

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

**OBTENÇÃO DE MULITA NANOMÉTRICA A PARTIR DE BENTONITAS
DELAMINADAS**

JOSILEIDO GOMES

Campina Grande - PB

Agosto /2011

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

**OBTENÇÃO DE MULITA NANOMÉTRICA A PARTIR DE BENTONITAS
DELAMINADAS**

Josileido Gomes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadores: Prof. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana
Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande, PB
Agosto/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G633o Gomes, Josileido.
Obtenção de mulita nanométrica a partir de bentonitas delaminadas /
Josileido Gomes. — Campina Grande, 2011.
102 f.: il. col.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Referências.

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


1. Síntese de Mulita. 2. Nanometria. 3. Microondas. I. Título.


CDU – 666.762.14(043)


**OBTENÇÃO DE MULITA NANOMÉTRICA A PARTIR DA BENTONITAS
DELAMINADAS.**


Josileido Gomes


Tese Aprovada em 26/08/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:

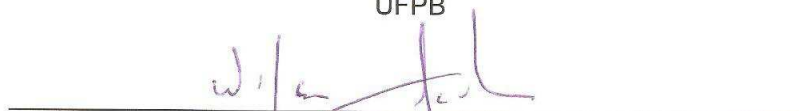

Dr.^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
(Orientadora)
UAEMa/UFCG


Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Co-Orientador)
UFPB


Dr.^a. Edilane Laranjeira
(Examinadora Externa)
UEPB


Dr. Reginaldo Severo de Macedo
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG


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


Dr. Wilson Acchar
(Examinador Externo)
UFRN

Dedicatória

Aos meus pais, **Alexandrino Gomes Vieira** (in memorian) e a **Neusa Gomes da Silva**. A minha irmã **Francisca Gomes Vieira**, A minha esposa, **Clautides Ribeiro de Oliveira (Cacá)**. E a toda da minha família e amigos.

Dedico.

VITAE DO CANDIDATO

- Químico Industrial UEPB (2003).
- Engenheiro de Materiais UFCG (2001).
- Mestre em Engenharia Química UFCG (2005).

Agradecimentos

A Deus, pela força suprema do seu poder em todos os momentos.

A toda minha família que sempre me deu apoio.

À professora Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana pela competência, motivação e orientação deste trabalho.

Ao professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes - Co-orientador, pela orientação e colaboração.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), pelos conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. Hélio de Lucena Lira (primeiro orientador, iniciação científica).

Ao professor Dr. Reginaldo Severo de Macêdo (examinador interno- (UAEM-UFCG), pela colaboração).

A professora Dr^a Lizandra F. A. Campos (examinadora externa - UFPB), pela colaboração.

Ao professor Dr. Heber Carlos Ferreira pela pelas sugestões.

Aos alunos de iniciação científica, Alisson Israel Oliveira Rocha e Neyfson A. Azevedo.

Ao professor Dr. Wilson Acchar (examinador externo - UFRN).

À professora Dr^a Edilane Laranjeira (examinadora externa, CCT-UEPB).

Ao professor Dr. Gelmires de Araújo Neves, pelo o uso das instalações do Laboratório de reciclagem (RESIDLAB) e pela colaboração na defesa de seminário e qualificação.

A todos aqueles de que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho, certamente foram importantes durante o trajeto percorrido.

Aos colegas com os quais tive o privilégio de conviver no laboratório de reciclagem.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A Márcia, secretaria programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat).

A banca examinadora pelas sugestões e contribuição que dela vieram.

OBTENÇÃO DE MULITA NANOMÉTRICA A PARTIR DE BENTONITAS DELAMINADAS

RESUMO

A nanotecnologia compreende um novo paradigma na ciência, em que as dimensões e as propriedades dos materiais são tratadas na escala nanométrica. Os materiais cerâmicos nanométricos passaram a ser pesquisados, com mais intensidade, a partir da década de 90, com destaque para os materiais cerâmicos mulíticos. A mulita é uma fase cerâmica cristalina termodinamicamente estável do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e apresenta excelentes propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, ópticas entre outras, despertando interesse em sintetizá-la, principalmente, através da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de minerais que apresentem esses óxidos em sua composição, entre estes minerais pode-se destacar a bentonita. A bentonita além de apresentar os óxidos supracitados em sua composição, quando delaminada pode-se obter dimensões de partículas nanométricas, o que a torna um precursor em potencial para a produção de nanopós de mulita. Precursores nanométricos são mais reativos e facilitam a dissolução dos íons alumínio no líquido formado durante a síntese, favorecendo a formação da fase mulita em temperaturas cada vez mais baixas. O processamento de síntese e sinterização por microondas permite economia de energia e obtenção de uma microestrutura mais refinada, pois o aquecimento é volumétrico e a taxa de aquecimento é alta, favorecendo os processos de difusão e as reações químicas. O objetivo deste trabalho foi obter pós de mulita nanométricos e submicrométricos, utilizando argilas bentoníticas delaminadas como materiais precursores e realizar a síntese por aquecimento rápido em microondas. As bentonitas foram beneficiadas e caracterizadas química, física e mineralogicamente. O processo de síntese foi realizado em forno de microondas doméstico, durante 10, 15, 20 e 25 minutos e em seguida realizou-se a remoção da fase vítrea. As amostras submetidas às etapas supracitadas foram caracterizadas por difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura. Com base nos resultados observou-se que a hidratação e o congelamento favoreceram a delaminação das argilas bentoníticas e que esses procedimentos foram mais eficazes para a argila contendo baixo teor de óxido de sódio; as amostras delaminadas apresentaram melhor desempenho durante o processo de síntese, ficando evidenciado pelo maior percentual de fase mulita formada e menor tamanho médio de cristal e o processo de aquecimento em forno de microondas favoreceu a formação da fase mulita para o tempo de 25 minutos. Quanto ao aspecto microestrutural da mulita, todas as amostras apresentaram formatos acirculares e de fibras.

Palavras - chaves: síntese de mulita, nanometria, microondas.

GETTING NANOMETRIC MULLITE STARTING DELAMINATED BENTONITE**ABSTRACT**

Nanotechnology comprises a new paradigm in science, in which the dimensions and material properties are treated at the nanoscale. The nanosized ceramic materials has been investigated, with more intensity, from the 90's, with emphasis on ceramic materials muliti. The mullite ceramic phase is a thermodynamically stable crystalline $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ system and has excellent thermal properties, electrical, mechanical, optical and others, arousing interest in synthesizing it, mainly through a mixture of Al_2O_3 and SiO_2 or from minerals these oxides present in its composition, between these minerals can be pointed out the bentonite. Bentonite addition to presenting the above oxides in its composition, delaminated when you can get the dimensions of nano-sized particles, which makes it a potential precursor for the production of nanopowders of mullite. Nanosized precursors are more reactive and facilitate the dissolution of aluminum ions in the liquid formed during the synthesis, favoring the formation of mullite phase in increasingly lower temperatures. The synthesis and processing of microwave sintering enables energy saving and obtaining a more refined microstructure, because the heating is volumetric and the heating rate is high, favoring the diffusion processes and chemical reactions. The objective of this study was to obtain nanosized powders and submicron mullite, using materials such as bentonite clay delaminated precursors for the synthesis and rapid heating in the microwave. The bentonites were processed and characterized chemically, physically and mineralogically. The synthesis process was conducted in a household microwave oven for 10, 15, 20 and 25 minutes and then there was the removal of the vitreous samples submitted to the above steps were characterized by x-ray diffraction scanning electron microscopy. Based on the results showed that: hydration and freezing favored the delamination of bentonite clay and that these procedures were more effective for clay containing low sodium oxide; delaminated samples showed better performance during the synthesis process, getting evidenced by the higher percentage of mullite phase formed and smaller average size of crystal and the heating process in a microwave oven favored the formation of mullite phase to the time of 25 minutes. Regarding the aspect of mullite microstructure, all samples showed acicular shapes and fiber.

Key - words: synthesis, nanometric, microwave.

Publicações

Avaliação do Tempo de Decantação no Fracionamento de Argilas Bentonitas, 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009

Estudo do Efeito da Hidratação e do Congelamento na Delaminação de Bentonitas, 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010

Sintetização de Mullita Nanométrica por Microondas a Partir Bentonitas Delaminadas, 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Cbc 2011.

Mullite Evidence For Rapid Firing From Bentonite Clay Of Paraíba, Ptech 2010- Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, *Materials Science Forum*.

Delaminação e Separação de Frações Nanométrica de Argilas Bentoníticas Via Centrifugação, 19º Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos de Jordão-Sp, 2010

Study Of Effect of Parameters of Delamination Bentonite For Use In Obtaining Mullite Nanometric, Ismanam- 8th International Symposium On Metastable, Amorphous And Nanostructured Materials, 2011

Synthesis of Mullita Nanometric From Delaminated Bentonite -Study of The Percentage of Stages And Size Of Crystal, Ptech 2011- Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, *Materials Science Forum*.(Aceito)

