade foi tardia, devido a interferência de dois fatores (Akay *et al.*, 1991):

- I. Na natureza é rara a ocorrência do mineral mulita;
- II. Este material foi equivocadamente confundido com silimanita, pois a silimanita e seus dois polimorfos (cianita e andalusita) possuem estruturas ortorrômbicas semelhante ao da mulita.

A mulita é uma fase cristalina que possui grande relevância científica, sendo frequentemente utilizada no setor da cerâmica industrial (Sola *et al.*, 2007; Conde *et al.*, 2009), devido sua rara ocorrência na natureza, são desenvolvidas diversas pesquisas visando a síntese da mulita (Akay *et al.*, 1991). Esta fase pode ser considerada uma das mais importantes para as cerâmicas tradicional e avançada, devido a sua ampla gama de aplicações e propriedades (Flores-Vélez *et al.*, 2015). Segundo Scheneider *et al.* (2008), os fatores que contribuíram para o uso deste mineral em cerâmicas avançadas, estruturais e funcionais são: a estabilidade térmica, baixo coeficiente de dilatação térmica, baixa condutividade, além de apresentar uma alta resistência à fluência e à corrosão, em conjunto com sua boa resistência a fratura e tenacidade apreciáveis.

Durante as transformações térmicas de materiais argilosos é comum o fenômeno de cristalização da mulita, os mecanismos de sinterização podem influenciar a quantidade e o desenvolvimento desta fase, mas a formação de mulita está intimamente ligada a matéria-prima adotada e as evoluções que ocorrem durante o aquecimento (Castelein *et al.*, 2001). Os mecanismos mais utilizados para obter mulita são a partir da decomposição térmica do caulim com a adição de alumina, com o intuito de atingir a estequiometria desejada, ou através da mistura da sílica e alumina, submetendo esta mistura a um tratamento térmico específico (Moreno e Scian, 2015).

### 2.1.1 Composição da mulita

A mulita consiste em uma solução sólida de sílica e alumina, sua estequiometria se baseia na proporção molecular das relações entre a sílica/alumina (Fernandes *et al.*, 2013). Normalmente, a proporção estequiométrica desta solução sólida corresponde a 71,8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 28,2% de  $\text{SiO}_2$ , no entanto, podem ser encontradas formulações que possuem aproximadamente 74% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Risbud e Pask, 1978).

Dependendo dos precursores utilizados para a formação de mulita podem estar incorporados uma grande variedade de cátions, tais como:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ . Geralmente, estes cátions são provenientes da pequena quantidade de impurezas presentes em formulações que contém caulim. Estas impurezas facilitam o processo de formação da mulita, pois aceleram a dissolução do aluminossilicato (Xu *et al.*, 2015).

A composição química da mulita é variável, ou seja, suas composições são ditas como não estequiométricas. No entanto, em condições estáveis, encontram-se reportado na literatura duas composições estequiométricas típicas, entre elas, a mulita com composição  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  e  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , referidas como 2:1 e 3:2 (Aksay *et al.*, 1991; Schneider *et al.*, 1994).

### 2.1.2 Estruturas da mulita

A mulita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica para a composição  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , (60% molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A estrutura cristalina ortorrômbica da mulita, possui parâmetros de rede que dependem do teor de alumina presente. Os

parâmetros de rede  $a$  e  $b$  para a composição 2:1 são relativamente próximos ( $a \approx b$ ), muitas vezes esta estrutura é chamada de pseudotetragonal, apesar de apresentarem simetria ortorrômbica (Farias *et al.*, 2015). Através de estudos que abordam o comportamento térmico de pós com diferentes composições de sílica e alumina para formação de mulita, indica-se que os parâmetros de rede são influenciados por pequenas alterações na composição química e pelas condições térmicas adotadas. No entanto, as variações no parâmetro de rede, também, podem ocorrer por causa da desordem entre os íons de Al e Si em altas temperaturas (Aksel, 2003). A Figura 1 representa a estrutura ortorrômbica da mulita.

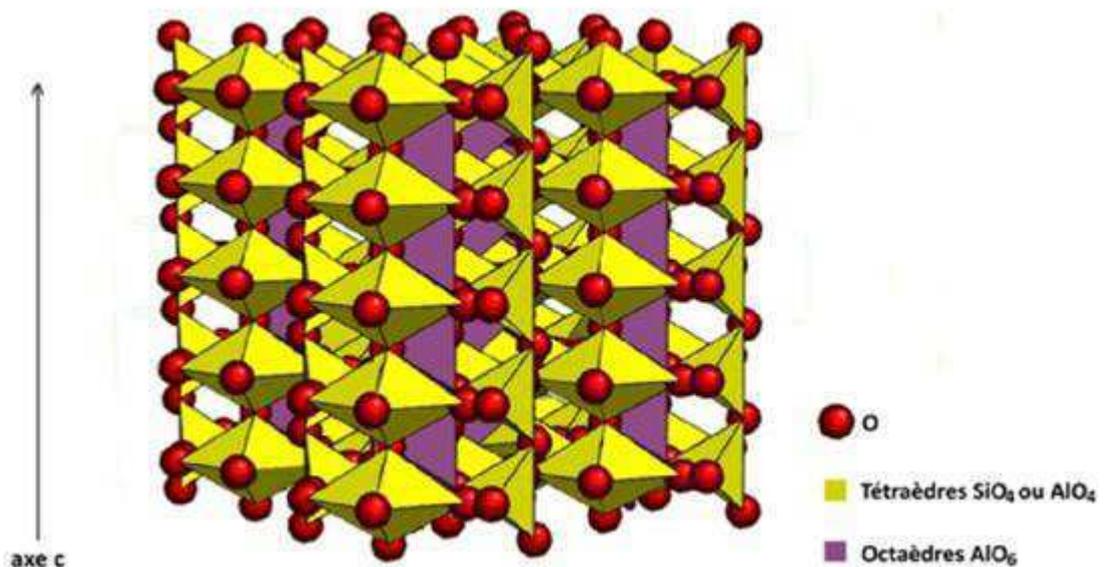


Figura 1 - Estrutura ortorrômbica da mulita (Braga *et al.*, 2014)

A estrutura da mulita é similar à da silimanita, no entanto, é modificada por defeitos. Sua estrutura é obtida através da substituição dos íons de silício ( $\text{Si}^{+4}$ ) por íons de alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ). Esses defeitos presentes proporcionam uma variação na sua estequiometria, resultando em composições químicas na faixa de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  e  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . O aumento da presença de  $\text{Al}^{3+}$  é provocado pela substituição de um  $\text{Si}^{4+}$  e consequente retirada de íon de oxigênio, obtidos a partir de um tetraedro (Al, Si)  $\text{O}_4$ , originando uma lacuna do oxigênio, assim, ocorre uma mudança parcial dos cátions (Kool *et al.*, 2015).

### 2.1.3 Propriedades e aplicações da mulita

A mulita é considerada de grande interesse tecnológico por combinar boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, além de óticas (Torrecillas *et al.*, 1999). O desenvolvimento de pesquisas para a síntese de mulita se justifica devido as suas propriedades únicas, tais como: baixo coeficiente de expansão ( $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  na faixa de temperatura de 20 a  $800^\circ\text{C}$ ), elevado ponto de fusão ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ), baixa densidade ( $3,17 \text{g/cm}^3$ ), boa resistência ao choque térmico, baixa condutividade térmica ( $k = 2.0 \text{ W.m.K}^{-1}$ ), possui alta resistência à fluência ( $d\varepsilon/dt > 10^{-10} \text{s}^{-1}$  a  $1200^\circ\text{C}$ ) e uma resistência à flexão superior a  $360 \text{ MPa}$ . Alguns trabalhos indicam que materiais a base de mulita possuem elevada resistência a agentes ácidos e agentes químicos básicos (Sardy *et al.*, 2012; Elmas *et al.*, 2012; Aripin *et al.*, 2015; Scheneider *et al.*, 2015)

A combinação das propriedades da mulita favorece um largo leque de aplicações, desde cerâmicas tradicionais às avançadas. A baixa condutividade elétrica e constante dielétrica possibilitam aplicações para isolamento elétrico. A baixa constante dielétrica junto com a baixa expansão térmica favorece aplicações em produtos eletrônicos de alta densidade, a alta resistência à fluência e boas propriedades mecânicas são interessantes para situações que exigem altas temperaturas (Torrecillas *et al.*, 1999). Produtos à base de mulita estão sendo utilizados como substrato na microeletrônica, devido sua constante dielétrica de 6,7. Os dados apontam que o tempo de atraso de transmissão de sinal pode reduzir em até 17% em relação a substratos de alumina que possui constante dielétrica de 9,8 (Ghahremani *et al.*, 2015).

A mulita é um material refratário por excelência, por isso, é constantemente utilizada na produção de materiais estruturais e refratários, em ambientes submetidos a elevadas temperaturas e atmosfera oxidativa. As principais aplicações deste aluminossilicato em materiais estruturais e refratários são: na produção de cadinhos, materiais para isolamentos térmicos, cobertura de fornos elétricos, revestimento de reatores (para altas temperaturas), matriz e reforço de material compósito, componentes de motores de turbina, vedação elástica em altas temperaturas, catalisadores, membranas de filtração, acessórios para aeronaves espaciais, materiais leves entre outras aplicações (Farias *et al.*, 2015).

## 2.2 Microestrutura

Algumas propriedades dos materiais cerâmicos são fortemente influenciadas pela sua microestrutura. Desta forma, para conhecer o comportamento de um material quando submetido a uma determinada aplicação é importante estabelecer parâmetros que quantifiquem a microestrutura destes materiais (Padilha 1997).

Para Bragança e Bergamann (2004) a microestrutura é um termo empregado para descrição das características estruturais de materiais poligranulares, sejam eles, policristalinos ou polifásicos. As características microestruturais podem ser observadas a partir da proporção, composição das fases presentes, forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos.

Segundo Vasconcelos (1997) para descrever o tipo de microestrutura de um material cerâmico, deve-se realizar a caracterização de sua composição química, avaliar as fases presentes e observar a presença de vazios ou poros. Os aspectos que envolvem a geometria da microestrutura são determinados a partir das regiões tridimensionais, identificando se as regiões estão ocupadas por sólidos ou vazios.

Quando um material passa por um tratamento térmico as transformações que ocorrem na peça são de grande importância para o entendimento da microestrutura formada, uma vez que, este processo pode ser um fator decisivo na formação das fases presentes e no tipo de estrutura do produto acabado.

As argilas quando são submetidas ao processo de sinterização passam por evoluções microestruturais, nas quais sofrem transições de fases. O tratamento térmico adotado, a composição das argilas e as interações que ocorrem entre óxidos afetam a composição das fases formadas. A mulita formada pode ser classificada como primária ou secundária, dependendo da sua composição química. A mulita primária possui proporções de alumina:sílica de 2:1 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) e a secundária de 3:2 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ). As características microestruturais do material final são afetadas por essa diferença composicional, na qual podem apresentar a forma de escamas (2:1) ou a forma de agulhas (3:2) (Farias *et al.*, 2015).

