

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

Síntese de Mulita por Microondas Utilizando
Composições Contendo Resíduo de Caulim

MARIA ISABEL BRASILEIRO

Campina Grande – PB
Abril / 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**Síntese de Mulita por Microondas Utilizando
Composições Contendo Resíduo de Caulim**

MARIA ISABEL BRASILEIRO

Orientadores – Prof. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

**Campina Grande – PB
Abril / 2010**

B823s

Brasileiro, Maria Isabel.

Síntese de mulita por microondas utilizando composições contendo resíduo de caulim / Maria Isabel Brasileiro. - Campina Grande, 2010.
127 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2010.

"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves."

Referências.

1. Resíduo de Caulim. 2. Alumina. 3. Mulita. 4. Energia de Microondas. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 628.4:679.861(043)

Síntese de Mulita por Microondas Utilizando Composições Contendo Resíduo de Caulim

MARIA ISABEL BRASILEIRO

**TESE APROVADA EM 9 DE ABRIL DE 2010, PELA BANCA EXAMINADORA
CONSTITUIDA DOS SEGUINTE MEMBROS:**

BANCA EXAMINADORA:

**Prof. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
(Orientadora)**

**Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Orientador)**

**Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador Interno)**

**Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinador Interno)**

**Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador Externo)**

**Prof. Dr. Sandro Marden Torres
(Examinador Externo)**

**Campina Grande – PB
Abril / 2010**

RELAÇÃO DOS TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA TESE

MENEZES, R. R. ; BRASILEIRO, M.I.; GONÇALVES, W. P.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. de A. ;FERREIRA, Heber Sivini ; FERREIRA, Heber Carlos . Statistical Design for Recycling Kaolin Processing Waste in the Manufacturing of Mullite Based Ceramics. *Materials Research* , v. 12, p. 201-209, 2009

BRASILEIRO, Maria Isabel ; MENEZES, R. R. ; OLIVEIRA, Maurício Farias de ; LIRA, Hélio de Lucena ; NEVES, Gelmires de Araujo ; SANTANA, L. N. L. . Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. *Materials Science Forum* , v. 591, p. 799-804, 2008.

MENEZES, R. R. ; BRASILEIRO, M. I. ; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. ; LIRA, H. L. ; Ferreira, H. C. . Utilization of kaolin processing waste for the production of porous ceramic bodies. *Waste Management & Research (ISWA)* , v. 26, p. 362-368, 2008.

BRASILEIRO, M.I.; MENEZES, R. R. ; SANTANA, L. N. L. ; NEVES, G.A.; SILVA, J.B.; FERREIRA, H.C. EXPERIMENTAL DESIGN TO MAXIMIZE GRANITE SAWING WASTE CONTENT IN CERAMIC TILES. In: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2009, San Francisco, California. TMS 2009, 138th Annual Meeting & Exhibition, 2009. p. 915-920.

SANTANA, L. N. L. ; BRASILEIRO, M.I.; NEVES, G.A.; MENEZES, R. R. ; LIRA, H.L.; Gonçalves, W. P. . USO DA ENERGIA DE MICROONDAS PARA A SÍNTESE DA MULITA. In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá - SP. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009. p. 1-12.

MENEZES, R. R. ; BRASILEIRO, M.I.; GONÇALVES, W. P. ; SANTANA, L. N. L. ; LIRA, H.L.; NEVES, G.A. Maximização do teor de resíduo do beneficiamento do caulim em corpos múltiplos utilizando delineamento de mistura. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008. p. 1-12.

SANTANA, L. N. L.; PORTO, L.S.; MENEZES, R. R. ; GONÇALVES, W. P.; NEVES, G.A.; BRASILEIRO, M.I. OBTENÇÃO DE MULITA A PARTIR DA RECICLAGEM DE RESÍDUO DE CAULIM APLICANDO A METODOLOGIA DE DELINEAMENTO DE MISTURAS. In: 18 CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas. Anais do 18 CBECIMAT, 2008. p. 2605-2616.

SANTANA, L. N. L. ; OLIVEIRA, M.F.; BRASILEIRO, M.I.; LIRA, H.L.; NEVES, G.A.; MENEZES, R. R. . Influência das matérias-primas em corpos cerâmicos contendo resíduo de caulim. In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007, Salvador. Anais do 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007. p. 1-12.

DEDICATÓRIA:

A **Deus**, ao meu esposo **André**, ao meu filhote **André Filho** (Andrezinho), aos meus pais **Edmar** e **Lourdinha**, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo transmitidos em todos os momentos.

Mensagem

Esta não foi uma caminhada breve, mas uma travessia que parecia sem fim, principalmente pelas intercorrências pessoais, que me atropelaram. Desde o começo da Tese, tive que aprender a ser uma grávida em repouso e assim, uma mãe em constante aprendizado... em todos os sentidos. Esses percalços, longe de obscurecerem o trajeto, aumentaram-lhe o brilho. E, ao invés de me deterem, impulsionaram-me com mais força.

Se o desafio era enorme, as motivações eram grandiosas. Percebi que o difícil não era impossível e que semeando a boa semente, ainda que seja pela umidade das lágrimas, um dia veria nascerem às plantas.

Minha primeira, e também a mais dura luta, foi a de superar meus próprios medos que habitavam dentro de mim. Eles podiam impedir a realização de muitos sonhos, principalmente este...

Durante este trajeto, muitas vezes, chorei, me entristeci, achava que não conseguiria, que não daria certo! Eu tive dúvidas, tive certezas. Mas, e ainda assim... eu lutava! Percebi que durante minha vida, lutei sempre por algumas coisas; umas mais fáceis; outras mais difíceis... Todas enfim, com um único objetivo, o da conquista.

E percebi que para conquistar, não importava o que eu era, e sim o que eu queria ser... não importava onde eu estava, e sim onde eu queria chegar... não importava quanto trabalho teria, e sim o quanto era importante para mim...

Olhando pra trás, eu vejo que me superei e conquistei, não só o tão sonhado diploma, mas também amigos e uma família maravilhosa... Seria um erro pensar que os conquistei sozinha ou só para mim, aí não haveria mérito em minha luta. Quando os conquistei... Foi com o objetivo de ver todos ao meu redor, felizes!!!

Enfim, aprendi que, nosso amor a Deus, ao nosso próximo, ao nosso trabalho, aquilo que nos é realmente importante, à vida, nos faz superar tudo, fazendo-nos mais felizes!

Isabel

AGRADECIMENTOS

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos a muitos e tantos adorados familiares e amigos – tanto aos ‘velhos’ e queridos quanto aos que se revelaram ao longo desse tempo. Bem sei que corro o risco de não dar conta desse ‘muitíssimo obrigado’ como é merecido, mas vamos lá.

A Deus, meu querido amigo, por estar comigo a todo minuto, dando-me saúde, disposição, perseverança, alegria e paciência na superação de todos os obstáculos da minha vida. (Então lembro que não podes me esquecer, se meu nome está gravado em tuas mãos...mesmo que eu não consiga ver, sei que sempre se levantarás em meu favor!!!).

Ao meu esposo (André) e meu filho (Andrezinho), que mesmo me dando trabalho extra (kkkkkkkk) me fazem completamente feliz!!! Sem vocês, não sei mais viver...obrigado por tudo!!!!

Aos meus pais (Edmar e Lourdinha), irmãos (Júnior, Leo e Mariana) e sobrinho (João Gabriel), vocês fazem parte desta conquista, pois lutaram junto comigo, me deram força, sorriram e choraram junto comigo e muito nos alegramos!!! Agradeço a Deus por vocês existirem na minha vida.

Ao meu sogro (Pr. Gilvan) e minha sogra (Enaura) e toda família, obrigada a vocês, que sempre me deram força e torceram comigo para realização de mais um dos meus objetivos, além do amor e carinho transmitidos em todos os momentos.

A minha orientadora Lisiane Navarro de Lima Santana, pela confiança, paciência, amizade, compreensão, incentivo, pelas orientações e ensinamentos, os quais foram fundamentais para realização deste trabalho. Hoje, verdadeiramente, te tenho como uma amiga!!!

Ao meu orientador Gelmires de Araújo Neves, que muito me compreendeu nas minhas ausências, pela paciência, amizade, pelas orientações e ensinamentos transmitidos.

Aos Professores Dr. Heber Carlos Ferreira e Dr. Hélio de Lucena Lira, por ter aceitado participar da análise e correção da Tese, orientando-nos para a melhora da mesma.

Ao professor Dr. Romualdo Menezes Rodrigues (“bomba”), pelos ensinamentos (não foram poucos), pela compreensão, disponibilidade em ajudar, pela paciência e amizade. Nunca esquecerei o quanto você me ajudou!!!

Ao Professor Dr. Sandro Marden Torres, por ter aceitado participar, se deslocar da sua cidade, vir e contribuir significativamente nas correções desta Tese, nos ajudando a melhorá-la.

A Heber Sivini Ferreira, pela amizade de tantos anos e pela confecção do “Frankstein” (forno de microondas). Obrigadão, sem o “frankstein” não teria conseguido terminar os meus trabalhos. Você foi 10!!!!

Aos professores do doutorado do Departamento de Engenharia de Processos e do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande, pelas informações transmitidas ao longo do curso.

A CAPES, pelo apoio financeiro fornecido ao longo de todo o curso de doutorado.

Aos meus amigos, conquistados ao longo do curso e de minha vida, pelo amor, carinho, altas horas de bate papo e gargalhadas, compreensão e amizade, vividos ao longo de vários anos e que serão guardados para sempre.

Síntese de Mulita por Microondas Utilizando Composições Contendo Resíduo de Caulim

RESUMO

A mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ é uma das fases cristalinas mais extensivamente estudadas do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, sendo promissora em cerâmica devido suas ótimas propriedades químicas, mecânicas e elétricas. O caulim é a fonte principal para sintetizar mulita e o resíduo de caulim, obtido a partir de uma segunda etapa do beneficiamento de caulins primários, pode apresentar teores de SiO_2 e Al_2O_3 que permitem a sua incorporação em massas cerâmicas para a produção da mulita. Como a temperatura de reação da mulita é elevada aumentando assim seus custos, o uso da energia de microondas no processamento e obtenção de materiais, tem despertado interesse especial por parte de diversas áreas do conhecimento como a engenharia de materiais. Este interesse estar diretamente ligado ao seu simples uso, além de reduzir o número de etapas em muitas sínteses, melhorar propriedades físicas em cerâmicas tecnológicas e ter como aliado a economia de energia/tempo alcançada no processamento de muitos materiais. Neste trabalho foi feito um estudo sobre a fabricação de corpos cerâmicos de mulita a partir da mistura de resíduo de caulim e alumina, por sinterização convencional e em microondas, para efeito de comparação. Os corpos de prova foram produzidos por prensagem uniaxial na pressão de 35 MPa e sinterizados em potências de 80% (1,44 kW) e 90% (1,62 kW) com tempos de 10, 15, 20 e 25 min em forno de microondas de frequência de 2,45GHz e no forno convencional em temperaturas de 1400 a 1600°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 2h. Por fim os corpos de prova foram submetidos à determinação das propriedades físico-mecânicas, caracterização de fases cristalinas por DRX e análise microestrutural por MEV. Os resultados obtidos mostraram que a mulita obtida a partir do forno de microondas apresenta estrutura das agulhas mais alongadas quando comparadas ao do forno convencional. O aumento do tempo de sinterização e da potência utilizada, no caso do forno de microondas, e que o aumento da temperatura, no forno convencional, são fatores essenciais a serem considerados para se alcançar um alto teor de mulitização.

Palavras chave: resíduo de caulim; alumina; mulita; energia de microondas.

MICROWAVE SYNTHESIS OF MULLITE BY USING COMPOSITIONS CONTAINING WASTE KAOLIN

ABSTRACT

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is one of the crystalline phases most extensively studied from the binary system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, and promising ceramic due to their excellent chemical, mechanical and electrical properties. Kaolin is the main source to synthesize mullite and kaolin waste, obtained from a second stage of processing of primary kaolin, can has contents of SiO_2 and Al_2O_3 which allows its incorporation in ceramic bodies for the production of mullite. As the temperature of the reaction of mullite is high thus increasing their costs, the use of microwave energy for processing and obtaining materials, has attracted special interest by a number of areas as engineering materials. This interest is directly linked to its simple use, and reduce the number of steps in many synthesis, improved physical properties in ceramic technology and have the combined savings energy / time achieved in the processing of many materials. The fabrication of mullite ceramic bodies from the mixture of residual kaolin and alumina, in conventional oven and microwave, for comparison. The samples were produced by uniaxial pressure of 35 MPa and sintered in powers of 80% (1,44kW) and 90% (1,62kW) with times of 10, 15, 20 and 25 min in the microwave at frequency 2,45GHz, and conventional oven at temperatures from 1400 to 1600°C with heating rate of 5°C/min and 2h. Finally the specimens were submitted to determination of physic-mechanical characterization of crystalline phases by XRD and microstructural analysis by SEM. The results showed that the mullite obtained from the microwave oven has more elongated structure of the needles when compared to the conventional oven. The sintering time and power used in the case of microwave ovens, and that the increase of temperature in a conventional oven, are key factors to consider in achieving a high level of mullitization.

Keywords: kaolin waste; alumina; mullite; microwave energy

LISTA DAS FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema dos processos realizados na indústria de beneficiamento de caulim	7
Figura 3.2 - Vista da área utilizada para deposição do resíduo gerado durante o processo de beneficiamento do caulim	8
Figura 3.3 – Local de disposição do resíduo	9
Figura 3.4 – Formação da mulita pela reação de sinterização de alumina com adição de sílica	20
Figura 3.5 – Diagrama de fases da $Al_2O_3 - SiO_2$	22
Figura 3.6 – Passos do mecanismo da reação de Sinterização da alumina- $\alpha + SiO_2$ em diferentes temperaturas	23
Figura 3.7 – Mecanismo de transformação de energia com a influência do campo elétrico	35
Figura 3.8 - Padrão de aquecimento em a) forno convencional e em b) forno de microondas	35
Figura 3.9 – Interação das microondas com os materiais	38
Figura 3.10 – Aquecimento com uso de susceptor permanente	41
Figura 4.1 – Fluxograma do processo de desenvolvimento experimental da pesquisa	43
Figura 4.2 - Forno convencional utilizado na queima dos corpos de prova	46
Figura 4.3 – Forno de microondas doméstico utilizado na pesquisa	47
Figura 4.4 – Máquina do ensaio de resistência à flexão em três pontos	48
Figura 5.1 - DRX do resíduo do caulim	50
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica das partículas do resíduo de caulim	51
Figura 5.3a e 5.3b – Difrátogramas das amostras da composição 1 sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)	53
Figura 5.4a e 5.4b – Difrátogramas das amostras da composição 2 sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)	54
Figura 5.5a e 5.5b – Difrátogramas das amostras da composição 3 sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)	55
Figura 5.6a e 5.6b – Difrátogramas das amostras da composição 4 sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)	56
Figura 5.7a e 5.7b – Difrátogramas das amostras da composição 5 sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos	57

de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)

Figura 5.8 – Gráfico da quantidade de mulita formada considerando a quantidade de quartzo e alumina presentes nas composições	59
Figura 5.9 - Microestrutura da composição 1 sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 minutos	61
Figura 5.10 - Microestrutura da composição 1 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 minutos	62
Figura 5.11 – Microestrutura da composição 1 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 minutos.	63
Figura 5.12 - Microestrutura da composição 2 sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 minutos	64
Figura 5.13 - Microestrutura da composição 2 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 minutos	65
Figura 5.14 – Microestrutura da composição 2 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 minutos.	66
Figura 5.15 - Microestrutura da composição 3 sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 minutos	67
Figura 5.16 - Microestrutura da composição 3 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 minutos	68
Figura 5.17 – Microestrutura da composição 4 sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 minutos	69
Figura 5.18 – Microestrutura da composição 4 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 minutos	70
Figura 5.19 – Microestrutura da composição 4 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 minutos	71
Figura 5.20 – Microestrutura da composição 5 sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 minutos	72
Figura 5.21 – Microestrutura da composição 5 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 minutos	73
Figura 5.22 – Microestrutura da composição 5 sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 minutos	74
Figura 5.23 - Difratogramas das amostras da composição 1 sinterizadas em forno convencional	78
Figura 5.24 - Difratogramas das amostras da composição 2 sinterizadas em forno convencional	78
Figura 5.25 - Difratogramas das amostras da composição 3 sinterizadas em forno convencional	79
Figura 5.26 - Difratogramas das amostras da composição 4 sinterizadas em forno convencional	79
Figura 5.27 - Difratogramas das amostras da composição 5 sinterizadas em forno convencional	80
Figura 5.28 – Microestrutura da composição 1 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)	82
Figura 5.29 – Microestrutura da composição 2 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)	84

Figura 5.30 – Microestrutura da composição 3 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)	86
Figura 5.31 – Microestrutura da composição 4 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)	88
Figura 5.32 – Microestrutura da composição 5 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)	90
Figura 5.33 – Microestrutura da superfície de fratura da composição 1 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C	91
Figura 5.34 – Microestrutura da superfície de fratura da composição 2 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C	92
Figura 5.35 – Microestrutura da superfície de fratura da composição 3 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C	92
Figura 5.36 – Microestrutura da superfície de fratura da composição 4 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C	93
Figura 5.37 – Microestrutura da superfície de fratura da composição 5 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C	93

LISTA DAS TABELAS

Tabela 4.1 – Formulações das massas (% em peso)	44
Tabela 5.1 – Análise química dos constituintes (em %) do resíduo de caulim e da alumina	49
Tabela 5.2 – Composição química por FRX das massas (em %)	51
Tabela 5.3 – Propriedades físicas e mecânica dos corpos sinterizados em forno de microondas	76
Tabela 5.4 – Quantificação das fases cristalinas presentes nas composições C1, C2 e C5 em forno convencional	94
Tabela 5.5 – Propriedades físicas e mecânica dos corpos sinterizados em forno convencional	95

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

Al – elemento químico alumínio
Fe – elemento químico ferro
Zn – elemento químico zinco
Cd – elemento químico cádmio
Cu – elemento químico cobre
Al₂O₃ – óxido de alumina
SiO₂ – óxido de silício
ZnO – óxido de zinco
AIA – Avaliação do Impacto Ambiental
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
PNMA – Política Nacional do Meio Ambiente
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAGEPA – Companhia de Água e Esgoto da Paraíba
CAULISA – Empresa Beneficiadora de Caulim do Estado da Paraíba
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UFPB – Universidade Federal da Paraíba
CCT - Centro de Ciências e Tecnologia
DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais
AQ – Análise Química
FRX – Fluorescência de raios – x
DRX – Difração de raios – x
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
PA – Porosidade Aparente
AA – Absorção de Água
DA – Densidade Aparente
RQ – Retração de Queima
MR – Módulo de Resistência à Flexão
DTP – Distribuição de Tamanho de Partícula
ε – Constante dielétrica
k – Condutividade térmica
kW – potência em kilo-watts
C1M – composição 1 sinterizada em forno de microondas
C2M – composição 2 sinterizada em forno de microondas
C3M – composição 3 sinterizada em forno de microondas
C4M – composição 4 sinterizada em forno de microondas
C5M – composição 5 sinterizada em forno de microondas
C1 – composição 1 sinterizada em forno convencional
C2 – composição 2 sinterizada em forno convencional
C3 – composição 3 sinterizada em forno convencional
C4 – composição 4 sinterizada em forno convencional
C5 – composição 5 sinterizada em forno convencional
h – horas
min – minutos
PABA – Ácido Para-Amino Benzóico

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3.1. Caulim	5
3.1.1. – Beneficiamento do caulim	6
3.1.2. – Impacto ambiental causado pelo resíduo de caulim	8
3.1.3. – Reciclagem do resíduo	12
3.2. Mulita	15
3.2.1. – Diversos estudos visando à obtenção da mulita	25
3.2.2. – Síntese da mulita por microondas	30
3.3. Síntese por microondas	32
3.3.1. - Microondas	34
3.3.2. – Interação das microondas com os materiais	38
3.3.3. – Aquecimento híbrido por microondas	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1. Materiais	42
4.2. Métodos	42
4.2.1. - Beneficiamento do resíduo de caulim	44
4.2.2. - Ensaios de caracterização mineralógica das matérias-primas e das massas formuladas	44
4.2.2.1. Análise química por fluorescência de raios-X (FRX)	44

4.2.2.2. Difração de raios-X (DRX)	44
4.2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.2.3. Formulações das massas	45
4.2.4. Processo de conformação e queima dos corpos de prova	46
4.2.5. Determinação das propriedades físico-mecânicas	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1. Caracterização das matérias-primas	49
5.2. Caracterização das massas cerâmicas formuladas	51
5.2.1. – Características físicas das massas	51
5.2.2. – Características físicas, microestruturais e mecânicas dos corpos de prova sinterizados em microondas	52
5.2.3. - Características físicas, microestruturais e mecânicas dos corpos de prova sinterizados em forno convencional	77
5.2.4. – Comparação dos resultados obtidos dos corpos de prova sinterizados em forno de microondas e em forno convencional	97
6. CONCLUSÕES	99
7. REFERÊNCIAS	101
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, milhões de toneladas de resíduos de caulim são produzidos a cada dia nas atividades de mineração e beneficiamento mineral. Portanto, alternativas de reciclagem e/ou reutilização devem ser investigadas e, sempre que possível postas em prática (RAUPP-PEREIRA et al., 2006; TULYAGANOV et al., 2002), visto que, os resíduos se transformaram em graves problemas urbanos com um gerenciamento oneroso e complexo, considerando-se volume e massa acumulados (JOHN, 1999; JOHN, 2000; BRITO, 1999; GÜNTHER, 2000; PINTO, 1999).

A grande quantidade de resíduo gerado pelas indústrias de beneficiamento de caulim na região de Juazeirinho, Estado da Paraíba, representa um enorme desperdício de matéria-prima com grande potencial de reutilização. O descarte destes resíduos incide negativamente sobre toda a sociedade, causando danos ao meio ambiente e a saúde das pessoas que moram próximos aos depósitos. Uma aplicação racional seria sua utilização na indústria cerâmica, pois os mesmos possuem características físicas e químicas adequadas à composição de massas para obtenção da mulita. Este procedimento teria reflexos econômicos e sociais positivos, tanto para a indústria geradora do resíduo quanto para a indústria absorvedora do mesmo, podendo promover uma parceria promissora entre a situação privilegiada da mulita, tanto no mercado interno como no externo, e a utilização dos resíduos como uma matéria-prima valorizada.

Os resíduos de caulim apresentam quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 promissoras para produção da mulita. Várias pesquisas (MENEZES et al., 2009a, 2009b; BRASILEIRO et al., 2006,2008; SANTANA et al., 2007) já foram

desenvolvidas e os resultados mostraram a potencialidade destes para a síntese de pós cerâmicos. Essas pesquisas contribuem para o desenvolvimento sustentável e para inovação tecnológica de forma significativa, estudando formas viáveis para aplicação dos resíduos, incorporando-os em formulações cerâmicas, trazendo vantagens tanto para o meio ambiente e para a sociedade como um todo, fazendo com que um material secundário torne-se um precursor apropriado para obtenção de um material que encontra largo leque de aplicações em cerâmicas convencionais (porcelanas, louças, refratários, etc.) e avançadas.

A mulita é um dos alumino silicato mais importante da tecnologia cerâmica, sendo o único composto intermediário estável no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com a composição de $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, correspondendo a 71,8% em massa de Al_2O_3 . A importância tecnológica, aliada a rara ocorrência na natureza, ressalta a importância do desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre a síntese de mulita. Várias rotas como processo sol-gel, co-precipitação, processos hidrotérmicos e processos de deposição química de vapor e sinterização já são utilizados para a síntese deste mineral. No entanto, essas normalmente utilizam precursores químicos e altas temperaturas. Como forma de reduzir os custos de produção, faz-se necessário, a utilização de precursores mais viáveis economicamente, destacando a potencialidade dos resíduos de caulim para essa função, assim como, a utilização de processos eficientes de sinterização rápida, a fim de, reduzir tempo de processamento e gastos com energia.

Nesse sentido, a técnica de microondas é um método inovador de síntese e sinterização, havendo um grande número de pesquisas bem sucedidas utilizando-a na síntese de materiais cerâmicos. No processamento térmico convencional, ocorre inicialmente o aquecimento da superfície do material e, só em seguida, através de processos de convecção e condução, a energia térmica é transferida para o interior do corpo cerâmico. Por outro lado, a energia de microondas é transformada em calor diretamente dentro do material através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material, permitindo o

aquecimento rápido e uniforme do material (AGRAWAL, 1998; THOSTENSON & CHOU, 1999).

Com base nessas características, observa-se o enorme potencial da utilização da energia de microondas na síntese de materiais cerâmicos. Por um lado à possibilidade de redução dos ciclos de processamento e economia de energia, oferecem a grande vantagem de redução de custos e aumento de produtividade (AGRAWAL, 1998; THOSTENSON & CHOU, 1999). Portanto, a síntese em microondas surge como uma forma de proporcionar a pesquisa vantagens similares ao que acontece nas cozinhas modernas, quando do processamento de alimentos, podendo ser aplicada de maneira eficiente na síntese de pós de mulita.

Dentro deste contexto, essa pesquisa propiciará o desenvolvimento de uma tecnologia praticamente inexistente no Brasil, a qual utilizará um precursor alternativo, resíduo de caulim, aliado à utilização da técnica de queima rápida com microondas, o qual vislumbra como um processo alternativo com grande potencial para a síntese da mulita.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS

2.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em utilizar a energia de microondas para obter mulita a partir de composições contendo resíduo de caulim.

2.1.2. Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo maior, foram definidos objetivos específicos:

- avaliar o efeito dos parâmetros do processo de síntese por microondas nas propriedades físico-mecânicas das mulitas sintetizadas;
- avaliar o efeito dos parâmetros de processamento no aspecto da mulita sintetizada em forno de microondas doméstico;
- fazer um estudo microestrutural das fases formadas após sinterização em forno de microondas e convencional;
- comparar resultados das propriedades físico-mecânicas e estruturais dos corpos-de-prova sinterizados em forno de microondas doméstico com os do forno convencional.

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CAULIM

O caulim é geralmente usado para aumentar a refratariedade de corpos cerâmicos tradicionais. Esta matéria-prima, de depósitos naturais, formada durante longos processos geológicos e como produto da alteração de rochas graníticas, é uma mistura complexa de diferentes variedades mineralógicas (CASTELEIN et al., 2001) e consiste principalmente de caulinita, idealmente dada pela fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, e menores quantidades de impurezas como mica, outros filossilicatos, feldspatos, óxidos de ferro, turmalina, titânio e quartzo (SKINNER, 1970; CHEN et al., 2003). Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita.

O caulim como minério ou “mineral industrial” tem muitos usos devido à sua cor, baixa granulometria, pouca abrasividade, estabilidade química, forma específica das partículas do argilomineral constituinte, além das propriedades reológicas específicas, adequadas em diferentes meios fluidos (LIMA, 2001). Desta maneira, o caulim é um mineral industrial que tem em suas propriedades a ampliação do seu uso, além de se ter como aliado seu baixo custo se comparado à maioria dos materiais concorrentes (SILVA, 2001).

Em todo o mundo sua utilização está distribuída em diversos setores industriais destacando-se o de papel (cobertura e enchimento) que consome 45%, seguido cerâmica (porcelana, cerâmica branca e materiais refratários) com 31% e o restante, 24% divididos entre tinta, borracha, plásticos e outros (IBRAM, 2008). Os caulins comerciais são selecionados por trituração, peneiramento, hidro-classificação e uma separação magnética de alta

intensidade. É quase impossível obter uma matéria-prima pura, sem que estes tratamentos sejam aplicados.

No Brasil, a atividade minerária do caulim é de grande importância sócio-econômica, sendo, por isso, fundamental um conhecimento mais aprofundado sobre alguns aspectos técnicos e ambientais ainda pouco abordados (SILVA, 2001).

Em geral, a mineração do caulim provoca um conjunto de efeitos não desejados que podem ser denominados de externalidades. Algumas dessas externalidades são: alterações ambientais, conflitos de uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano. Estas externalidades geram conflitos com a comunidade, que normalmente têm origem quando da implantação do empreendimento, pois o empreendedor não se informa sobre as expectativas, anseios e preocupações da comunidade que vive nas proximidades da empresa de mineração. (BITAR, 1997).

Na mineração do caulim, os trabalhos de lavra iniciam-se com a pesquisa para a caracterização do corpo e qualidade do minério e se estendem até o beneficiamento e transporte dos resíduos (WILLIAMS et al., 1997).

3.1.1. Beneficiamento do caulim

O beneficiamento do caulim é realizado a úmido e é constituído pelas etapas apresentadas na Figura 3.1.

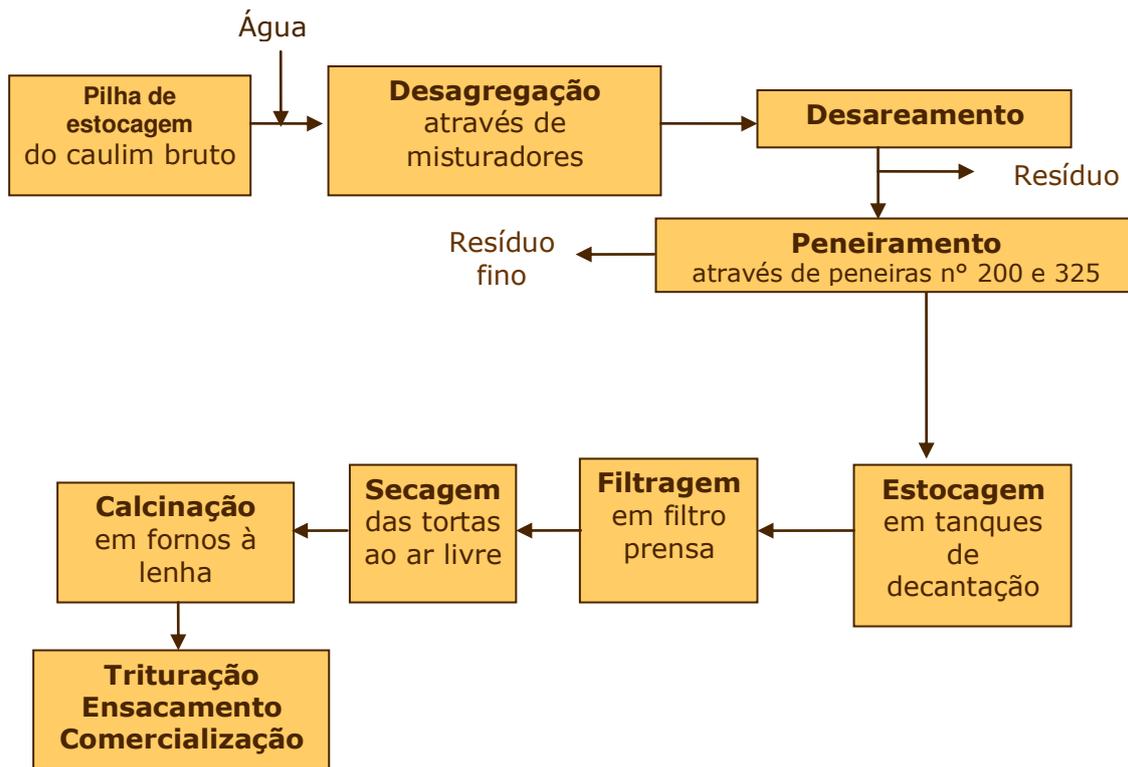


Figura 3.1: Esquema dos processos realizados na indústria de beneficiamento de caulim

O beneficiamento inicia-se com a adição de água ao caulim bruto e a desagregação do mesmo em um misturador. A seguir, a polpa é transportada por gravidade para etapa de peneiramento. Nesse transporte ocorre o desareamento, no qual são sedimentados os materiais mais grosseiros, constituídos por mica, quartzo, feldspato, entre outros. Esse material é removido manualmente, através de pás perfuradas, e depositados em terrenos da empresa. Os principais problemas desse resíduo estão ligados à quantidade gerada, cerca de 70% do caulim extraído. O volume total de resíduos é bastante significativo, uma vez que o processo de beneficiamento tem um rendimento de 30% do total extraído da jazida, ou seja, de cada tonelada do material bruto, menos de um terço é aproveitado (esses são dados particulares da região e que podem variar conforme a região e o tipo de mineração e beneficiamento). Depois o material sedimentado em cada tanque de decantação é escolhido, de acordo com a sua utilização final, e destinado para um tanque de vazamento para posteriormente seguir para etapa de filtração e assim para as demais etapas.

3.1.2. Impacto ambiental causado pelo resíduo de caulim

Na etapa de beneficiamento os principais problemas estão ligados à quantidade de resíduo gerado e a poluição do ar. Os resíduos gerados nessa etapa são simplesmente amontoados em terrenos das empresas de beneficiamento, ocupando assim um grande volume. Como os locais de disposição dos resíduos não são corretos, observa-se que eles, depois de secos, se transformam em pó e pela ação do vento, se espalham, poluindo o ar, vias, córregos etc. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram o local de deposição do resíduo de caulim após seu beneficiamento e a disposição perto de lugarejos, respectivamente.



Figura 3.2 - Vista da área utilizada para deposição do resíduo gerado durante o processo de beneficiamento do caulim (Empresa Caulisa - Município de Juazeirinho – PB)



Figura 3.3 - Local de disposição do resíduo (Empresa Caulisa - Município de Juazeirinho – PB)

Do ponto de vista químico, o beneficiamento do caulim pode causar sérios impactos ambientais. Segundo Silva (1997), entre as substâncias poluidoras que podem estar contidas nos efluentes dessas indústrias destacam-se o Al, Fe, Zn e, possivelmente, Cd. Nos estudos realizados por Romualdo R. Menezes et al. (2009), notou-se que os resíduos apresentam teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , o teor de MgO foi inferior a 3% e o teor de álcalis em Na_2O , inferior a 1,5%. Constata-se que os resíduos apresentam elevado teor de K_2O , o que, pela formação geológica de onde é extraído o caulim, deve estar associado a micas e feldspatos presentes no material.

O Al, apesar de ser o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, possui reduzida função biológica. Esse elemento pode interferir no metabolismo de diversas formas de vida. No homem, elevadas concentrações desse metal podem acarretar, entre outros distúrbios, perda de memória e surgimento de demências como as provocadas pela doença de Alzheimer (ALLOWAY & AYRES, 1994).

Sabe-se que o excesso de Fe pode ocasionar aumento na produção de radicais livres de oxigênio no organismo, responsáveis por doenças degenerativas e pelo processo de envelhecimento (SHIMMA, 1995).

O Zn, em níveis-traço, é um elemento essencial aos seres humanos, animais e vegetais superiores. Por outro lado, o excesso de Zn pode acarretar a redução de Cu no organismo, provocando o surgimento de dor muscular, anorexia, sangramento intestinal e anomalias cerebrais (SHIMMA, 1995). A gravidade da poluição pelo "Zn" é acentuada pela possibilidade de sua associação com o "Cd", que não possui uma função biológica definida, mas é altamente tóxico às plantas e aos animais (ALLOWAY, 1993). O Cd possui um período de meia-vida biológica que pode exceder 20 anos. Esse elemento apresenta uma diversidade de efeitos tóxicos, como: nefrotoxicidade, disfunções hepáticas e renais, hipertensão arterial e problemas imunológicos (MATSUOKA et al., 2000). Além disto, o "Cd" pode causar alterações cromossômicas (FERGUSON, 1990).

Estudos efetuados em ecossistemas aquáticos, de regiões contendo beneficiadoras de caulim, indicaram elevadas concentrações de Fe, Zn e Cd, nos pontos localizados na descarga de efluentes e a jusante destes. A contaminação estende-se às amostras de água, material particulado, sedimento fluvial e vegetação ribeirinha (SILVA et al., 1999).

Desta maneira, é possível observar que a extração, em todas as suas fases, e a disposição do resíduo, envolve atividades que provocam impactos para o meio físico e biótico e acarretam problemas sócio-econômicos. Alguns desses impactos dependem de fatores como tipo de minério, técnicas de extração e beneficiamento, o que requer diferentes medidas para a recuperação ambiental (WILLIAMS et al, 1997).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 001/86, art. 1º, o termo "impacto ambiental" é definido como toda alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou

indiretamente afetam a saúde, o bem estar da população e a qualidade do meio ambiente.

Segundo Medeiros (1995), a avaliação de impacto ambiental (AIA) deve ser concebida antes de tudo como um instrumento preventivo de política pública e só se torna eficiente quando possa se constituir num elemento de auxílio à decisão, uma ferramenta de planejamento e concepção de projetos para que se efetive um desenvolvimento sustentável como forma de se sobrepor ao viés economicista do processo de desenvolvimento, que aparecendo como sinônimo de crescimento econômico ignora os aspectos ambientais, culturais, políticos e sociais.

As empresas estão, em sua maioria, aplicando técnicas mais modernas e ambientalmente mais satisfatórias. Em geral, as empresas de mineração já vêem a necessidade de serem internalizados os custos de recuperação ambiental e, já reconhecem como legítimas as reivindicações das comunidades, incorporando em suas práticas a responsabilidade social (FARIAS, 2002).

Desta maneira, a ciência e a tecnologia podem, se utilizadas corretamente, contribuir enormemente para que o impacto humano sobre a natureza seja positivo e não negativo. Fazendo, por exemplo, um estudo prévio de viabilidade da jazida a ser explorada e dos impactos ambientais da mesma, estudar uma forma de substituição das técnicas rudimentares de extração por máquinas modernas, além de estudar uma aplicação correta e economicamente viável de um determinado resíduo, etc. Essas medidas provavelmente aumentariam a produção, minimizariam os impactos ambientais e evitariam riscos à saúde.