SUMÁRIO

| | |
|--|----------|
| CAPÍTULO 1..... | 1 |
| 1.0 Introdução..... | 1 |
| 1.1 Objetivos..... | 3 |
| 1.2 Objetivos específicos..... | 3 |
| CAPÍTULO 2..... | 4 |
| 2.0 Revisão bibliográfica..... | 4 |
| 2.1 Materiais cerâmicos nanoestruturados | 4 |
| 2.2 Argilas esmectíticas..... | 5 |
| 2.3. Delaminação de bentonita..... | 8 |
| 2.3.1 Métodos de delaminação de bentonitas..... | 9 |
| 2.3.1.1 Delaminação mecânica..... | 10 |
| 2.3.1.2 Delaminação mecânica associada à hidratação e congelamento..... | 11 |
| 2.3.1.3 Delaminação de argilas por sonicação..... | 12 |
| 2.4 Separação de fases..... | 13 |
| 2.5 Mulita..... | 16 |
| 2.5.1 Propriedades e aplicações da mulita..... | 16 |
| 2.5.2 Diagramas de fases e microestrutura da mulita..... | 18 |
| 2.5.3 Etapas da formação da mulita (SiO ₂ - Al ₂ O ₃)..... | 19 |
| 2.5.4 A cristobalização no sistema (SiO ₂ - Al ₂ O ₃)..... | 21 |
| 2.5.5 Mecanismos de formação da mulita..... | 22 |
| 2.5.6 Efeito das impurezas na formação da mulita..... | 25 |
| 2.5.7 Síntese da mulita..... | 26 |
| 2.6 Aquecimento por microondas..... | 27 |
| 2.6.1 Diferenças entre o processamento térmico convencional e microondas. | 28 |
| 2.6.2 Vantagens do uso das microondas..... | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 2.6.3. Síntese de mulita usando microondas..... | 30 |
| 2.7 Dissolução da fase vítrea formada durante a síntese..... | 32 |
| 2.7.1 Ácido fluorídrico..... | 33 |
| 2.7.2 Corrosividade do ácido fluorídrico..... | 34 |
| CAPÍTULO 3..... | 35 |
| 3.0 Materiais e métodos..... | 36 |
| 3.1 Beneficiamento das amostras de bentonitas..... | 36 |
| 3.2 Caracterizações..... | 39 |
| 3.3 Análise química(AQ)..... | 39 |
| 3.4 Análise granulométrica(AG)..... | 40 |
| 3.5 Análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG)..... | 40 |
| 3.6 Difração de Raios X (DRX)..... | 40 |
| 3.7 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE)..... | 41 |
| 3.8 Processos de delaminação em moinho de bolas a úmido..... | 41 |
| 3.9 Moinho de bolas após hidratação..... | 42 |
| 3.10 Hidratação e congelamento..... | 42 |
| 3.11 Separação de fases pelo processo de centrifugação..... | 43 |
| 3.12 Síntese por microondas..... | 44 |
| 3.13 Remoção da fase vítrea..... | 45 |
| CAPÍTULO 4..... | 46 |
| 4.0 Resultados e discussão..... | 46 |
| 4.1 Caracterização química e mineralógica..... | 46 |
| 4.1.1 Caracterização química..... | 46 |
| 4.1.2 Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/ATG)..... | 47 |
| 4.1.3 Difração por raios X (DRX)..... | 50 |
| 4.1.4 Análise granulométrica (AG)..... | 51 |
| 4.2 Processo de desaglomeração e separação de fases..... | 52 |
| 4.2.1 Efeito do tempo de desaglomeração e sedimentação..... | 52 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.2 Efeito da hidratação e do congelamento na delaminação..... | 53 |
| 4.2.3 Processo de separação de partículas por centrifugação a 1000, 1500 e 2000 rpm..... | 56 |
| 4.2.4 Efeito da hidratação, congelamento, desaglomeração e centrifugação a 1500 rpm nas amostras estudadas..... | 59 |
| 4.3 Processo de multização das amostras beneficiadas e delaminadas..... | 60 |
| 4.3.1 Análise por DRX do pó sintetizado em microondas para as amostras beneficiadas..... | 60 |
| 4.3.2 Difratoograma do pó obtido após purificação com ácido fluorídrico..... | 65 |
| 4.3.3 Tratamento com ácido fluorídrico amostras beneficiadas..... | 66 |
| 4.3.4 Estimativa teórica do percentual de mulita no diagrama ternário (SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O) para as amostras de bentonitas beneficiadas..... | 66 |
| 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura das amostras submetidas à síntese durante 25 minutos..... | 70 |
| 4.4 Caracterização química e mineralógica das amostras A1 e B1..... | 79 |
| 4.4.1 Caracterização química | 79 |
| 4.4.2 Difração de raios X (DRX)..... | 81 |
| 4.4.3 Capacidade de troca de cátions (CTC)..... | 81 |
| 4.4.4 Área específica (AE)..... | 82 |
| 4.4.5 Síntese e purificação com ácido fluorídrico das amostras delaminadas..... | 83 |
| 4.4.6 Estimativa teórica do percentual de mulita no diagrama ternário (SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O) para as amostras de bentonitas delaminadas..... | 87 |
| CAPÍTULO 5..... | 92 |
| 5.0 Conclusões..... | 92 |
| CAPÍTULO 6..... | 93 |
| 6.0 Sugestões..... | 93 |
| CAPÍTULO 7..... | 94 |
| 7.0 Referências..... | 94 |

TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 1 - Descrição das propriedades da mulita..... | 17 |
| Tabela 2 - Composição química das amostras estudadas..... | 46 |
| Tabela 3 - Análise granulométrica das amostras de bentonitas após beneficiamento..... | 51 |
| Tabela 4 - Análise granulométrica das amostras A, B e C, para a fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.)..... | 53 |
| Tabela 5 - Análise granulométrica das amostras A, B e C, fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.), após sedimentação em provetas..... | 53 |
| Tabela 6 - Análise granulométrica das amostras A, B beneficiadas e C industrializada, fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.) após centrifugação..... | 57 |
| Tabela 7 - Fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.), amostras A, B delaminadas e C industrializada submetidas à centrifugação a 1500 rpm por 6 minutos..... | 60 |
| Tabela 8 - Percentuais de fase mulita e o tamanho médio do cristal após síntese por 25 minutos e purificação com ácido fluorídrico..... | 67 |
| Tabela 9 - Processo de cristalização da mulita, amostras (A e B) de acordo com o diagrama de fases ternário do sistema SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - K ₂ O..... | 69 |
| Tabela 10 - Composição química das amostras delaminadas..... | 80 |
| Tabela 11 - CTC das amostras das argilas beneficiadas (A e B) e delaminadas (A1 e B1)..... | 82 |
| Tabela 12 - Área específica das amostras beneficiadas A e B e delaminadas A1 e B1..... | 82 |
| Tabela 13 - Percentuais de fases e o tamanho médio do cristal, amostras A1 e B1 após purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos..... | 86 |
| Tabela 14 - Processo de cristalização da mulita, amostras (A1 e B1) de acordo com o diagrama de fases ternário do sistema SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - K ₂ O..... | 87 |

FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura de quatro lamelas da bentonita..... | 7 |
| Figura 2 - Microestrutura da montmorilonita..... | 9 |
| Figura 3 - Tubos de mulita utilizados em fornos..... | 17 |
| Figura 4 - Tijolos de mulita ou de compósitos de mulita e corundum..... | 17 |
| Figura 5 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 18 |
| Figura 6 - Diagrama de fases ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ | 21 |
| Figura 7a - Padrão de aquecimento em forno convencional..... | 29 |
| Figura 7b - Padrão de aquecimento em forno de microondas..... | 29 |
| Figura 8 - Mina de bentonita Fazenda Campos Novos, município de Cubati-PB..... | 36 |
| Figura 9 - Fluxograma do processo de mulitização amostras beneficiadas. | 37 |
| Figura 10 - Fluxograma do processo de mulitização amostras delaminadas | 38 |
| Figura 11 - Amostra de bentonita bruta da mina de Cubati-PB..... | 39 |
| Figura 12 - Moinho de galga usado no beneficiamento..... | 39 |
| Figura 13 - Amostra de bentonita após congelamento..... | 43 |
| Figura 14 - Forno microondas usado..... | 44 |
| Figura 15 - Manta e susceptor usado no auxílio ao aquecimento..... | 45 |
| Figura 16 - Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG) amostras A (a), B(b) e C(c)..... | 49 |
| Figura 17 – Difrátogramas das amostras A, B e C..... | 50 |
| Figura 18 - Microscopia da amostra A, beneficiada (a) e após hidratação, congelamento e desaglomerada (b)..... | 56 |
| Figura 19 – Difrátogramas das amostras (A(a), B(b) e C(c) após síntese, tempo variando de 10 a 25 minutos..... | 62 |
| Figura 20 – Difrátogramas das mostras A (a), B (b) e C (c) purificadas com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos..... | 65 |
| Figura 21 – Micrografia das amostras A(a), B(b) e C(c) após síntese 25 minutos..... | 72 |
| Figura 22 - Micrografia da amostra A tratada com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos..... | 74 |
| Figura 23 - Micrografia da amostra B tratada com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos..... | 76 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 24 – Micrografia da amostra C tratada com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos..... | 78 |
| Figura 25 – Difractogramas das amostras A e B após delaminação..... | 81 |
| Figura 26 – Difractogramas das amostras delaminadas após síntese por 25 minutos (a), e tratadas com ácido fluorídrico (b)..... | 85 |
| Figura 27 – Micrografias da amostra A1 após síntese e purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos..... | 89 |
| Figura 28 – Micrografias da amostra B1 após síntese e purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos..... | 90 |

Lista de Simbologia e abreviaturas

- AE** - Área específica;
- AG** - Análise granulométrica por difração a laser;
- ATD** - Análise térmica diferencial;
- ATG** - Análise térmica gravimétrica;
- CCT** - Centro de Ciências e Tecnologia;
- CAPES** - Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior;
- CQ** - Composição química;
- CTC** - Capacidade de troca de cátions;
- DRX** - Difração de raios X;
- EDX** - Análise química por fluorescência de raios X
- PR** - Perda ao rubro;
- UAEMa** - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais;
- UFCG** - Universidade Federal de Campina Grande;
- PF** - Perda ao fogo;
- MEV** - Microscopia eletrônica de varredura;
- D4** - Desaglomeração por quatro horas;
- D4S** - Desaglomeração por quatro horas e sedimentação em provetas por 24 horas;
- D8** - Desaglomeração por oito horas;
- D8S** - Desaglomeração por oito horas e sedimentação em provetas por 24 horas;
- A1** - Amostra A delaminada;
- B1** - Amostra B delaminada;
- nm** - Nanômetro;
- µm** - Micrometro;
- RESIDLAB** - Laboratório de reciclagem;
- Vol.**- volume.

1.0 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia compreende um novo paradigma na ciência, em que as dimensões e as propriedades dos materiais são tratadas na escala nanométrica. O prefixo “nano” vem do grego “anão” e é utilizado para designar uma parte em um bilhão, ou seja, um nanômetro (1 nm ou 10^{-9} m) e corresponde a um bilionésimo de um metro (BONACIN, 2011). O grande interesse por materiais nanoestruturados vem das mudanças significativas nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas a características, tais como: mudanças nas propriedades elétricas, térmicas, grande estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, e superplasticidade (GLEITER, 1992; GUIMARÃES, 2006).

Os materiais cerâmicos nanométricos passaram a ser pesquisados, com maior intensidade, a partir da década de 90, com destaque para os materiais cerâmicos mulíticos, devido as suas excelentes propriedades mecânicas a elevadas temperaturas, boa estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, entre outras propriedades importantes (SOUTO et al., 2008; BAGCHI et al., 2010).

A mulita é uma fase cerâmica cristalina termodinamicamente estável do sistema SiO_2 Al_2O_3 . Devido as excelentes propriedades, o grande número de aplicações e a escassez, desse mineral, muitos pesquisadores procuram sintetizá-la, principalmente, através das misturas dos óxidos Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de minerais que apresentam esses óxidos em sua composição (SANTANA et al., 2008; SANTANA et al., 2009), entre estes minerais pode-se destacar a bentonita (BAGCHI et al., 2010; GOMES et al., 2010).

A maioria dos métodos de síntese de mulita (sol-gel, co-precipitação, aquecimento em forno convencional) apresenta custo elevado, pois, além da utilização de precursores de alto custo, necessitam de tempos e temperaturas elevadas, dificultando a obtenção de pós nanométricos, sem a presença de

agregados e partículas anisométricas, características estas que dificultam a obtenção de corpos compactos densos e microestrutura refinada após sinterização.

O método mais eficiente para a produção de mulita nanométrica é uma busca constante, sendo o método mais adequado o que melhor se adaptar as propriedades almeçadas no produto final, considerando as solicitações mecânicas, a temperatura de aplicação, severidade química do ambiente, entre outros, aliado ao menor custo de produção. A tecnologia de queima rápida em microondas e a utilização de precursores nanométricos, ricos em sílica e alumina surgem como uma das alternativas que pode ser aplicada de maneira eficiente na obtenção da mulita nanométrica, a custos relativamente mais baixos.

A utilização de tecnologia de microondas como uma fonte não convencional de energia vem atraindo interesses como uma alternativa para os processamentos térmicos convencionais (MENEZES et al., 2007a; SOUTO et al., 2008); Diferentemente do que ocorre quando o aquecimento é realizado por convecção, em que a energia é transferida lentamente da superfície para o interior da amostra, nas reações feitas em fornos de microondas os reagentes absorvem diretamente a energia gerada pelo aparelho, provocando um aquecimento volumétrico do material em um curto espaço de tempo. Portanto, quanto mais rápido o aquecimento menor a aglomeração das partículas e menor o tamanho das partículas obtidas. (TEIXEIRA et al., 2010).