A composição das matérias-primas é determinante no processo de queima, uma vez que a razão de alumina/sílica pode definir a evolução dos cristais de mulita. Se a proporção de alumina presente na amostra for superior ao adequado pela estequiometria da mulita, as reações de multilização acontecem em temperaturas mais baixas. No entanto, se a amostra apresentar grandes quantidades de alumina,

pode ocorrer rearranjos estruturais devido ao excesso de alumina e formar  $\alpha$ -alumina (Ribeiro *et al.*, 2005).

Outro fator, além da composição química, que influencia a evolução microestrutural da mulita é a natureza das matérias-primas. A silimanita conduz a formação de mulita com grão equiaxial, por outro lado, a caulinita favorece a formação de grãos parecidos com agulhas (Ganesh e Ferreira, 2009). De acordo com Bragança e Bergamann (2004), a mulita que se origina do caulim na forma de escamas é dita primária, a forma de agulhas só é observada em temperaturas altas e ocorre a partir do crescimento do grão.

### 2.3 Sínteses da Mulita

Devido à rara ocorrência da mulita na natureza, pesquisas sobre a síntese da mulita são de grande importância, tanto científica como tecnologicamente. Por sua vez, a escolha adequada do método de síntese é essencial para obter mulita com as propriedades finais desejadas para uma determinada aplicação (Schneider *et al.*, 2008; Pani *et al.*, 2015).

Na literatura diversos métodos para obtenção da mulita são abordados, cada método possui condições e precursores específicos, entre eles pode-se citar: misturas de reagentes no estado sólido (Caballero *et al.*, 1900), método de sol-gel (Osawa e Bertran, 2005), processos hidrotérmicos (Yasumori *et al.*, 1989), deposição de vapor químico, dentre outros. O método mais citado é o processo de síntese a partir de materiais argilosos misturados com alumina (Septawendar *et al.*, 2011).

A matéria-prima utilizada para a síntese da mulita vai afetar diretamente as reações para sua formação, a sinterabilidade e as características finais do produto. Os precursores envolvidos no processo afetam a pureza e a homogeneidade da mulita obtida e a temperatura de multilização depende do grau de mistura da  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  e varia de acordo com o método de síntese utilizado, além do tratamento térmico adotado (Vieira *et al.*, 2007).

Normalmente, a mulita é formada através da decomposição térmica de materiais aluminossilicatos, como caulinita, andaluisita e cianita. A mulita obtida a partir de matérias-primas naturais possui uma quantidade variável de impurezas, a presença destas impurezas afeta as suas propriedades físicas, que pode resultar em

um fator indesejado para determinadas aplicações. Para a obtenção de mulita através das reações convencionais no estado sólido entre a sílica e alumina são necessárias elevadas temperaturas (1700-1800°C) e longos tempos de queima, o produto final pode apresentar fases de cristobalita e  $\alpha$ -alumina provavelmente relacionada a uma inadequada mistura das matérias-primas e conseqüentemente lenta interdifusão dos seus precursores (Meng et al., 1983).

A formação da mulita é influenciada pelo o método de síntese adotado e pelo contato entre os elementos dos precursores, as misturas realizadas em escala atômica favorecem a produção de mulita em temperaturas inferiores a 1000 °C, contudo os pós utilizados para a obtenção deste material não sofrem o processo de sinterização facilmente, sendo necessário temperaturas elevadas (superiores a 1600°C) para que ocorra a densificação total, está elevada temperatura é requerida devido a cinética de difusão lenta dos íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na rede do contorno de grão do material (Treadwell et al., 1996; Souto et al., 2011). Assim, a taxa de formação de mulita também depende da temperatura de reação (Sahnoune et al., 2008). Desta forma, torna-se um desafio para os pesquisadores processar grandes quantidades de mulita e atingir a densidade teórica desejada em temperaturas mais baixas (Bose e Bandyopadhyayw, 2011).

Os mecanismos usados para sintetizar a mulita podem ser classificados em três categorias: *sinter-mullite*, *fused-mullite*, *chemical-mullite* (Aksaya et al, 1991);

Na *sinter-mullite*, a mulita é produzida essencialmente pelas suas matérias-primas, este método ocorre através do processo de difusão controlada via reações em estado sólido. Nesta técnica usa-se óxidos hidróxidos, sais e silicatos.

No método *fused-mullite*, obtém-se mulita de elevadas pureza e densidade. Neste caso, fontes de alta pureza de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  são fundidas e em seguida resfriadas, obtendo-se a mulita.

Para obter a mulita por *chemical-mullite*, o mecanismo usado consiste em promover o contato íntimo dos íons de alumínio e silício, com a estrutura Al-O-Si já formada. Desta forma, é necessário induzir reações químicas entre os compostos.

#### 2.4 Matérias-primas para síntese da mulita

O caulim é constituída por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, essencialmente, caulinita e haloisita, outras substâncias podem ser identificadas sob

a forma de impureza como o: quartzo, micas, feldspatos e óxidos de ferro. Na natureza pode ser encontrada como uma rocha de cor branca ou rosada formada a partir das alterações de outros minerais, principalmente, feldspato (Araújo *et al.*, 2012).

A caulinita está inserida na classe dos filossilicatos, cuja estrutura é composta por camadas neutras do tipo tetraedro e octaedro, o elemento central dos tetraedros é o silício, já o elemento central dos octaedros é o alumínio. As suas camadas são interligadas por ligações de hidrogênio que se estabelecem através dos grupos OH que se encontram presentes na camada de octaedros de alumínio e os oxigênios localizados na camada dos tetraedros de silício (Rodrigues, 2012). Este mineral possui baixo teor de ferro e apresenta coloração branca, teoricamente sua composição percentual apresenta 46,54% de SiO<sub>2</sub>, 39,55% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 13,96 H<sub>2</sub>O (França *et al.*, 2008).

A caulinita é amplamente utilizada no setor industrial de papel, cerâmicas e plásticos, em virtude das suas características favoráveis, como sua cor branca, baixa granulometria e boa reatividade química (Junior *et al.*, 2011), sendo considerada uma das principais matérias-primas utilizadas em aplicações cerâmicas. Como o caulim é um argilomineral que possui Si e Al inseridos em escala atômica, o estudo da evolução microestrutural e das transformações de fases que ocorrem neste material durante o tratamento térmico apresentam grande importância tecnológica, pois uma das principais fases formadas é a mulita (Braga *et al.*, 2014).

A alumina possui diferentes fases cristalinas, que correspondem ao seus poliformos, os mais importantes são indicados da seguinte forma:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ , e  $\kappa$ . A fase  $\alpha$  é considerada termodinamicamente estável e está presente naturalmente no coríndon ou safira, as outras fases são ditas metaestáveis, e podem ser formadas em certos processos quando o equilíbrio térmico não é atingido (Kumar *et al.*, 2013).

## 2.5 Produções de mulita a partir do caulim e alumina

No caulim os elementos Al e Si estão incorporados em nível atômico, no entanto, existe uma variação na relação em peso entre os elementos Al e Si, chegando aproximadamente a 50% de cada. Como a proporção de sílica presente na argila é maior que a proporção estequiométrica da mulita, esse excesso de SiO<sub>2</sub> e as impurezas presentes, fazem com que ocorra a formação da cristobalita, que

acompanha a formação da mulita em temperaturas superiores a 1000<sup>o</sup>C. A adição de compostos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que reagem com o excesso de SiO<sub>2</sub>, reduzem a formação da fase vítrea. Desta forma, a incorporação da alumina em quantidade necessária para satisfazer a estequiometria da mulita, aparece como uma excelente alternativa para obtenção da mulita (Magliano e Pandolfelli, 2010; Sutard *et al.*, 2013).

Para entender o comportamento térmico de um material e suas interações com outros componentes quando submetido a determinadas temperaturas é necessário conhecer o comportamento do material isoladamente e, também, suas reações em altas temperaturas (Castelein *et al.*, 2001). Em relação ao caulim, na literatura é reportado que quando este material é submetido a um tratamento térmico, determinadas reações podem ser observadas através de análises térmicas diferenciais. Estudos revelam a presença de picos endotérmicos entre 500-600<sup>o</sup>C relacionados a desidratação ou perda da água quimicamente ligada, favorecendo o processo de reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas e com isto, produzindo um composto denominado metacaulim. Esta transformação que ocorre é lenta, assim, esta estrutura possui alguns defeitos, cerca de 20% em volume do metacaulim apresenta vacâncias, devido a água liberada sob temperatura induzida, isto pode explicar propriedades mecânicas mais baixas em misturas de caulinita e alumina não calcinada (Viswabaskaran *et al.*, 2003). Desta forma, o caulim passa por uma série de reações para formar a fase mulita, as reações que se desenvolvem durante o processo de sinterização entre o caulim com a adição de alumina são de grande interesse, pois através dela podem-se inferir meios para formar uma maior quantidade de mulita em temperaturas mais baixas (Sahnoune *et al.*, 2008).

O processo de mulitização desenvolve-se a partir do mecanismo de nucleação e crescimento. Quando a temperatura começa a aumentar, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Predominantemente, os íons provindos da alumina começam a se difundir no interior das partículas de sílica, favorecendo a formação de um líquido silico-aluminoso (Sung, 2001). Com a elevação consecutiva da temperatura, a difusão dos íons continua e o líquido se enriquece progressivamente com íons alumínio até que as quantidades dos íons silício e alumínio alcancem a proporção necessária para atender a estequiométrica da fase mulita. Desta forma, começa a nucleação da mulita, acompanhada pelo seu crescimento que acontece por difusão e precipitação (Magliano e Pandolfelli, 2010).

No processo de multilização dois tipos de mecanismos são conhecidos: a multilização primária e secundária. Na multilização primária, em temperaturas de aproximadamente 960°C, ocorre a formação da mulita. A primeira reação ocorre em virtude de uma alteração de uma fase de estrutura mais compacta similar ao espinélio em mulita. Estas regiões que contém o espinélio, possuem uma estrutura próxima a estequiometria da mulita. Com a elevação da temperatura, os íons são reorganizados rapidamente através da difusão de curto alcance e o processo de nucleação é efetivado. Neste processo, a reação absorve uma maior quantidade de íons de alumínio do que de silício, tornando a fase metacaulim rica em sílica. Já o processo de multilização secundária ocorre através da reação da sílica que sobrou do metacaulim com a alumina pertencente a  $\alpha$ -alumina (Braga *et al.*, 2014). Caballero e colaboradores (1990), observaram as etapas e reações para a formação das mulitas primária e secundária, para tanto, foram utilizadas misturas entre o caulim e alumina, e caulim  $\alpha$ -alumina. Segundo os autores é possível através da mistura destes componentes obter mulita, com base no diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , adotando a composição estequiométrica adequada.

## 2.6 Influência do tamanho da partícula dos precursores na síntese da mulita.

O processo comumente adotado para a obtenção de mulita é através das reações em estado sólido entre as matérias-primas na forma de pós (óxidos, hidróxidos, sais e silicatos). As reações que se desenvolvem entre a sílica e alumina compreendem uma difusão controlada, na qual, a temperatura de multilização depende do tamanho de partícula dos pós de partida. Desta forma, o tamanho e a distribuição granulométrica são aspectos importantes durante o processo de mistura destes pós, pois afetará as reações que, geralmente, ocorrem nos pontos de contato entre as partículas dos pós que formaram o composto final (Temuujin *et al.*, 1998).