3.1.3. Reciclagem de resíduo

A inserção dos resíduos num ciclo produtivo deve representar uma opção de recuperação alternativa desses materiais, que é interessante tanto no aspecto ambiental, como no econômico. Nesse sentido, a indústria cerâmica

vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos (ANDREOLA et al., 2002). A incorporação de resíduos de várias atividades industriais em produtos cerâmicos é uma alternativa tecnológica para reduzir os impactos ambientais e efeitos danosos à saúde humana, causados pelo descarte indiscriminado de resíduos na natureza (OZEL et al., 2006; PINATTI et al., 2005).

Pesquisas sobre reciclagem de resíduos industriais vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. No Brasil diversos pesquisadores têm intensificado estudos sobre este assunto. Comparativamente a países do primeiro mundo, a reciclagem de resíduos no Brasil ainda é tímida, com a possível exceção da intensa reciclagem praticada pelas indústrias de cimento e de alumínio (ÂNGULO, et al., 2001). As propriedades de certos resíduos ou materiais secundários permitem a incorporação destes em massas cerâmicas para fabricação de produtos, em substituição parcial ou total das matérias-primas convencionais utilizadas normalmente na formulação destas massas (BRASILEIRO, 2005).

A reciclagem é um conjunto de técnicas que tem por finalidade aproveitar os resíduos e reutilizá-los no ciclo de produção de que saíram. É o resultado de uma série de atividades, pelas quais os materiais que se, provavelmente, seriam lançados no meio ambiente, ou estão no lixo, são desviados, coletados, separados e processados para serem usados como matéria-prima na manufatura de novos produtos. A reciclagem pode ser classificada como primária, secundária ou reaproveitamento.

Reciclagem primária pode ser conceituada com sendo um "re-emprego ou uma reutilização de um produto para mesma finalidade que o gerou" (GPI, 2007).

Reciclagem secundária pode ser definida como sendo um "re-emprego ou reutilização de um produto para uma finalidade que não a mesma que o gerou" (GPI, 2007).

O reaproveitamento de resíduo pode ser entendido, como sendo uma forma de utilizá-lo, sem que haja necessidade de submetê-lo a qualquer processo de beneficiamento, tal como britagem ou moagem (LEVY, 1997).

A reciclagem de resíduos para produção de novos materiais segundo Enbri (1994), permitem:

- a) redução do volume de extração de matérias-primas;
- b) conservação de matérias-primas não renováveis;
- c) redução do consumo de energia;
- d) menores emissões de poluentes, com o CO₂;
- e) melhoria da saúde e segurança da população.

Segundo John (2000) a vantagem mais visível da contribuição ambiental da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, substituídos por resíduos, prolongando a vida útil das reservas naturais e reduzindo a destruição da paisagem, flora e fauna.

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim do Estado da Paraíba produz milhares de toneladas de caulim por ano, sendo um importante segmento econômico em várias regiões do Estado (MENEZES et al., 2007b), produzindo, no entanto uma elevada quantidade de resíduo. Sendo que, os processos industriais de beneficiamento, que proporcionam características especiais ao caulim para ser utilizado em diversos segmentos industriais, fazem com que o resíduo, possua qualidades para que possa vir a ser reciclado ou reaproveitado como uma matéria-prima para obtenção de produtos cerâmicos.

Miranda et al., (2000), estudaram o aproveitamento de resíduos provenientes de indústrias beneficiadoras de caulim, visando à aplicação como matéria-prima cerâmica. Ficando evidenciada a possibilidade do uso desse resíduo como matéria-prima cerâmica.

Rocha (2005), estudou a incorporação do resíduo do caulim nos traços de argamassa a serem empregadas em atividades de construção civil. Os resultados obtidos mostraram que os traços de argamassa contendo resíduo de caulim se encontram dentro das normas da ABNT, efetivando assim, a viabilidade da utilização desse resíduo.

Lima (2005), estudou a potencialidade do resíduo de caulim para uso em blocos de concreto simples sem função estrutural. Os valores de resistência mecânica e absorção, obtidos em todos os blocos moldados com o resíduo de caulim, estão em conformidade com as normas da ABNT NBR 7184/91 e NBR 1211/91 respectivamente, mostrando assim a viabilidade do uso do resíduo do caulim.

Andrade et al., (2009), em seus estudos, caracterizaram e estudaram o processamento do resíduo proveniente da indústria beneficiadora de caulim com adição de uma argila plástica em formulações para revestimentos cerâmicos. Os resultados preliminares mostraram que o resíduo estudado pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos cerâmicos.

Outras pesquisas (MENEZES et al., 2009a, 2009b; BRASILEIRO et al., 2006,2008; SANTANA et al., 2007) foram realizadas visando à reciclagem do resíduo do beneficiamento do caulim através de sua incorporação em formulações cerâmicas para a obtenção da mulita. Visto que os resultados apresentados evidenciaram que o resíduo de caulim apresenta teores elevados de SiO_2 e Al_2O_3 , destacando-se como um material de grande potencial para a obtenção de corpos que possuem propriedades para serem utilizados na cerâmica avançada.

De uma maneira geral, é necessário observar a variabilidade composicional do resíduo do caulim com a qualidade do processamento industrial. Desta forma, cada resíduo deverá apresentar diferentes potenciais para a síntese, de maneira que, se o processo for bastante eficiente, ou

melhorado, ocorrerá uma redução no teor de caulinita, provavelmente haverá uma redução na capacidade de gerar mulita.

3.2 MULITA

A mulita foi identificada em 1924 na ilha de Mull na Escócia, da qual recebeu o nome. A mulita é certamente um dos materiais cerâmicos mais proeminentes na atualidade. Devido às suas condições de formação, ou seja, elevada temperatura e baixa pressão, a mulita raramente ocorre na natureza, a não ser, sobretudo, em nível de superaquecimento das lavas de vulcão em contacto com sedimentos ricos em Al_2O_3 (as chamadas bauxitas ou bauxitas silimanita). Por vezes, pode ser também encontrada, em rochas transformadas em alta temperatura como a sandinita (WINKLER, 1974; AKSAY et al., 1991).

A importância da mulita, como um material cerâmico, foi somente reconhecida no século passado pelo trabalho pioneiro de Browen e Greig (1924). Este tardio reconhecimento pode ser atribuído a dois fatores:

- a rara ocorrência de mulita na natureza;
- a identificação equivocada como silimanita em alguns estudos iniciais

(HERCULANO, 2007). A silimanita e seus dois polimorfos (cianita e andalusita) têm estruturas cristalinas ortorrômbicas muito similares à estrutura da mulita, mas com a pressão atmosférica e alta temperatura, o mineral silimanita sempre se converte à mulita e sílica amorfa (AKSAY et al., 1991).

Na realidade, a mulita é uma solução sólida com estequiometria $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$, com $0,18 \leq x \leq 0,88$ (MAZZA et al., 2008; FIELITZ, 2007; SOLA et al., 2006; ANGEL et al., 1986; CAMERON, 1977;). Composições típicas da mulita, entretanto, estão entre $x=0,25$ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, mulita 3/2) e $x=0,4$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$, mulita 2/1) (FIELITZ et al., 2007).

Por ser rara e quase inexistente na natureza, devido às condições de formação, ou seja, altas temperaturas e baixas pressões (SCHNEIDER et al., 2008; SCHNEIDER & KOMARNENI, 2005; VIEIRA et al., 2007), os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas (MONTEIRO et al., 2004).

Por outro lado, apesar da rara ocorrência, a mulita é talvez uma das fases mais importantes tanto em cerâmica tradicional como na avançada (SCHNEIDER et al., 2008; JUETTNER et al., 2007; SOLA et al., 2006; MAZDIYASNI et al., 1983). A excepcional importância técnica e científica da mulita pode ser explicada a partir das suas características, por ser uma fase cristalina estável no sistema aluminossilicato desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1880°C sob pressão atmosférica (MILEIKO et al., 2009; ESHARGHAWI et al., 2009; SCHNEIDER et al., 2008; SKOOG et al., 1988); ter em suas propriedades a principal razão para sua aplicação, como: baixa expansão térmica ($20/200^{\circ}\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), baixa constante dielétrica ($\epsilon = 6,5$ em 1 MHz), excelente resistência ao desgaste e resistência elevada em temperaturas adequadas de uso (ESHARGHAWI et al., 2009; SCHNEIDER & KOMARNENI, 2005; SCHNEIDER, 1994; MENG et al., 1983; BARTSCH et al., 1999; VISWABASKARAN et al., 2003), além do fato de que, as matérias-primas para sua produção (ex: alumina, sílica, silicatos de alumínio, folhas de silicatos ricos em Al_2O_3 , argilas, entre outros) são vastamente encontradas na natureza (SCHNEIDER et al., 2008).

Além dessas propriedades citadas anteriormente pode-se dizer que a mulita apresenta resistência à fluência comparável às do Si_3N_4 e SiC , excelente resistência à corrosão, ótima resistência ao choque térmico, ótima estabilidade química e transparência ao infravermelho (AKSAY et al., 1991; TORRECILLAS et al., 1999).

Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente, mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização simples de pós de alumina e sílica (SACKS et al., 1997), processo sol-gel (AMUTHARANI et al., 1999), co-precipitação (CHAUDHURI et al., 1997), processos hidrotérmicos (SOMIYA et al., 1990) e processos de deposição química de vapor (HIRATA et al., 1990). Esses processos são realizados através de tratamentos químicos a úmido, com pós de alta pureza, e cuidadosamente misturados e controlados. Como esforços contínuos são realizados para sintetizar pós de mulita (SACKS

et al., 1999; AMUTHARANI et al., 1999) e para preparar corpos sinterizados densos, estes métodos, anteriormente citados, estão sendo favorecidos por produtos de alta pureza e baixas temperaturas de densificação. Entretanto as tecnologias do processo, juntamente com o alto custo da matéria-prima, que requer elevada pureza, fazem da mulita um produto caro e não são, por conseguinte, apropriado para produção em grande escala, sendo estas as desvantagens que permanecem e que necessitam de resolução (ANGGONO et al., 2006).

O método padrão de preparação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é o de sinterizar, a altas temperaturas a caulinita com a quantidade necessária de Al_2O_3 (SCHNEIDER & KOMARNENI, 2005; PANNEERSELVAM, M. & RAO, K.J., 2003;). Isso faz com que muitos pesquisadores procurem sintetizá-la, principalmente através da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (MONTEIRO et al., 2004). Processos convencionais, mais economicamente viáveis, a partir de matérias-primas de maior pureza, como quartzo, sílica amorfa, alumina, caulinita, etc., também são estudados, com a finalidade de produzir mulita (VISWABASKARAN et al., 2003).

Contudo, apesar de todos esses estudos, a argila, em particular a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) permanece ainda, como a fonte alternativa mais econômica para obter mulita devido ao seu baixo custo (ESHARGHAWI et al., 2009). Por causa da grande quantidade de sílica presente na argila, maior que a encontrada na mulita, é necessário adicionar óxido de alumínio em determinada quantidade observando a estequiometria da mulita, o que é feito ou pela alumina ou pelo hidróxido de alumínio (ESHARGHAWI et al., 2009; VISWABASKARAN et al., 2002). Contudo, a formação da mulita a partir de sistemas que utilizam argilas são geralmente complicados devido à presença de impurezas na matéria-prima natural (LEE et al., 2008).

De qualquer forma, a argila deve ser caulínica, composta essencialmente de SiO_2 e Al_2O_3 , que durante a sinterização irão se combinar e formar cristais de mulita, chamados de mulita primária. Muitas composições

utilizam o caulim como fonte de caulinita, entretanto, alguns estudos observaram que, os caulins não fornecem plasticidade à massa, sendo necessária à adição de pequenas quantidades de argila plástica para conferir trabalhabilidade a massa e resistência mecânica a cru (CHINELATTO et al., 2004).

Nesses processos, de sistemas caulinita-alumina, uma série de reações pode ser prevista até a obtenção da mulita. O curso destas reações é muito interessante pela seguinte razão. Caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, consiste de camadas de aluminossilicato em que cada camada na estrutura, na realidade, consiste de duas sub-camadas (JUETTNER et al., 2007; PANNEERSELVAM & RAO, 2003). Uma sub-camada de Al octaédrica e grupos de hidroxila na forma de água. A outra consiste de subcamadas tetraédricas de Si.

Primeiramente, a caulinita é desidratada para metacaulinita na faixa de temperatura de 500°-600°C (LIU et al., 1994). Esta decomposição resulta em um “colapso” na subcamada de Al. Estudos realizados com a microscopia eletrônica de transmissão, desta transformação, revelam que a característica morfológica pseudo-hexagonal dos cristais de caulinita é retida pela metacaulinita (LEE et al., 2008). A segunda etapa, envolve uma reação entre a subcamada de Al_2O_3 que sofreu o “colapso” e de SiO_2 a temperaturas mais elevadas (1000 °C), da qual decorre a formação da mulita e de SiO_2 . O excesso de SiO_2 é geralmente amorfo e cristaliza a cristobalita em temperaturas mais elevadas, salvo se tiver havido o acréscimo de Al_2O_3 disponível para novas reações (PANNEERSELVAM & RAO, 2003; LEVIN et al., 1964). Abaixo de 1300°C a alumina é largamente inerte e as reações dominantes são as séries de reações da caulinita para formar mulita, sílica amorfa e cristobalita (LEE et al., 2008; LIU et al., 1994). A conversão interna do produto em mulita é referida como mulita primária ou p-mulita. Esta mulita aparece na forma de aglomerados de pequenos cristais com tamanho menor que 0,5 μm (IQBAL et al., 1999) e recebe este nome devido ao fato de se formar a baixa temperatura, em torno de 980°C (CARTY et al., 1998). Em temperaturas maiores que 1400°C, ocorre à formação de outro tipo de mulita que acontece da fase líquida transitória, seguida pela precipitação de cristais

de mulita, ou seja, a alumina adicionada dissolve na fase vítrea e a mulita é precipitada. O produto resultante da reação entre o excesso de SiO_2 e o acréscimo de Al_2O_3 é referido como mulita secundária (s-mulita) (LIU et al., 1994; PANNEERSELVAM & RAO, 2003) e se apresenta na forma de longos cristais ($>1 \mu\text{m}$) (IQBAL et al., 1999). Iqbal & Lee, (2000), identificaram ainda a presença de outro tipo de mulita secundária mais alongada e propuseram a seguinte nomenclatura para os diversos tipos de mulita: a mulita primária, chamada de tipo-I, as mulitas secundárias foram chamadas de tipo-II (a menor) e tipo-III (a mais alongada).

A temperatura de reação da síntese da mulita pode ser modificada por alguns fatores como: distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas inicialmente utilizadas, condições de mistura, tratamentos térmicos, relação de Al/Si, etc. A morfologia, a estequiometria, o tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido onde eles se formam e crescem e tipo de processamento (LEE et al., 2008). A viscosidade do líquido por sua vez é controlada por sua composição e temperatura (LEE et al., 2001).

Desta maneira, as aplicações da mulita são justificadas pelas suas propriedades atrativas, mas que por sua vez são dependentes, principalmente, da microestrutura alcançada, após determinado método de síntese empregado, da composição, pureza dos reagentes e homogeneidade da mistura das substâncias que irão reagir para formar a cerâmica mulita (HERCULANO, 2007).

Saruhan et al.,(1994), Schneider, (2005) and Schmücker et al., (1994) re-estudaram a dependência da temperatura no processo de formação da mulita usando misturas de alumina- α e quartzo, alumina- α e cristobalita e ainda alumina- α e sílica vítrea. A Figura - 3.4, apresenta a formação da mulita pela reação de sinterização da alumina com adição de tipos diferentes de sílica.

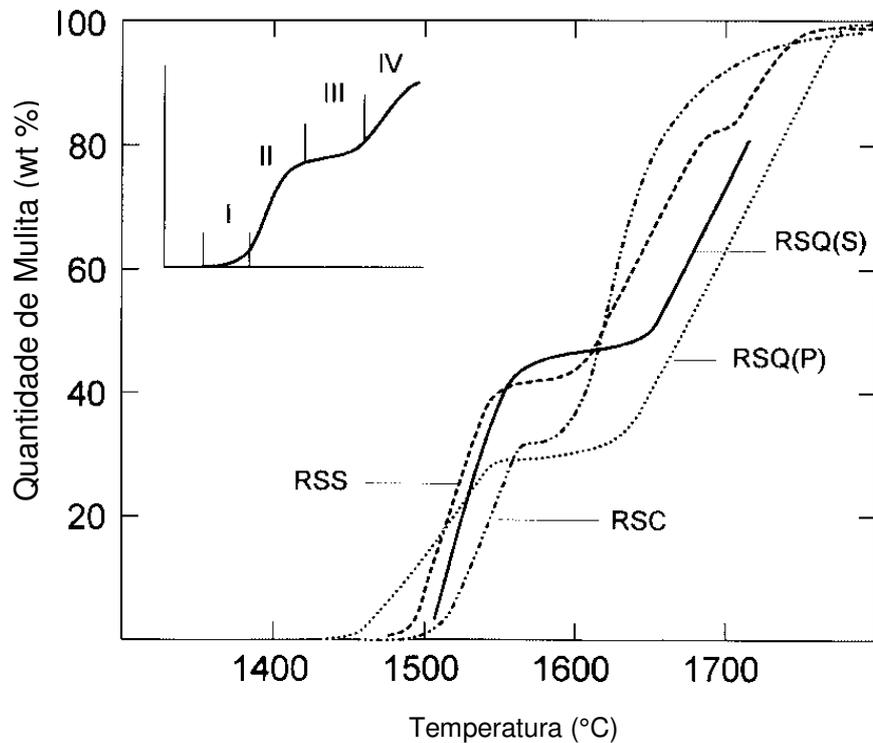


Figura 3.4 – Formação da mulita pela reação de sinterização de alumina com adição de sílica. RSQ: Quartzo + alumina- α , RSC: Cristobalita + alumina- α , RSS: Silica vítrea + alumina- α . Estágios de reações I, II, III and IV referenciados como descritos no texto. RSQ (P), RSC, e RSS, são os valores para os corpos de prova prensados, RSQ (S) é o valor dos corpos de prova produzidos por slip-cast (**SCHNEIDER et al., 2005**).

Foi observado que a formação da mulita é um processo de várias etapas com regiões mais ou menos prolongadas de nucleação da mulita (estágio I), regiões de altas taxas de mulitização (estágio II), um campo de temperatura de baixa mulitização (estágio III) e finalmente uma área de alta taxa de formação da mulita (estágio IV). Ao contrário das similaridades das curvas, diferenças significativas dos mecanismos de formação da mulita podem ser determinadas para cada um dos sistemas de reação entre a alumina e a sílica.

Schneider et al., (1994) sugeriram que, previamente a mulitização, uma reação quase completa da cristalização da sílica vítrea para cristobalita acontece. Isto seria um meio de dizer que o desenvolvimento principal da mulita se dá a partir da reação no estado sólido entre a alumina- α e a cristobalita em baixas temperaturas (estágios I e II) e não entre a alumina- α e a sílica vítrea (SCHNEIDER, H. & KOMARNENI, S., 2005; BOCH et al., 1990). As taxas de formação da mulita na região II da curva (alumina- α e a sílica) são maiores quando comparadas na região II da curva (alumina- α e cristobalita).

Provavelmente por causa de uma intensa densificação do fluxo viscoso pré-formação da mullita. A melhor homogeneização das partículas diminuem a trajetória da difusão e desta maneira, aceleram a mullitização.

Contudo, o desenvolvimento de um material requer o conhecimento e o entendimento do diagrama de fase de equilíbrio. Neste caso, o diagrama de fases de principal interesse é o de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ do sistema binário. A Figura - 3.5 apresenta o diagrama de fases do sistema sílica-alumina. Existem na literatura divergências com relação ao diagrama de fases desse composto, podendo-se dizer que, as diferenças encontradas na interpretação desses diagramas de fases devem-se, basicamente, às condições experimentais, que abrangem desde os tipos de materiais precursores até as reações químicas que ocorrem (HERCULANO, 2007). Para Okada, (2008), a principal razão para as diferentes rotas da mullitização é atribuída aos diferentes graus de mistura da Al_2O_3 e SiO_2 em grãos e escala molecular, respectivamente.

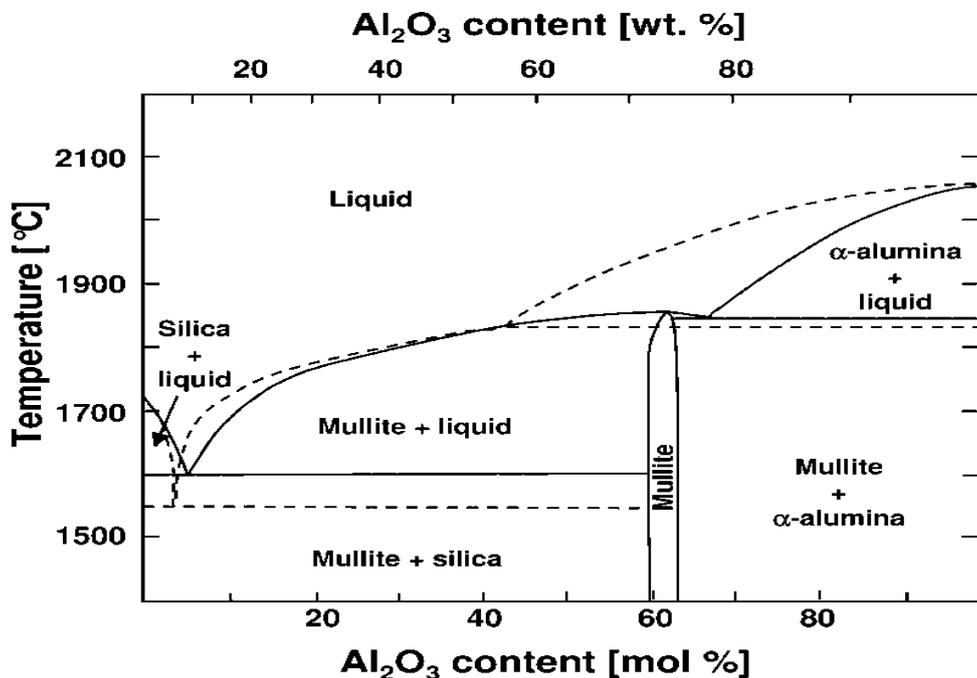


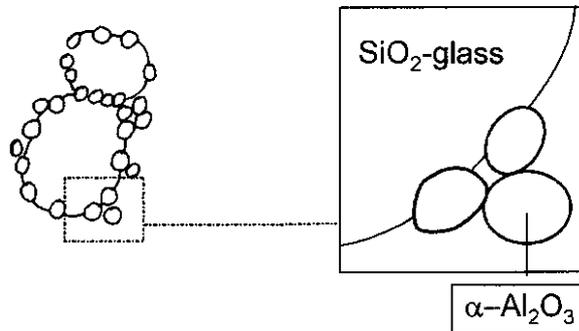
Figura - 3.5 – Diagrama de fases da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (SCHNEIDER et al., 2005)

Segundo Liu et al., (1994); Sainz et al., (2000), a taxa de formação da mulita secundária, em sistemas de caulinita + alumina- α , torna-se extremamente lenta em 1555°C e extremamente rápida em 1600°C devido o forte efeito da formação do líquido eutético em 1595°C (Fig. 3.5). Se a temperatura de queima é maior ou igual a 1595°C, a taxa de reação é substancialmente aumentada não apenas por causa da grande quantidade de líquido disponível, mas também porque este líquido é menos rico em sílica, e conseqüentemente, sua viscosidade diminui, promovendo deste modo o processo de solução-precipitação. Este mecanismo de sinterização, por uma fase líquida transitória, é operativo em muitos sistemas cerâmicos, contanto que os materiais iniciais não sejam compatíveis no estado sólido (SAINZ et al., 2000).

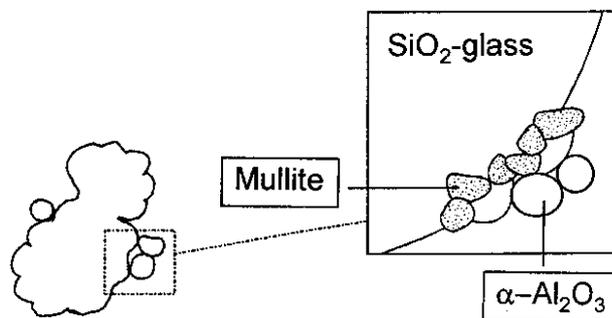
A Figura - 3.6 ilustra várias etapas da formação da mulita em temperaturas diferentes a partir da reação de sinterização entre a alumina- α + sílica. Na prática, as temperaturas de queima típicas do sistema caulinita-alumina são menores ou iguais a 1700°C, nas quais os possíveis mecanismos para formação de mulita secundária incluem: (i) estado sólido de interdifusão entre sílica e alumina (WEISWEILER et al., 1989); (ii) a dissolução da alumina por um líquido metaestável eutético para formar uma fase líquida transitória seguida pela precipitação da mulita; o líquido metaestável eutético que pode ser formado a partir da sílica e alumina em temperaturas maiores que 1260°C (diagrama de fase de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (DAVIS et al., 1972); (iii) a dissolução da alumina pelo líquido rico em sílica e contendo impurezas, para formar uma fase líquida transitória, seguida pela precipitação da mulita (LIU et al., 1991). O primeiro líquido contendo impurezas pode aparecer previamente em aproximadamente 985°C, quando da presença de K_2O no sistema (LEVIN et al., 1964).

SiO₂ Glass + α-Al₂O₃

1450°C



1500°C



1600°C

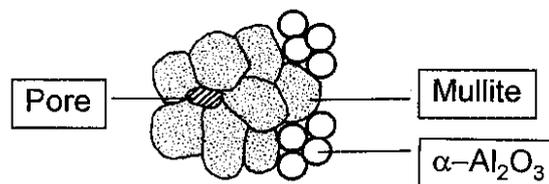


Figura 3.6 – Passos do mecanismo da reação de Sinterização da alumina-α + SiO₂ em diferentes temperaturas (**SCHNEIDER et al., 1994**).

Entre estes três mecanismos, os dois últimos são semelhantes, pois ambos envolvem uma fase líquida transitória, da qual nucleia e cresce a mullita secundária. As diferenças entre os dois últimos mecanismos, acima citados, é que o mecanismo (ii) não requer a existência de impurezas para a formação do líquido transitório e só pode ser ativo a temperaturas mais altas (LIU et al., 1994). Este mecanismo de formação da mullita secundária é denominado “solução-precipitação”. O fato é que, o mecanismo de interdifusão do estado sólido é bastante lento, sob pressão atmosférica, sugerindo que os dois mecanismos posteriores, associados com uma fase líquida, poderão ser mais

importantes. Conforme Liu et al., (1994), a rápida cinética de formação da mulita secundária, as características da coexistência de uma fase vítrea e a evidência de uma fase líquida sinterizando vigorosamente, sugere que a solução-precipitação, via uma fase líquida transitória, é o principal mecanismo para formação de mulita secundária. Desta forma, a formação da mulita secundária, via o estado sólido de interdifusão, pode ocorrer em paralelo, mas sua contribuição para formação da mulita secundária pode apenas ser considerada secundária (SAINZ et al., 2000).

Se a “solução-precipitação” for realmente o principal mecanismo para formação de mulita secundária, um líquido transitório com um conteúdo extensivo de alumina deve ser observável, antes da formação da mulita estar completa. Por conseguinte, um meio útil para estudar os mecanismos de formação da mulita secundária, nos quais, a alumina tenha reagido parcialmente e a formação da mulita secundária ainda se encontre em andamento, é analisar características micro-estruturais dos espécimes (LIU et al., 1994).

Segundo Kanka et al., (1994), a dificuldade em produzir o material cerâmico “mulita” por sinterização está em encontrar a melhor temperatura de sinterização (próxima de 1700°C), pois em temperaturas mais baixas não se alcança uma densificação satisfatória e em temperaturas muito elevadas ocorre um crescimento secundário de grãos, que influencia de maneira desfavorável as propriedades dos materiais.

Pode-se dizer que as diferenças de temperatura encontradas na obtenção da mulita devem-se, basicamente, às condições experimentais, que abrangem desde os tipos de materiais precursores até as reações químicas que ocorrem. Até mesmo a etapa de homogeneização é de extrema importância, considerando que a alumina- α não reage rapidamente devido ao caráter covalente de suas ligações, requerendo grande quantidade de energia para liberar moléculas de alumina (PASK, 1996).

3.2.1. Diversos estudos visando a obtenção da mulita

O número de estudos, mostrando os importantes métodos de obtenção da mulita, vem crescendo nos últimos anos. A composição, pureza dos reagentes, os processos de síntese utilizados ditam as propriedades de todos os materiais cerâmicos. Portanto, a escolha de um determinado processo de síntese de mulita é um passo fundamental para se obter mulita com propriedades e aplicações desejadas.

Dentre estes métodos pode-se destacar o estudado por Kanka e Schneider (1994), o qual processaram mulita não cristalina por co-precipitação usando aluminato de sódio e de sílica através de duas composições ("rica em Al_2O_3 " : 78 % de Al_2O_3 e 22 % SiO_2 e "rica em SiO_2 ": 72 % Al_2O_3 e 28% de SiO_2), sendo a sinterização feita por prensagem isostática a quente (HIP). O desenvolvimento microestrutural e mecanismo de sinterização das amostras foram analisados e concluiu-se que as taxas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ presentes na matéria-prima estão relacionados com as temperaturas de calcinação e com as condições da prensagem isostática. Kanka e Schneider (1994) salientaram ainda que na fase inicial da reação de sinterização (entre cerca de 900 e 1200 °C) a presença ou ausência de uma fase líquida com alta quantidade de SiO_2 tem uma influência decisiva sobre a sinterização.

Souza et al., 1999, estudaram a mulita obtida a partir do hidróxido de alumínio e da sílica da casca de arroz. Neste método a mulita foi sintetizada a partir do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, purificado de rejeito industrial, e da sílica obtida a partir da queima, a 500 °C, da casca de arroz purificada. Ainda que o processo de formação da mulita se inicie a 1300°C, as experiências foram conduzidas a 1600°C durante 8 horas a fim de se medir a densidade final das peças e se observar o efeito da adição de ítria no processo. A microestrutura da mulita dopada com ítria mostra alguns grãos longos, até 30µm. Dessa forma, foi possível obter mulita com elevada pureza a partir de rejeitos industriais de hidróxido de alumínio e da sílica da casca de arroz. O nível de impurezas presente torna a mulita obtida praticamente livre de fase

vítrea, isto é, semelhante à chamada mulita química, aquela obtida através da reação somente entre sílica e alumina.

Vol'khin et al., (2000), analisaram a formação da mulita 3:2 a partir de misturas altamente homogêneas de Al_2O_3 e SiO_2 , levando em consideração a estequiometria da mulita. Para reduzir a temperatura de mulitização foi utilizado nanopartículas de $\gamma\text{-AlOOH}$ e SiO_2 , o que foi alcançado, pois a mulitização parcial aconteceu em torno de 1200°C , enquanto que a mulitização total aconteceu em 1250°C com patamar de queima de uma hora.

She et al., (2002), em seu estudo, fabricou cerâmica de mulita por uma técnica de colagem seguida por queima a partir de misturas de pó de Al_2O_3 e Si, com a adição de Y_2O_3 . O comportamento de densificação e mulitização foi investigado como uma função do teor de Y_2O_3 , taxa de aquecimento, temperatura e tempo do patamar de queima. Foi visto que a formação da mulita ocorre pela nucleação e crescimento dentro de fase vítrea de aluminossilicato. A adição de Y_2O_3 diminuiu a viscosidade, aumentando assim a reação de mulitização, enquanto que a incorporação de grãos de mulita reduziu a granulometria e, conseqüentemente, permitiu a eliminação dos poros sob condições de curta taxa de difusão. Após aquecimento a 1400°C durante 5h ou 1450°C por 2h, foi alcançado um estado quase que inteiramente denso com 15mol% de Y_2O_3 e 5mol% de grãos de mulita.

Outra maneira que foi estudada para obtenção de mulita utilizou o mineral topázio (MONTEIRO et al., 2004), onde foi feita à síntese da mulita (silicato de alumínio) pura e de baixo custo através da calcinação do topázio $\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{Fx}(\text{OH})_{1-x}]^2$. Topázios incolores do nordeste de Minas Gerais e topázio imperial de Ouro Preto foram utilizados na produção da mulita. O topázio incolor não tem valor gemológico e é abundante no país. Para o topázio imperial, foram usados refugos provenientes de sua extração. O rendimento da calcinação foi cerca de 80%, obtido a uma temperatura não muito alta, 1300°C , produzindo uma mulita muito pura e sem fase vítrea. Segundo os autores, a microestrutura da mulita obtida foi do tipo agulha e apresentou alta porosidade. Essa microestrutura e porosidade são duas propriedades intrínsecas que estão

associadas à decomposição do topázio. Esta pesquisa mostrou que o topázio é uma fonte de baixo custo para a obtenção de mulita, podendo ser usado como matéria-prima cerâmica.

Peng et al., (2004), estudaram a preparação de filamentos de mulita a partir da decomposição do topázio. Conseguindo desta maneira, um método simples e de baixo custo no que diz respeito à preparação da mulita pura. A difração de raios - X e a microscopia eletrônica de varredura foram usadas para analisar a estrutura e morfologia da mulita formada, confirmando desta maneira que foi possível produzir filamentos de mulita pela decomposição do topázio natural.

Anggono et al., (2006), estudaram a formação da mulita a partir da pirólise de alumínio, este com tamanho e formas diferentes, com o polimetilsiloxano. No processo controlado por pirólise, um polímero decompõe-se e forma um material cerâmico e/ou reage com outros componentes presentes para formar produtos cerâmicos ou precursores cerâmicos. Nesse último caso, a decomposição do precursor dá origem ao material cerâmico. A formação da mulita se deu em diferentes temperaturas, a qual dependeu do tamanho e da morfologia do pó de alumínio. Morfologia do tipo flocos grandes produziu grandes quantidades de mulita, a qual se mostrou em temperaturas mais baixas, em torno de 1400°C, enquanto que a com morfologia menor, a temperatura de formação foi de 1700°C. Esse processo pode ser usado como uma rota para produzir mulita a partir da seleção de um polímero pré-cerâmico que decompõe SiO_2 e usa precursores de alumínio ou alumina como fonte de alumina.

Herculano (2007), estudou a fabricação de corpos cerâmicos de mulita sinterizados a partir da mistura mecânica de pós de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) com diferentes composições. O pó de sílica utilizado como matéria-prima para a produção de mulita foi obtido a partir dos processos de calcinação da casca de arroz tratada quimicamente, nas temperaturas de 550°C, durante 4h e 700°C, para efeito de comparação. Este estudo mostrou que, nas condições experimentais utilizadas, foi possível a produção de mulita de baixa

densidade, com microestrutura, apresentando grãos equiaxiais de tamanhos variando na faixa de 2 a 3 μm e faixa de composição de 70 a 74% em peso de alumina, que corresponderam as mulitas 3:2 e 1,64:1, respectivamente.

Vieira et al., (2007), estudaram a produção de mulita a partir da mistura de resíduos que continham grandes quantidades de sílica e hidróxido de alumínio. O primeiro resíduo utilizado partiu de rochas de ardósia que tinha como fases cristalinas sílica moscovita, clorita e quartzo. A fonte de alumínio foram resíduos ricos em alumínio, resultantes do tratamento físico-químico das águas residuais geradas pelas indústrias de alumínio. Essas matérias-primas foram pesadas para produzir uma mistura estequiométrica da mulita 2:1, como também foram feitas misturas com um excesso de alumina relativa à composição ideal 3:2 da mulita. Os produtos sinterizados estavam compostos de mulita e α -alumina dispersas em uma fase vítrea e apresentaram valores de resistência à flexão maiores que 100 MPa em temperaturas de sinterização em torno de 1285°C.

Chen et al., (2008), estudaram a preparação de suportes macroporosos de mulita para membranas, a partir do caulim por uma reação de sinterização direta. O caulim foi combinado com $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlF_3 para preparar os suportes. Foi observado que o excesso de SiO_2 do caulim foi consumido rapidamente pela adição dos precursores de alumina com a formação da mulita secundária na faixa de temperatura de 1300 a 1500°C. Os suportes para membranas, obtidos no estudo, apresentaram elevada porosidade e elevada resistência mecânica, sendo possível, desta maneira, a obtenção dos mesmos, a partir da sinterização do caulim com os precursores de alumina.

Lee et al., (2008), estudaram a formação da mulita em argilas e em cerâmicas vítreas derivadas de argila. Foi observado que a estequiometria da mulita formada é de difícil determinação visto que os cristais estão embebidos em uma matriz vítrea de alumino-silicato. Sua formação é afetada pelo tipo de fundente, nível de álcalis e da quantidade de Fe presente. Essas variáveis influenciam na formação tanto da mulita quanto de outras fases

porque afetam a composição e viscosidade do líquido no crescimento dos cristais.

Oliveira et al., (2008), estudaram a fabricação de cerâmica a base de mulita a partir de uma lama de ardósia e de alumínio. O pó de ardósia utilizado foi resultante das operações de corte e polimento realizados nas pedreiras. A fonte de alumina foi obtida a partir da lama do tratamento de banhos, gerada em instalações industriais com a fabricação e acabamento de alumínio, fabricados para perfis arquitetônicos. As amostras com uma composição perto da mulita 2:1 foram produzidas usando a tecnologia convencional do pó e caracterizado por todo o processo de fabricação. A temperatura de sinterização ótima foi encontrada na faixa de 1425-1450°C, baseada, tanto em dados de DRX e ATD/TG.

Sahnoune et al., (2008), estudaram a síntese da mulita a partir de uma reação de sinterização da caulinita com uma alumina de alta pureza. Foi possível observar que a caulinita foi susceptível a formação da mulita a partir da reação de sinterização com a alumina. A completa formação da mulita ocorreu em 1550°C. A densidade relativa de 94% (da densidade teórica) foi alcançada em uma temperatura de 1600°C e em um tempo de sinterização de 4 horas.