O uso de fontes precursoras de alta reatividade e que possuam em sua estrutura íons de alumínio e silício favorecem as reações químicas durante a síntese, destacando-se neste estudo a potencialidade das argilas bentonitas para essa função, pois quando delaminadas apresentam dimensões nanométricas, o que facilita a interação química durante a síntese, reduzindo a temperatura de multização.

Assim, essa pesquisa visa contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia pouco utilizada no país e de domínio de apenas alguns grupos de pesquisa no mundo, que é a síntese de nanopós de mulita por queima rápida em forno de microondas a partir de bentonitas delaminadas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem por objetivo a síntese de pós de mulita nanométricos e submicrométricos, utilizando argilas bentoníticas delaminadas como materiais precursores, por meio da técnica de preparação de pós por aquecimento rápido em microondas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

1. caracterizar química, física e mineralogicamente as argilas bentoníticas, por meio de análise química e análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/ATG); análise granulométrica (AG), e difração por raios X (DRX);
2. definir o procedimento mais eficiente para a delaminação das argilas bentoníticas, aliado a processos de desaglomeração de modo a garantir a obtenção de precursores com dimensões nanométricas e sub-micrométricas;
3. estudar as variáveis do processo de aquecimento das argilas em microondas, analisando a influência da potência aplicada e a taxa de aquecimento.
4. caracterizar os pós obtidos frente ao ciclo de queima rápido no microondas, através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
5. purificar os pós obtidos, removendo a fase vítrea presente após a formação da mulita;
6. caracterizar os pós obtidos, analisando a pureza e a mineralogia dos mesmos, e quantificar os percentuais de fases formadas e o tamanho médio do cristalitos.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais cerâmicos nanoestruturados

A nanotecnologia compreende um novo paradigma na ciência, em que as dimensões e as propriedades dos materiais são tratadas na escala nanométrica. Tais materiais passam a apresentar novos comportamentos ou propriedades diferentes daquelas observadas em escalas macroscópicas. O prefixo “nano” vem do grego e significa “anão” e é utilizado para designar uma parte em um bilhão, ou seja, um nanômetro (1 nm ou 10^{-9} m) e corresponde a um bilionésimo de um metro (BONACIN, 2011).

O estudo da ciência e tecnologia em escala nanométrica tem despertado interesse da comunidade científica nas últimas décadas. As cerâmicas nanométricas têm sido muito pesquisadas desde a década de 90. É considerado material nanoestruturado qualquer material, com estrutura policristalina ou amorfa, na forma de camadas, barras ou cristalitos que contenha partículas ou grãos. Materiais nanoestruturados diferem dos materiais convencionais pelas suas dimensões estruturais e normalmente quando comparados nas mesmas condições (mesma composição química, por exemplo) apresentam melhores propriedades. Isto se deve a microestrutura e distribuição dos grãos, morfologia de contorno de grãos, contorno de interfaces e arranjo atômico formados nos produtos finais (BORSA et al., 1996). O grande interesse por materiais nanoestruturados vem das mudanças significativas nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas a características, tais como: enormes mudanças nas propriedades elétricas, térmicas, grande estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, diminuição no tamanho de falhas, super plasticidade. Também foram identificadas variações em relação às propriedades como: coeficiente de expansão térmica, susceptibilidade magnética, saturação magnética e propriedades supercondutoras, além de outros aspectos como melhoria na sinterabilidade, redução

nos tamanhos de defeitos e deformações plásticas em temperaturas altas, comportamento superplástico (GUIMARÃES, 2006).

Historicamente, podem ser distinguidos dois períodos de desenvolvimento em pesquisa e aplicação de microestruturas finas. *O primeiro* compreende o período de 1870 a 1970, quando foi reconhecido que a microestrutura dos materiais é um parâmetro determinante nas suas propriedades físicas. *O segundo período* de desenvolvimento na área de microestruturas ultrafinas iniciou-se por volta de 1970, com o reconhecimento de que estas microestruturas permitiam a geração de uma grande fração de sólidos com novas estruturas atômicas e/ou eletrônicas (GREER, 1998).

2. 2 Argilas esmectíticas

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água. As esmectitas contêm argilominerais da série montmorilonita-beidelita. A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas (SILVA, 2008).

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por "bentonitas". O nome "bentonita" é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA.

De acordo com Sousa Santos (1992), a ocorrência mais comum é de esmectitas policatiônicas com predominância de um cátion como o Na^+ nas bentonitas de Wyoming (EUA) ou Ca^+ nas bentonitas do Mississippi (EUA).

As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única bentonita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista - Estado da Paraíba (ZANDONADI, 1982; SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas esmectitas são os principais constituintes (80-90%) das bentonitas, esses argilominerais são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta (MURRAY, 2000 apud MENEZES et al., 2008b).

No Brasil é comum o uso dos termos "bentonita" e "bentonítico" para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou à composição mineralógica. Por outro lado, o mais importante industrialmente são as propriedades tecnológicas. Por isso, se argilas esmectíticas, de quaisquer origens geológicas, que apresentarem propriedades tecnológicas iguais ou superiores as de bentonitas naturais, não há objeção em serem chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais aceita de bentonita é que é uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais (naturais) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade (MENEZES et al., 2008a).

Conforme apresenta a Figura 1, as esmectitas apresentam-se como lamelas, estrutura básica formada por duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de magnésio e alumínio, numa estrutura de tipo 2:1. As folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas (ARANHA et al., 2007).

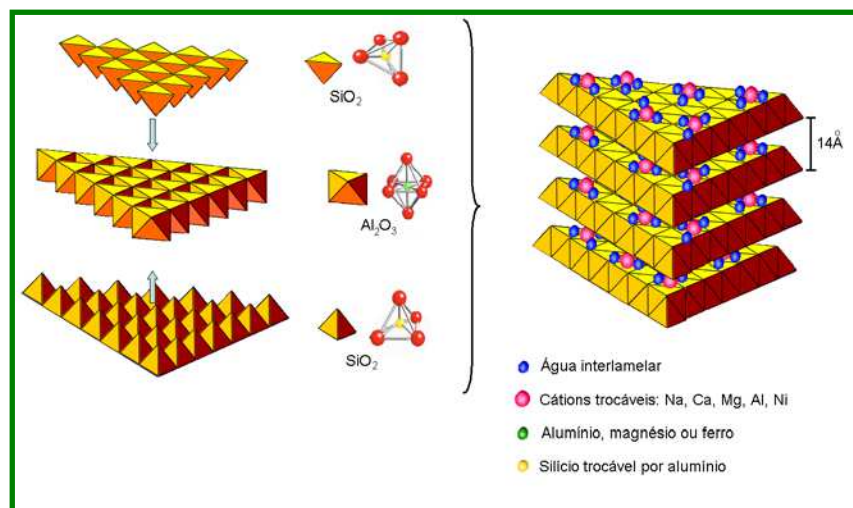


Figura 1 - Estrutura de quatro lamelas da bentonita
Fonte: MARTINS, 2007.

Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou outros. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cátions monovalente por célula unitária (SOUZA SANTOS, 1992).

Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions. De acordo com os cátions fixados às camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente (distância interplanar acima de 4,0 nm). Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica (SOUZA SANTOS, 1992).

As intercamadas (galerias) são ocupadas por cátions trocáveis, tipicamente Na^{1+} ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga devido a substituições isomórficas parciais do Al^{3+} por um íon metálico de menor valência, como por exemplo, Fe^{2+} (QIN et al., 2003).

As argilas bentoníticas são largamente utilizadas em muitos setores industriais, sendo incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, em virtude de sua elevada área específica e capacidade de troca de cátions (MENEZES et al., 2008a).

Os principais usos das bentonitas podem ser divididos em três categorias: na primeira estão incluídas as aplicações como fundições, materiais de vedação em engenharia civil, pelletização de minérios de ferro e em fluidos de perfuração, sendo estas as que apresentam maior consumo; na segunda, estão às aplicações de menor consumo como em tintas, adesivos, usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação de águas e na terceira, estão incluídas as novas tendências, como nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas (MENEZES et al., 2008b).

2.3 DELAMINAÇÃO DE BENTONITA

A delaminação da bentonita é um processo onde as lamelas são completamente separadas. O tratamento mecânico de argilas é de grande importância na preparação e processamento de matérias-primas, a reatividade superficial pode ser aumentada assim como a sua granulometria reduzida através de moagem a úmido ou a seco (POLI et al., 2008).

É importante notar que algumas argilas exibem uma área superficial pequena devido às dificuldades de delaminações. Assim, métodos de redução de tamanho de partículas podem ser usados para aumentar a área superficial e redução da granulometria para eventuais aplicações (POLI et al., 2008).

De acordo com Dennis et al., (2001) as argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas. Cada lâmina mede 1nm, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas, ou seja, espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes na argila ocupariam uma área de 750 m²/g, o que resulta em elevada área superficial. Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado

de dispersão – a separação das lâminas aumenta sua área de superfície exposta com as cargas atraindo as moléculas de água criando o efeito gel.

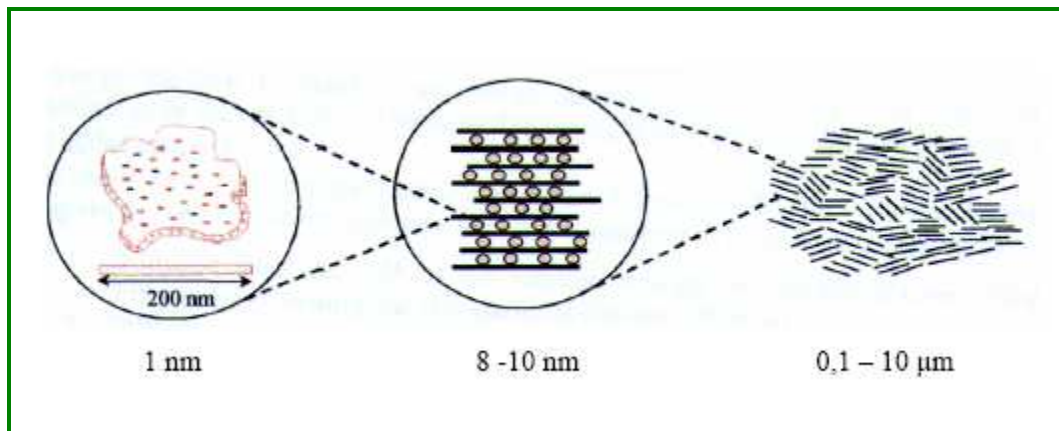


Figura 2 - Microestrutura da Montmorilonita.

Fonte: KORNMANN, 2001.

A Figura 2 mostra a microestrutura da montmorilonita, pode-se observar com relação à microestrutura cada partícula lamelar da bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura, sendo considerada por isso um material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, e possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados ou aglomerados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm , (KORNMANN, 2001). As argilas lamelares podem ser delaminadas em cristalitos de dezenas de nanômetros de espessura (tactóides) ou até mesmo em lamelas individuais, com espessura de aproximadamente 1 nm (LEBARON, 2000).