Devido à grande importância tecnológica da mulita alguns métodos são usualmente empregados para aumentar a quantidade final de mulita formada. A princípio, dois métodos podem ser citados: o primeiro consiste no aumento da temperatura do tratamento térmico; o segundo, adota a redução da temperatura de início da reação de multilização. Na prática, o último método é economicamente mais viável (Magliano e Pandolfelli, 2010).

A redução da temperatura de multilização pode ser obtida utilizando fontes de alumina mais reativas que facilitem o processo de dissolução, neste caso, necessitará de uma menor energia para romper a estrutura (Magliano e Pandolfelli, 2010). Uma alternativa adequada para obter mulita em temperaturas mais baixas, é através do emprego de matérias-primas finas com dimensões sub-micrométricas e nanométricas, uma vez que partículas menores facilitam o contato entre os componentes, provocando uma maior homogeneização, além de aumentar a cinética do processo de síntese, devido a elevada reatividade de suas partículas (Menezes *et al.*, 2008).

Os processos mecânicos são importantes na redução das partículas, desde que, provoquem apenas alterações na textura e no tamanho da partícula (Elmas *et al.*, 2013). A redução no tamanho das partículas provoca um aumento na área superficial e um maior contato entre as partículas, este fato, favorece um aumento na energia do sistema, diminuindo a temperatura necessária para que ocorra a reação.

As propriedades finais do produto cerâmico são influenciadas, pela distribuição de tamanho de partículas e sua situação de aglomeração, entre outros aspectos. Assim, para o controle das propriedades do material acabado é importante conhecer a distribuição do tamanho de partículas, bem como, a rota de processo adotado.

A relação entre os tamanhos das partículas, e sua influência no grau de homogeneidade, pode ser observado através das pesquisas realizados por Sacks e colaboradores (1982), e, Okada e colaboradores (1991). Nestes trabalhos foram utilizados pó de quartzo com partículas de 2  $\mu\text{m}$  de tamanho e pó de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tamanho de partículas na faixa de 0,3 - 0,5  $\mu\text{m}$ , obtendo-se a mulita nas temperaturas entre 1600 e 1700 $^{\circ}\text{C}$ .

Kleebe e colaboradores (2011), através de pesquisas utilizando um modelo composto de misturas de pós de sílica e pós de alumina com diferentes tamanhos de partículas, na faixa de 300 nm e 2000nm, observaram que com o pó de alumina de 300 nm ocorreu uma rápida dissolução da alumina na fase de sílica, provocando a nucleação e o crescimento da mulita na fase vítrea.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram: caulim, fornecido pela Rocha Minérios, empresa localizada no município de Juazeiro do Norte e alumina (TAC) com pureza de 99,80%, fornecida pela Treibacher Schleifmittel Brasil. As etapas do procedimento experimental estão no fluxograma da Figura 2.

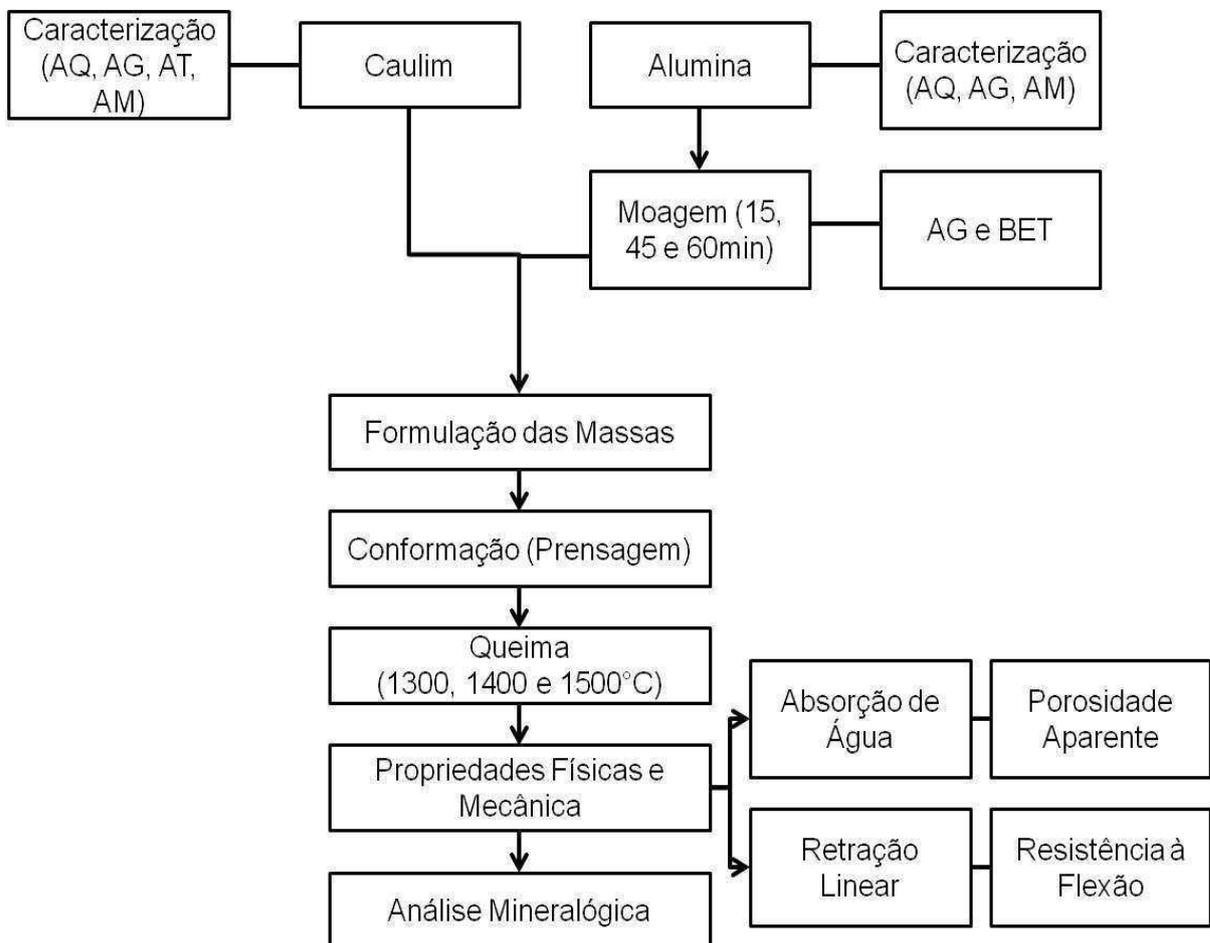


Figura 2 - Fluxograma referente ao procedimento experimental

#### 3.2 Métodos

As matérias primas foram submetidas a caracterização química, mineralógica, granulométrica e térmica. Todas as caracterizações foram realizadas

em Laboratórios localizados na Universidade Federal de Campina Grande, PB.

### 3.2.1 Análises química (AQ)

A análise de composição química foi realizada através de um equipamento de fluorescência de raios X, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

### 3.2.2 Análises granulométrica (AG)

A análise granulométrica foi realizada em um granulômetro de marca CILAS modelo 1064 LD.

### 3.2.3 Analise mineralógica(DRX)

Os espectros de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, XRD-6000 com radiação  $\text{CaK}\alpha$ , tensão de 40KV, corrente 30mA, passo de 0,02 e tempo por passo de 0,6 segundos, velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , com ângulo  $2\Theta$  variando de 5 a  $60^\circ$ . Para identificação e quantificação das fases cristalinas, foi utilizado o programa Search Match: Unititled-XRD: Qualitative Analysis e as fichas cristalográficas JCPDS contidas no banco de dados PCPDFWin do programa XRD6000 do difratômetro.

### 3.2.4 Analise térmica

A análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) foi realizada em um sistema de análise térmica simultânea TA 60H Shimadzu, com taxa de aquecimento  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de ar (a temperatura máxima para ambos os casos foi  $1000^\circ\text{C}$  e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado).

### 3.2.5 Reduções do tamanho de partícula da alumina

Com o objetivo de reduzir o tamanho de partícula e verificar a influência da granulometria e da distribuição granulométrica sobre a formação da mulita, a

alumina foi submetida ao processo de moagem. O processo consistiu na secagem à 110°C por 24 horas, em seguida, moagem em moinho do tipo periquito utilizando três tempos diferentes (15, 45 e 60 min), posteriormente, foi feita novamente a caracterização granulométrica.

### 3.2.6 Formulações das massas

A estequiometria da mulita foi adotada como referência para a formulação das massas, de acordo com a composição de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  de 3:2, partindo-se da composição química do caulim e da alumina. As massas cerâmicas formuladas, mistura do caulim com a alumina antes da alumina ser submetida a moagem, foi denominada de amostra CA, e após submetida aos tempos de 15, 45 e 60 minutos de moagem, receberam as seguintes denominações, CA15, CA45 e CA60, respectivamente.

### 3.2.7 Conformações dos corpos de prova

A conformação dos corpos de prova foi realizada através do método de prensagem uniaxial em uma prensa da marca Servitech, de modelo CT-335, cujo o molde apresentava geometria retangular com dimensões de 50mm x 15mm x 5mm, aplicando-se pressão de 20MPa.

### 3.2.8 Secagem e queima

Após a conformação dos corpos de prova, estes foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Depois foram submetidos ao processo de queima em forno tipo mufla da marca Fortelab, modelo ME-1700. O processo ocorreu nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C, com taxa de 5°C/min.

### 3.2.9 Determinações das propriedades físico-mecânicas

As propriedades físicas e mecânicas foram analisadas através de técnicas de absorção de água, retração linear, porosidade aparente e resistência à flexão em três pontos.

### 3.2.10 Absorção de água

Para obter os dados referentes à absorção de água foi utilizado a equação 1:

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

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

### 3.2.11 Retração Linear

A retração linear foi analisada usando a equação 2:

$$R_Q (\%) = \frac{L_{11} - L_1}{L_1} \quad (2)$$

Onde  $R_Q$  corresponde as variações das dimensões lineares em porcentagem depois do processo de queima; A incógnita  $L_1$  representa o comprimento (dado em cm) do corpo de prova depois da secagem a 110 °C.  $L_{11}$  corresponde ao comprimento (cm) do corpo de prova queima.

### 3.2.12 Porosidade Aparente

Para o cálculo da porosidade utilizou-se a equação 3:

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde, PA representa a porosidade aparente (obtido em %);  $P_u$  o peso do corpo de prova úmido (g);  $P_s$  o peso do corpo de prova seco (em g); e  $P_i$  o peso do corpo de prova imerso (em g). A porosidade aparente será a relação entre o volume de poros abertos e o volume total.