3.2.2. Síntese da mulita por microondas

Todos os estudos, anteriormente citados, relatam a obtenção da mulita a partir da reação de sinterização em forno convencional. Visto que, a energia de microondas surge como uma alternativa promissora para diminuir custos e viabilizar processos, com o uso da energia de microondas para sinterização de um material denso, a microestrutura desejada pode ser obtida em tempos muito mais curtos em comparação com processos convencionais (EBADZADEH et al., 2009). No processo com microondas a energia é repassada diretamente para o material através da interação das ondas eletromagnéticas com moléculas, levando ao rápido aquecimento. O método da energia de microondas reduz drasticamente o consumo de energia,

especialmente quando comparada com processos que requerem altas temperaturas, onde perdas de calor aumentam drasticamente com o aumento da temperatura, sendo possível reduzir o tempo necessário para completar um processo (MENEZES et al., 2007a, b e c).

Piluso et al., (1996), estudaram a reação de sinterização de corpos de prova ($3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) em forno elétrico convencional e em forno de microondas (2,45 GHz). Observaram que não é possível descartar a possibilidade de um efeito de microondas, que acelera um pouco da reação e densificação. No entanto, a diminuição da temperatura, associada com esse efeito, seria de 50°C , no máximo, que é muito inferior ao que às vezes é relatado.

M. Panneerselvam e K.J. Rao, (2003), desenvolveu um método, potencialmente econômico, via microondas para a síntese e sinterização de mulita a partir de caulinita e alumina. A mulita obtida por esta via foi sinterizada obtendo 98% da densidade teórica em menos de 60 min. Outra característica interessante da reação microondas é a de que a temperatura máxima da reação registrada é apenas 1312°C , que é bem inferior (até $300\text{-}400^\circ\text{C}$) a temperaturas relatadas em reações convencionais.

Ebadzadeh et al., (2009), examinaram o comportamento da mulitização, da mistura de argila e alumina, como matérias-primas, pelo aquecimento em microondas do pó (a) e compacto (b) para diferentes tempos de irradiação. Os difratogramas de raios X mostraram que, no processo de mulitização das amostras compactadas, a reação foi concluída após 20 minutos de aquecimento, com uma densidade de cerca de 87%. Densificação e microestrutura das amostras (à verde e sinterizadas) em forno de microondas e forno elétrico convencional foram comparados. Os resultados mostraram que o crescimento de grãos de mulita foi restringido pelo aquecimento por microondas.

Pode-se observar que, diante dos estudos que vem sendo realizados para produzir mulita, a energia de microondas surge como um método promissor para produzi-la, visto que, a síntese da mulita, a partir da mistura de pós,

requer tratamentos em altas temperaturas (ESHARGHAWI et al., 2009; VISWABASKARAN et al., 2002) (1500-1600°C) por várias horas. As altas temperaturas utilizadas para produzir a mulita elevam o custo do produto final.

3.3. SÍNTESE POR MICROONDAS

O primeiro forno de microondas comercial (Radarrange®) para o aquecimento de alimentos foi desenvolvido e fabricado no início dos anos 1950 pela Raytheon. Contudo, eles não foram amplamente utilizados na indústria até 1962, quando os sistemas foram desenvolvidos para os fornos de esteira (CLARCK&SUTTON, 1996). Atualmente, o aquecimento por microondas é amplamente utilizado apenas em poucos processos industriais, sendo a preparação de alimentos industriais e domésticos que compreende a maioria das aplicações. O uso da energia de microondas está bem integrado na sociedade, ao nível do consumidor, com fornos de microondas doméstico responsável por cerca de 75.000 megawatts ao ano em comparação com 100 megawatts para sistemas industriais (CLARCK&SUTTON, 1996). O mercado consumidor agora parece estar praticamente saturado [> 90% dos lares os Estados Unidos têm um forno de microondas (CLARCK&SUTTON, 1996)]. Isto em si é um desafio, e a ciência e o desenvolvimento tecnológico serão úteis no estudo da energia de microondas para outras aplicações emergentes.

Apesar do aquecimento por microondas ter sido criado a cerca de 50 anos atrás, está sendo agora extensivamente investigado e avaliado para uma ampla gama de aplicações em processamento de materiais. A possibilidade de processamento de cerâmica em microondas foi conhecida no ano de 1950 e teve uma investigação limitada em 1960 por Tinga et al.(1968) e Bennett et al.(1968). Em 1975, enquanto investigava a secagem de concretos de alta alumina em microondas, Sutton et al.(1988), observaram que, além da remoção de água, o microondas também aquecia a cerâmica. Usando um forno industrial com frequência de 2,45 GHz, modificado com isolamento não-absorvente, temperaturas acima de 1400°C foram alcançados. A importância deste estudo foi que ele demonstrou que produtos cerâmicos poderiam ser

processados (secagem e queima), com energia de microondas num processo mais rápido, mais rentável, e com desempenho igual ou superior quando comparado com o aquecimento convencional a gás. Foi talvez por acaso, que esta cerâmica absorveu as microondas em 2,45 GHz, porque muitos materiais cerâmicos são transparentes as microondas a essa frequência.

Um aumento significativo na pesquisa, utilizando processamento com microondas para cerâmica e polímeros, começou na década de 1980, provavelmente o resultado de três fatores: (a) Muitos laboratórios foram equipados com fornos de microondas doméstico que poderiam ser facilmente modificados para pesquisas em altas temperaturas; (b) pesquisadores em laboratórios nacionais e estrangeiros estavam relatando êxito e os efeitos incomuns com o processamento de microondas; (c) um simpósio internacional sobre o processamento com microondas foi realizado em 1988 (SUTTON et al.(1988)). Como consequência do primeiro fator, a maioria dos estudos foi e ainda são realizados em 2,45 GHz. Isso resultou em algumas criatividade da engenharia no desenvolvimento de susceptores para aquecimentos híbridos com energia de microondas e aliada a energia convencional, como forma de vencer o baixo nível de absorção de muitos materiais em temperatura ambiente.

Desta maneira, em virtude de uma série de vantagens em potencial frente aos métodos convencionais de aquecimento, o processamento de materiais usando o aquecimento por meio de energia de microondas vem ganhando a cada dia mais destaque e importância em várias aplicações industriais (THOSTENSON & CHOU, 1999; XIE et al., 1999). A maioria das aplicações comerciais da energia de microondas esta voltada para processos que utilizam temperaturas relativamente baixas, como nas áreas de alimentos, madeira, borracha, polímeros e secagem de cerâmicas.

No entanto, há um crescente interesse no uso da energia de microondas para o processamento de materiais em altas temperaturas. Nesse sentido, vários estudos vêm sendo desenvolvidos e um progresso significativo no

aspecto da comercialização e aplicação da tecnologia tem sido ampliado para novas áreas, tirando vantagem dos benefícios trazidos por esse processo.

3.3.1 – Microondas

Microondas são ondas eletromagnéticas confinadas a uma faixa de espectro que se estende de 0,3 a 300 GHz (THOSTENSON & CHOU, 1999). Tão larga faixa confere a esses osciladores grande versatilidade de aplicação em função da frequência selecionada (KEYSON, et al., 2006).

Todos os fornos de microondas funcionam sobre o mesmo princípio; fornecem energia diretamente às moléculas, diferentemente de outros métodos de aquecimento, que se baseiam na propagação, convecção e condução da energia em forma de calor.

Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro é chamado de rotação de dipolo. Em um meio de reação, os dipolos, como os que existem nas moléculas de água, oscilam para se alinharem com o campo elétrico gerado pelo microondas a uma frequência de 2,45 GHz ($\sim 2.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) (SANSEVERINO, 2002). Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. A Figura 3.7, apresenta o movimento das moléculas frente à aplicação do uso da energia de microondas.

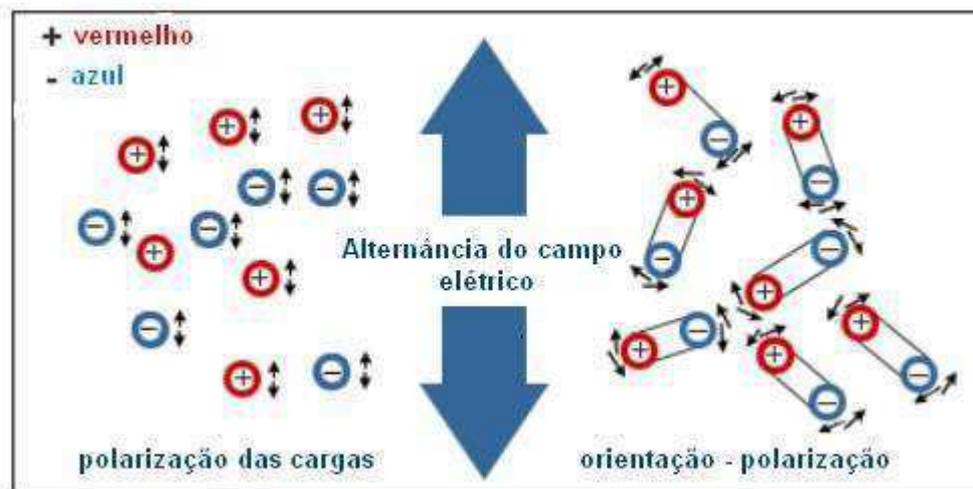


Figura 3.7 – Mecanismo de transformação de energia com a influência do campo elétrico (www.pueschner.com/basics/phys_basics_en.php).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético.

A Figura 3.8 apresenta um esquema de aquecimento em forno convencional e em forno de microondas. As setas indicam o sentido de propagação do calor.

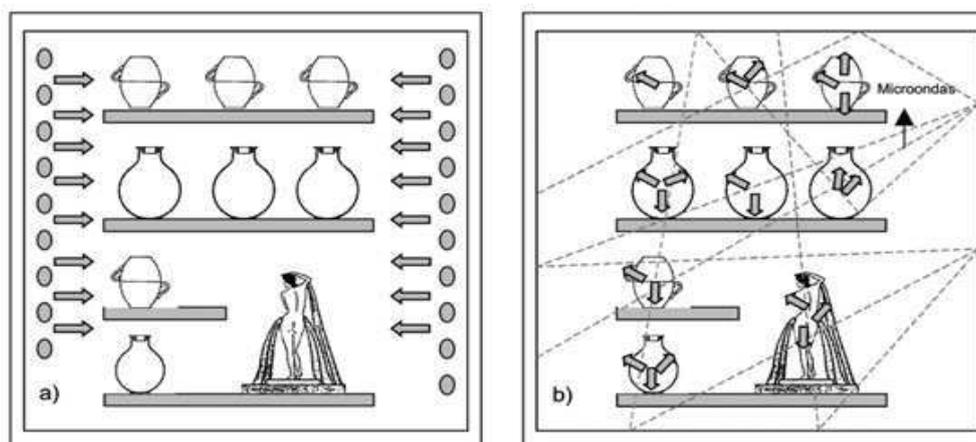


Figura 3.8 - Padrão de aquecimento em a) forno convencional e em b) forno de microondas (MENEZES et al., 2007d).

Em contraste com fornos convencionais, devido à perda de calor na superfície, o gradiente térmico obtido no aquecimento por microondas ocorre no sentido inverso ao observado no aquecimento convencional. Isto é, no

tratamento com microondas a temperatura no interior da amostra é maior que na superfície. Pela combinação do aquecimento usando irradiação de microondas e aquecimento convencional, o gradiente térmico pode ser substancialmente reduzido para obter-se uma uniformidade no aquecimento da amostra (BROSNAN et al., 2003). A energia de microondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das microondas em muitas aplicações industriais (THOSTENSON & CHOU, 1999; MENEZES et al., 2007c,2007d). Essas características permitem o aquecimento de peças grandes de maneira rápida e uniforme, sem a geração de elevadas tensões térmicas que podem causar trincas ou danos às peças.

No processamento térmico convencional, ocorre, inicialmente, o aquecimento da superfície do material e, só em seguida, através de processos de convecção e condução, a energia térmica é transferida para o interior do corpo cerâmico (MENEZES et al., 2007d).

O principal benefício da exploração do uso da energia de microondas em processos ativados termicamente vem da possibilidade de especificidade de absorção da energia de microondas e aquecimento volumétrico dos materiais, em contraste com os métodos de aquecimento comumente utilizados.

Ebadzadeh et al., (2009), estudaram o comportamento da multização de uma mistura de argila e alumina como matérias-primas usando aquecimento em microondas em (a) pó misturado e (b) amostras de pó compactado para diferentes tempos de irradiação. Os resultados da DRX mostram que, nas amostras do pó compactado, o processo de multização foi completado em 20 minutos de aquecimento com uma densidade de 87%. Os resultados mostraram também que o crescimento do grão de mulita foi restringido pelo aquecimento em microondas, por outro lado, o processo em microondas levou a redução de 120°C na temperatura de sinterização para um dado valor da densidade.

Deksnyš et al., (2005), estudaram a síntese da fase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ por meio da reação de redução carbotérmica em forno de microondas. As reações foram realizadas em forno de microondas semi-industrial, com adaptação para inserção de gás inerte. As reações realizadas durante 35 min e em potência máxima de 2,5 kW, foram suficientes para obtenção do produto desejado. Em comparação com o método convencional (3h de patamar/ 1600°C), o uso do sistema em forno de microondas apresentou excelente economia (tempo reduzido de processamento).

Nan Lin et al., (2001), estudaram a utilização da tecnologia do microondas usada para alcançar o comportamento da densificação e propriedades elétricas do material eletrônico de ZnO. Utilizaram susceptores para facilitar a eficiência de absorção das amostras a fim de alcançar uma alta sinterabilidade dos materiais. Concluíram que, a vantagem de se utilizar o processo de sinterização em forno de microondas em comparação ao forno convencional, foi melhor demonstrado pela rápida sinterização do material utilizado para produção de varistores de ZnO dopado com Bi_2O_3 , em que o processo de sinterização requerido foi de apenas 18 min.

Como se pode observar, diante dos estudos que estão sendo realizados, vários são os benefícios da energia de microondas, como redução nos tempos de processamento e economia de energia (THOSTENSON & CHOU, 1999; YU et al., 2008). Desta maneira, a sinterização ou síntese por meio de microondas é uma forma de processamento, que, em virtude de características particulares, possibilita ultrapassar as limitações do processo de aquecimento rápido convencional. Essas características são oriundas dos mecanismos de geração de calor envolvidos na utilização das microondas, que permitem um aquecimento volumétrico da peça, de forma rápida e mais uniforme que no caso do processo convencional (THOSTENSON & CHOU, 1999; SUTTON, 1989).

3.3.2 – Interação das microondas com os materiais

Microondas podem ser refletidas, absorvidas e/ou transmitidas pelos materiais. Reflexão e absorção requerem interação das microondas com material. Durante a interação, a energia na forma de calor é gerada no material principalmente por meio de absorção. A Fig. 3.9 apresenta a interação dos diversos materiais com as microondas.

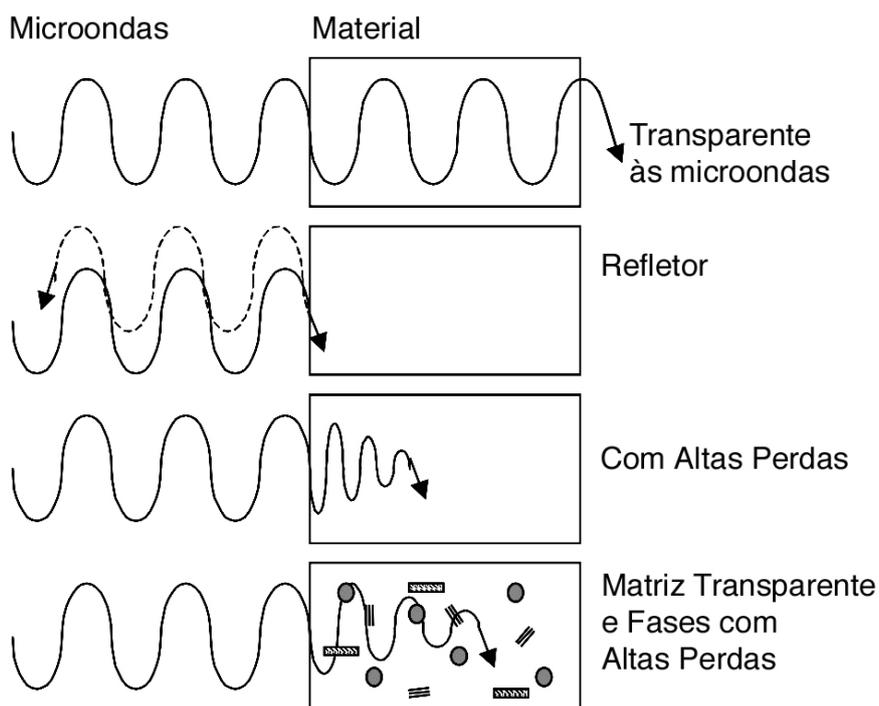


Figura 3.9 – Interação das microondas com os materiais (Menezes et al., 2007d)

Os diferentes materiais interagem de forma diferente com as microondas. Podem-se observar três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as microondas:

1º) os materiais transparentes às microondas, os quais permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia.

Um exemplo dessa categoria de materiais é alumina, em temperatura ambiente. As cerâmicas são em geral transparentes as microondas, no entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura

(temperatura crítica ou temperatura de fusão), passam a absorver mais eficientemente a radiação de microondas (MENEZES et al., 2007d).

2º) os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria;

3º) o terceiro grupo pode ser dividido em dois: a) materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases, os quais interagem com as microondas absorvendo-as eficientemente, provocando seu rápido aquecimento; b) materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas.

Objetivando sintetizar materiais cerâmicos pelo aquecimento direto com microondas, pode-se deparar com vários problemas fundamentais:

a) primeiramente, as características de muitas cerâmicas de pequena absorção de energia de microondas em baixas temperaturas, o que torna o aquecimento inicial difícil (MENEZES et al., 2007d). Existem diferenças nos níveis de absorção de microondas para várias cerâmicas devido as suas diferentes estruturas cristalinas e os mecanismos de perdas dielétricas. O grau de interação entre as microondas e as cerâmicas também depende da temperatura, já que as características dielétricas de praticamente todas as cerâmicas são fortemente dependentes da temperatura (XIE et al., 1999);

b) segundo, instabilidades térmicas podem ocorrer durante o aquecimento, o que leva ao fenômeno de “thermal runaway” descontrolado, provocando o aumento exponencial da temperatura e o aquecimento catastrófico da amostra (THOSTENSON & CHOU, 1999; SPOTZ et al., 1995; ROUSSY et al., 1987). Em vários experimentos e estudos envolvendo sinterização, sistemas de isolamento térmico têm sido usados para minimizar esses gradientes (SPOTZ et al., 1995). Todavia, o uso de sistemas de isolamento pode agravar seriamente o problema de “thermal runaway” descontrolado (JOHNSON et al., 1993), o que fez com que fossem

desenvolvidas técnicas de aquecimento chamado aquecimento híbrido, que combinam o aquecimento com microondas e fontes de aquecimento por infravermelho (DÉ et al., 1991; JANNEY et al., 1992; DÉ et al., 1991);

c) terceiro, a medida exata da temperatura no microondas, tem se tornado um sério problema. É importante notar que enquanto alguns pesquisadores descrevem a técnica de medida da temperatura na sintetização por microondas, existem outros que não. Características importantes de algumas técnicas usadas para medir a temperatura em fornos de microondas é que elas não devem alterar o campo das microondas ou perturbar a distribuição térmica na amostra a ser processada (BROSNAN, 2003).

3.3.3 – Aquecimento híbrido por microondas

O aquecimento híbrido pode ser realizado tanto com o auxílio de um sistema convencional de aquecimento, como resistência ou queimadores de gás, como com a utilização de materiais com altas perdas dielétricas em baixas temperaturas, denominados susceptores. Esse sistema de aquecimento irá aquecer a amostra mais rapidamente em baixas temperaturas e em altas temperaturas irá suavizar o perfil de temperatura no interior do corpo cerâmico (MENEZES et al., 2007c,2007d).

Os susceptores atuam de forma semelhante a uma resistência elétrica convencional, absorvendo radiação de microondas e aquecendo a amostra com radiação de infravermelho. A Figura 3.9 ilustra o aquecimento a partir do uso do susceptor.

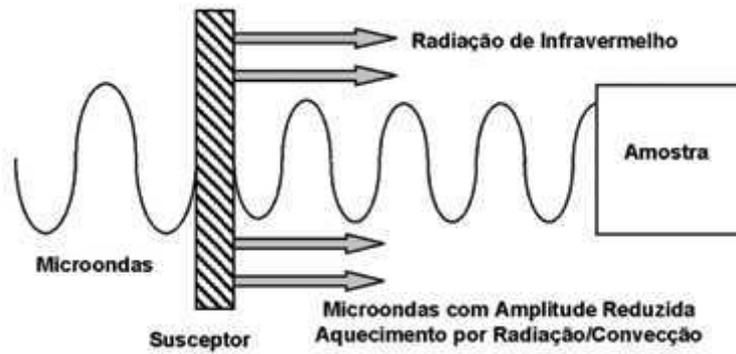


Figura 3.10 – Aquecimento com uso de susceptor permanente (MENEZES et al., 2007e).

Desta maneira, o aquecimento híbrido possibilita o aquecimento rápido de materiais transparentes às microondas em baixas temperaturas, bem como suaviza os gradientes térmicos em altas temperaturas, sendo aplicado no processamento de cerâmicas com altas e baixas perdas dielétricas (MENEZES et al., 2007e).

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Nesta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- **Resíduo de caulim:** resultantes do beneficiamento de caulins primários, extraídos da planície pegmatítica da Borborema, localizada no município de Juazeirinho-PB e cedido pela CAULISA Indústria S/A.
- **Alumina:** Alumina A1000SG, cedida pela empresa Alcoa Industrial, Chemicals Division, EUA. A alumina apresenta um D_{50} de $0,6 \mu\text{m}$ e um D_{90} de $1,9 \mu\text{m}$ (dados fornecidos pelo fabricante).
- **Água:** foi utilizada água potável, fornecida pela CAGEPA, para o sistema de abastecimento local da cidade de Campina Grande - PB.
- **Álcool Etílico:** Álcool etílico hidratado.
- **Agente Dispersante:** PABA.
- **Agente Lubrificante:** Àcido Oléico.

4.2. MÉTODOS

A Figura 4.1 mostra o fluxograma do processo de desenvolvimento da pesquisa.

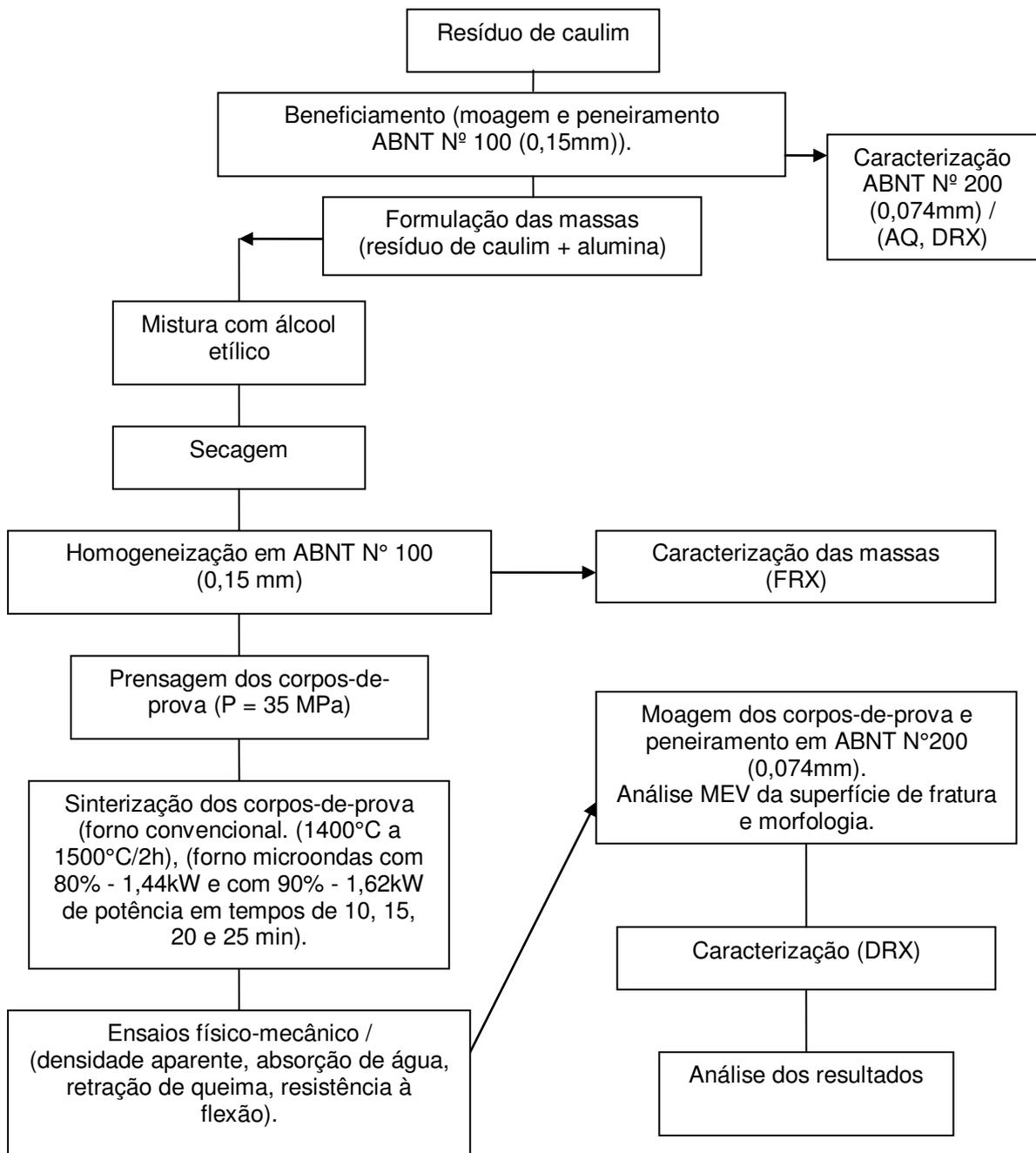


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de desenvolvimento experimental da pesquisa.

4.2.1. Beneficiamento do resíduo de caulim

O resíduo de caulim foi seco a uma temperatura de 110°C por 24 horas, até massa constante. Logo após, foi desaglomerado em moinho tipo galga e passado em peneira ABNT N° 100 (0,15mm), posteriormente foi colocado em sacos plásticos. As caracterizações mineralógicas foram realizadas no

Laboratório de Caracterização da Engenharia de Materiais, Campina Grande, PB.

4.2.2. Ensaios de caracterização mineralógica das matérias-primas e das massas formuladas

4.2.2.1. Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas.

As amostras peneiradas em ABNT N° 200 (0,074mm), foram analisadas através da FRX em equipamento Shimadzu (EDX-900) e determinadas as composições químicas das matérias-primas utilizadas, assim como, das composições formuladas.

4.2.2.2. Difração de raios X (DRX)

O resíduo de caulim e os corpos-de-prova sinterizados, previamente moídos e peneirados em peneira ABNT N°200 (0,074mm), foram submetidos à identificação das fases, realizada por difração de raios X, utilizando um aparelho fabricado pela Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40kV/40mA), do Departamento de Materiais da UFCG, à velocidade de $2^\circ/\text{min}$ de 15° a 60° . A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos em software Shimadzu.

4.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural dos corpos-de-prova, sinterizados no microondas, foi realizada no microscópio eletrônico de varredura, Phillips, modelo XL30FEG, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba. Primeiramente foi analisada a superfície de fratura e depois as amostras foram polidas e atacadas com HF (10%) para

remoção da fase vítrea dos corpos-de-prova e assim observou-se a morfologia dos grãos de mulita formados. Para estas análises, as amostras foram revestidas por um filme de ouro, utilizando um evaporador a vácuo.

4.2.3. Formulação das massas

Sendo uma etapa cuidadosa e complexa no processo de produção de materiais cerâmicos, a formulação de massas cerâmicas requer um conhecimento prévio das matérias-primas que serão empregadas, procurando-se estabelecer uma proporção química adequada das matérias-primas para que determinada fase seja obtida.

As formulações das massas cerâmicas foram estabelecidas a partir dos resultados da análise química das matérias-primas utilizadas, levando em consideração a estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

A Tabela 4.1 apresenta as composições formuladas das massas cerâmicas estudadas nesta pesquisa.

Tabela 4.1 – Formulações das massas (% em peso)

Matérias-Primas	Formulações (proporções em % massa)				
	1	2	3	4	5
Resíduo de Caulim	54	50	46	42	38
Alumina	46	50	54	58	62

4.2.4. Processo de conformação e queima dos corpos de prova

As massas cerâmicas foram misturadas em álcool etílico (tal como indicado na literatura (CHEN & TUAN, 2001), juntamente com o agente dispersante e o lubrificante, em um moinho de bolas por 2h. Após a etapa de mistura, as massas foram secas em estufa (110°C), desaglomeradas e passadas em peneiras ABNT N° 100 (0,15mm). Em seguida, as massas foram umedecidas com 8% de água, e assim armazenadas por 24h para uma melhor distribuição de umidade.

Na etapa de conformação foi utilizado o processo de prensagem onde os corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial de 35 MPa e

dimensões de (50 mm x 8 mm x 6 mm), em uma prensa hidráulica (SCHWING/SIWA). Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110°C, durante 24h.

Os corpos-de-prova foram submetidos ao processo de queima em um forno elétrico convencional (Maitec/Flyever/FE 50rpm) com temperatura que variou de 1400°C a 1600°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera de ar. A Figura 4.2 mostra o forno convencional utilizado na queima dos corpos de prova.



Figura 4.2 - Forno convencional utilizado na queima dos corpos de prova

No forno de microondas com frequência de 2,45GHz, os corpos-de-prova foram submetidos ao processo de sinterização em potências de 80 e 90% (potência de saída de 1,44kW e 1,62kW) e tempos de radiação que variaram de 10, 15 e 20 min. A atmosfera do forno de microondas foi o ar. A Figura 4.2 mostra o forno de microondas doméstico o qual foi utilizado na queima dos corpos de prova.



Figura 4.3 – Forno de microondas doméstico utilizado na pesquisa

4.2.5. Determinação das propriedades físico-mecânicas

Após a etapa de queima, os corpos-de-prova foram submetidos à determinação das propriedades físico-mecânicas, tais como: porosidade, retração de queima, absorção de água, densidade aparente (princípio de Arquimedes) e resistência mecânica à flexão.

Os módulos de resistência à flexão foram determinados pelo ensaio de flexão em três pontos, nas condições de temperatura ambiente e com velocidade de 5 mm/min. Os resultados foram referentes à média de cinco corpos-de-prova.

A Figura 4.4 apresenta a máquina do fabricante Shimadzu, modelo AG-X-50kN utilizada para o ensaio de resistência a flexão em três pontos.

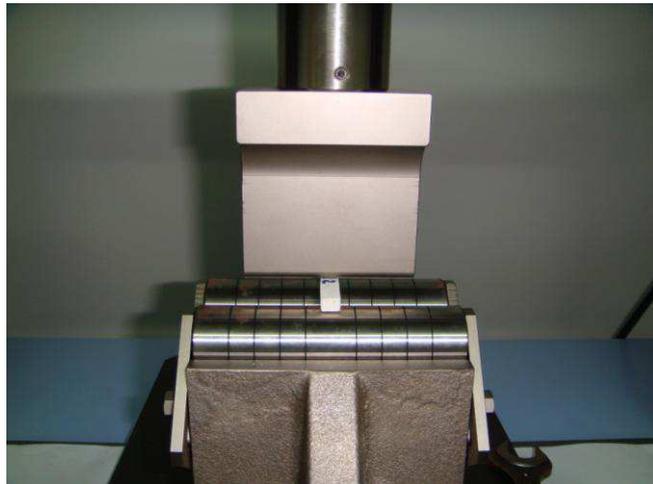


Figura 4.4 – Máquina do ensaio de resistência à flexão em três pontos.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A composição química resíduo de caulim e da alumina utilizados no decorrer desta pesquisa é mostrada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Análise química dos constituintes (em %) do resíduo de caulim e da alumina

Constituintes Matéria-prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	P.F
Resíduo de caulim	52,68	33,57	0,93	0,08	5,72	0,12	-----	-----	6,75
Alumina A1000 SG	0,03	99,8	0,02	0,06	-----	-----	0,02	0,03	-----

P.F = Perda ao Fogo

Pode-se observar pela Tabela 5.1, que o resíduo de caulim apresentou em sua composição 52,68% de óxido de silício e 33,57% de óxido de alumina. O desenvolvimento das formulações, empregadas neste trabalho, foi baseada na análise química das matérias-primas, visto que o resíduo apresenta elevados teores de SiO₂ e Al₂O₃, podendo ser utilizado para obtenção da mulita.

A alumina analisada apresenta alto grau de pureza, 99,8% e foi adicionada ao resíduo de caulim a fim de reagir com a fase vítrea formada e assim formar a mulita secundária.

A mulita, mais comumente produzida a partir da reação no estado sólido dos pós de alumina- α e sílica, é a mulita de composição 3:2, conforme dados da literatura. A mulita presente nessa composição tem sido muito estudada,

com relação ao método de síntese, comportamento térmico e propriedade mecânica (YU et al., 1998).

Levando em consideração que a reação $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ocorre pela mistura da caulinita e alumina durante a sinterização, e assumindo que a sílica (SiO_2) na caulinita reage completamente com a alumina (Al_2O_3) para formar mulita (CHEN et al., 2000), o resíduo de caulim que apresentou 52,68% de SiO_2 , requer um excesso de alumina para que a reação com a sílica, existente no resíduo, possa resultar em mulita.

A Figura 5.1 apresenta o difratograma do resíduo do caulim.

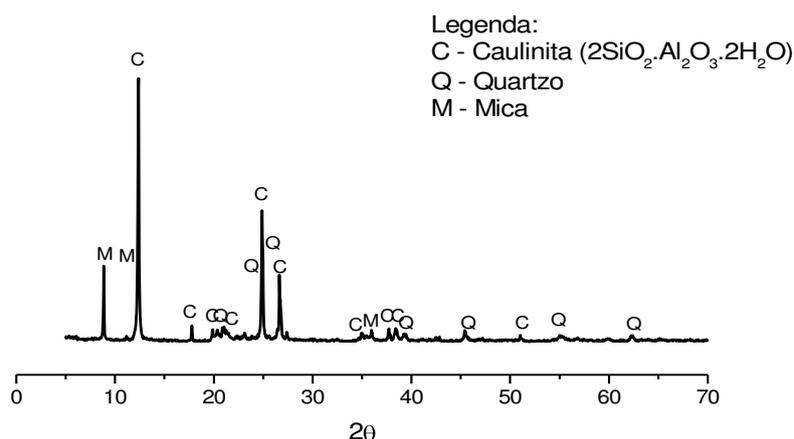


Figura 5.1 - DRX do resíduo do caulim

Analisando o difratograma da Figura 5.1 verificou-se que o resíduo do caulim apresenta as seguintes fases mineralógicas: caulinita caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,07 e 3,56 Å, pequena quantidade de mica, caracterizada por 10,04 e 4,97 Å, e também de quartzo caracterizada por 2,66 e 2,08 Å.

A Figura 5.2, apresenta o resultado referente ao ensaio de distribuição de tamanho de partículas do resíduo de caulim utilizado neste trabalho.

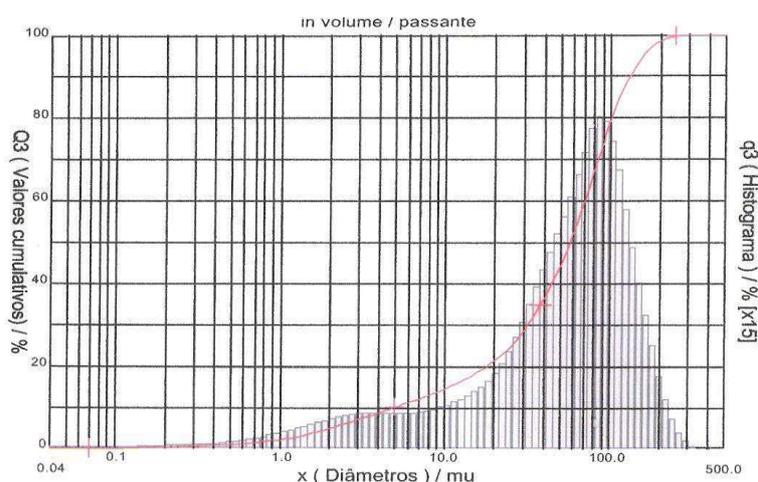


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica das partículas do resíduo do caulim

O resíduo apresenta um tamanho médio de partículas de 54,35 μ m e uma distribuição de tamanho relativamente larga, com $D_{10} = 5\mu$ m, $D_{50} = 58\mu$ m e $D_{90} = 130\mu$ m, com uma elevada fração de partículas com diâmetro médio equivalente superior a 40 μ m.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

5.2.1. Características químicas das massas cerâmicas formuladas

Tabela 5.2 – Composição química por FRX das massas (em %)

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	TiO ₂	**P.f
*Comp.1	28,46	64,03	0,51	0,01	0,07	----	3,09	----	----	3,64
*Comp.2	26,35	66,68	0,47	0,01	0,07	----	2,86	----	----	3,37
*Comp.3	24,25	69,33	0,44	0,01	0,07	----	2,63	----	----	3,10
*Comp.4	22,14	71,98	0,40	0,01	0,07	----	2,40	----	----	2,83
*Comp.5	20,03	74,63	0,37	0,01	0,06	----	2,17	----	----	2,56

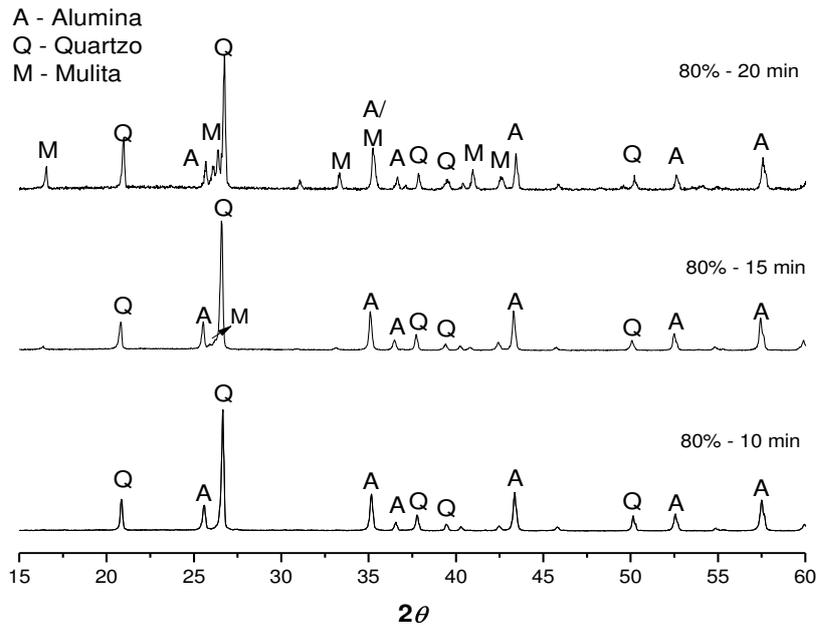
* Comp. – Composição; ** P.f. – Perda ao fogo.