2.3.1 Métodos de delaminação de bentonitas

Os argilominerais vêm sendo crescentemente utilizados com fins tecnológicos e industriais, a sua aplicação nesses âmbitos exige trabalhabilidade apropriada, que pode ser melhorada pela diminuição do tamanho de partícula (PÉREZ-RODRIGUEZ et

al., 2004). Por isso existem inúmeras pesquisas voltadas para a obtenção de partículas nanométricas e submicrométricas.

2.3.1.1 Delaminação mecânica

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica melhorando assim algumas propriedades como: a velocidade de reação de determinada matéria - prima, mistura de um modo mais uniforme de vários materiais e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (RIBEIRO, 2001).

Desaglomerar partículas evita que agregados ou aglomerados sejam confundidos com partículas individuais (GERMAN, 1996) e alguns processos são utilizados, com o intuito de fornecer energia suficiente para separá-las por forças superficiais, um desses processos é agitação mecânica (OLIVEIRA, 2007).

Tratamentos mecânicos, como as moagens a seco ou a úmido, são os mais utilizados para a delaminação de argilas, entretanto, sabe-se que a moagem produz não apenas a redução no tamanho de partícula, mas também variados efeitos na estrutura e nas propriedades dos argilominerais, como a destruição da estrutura cristalina, agregação e modificações nas propriedades superficiais, que são geralmente indesejáveis para a maioria das aplicações (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2006).

Pequenos tempos de moagem resultam na redução do tamanho de partícula (delaminação e redução do tamanho), enquanto tempos maiores de moagem conduzem também a uma degradação estrutural intensa, com perda do formato lamelar, contaminação e uma amorfização progressiva com formação de aglomerados (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2004), o ideal é que a delaminação e a diminuição da espessura e do diâmetro de partícula seja substancial mantendo a estrutura cristalina

inicial da argila e conseqüentemente as suas propriedades (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2002).

Estudos feitos por LACOCCA e GERMAN (1997), a fim de avaliar os efeitos dos pós na determinação do tamanho de partículas, concluíram que pós muito finos tendem a formar aglomerados, dificultando a dispersão e a análise do tamanho das partículas.

Segundo OLIVEIRA et al., (2000), pós finos entre 1 μm e 0,001 μm , apresentam forte tendência à aglomeração, permanecendo unidos por atrações de origem eletrostática, que são acentuadas em meio líquido, afetando diretamente o estado de dispersão. Evita-se a aglomeração, através de forças de repulsão que superem as forças de atração, por meio do desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas, obtidas pela adição de um dispersante catiônico ou aniônico (OLIVEIRA et al., 2000; GOUVEA, 2001).

2.3.1.2 Delaminação mecânica associada à hidratação e congelamento

Um dos métodos para classificar as bentonitas é baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem (BOTELHO, 2006).

Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (se precipitam ou floculam) rapidamente quando em dispersões aquosas (BOTELHO, 2006), enquanto à bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água inchando e aumentando de volume, podendo atingir 20 vezes o volume inicial quando colocada em contato com a água (SOUSA SANTOS, 1992). A adsorção de água, de modo contínuo, para bentonita sódica, provoca um esfoliamento ou delaminação

individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos exclusivos típicos e característicos (MORGADO, 1998).

A água é composta por dois elementos químicos: hidrogênio e oxigênio, representados pela fórmula H_2O . A água, como as demais substâncias em geral, expande-se quando aquecida, e contrai-se quando resfriada. Entretanto, ela se afasta deste comportamento, de maneira notável, ao se congelar (VISAGIE, 2010).

A água apresenta a maior densidade (menor volume) a temperatura de 4 °C. Ao diminuir a temperatura a água se expande até que a 0 °C ocupa um volume cerca de 10% maior, mudando então de estado, de líquido para sólido (JUNIOR et al., 1999; FUCHIGAMI et al., 2010).

Portanto, a hidratação da argila bentonita associada ao congelamento da mesma, pode favorecer ao processo de delaminação da argila, pois a água absorvida entre as camadas, quando congelada, aumenta de volume favorecendo o esfoliamento da bentonita reduzindo a sua granulometria e aumentando a área específica.

2.3.1.3 Delaminação de argilas por sonicação

Um método alternativo para a redução do tamanho de partícula que está começando a ser utilizado é a sonicação, ou tratamento por ultra-som. Diferente dos tratamentos mecânicos, o ultra-som produz delaminação na direção [001] e redução do tamanho lateral de materiais macroscópicos sem amorfização da estrutura e mantendo a morfologia inicial (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2006). A sonicação em sólidos produz impactos de ondas de choque na superfície do material que, juntamente com as colisões internas entre as partículas, resulta na redução do tamanho de partícula (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2002).

Estudos feitos acerca da aplicação desse procedimento em vermiculitas, pirofilitas, micas di e trioctaédricas, muscovitas e biotitas, mostram resultados

semelhantes em relação à diminuição do tamanho de partícula com a manutenção da estrutura dos materiais (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2004),

A delaminação é proporcional ao tempo de tratamento até alcançar um limite. Tratamentos por tempos maiores que esse limite praticamente não produz mudanças no material (PÉREZ-RODRIGUEZ et al., 2002).

2.4 SEPARAÇÃO DE FASES

A sedimentação é uma das mais antigas técnicas aplicadas para separação sólido-líquido, e depende, fundamentalmente, da ação da gravidade sobre os sólidos em suspensão, a qual está relacionada ao tamanho e à massa específica das partículas de acordo com a lei de Stokes (SANTOS et al., 2004).

Para Burger et al., (2006) a decantação por gravidade é um processo de separação dos componentes de um sistema heterogêneo onde o componente mais denso, sob a ação da gravidade, se deposita naturalmente. O líquido sobrenadante torna-se clarificado, enquanto as partículas no fundo formam uma camada mais escura.

A sedimentação das partículas discretas pode ser analisada através das leis clássicas de Newton e Stokes (BECKER et al., 1996 apud SANTOS et al., 2004).

A lei de Stokes determina a velocidade terminal de decantação de uma partícula num meio viscoso. A Equação 1 mostra que a velocidade de sedimentação é diretamente proporcional à diferença entre as densidades da partícula e do fluido ($D_p - D$) e ao quadrado do diâmetro das partículas (D_p^2). A viscosidade (η), por sua vez, atua em forma inversamente proporcional (ZANINI et al., 2006).

$$U_t = \frac{g \cdot D_p^2 \cdot (D_p - D)}{18 \cdot \eta} \quad (01)$$

U_t = velocidade de sedimentação da partícula (m/s)

g = aceleração da gravidade (m/s^2)

η = viscosidade cinemática da água (m^2/s)

D = diâmetro da partícula (m)

Em uma dispersão de argila em água, que tenha atingido o equilíbrio de hidratação, é possível observar as diferentes velocidades de decantação. Visualmente observa-se a modificação da turbidez com o tempo de decantação, sendo fácil notar que a velocidade de decantação de partículas muito finas é menor do que a de partículas maiores, de acordo com (OLIVEIRA, 2007), sendo a faixa ideal a de 1 μm a 100 μm . A lei de Stokes quantifica esta observação (ZANINI et al., 2006).

A decantação por centrifugação é um processo de separação em que a força centrífuga gerada pela rotação da amostra é usada para sedimentar um sólido num líquido, ou líquidos imiscíveis de diferentes densidades, separando-os. Esta operação unitária tem por objetivo separar partículas que não são facilmente separadas por decantação que em alguns casos é muito lenta (BÜRGER et al., 2006).

A força centrífuga relativa é gerada quando uma partícula ou conjunto de partículas é sujeito a um movimento circular. A força centrífuga faz com que as partículas a serem separadas se afastem do centro do recipiente pelo movimento de rotação (BRAGA, 2007).

A intensidade da força sobre a partícula aumenta diretamente com a sua massa e com o quadrado da velocidade de rotação, segundo a Equação 2. Quanto maior a massa da partícula, obviamente, maior será a força e, à medida que as partículas se afastam do centro, a força diminui. Quanto maior a velocidade, maior a força (BRAGA, 2007).

De acordo com a primeira lei de Newton, uma partícula em movimento uniforme linear não perturbada por forças exteriores continuará com este tipo de movimento. Isto significa que terá uma velocidade constante e uma trajetória retilínea (NUSSENZWEIHG, 1998).

Quando a partícula é forçada a descrever uma trajetória circular (tomando portanto uma determinada velocidade angular), uma força é exercida na partícula de modo a tentar continuar na trajetória retilínea. Essa é a força centrífuga relativa, cuja

intensidade aumenta com o quadrado da velocidade angular, sendo diretamente proporcional ao raio da circunferência descrita e à massa da partícula. Esta relação é matematicamente descrita na Equação 03 da seguinte forma:

$$F = 1/2 mv^2 \quad (02)$$

$$F = mv^2/R = 4 \pi^2 m n^2 R \quad (03)$$

Onde:

- F é o módulo da intensidade da força centrífuga,
- m é a massa da partícula,
- R o seu raio;
- n o número de rotações por segundo.

Isto significa que quanto maior for o número de rotações por segundo, maior será a força centrífuga aplicada na partícula. Do mesmo modo, quanto maior for o raio da circunferência descrita pela partícula, maior será a força centrífuga (NUSSENZWEIHG, 1998).

Segundo Santos et al., (2004) durante a centrifugação ocorre à formação de flocos, pois partículas desestabilizadas, quando submetida à agitação, aumenta a probabilidade de ocorrência dos choques e formação de flocos. A fenomenologia da floculação baseia-se em dois mecanismos complementares: adesão, que está relacionado às cargas superficiais das partículas, e transporte que se refere à agitação introduzida ao meio: movimento Browniano e movimento do fluido.

Dos vários métodos de delaminação citados anteriormente, nesse trabalho da tese foram usados como métodos de delaminação os processos de agitação mecânica, hidratação e congelamento das amostras associados ao processo de desaglomeração mecânico. Quanto aos métodos de separação de fases foram usados sedimentação por gravidade e centrifugação.

2.5 MULITA

O nome mulita, dado ao mineral de composição química representada por $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, é derivado da Ilha de Mull na Escócia, onde esse material foi encontrado em rochas pela primeira vez. Em 1924, Bowen e Greig publicaram o primeiro trabalho sobre a ocorrência da mulita, de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e estrutura cristalina ortorrômbica (PADMAJA et al., 2001).

A mulita é a única fase cristalina termodinamicamente estável do sistema SiO_2 Al_2O_3 , possuindo ponto de fusão por volta de 1800 °C, baixa densidade, pequeno coeficiente de expansão térmica, elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, baixo coeficiente de dilatação a elevadas temperaturas e resistência ao choque térmico. Essas propriedades fazem com que os materiais mulíticos tenham comportamento mecânico superior ao dos materiais cerâmicos utilizados na construção civil, como blocos, telhas e revestimentos, e agregam elevado valor aos produtos mulíticos (MENEZES et al., 2007d).