### 3.2.13 Resistência à Flexão.

A resistência mecânica dos corpos de prova foi determinada pela tensão de ruptura à flexão em 3 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. Os resultados foram expressos como uma média de pelo menos oito amostras. As dimensões dos corpos de prova foram medidas a partir dos corpos de prova prensados. Para o cálculo de tensão da ruptura foi adotada a equação 4:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot \lambda}{bh^2} \quad (4)$$

Onde  $\sigma$  representa tensão de ruptura na flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>),  $P$  carga atingida no momento da ruptura (Kgf),  $\lambda$  distância entre os apoios (cm),  $b$  largura do corpo de prova (cm),  $h$  altura do corpo de prova (cm).

### 3.2.14 Caracterização mineralógica após o tratamento térmico

Algumas técnicas foram adotadas para a caracterização mineralógica após o tratamento térmico. A difração de raios X foi utilizada para identificar as fases formadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterizações das matérias-primas

A Tabela 1 apresenta a composição química do caulim, da alumina e da composição de caulim + alumina.

Tabela 1 - Composição química do caulim, da alumina e da composição de caulim + alumina.

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Outros	P.F
Caulim(C)	45,29	39,43	0,45	0,73	0,74	0,22	13,14
Alumina(A)	0,04	99,80	0,05	-	0,02	0,01	0,09
C+A	37,47	49,80	0,27	0,88	-	0,03	11,55

PF: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 110 °C.

Os principais constituintes presentes no caulim são SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com cerca de 45,29% e 39,43%, respectivamente. A perda de massa foi de 13,14%, geralmente relacionada a perda de água livre e adsorvida e de hidroxila. Os valores obtidos estão próximos a composição percentual teórica da caulinita reportado na literatura de 46,5% de SiO<sub>2</sub>, 39,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e perda ao fogo de 13,96% (Souza Santos, 1992). Por sua vez, a alumina apresentou um elevado grau de pureza, com aproximadamente 99,8% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Observa-se que o caulim apresenta uma proporção Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> igual a 0,87, abaixo da composição estequiométrica da mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), caracterizando que se for aquecido a altas temperaturas, serão formadas outras fases além da mulita. Portanto, neste trabalho foi adicionado a alumina ao caulim buscando aumentar esta proporção, que é de grande importância para a formação de uma maior quantidade da mulita (GANESH et al., 2009). Para a massa contendo caulim e alumina foi observado uma proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> de 1,32 o ideal seria em torno de 2,5, no entanto, comparando com o caulim, já observa-se um aumento significativo.

A Figura 3 contém o difratograma de raios X do caulim. Pode-se observar que as principais fases cristalinas presentes na amostra são: a caulinita (JCPDS 89-6538), o quartzo (JCPDS 46-1045) e a mica (JCPDS 83-1808). O argilomineral predominante é a caulinita (75,69%), com picos principais situados em 12,25°, 24,87° e 38,51°. A presença de fase minoritária da mica (5,37%) foi identificada com pico principal em 8,69°. Picos característicos do quartzo (2,36%) foram encontrados

em 26,65° e 45,50°. Os dados evidenciam que o material é essencialmente caulínítico, corroborando com os dados obtidos da análise química.

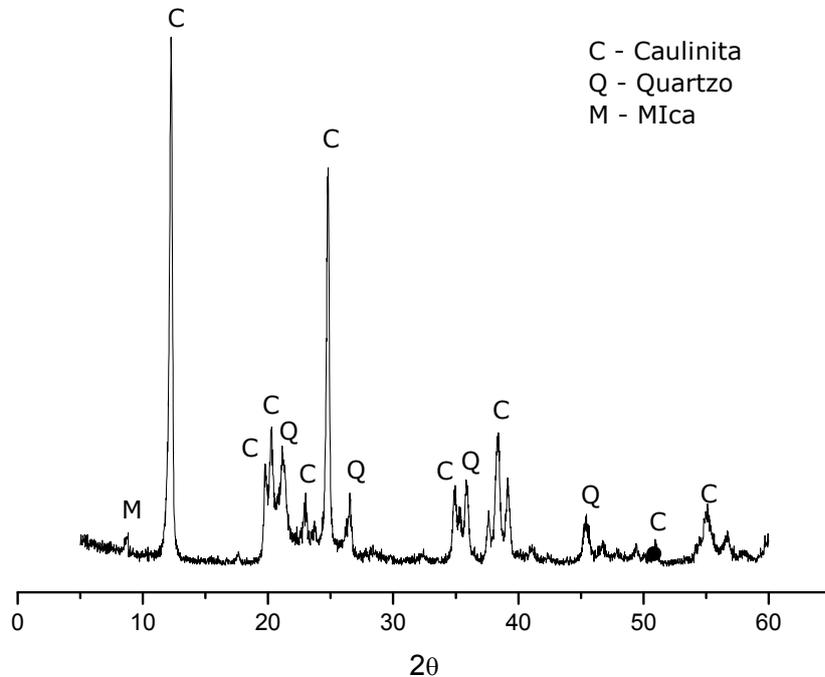


Figura 3 - Difratograma de raios X do caulim

A Figura 4 representa as curvas de análise termogravimétrica (TG/ATD) do caulim. Observa-se na curva da ATD dois picos endotérmicos, o primeiro em torno de 51,31°C relacionado a presença de água livre e adsorvida, com uma pequena perda de massa de 1,09% até 268°C; o segundo pico endotérmico em 528,17°C, possivelmente, associado à desidroxilação da caulinita, apresentando a maior perda de massa de todo processo, 14,92%, compreendido na faixa de temperatura entre 450 e 650 °C . Esses dados também foram evidenciados por SANTOS *et al.* (2013) e CARNEIRO *et al.* (2003). Em aproximadamente 997,41° nota-se a presença de um pico exotérmico referente a nucleação da mulita (Souza Santos, 1992, Samudio, *et al.*, 2013).

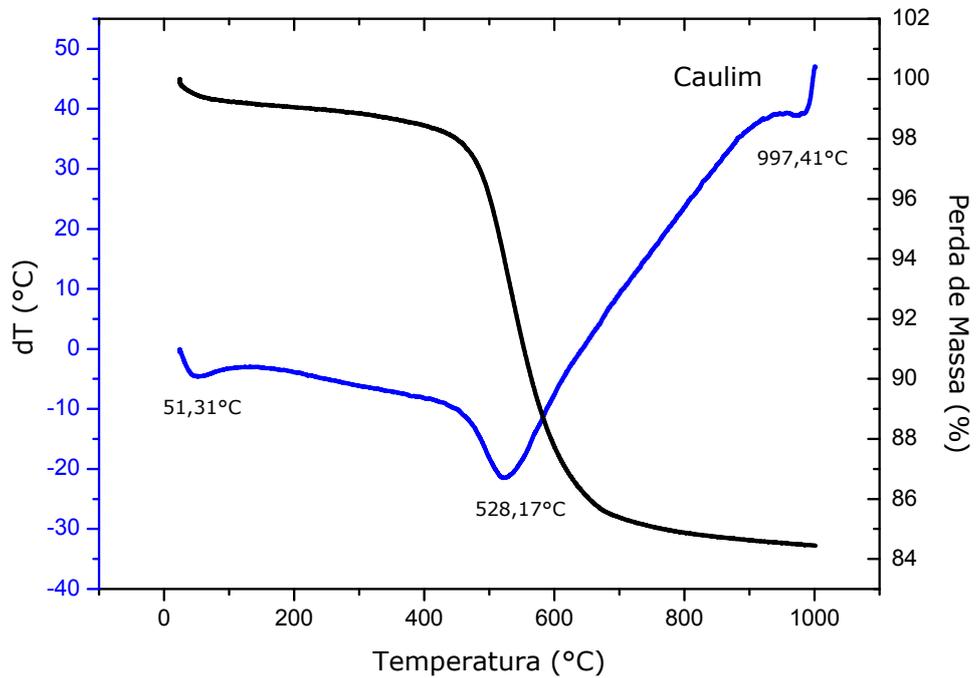


Figura 4 - Curvas de TG e DTA da amostra do caulim

A curva da distribuição granulométrica de partículas do caulim pode ser observada na Figura 5.

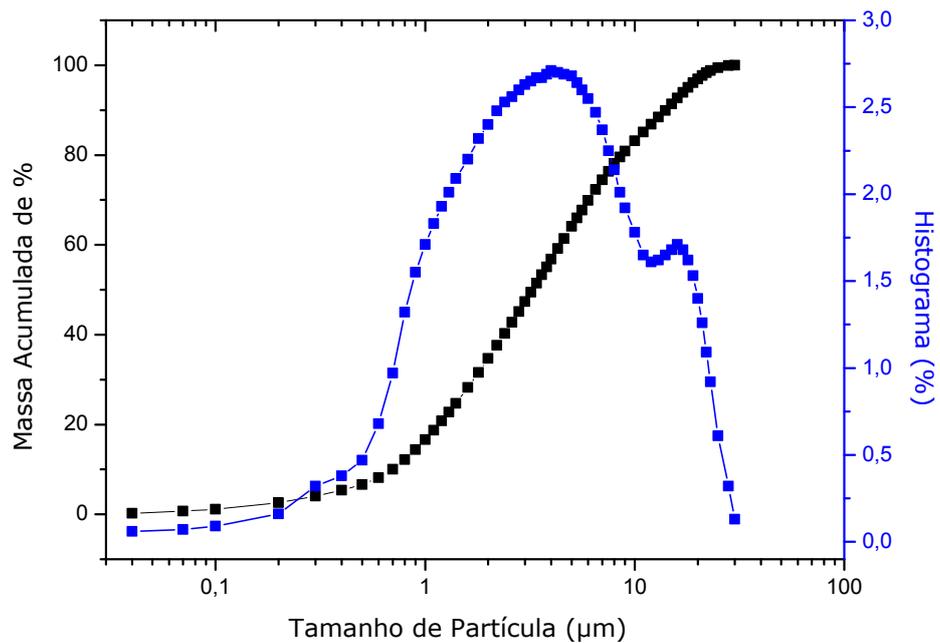


Figura 5 - Gráfico da distribuição granulométrica de partículas do caulim

Pode-se observar que a curva de distribuição do caulim é bimodal e apresenta uma faixa moderadamente larga de tamanho de partículas compreendida entre 0,04-32,58 $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio de partícula corresponde a 5,34  $\mu\text{m}$ , com  $D_{10}= 0,70 \mu\text{m}$ ,  $D_{50}= 3,25 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}= 14,05 \mu\text{m}$ .