Analisando os valores da Tabela 5.2, verificou-se que as percentagens de sílica se encontram na faixa de aproximadamente 20 a 28% e as

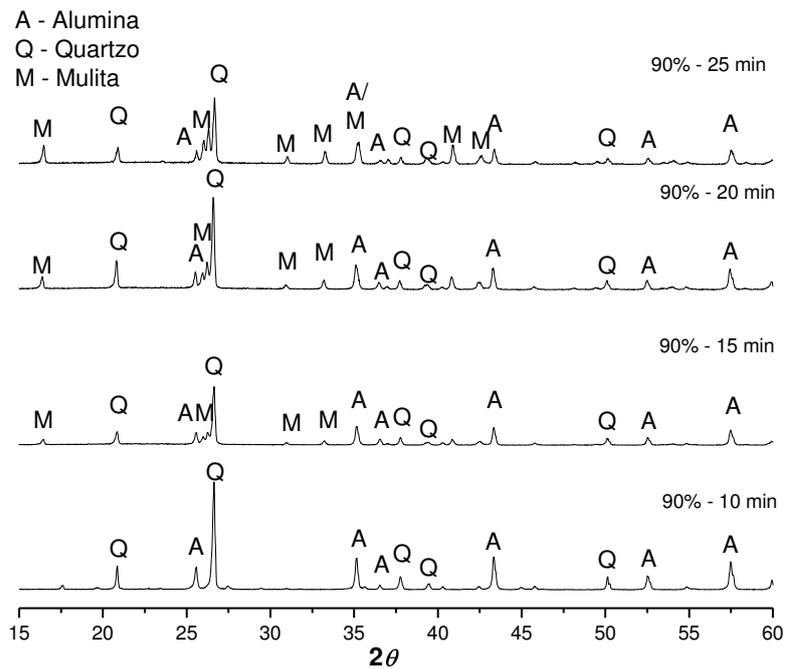
percentagens de alumina em uma faixa de 64 a 75%, indicando que as proporções dos óxidos (3:2) se aproximam de valores para obtenção de mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Estas proporções dos óxidos também comprovam que a composição 2, ficou muito próxima a estequiometria da mulita que se desejava obter 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), e que a composição 1 apresenta menos alumina e as composições 3,4 e 5, apresentam-se com mais alumina, valores esses que crescem gradativamente.

5.2.2. Características físicas, microestruturais e mecânicas dos corpos de prova sinterizados em microondas

O padrão de DRX das amostras sinterizadas por 10, 15, 20 e 25 min são mostradas nas Figuras 5.3(a e b), 5.4(a e b), 5.5(a e b), 5.6(a e b) e 5.7(a e b) com as composições C1M, C2M, C3M, C4M e C5M, respectivamente. Esses padrões de DRX fornecem mais informações sobre a natureza da síntese a partir da energia do microondas.

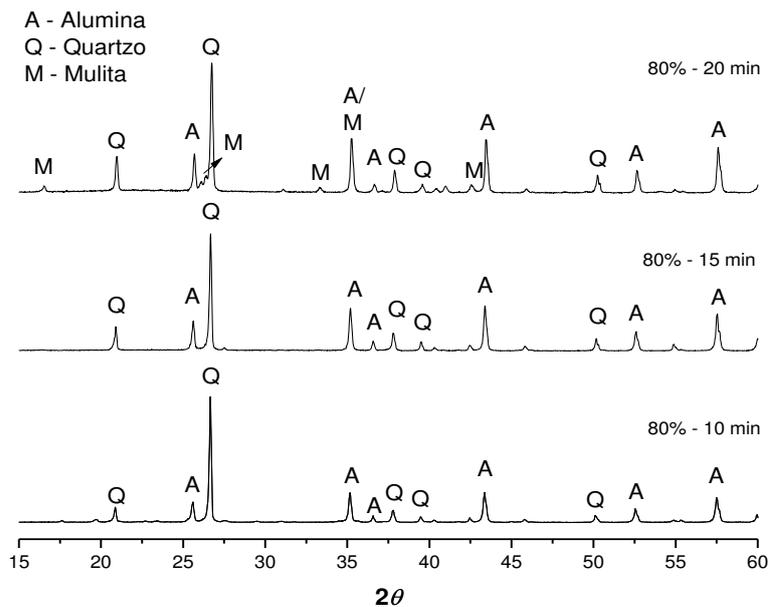


(a)

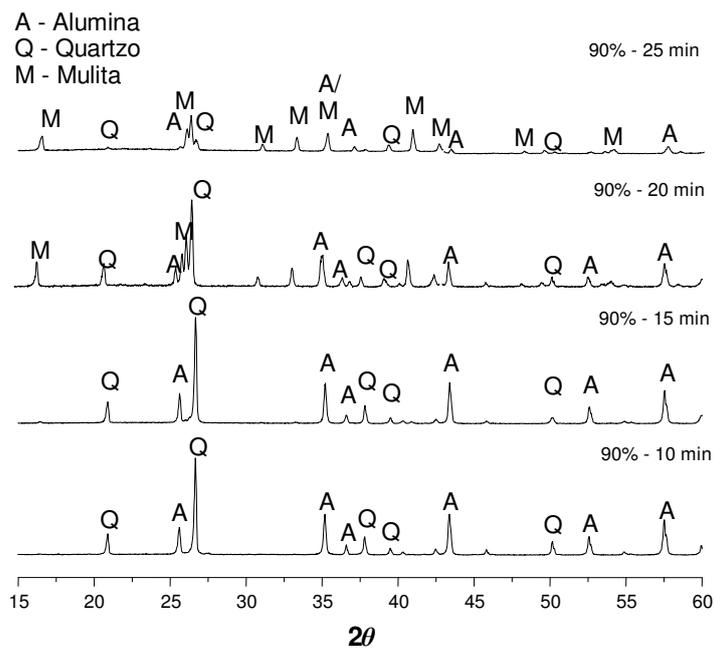


(b)

Figura 5.3a e 5.3b – Difractogramas das amostras C1M sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)

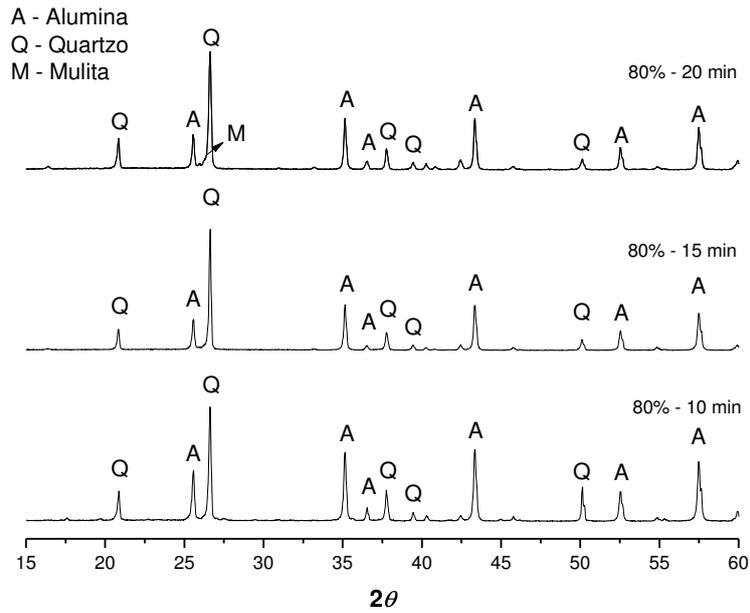


(a)

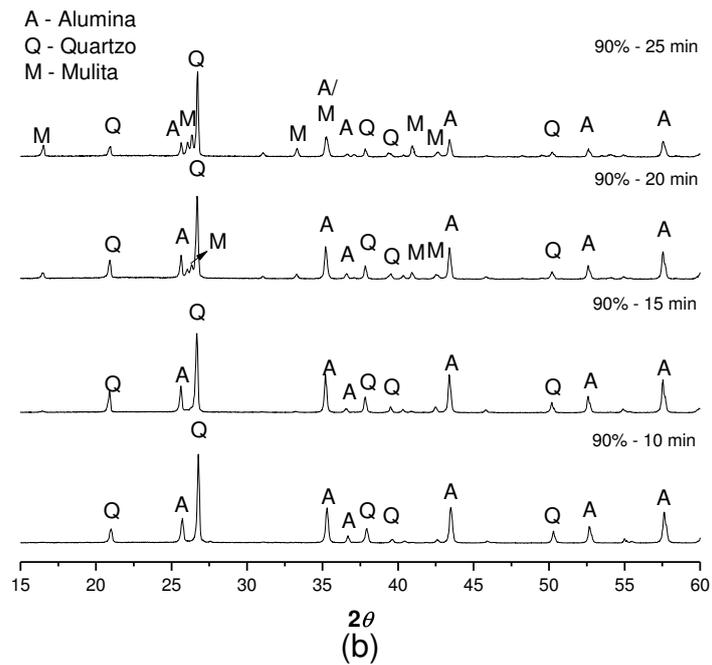


(b)

Figura 5.4a e 5.4b – Difrátogramas das amostras C2M sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)

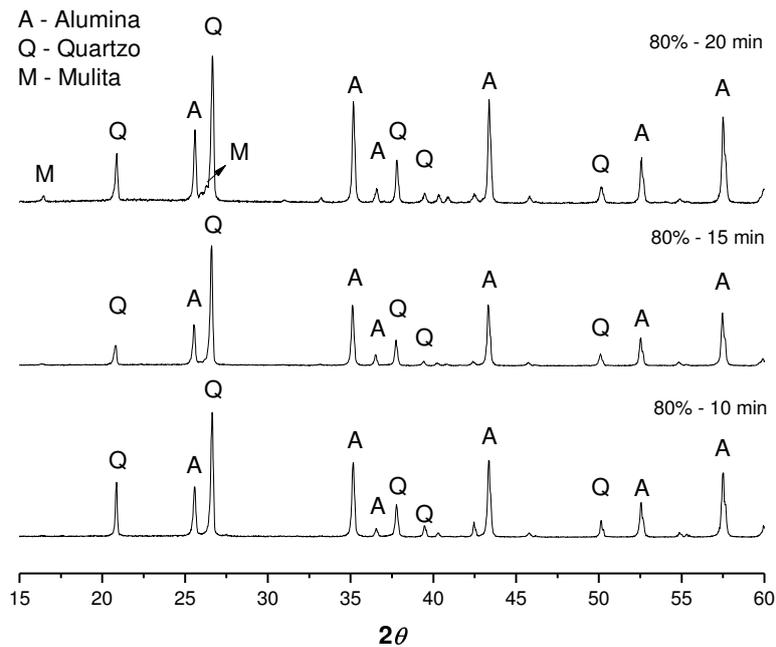


(a)

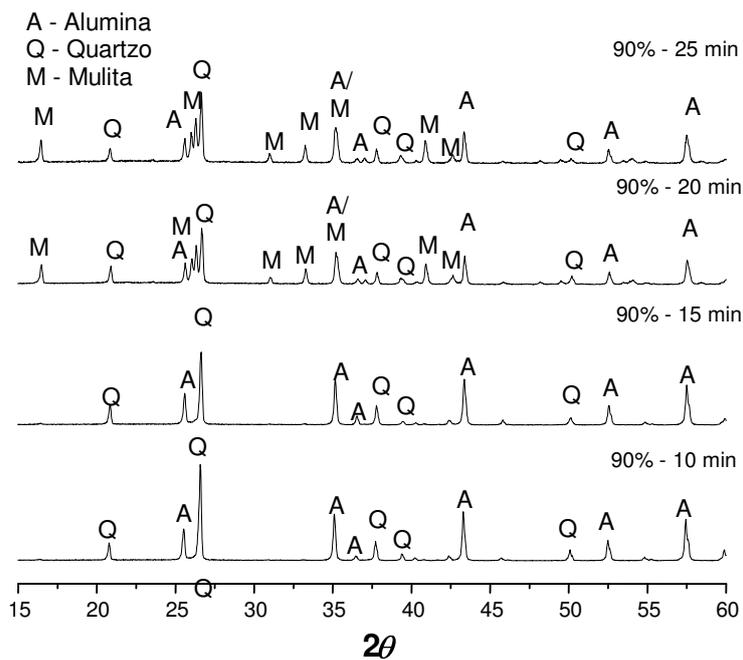


(b)

Figura 5.5a e 5.5b – Difratomogramas das amostras C3M sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)



(a)



(b)

Figura 5.6a e 5.6b – Difratoogramas das amostras C4M sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)

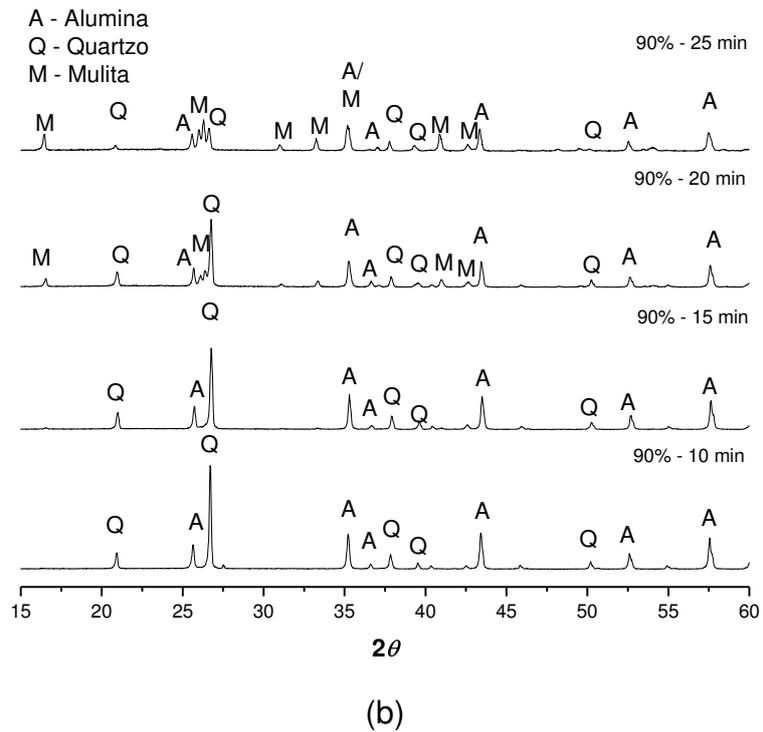
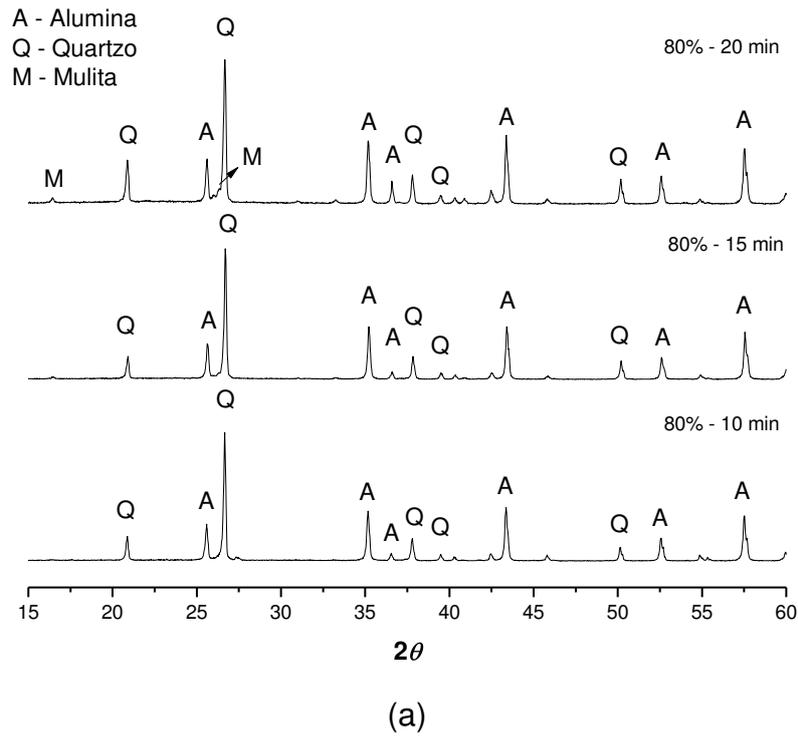


Figura 5.7a e 5.7b – Difractogramas das amostras C5M sinterizadas em forno de microondas na potência de 80%(a) (em tempos de 10, 15 e 20 minutos) e na potência de 90% (b) (em tempos de 10, 15, 20 e 25)

A partir dos difratogramas anteriores, pode-se observar que a composição C1M (Fig. 5.3), submetida a potência de 80% e tempo de irradiação de 15 min, começou a apresentar picos de mulita em maior evidência quando comparada com as demais composições. Essa composição (ver Tab. 5.2) apresenta uma maior quantidade de SiO_2 , a qual na sinterização forma provavelmente uma maior quantidade de fase líquida, o que implicaria em uma aceleração na reação de formação da mulita. A formação da mulita ficou evidente quando a potência utilizada foi de 90% a partir de 10 min. Os picos também mostram a presença de quartzo e da alumina.

A composição C2M (Fig. 5.4), a qual apresenta composição química mais próxima da estequiometria da mulita, sinterizada na potência de 90% e tempo de irradiação de 20 min, apresentou, de forma relativa, a partir da intensidade dos picos, uma quantidade maior de formação da mulita, se comparada a composição C1M. Provavelmente, a quantidade um pouco maior de alumina presente nesta amostra, quando comparada a composição C1M, possibilitou uma maior reação entre a alumina e a fase vítrea para formação da mulita.

A composição C3M (Fig. 5.5), a qual apresenta quantidade de alumina superior a composição C2M, não apresentou a formação de mulita em proporções equivalentes, quando compara com as composições C1M e C2M e quando sinterizada na potência de 90% e tempo de 20 min, o que pode estar associado a uma provável ausência de fase líquida.

As composições C4M e C5M obtiveram comportamentos semelhantes quando sinterizadas em potência de 90% e tempos de 20 min. Os difratogramas apresentaram picos de formação da mulita, indicando que houve reação entre a fase líquida e a alumina, e que talvez, nessa faixa de composição, a reação passou para o lado eutético do diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver Fig. 3.5) favorecendo a formação da mulita.

De uma forma geral, as composições submetidas a potência de 90% e tempos de 25 min, aumentaram os picos correspondentes a formação da mulita

e por outro lado, houve uma diminuição na quantidade de picos de quartzo e na quantidade de picos de alumina.

Analisando as potências e tempos utilizados, pode-se dizer que a potência de 90% e tempo de 25 min, favoreceram a formação e crescimento dos picos da mulita em todas as composições, sendo esses parâmetros de processamento ainda insuficientes para que houvesse uma total reação entre a alumina e a sílica para formar mulita, já que os difratogramas indicam a presença do quartzo e da alumina.

A Fig. 5.8 apresenta a quantidade de mulita formada nas composições e nas potências a que foram submetidos os corpos-de-prova.

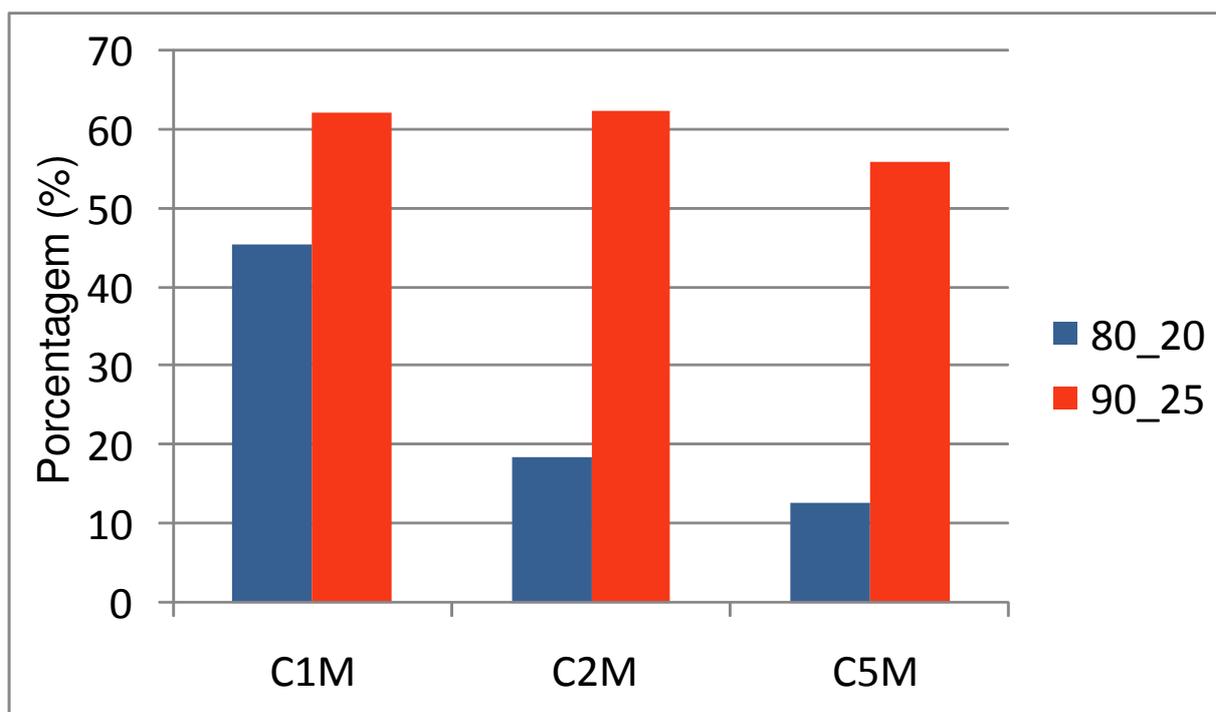


Figura 5.8 – Gráfico da quantidade de mulita formada considerando a quantidade de quartzo e alumina presentes nas composições

Pode-se observar pelo gráfico da Fig. 5.8 que, de uma forma geral, a quantidade de fase líquida presente no processo de sinterização, aumentou a quantidade de formação da mulita. Por outro lado, possivelmente faz-se necessário a aplicação de maiores potências ou maiores tempos de irradiação,

para que as composições com maiores teores de alumina possam reagir para formar mulita. Como a mistura estequiométrica é usada, a probabilidade da reação ocorrer é determinada pela concentração de um dos componentes presentes.

As Figuras 5.9 e 5.10, mostram as microestruturas da composição C1M, sinterizada em forno de microondas com tempo de 20 min e nas potências de 80% e 90%, respectivamente.

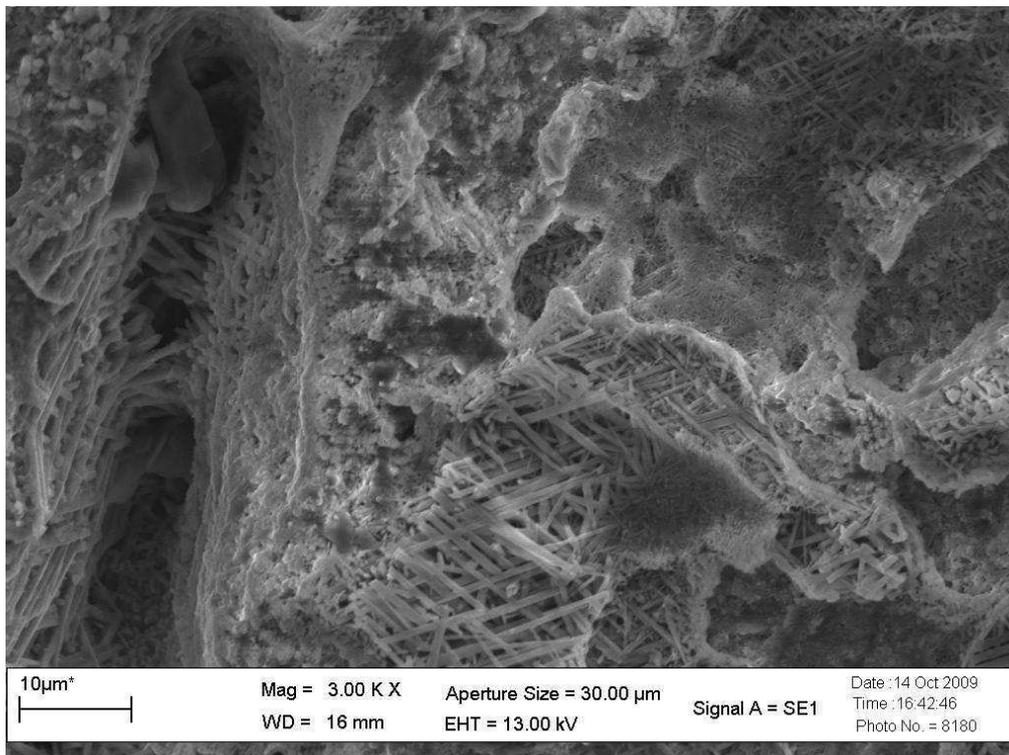
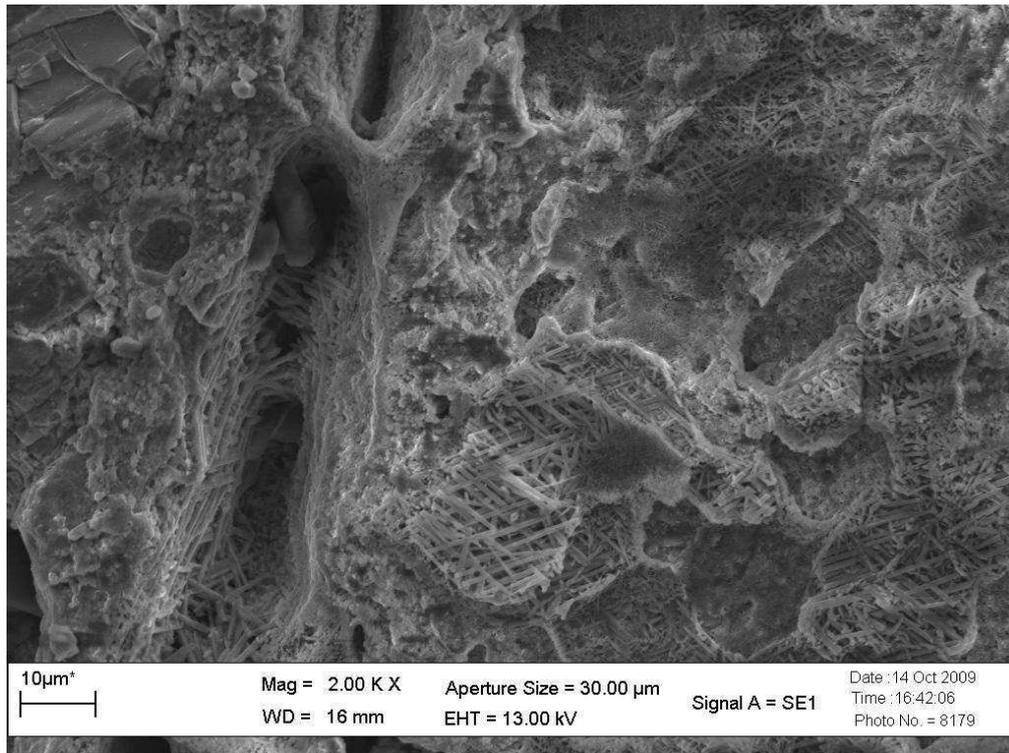


Figura 5.9 – Microestrutura da composição C1M sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 min.

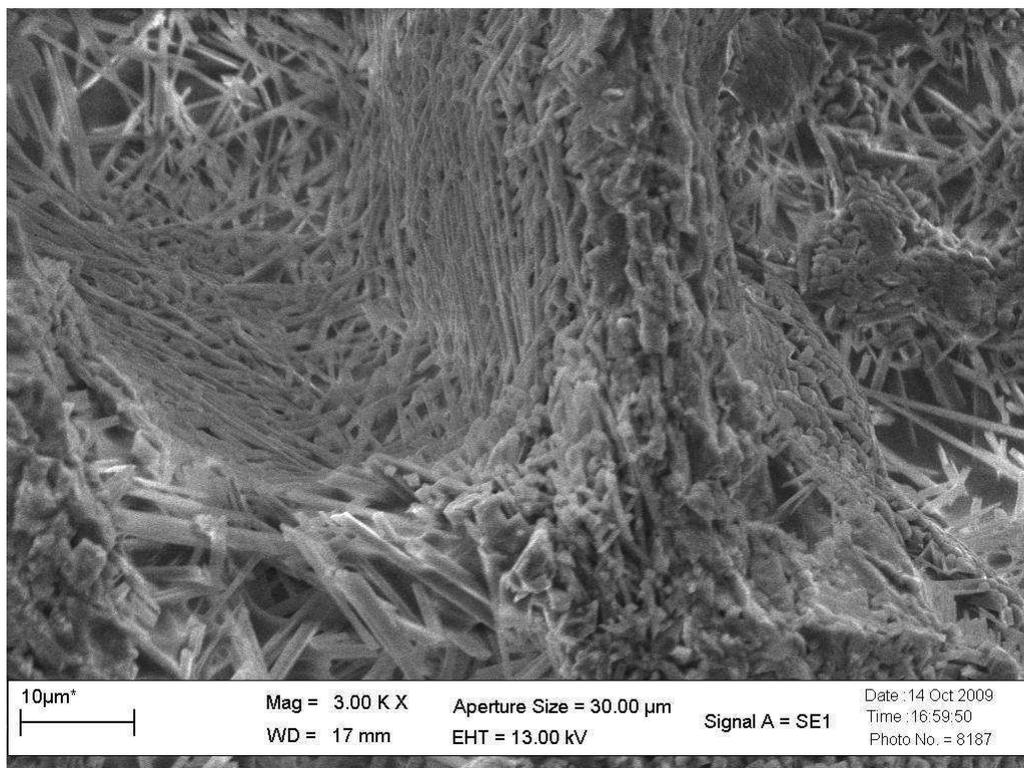
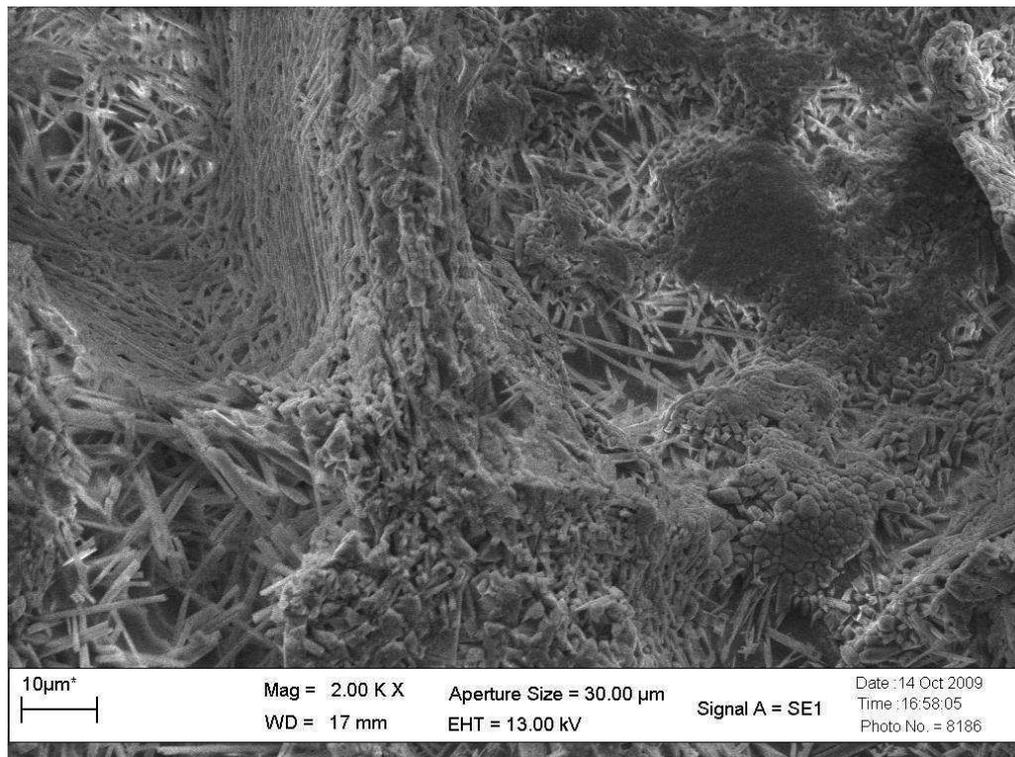


Figura 5.10 – Microestrutura da composição C1M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 min.

A Figura 5.11 apresenta a microestrutura da composição C1M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

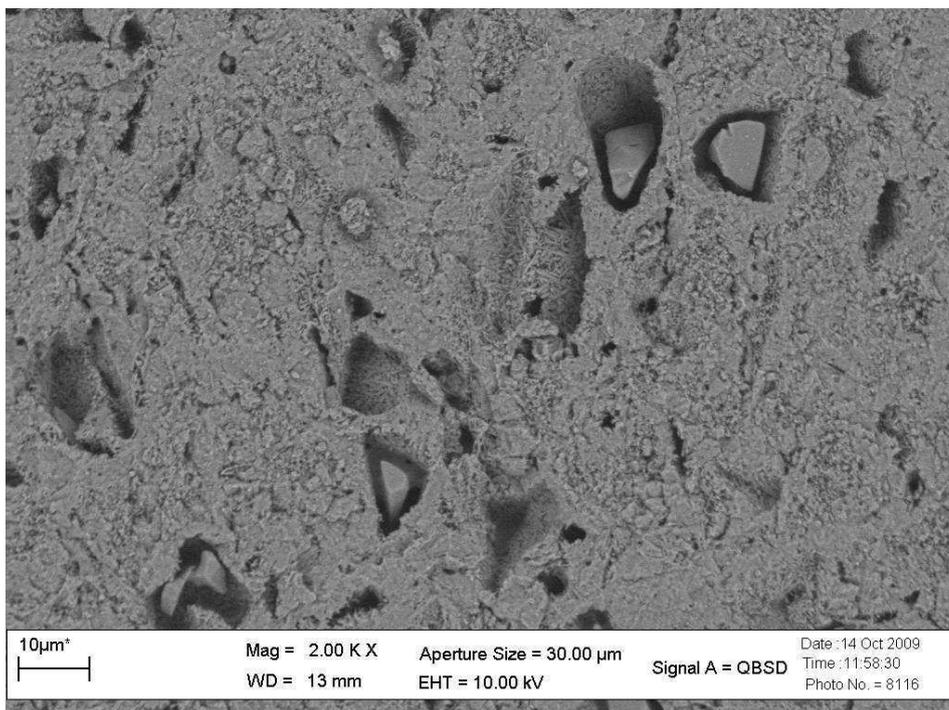
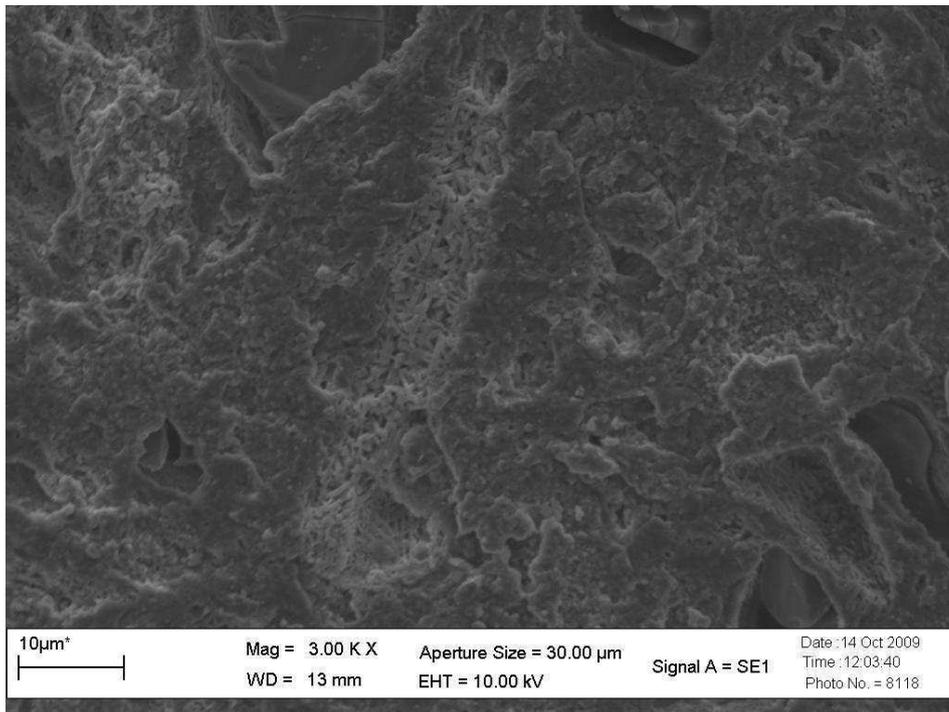


Figura 5.11 – Microestrutura da composição C1M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

As Figuras 5.12 e 5.13, mostram as microestruturas da composição C2M, sinterizada em forno de microondas com tempo de 20 min e nas potências de 80% e 90%, respectivamente.