A mulita como mineral é rara na natureza e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer o mercado crescente em função das novas aplicações encontradas para esta matéria-prima. Devido a isso, muitos pesquisadores procuram sintetizá-la, principalmente, através das misturas dos óxidos Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de minerais que apresentam esses óxidos em sua composição, a formação de mulita por métodos convencionais requer temperaturas acima de 1200 °C, de modo que a reação se completa a cerca de 1600 °C (SOUTO et al., 2008; BAGCHI et al., 2010).

2.5.1 Propriedades e aplicações da mulita

A mulita é um mineral raro na natureza, explicitando, assim, a necessidade de sintetizá-lo, uma vez que, a cada ano, aumenta o interesse pelo emprego desse material em aplicações eletrônicas, ópticas e estruturais em altas temperaturas devido às suas promissoras propriedades, que são citadas na Tabela 1. As propriedades da

mulita estão relacionadas à uniformidade de sua microestrutura.

Tabela 1 - Descrição das Propriedades da Mulita, **Fonte:** HERCULANO, 2007.

| Grandezas físicas | Intensidades |
|---------------------------------|---|
| Ponto de fusão (incongruente) | >1800 °C |
| Coeficiente de expansão térmica | $4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ |
| Densidade real | $3,16-3,22\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| Dureza Vickers | 11GPa |
| Constante dielétrica | 4,5-6,7 |
| Módulo de elasticidade | 13,8 - 34,5 GPa |
| Condutividade térmica | $0,06 \text{ Wcm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |

As Figuras 3 e 4 apresentam alguns produtos e aplicações da mulita como, tijolos refratários ou isolantes de diversos formatos (OSAWA, 2004; LUNAIYAOYE, 2009), além de peças resistentes a altas temperaturas que suportam temperaturas superiores a 1600 °C.



Figura 3 - Tubos de mulita utilizados em fornos.

Fonte: LUNAIYAOYE, 2009.

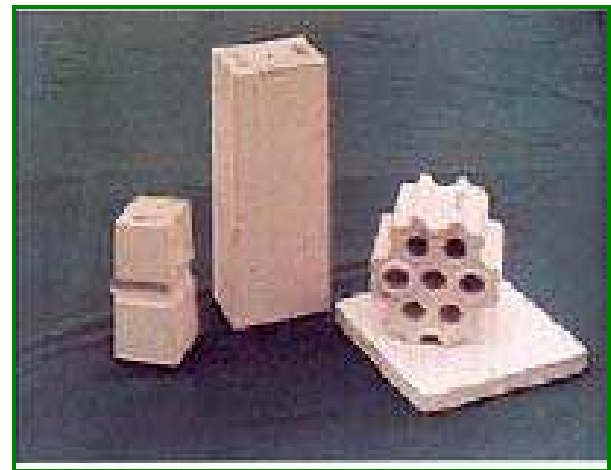


Figura 4 - Tijolos de mulita ou de compostos de mulita e corindum.

Fonte: LUNAIYAOYE, 2009.

A mulita também pode ser utilizada na fabricação de cadinhos, tubos para forno e em revestimentos para fornos. Além disso, a mulita usada na composição de compósitos cerâmicos possui alto potencial de uso em aviação e motores de turbinas de gás estacionário e como material de blindagem térmica para proteção de veículos espaciais (SOUTO et al., 2009).

2.5.2 Diagramas de fases e microestrutura da mulita

A Figura 5 apresenta o diagrama de fases binário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para os elementos sílica e alumina pura.

Conforme se pode observar a mulita é um composto intermediário e a única fase estável no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, possui fração molar variando de 3:2 a 2:1 e seu ponto de fusão “incongruente” a 1890°C (AKSAY & PASK, 1975 apud EBADZADEH, 2009). Uma abrangente revisão bibliográfica foi realizada, apresentando diversos estudos das faixas estáveis e metaestáveis desse composto (HERCULANO, 2007).

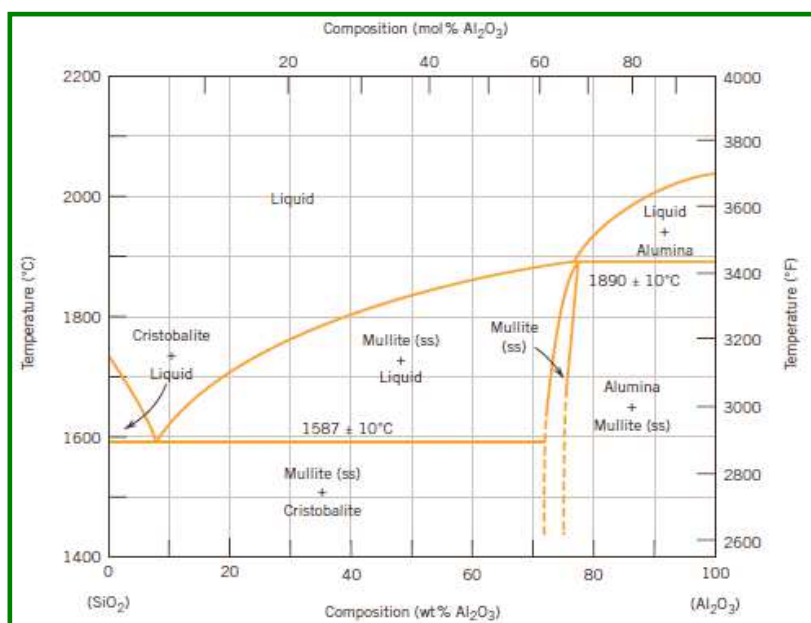


Figura 5 - Diagrama de fases binário do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
Fonte: MAZEL, 2002.

No diagrama de fases apresentado, verifica-se que a fase mulita coexiste com as fases sílica e alumina em função da porcentagem de mols de Al_2O_3 . Num intervalo de 0 a ~60 % mol de Al_2O_3 , há a formação de sílica e mulita (solução sólida), entre ~60 e ~65 % mol de Al_2O_3 , somente a fase mulita é verificada e entre ~65 e 100 % mol de Al_2O_3 , as fases mulita e alumina são formadas (MAZEL et al., 2002).

A condição de formação à pressão atmosférica, associada à simplicidade de sua composição, faz com que a mulita seja um sistema modelo interessante para o desenvolvimento de procedimentos para a síntese de materiais cerâmicos (OSAWA, 2004).

2.5.3 Etapas da formação da mulita (SiO_2 - Al_2O_3)

O mecanismo de conversão de mulita, que ocorre no sistema de partículas finas, segue o diagrama de fases estável do sistema SiO_2 - Al_2O_3 proposto por AKSAY e PASK (1975). Para a análise feita numa faixa de temperatura de 1400 a 1700 °C pode-se observar os seguintes mecanismos de formação descrito da seguinte forma (KLEEBE et al., 2001).

- A 1400 °C ocorre a quebra das ligações covalente da sílica amorfa. A densificação neste estágio inicial se desenvolve via mecanismo por fluxo transiente viscoso, descrito por (SACKS et al., 1995). Este tipo de sinterização se caracteriza pelo início do derretimento da fase silicosa amorfa, rearranjo das partículas e a densificação via fluxo viscoso da sílica.

- A 1500 °C, apenas a alumina- α (côndon), como fase cristalina, é detectada, indicando que a sílica ainda se encontra no estado amorfo.

- A 1500 °C, por meia hora ocorre à cristalização da sílica amorfa, ou seja, a transformação da sílica amorfa em cristobalita.

- A 1500 °C, por quatro horas ocorre a mulitização e conversão completa de mulita 3:2. Sua microestrutura é composta por partículas de alumina imersa em cristais largos de mulita. Poucos poros contendo fase vítrea residual, adjacentes aos

cristais de mulita, aparecem. A mulita prossegue o seu crescimento via interdifusão de alumina-silica, correspondendo ao segundo estágio de mulitização.

- A 1600 °C, mulita e alumina residual são as únicas duas fases cristalinas detectadas. O tamanho de partícula de alumina presente durante este estágio é reduzido, como conseqüência do processo de interdifusão.
- Na temperatura de 1700 °C, por meia hora, ocorre intensa progressão do processo de mulitização. Traços de alumina residual foram detectados em alta temperatura. Durante este processo o diâmetro do cristal de mulita é aumentado devido ao aumento da taxa de interdifusão. A rápida dissolução de alumina na fase rica em silício favorece a nucleação e crescimento homogêneo da mulita dentro da fase vítrea residual, primeiro estágio, seguida por crescimento contínuo dos grãos de mulita, via interdifusão de alumina-sílica, segundo estágio.

Acredita-se que a sinterização ocorra pelo mecanismo de fluxo semiviscoso de partículas sólidas de alumina em contato com a sílica viscosa. Após a temperatura de 1450 °C, íons de Al^{3+} se difundem dentro das partículas de sílica até alcançar a composição estequiométrica da mulita, mas a mulita apenas vem a aparecer acima de 1500 °C, posteriormente ocorre à transição de sílica amorfa para cristobalita. Após a formação de camadas de mulita entre as partículas de sílica e alumina, ocorre uma redução na taxa de formação da fase mulita, uma vez que essa camada atua como uma barreira para a difusão das espécies e somente acima de 1650 °C esse processo é acelerado devido à fusão da cristobalita (GONÇALVES et al., 2009).

O diagrama de fases ternário mostrado na Figura 6 ilustra quais fases cristalinas que podem ser formadas partindo-se de misturas que contenham $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$. No processo de síntese de mulita via aquecimento rápido serem usadas como precursores bentonitas. Como se trata de amostras que contém outros elementos químicos além da sílica e em sua composição foi necessário uma avaliação do sistema sílica alumina ternário, considerando as impurezas presente em cada amostra como o terceiro elemento, o potássio, pois o mesmo contribui para a formação de um eutético mais baixo.

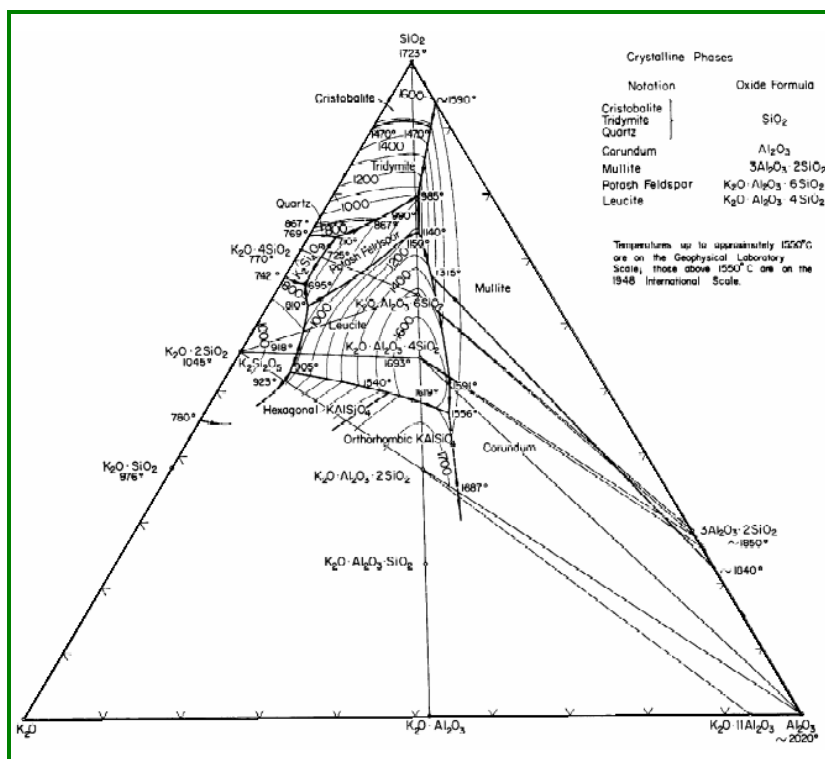


Figura 6 - Diagrama de fases ternário do sistema SiO₂-Al₂O₃ - K₂O
Fonte: NEVES, 2007.