Na Figura 6 consta o difratograma de raios X da alumina. Observa-se a presença dos picos em 25,568°, 35,297°, 37,774°, 45,338°, 52,774° e 57,448°, que de acordo o padrão JCPDS 46-1212, são característicos da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

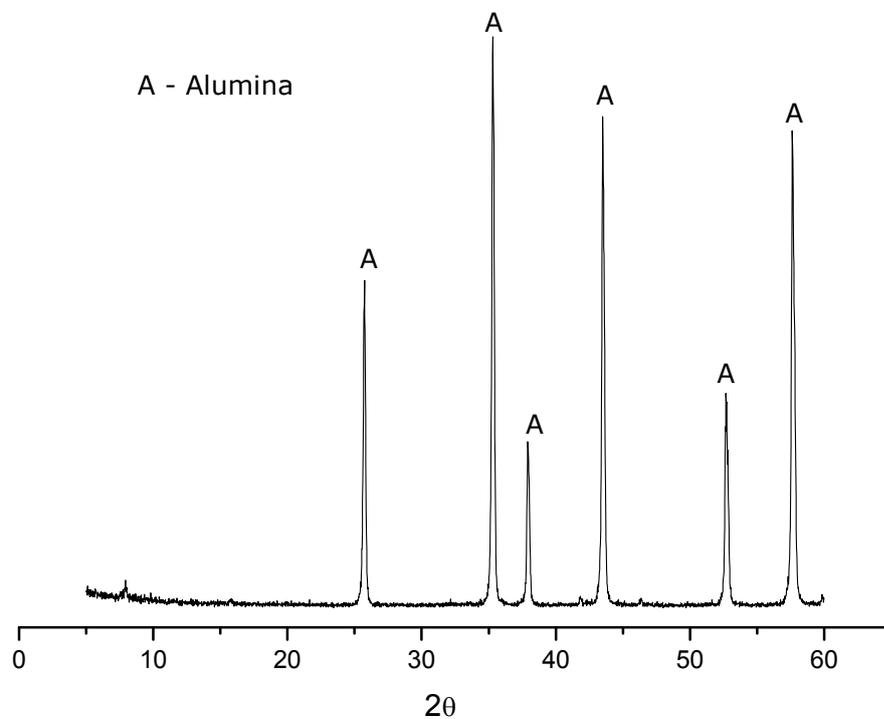


Figura 6 - Difratograma de raios X da Alumina

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos do ensaio da análise granulométrica da alumina (A) antes e depois da moagem durante 15, 45 e 60 min, denominadas de A15, A45 e A65, respectivamente. De uma forma geral, pode-se observar que ocorreu uma diminuição do diâmetro médio de partículas com o aumento do tempo de moagem. Para a massa submetida a 60 minutos de moagem o diâmetro para 10, 50 e 90% de massa acumulada diminuiu, observando-se uma

redução de até 18, 42 e 32%, respectivamente, para o diâmetro médio a redução foi de 40%.

Tabela 2 - Dados da distribuição granulométrica da alumina antes e depois da moagem

Amostras	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>m</sub> ( $\mu\text{m}$ )
A	0,22	2,85	5,13	2,78
A15	0,20	2,40	4,40	2,37
A45	0,19	1,83	3,69	1,82
A60	0,18	1,64	3,46	1,67

Os resultados da distribuição granulométrica da alumina antes da moagem e moída por 15, 45, 60 minutos estão dispostas na Figura 7. Pode-se observar através da Figura 7 (a) que a alumina como fornecida apresenta picos com maior concentração de partículas centralizados em 0,30 e 3,7  $\mu\text{m}$ , a curva distribuição de partículas é bimodal e relativamente estreita, a faixa de tamanho das partículas encontra-se entre 0,04 a 8,5  $\mu\text{m}$  e apresenta um diâmetro médio de 2,78  $\mu\text{m}$ , com  $D_{10} = 0,22 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 2,85 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 5,13 \mu\text{m}$ . O perfil das curvas das análises de 15, 45 e 60 minutos de moagem apresentaram comportamento semelhante ao da alumina como fornecida, com uma curva de distribuição granulométrica bimodal. Percebe-se que o aumento do tempo de moagem provocou a diminuição das partículas.

Com base na Figura 7 (b), nota-se que já nos primeiros 15 minutos ocorreu uma redução no diâmetro das partículas, exibindo um  $D_m = 2,37 \mu\text{m}$ , no entanto, os picos com maior concentração de partículas mantiveram-se em 0,30 e 3,7  $\mu\text{m}$ . A partir de 45 minutos de moagem, Figura 7 (c), é observada uma redução significativa das partículas, a curva de distribuição sofreu uma pequena mudança, moveu-se para a esquerda, o que corresponde a região de diâmetros menores, apresentando um  $D_m = 1,82 \mu\text{m}$ , os picos que correspondem a maior concentração de partículas apresentaram valores 0,5 e 2,7  $\mu\text{m}$ . Após 60 minutos (Figura 7 d), observa-se que a curva de distribuição continua deslocada para esquerda, com picos centralizados em 0,5 e 2,7  $\mu\text{m}$ , mas atinge diâmetros menores, com  $D_m = 1,67 \mu\text{m}$ .

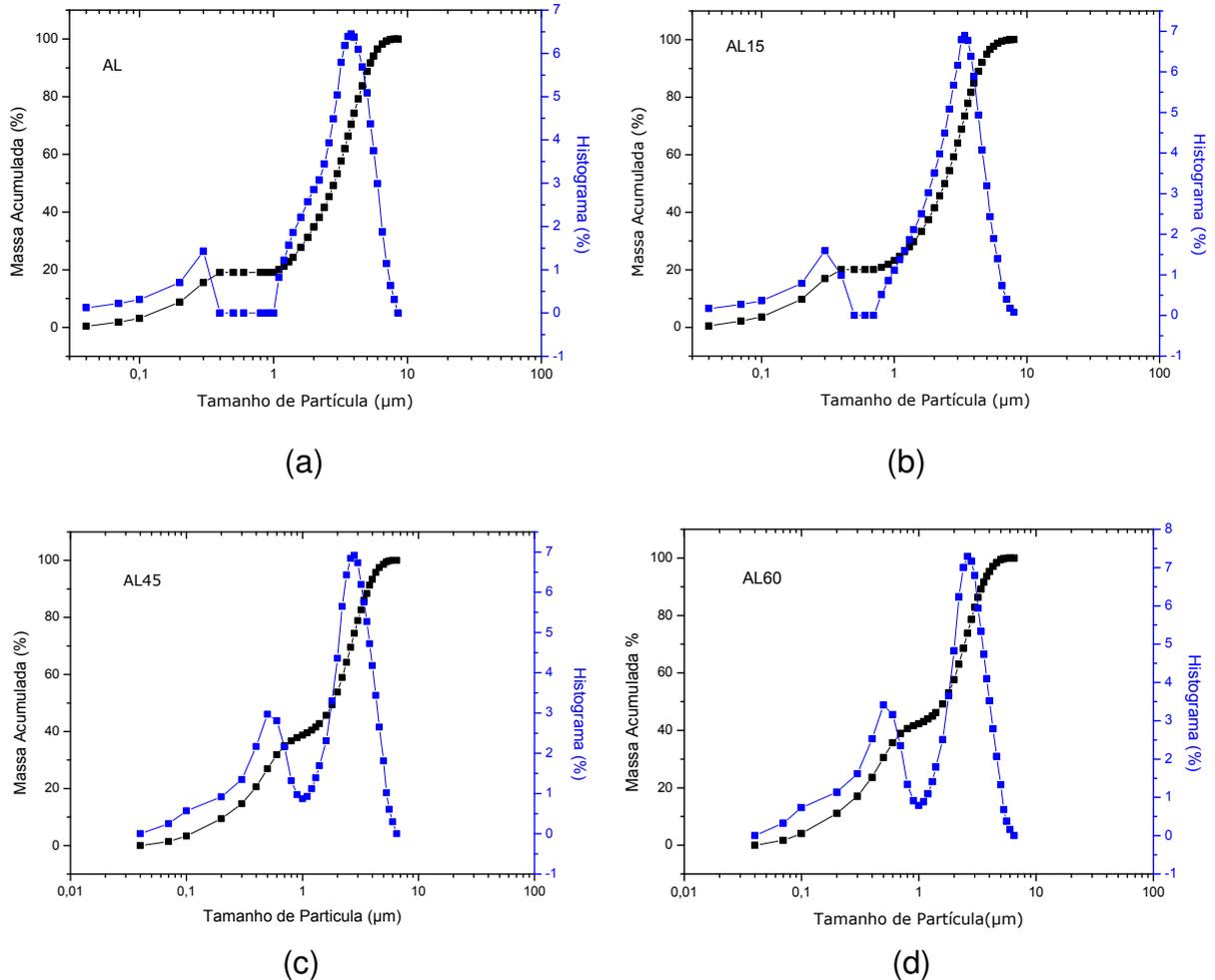


Figura 7 - Distribuições granulométrica das amostras a) A, b) A15, c) A45 e d) A60.

A amostra AL cujo pico de maior concentração de partículas está centralizado em 3,7 µm, sofreu uma redução após 45 e 60 minutos de moagem, para 2,7 µm. Isto indica que a redução ocorre das partículas mais grosseiras para mais finas.

Os dados indicam que a moagem reduziu o tamanho das partículas de alumina e o melhor tempo de moagem corresponde a 60 minutos e que o processo adotado foi adequado para obter partículas de diâmetros menores.

A Tabela 3 apresenta os resultados da área superficial da alumina em função do tempo de moagem. Observa-se mais uma vez que o processo de moagem foi eficiente e com o aumento no tempo de moagem obteve-se um aumento na área superficial da alumina, que é inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

Tabela 3 - Área superficial da alumina em função do tempo de moagem.

Tempo de moagem (min)	Área superficial (m/g <sup>2</sup> )
0	1,25
15	1,70
45	1,81
60	2,10

Segundo Kleebe e colaboradores (2001) para composições contendo sílica e alumina e submetidas a altas temperaturas, o diâmetro das partículas de alumina afeta os mecanismos para formação de mulita de duas maneiras: partículas de alumina com maior área superficial específica e raio de curvatura, favorecem a dissolução desta fase na fase vítrea silicosa, reduzindo, assim, as distâncias durante o período final de formação da mulita e, conseqüentemente, favorecendo a nucleação e crescimento da mulita.

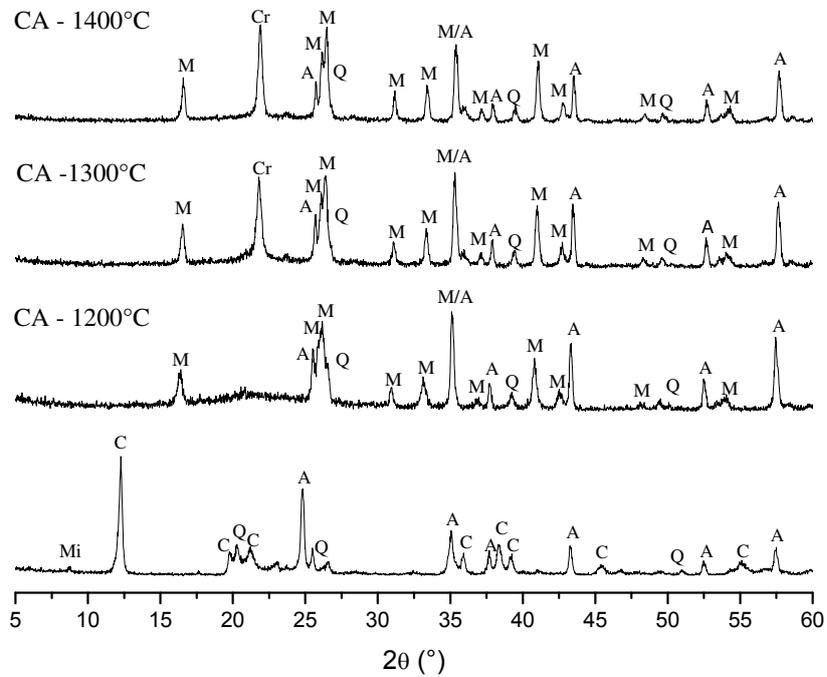
#### 4.2 Caracterizações dos corpos de prova

A Figura 8 representa as curvas de raios X da composição antes da queima após tratamento térmico à 1200, 1300 e 1400 °C, taxa de aquecimento de 5°C/min, com patamar de queima de 60 minutos.