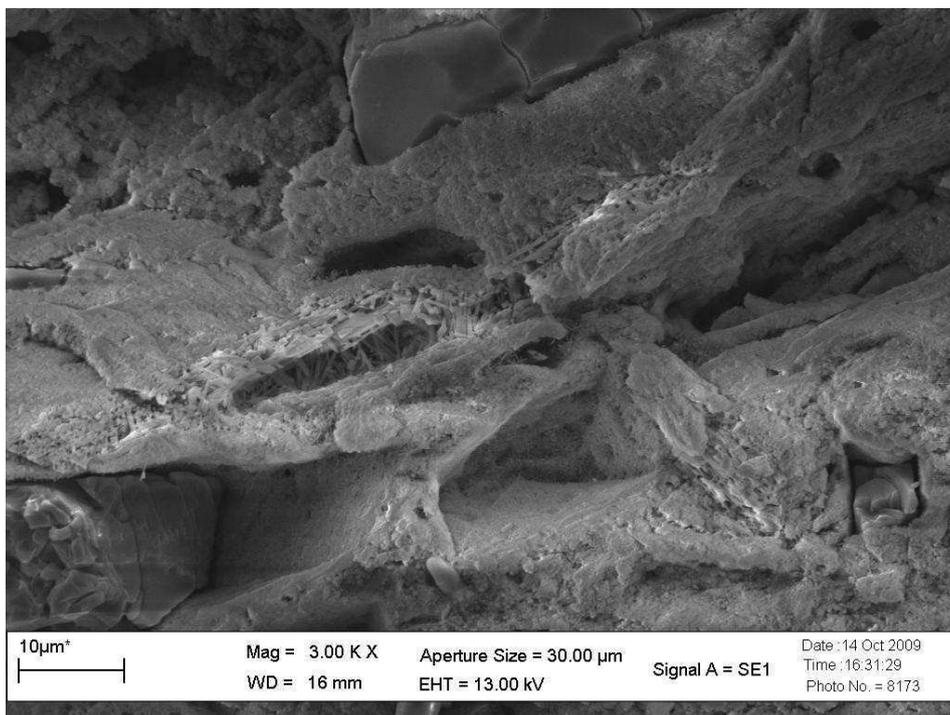
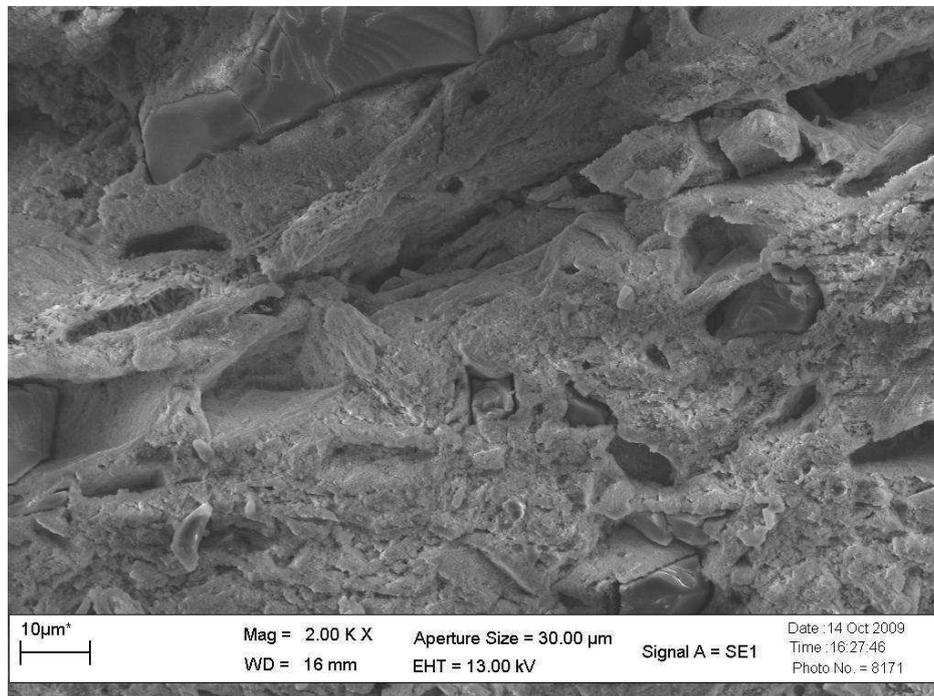


Figura 5.12 – Microestrutura da composição C2M sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 min.

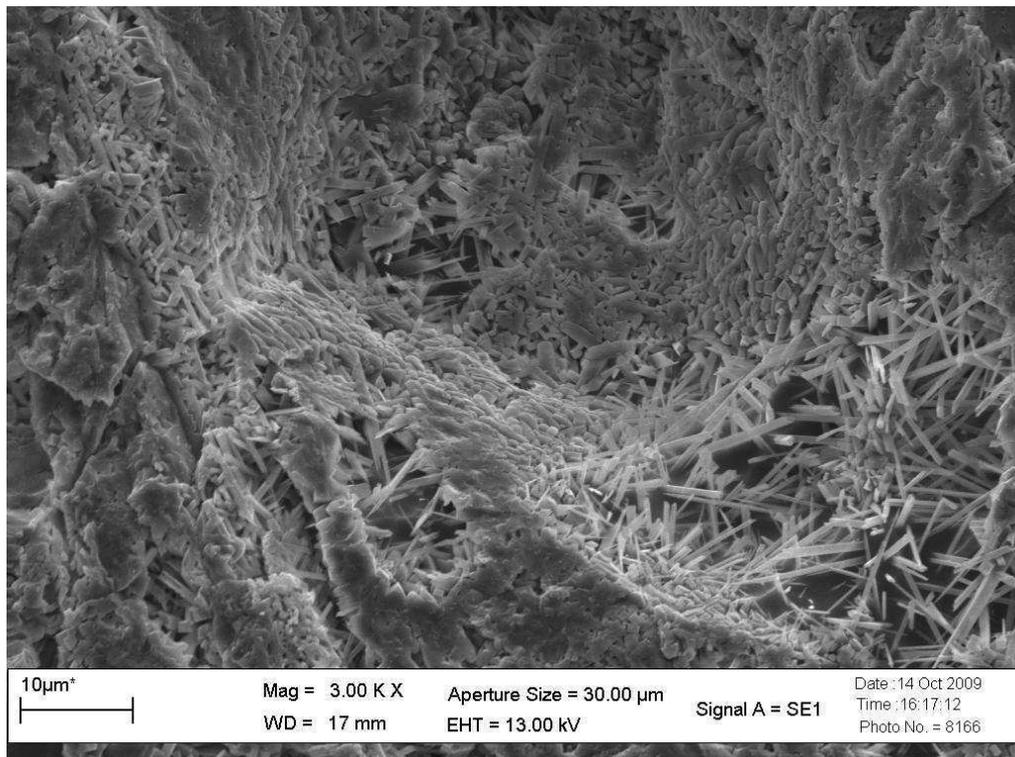
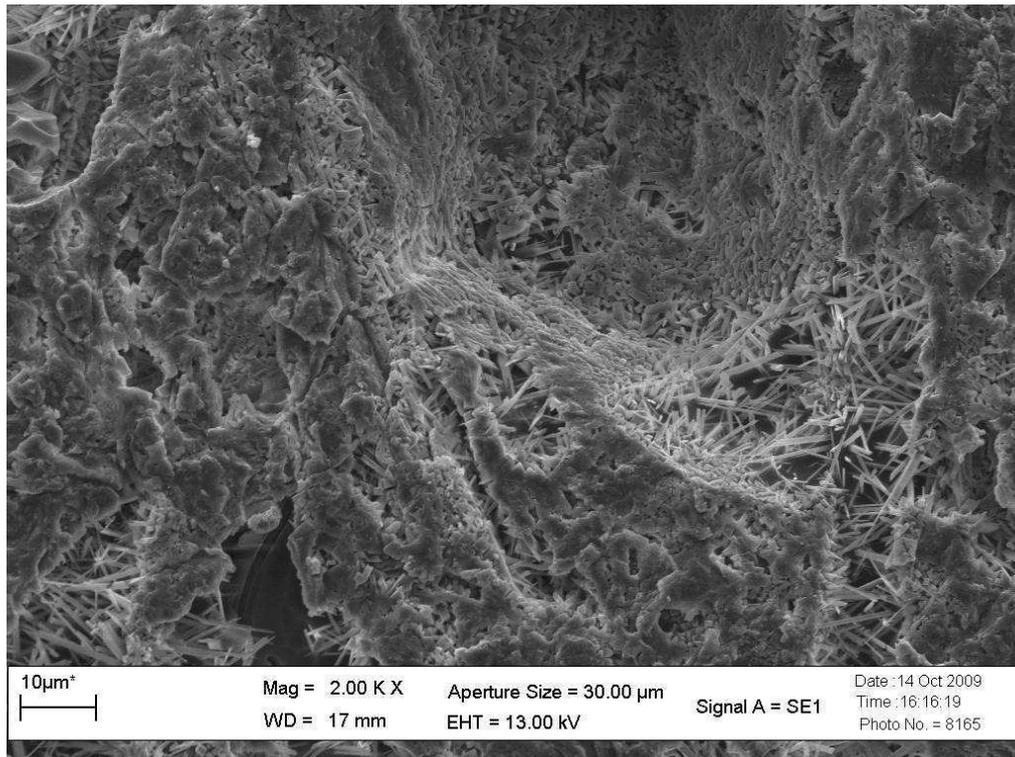


Figura 5.13 – Microestrutura da composição C2M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 min.

A Figura 5.14 apresenta a microestrutura da composição C2M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

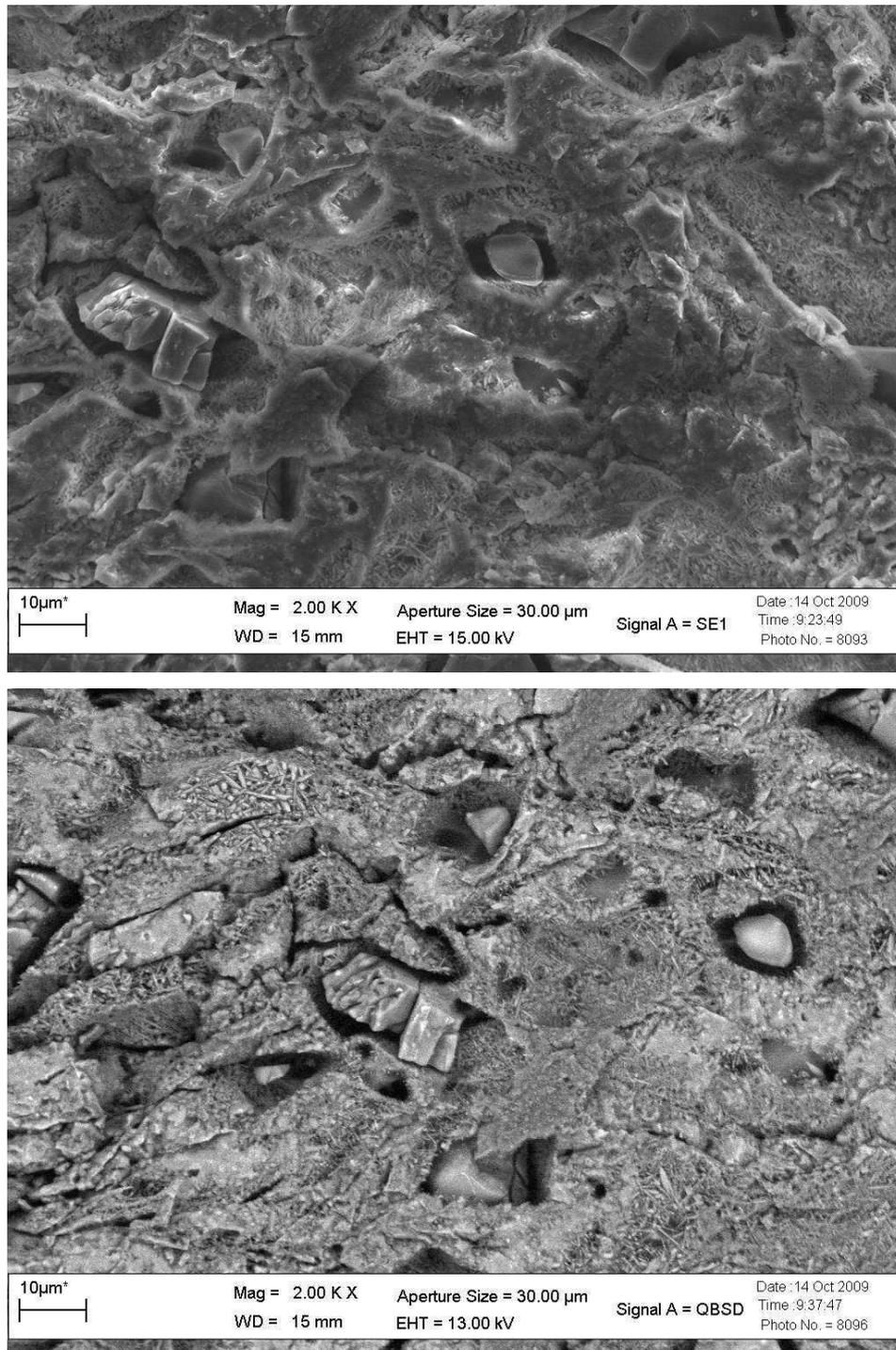


Figura 5.14 – Microestrutura da composição C2M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

As Figuras 5.15 e 5.16, mostram as microestruturas da composição C3M, sinterizada em forno de microondas com tempo de 20 min e nas potências de 80% e 90%, respectivamente.

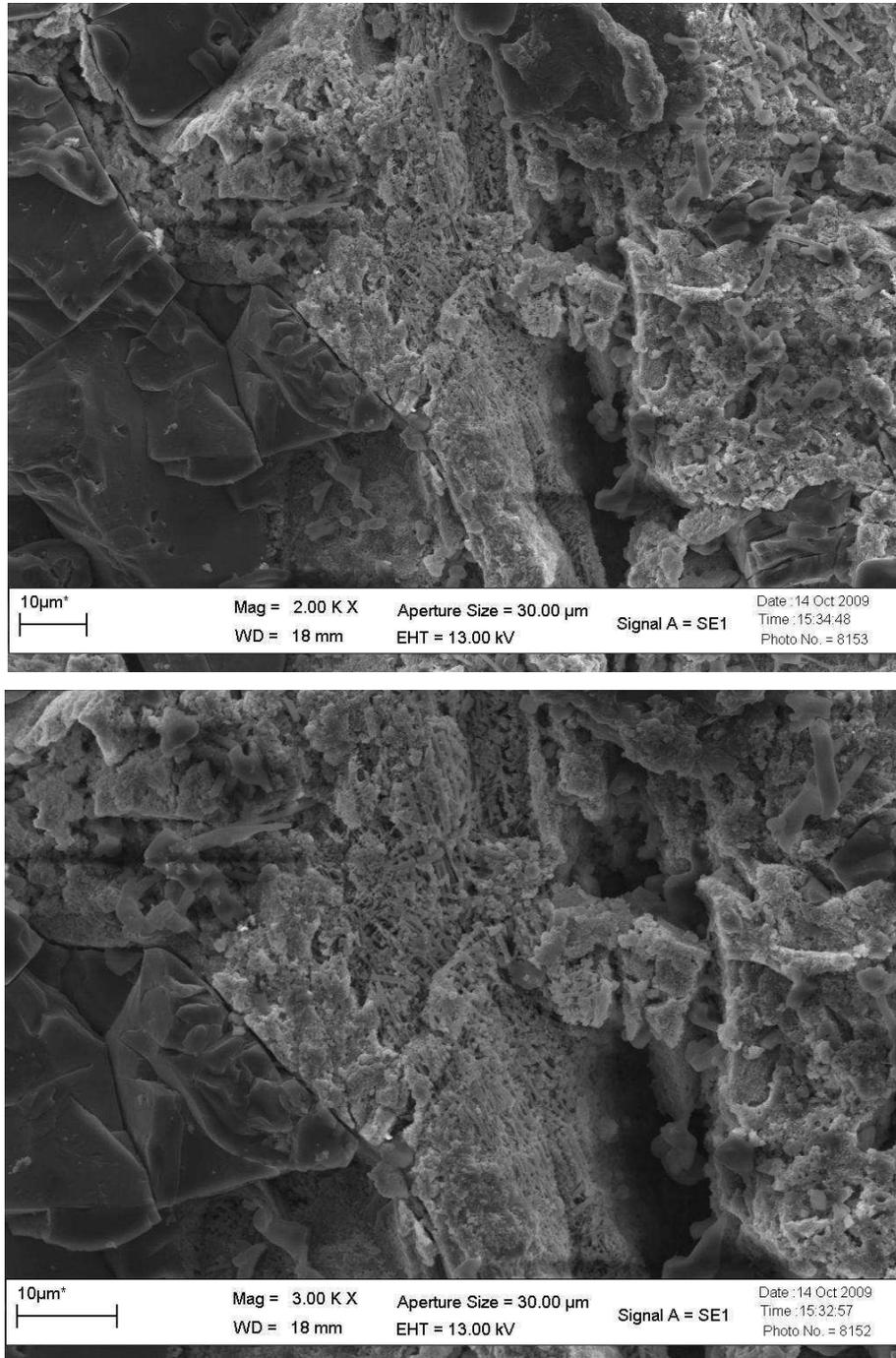


Figura 5.15 – Microestrutura da composição C3M sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 min.

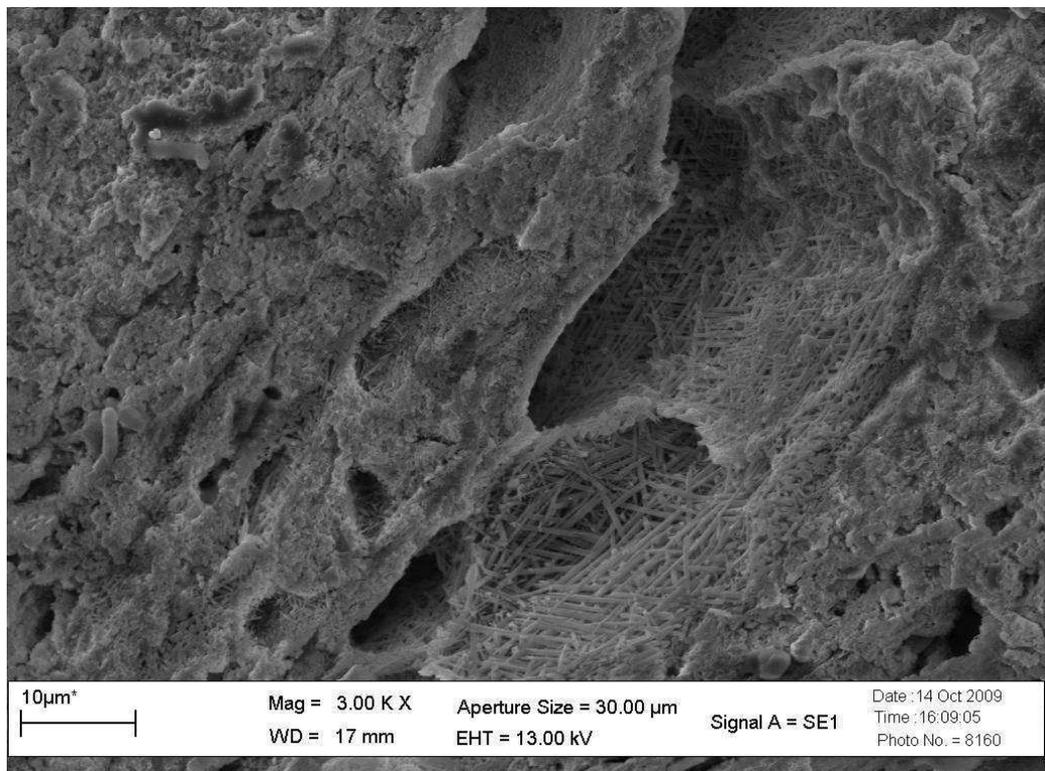
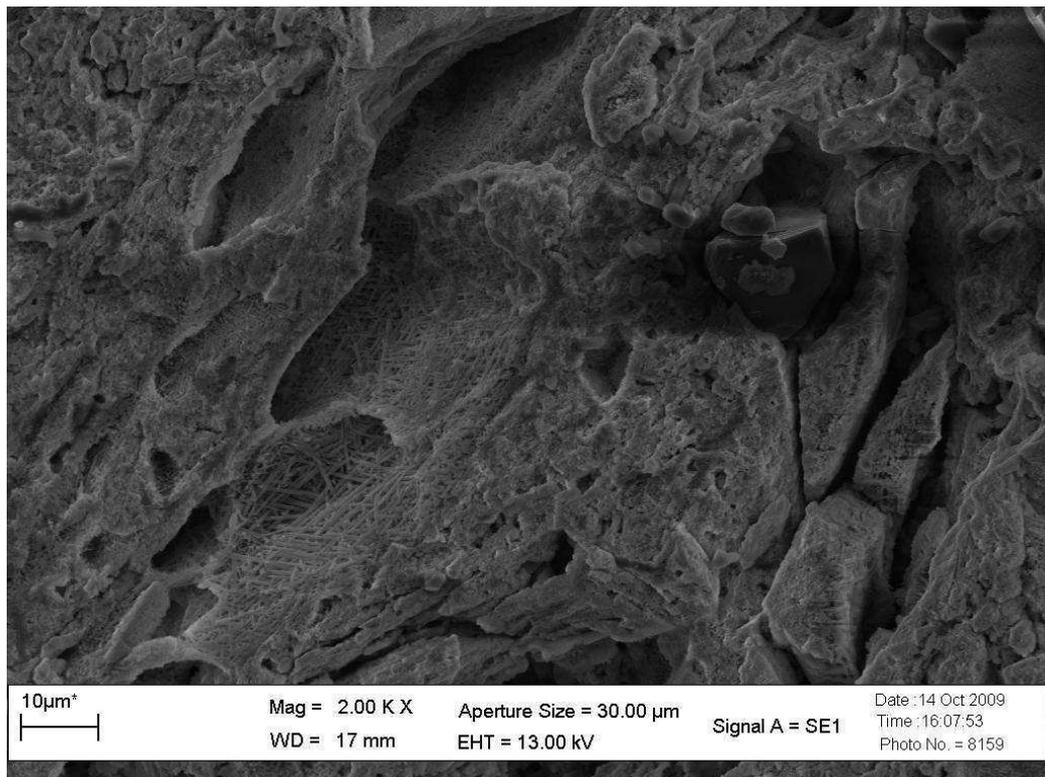


Figura 5.16 – Microestrutura da composição C3M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 min.

As Figuras 5.17 e 5.18, mostram as microestruturas da composição C4M, sinterizada em forno de microondas com tempo de 20 min e nas potências de 80% e 90%, respectivamente.

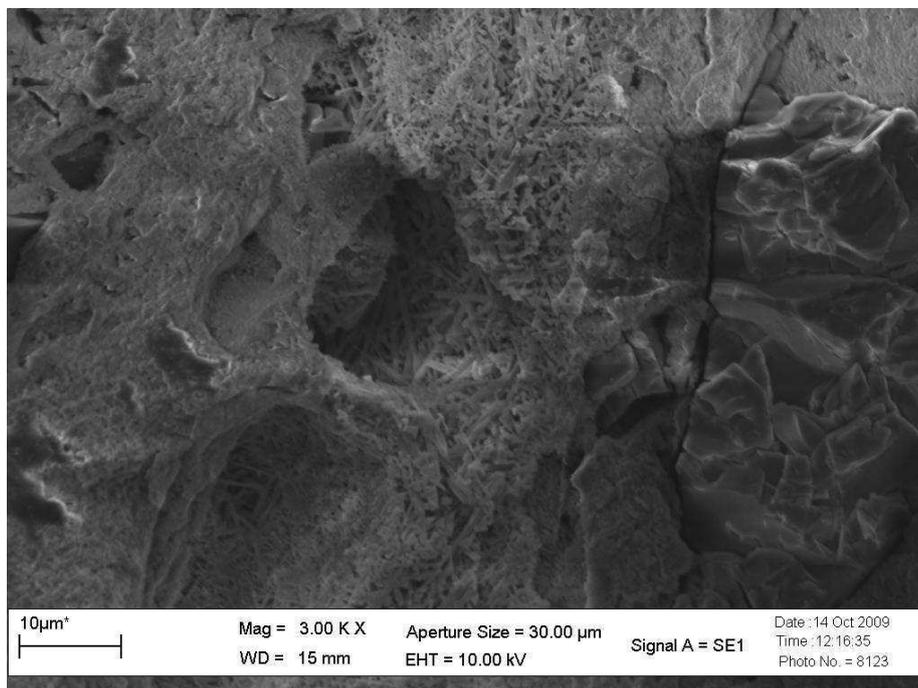
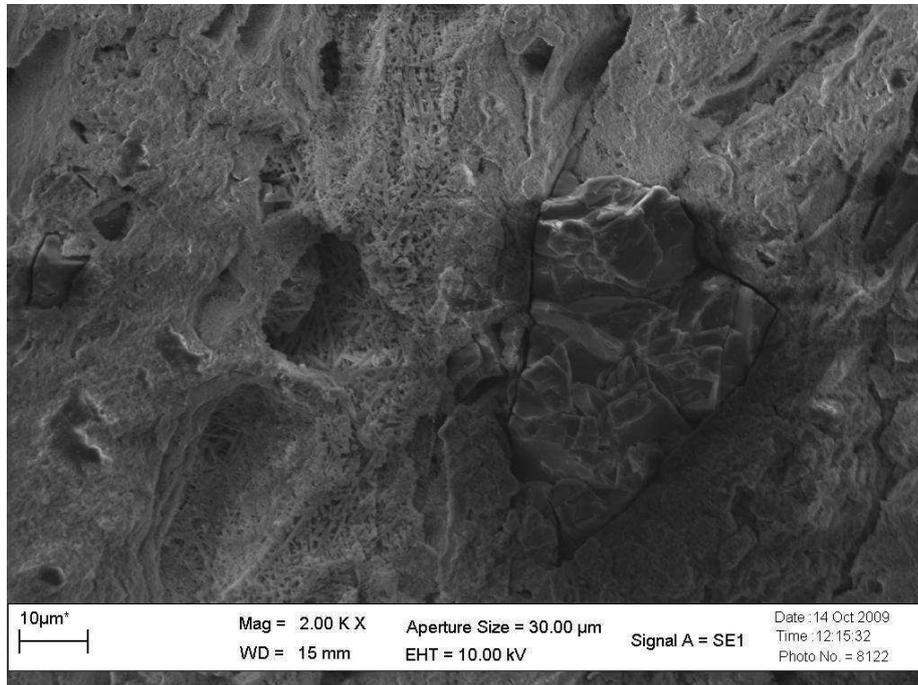


Figura 5.17 – Microestrutura da composição C4M sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 min.

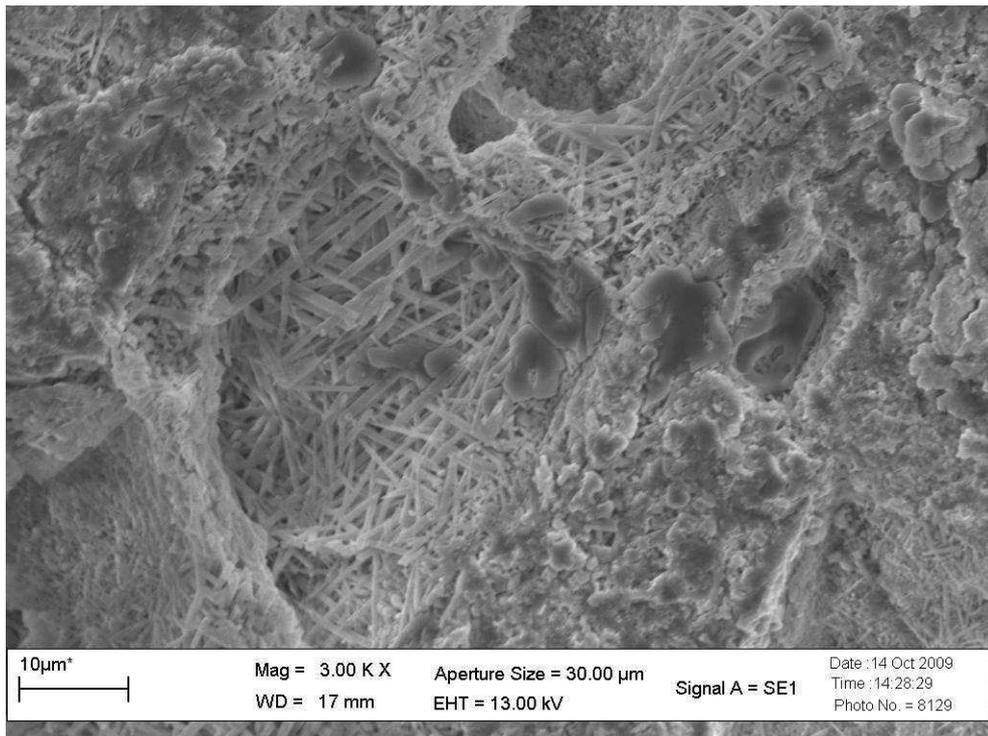
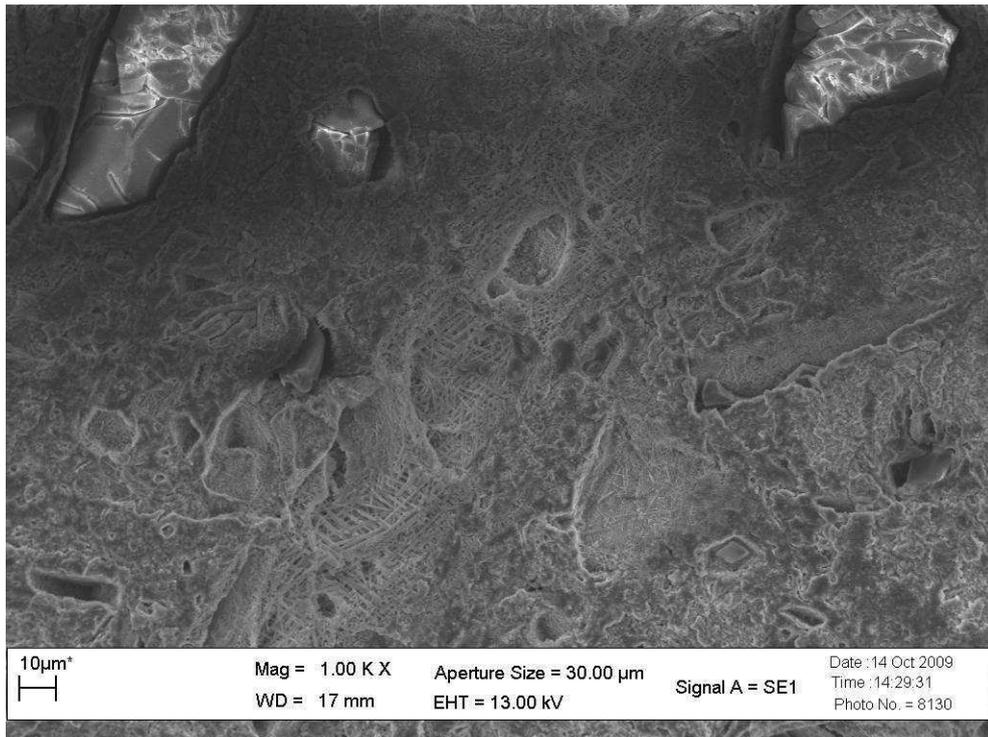


Figura 5.18 – Microestrutura da composição C4M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 min.

A Figura 5.19 apresenta a microestrutura da composição C4M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

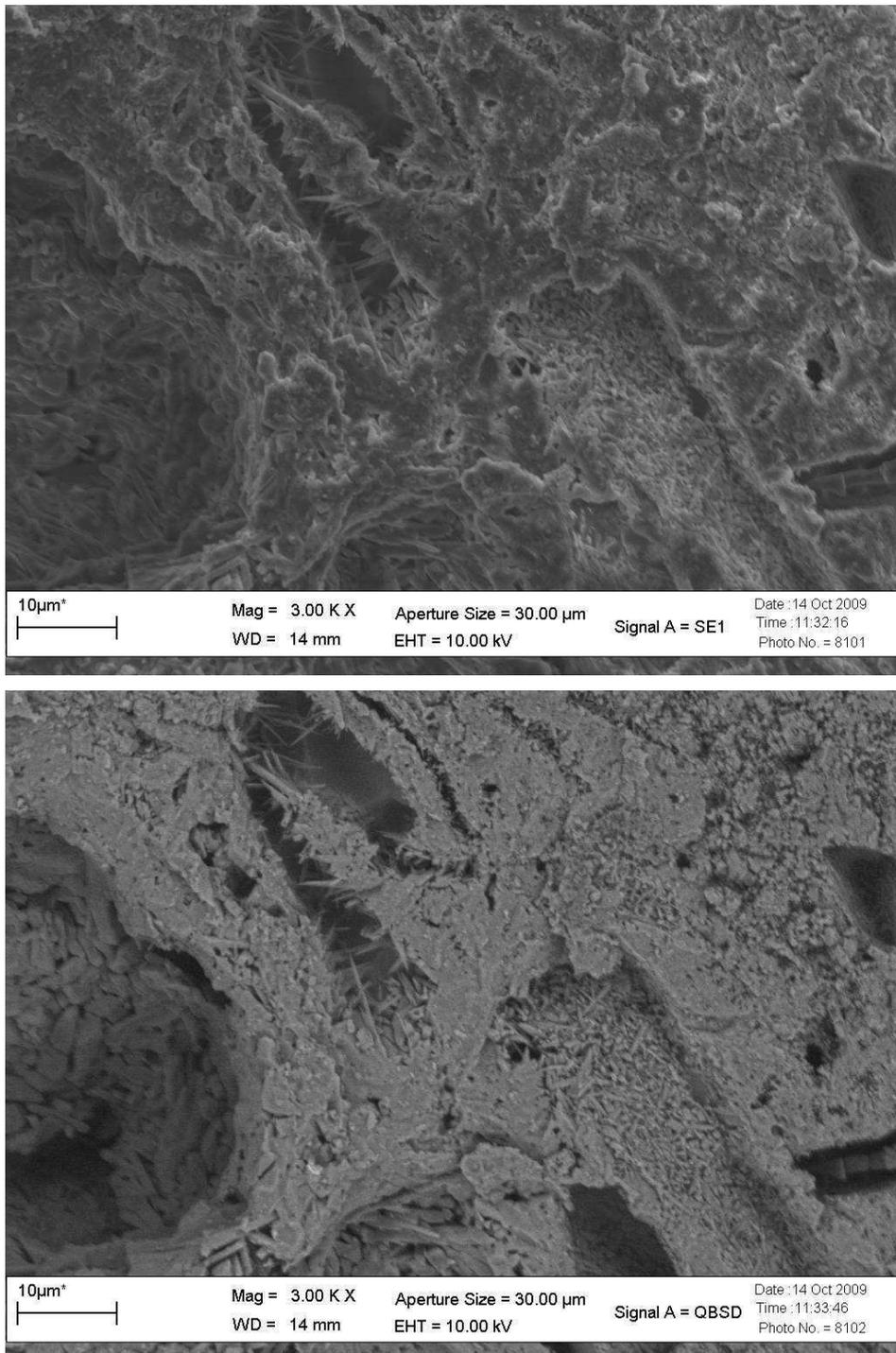


Figura 5.19 – Microestrutura da composição C4M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

As Figuras 5.20 e 5.21, mostram as microestruturas da composição C5M, sinterizada em forno de microondas com tempo de 20 min e nas potências de 80% e 90%, respectivamente.