2.5.4 A cristobalização no sistema (SiO₂ - Al₂O₃)

A cristobalização da sílica amorfa é um fenômeno comum ao se tentar obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa. Esse efeito pode ser explicado em termos da cinética da reação. De acordo com os estudos feitos por GEROTTO (2000), observou-se o aparecimento de picos de cristobalita em amostras da mistura de α-Al₂O₃ e microsílica quando aquecidas a temperaturas por volta de 1200 °C, isso ocorre devido à cristalização da micro sílica, majoritariamente amorfa (GEROTTO (2000)). Para amostras levadas a temperaturas superiores a 1200 °C, ocorre uma redução na intensidade dos picos de cristobalita e aparecimento de pequenos picos de mulita. Em temperaturas superiores a 1500 °C os picos de cristobalita desaparecem completamente, enquanto os de mulita têm sua intensidade aumentada.

Este resultado, associado à reação de multização, indica que em temperaturas entre 1200 e 1440 °C a saturação do líquido silico-aluminoso por íons alumínio, condição de equilíbrio do sistema, não é rapidamente alcançada devido à baixa dissolubilidade da alumina, tornando o sistema rico em íons silício em relação à quantidade de equilíbrio. Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre à formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a proporção de saturação, (condição de equilíbrio do sistema na temperatura). Com a elevação da temperatura para valores superiores a 1440 °C, tanto a solubilização da alumina quanto a concentração de saturação do líquido por íons alumínio aumentam e uma maior quantidade de íons provenientes da alumina é liberada no sistema, permitindo que os íons silício precipitados anteriormente sejam redissolvidos, uma vez que a quantidade de íons alumínio disponível é suficiente para que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida. Portanto, a precipitação da mulita ocorre simultaneamente à dissolução da cristobalita no líquido (GEROTTO, 2000).

Estudos feitos por Liu (1994), mostraram que a formação de cristobalita pode ser evitada aumentando-se a taxa de aquecimento neste caso, temperaturas elevadas, são atingidas mais rapidamente, evitando a precipitação de cristobalita. Portanto, a cristobalização é um método termodinâmico de se antecipar a saturação do líquido em íons alumínio e conseqüentemente a formação de mulita. Essa reação faz com que as quantidades de íons silício e alumínio no líquido atinjam a proporção estequiométrica da mulita mais rapidamente por meio da redução do excesso de íons silício que precipitam na forma de cristobalita (MAGLIANO, 2010).

2.5.5 Mecanismos de formação da mulita

O processo de multização pode ser influenciado por vários fatores: o tempo, a temperatura e pelo aumento da reatividade das partículas sólidas dos materiais de partida e dos métodos de síntese utilizados (LI, 1991; LEE et al., 2008).

A mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido silico-aluminoso (SCHNEIDER et al., 1994). Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (MAGLIANO, 2010).

Para aumentar a quantidade final de mulita pode ser feito elevando a temperatura do tratamento térmico ou reduzindo a temperatura de início da reação de mulitização. A redução da temperatura de início da reação pode ser obtida por duas formas distintas utilizando matérias-primas mais reativas ou utilizando fontes silico-aluminosas que possuam íons silício e alumínio em contato em nível molecular (MAGLIANO, 2010).

Mulita a partir de matérias-primas mais reativas favorece a etapa de dissolução, não necessitando temperaturas tão elevadas quanto para aluminas menos reativas para que quantidades suficientes de íons alumínio sejam dissolvidas no líquido. Portanto, uma maneira de se reduzir à temperatura de aparecimento da mulita pode ser utilizando-se fontes de alumina onde a energia necessária para a quebra da estrutura liberando íons ao líquido seja menor. Ou pode ser a partir de fontes silico-aluminosas, materiais onde as espécies envolvidas (Si, O e Al) encontram-se em contato íntimo facilitam a obtenção de mulita, pois neste caso, não há necessidade de dissolver a alumina, que é a etapa determinante do processo em temperaturas comumente utilizadas (MAGLIANO, 2010).

As razões molares Al:Si dos materiais de partida também podem afetar a temperatura de formação de mulita, além de originar outras fases cristalinas, tais como corindum (α -alumina) ou cristobalita, em géis de composição diferente da

estequiométrica da mulita, que corresponde à razão molar Al:Si igual a 3:1 (OSAWA, 2004).

Para Lee et al., (2008) o processo de formação da mulita a partir de argilas muitas vezes apresentam algumas dificuldades devido à presença de impurezas nas argilas naturais. No entanto, há uma compreensão básica da decomposição da argila e a seqüência de fases de cristalização de acordo com o material de partida e tipo de processamento.

Na sinterização do mineral caulinita, a desidroxilação ocorre entre 500 - 600 °C, formando metacaulim, que consiste na estrutura da caulinita após a remoção da maioria dos grupos hidroxila. Estudos feitos dessa transformação revelam que a morfologia característica pseudo-hexagonal dos cristais de caulinita é mantida pelo metacaulim, (Mc CONVILLE et al., 2003). À medida que ocorre o aquecimento uma fase do tipo espinélio, cristaliza no metacaulim, iniciando em torno de 900 °C. Isso tem sido relatada por alguns pesquisadores (LEE et al., 2008), como uma fase espinélio (γ -Al₂O₃) com alguns resíduos de SiO₂ amorfa, por outros autores (SRIKRISHNA et al., 1990 apud LEE et al., 2008) como uma única fase contendo mais Si e tendo uma composição mais próxima da mulita.

A mulita começa a se formar, nesta fase, de forma continua a 1000 °C. Uma análise da caulinita a esta temperatura mostra cristais de 5-10 nm da fase espinélio, e cristais de mulita primária de 10 - 30 nm (Mc CONVILLE et al., 2003). Material amorfo rico em Si também é visível a esta temperatura, tendo sido desenvolvido a partir da metacaulinita. A temperatura cerca de 1100 – 1200 °C, a espinela é perdida, e cristais alongados de mulita de até 0,5 µm de comprimento, começa a se desenvolver. Por volta de 1300 °C, cristobalita começa a se formar a partir da fase amorfa rica em Si, até restarem às únicas fases cristalinas do corpo mulita e cristobalita.

Houve relativamente poucos estudos da evolução micro estrutural na ilita e argilas do grupo esmectita, mas é do conhecimento que as ilitas desidroxilam entre 350 e 600 °C, e que a estrutura de cristal original é mantida até 700 °C. A estrutura inicial da ilita é destruída entre 700 e 850 °C, e fases líquidas começam a se formar. A parte

octaédrica (contendo alumínio, magnésio e ferro) da estrutura da illita, cristaliza para formar um espinélio, que ocorrem aumento no tamanho do cristal até acima de 1100 °C e em seguida funde por volta 1300 °C. A parte tetraédrica da estrutura illita combina com álcalis presentes para formar uma fase líquida, que inicia a °C. De acordo com (LEE et al., 2008), a mulita só começa a se cristalizar em temperaturas em torno de 1100 °C.

2.5.6 Efeito das impurezas na formação da mulita

Os resultados experimentais encontrados na literatura sobre o efeito das impurezas no sistema Al_2O_3 e SiO_2 foram realizados por (JOHNSON, 1982). De um modo geral a presença de impurezas reduz a temperatura de formação do líquido silicoso metaestável e diminui sua viscosidade favorecendo a multização. Segundo (JOHNSON, 1982; SARUHAN et al., 1996). As impurezas, quando em solução na estrutura cristalina da mulita, abaixam a energia de superfície em algumas direções do cristal, levando a um crescimento preferencial nas outras direções, resultando na formação de grãos alongados. Portanto, quanto maior a solubilidade da impureza na mulita, mais acicular será o formato do cristal.

Por outro lado, impurezas pouco solúveis na fase cristalina permanecem em solução no líquido silicoso, diminuindo sua viscosidade e acelerando a difusão das moléculas. Isso facilita o crescimento dos cristais resultando em grãos grandes e arredondados. O formato acicular dos cristais precipitados a partir de argilas precursoras da mulita é principalmente devido à presença de impurezas dentro da estrutura. Um exemplo é o óxido de ferro que se encontra ligado atômicamente aos íons de alumínio e silício, nos casos do caulim e da bentonita, e por ser bastante solúvel na mulita, não há necessidade de difusão para que a impureza permeie na estrutura (REZAIIE et al., 1997 apud MAGLIANO, 2010).

Os álcalis como sódio e potássio, possuem solubilidade relativamente baixa na mulita, permanecendo no líquido silicoso abaixando a temperatura de aparecimento

do mesmo e resultando em grãos pequenos e arredondados (SCHAIRER, 1955). Já o óxido de cálcio que também é pouco solúvel na mulita, gera grãos arredondados, porém maiores (YAMUNA et al., 2002; KIM et al., 2005). A presença de MgO no sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ não abaixa a temperatura de aparecimento do líquido, mas aumenta sua quantidade para temperaturas mais altas. A formação de cristobalita é inibida pela presença de KCO_3 , possivelmente por dificultar a difusão da sílica no líquido, e a presença de $CaCO_3$ gera estrutura com grãos maiores e arredondados (AZA et al., 1999; YAMUNA et al., 2002; LI et al., 2009).

Portanto, a presença de impurezas apesar de antecipar a formação da mulita, e em alguns casos aumentar a acicularidade dos grãos, aumenta a quantidade de líquido formado e diminui a viscosidade do mesmo para uma mesma temperatura (MAGLIANO, 2010).

2.5.7 Síntese da mulita

Em décadas passadas, numerosas técnicas de síntese de mulita foram descritas na literatura desde sua ocorrência natural de alumino-silicato ou através de precursores sintéticos. A mulita natural ocorre muito raramente devido às suas condições de formação, alta temperatura e baixa pressão. Portanto, nas últimas décadas, muitos pesquisadores buscam sintetizá-la, principalmente através da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 , ou extraí-la de minerais que contêm Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (HERCULANO, 2007).

Por sinterização ou reação no estado sólido podem ser obtidos matérias-primas essencialmente mulíticas a partir de diferentes misturas constituídas predominantemente de silicatos de alumínio; (argilas cauliníticas, cianita, andalusita e silimanita) e alumina calcinada. Isto porque, estes silicatos de alumínio em temperaturas elevadas formam mulita com liberação de sílica, que irá reagir com a alumina calcinada formando mulita.

Sacks (1995) e Sales, (1996), evidenciaram que a utilização de aquecimento

rápido em forno convencional possibilitava a obtenção de nanocristais de mulita. Enquanto trabalhos realizados por ZHOU et al. (1996), envolvendo a síntese rápida em microondas indicaram que, aparentemente, quanto mais rápido o aquecimento menor a aglomeração das partículas nanométricas e sub-micrométricas e menores os tamanhos das partículas obtidas.