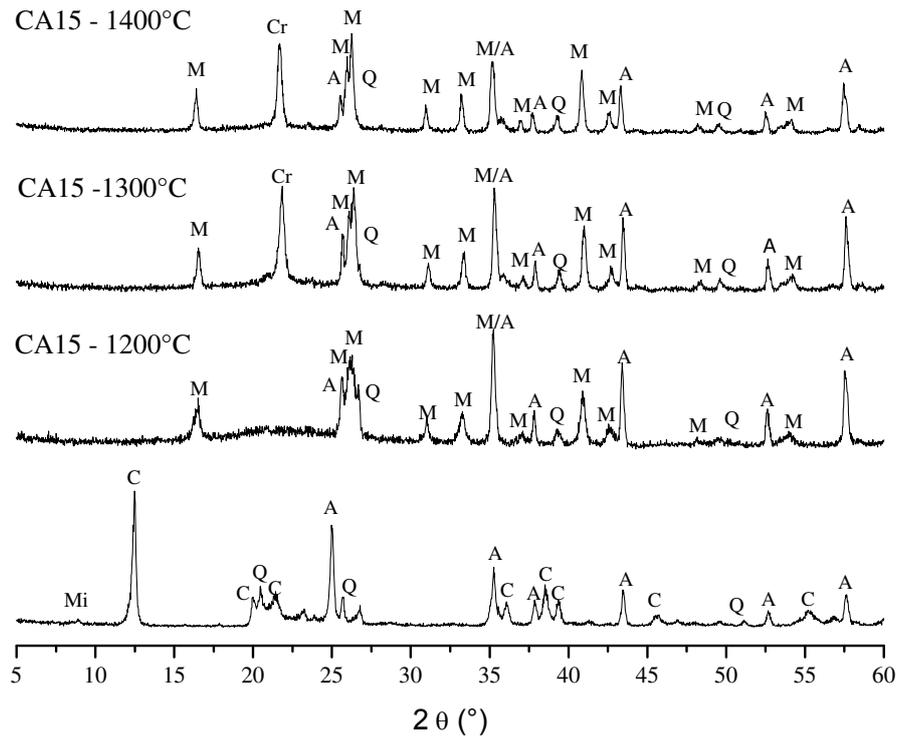
As propriedades físico-químicas de massas contendo argilas como componente principal, são dependentes da presença e do conteúdo dos minerais presentes nas mesmas (Tamborenea *et al.*, 2004). Antes da queima, as composições apresentaram as seguintes fases cristalinas: caulinita (JCPDS 89-6538), quartzo (JCPDS 46-1045), mica (JCPDS 83-1808) e alumina (JCPDS 10-0173).

Após o aquecimento à 1200°C foram identificados picos característicos das fases mulita (JCPDS 83-1881), quartzo (JCPDS 46-1045) e alumina (JCPDS 10-0173), sendo observado, também, o surgimento de uma banda na faixa de 2 $\theta$  entre 15 e 30°, provavelmente relacionada a fase amorfa rica em sílica. Nesta faixa de temperatura a mulita detectada é denominada de primária e é formada a partir das interações entre a fase rica em sílica e a alumina. A mulita primária proveniente de argilominerais possui uma composição mais rica em alumina, com composição similar a 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>, (mulita 2:1) (Lee e Iqbal, 2001).

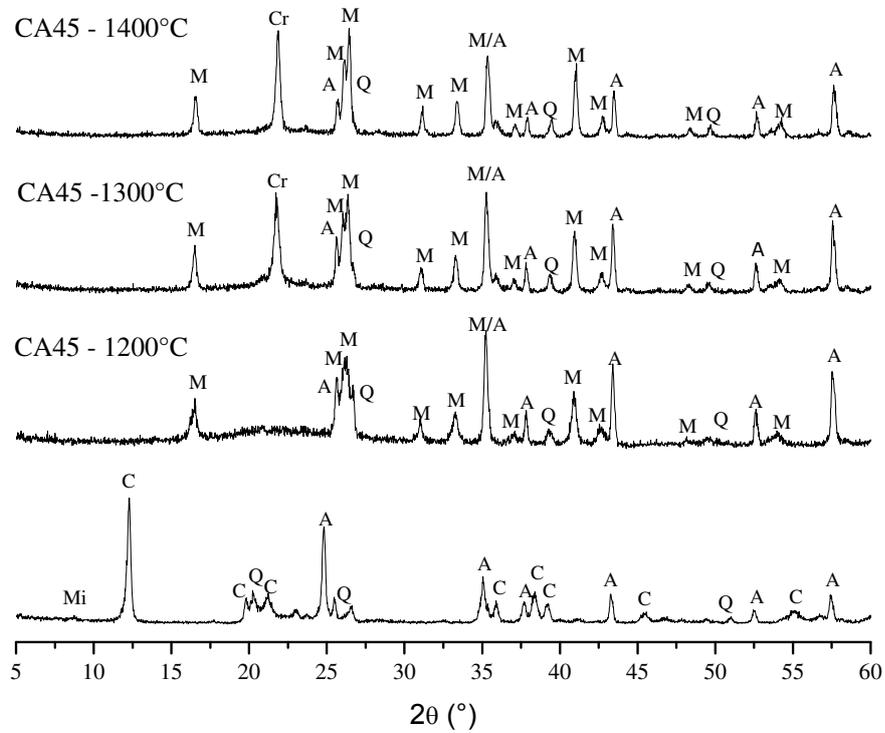
Aumentando a temperatura para 1300°C, observa-se a diminuição da banda ( $2\theta$  entre 15 e 30°) e o surgimento de picos característicos da fase cristobalita, comprovando que correu a transformação da sílica amorfa em cristobalita. Em 1400°C foi observado que a intensidade dos picos de alumina diminui e dos picos de mulita aumentou, isto ocorre provavelmente devido as interações que ocorrem entre a alumina e sílica. Comportamento semelhante foi observado em trabalhos desenvolvidos por outros pesquisadores (Sahnoune *et al.*, 2008).



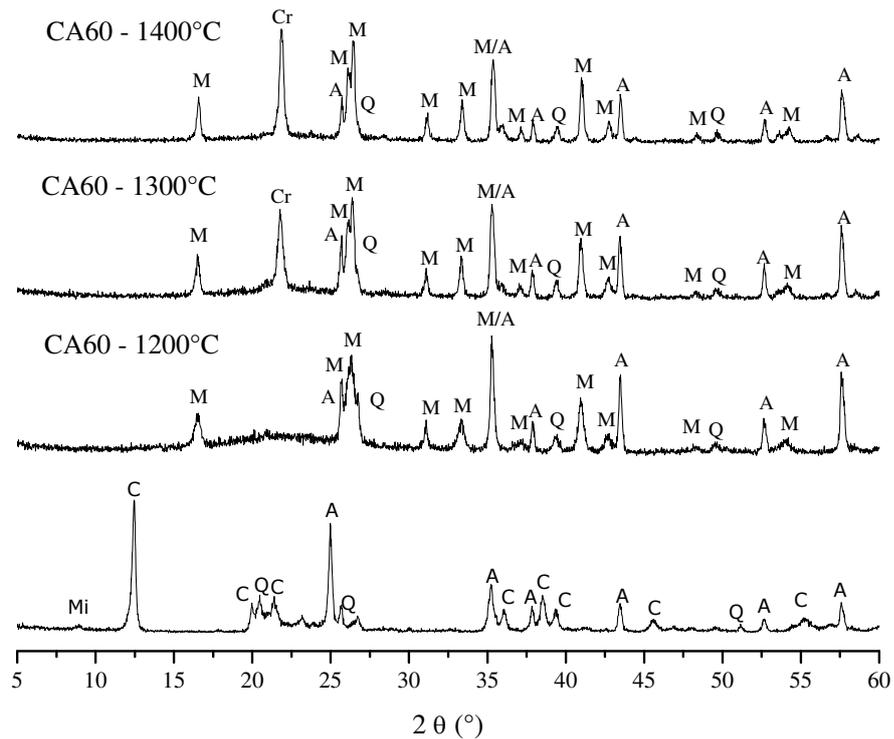
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8 - Curvas de difração de raios X das composições contendo caulim e alumina, antes e após tratamento térmico. (M: mullita; A: alumina; Q: quartzo; C: caulinita; Mi: Mica)

#### 4.3 Caracterização Física dos Corpos de Prova

A Tabela 4 apresenta os dados obtidos da retração linear dos corpos de provas CA, CA15, CA45 e CA60 em função da temperatura. A retração linear e a densidade aparente aumentaram com a elevação da temperatura de queima até a máxima temperatura de 1400 °C. O aumento na densificação está, possivelmente, associado ao aumento de temperatura de sinterização, que favorece a formação da fase líquida, contribuindo para difusão dos átomos de Si, Al e O.

Os corpos de prova CA15 e CA45 apresentaram maior retração linear e densidade aparente, o que, provavelmente, está relacionado ao melhor empacotamento das partículas e maior área de contato, favorecendo a cinética das reações e a difusão atômica.

Pode-se observar que a retração linear aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, este comportamento foi evidenciado para todas os corpos de prova, no entanto, foi mais significativo para a faixa de 1200 a 1300°C, isto é um indicativo de que, com o aumento da temperatura ocorreu uma melhor

acomodação das partículas e surgimento da fase líquida, favorecendo a retração. Comportamento similar ao reportado por Chen *et al.* (2000) na formação de corpos de mulita a partir de composições contendo caulim e alumina.

Tabela 4 - Retração linear e densidade dos corpos de prova CA, CA15, CA45 e CA60 após queima.

Corpos de prova	Temperatura de sinterização (°C)	RT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
CA	1200	5,08±0,21	1,84±0,02
	1300	8,59±0,11	2,09±0,04
	1400	10,25±0,07	2,20±0,03
CA15	1200	5,75±0,08	1,92±0,02
	1300	10,12±0,26	2,14±0,01
	1400	11,52±0,27	2,27±0,06
CA45	1200	5,81±0,12	1,93±0,02
	1300	10,13±0,33	2,15±0,04
	1400	11,53±0,30	2,28±0,04
CA60	1200	5,49±0,11	1,85±0,05
	1300	9,01±0,32	2,13±0,04
	1400	10,64±0,12	2,25±0,03

A retração em amostras que contém o caulim é fortemente influenciada pelas alterações microestruturais que ocorrem quando este material é submetido ao aquecimento, em aproximadamente 550°C ocorre a perda de hidroxilas, provocando uma mudança estrutural com reorganização de camadas octaédricas para tetraédricas, produzindo um composto denominado de metacaulim, gerando a formação de vacâncias (Rezaie *et al.*, 1997), Segundo Magliao e Pandolfelli (2010) essas vacâncias são responsáveis pela densificação desse material que, conseqüentemente, gera alta retração ao ser aquecido a temperaturas mais altas.