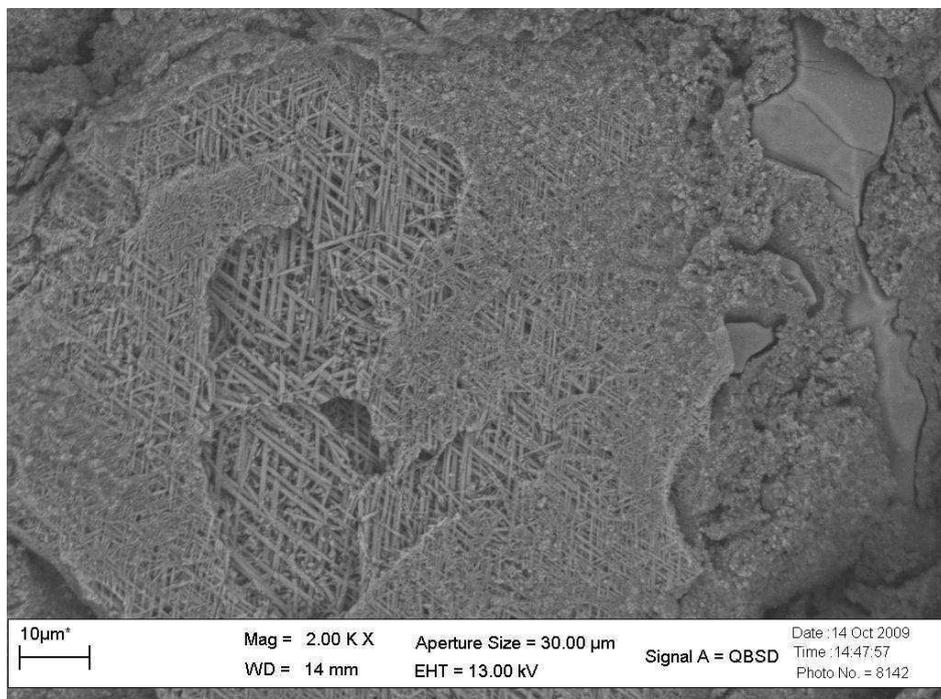
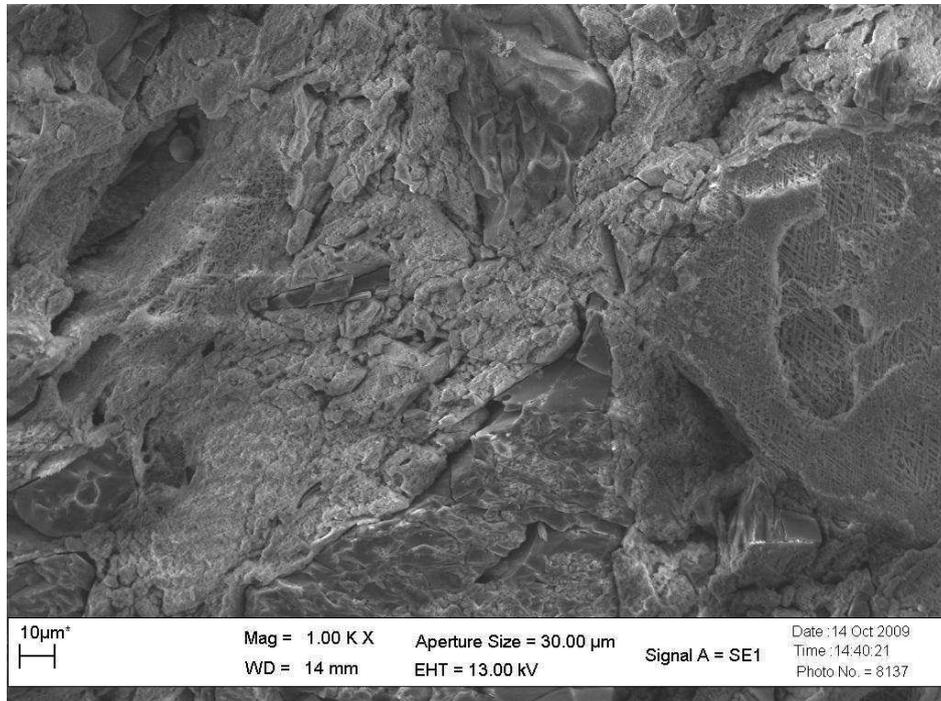


Figura 5.20 – Microestrutura da composição C5M sinterizada em microondas na potência de 80% e tempo de 20 min.

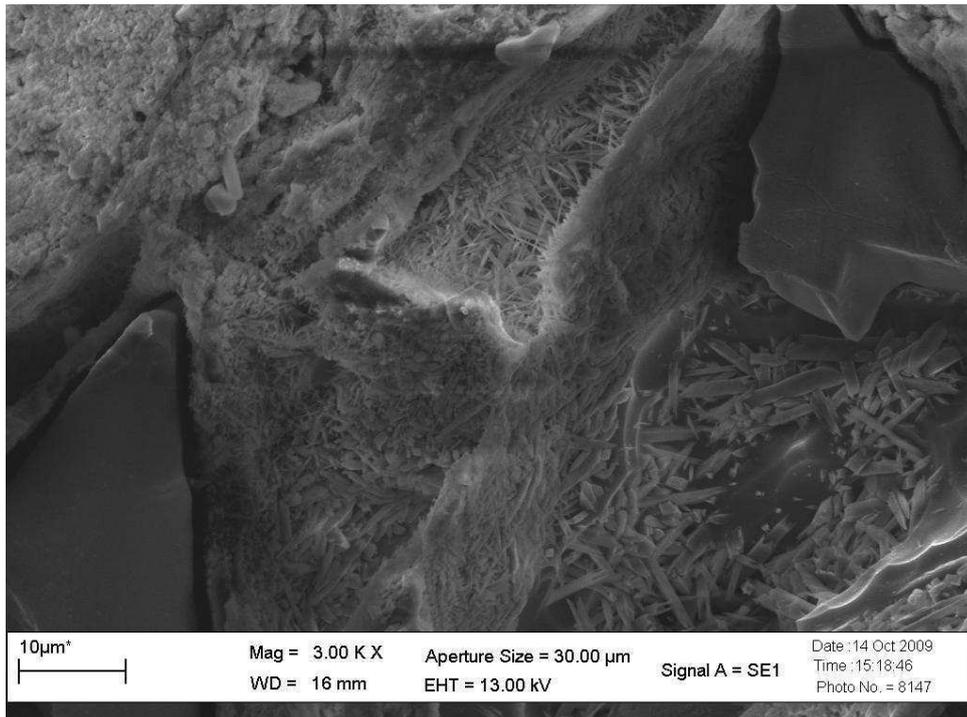
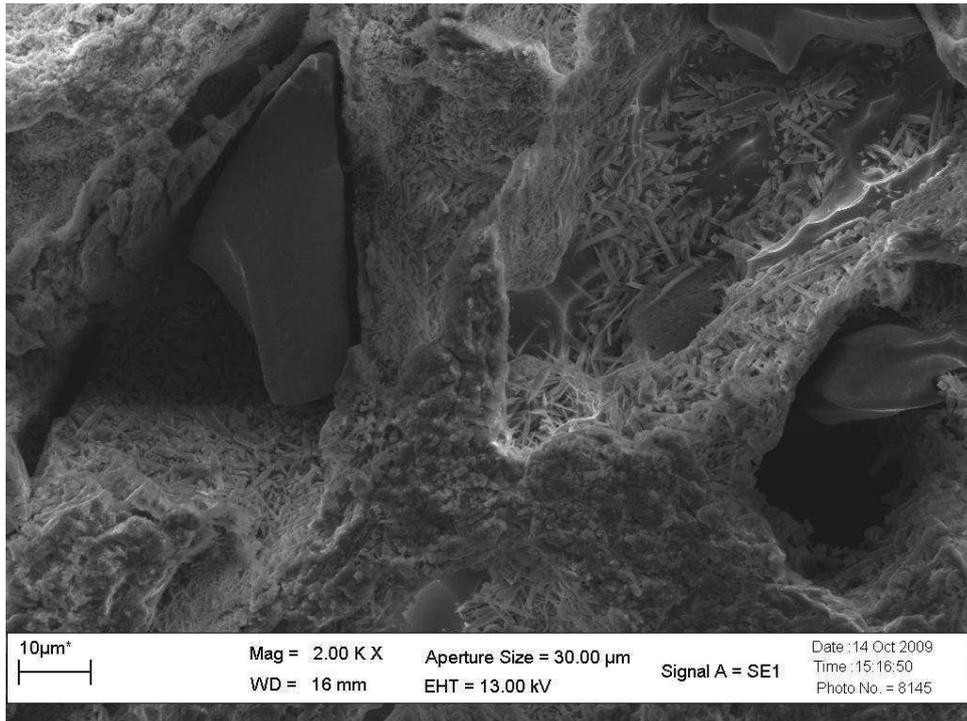


Figura 5.21 – Microestrutura da composição C5M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 20 min.

A Figura 5.22 apresenta a microestrutura da composição C5M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

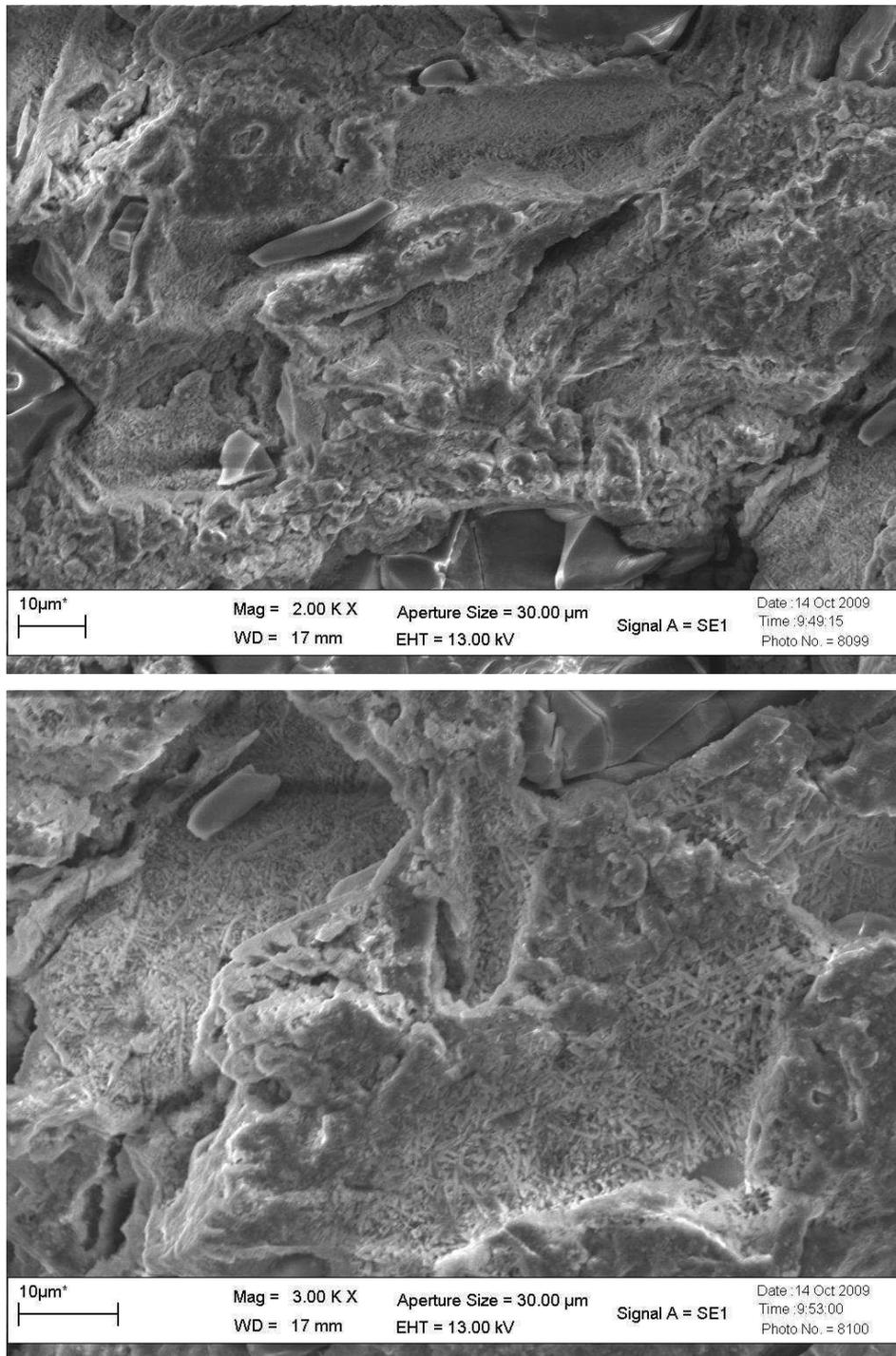


Figura 5.22 – Microestrutura da composição C5M sinterizada em microondas na potência de 90% e tempo de 25 min.

Pode-se observar, a partir da Figuras (5.9 a 5.22), que as principais fases encontradas nas amostras são: mullita primária, mullita secundária, partículas de quartzo e poros. Os grãos de quartzo encontram-se rodeados

por fissura, devido à grande diferença entre o coeficiente de expansão térmica do quartzo ($\alpha \approx 23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) e da fase vítrea ($\alpha \approx 3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). A mulita primária está presente na forma de agregados compactos de pequenos cristais. Observa-se também, que as amostras sinterizadas, na potência de 80% e tempo de 20 min, mostram a formação de agulhas, evidenciando a obtenção da mulita secundária. O processo de formação das agulhas de mulita secundária continua, e fica ainda mais evidente, quando as amostras são sinterizadas na potência de 90% e tempo de 20 min. As amostras sinterizadas na potência de 90% e tempo de 25 min revelaram um significativo grau de recristalização e uma redução na taxa de aspecto das agulhas. Resultados semelhantes de recristalização foram mostrados por Panneerselvam & Rao (2003) em seus estudos. Foi possível observar ainda que, a formação da mulita secundária se dá a partir de grandes “vazios” ou buracos, provavelmente devido à presença da fase vítrea.

Fazendo-se uma análise comparativa dos difratogramas do DRX e da microestrutura por MEV, pôde-se constatar que as composições C1M e C2M, sinterizadas na potência de 80% e tempo de 20 min, apresentaram picos de mulita em maior evidência, quando comparadas com as composições C3M, C4M e C5M, constatando que a quantidade de fase vítrea presente nestas composições, acelerou a reação de sinterização com alumina para formar a mulita. Essa aceleração pode ter sido ocasionada devido o efeito microondas, no qual o campo de microondas dá origem a forças motrizes que reduzem as barreiras de reação muito eficazmente (Panneerselvam & Rao, 2003). Por outro lado, as composições com quantidades maiores de alumina necessitaram ser submetidas a potência e tempo maiores para evidenciar a formação da mulita secundária.

A Tabela 5.3 apresenta as propriedades físico-mecânicas dos corpos-de-prova submetidos à sinterização híbrida em forno de microondas.

Tabela 5.3 – Propriedades físicas e mecânica dos corpos sinterizados em forno de microondas.

Amostra	Potência(%)	Tempo(min)	*PA (%)	*AA (%)	*DA (g/cm ³)	*RQ (%)	*MR (MPa)
C1M	80	10	31,11±0,3	14,65±0,2	2,13±0,006	0,033±0,01	2,02±0,3
C1M	80	15	15,03±0,8	6,01±0,34	2,5±0,015	0,067±0,04	39,28±0,3
C1M	80	20	9,73±0,2	3,86±0,09	2,52±0,01	0,2±0,01	43,93±1,9
C1M	90	10	33,03±1,4	15,75±0,7	2,1±0,04	0,05±0,02	2,6±0,1
C1M	90	15	10,39±1,4	4,13±0,53	2,51±0,01	2,3±0,01	42,2±2,7
C1M	90	20	3,07±0,3	1,18±0,12	2,67±0,02	3,30±0,33	48,5±2,1
C1M	90	25	3,05±0,02	1,15±0,14	2,65±0,04	3,45±0,01	46,6±1,2
C2M	80	10	32,56±0,7	15,35±0,43	2,12±0,01	0,03±0,01	1,33±0,01
C2M	80	15	21,57±0,8	9,61±0,6	2,16±0,33	0,23±0,33	31,74±0,5
C2M	80	20	11,19±0,8	4,25±0,3	2,63±0,01	1,63±0,06	46,14±3,3
C2M	90	10	31,44±0,54	14,76±0,31	2,13±0,01	0,03±0,01	1,62±0,15
C2M	90	15	21,83±0,75	9,07±0,36	2,41±0,03	2,33±0,07	36,3±1,04
C2M	90	20	1,43±0,02	0,53±0,41	2,68±0,02	3,62±0,3	52,11±3,6
C2M	90	25	1,47±0,03	0,55±0,25	2,67±0,01	3,53±0,01	50,23±1,5
C3M	80	10	33,47±0,4	15,71±0,3	2,13±0,01	0,02±0,0	1,63±0,2
C3M	80	15	28,77±0,3	12,43±0,2	2,31±0,03	2,8±0,05	46,16±0,8
C3M	80	20	16,08±0,6	6,19±0,24	2,6±0,01	4,87±0,03	51,21±0,6
C3M	90	10	31,71±0,5	14,53±0,3	2,18±0,01	0,03±0,01	1,92±0,03
C3M	90	15	25,02±0,5	10,57±0,24	2,37±0,001	2,98±0,3	53,4±1,9
C3M	90	20	9,7±1,2	3,63±0,5	2,68±0,02	5,11±1,01	60,7±1,1
C3M	90	25	8,2±0,9	3,05±0,3	2,69±0,03	5,09±0,05	59,3±0,9
C4M	80	10	32,24±0,9	14,71±0,5	2,19±0,01	0,03±0,01	1,99±0,001
C4M	80	15	28,94±0,2	12,56±0,15	2,3±0,01	2,33±0,11	43,3±0,2
C4M	80	20	16,5±0,96	6,25±0,4	2,64±0,03	5,48±0,32	49,8±0,4
C4M	90	10	29,67±0,5	13,0±0,3	2,28±0,02	0,99±0,2	2,16±0,02
C4M	90	15	26,93±0,7	11,5±0,33	2,34±0,01	2,74±0,05	47,7±0,02
C4M	90	20	9,49±0,7	3,51±0,22	2,70±0,03	4,72±0,31	54,02±1,04
C4M	90	25	8,96±0,2	3,35±0,5	2,67±0,08	4,45±0,6	52,9±0,9
C5M	80	10	31,71±0,61	14,71±0,4	2,16±0,01	0,04±0,0	1,89±0,06
C5M	80	15	27,04±0,6	11,81±0,3	2,29±0,01	2,12±0,2	42,6±1,4
C5M	80	20	16,63±1,14	6,4±0,5	2,60±0,02	4,67±0,1	50,34±0,9
C5M	90	10	32,38±0,5	15,08±0,23	2,14±0,001	0,14±0,02	2,05±0,01
C5M	90	15	24,57±0,32	10,42±0,2	2,36±0,01	2,57±0,02	42,47±0,5
C5M	90	20	11,55±1,2	4,3±0,41	2,70±0,02	5,02±0,53	49,8±1,7
C5M	90	25	10,79±0,8	4,0±0,5	2,70±0,6	4,97±0,3	49,3±0,9

*PA – Porosidade Aparente; *AA – Absorção de Água; *DA – Densidade Aparente; *RQ – Retração de Queima; *MR – Módulo de Ruptura

Com base na Tabela 5.3, pôde-se verificar que, de forma geral, para todas as composições, os corpos de prova submetidos a 10 min de irradiação não apresentaram sinterização adequada. Contudo, para todas as composições, observou-se que a absorção de água e a porosidade aparente diminuem e que, a densidade aparente e a retração de queima aumentam, com o aumento do tempo e da potência de queima utilizada. O aumento da densidade é usualmente atribuído a eliminação dos poros durante a

sinterização (SAHNOUNE et al., 2008), por causa da formação da fase líquida que age preenchendo-os. Verificou-se que todas as composições tiveram acréscimo no módulo de ruptura ao aumentar o tempo de sinterização e que a potência de 90% foi a que propiciou os maiores módulos de ruptura, provavelmente em virtude das maiores temperaturas atingidas durante a queima e conseqüentemente menores porosidades. Por outro lado, não houve melhoras nas propriedades quando os corpos-de-prova foram submetidos a potência de 90% e tempo de 25 min.

As composições com maiores teores de SiO_2 (C1M e C2M), sinterizadas nas potências de 80 e 90% em tempos de irradiação de 25 min, apesar de terem formado uma microestrutura com aparentemente quantidades de mulita superiores a composição C3M, C4M e C5M, apresentaram porosidade aparente, absorção de água e módulos de resistência a flexão inferiores. Neste caso, provavelmente a fase vítrea, que agiu preenchendo os poros, prejudicou o módulo de resistência a flexão dos corpos de prova.

5.2.3. Características físicas, microestruturais e mecânicas dos corpos de prova sinterizados em forno convencional

O padrão de DRX das amostras sinterizadas em forno convencional em temperaturas que variaram de 1400 a 1600°C, com patamar de queima de 2h, são mostradas nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27 com as composições C1, C2, C3, C4 e C5, respectivamente.

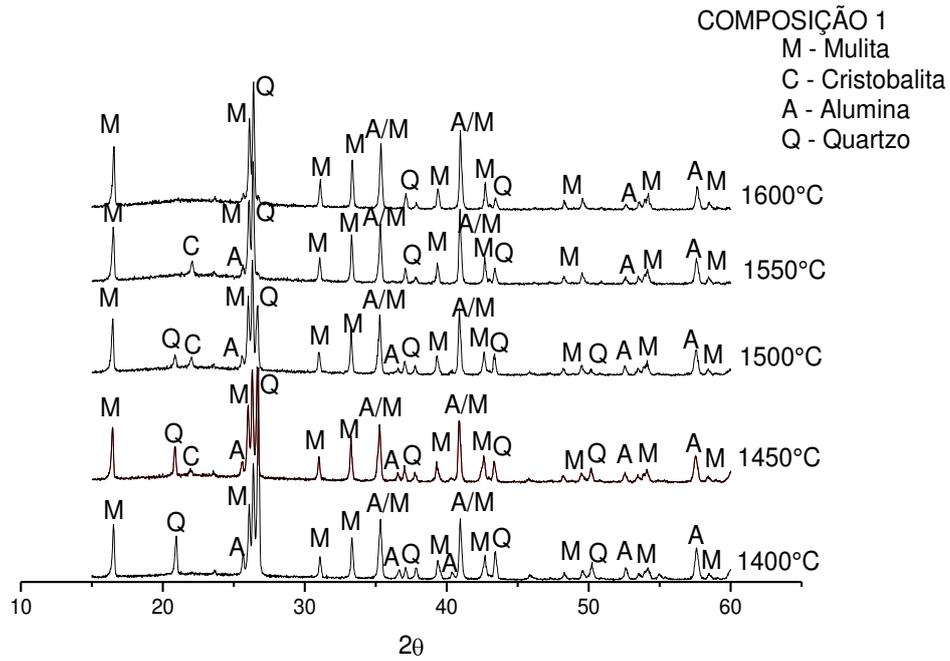


Figura 5.23 - Difratomogramas das amostras da composição C1 sinterizadas em forno convencional.

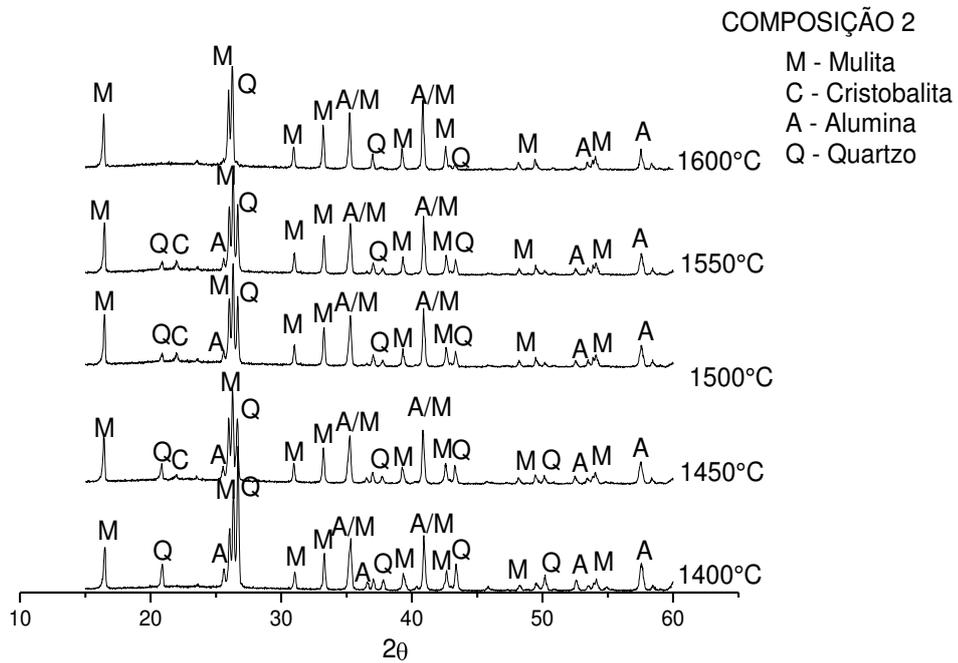


Figura 5.24 - Difratomogramas das amostras da composição C2 sinterizadas em forno convencional.

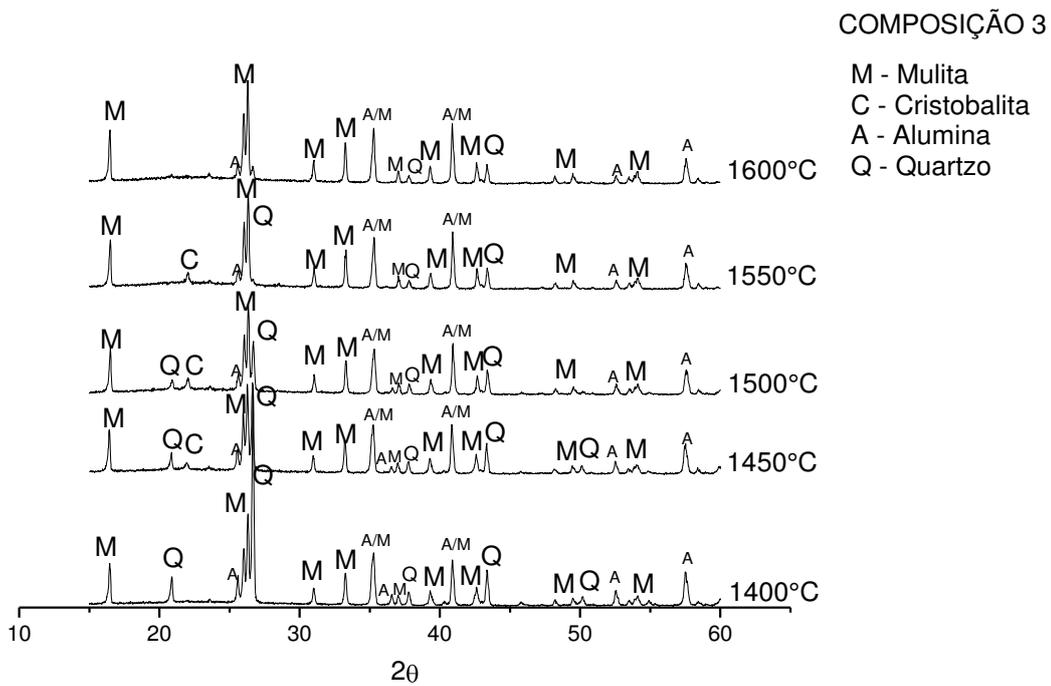


Figura 5.25 - Difratomogramas das amostras da composição C3 sinterizadas em forno convencional.

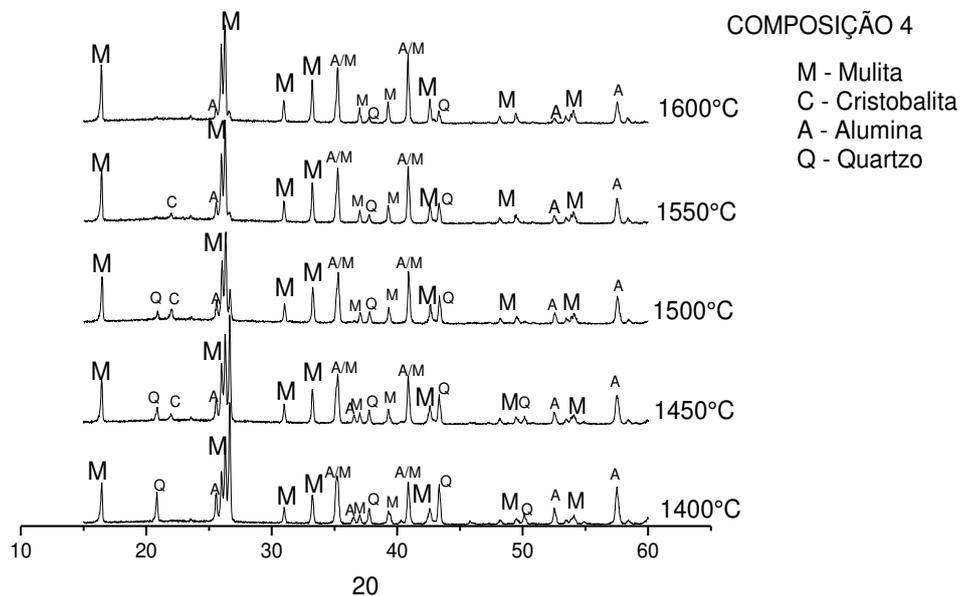


Figura 5.26 - Difratomogramas das amostras da composição C4 sinterizadas em forno convencional.

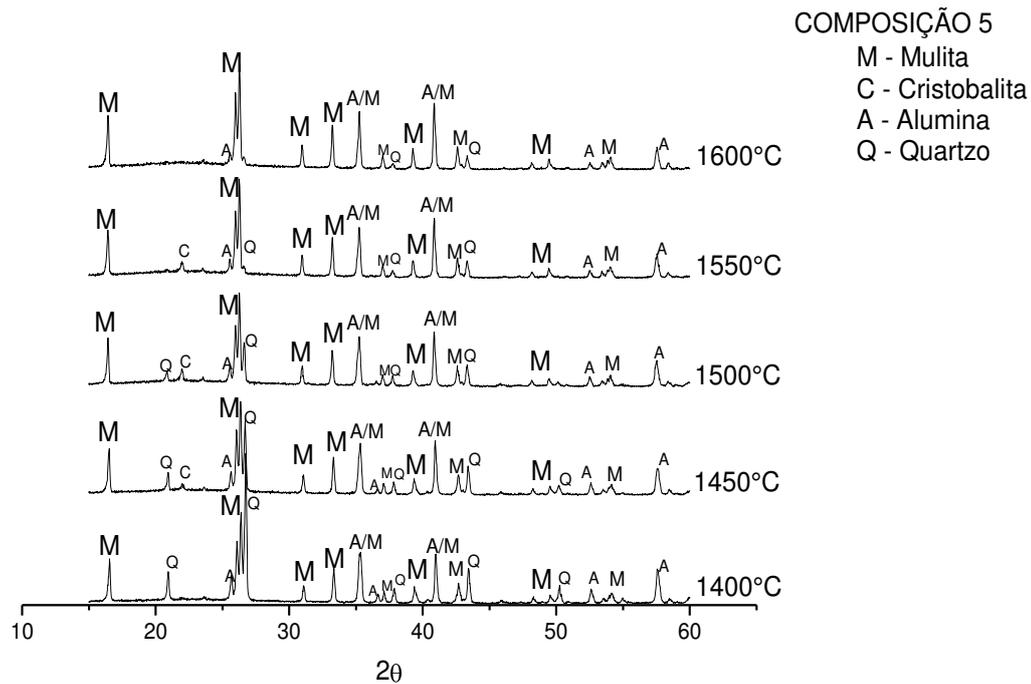


Figura 5.27 - Difratomogramas das amostras da composição C5 sinterizadas em forno convencional.

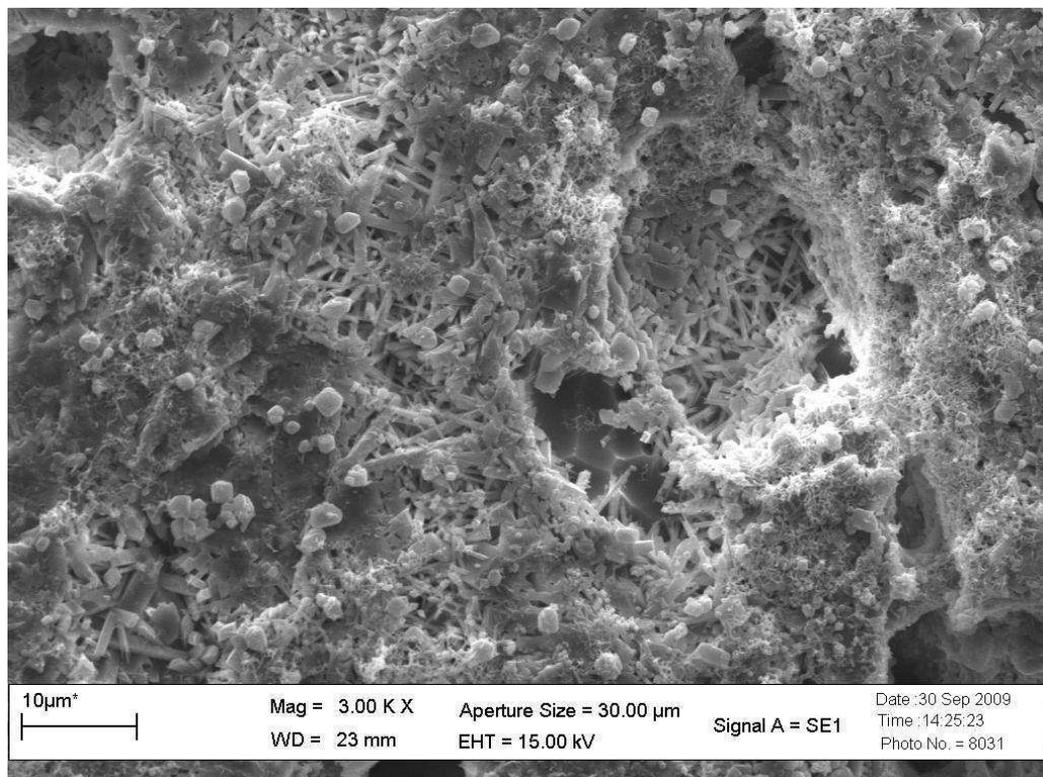
Através dos difratogramas, em todas as composições, foi possível observar a presença das seguintes fases: mulita, quartzo, cristobalita e alumina. Na temperatura de 1400°C as fases cristalinas observadas foram mulita, quartzo e alumina. Nas temperaturas de 1450°C a 1550°C as fases cristalinas foram mulita, quartzo, alumina e cristobalita. O aparecimento da cristobalita se dá pela cristalização da sílica vítrea. A intensidade dos picos de quartzo e cristobalita, praticamente desaparecem com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto que as intensidades dos picos característicos da mulita aumentam, com o aumento da temperatura de sinterização.

As Fig. 5.23 (C1) e 5.24 (C2), as quais possuem maiores quantidades de SiO₂, mostram picos de alumina em menor intensidade quando comparadas com as outras composições, por outro lado os picos de quartzo apresentam-se com maior intensidade. Segundo Chen et al.(2000), a adição de Al₂O₃ pode

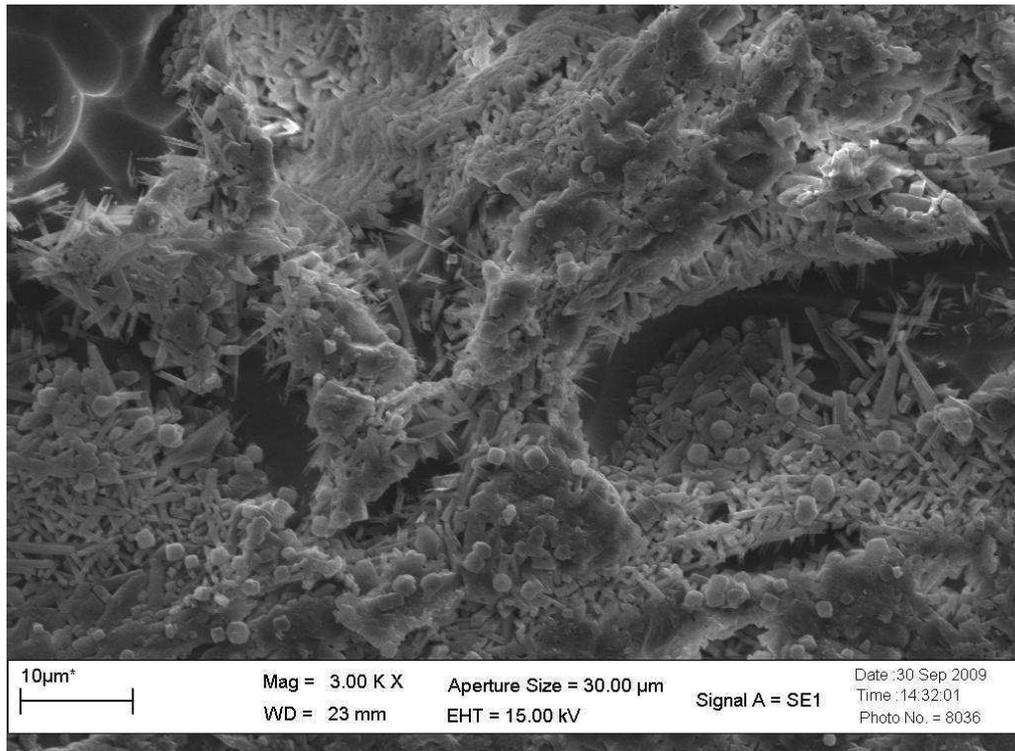
reduzir a quantidade de fase vítrea e aumentar a quantidade de mulita. Essa afirmação foi confirmada pelos difratogramas das composições C3, C4 e C5.

Para todas as composições, pode-se observar que, em 1600°C, não houve uma reação completa de mulitização, ficando evidente que, mesmo na composição C2 (estequiometricamente correta) faz-se necessário um aumento ainda maior na temperatura de sinterização para que ocorra uma mulitização completa.