2.6 AQUECIMENTO POR MICROONDAS

As microondas são ondas eletromagnéticas geradas por um magnetron situadas na região do espectro eletromagnético, entre a radiação do infravermelho e as ondas de rádio. A frequência das micro-ondas oscila entre 300 MHz (300×10^6 Hz) e 300 GHz (300×10^9 Hz), com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, respectivamente (TEIXEIRA et al., 2010).

A energia de microondas é usada há mais de 40 anos no processamento de materiais, em aplicações que vão desde o aquecimento para reticulação de borrachas e cura de resinas a processos de secagem de cerâmicas e imobilização de resíduos (MENEZES, 2007a).

Para Vasconcelos et al. (2004), a fonte de energia na frequência das microondas (energia microondas) tem sido utilizada como uma nova forma de processamento de materiais e já é utilizada para processar cerâmicas desde a década de 60. O processamento por microondas tem diversas vantagens sobre os métodos convencionais, tais como, aquecimento rápido e uniforme, temperaturas mais baixas de sinterização e redução de custos em termos de energia e tempo.

Os primeiros trabalhos abordando a utilização da energia de microondas no processamento cerâmico datam do início da década de 60, tendo conduzido a algumas aplicações comerciais. Estudos voltados ao processamento em elevadas temperaturas, tais como fusão e sinterização, começaram no final da década de 60 e início da década de 70. Todavia, muito da teoria sobre o comportamento dielétrico dos materiais e dados sobre a interação material/microondas, que forneceram uma grande

base para o uso das microondas no processamento de materiais cerâmico, foram reportados já na década de 50 (MENEZES et al., 2007b).

Durante a década de 70, houve um aumento no interesse pela utilização da energia de microondas em virtude da escassez de gás natural. Entretanto, apenas a partir do final da década de 80, com os simpósios internacionais abordando o uso de microondas no processamento de materiais, que começaram a ser realizados a partir de 1988 e integraram a comunidade científica e industrial, ocorreu uma intensificação nos estudos voltados ao processamento de cerâmicas em microondas (MENEZES et al., 2007b).

2.6.1 Diferenças entre os processamentos térmicos convencional e microondas.

As Figuras 7a e 7b mostram as diferenças na forma de aquecimento em forno convencional e por microondas respectivamente. 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. Em contraste, 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, provocando a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos, comparativamente ao processo de aquecimento convencional (MENEZES et al., 2007b e SOUTO et al., 2011).

O aquecimento por meio de microondas é uma forma de processamento, que, em virtude de características particulares, possibilita ultrapassar as limitações do processo de queima rápida convencional. Essas características são oriundas dos mecanismos de geração de calor envolvidos na utilização das microondas, que permitem um aquecimento volumétrico da peça, de forma rápida e mais uniforme que no caso da sinterização convencional (MENEZES et al., 2007a e SOUTO et al., 2011).

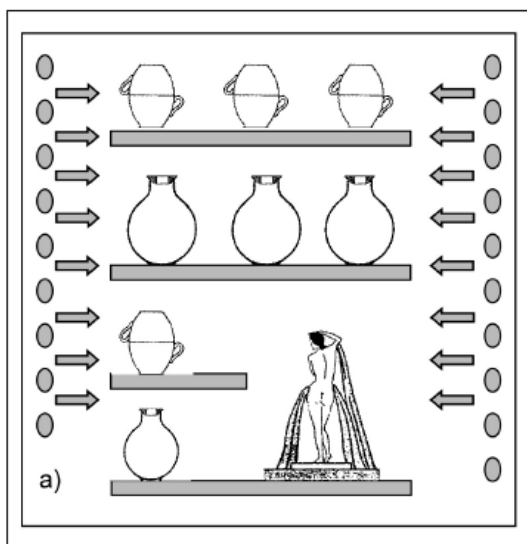


Figura 7a - Padrão de aquecimento em forno convencional.
Fonte: MENEZES et al., 2007b.

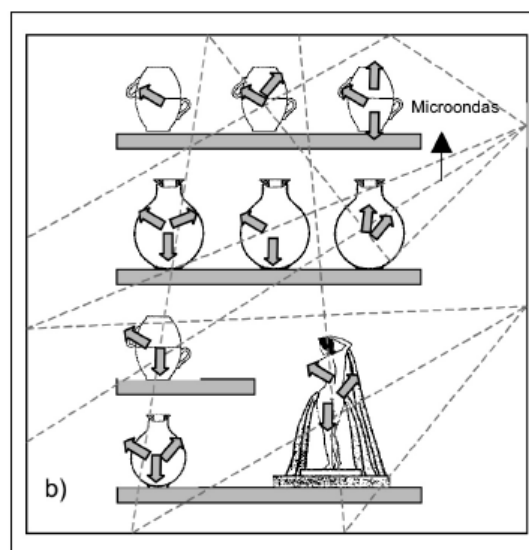


Figura 7b - Padrão de aquecimento em forno de microondas.
Fonte: MENEZES et al., 2007b.

A deposição direta da energia no interior do material a ser processado elimina a necessidade de gastos energéticos, aquecendo paredes dos fornos e mobílias e suportes refratários. O que, associado à possibilidade de altas taxas de aquecimento e menores tempos de processamento permite uma significativa redução no consumo de energia, particularmente em processos que utilizam elevadas temperaturas, já que as perdas térmicas aumentam drasticamente com o aumento da temperatura (MENEZES et al., 2007b).

De acordo com Menezes et al. (2007a), a sinterização rápida é uma técnica em que ocorre o rápido aquecimento, seguido por sua sinterização em elevada temperatura, em curto período de tempo, podendo culminar em produtos de maior densidade relativa e menor tamanho de grão, comparativamente à sinterização convencional. Isso está associado ao fato de se passar o menor tempo possível em baixas temperaturas, evitando-se um crescimento de grão indesejável e, por conseguinte, não havendo a diminuição da curvatura da superfície das partículas (mantendo-se uma elevada força motriz para os processos de difusão que favorecerão à densificação), nem aumentos significativos da distância entre os contornos de grão e

os poros, possibilitando que em altas temperaturas, se obtenham elevadas densificações.

2.6.2.Vantagens do uso das microondas

Nas últimas décadas, fornos de microondas tornaram-se um acessório comum na maioria das cozinhas. Rápidas taxas de aquecimento e economia de energia sobre os métodos convencionais de cozimento são os principais benefícios que trouxeram às cozinhas modernas (THOSTENSON et al., 1999).

O uso de energia de microondas para o processamento de materiais tem o potencial de oferecer vantagens similares à sua utilização para cozimento de alimentos, como a redução no tempo de processamento e economia de energia (MENEZES et al., 2007c).

Segundo MENEZES et al. (2007b), o processamento por microondas oferece as seguintes vantagens frente às técnicas convencionais de aquecimento: como economia de energia, considerável redução do tempo de processamento, altas taxas de aquecimento e obtenção de microestruturas finas e uniformes.

Outras vantagens surgem ao se considerar também o “efeito microondas” (efeito não-térmico provocado pelo campo eletromagnético), que é defendido por vários pesquisadores, e que possibilitaria redução de temperaturas de processamento, intensificação de taxas de reação e/ou cinéticas de reação, aceleração das taxas de densificação, e obtenção de altas densidades em processos de sinterização, são vantagens oferecidas pelo processamento por microondas (MENEZES et al., 2007b).

2.6.3.Síntese de mulita usando microondas

No processo de síntese de mulita a partir de misturas de pós reativos, a formação de mulita ocorre no ponto de contato entre alumina e sílica e a reação é controlada por difusão de sílica e de alumina, de modo que as quantidades iniciais de sílica e de alumina não afetam o estágio inicial de formação de mulita (VOL'KHIN et al., 1999).

As razões molares Al:Si dos materiais de partida podem afetar a temperatura de formação de mulita, além de originar outras fases cristalinas, tais como corindum (α -alumina) ou cristobalita, em géis de composição diferente da estequiométrica da mulita, que corresponde à razão molar Al:Si igual a 3:1 (LI, 1991).

A temperatura de formação de mulita depende do grau de mistura da sílica e da alumina. Precursores naturais de mulita como aluminossilicatos minerais são vantajosos para a produção de mulita, pois Al_2O_3 e SiO_2 estão misturados em escalar molecular. Sistemas aluminossilicatos, vêm sendo estudadas para produzir mulita uma vez que a mulita é o produto comum de aluminossilicatos em altas temperaturas (SURIYANARAYANAN et al., 2009).

A quantidade de mulita e o tamanho do cristal dependem não só de tempo e temperatura de sinterização, mas também sobre a quantidade de líquido e sua composição em alta temperatura (DENIEL et al., 2010). Quanto à forma os cristais de mulita podem ser alongados com tamanhos entre (10 - 50 nm) quando obtidos em temperaturas mais altas. Os cristais de mulita podem variar de forma e tamanho, são observados cristais aciculares com tamanho entre (3 a 15 μm) em intervalos maiores de tempo e temperatura que dependem também da estequiometria. A mulita evolui gradualmente, em função da composição inicial, tempo de reação e temperatura. Em primeiro lugar o Al e o Si reagem formando mulita que cristaliza principalmente na relação 2:1, e muda continuamente a temperaturas maiores cristalizando 3:2. Esse comportamento ocorre devido ao líquido de silicato formado em contato com os já formados cristais de mulita (LEE et al., 2008).

Para Ebadzadeh (2009) o processo de formação de mulita usando microondas é acelerado para tempos de aquecimento acima de 10 e menos de 15 minutos devido ao aumento da temperatura ser equivalente ao intervalo de 940 para 1218 °C. Segundo (LEE et al., 2008), o processo de mulitização pode ser influenciado também pelo aumento da reatividade entre as partículas sólidas (EBADZADEH, 2010). O processo de redução do tamanho de partículas melhora as cinéticas das reações químicas e reduz as temperaturas de mulitização (TEMUJIN, 1998 apud EBADZADEH, 2010).

Segundo Behmanesh et al., (2008) a redução do tamanho de partículas empregadas pode favorecer a redução da temperatura de multização. Aumentando a reatividade do pó é possível obter mulita a temperatura de 1200 °C, temperatura bem abaixo da exigida para a formação da mulita por processos convencionais. Isso está relacionado à redução do tamanho de partículas que facilita a cinética de reação entre as partículas Si-O-Al. Os estudos feitos por KONG et al., (2003) mostraram que a redução do tamanho de partículas provoca redução da temperatura de multização em 200 °C, não provocando modificações consideráveis da fase morfológica da mulita formada.

2.7 DISSOLUÇÃO DA FASE VÍTREA FORMADA DURANTE A SÍNTESE

Solubilidade é a medida da capacidade de uma determinada substância dissolver-se num líquido. Esta grandeza pode ser expressa em mols por litro, gramas por litro, percentagem de soluto/solvente, fração mássica e fração molar também é possível estender o conceito de solubilidade para solventes sólidos. O termo solubilidade é utilizado tanto para designar o fenômeno qualitativo do processo (dissolução), como para expressar quantitativamente a concentração das soluções (MALAGONE, 2006).

A dissolução é um processo que altera completa ou parcialmente a composição do mineral devido à lixiviação de seus componentes (YADAV, 2006). A dissolução completa ocorre quando o sólido se solubiliza completamente no solvente formando uma mistura homogênea. A dissolução parcial ou seletiva ocorre devido à solubilização preferencial de determinados componentes da superfície.