Os resultados referentes a porosidade aparente estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Porosidade aparente dos corpos de CA, CA15, CA45 e CA60

Corpos de prova	Temperatura de sinterização (°C)	PA (%)
CA	1200	36,85±0,50
	1300	28,37±0,40
	1400	24,22±0,60
CA15	1200	36,85±0,50
	1300	28,37±0,40
	1400	24,22±0,60
CA45	1200	34,24±0,88
	1300	26,29±0,71
	1400	20,89±0,82
CA60	1200	36,25±0,97
	1300	27,86±1,37
	1400	22,77±0,37

Em relação aos resultados obtidos da porosidade dos corpos de prova, observa-se que o aumento da temperatura de sinterização resultou em uma redução da porosidade aparente. Resultados semelhantes foram relatados por Katayama *et al.* (2014) quando estudaram a formação de mulita através da mistura do caulim com diferentes tamanhos de partícula da alumina. Observou-se que os corpos de prova CA45 apresentaram os menores valores de porosidade aparente para todas as temperaturas avaliadas, provavelmente, devido a menor granulometria e melhor distribuição de tamanho de partículas, que favorecem o empacotamento e a reatividade durante o aquecimento.

Os resultados de absorção de água para os corpos de prova podem ser observados na Tabela 6. Pode-se deduzir que com o aumento da temperatura de sinterização os percentuais de absorção de água foram reduzindo para todos os corpos de prova, este comportamento está associado ao aparecimento da fase líquida e preenchimento dos vazios. Os resultados obtidos corroboram com os dados apresentados anteriormente de porosidade aparente.

Segundo Godinho *et al.* (2005) a absorção de água fornece especificamente o volume da porosidade aberta, nas quais, amostras que possuem valores menores de absorção indicam uma menor porosidade, provavelmente pelo o melhor empacotamento das partículas. Comportamento semelhante foi observado no trabalho desenvolvido por Che *et al.* (2000), cujo trabalho avaliou a formação de mulita a partir de misturas contendo caulim e alumina.

Tabela 6 - Absorção de água dos corpos de prova.

Corpos de prova	Temperatura de sinterização (°C)	AA (%)
CA	1200	20,20±0,09
	1300	13,63±0,42
	1400	10,88±0,60
CA15	1200	18,18±0,44
	1300	12,43±0,33
	1400	9,50±0,27
CA45	1200	18,14±0,31
	1300	12,24±0,24
	1400	9,40±0,56
CA60	1200	19,87±0,40
	1300	12,91±0,29
	1400	10,15±0,34

A Figura 9 consta a variação da tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização para os corpos de prova. De uma forma geral, observa-se um aumento da tensão de ruptura com o aumento da temperatura de sinterização para todas as amostras, destacando-se as obtidas com os corpos de prova CA15 e CA45, que também apresentaram menor porosidade. As propriedades mecânicas dos materiais sinterizados são influenciadas pela porosidade e características microestruturais (Santana *et al.*, 2014).

Comparando com os dados da análise mineralógica após queima, observa-se que com o aumento da temperatura houve um aumento da fase mulita e, segundo Prado *et al.* (2008), a mulita favorece um aumento na resistência mecânica,

pois desempenha um papel estruturante em corpos cerâmicos. Essa melhoria também pode estar relacionada a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e as partículas dispersas, tais como o quartzo e a mulita (Schneider *et al.*, 1990), originando, por isso, tensão de compressão na fase vítrea (Carbaja *et al.*, 2007).

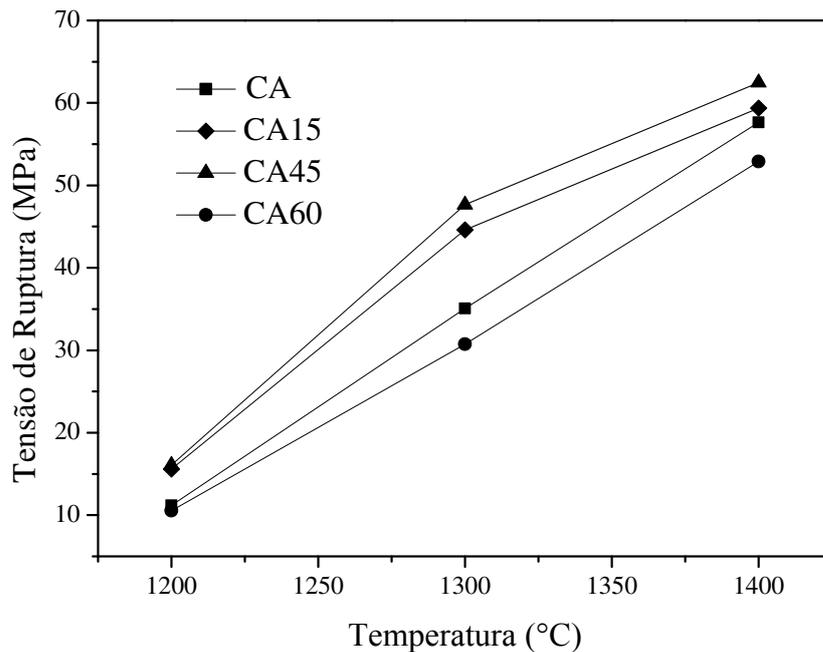


Figura 9 - Tensão de ruptura em função da temperatura de sinterização dos corpos de prova.

Observa-se também que a incorporação da alumina submetida ao processo de moagem acarretou um aumento na tensão de ruptura até o tempo de 45 minutos, para 60 minutos a resistência mecânica diminuiu.

Segundo Temuujin e colaboradores (1998), a temperatura de formação de mulita obtida a partir de composições contendo alumina e quartzo é em aproximadamente 1200°C e o aumento da reatividade dos pós é mais favorecida devido às ligações entre Si-O-Al, relacionado a melhor homogeneidade, do que a diminuição da área superficial proveniente do processo de moagem. Provavelmente, a alumina submetida ao tempo de 60 minutos apresentou menor homogeneidade, devido ao maior percentual de partículas finas, o que pode ter comprometido a difusão, formação das ligações, favorecendo o aumento da fase mulita. Segundo

Chen (2014) a homogeneidade e a difusão dos elementos reativos, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , têm uma função importante na formação e crescimento dos cristais de mullita.

## 5 CONCLUSÕES

Após análise dos resultados, pode-se concluir que:

✓ Através das técnicas de difração de raios X e análise química verificou-se que o caulim utilizado na pesquisa apresenta caulinita, mica e quartzo, no entanto, a caulinita foi o mineral majoritário e a alumina possui alta pureza;

✓ O processo de moagem foi efetivo e proporcionou a redução do tamanho de partícula da alumina;

✓ A mistura do caulim com a alumina submetida à moagem por 45 minutos, apresentou melhor resistência mecânica à flexão dos corpos de prova para todas as temperaturas analisadas

✓ Para a alumina submetida á 60 minutos de moagem, houve uma redução no tamanho de partícula, no entanto, quando misturada com o caulim não apresentou o desempenho esperado, provavelmente seria necessário um tempo de mistura maior, para melhorar a homogeneidade da massa, favorecendo as reações com o aumento da temperatura.

O trabalho evidencia a importância do controle do tamanho das partículas, do processo de homogeneização e da temperatura de sinterização no processo de síntese da mulita

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para complementar o trabalho experimental realizado, sugere-se como parâmetros de processamento e de caracterização os itens descritos abaixo.

- ✓ Realizar o processo de mistura da massa em um misturador mais eficiente, buscando assegurar uma distribuição mais uniforme dos componentes.
- ✓ Durante o tratamento térmico, aumentar o tempo de permanência na temperatura máxima de queima, para verificar se favorece a cinética das reações e conseqüentemente a formação de maior quantidade da fase mulita.
- ✓ Remover a fase vítrea e analisar a microestrutura dos cristais de mulita através de microscopia eletrônica de varredura.
- ✓ Analisar o comportamento térmico da massa através de ATG e ATD para as temperaturas estudadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSAY, I. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal American Ceramic Society**, v. 74, p. 2343-58, 1991.

AKSEL, C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials, **Ceramics International**, v. 29, p. 183-188, 2003.

ANGGONO, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. **Jurnal Teknik Mesin**, v. 7, p.1-10, 2005.

ARAÚJO, I. O., SOUZA, A. G.; SANTOS, L. M. G.; NASCIMENTO, M. R. Caracterização química de caulins de Junco do Seridó-PB. **Cerâmica Industrial**, v. 17, p. 36-38, 2012.

ARIPIN, H.; MITSUDO, S.; PRIMA, E. S.; SUDIANA, L. N.; KIKUCHI, H.; SANO, S.; SABCHEVSKY, S. Crystalline mullite formation from mixtures of alumina and a novel material sílica xerogel converted from sago waste ash. **Ceramics International**, v. 41, p. 6488-6497, 2015.

BOSE, S. B. S.; BANDYOPADHYAY, A. Densification Study and Mechanical Properties of Microwave-Sintered Mullite and Mullite–Zirconia Composites. **Journal American Ceramic Society**, v. 94, p. 32-41, 2011.

BOWEN, N. L.; GREIG, J. V.; and ZIES, E. G. Mullite, a silicate of alumina, **Journal of the Washington Academy of Sciences**, v. 14, p. 183-191, 1924.

BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mullita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 60-73, 2014.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**, v. 50, p. 291-299, 2004.

CABALLERO, A.; MOYA, J. S.; DE AZA, S. Microestructura y propiedades mecánicas de mullita obtenida por síntesis reactiva de caolín y alumina. **Anales de mecánica de la fractura**, v. 7, p. , 1990.

CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. Estudo da síntese da mullita através do processo sol-gel com aditivos químicos. Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA (XIII ENCITA / 2007). São José dos Campos (BRA), 2007.

CARBAJAL, Rubio-Marco, F.; BENGOCHEA, M. A.; FERNANDEZ, J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4065-4069, 2007.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S.; Neves, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244, 2003.

CASTELEIN, O.; GUINEBRETIE, R.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. Hape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2369–2376, 2001.  
Chemistry of Glasses, v. 30, p. 193-201, 1989.

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

ELMAS, E.; YILDIZ, K.; TOPLAN, N.; TOPLAN H. Ö, The non-isothermal kinetics of mullite formation in mechanically activated kaolinite–alumina ceramic system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, p. 1201-1206, 2012.

ELMAS, E.; Yildiz, K.; TOPLAN, N.; TOPLAN H. Ö. Effect of mechanical activation on mullite formation in an alumina-quartz ceramics system. **Materiali in tehnologije / Materials and technology**, v. 47, p. 413-416, 2013.