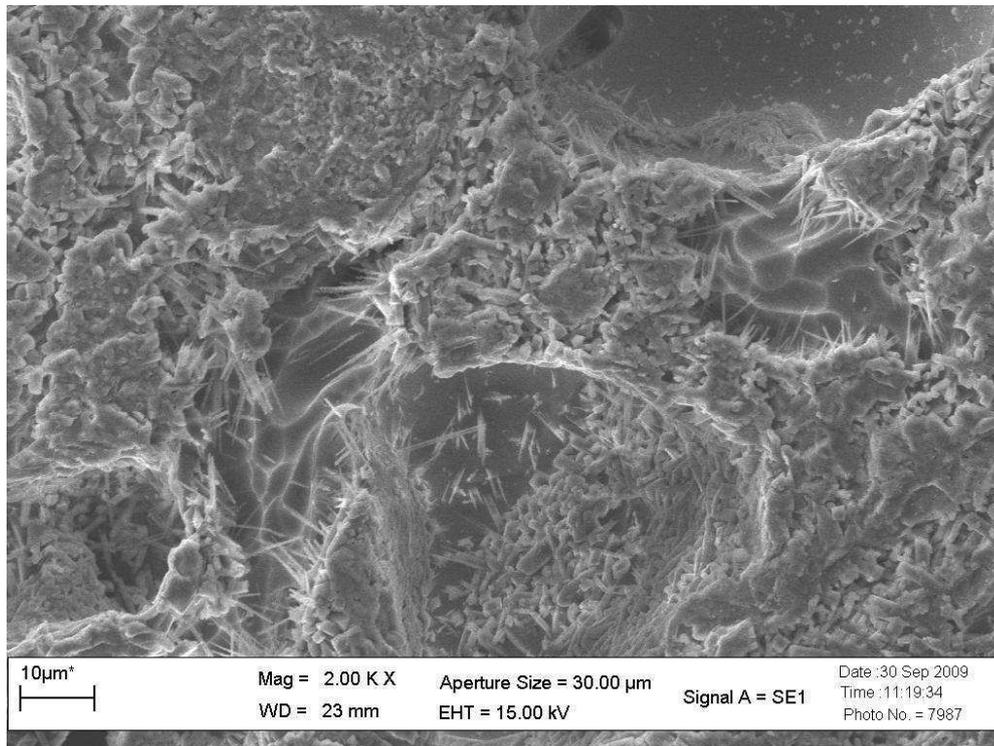
As Figuras 5.28(a, b e c), mostram as microestruturas da composição C1 sinterizadas em forno convencional em diferentes temperaturas.



(a)



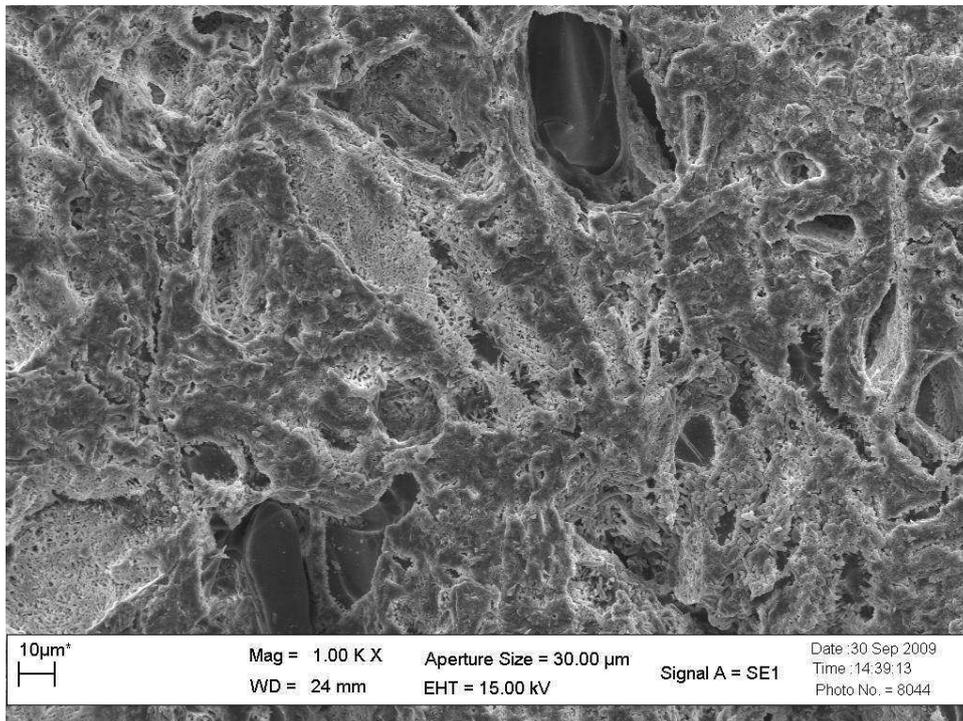
(b)



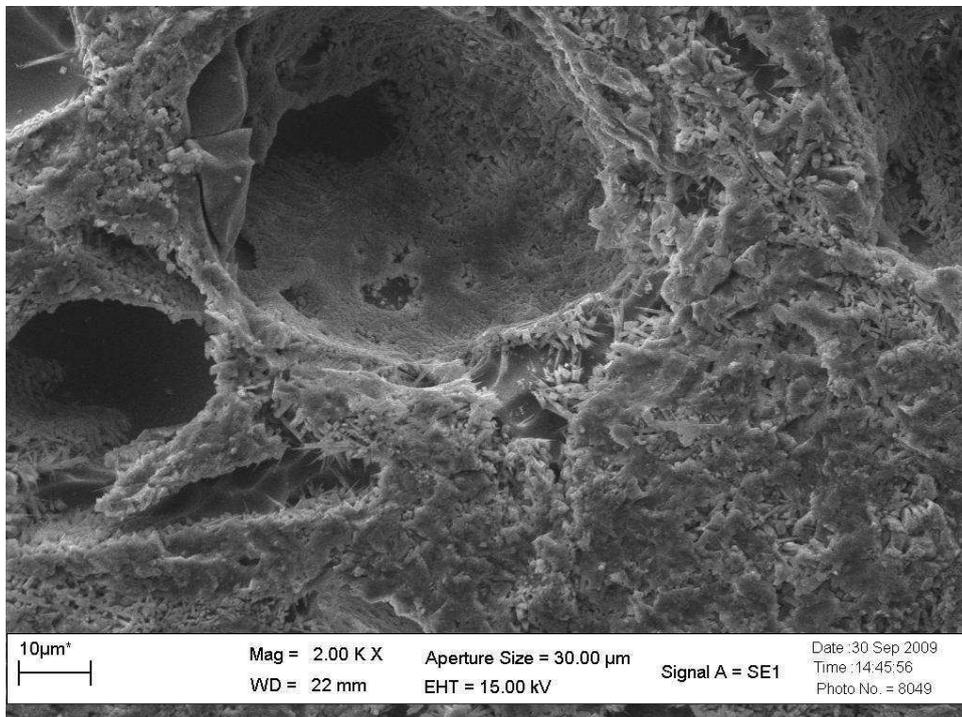
(c)

Figura 5.28 – Microestrutura da composição C1 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)

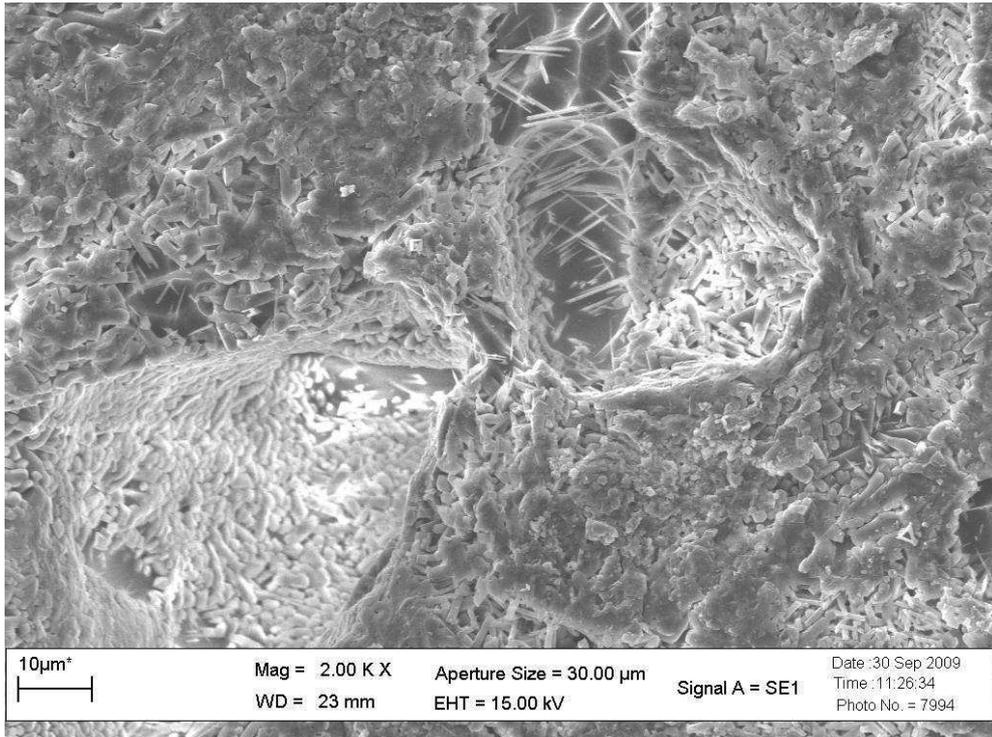
As Figuras 5.29(a, b e c), mostram as microestruturas da composição C2 sinterizadas em forno convencional em diferentes temperaturas.



(a)



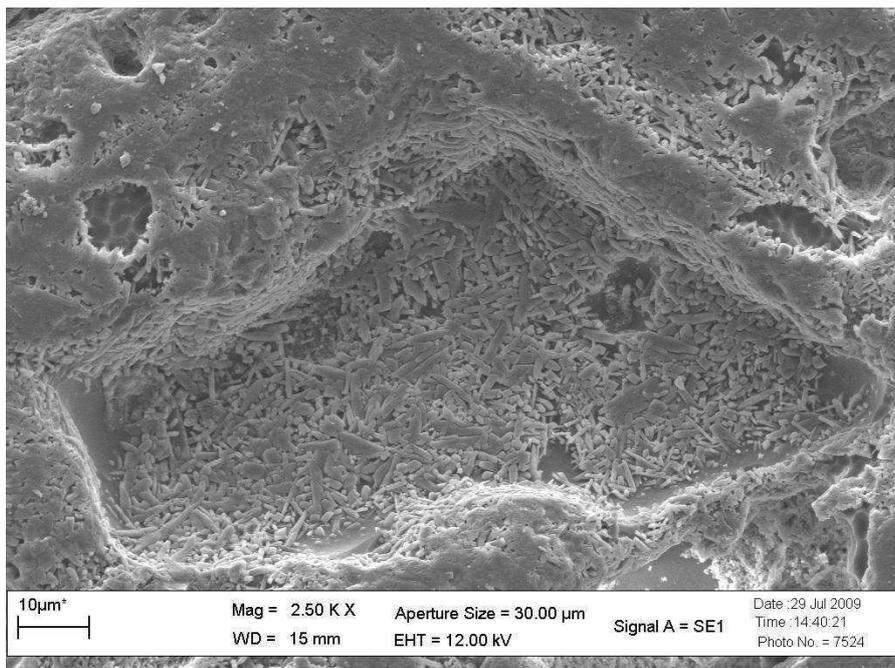
(b)



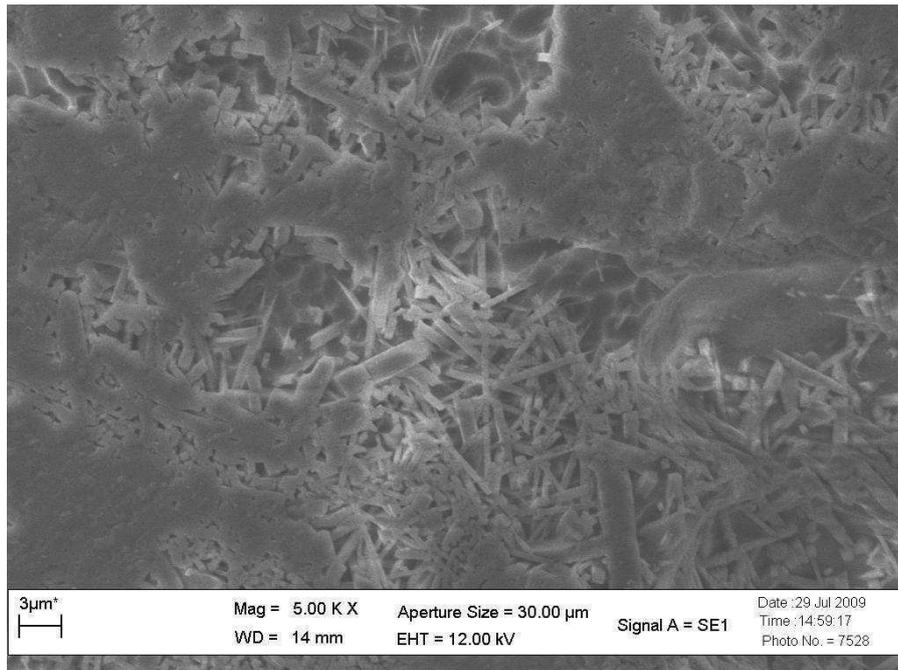
(c)

Figura 5.29 – Microestrutura da composição C2 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)

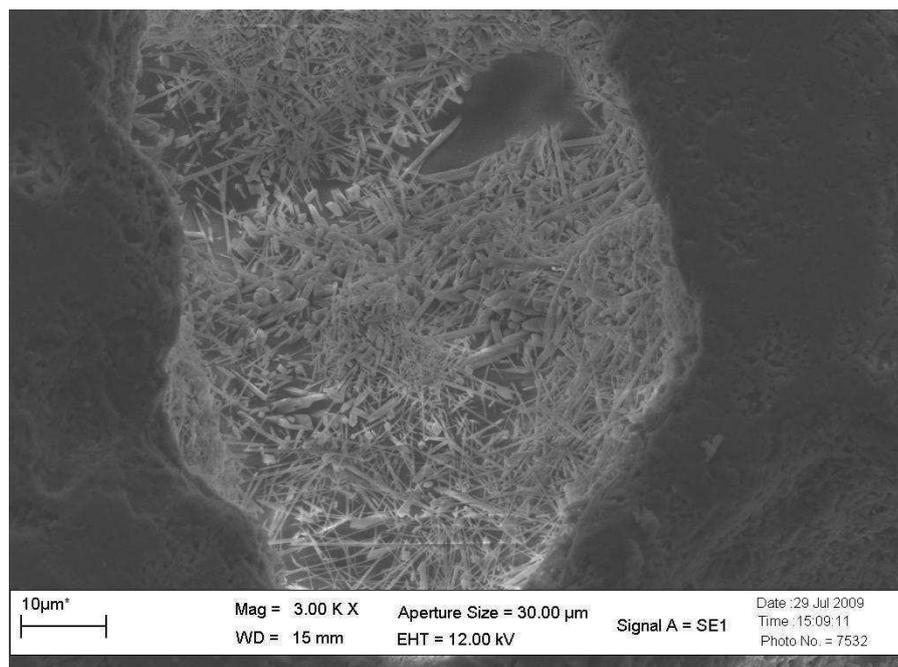
As Figuras 5.30(a, b e c), mostram as microestruturas da composição C3 sinterizadas em forno convencional em diferentes temperaturas.



(a)



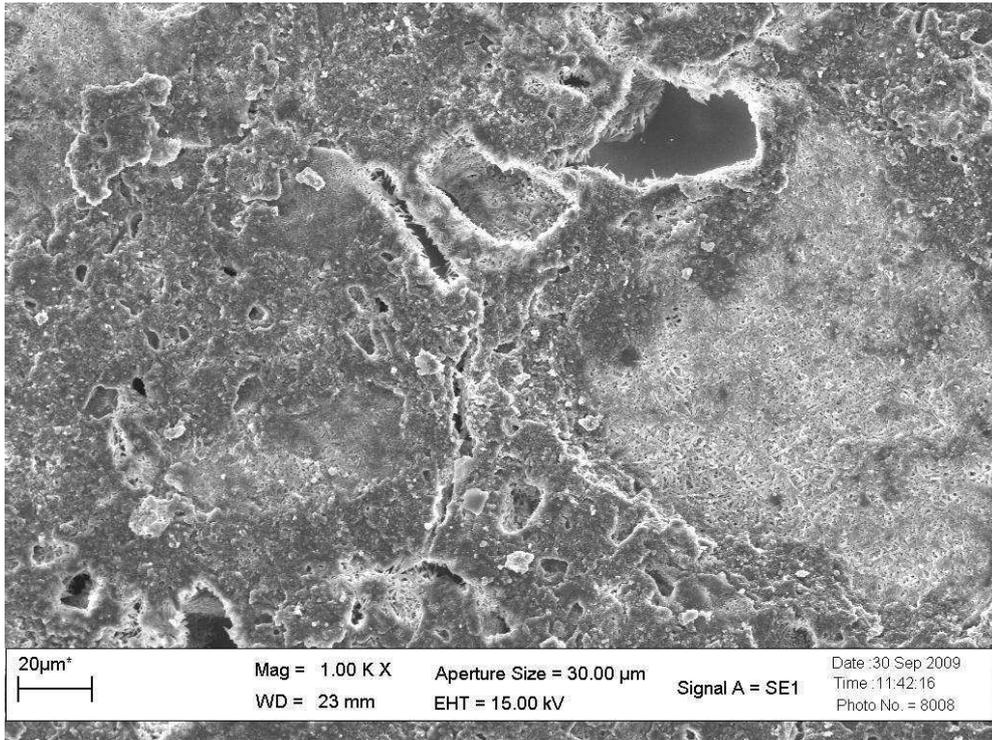
(b)



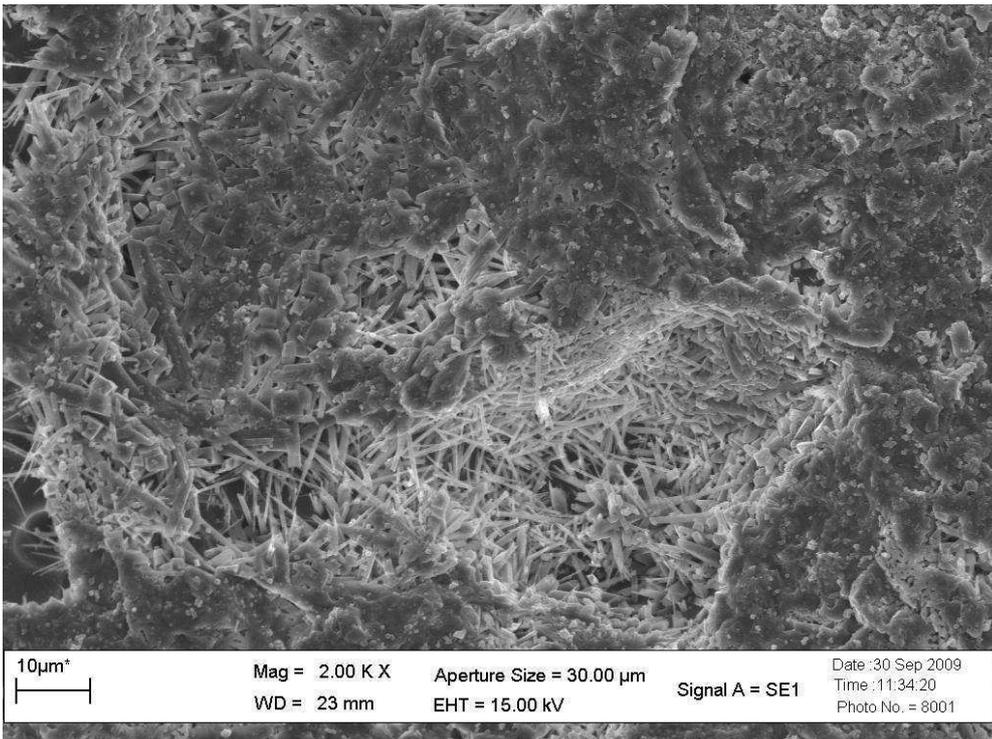
(c)

Figura 5.30 – Microestrutura da composição C3 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)

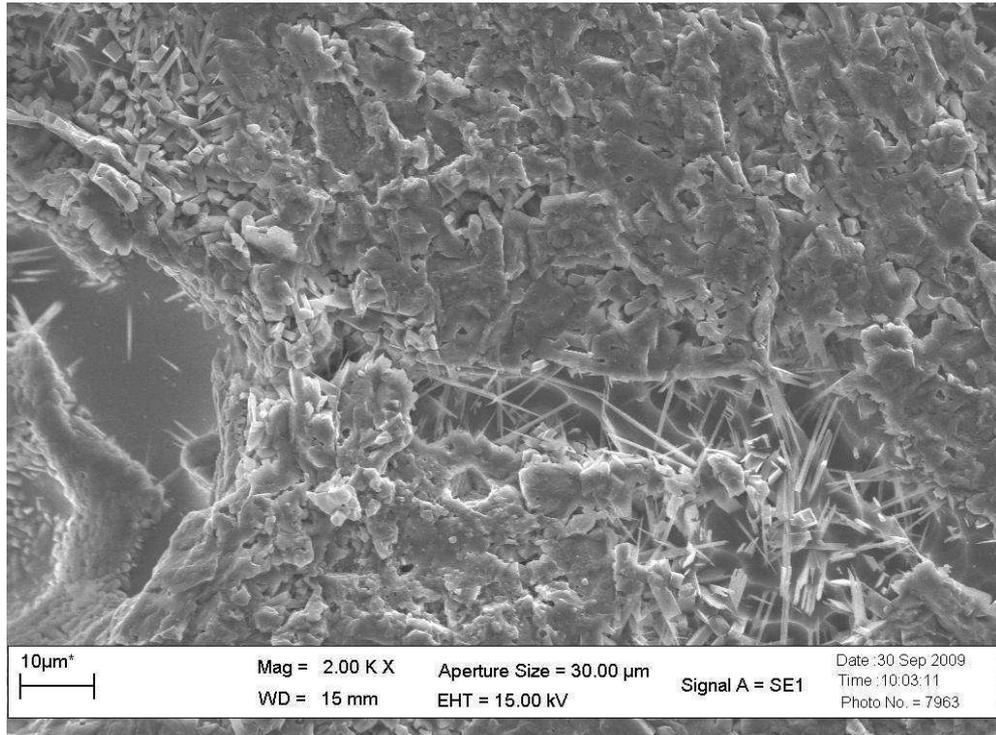
As Figuras 5.31(a, b e c), mostram as microestruturas da composição C4 sinterizadas em forno convencional em diferentes temperaturas.



(a)



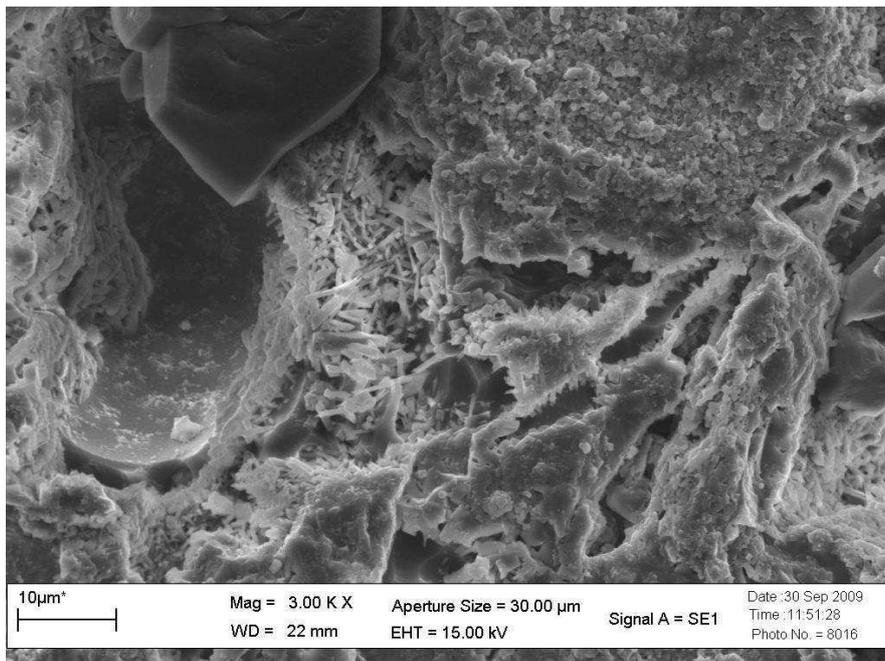
(b)



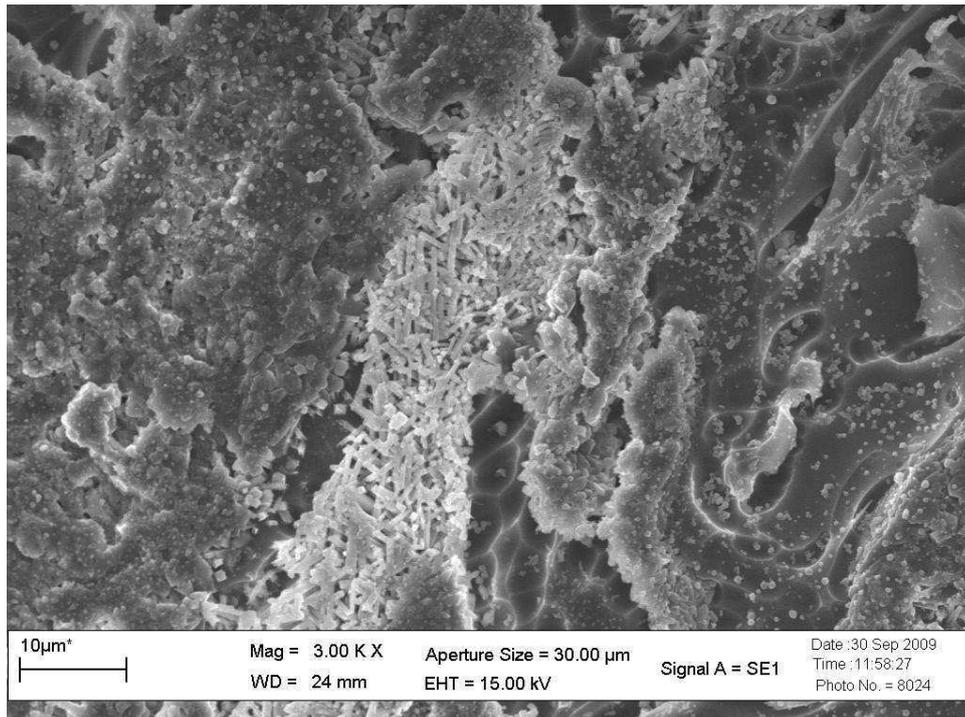
(c)

Figura 5.31 – Microestrutura da composição C4 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)

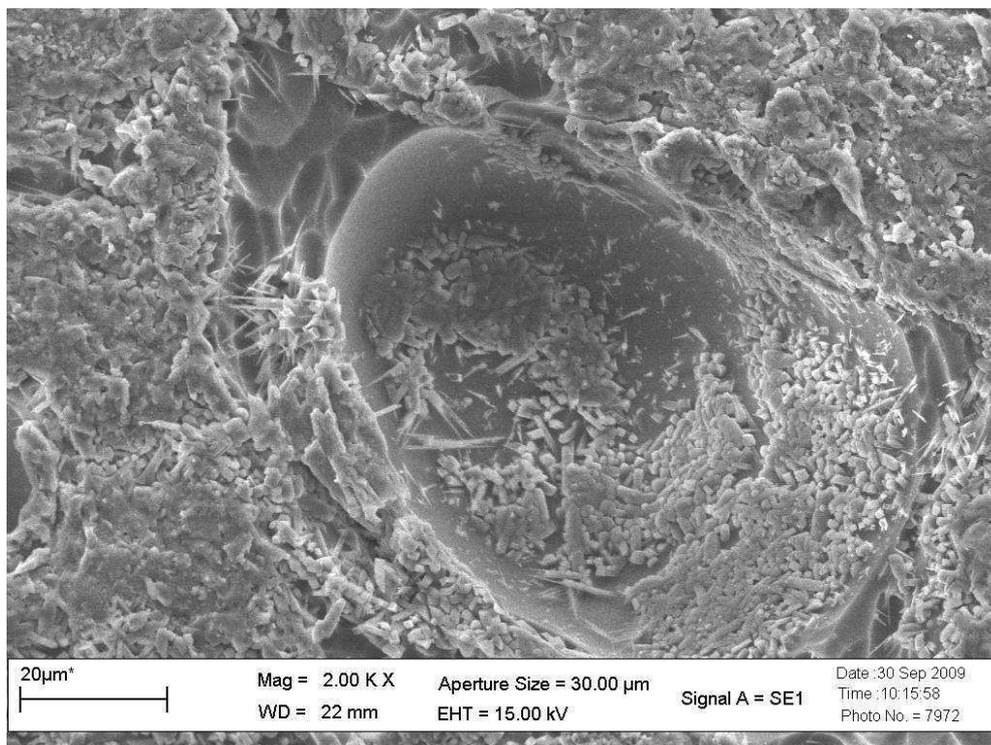
As Figuras 5.32 (a, b e c), mostram as microestruturas da composição C5 sinterizadas em forno convencional em diferentes temperaturas.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.32 – Microestrutura da composição C5 sinterizada em forno convencional nas temperaturas de 1450°C (a), 1500°C (b) e 1550°C (c)

Observa-se, a partir das micrografias, que a sinterização proporcionou a formação de uma microestrutura heterogênea caracterizada pela formação da mulita primária, que se apresenta na forma de aglomerados de pequenos cristais; mulita secundária, que se apresenta na forma de longos cristais e a presença de poros. A formação da mulita secundária acontece da fase líquida transitória, a qual acontece a precipitação dos cristais, ou seja, a alumina adicionada dissolve na fase vítrea e a mulita é precipitada. Em 1450°C foi possível observar a obtenção da mulita, indicando que neste sistema ocorre uma diminuição do ponto eutético, no que diz respeito ao diagrama de fases dos compostos SiO_2 e Al_2O_3 . Ainda em 1450°C, pode-se observar a formação tanto da mulita primária, que se apresenta na forma de aglomerados de pequenos cristais, quanto da mulita secundária, que se apresenta na forma de cristais alongados, tipo agulhas. O aumento da temperatura para 1500°C proporciona a formação de uma maior quantidade de mulita secundária e um aumento na estrutura dos grãos, tornando-os mais alongados, sendo mais intenso esse alongamento a medida que a temperatura aumentou para 1550°C. Segundo Iqbal & Lee (1999), a maior viscosidade da fase vítrea favorece o crescimento dos cristais de mulita e ainda, o contínuo crescimento no tamanho dos cristais, indica a possibilidade de transformação da mulita primária em mulita secundária.

O aumento da temperatura para 1600°C proporcionou a formação de uma grande quantidade de poros, evidenciando a “super-queima” (do inglês “overfiring”) e inchamento (“bloating”), podendo ser observado também a partir da Tab. 5.4 através do aumento da porosidade. As Figuras 5.33, 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37, apresentam as micrografias da superfície de fratura, das composições C1, C2, C3, C4 e C5, respectivamente, sinterizadas em 1600°C.

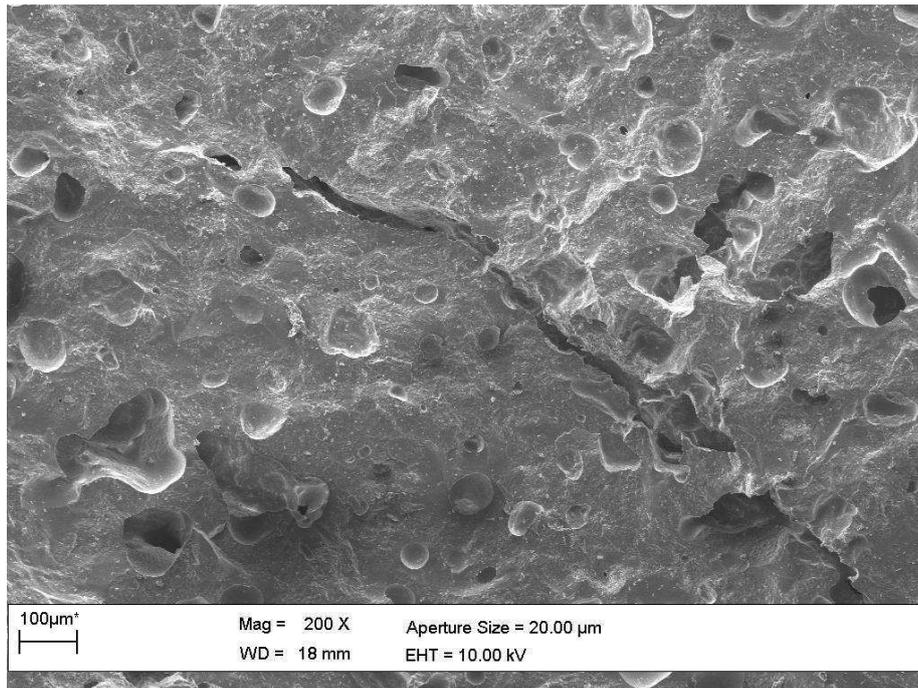


Figura 5.33 – Microestrutura da superfície de fratura da composição C1 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C

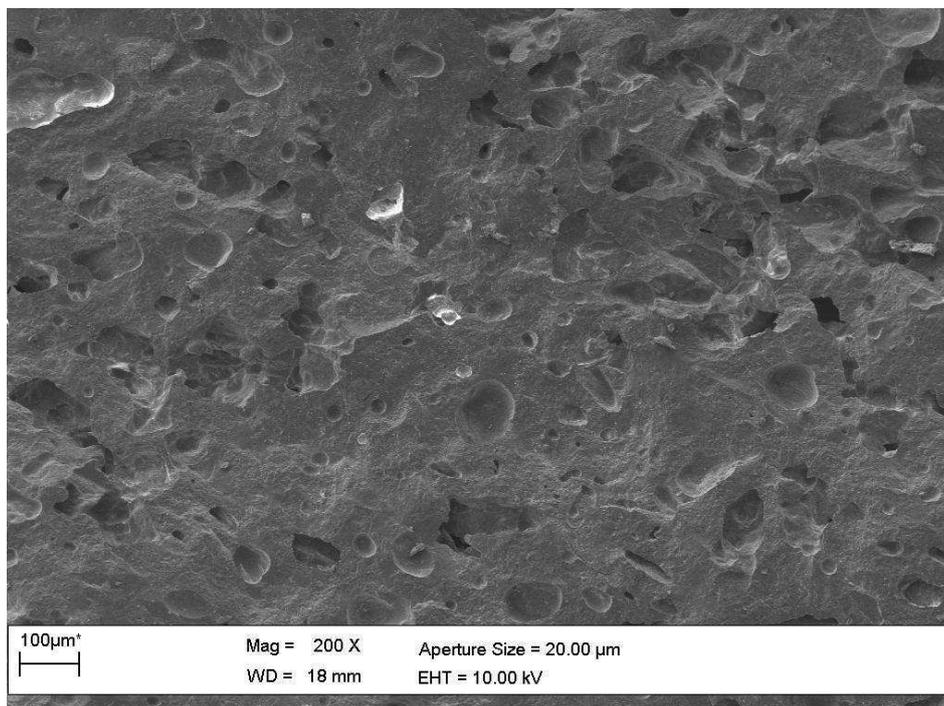


Figura 5.34 – Microestrutura da superfície de fratura da composição C2 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C

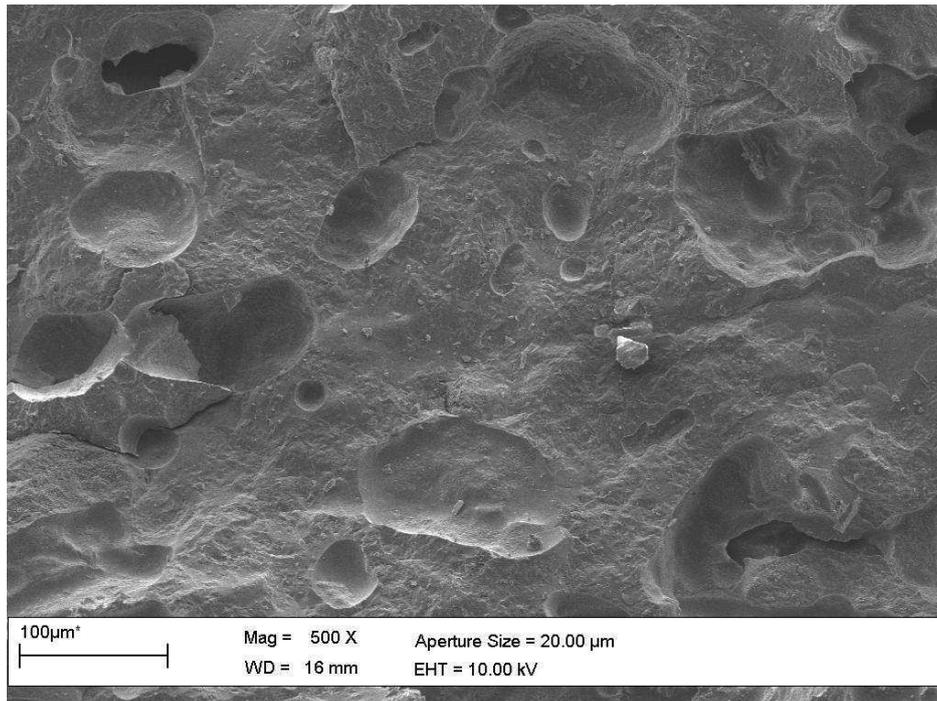


Figura 5.35 – Microestrutura da superfície de fratura da composição C3 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C

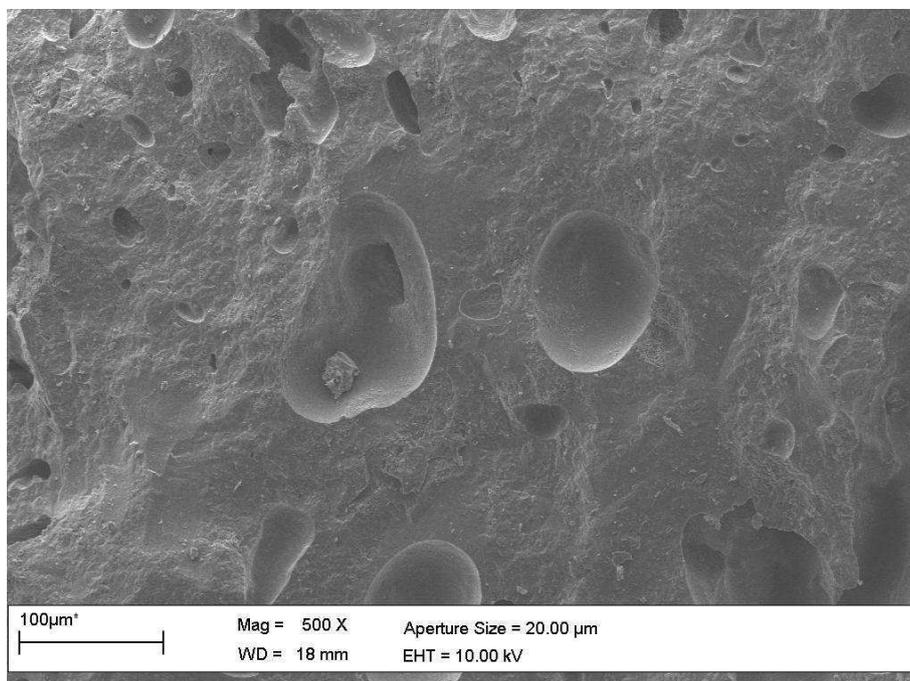


Figura 5.36 – Microestrutura da superfície de fratura da composição C4 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C

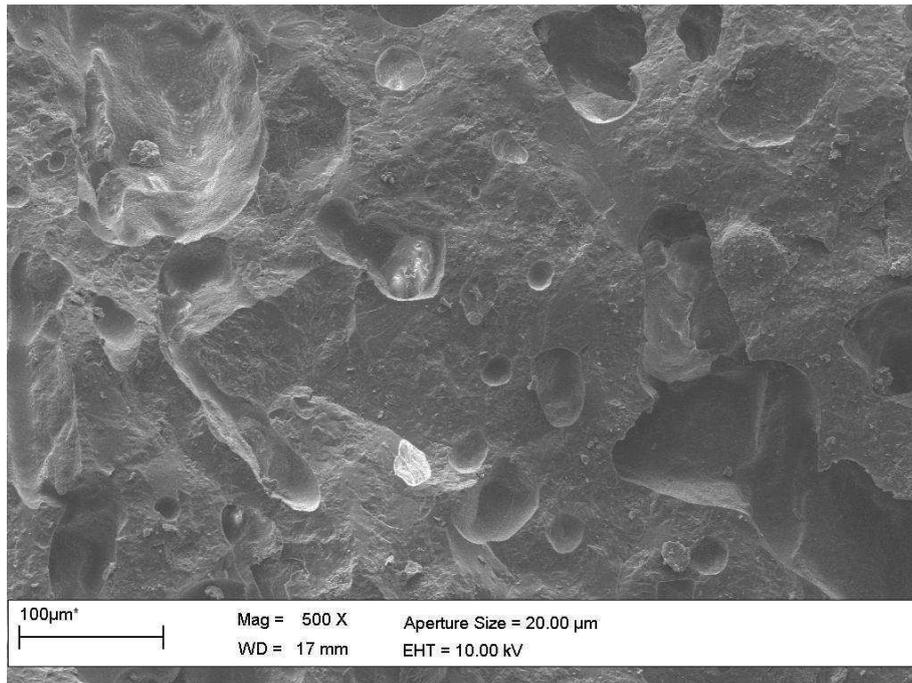


Figura 5.37 – Microestrutura da superfície de fratura da composição C5 sinterizada em forno convencional na temperatura de 1600°C

A Tabela 5.4 apresenta as quantidades de mulita, alumina e quartzo presentes nas composições com um menor teor de alumina (C1), na estequiometricamente correta (C2) e na com maior teor de alumina (C5), sinterizados em forno convencional.