ESHARGHAWI, A., C. PENOT, F. NARDOU, Elaboration of porous mullitebased materials via SHS reaction, **Ceramics International**, v. 36, p. 231-239, 2010.

FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Fibras e nanofibras de mullita: Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, p. 01–11, 2015.

FERNANDES, F. W.; CAMPOS, T. M. B.; CIVIDANES, L. S.; MACHADO, J. P. B.; SIMONETTI, E. A. N.; THIM, G. P. Influence of Ethylene Glycol on the Mullite Crystallization Processes Analyzed by Rietveld Refinement. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 5, p. 431-438, 2013.

FLORES-VÉLEZ, L. M.; LOMELI. M.; SÁNCHEZ. G.; DOMÍNGUEZ. O. Mullitization kinetics from kaolinite incorporating nanometric Ba and Ca fluorides. **Ceramics International**, v. 41, p. 7903-7909, 2015.

FRANÇA, S. C. A.; BARBATO, C. N.; PINTO, J. C.; NELE, M. Studies of kaolin rheology. **CT2008-146-00 – IX Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales**. San Juan (ARG), 2008.

GANESH, I; Ferreira, J. M.F. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates. **Ceramics International**, v. 35, p. 2007-2015, 2009.

GHAHREMANI, D.; EBADZADEH, T.; MAGHSODIPOUS, A. Spark plasma sintering of mullite: Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters. **Ceramics International**, v. 41, p. 6409-6416, 2015.

GODINHO, K O.; HOLANDA, J. N. F.; SILVA, A. G. P. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. **Revista Cerâmica**, v. 51, p. 420-429, 2005.

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.

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.

JUNIOR, L. G. L.; FREDERICO, C. W.; FERNANDES, M. V. S., LOIOLA, A. R., ANDRADE, J. C. R. A.; MOURA, C. P.; MATTOS, I. C.; NETO, J. A. N.; SILVA, L. R. D. Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. **Geochimica Brasiliensis**, v, 25, p. 7- 6, 2011.

KATAYAMA, M.; KAWAI, Y.; MIZUNO, Y.; MIZUNO, K.; AOYAMA, M.; KOBAYASHI, Y. Preparation of dense mullite polycrystals by reaction sintering of kaolin materials and alumina and their microstructure. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 4, p. 300-306, 2014.

KLEEBE, H. J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G. Conversion of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2521-2533, 2001.

KOOL, A.; THAKUR, P.; BAGCHI, B.; HOQUE, N. A.; DAS, S. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina-mullite composite derived from natural ganges clay. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 349-358, 2015.

KUMAR, R.; PRABHAKAR, V.; SAINI, J. Alumina. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, p. 1679-16853, 2013.

LEE, W. E., IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583–2586, 2001.

LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. ROTAS DE SÍNTESE E A HOMOGENEIDADE DOS PRECURSORES DE MULLITE E CORDIERITA. **Química Nova**, v. 21, p. 608-613, 1998.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Mullitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras-revisão. **Cerâmica**, v. 56, p. 368-375, 2010.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, E. M. C.; SOUTO P. M.; KIMINAM, R. H. G. A. i. Obtenção de mullita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, p. 245-252, 2008.

MENG, G. Y., HUGGINS, R. A. New chemical method for preparation of both pure and doped mullite, *Mater. Res. Bulletin*, v, 18, 581-588, 1983.

MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M. Preparação de mullita a partir do mineral topázio. **Cerâmica**, v. 50, p. 318-323, 2004;

MORENO, A. X. E.; SCIAN, A. N.; High Purity Mullite by Slip Casting Method from Calcined Alumina and Kaolinitic Clay. **Procedia Materials Science**, v. 8, 245- 250, 2015.

OKADA, K.; OTSUKA, N.; SOMIYA, S.; Review of mullite ceramics. **Ceramic Bulletin**. v. 70, p. 1633- 1640, 1991.

OSAWA, C. C.; BERTRAN, C. A. Mullite Formation from Mixtures of Alumina and Silica Sols: Mechanism and pH Effect. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 251-258, 2005.

PADILHA, Angelo Fernando. *Materials de engenharia: microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1997. 349 p. ISBN 8528904423.

PANI, S.; SAHOO, R. K.; DASH, N.; SINGH, S. K.; MOHAPATRA, B. K. Cost effective and minimal time synthesis of mullite from a mine waste by thermal plasma process. **Advanced Materials Letters**, v. 4, p. 318-323, 2015.

PRADO, A. C. A.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T.; Menegazzo, A. P. M. Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas. **Cerâmica**, v. 54, p. 7-20, 2008.

REHAK, P.; KUNATH-FANDREI, G.; LOSSO, P.; HILDMANN, B.; SCHNEIDER, H, C. Study of the Al coordination in mullites with varying Al:Si ratio by <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy and X-ray . **American Mineralogist**, v. 83, p. 1266–1276, 1998.

REZAIÉ, H. R.; RAINFORTH, W. M. Lee, W. E. Mullite Evolution in Ceramics Derived from Kaolinite, Kaolinite with Added  $\alpha$ -Alumina, and Sol-Gel Precursor, **British Ceramic Transactions**, v. 96, p. 181-187, 1997.

RIBEIRO, M. J.; TULYAGAVOV, D. U.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J. A. High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 703–710, 2005.

RISBUD, S.H., PASK, J. A., SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metastable Phase Equilibrium Diagram without Mullite. **Journal Materials Science**. v. 13, p.2449-2454, 1978.

- RUÍZ-CONDE, A.; PASCUAL, J.; GARZÓN, E.; MORALES, L., 1, SÁNCHEZ-SOTO M. P.J. Processing of mullite and mullite-based ceramic composites from metal wastes and by-products of mining. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy. Madrid (ESP), 2009.
- SACKS, M. D.; PASK, J. A.; Sintering of mullite-containing materials: II. Effect of agglomeration. **Journal American Ceramic Society** , v. 65, p. 70-77, 1982.
- SAHNOUNE, F.; CHEGAAR, M.; SAHEB. N.; GOEURIOT, P.; VALDIVIESO, F. Algerian Kaolinite used for mullite formation. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 304-310, 2008.
- 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.
- SAINZ, M. A.; SERRANO, F.J.; AMIGO, J. M.; Bastida, J.; Caballero, A. a. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite±alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 403-412, 2000.
- SAMUDIO, C. A. P.; ARDISSON, J. D.; BONATTO, D. Caracterização de caulim do município de quatro irmãos, RS. **Revista Ciatic - UPF**, v. 3. p.35-43, 2013.
- 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.
- SANTOS, S. C. A.; JUNIOR, C. A. F. R.; SILVA, L. N.; ANGÉLICA R. S.; NEVES, R. F. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. **Cerâmica**, v. 59, p. 431-441, 2013.
- SARDY, M.; ARIB, A.; ABBASSI, k.; MOUSSA, R.; GOMINA, M. Elaboration and Characterization of Mullite Refractory Products from Moroccan Andalusite. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 2, p. 121-125, 2012.
- SCHNEIDER, H. EBERHARD. E. Thermal expansion of mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 2073- 76, 1990.
- SCHNEIDER, H.; D. VOLL, B. SARUHAN, J. SANZ, G. SCHRADER, C. RÜSCHER, A. MOSSET, Synthesis and structural characterization of non-crystalline mullite precursors, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 178, p. 262-271, 1994.
- SCHNEIDER, H.; J. SCHREUER, B. HILDMANN, Structure and properties of mullite-A review, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 329-344, 2008.

SCHNEIDER, H.; REINHARD X. F.; JÜRGEN S.; MULLITE: Crystal Structure and Related Properties, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 2948-2967, 2015.

SEPTAWENDAR, R.; PURWASASMITA, B. S.; NURDIWIJAYANTO, L. A New Synthesis Route of Nano Mullite By Calcining Pulp Precursors. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 47, p. 42-47, 2011.

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

SOLA, E. S.; ESTEVAM. F.; ALARCÓN, J. Low- temperature Ti-containing 3:2 and 2:1 mullite nanocrystals from single-phases gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p 2655-2663, 2007.

SOUTO P. M.; MENEZES R. R.; KIMINAMI R. H. G. A. Influência do  $Y_2O_3$  na sinterização rápida de mullita comercial. **Cerâmica**, v. 57, p. 438-443, 2011.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992) 35.

Sung, Y. Determination of Interdiffusion Coefficient of Mullite Formation Reaction via Kinetics Analysis, **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 1433-1434, 2001.

SURIYANARAYANAN, N.; KANNAN NITHINA, K.V. BERNARDO, E. Mullite glass ceramics production from coal ash and alumina by high temperature plasma. **Journal of Non-Oxide Glasses**, v. 1, p. 247- 260, 2009.

SUTARDI, S.; SEPTAWENDAR, R.; RACHMAN, A. Preparation of nano mullite from activated kaolin and gibbsite at a low temperature. **Journal of Ceramic Processing Research**. v. 14, p. 400-404, 2013.

TEMUUJIN, J., OKADA, K., MACKENZIE, K. J. D. Formation of mullite from mechanochemically activated oxides and hydroxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 831-835. 1998.

TORRECILLAS, R.; CALDERÓN, J.M.; MOYA, J.S.; REECE, M. J.; DAVIES, C.K.L.; OLAGNON, C.; FANTOZZI, G. Suitability of Mullite for High Temperature Applications. **Journal of the European Ceramic Society** , v. 19, p. 2519-2527, 1999.

TREADWELL D. R.; DABBS, D. M.; Aksay. A. Mullite ( $3Al_2O_3-2SiO_2$ ) Synthesis with Aluminosiloxanes. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2056-2060, 1996.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas. **Cerâmica**, v. 43, p.281-282, 1997.

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.

VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F. D.; BALASUBRAMANIAN, M. Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures. **Ceramics International**, v. 29, p. 561-571, 2003.

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

YASUMORI, A.; ANMA, M.; YAMANE, M. Chemical Effects of Formamide and N, ndimethylformamide on the Formation of Alkoxy-Derived Silica Gel. **Physics Chemistry of Glasses**, v. 30, p. 193-201, 1989.

## APÊNDICE

Os cálculos da formulação das massas cerâmicas que foram utilizados no estudo encontram-se abaixo.

- Composição estequiométrica da mulita:  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$

$$\begin{array}{ll} \text{Al} = 26,981 & \text{Al}_2\text{O}_3 = 101,959 \\ \text{O} = 15,999 & \text{SiO}_2 = 60,083 \\ \text{Si} = 28,085 & \end{array}$$

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

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

$$\text{Mulita} = 426,043$$

$$426,043 \text{ ----- } 100 \%$$

$$305,877 \text{ ----- } X$$

$$X = 71,65 \%$$

$$426,043 \text{ ----- } 100 \%$$

$$120,166 \text{ ----- } Y$$

$$Y = 28,20 \%$$

- Proporção: alumina/sílica

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

- Porcentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionada ao caulim

$$45,29 \times 1 + 99,80 \times X = 71,65$$

$$X = \frac{71,65 - 45,29}{99,80}$$

$$X = 0,264$$

Logo, para cada 100 g de caulim deve-se adicionar 26,4 g de alumina.