Tabela 5.4 – Quantificação das fases cristalinas presentes nas respectivas composições

Composição	Temperatura (°C)	Mulita (%)	Alumina (%)	Quartzo (%)
C1	1400	52,76	21,16	26,09
C1	1600	91,80	8,20	--
C2	1400	54,12	25,32	20,56
C2	1600	98,92	1,08	--
C5	1400	49,83	46,3	3,88
C5	1600	69,11	30,64	0,25

Pode-se observar a partir da Tab. 5.4, que de uma forma geral, o aumento da temperatura proporcionou a formação de uma quantidade maior de mulita. A quantidade de alumina presente nas composições C1 e C2 (contém quantidades menor de alumina) diminuiu consideravelmente com o aumento da temperatura juntamente com a quantidade de quartzo, o que favoreceu a formação de uma quantidade maior de mulita quando comparada com a C5 (contém quantidade maior de alumina).

A Tabela 5.5 apresenta os valores das propriedades físico-mecânica dos corpos-de-prova sinterizados em forno convencional.

Tabela 5.5 – Propriedades físicas e mecânicas dos corpos sinterizados em forno convencional

Amostra	Temperatura (°C)	*PA (%)	*AA (%)	*DA (g/cm ³)	*RQ (%)	*MR (MPa)
C1	1400	6,57±0,06	2,62±0,02	2,51±0,001	3,91±0,11	51,47±1,2
C1	1450	3,88±0,3	1,57±0,11	2,47±0,02	3,21±0,06	59,54±1,2
C1	1500	0,93±0,01	0,38±0,0	2,44±0,01	3,01±0,12	70,72±2,2
C1	1550	0,90±0,01	0,38±0,0	2,38±0,02	2,24±0,09	57,93±1,7
C1	1600	1,30±0,43	0,57±0,2	2,29±0,01	0,95±0,12	47,14±1,9
C2	1400	6,74±1,2	2,65±0,51	2,55±0,04	4,6±0,0	46,65±1,4
C2	1450	3,23±0,001	1,27±0,001	2,53±0,001	3,6±0,01	51,4±1,5
C2	1500	0,59±0,3	0,24±0,12	2,50±0,02	3,5±0,2	73,2±0,6
C2	1550	0,7±0,23	0,29±0,1	2,42±0,02	2,52±0,21	56,04±0,7
C2	1600	2,93±0,01	1,28±0,01	2,28±0,01	0,83±0,13	56,01±0,5
C3	1400	7,09±0,45	2,73±0,2	2,6±0,02	4,97±0,12	54,3±1,6
C3	1450	4,42±0,32	1,72±0,2	2,57±0,01	4,64±0,1	56,4±0,1
C3	1500	0,72±0,5	0,28±0,2	2,57±0,02	4,41±0,04	68,7±0,9
C3	1550	1,05±0,3	0,42±0,11	2,50±0,01	3,61±0,1	65,7±0,6
C3	1600	1,14±0,5	0,48±0,2	2,39±0,2	2,48±0,23	53,5±0,7
C4	1400	7,86±0,53	3,0±0,24	2,62±0,03	5,1±0,2	59,22±0,6
C4	1450	5,48±0,41	2,12±0,2	2,58±0,01	4,57±0,16	61,5±0,3
C4	1500	2,22±0,2	0,86±0,08	2,57±0,0	4,6±0,3	71,6±0,1
C4	1550	1,83±0,42	0,74±0,2	2,49±0,01	3,7±0,1	65,9±1,4
C4	1600	1,43±0,5	0,59±0,21	2,42±0,01	2,45±0,05	54,7±0,9
C5	1400	7,22±0,9	2,79±0,7	2,58±0,1	4,34±0,10	59,2±0,06
C5	1450	4,75±0,73	1,88±0,3	2,52±0,02	3,92±0,02	63,3±2,05
C5	1500	0,97±0,5	0,39±0,2	2,51±0,01	3,67±0,07	67,4±0,45
C5	1550	0,95±0,01	0,39±0,0	2,44±0,01	2,84±0,05	64,7±1,21
C5	1600	1,06±0,25	0,45±0,11	2,34±0,03	1,48±0,20	61,6±0,9

*PA – Porosidade Aparente; *AA – Absorção de Água; *DA – Densidade Aparente; *RQ – Retração de Queima; *MR – Módulo de Ruptura

Pode-se observar que tanto a porosidade aparente quanto a absorção de água e a retração de queima, das composições, diminuem com o aumento da temperatura na faixa de 1400 a 1500°C, proporcionando ao corpo de prova, melhores resultados de resistência a flexão. Por outro lado, na faixa de temperatura entre 1550 e 1600°C, observou-se um aumento da porosidade aparente e da absorção de água. Segundo Menezes et al.(2007b), que estudaram a produção de corpos mulíticos a partir do resíduo do caulim, o aumento da porosidade foi o resultado do aumento no número e tamanho dos poros no material devido à "superqueima" (do inglês "overfiring") e inchamento (" bloating"). Esse aumento na porosidade pode ser constatado a partir das análises das micrografias dos corpos-de-prova sinterizados a 1600°C (Figs.5.33 a 5.37).

Foi observado também que os valores da densidade aparente das composições diminuem com o aumento da temperatura. De acordo com Chen et al.(2000), a densificação na mulitização na faixa de temperatura de 1300 – 1600°C é relativamente baixa devido à formação da mulita secundária a partir da reação entre a fase vítrea e a alumina.

Sahnoune et al.(2008), estudando a formação da mulita a partir de misturas contendo caulinita e alumina- α , verificaram uma diminuição da densidade entre 1500 e 1550°C, sendo esta diminuição devido a existência de fases (mulita, alumina e cristobalita), afirmando que, com o aumento da temperatura, a fração de mulita aumenta até uma completa formação em 1550°C. Como a densidade da mulita é menor que 4% da densidade destes componentes, a densidade diminui entre 1500 e 1550°C.

Por outro lado, as reações de mulitização incluem transformação da metacaulinita para mulita que geralmente produz sílica amorfa. Esta sílica está presente na fase vítrea e pode reagir com os íons de alumina dispersos (Al^{3+}) para formar mulita secundária ou recristalizar para SiO_2 . Esta reação pode resultar em microestruturas que nem sempre são favoráveis para a resistência mecânica dos corpos (KAMSEU et al., 2007). Yung & Paik, (2001); Maiti & Kumar, (1992); Bragança & Bergmann, (2004), observaram que, mesmo em temperaturas mais elevadas, os cristais de mulita tornam-se grosseiros, conseqüentemente diminuindo a resistência dos corpos.

Os valores de resistência calculados neste estudo (resistência máxima de 73,2 MPa) foram inferiores aos obtidos por Ohira et al. (1996) (300-400 MPa) e Osedin & Baudín (1996) que produziram cerâmicas de mulita a partir da sinterização de pós de mulita altamente puros e inferiores também aos valores alcançados por Chen et al. (2000), que obteve mulita a partir de uma mistura contendo caulim e alumina. Por outro lado, os valores das resistências a flexão calculados para os corpos-de-prova são maiores que os reportados para amostras produzidas ou a partir do pó de ardósia (28 MPa) ou misturas do pó de ardósia com alumina- γ (37-43 MPa)(MARTINS et al.,

2002) e dos valores de resistência reportados por Viswabaskaran et al.,(2003), para misturas de argila calcinadas com hidróxido de alumínio (29-38 MPa).

5.2.4. Comparação dos resultados obtidos dos corpos de prova sinterizados em forno de microondas e em forno convencional.

A partir dos resultados obtidos pelos difratogramas de DRX, foi possível observar que, em apenas 20 min de sinterização em forno de microondas, ocorreu à formação da mulita secundária. Tempos de 280 min, por exemplo, foram requeridos na sinterização convencional, quando a temperatura foi de 1400°C, para a formação da mulita secundária.

Ebadzadeh et al.(2009), afirmaram em seus estudos que, o processo com microondas levou a redução de 120°C na temperatura de sinterização dos corpos de prova. Panneerselvam & Rao (2003), afirmaram que a temperatura máxima de reação, na obtenção da mulita em forno de microondas, foi de apenas 1312°C, a qual é bem inferior (300-400°C), das temperaturas reportadas em forno convencional.

Este fato centra-se na possibilidade da ocorrência de um genuíno efeito microondas. Segundo Panneerselvam & Rao (2003), o campo de microondas é muito intenso nas interfaces, superfícies e cavidades durante a irradiação. O campo de microondas dá origem a forças motrizes que reduzem as barreiras de reação muito eficazmente. Desta maneira, durante a formação da mulita secundária, em particular, o efeito da força motriz pode ser responsável pela rápida difusão dos íons Al^{+3} nas camadas de SiO_2 .

Ao compararmos a estrutura microestrutural das amostras sinterizadas em forno de microondas (Fig. 5.9 a 5.22) e em forno convencional (Fig. 5.28 a 5.32), pode-se observar que a sinterização no microondas proporcionou a

formação de mulita secundária de agulhas mais alongadas e entrelaçadas entre si.

Em todas as micrografias apresentadas, não foi possível medir o tamanho exato dos grãos dos cristais individuais devido à agregação e a interconectividade dos grãos da mulita primária e secundária.

Comparando os resultados das propriedades físico-mecânicas dos corpos sinterizados em forno convencional (Tab. 5.3) e sinterizados em forno de microondas (Tab. 5.4), pôde-se observar que os valores alcançados das propriedades físicas e mecânicas, quando as amostras foram submetidas à sinterização em microondas com uma potência de 90% e tempo de 25 min, foram praticamente compatíveis com os valores das amostras submetidas a sinterização em forno convencional na temperatura entre 1400 e 1450°C. Pode-se dizer que, provavelmente, essas amostras, alcançaram temperaturas de sinterização em torno de 1450°C.

Entretanto, os resultados indicam que pós de mulita com propriedades melhores podem ser obtidos a partir do microondas, pela otimização dos parâmetros de processamento.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

6.1. CONCLUSÕES

Desta maneira, após os estudos para obtenção de mulita a partir da reação de sinterização chegaram-se as seguintes conclusões:

- ficou evidente a eficácia do microondas doméstico adaptado para queimas rápidas, na sinterização híbrida com material susceptor, no que diz respeito a formação da mulita secundária a partir do resíduo do caulim;
- os difratogramas e as micrografias feitas nas potências de 80% e 90% com tempo de 20 min, indicam a formação da mulita secundária, mas esses fatores ainda são insuficientes para uma total reação entre a alumina e a sílica para formar mulita;
- a comparação das micrografias dos corpos de prova sinterizados em microondas e em forno convencional, mostram que a mulita secundária, obtida a partir do microondas, possui forma das agulhas mais alongadas;
- comparando-se os dados obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova submetidos a queima em microondas, observou-se que os resultados foram próximos aos obtidos em forno convencional, nas temperaturas entre 1400 e 1450°C, ficando comprovada que as

reações usando energia de microondas se processam muito rapidamente;

- muita sintética foi obtida a partir de composições contendo resíduo de caulim usando a energia de microondas.

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.1. REFERÊNCIAS

AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State & Material Science**. v. 3, p. 480-483, 1998.

AKSAY, L.A., DABBS, D.M., SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Eletronic and Optical applications. **J. Am.Ceram. Soc.**, v.74, 10, p.2343-2358, 1991.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York: **Black academic**, p.339,1993.

ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C. Chemical principles of environmental pollution. Londres: **Black Academic**,p.304,1994.

AMUTHARANI D., GNANAM F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. In: **Mater. Sci. Eng.** A264, p. 254-261,1999.

ANDRADE, F.L.F., VARELA, M.L., DUTRA, R.P.S., NASCIMENTO, R.M., MELO, D.M.A., PASKOCIMAS, C.A. Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, 14, 1, p.41-45, 2009.

ANDREOLA, F., BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I., MANFREDINI, T. **J. Eur. Ceram. Soc.** 22,p.1457,2002.

ANGEL, R.A. & PREWITT, C.T. Crystal structure of mullite: a re-exmination of the average structure. **Am. Miner.**, v.71, p. 1476-1482, 1986.

ANGGONO, J., DERBY, B. Mullite formation from the pyrolysis of aluminium-loaded polymethylsiloxanes: The influence of aluminium powder characteristics. **J. Eur.Ceram.Soc.** 26, p. 1107-1119, 2006.

ÂNGULO, S.C., ZORDAN, S.E., JOHN, V.M. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil**. Departamento Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica. São Paulo, 2001.

BARATA M. S., DAL MOLIN D. C. C. Avaliação Preliminar do Resíduo Caulínítico das Indústrias de Beneficiamento de Caulim como Matéria-prima na Produção de uma Metacaulinita Altamente Reativa. **Associação Nacional de**

Tecnologia do Ambiente Construído, Porto Alegre, Vol. 2, 1, p. 669-670, 2002.

BARTSCH M., SARUHAN B., SCHMUCKER M., SCHNEIDER H. Novel low-temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO₂-coated γ -alumina particle nanocomposites. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 74, p. 2448-2452, 1999.

BENNETT, C.E.G., MCKINNON, N.A., WILLIAMS, L.S. *Nature*, 217, p.1287-1288, 1968.

BITAR, O. Y. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas para mineração da Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997.

BOCH, P., CHARTIER, T. AND RODRIGO, P.D.D. High-purity mullite ceramics by reaction-sintering. **Ceram. Trans.** v.6, p.353–374, 1990.

BONDIOLI, F., FERRARI, A.M., BRACCINI, S., LEONELLI, C., PELLACANI, G.C., OPALINSKA, A., CHUDOBA, T., GRZANKA, E., PALOSZ, B., LOJKOWSKI, W. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline Pr-doped zirconia powders at pressures up to 8 MPa. **Sol. St. Phenom.** v.94, p.193, 2003.

BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P. Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis. **J. Eur. Ceram. Soc.** 24, 8, p.2383-2388, 2004.

BRASILEIRO, M.I. et.al. Mullite Preparation from Kaolin Residue. **Mat. Sci. Forum** v.530-531, p. 625-630, 2006.

BRASILEIRO, M.I. et.al. Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. **Mat. Sci. Forum** v.591-593, p. 799-804, 2008.

BRASILEIRO, M.I. **Obtenção de mullita a partir do resíduo de caulim**. 2005. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BRITO, J.A. **Cidade versus entulho**. In: SEMINÁRIO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 2. São Paulo, 1999. Anais. São Paulo, Comitê Técnico CT206 Meio Ambiente (IBRACON), 1999. p. 56-67.

BROSNAN, K.H., MESSING, G.L., AGRAWAL, D.K. Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.86, p.1307-1312, 2003.

BROWEN, N.L., GREIG, J.W. The system:Al₂O₃.SiO₂. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.7, p.238-249, 1924.

CAMERON, W.E. Mullite a substituted alumina. **Am. Miner.**, 62 (1977) p. 747-755.

CARTY, W.M., SENAPATI, U. Porcelain – raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **J. Am. Ceram. Soc.** 81, 1, p. 3-20, 1998.

CASTELEIN O., GUINEBRETIERE R., BONNET J. P., BLANCHART P. Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. **J.Eur. Ceram. Soc.** 21, p. 2369-2376, 2001.

CASTELEIN O., SOULESTIN B., BONNET J. P., BLANCHART P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. **Ceram. Intern.** 27, p. 517-522, 2001.

CHAUDHURI, S.P., PATRA, S.K. Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite. **Trans. Br. Ceram. Soc.** 97 (3) p.105-111, 1997.

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

CHEN, C. Y.,TUAN W. H. The processing of kaolin powder compact. **Ceram. Intern.**, 27,p. 795-800, 2001.

CHEN, C. Y.,TUAN, W. H.,LAN, G.S. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 20, p. 2519-2525, 2000.

CHEN, G., QI, H., XING, W., XU, N. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. **J. Memb. Scien.**, v. 318, p. 38-44, 2008.

CHEN, Y-F., WANG, M-C., HON, M-H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **J. Eur. Ceram.Soc.**(2003).

CHINELLATO, A.L., DE SOUZA, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura. In: **Cerâmica** 50, p.62-68, 2004.

CLARK, D.E., SUTTON, W.H. Microwave processing of materials. **An. Rev. Mat. Scie.**, 26, p.299-331, 1996.

CONAMA – Conselho nacional para assuntos do meio ambiente. Artigo 5º Inciso I e Artigo 9º Inciso II da Resolução 001 de 23/01/1996.

DAVIS, R.F., PASK, J.A. Diffusion and Reaction Studies in the System $Al_2O_3-SiO_2$. **J.Am.Ceram.Soc.**, 55, p.525-531, (1972).

DÉ, A., AHMAD, I., WHITNEY, D., CLARK, D.E. Ceramic Transactions, Microwave: Theory and applications in materials processing, Eds: Clark, D.E., Gac, F.D., Sutton, W.H. **J. Amer.Ceram. Soc.**, v.21, p.319, 1991a.

DÉ, A., AHMAD, I., WHITNEY, D., CLARK, D.E. Ceramic Transactions, Microwave: Theory and applications in materials processing, Eds: Clark, D.E., Gac, F.D., Sutton, W.H. **J. Amer.Ceram. Soc.**, Westerville, v.21, p.329, 1991b.

EBADZADEH, T. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties. **Mat. Sc. Eng.**, A 355 p.56-61, 2003.

EBADZADEH, T., SARRAFI, M.H., SALAHI, E. Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite. **Ceram. Intern.**, 35, 8, p.3175-3179, 2009.

ENBRI. Development of a framework for environmental assessment of building materials and components. (ENBRI proposal to European Community BRITE EURAM Program). Mimeo, 18 mar. 1994.

ENVIRONMENTAL, LEVANTAMENTOS E PROJETOS. Dossiê de ambiência do município de Ubá- RS, 1992. 163p.

ESHARGHAWI, A., PENOT, C., NARDOU, F. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. **J. Eur. Cer. Soc.**, 29, p.31-38, 2009.

FARIAS, C.E.G. Mineração e Meio Ambiente no Brasil. Relatório preparado para o CCGE. Outubro, 2002.

FERGUSSON, J.E. The heavy elements _ chemistry, impact and health effects. 5° ed. Pergamon Press, 1990. 614p.

FIELITZ, P., BORCHARDT, G., MECHNICH, P., SCHMUCKER, M. Kinetics of alumina segregation in mullite ceramics. **J.Eur. Ceram. Soc.** (2007).

GPI. Glass Packaging Institute Solid Waste & Recycling Policy. Disponível em: <<http://www.gpi.org/swp2.htm>>. Acesso em: 12 de julho de 2007.

GUNTHER, W.M.R. Minimização de resíduos e educação ambiental. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA, 7. Curitiba, 2000. **Anais**. Curitiba, 2000.

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

HIRATA, Y., AKSAY, I.A., KURITA, HORI, S., KAJI, H. Processing of mullite powders processed by CVD. **J. Am. Ceram. Soc.** p. 323-338,1990.

HONGTAO YU, HANXING LIU*, DABING LUO, MINGHE CAO. Microwave synthesis of high dielectric constant CaCu₃Ti₄O₁₂. **J. Mat. Proces. Tec.**, 208, p.145-148, 2008.

IBRAM (Instituto Mineral Brasileiro) – Panorama Mineral Brasileiro 2008. Disponível em: www.ibram.org.br. Acesso em: 26 de novembro de 2008.

IQBAL, Y., LEE, W.E. Fired porcelain microstructures revisited. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 82, 12, p. 3584-3590, 1999.

IQBAL, Y., LEE, W.E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 83, 12, p. 3121-3127, 2000.

JANNEY, M.A., CALHON, C.L., KIMREY, H.D. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: I, zircônia – 8% mol yttria. **J. Am. Ceram. Soc.**, 75, 2, p. 341-346, 1992.

JOHN, V.M. **Reciclagem de resíduos na construção civil – contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. São Paulo, SP, 2000. 102p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

JOHN, V.M.J. Panorama sobre a reciclagem de resíduos na construção civil. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 2., São Paulo, 1999. **Anais**. São Paulo, IBRACON, 1999. p. 44-45.

JOHNSON, D.L., SKAMSER, D.J., SPOTZ, M.S. Microwaves: Theory and applications in materials processing II, Eds: J. Binner, D. Whitaker, **J. Am. Ceram. Soc.**, 36, p.133, 1993.

JUETTNER, T., MOERTEL, H., SVINKA, V., SVINKA, R. Structure of kaolinite-alumina based foam ceramics for high temperature applications. **J.Eur.Ceram.Soc.**, 27, p. 1435-1441, 2007.

KAMSEU, E., LEONELLI, C., BOCCACCINI, D.N., VERONESI, P., MISELLI, P., PELLACANI, G., CHINJE MELO, U. Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. **Ceram. Intern.**, 33, p.851-857, 2007.

KANKA, B.; SCHNEIDER, H. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite. **J. Mater. Sc.**, 29, p.1239–1249, 1994.

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

KOMARNENI, S.; KOMARNENI, J. S.; NEWALKAR, B.; STOUT, S. Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites. **Mat. Res. Bull.** v.37, p.1025, 2002.

LEE, W.E., IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **J. Eur. Ceram. Soc.** ,21, p. 2583-2586, 2001.

LEE, J.; KUMAGAI, N.; WATANABE, T. AND YOSHIMARU, M. Direct fabrication of oxide films by a microwave-hydrothermal method at low temperature. **Sol. Stat. Ion.**,151, p.41, 2002.

LEE, W.E., JAYASEELAN, D.D., ZHANG, S. Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28, p. 1517-1525, 2008.

LEE, W.E., SOUZA, G.P., McCONVILLE, C.J., TARVORNPANICH, T., IQBAL, Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28, p. 465-471, 2008.

LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., MCMURDIE, H.F. Phase Diagrams for Ceramists. In: **J. Am. Ceram. Soc.**, Fig. 407 (1964).

LEVY, S.M. **Reciclagem do entulho da construção civil, para utilização como agregado de argamassas e concreto.** São Paulo, SP, 1997. 200p. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

LIMA, F.T.; GOMES, J.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L. Utilização do resíduo industrial resultantes do beneficiamento de caulim para fabricação de revestimentos cerâmicos. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 45, 2001, Florianópolis - SC. Anais. Associação Brasileira de Cerâmica, Florianópolis-SC, 2001. p. 1501-1512.

LIMA, M. S. Utilização do Resíduo de Caulim para uso em Blocos de Concreto sem Função Estrutural. 2005. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental)-Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB, 2005.

LIU, K.C., THOMAS, G. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- α alumina. In: **J. Am. Ceram. Soc.** ,77, 6, p.1545-1552, 1994.

LIU, K.C., THOMAS, G., CABALLERO, A., MOYA, J.S., AZA, S.D. **CERAMICS TODAY-TOMORROW'S CERAMICS**, p. 177-186, 1991.

LIU, K.C., THOMAS, G., CABALLERO, A., MOYA, J.S., AZA, S.D. Mullite formation in kaolinite- α -alumina. **Acta Metall. Mater.** 42 p.489-495,1994.

MAITI, K.N., KUMAR, S. Microstructure and properties of a new porcelain composition containing crystallizing glasses as replacement for feldspar. **Br. Ceram. Trans. J.**, 91(1), p.19-24, 1992.

MARTINS, I.M., SOUSA, J., CATARINO, L., VIEIRA, M.T., OLIVEIRA, M.M. The formation of mullite from rock wastes containing alumina and silica. **Key Eng. Mater.**, p.380-383, 2002.

MATSUOKA, M., WISPRIYONO, B., IGSIU, H. Biochemical Pharmacology, v. 59, p. 1573-1576, 2000.

MAZDIYASNI, K. S., MAH. Mechanical Properties of Mullite. **J. Am. Ceram. Soc.** 66, 10, p. 699-704, 1983.

MAZZA, D., RONCHETTI, S., COSTANZO, A., Atomistic simulations on mullite $Al_2(Al_{2+2xSi_{2-2x}}O_{10-x})$ in a variable range of composition. **J. Eur. Ceram. Soc.** , 28, p. 367-370, 2008.

MEDEIROS, J. de DEUS. Avaliação de impacto ambiental da sociedade brasileira para o progresso da ciência, 47, 1995.

MENEZES, R.R., DE ALMEIDA, R.R., SANTANA, L.N.L., NEVES, G.A., LIRA, H.L., FERREIRA, H.C. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica**, v.53, p. 192-199, 2007a.

MENEZES, R.R.; OLIVEIRA, M.F.; SANTANA, L.N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. **Cerâmica**, v.53, n°328, p.388-395, 2007b.

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **J.Mat. Proces. Tec.**, 190, p. 223-229, 2007c.

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

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mullita e alumina. **Cerâmica**, v. 53. p. 218-226, 2007e.

MENEZES, R. R. ; FARIAS, F. F. ; OLIVEIRA, M. F. ; SANTANA, L. N. L. ; NEVES, G. A. ; LIRA, H. L. ; FERREIRA, H. C. . Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies. **Waste Management & Research (ISWA)**, v. 27, p. 78-86, 2009a.

MENEZES, R. R. ; BRASILEIRO, M. I. ; GONÇALVES, W. P. ; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. ; FERREIRA, H. S. ; FERREIRA, H. C. . Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics. **Mat. Res.**, v. 12, p. 201-209, 2009b.

MENG, G., HUGGINS, R. A. New Chemical Method for Preparation of both Pure and Doped Mullite. In: **Mater. Res. Bulletin** v.18 (5),p. 581-588, 1993.

MILEIKO, S.T., SEREBRYAKOV, A.V., KIIKO, V.M., KOLCHIN, A.A., KURLOV, V.N., NOVOKHATSKAYA, N.I. Single crystalline mullite fibres obtained by the internal crystallisation method: Microstructure and creep resistance. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 29, p. 337-345, 2009.

MIRANDA, E. A. P., NEVES, G. A., LIRA, H. L. Reciclagem de Resíduos de Caulim e Granito Para Uso Como Matéria-Prima Cerâmica. **Anais do 45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, Florianópolis – SC, 2000.

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

NAOYUKI TAKAHASHI. Simple and rapid synthesis of ZnO nano-fiber by means of a domestic microwave oven. **Materials Letters**, v.62, p.1652-1654, 2008.

OHIRA, H., ISMAIL, M., YAMAMOTO, Y., AKIBA, T., SOMIYA, S. Mechanical properties of high purity mullite at elevated temperatures. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 16, p.225-229, 1996.

OKADA, K. Activation energy of mullitization from various starting materials. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28, p. 377-382, 2008.

OLIVEIRA, F.A.C., LIVRAMENTO, V., DELMAS, F. Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes – Densification behaviour. **J. Mat. Proc.Tec.**, v. 196, p. 101-108, 2008.

OSENDI, M.I., BAUDUÍN, C. Mechanical properties of mullite materials. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 16, p.217-224, 1996.

OZEL, E., TURAN, S., ÇORUH, S., ERGUN, O. N. **Waste Management and Research** , v.24, p.125, 2006.

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

PASK, J.A., TOMSIA, A.P. **J. Am. Ceram. Soc.**, 74, p.2367. 1991.

PENG, P., SORRELL, C. Preparation of mullite whiskers from topaz decomposition. **Mat. Lett.**, v. 58, p. 1288-1291, 2004.

PILUSO, P., GAILLARD, L., LEQUEUX, N., BOCH, P. Mullitization and Densification of $(3Al_2O_3 + SiO_2)$ Powder Compacts by Microwave Sintering. **J. Eur. Am. Soc.**, 16, p. 121-125, 1996.

PINATTI, D. G., CONTE, R. A., BORLINI, M. C., SANTOS, B. C., OLIVEIRA, I., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N., **J. Eur. Ceram. Soc.**, 26, p.305, 2005.

PINTO, T.P. **Metodologia para a gestão diferenciada de resíduos sólidos da construção urbana**. São Paulo, 1999. 189p. Tese Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

RAUPP-PEREIRA, F., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., LABRINCHA, **J.A. Ceram. Intern.**, 32, p.173, 2006.

ROCHA, A. K. A. Incorporação de Resíduo de Caulim em Argamassa de Alvenaria. 2005. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental)- Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB, 2005.

ROMUALDO R. MENEZES, GELMIRES A. NEVES, JOZILENE SOUZA, WEYNE A. MELO, HEBER S. FERREIRA & HEBER C. FERREIRA. Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.13, n.6, p.795–801, 2009.

ROUSSY, G., BENNANI, A., THIEBAUT, J.M. Temperature runaway of microwave irradiated materials. **J. Appl.Phys.**, v.62, p. 1167, 1987.

SACKS M. D., LEE H., PASK J. A. A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating high density mullite. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 167-208, 1999.

SACKS M. D., WANG, K., SCHEIFFLE, G.W., BOZKURT, N. Effect of composition on mullitisation behavior of α -alumina/silica micro composite powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, 80, p.663-672, 1997.

SAHNOUNE, F., CHEGAAR, M., SAHEB, N., GOEURIOT, P., VALDIVIESO, F. Algerian kaolinite used for mullite formation. **Appl. Clay Sc.**, v. 38, p. 304-310, 2008.

SAINZ, M. A., SERRANO, F. J., AMIGO, J. M., BASTIDA, J., CABALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 20, p. 403-412, 2000.

SANSEVERINO, A.M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25,4, p. 660-667, 2002.

SANTANA, L. N. L. et.al. Influência das matérias-primas em corpos cerâmicos contendo resíduo de caulim. Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2007, p. 1-12.

SARUHAN, B., ALBERS, W., SCHNEIDER, H. & KAYSSER, W. A. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ α – Al_2O_3 and amorphous SiO_2 / α – Al_2O_3 . **J. Eur. Ceram. Soc.**, 16 p. 1075 – 1081, 1996.

SARUHAN, B., VOSS, U. and SCHNEIDER, H. Solid solution range of mullite up to 1800 °C and microstructural development of ceramics. **J. Mater. Sc.**, 29, p.3261–3268, 1994.

SCHMUCKER, M., ALBERS, W., SCHNEIDER, H. Mullite formation by reaction sintering of quartz and α - Al_2O_3 – A TEM study. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 14, p.511-515, 1994.

SCHNEIDER, H, OKADA, K., PASK, J. Mullite Synthesis. Mullite and Mullite Ceramics. Chichester: Editora John Wiley & Sons Ltda, p. 105-119, 1994.

SCHNEIDER, H., KOMANERNI, S. **Mullite**. Federal Republic of Germany, 2005.

SCHNEIDER, H., SCHREUER, J., HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28, p.329-344, 2008.

SHE, J., MECHNICH, P., SCHMUCKER, M., SCHNEIDER, H. Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y_2O_3 addition. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 22, p. 323-328, 2002.

SHIMMA, E.M.I. Nutrição – nosso corpo mineral. **Globo Ciência**, v.5, n.52, p. 33-38, 1995.

SILVA, A.C. **Avaliação da contaminação, por crômio, de ecossistemas aquáticos situados próximos a Minas Gerais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997. (Dissertação de Mestrado).

SILVA, A.C., JORDÃO, C.P., PEREIRA, J.L., VIANA, R.F. **Revista Escola de Minas**, v.52, n.2, 1999.

SILVA, S. P. Caulim. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnrm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=65>>. Acesso em 25 de novembro de 2007.

SILVA, S.P. Caulim, Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível, em: www.dnrm.gov.br. Acesso em 10/10/2003.

SKINNER, B.J. **Recursos minerais da Terra**. São Paulo: Edgard Blucher, 1970. 140p.

SKOOG, A. J., MOORE, R. E. Refractory of the past for the future mullite and its use as a bonding phase. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 67, p. 1180-1185, 1988.

SOLA, E.R., TORRES, F.J., ALARCÓN, J. Thermal evolution and structural study of 2:1 mullite from monophasic gels. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 26, p. 2279-2284, 2006.

SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M., YANAGUCHI, T. Mullite powder from hydrothermal processing. In: **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 287-317, 1990.

SOUZA, M. F.; YAMAMOTO, J. Mullite a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**, v 45, p. 45-51, 1999.

SPOTZ, M.S., SKAMSER, D.J., JOHNSON, D.L. Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating. **J. Am. Ceram. Soc.**, 78, p.1041-1048, 1995.

SUTTON, W.H., BROOKS, M.H., CHABINSKY, I.J. Microwave Processing of Materials. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** 124, p.287-295, 1988.

SUTTON, W.H. Microwave Processing of Ceramic Materials. **J. Am. Ceram. Soc. Bull.**, 68, p.376-386, 1989.

THOSTENSON, E.T., CHOU, T-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v.30, p.1055–1071, 1999.

TINGA, W.R., VOSS, W.A.G. Microwave Power Engineering. New York: Academic, 1968.

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. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 19, p.2519-2527, 1999.

TULYAGANOV, D.U., OLHERO, S.M.H., RIBEIRO, M.J., FERREIRA, J.M.F., LABRINCHA, J.A. **J. Mater. Synth. Proc.** v.10, 6, p. 311, 2002.

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

VISWABASKARAN, V., GNANAM, F. D., BALASUBRAMANIAN, M. Mullitisation behaviour of south Indian clays. **Ceram. Intern.** v.28, p.557 – 564, 2002.

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

VOL'KHIN, V.V., KAZAKOVA, I.L., PONGRATZ, P., HALWAX, E. Mullite formation from highly homogeneous mixtures of Al₂O₃ and SiO₂. **Inorg. Mater.**, v. 36, p. 375-379, 2000.

WEISWEILER, W., EL GEASSY, A.A., OSEN, E.J. **Ber. Deutsh. Keram. Ges.** 66, p.357, 1989.

WILLIAMS, D.D., BUGIN, A., REIS, J.L.B.C. **Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: técnicas de revegetação.** Brasília: IBAMA, 1997. 96p.

WINKLER, H.G.F. (1974) Petrogenesis of metamorphic rocks. 3° edição. Springer: New York – Heidelberg – Berlin.

XIE, Z., YANG, J., HUANG, X., HUANG, Y. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 19, p. 381-387, 1999.

YU, H., LIU, H., LUO, D., CAO, M. Microwave synthesis of high dielectric Constant CaCu₃Ti₄O₁₂. **J. Mat. Proces. Techn.**, 208, p. 145-148, 2008.

YU, J., SHI, J.L., YUAN, O.M., YANG, Z.F., CHEN, Y.R. Mullitisation and Densification of alumina-rich aluminosilicate diphasic gel. **J. Mater. Sc. Lett.**, v.17, p.1691-1693, 1998.

YUNG, Y.G., PAIK, U. Contact damage and crack patterns whiteware layered structures. **Br. Ceram. Trans.** 100(1), p.9-15, 2001.

ZANOTTO, E.D., MARQUES, E.L., VERGANI, J.A.C. REFORMIX 2.0,
Concurso Nacional de Software Tecnológico, Universidade Federal de São
Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais, 1994.