A dissolução de um mineral é fortemente dependente das condições do meio sendo as principais variáveis estudadas no processo de dissolução: tempo, temperatura de dissolução, concentração do solvente, velocidade de agitação e razão sólido/líquido (BANDEIRA et al., 2010).

Tempo de contato - é definido como o tempo no qual o solvente fica em contato com o soluto e deve ser tal que as concentrações máximas dos elementos a serem

dissolvidos possam ser obtidas acima ou bem próximas do equilíbrio químico entre o solvente e o soluto. Este fator é muito importante para atingir ou aproximar ao equilíbrio químico entre o solvente e o soluto (CAUDUTO, 2007).

Temperatura - a temperatura é uma propriedade intrínseca de um sistema e afeta a solubilidade e a taxa de reações dos constituintes envolvidos. Segundo Ohlweiler, (1985), o efeito da temperatura sobre a solubilidade dos sólidos depende do efeito térmico observado no processo de dissolução. A dissolução na maioria dos sólidos ocorre com a absorção de calor. De fato, a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis, em geral aumenta com a elevação da temperatura (CAUDUTO, 2007).

Proporções líquidas sólido - em geral, para se obter uma dissolução eficiente de um soluto sólido, são adotadas razões elevadas entre o solvente e o soluto, o que facilita a solubilidade do soluto no solvente (OHLWEILER, 1985).

Granulometria da amostra - o tamanho da partícula condiciona a superfície do material exposta à dissolução. A proporção da área da superfície pelo volume, o tamanho médio da partícula e estrutura interna do poro no material, controlam a área da superfície onde a dissolução de sólido para líquido ocorre. Áreas com superfícies maiores por massa ou volume facilitam a dissolução (VAN DER SLOOT et al., 1997).

Conforme Ohlweiler (1985), o tamanho da partícula de um sólido pouco solúvel em equilíbrio com o soluto dissolvido afeta a solubilidade e a constante do produto de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta apreciavelmente quando os tamanhos das partículas são menores que 2 μm . O efeito torna-se praticamente pouco influente quando o tamanho das partículas são maiores do que 1.000 μm . Os cristais muito pequenos são mais solúveis do que os grandes em virtude da maior energia livre daqueles (OHLWEILER, 1985).

2.7.1 Ácido fluorídrico

Fluoreto de hidrogênio é um composto químico com a fórmula química HF. É a principal fonte de flúor para as mais diversas aplicações na indústria. Ácido

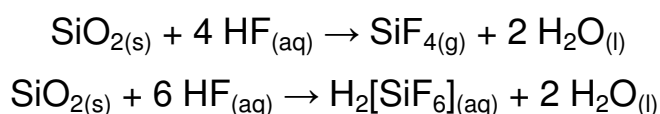
fluorídrico é uma solução de fluoreto de hidrogênio em água, sendo a forma de apresentação mais comum do fluoreto de hidrogênio. Ebule pouco abaixo da temperatura ambiente enquanto os outros haletos de hidrogênio condensam-se a muito mais baixas temperaturas. Diferentemente dos outros haletos, HF é mais leve que o ar. É um gás ou líquido incolor com um odor irritante que já é perceptível a 0,042 ppm no ar (AYOTTE, 2005; OSHA, 2011).

Fluoreto de hidrogênio, frequentemente na forma aquosa como ácido fluorídrico, é uma valiosa fonte de flúor, sendo o precursor de numerosos fármacos (ex, fluoxetina, ou Prozac), diversos polímeros e muitos outros materiais sintéticos que contém flúor. É largamente usado tanto na forma de gás quanto de solução na indústria petroquímica e um componente de muitos superácidos. O fluoreto de hidrogênio gasoso é usado nas indústrias de vidro e dos metais e de petróleo e na fabricação de muitos fluoretos inorgânicos. Também é consumido na fusão e na refinação de alumínio secundário (HREEVE et al., 1980).

2.7.2 Corrosividade do ácido fluorídrico

O ácido fluorídrico é mais conhecido do público pela sua habilidade em dissolver vidro e outros derivados de sílica por reagir com SiO₂ (dióxido de silício), o principal componente da maioria dos vidros. Esta propriedade é conhecida desde o século XVII, mesmo antes do ácido fluorídrico ter sido preparado em grandes quantidades por Carl Wilhelm Scheele em 1771 (GREENWOOD, 1984).

Este processo de dissolução pode ser descrito quimicamente como se segue:



Por causa de sua alta reatividade com o vidro, ácido fluorídrico deve ser armazenado (em pequenas quantidades) em recipientes de polietileno ou

politetrafluoroetileno (*Teflon*). O ácido fluorídrico é também único em sua habilidade de dissolver muitos óxidos de metais e semimetais (GREENWOOD, 1984).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas três amostras de bentonitas, sendo duas naturais e uma industrializada. As argilas naturais conhecidas como Campos Novos Cubati (branca e cinza) são provenientes das minas da Fazenda Campos Novos, como mostram as Figuras 8(a) e 8(b), localizada no município de Cubati - PB.

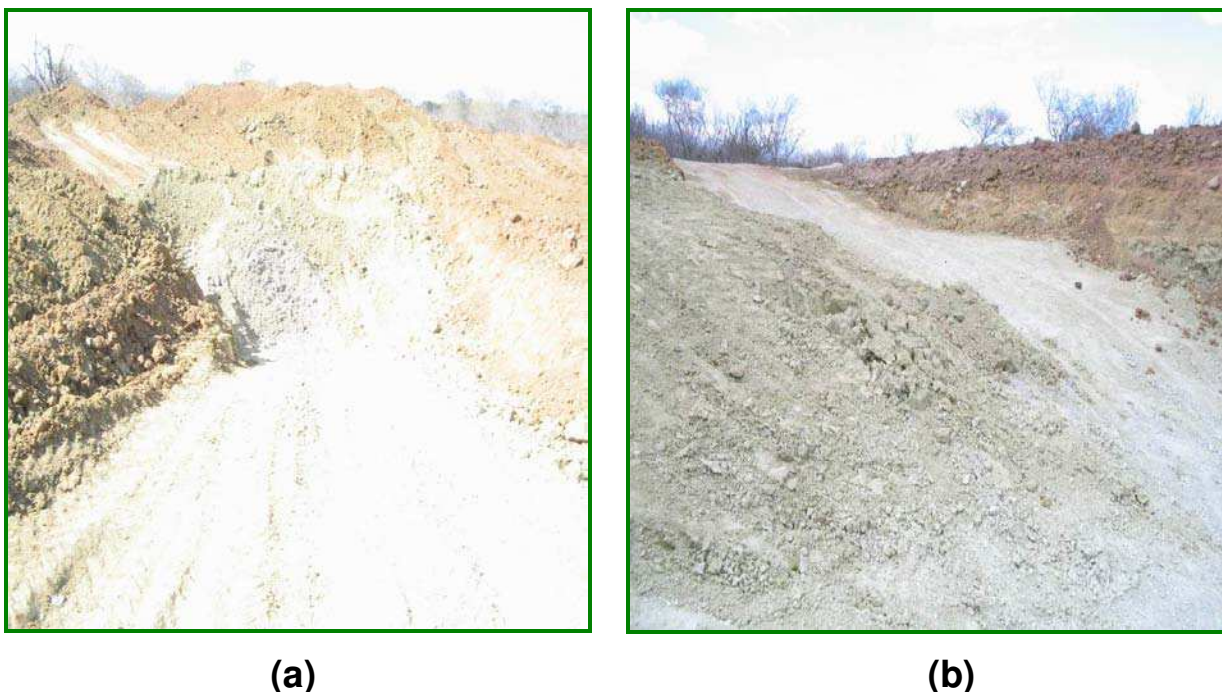


Figura 8 - Minas de bentonita Fazenda Campos Novos, município de Cubati-PB.
Fonte: própria.

Essas amostras serão denominadas de amostra A e amostra B, respectivamente. A amostra industrializada utilizada foi a Cloisite Na+® importada, proveniente da empresa Southern Clay localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos. Essa amostra será denominada amostra C.

O trabalho experimental foi dividido em três etapas: na primeira etapa foi realizado o beneficiamento e a caracterização química, física e mineralógica das três amostras em estudo. Na segunda etapa, foi realizado o processo de delaminação

das amostras, onde as mesmas passaram pelo processo de hidratação, congelamento, desaglomeração em moinho de bolas. Em seguida foram realizados os processos de separação das fases presente na dispersão (bentonita e impurezas), utilizando: decantação em proveta e centrifugação. Na terceira etapa foi realizado o processo de síntese dos pós obtidos em forno de microondas. Os pós sintetizados foram caracterizados química e mineralogicamente. Nessa etapa, também realizou-se a remoção da fase vítrea formada durante a síntese, a quantificação das fases formadas e o tamanho médio dos cristalitos obtidos.

Para um melhor entendimento das etapas do processo de obtenção da mulita foi construído o fluxograma apresentado nas Figuras 9 e 10.

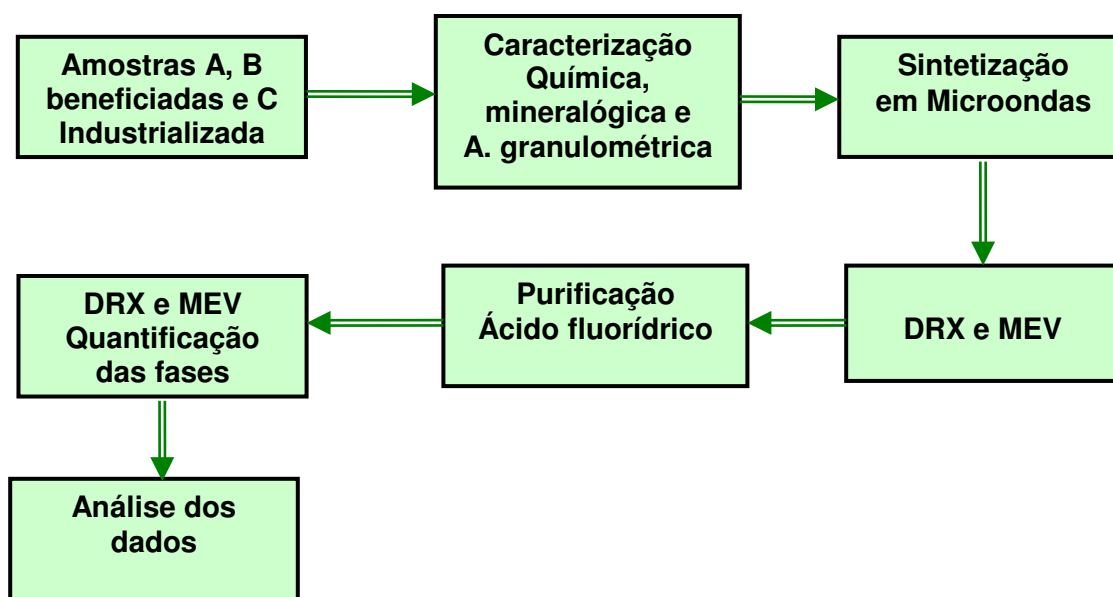


Figura 9 – Fluxograma do processo de multização amostras beneficiadas.
Fonte: própria.

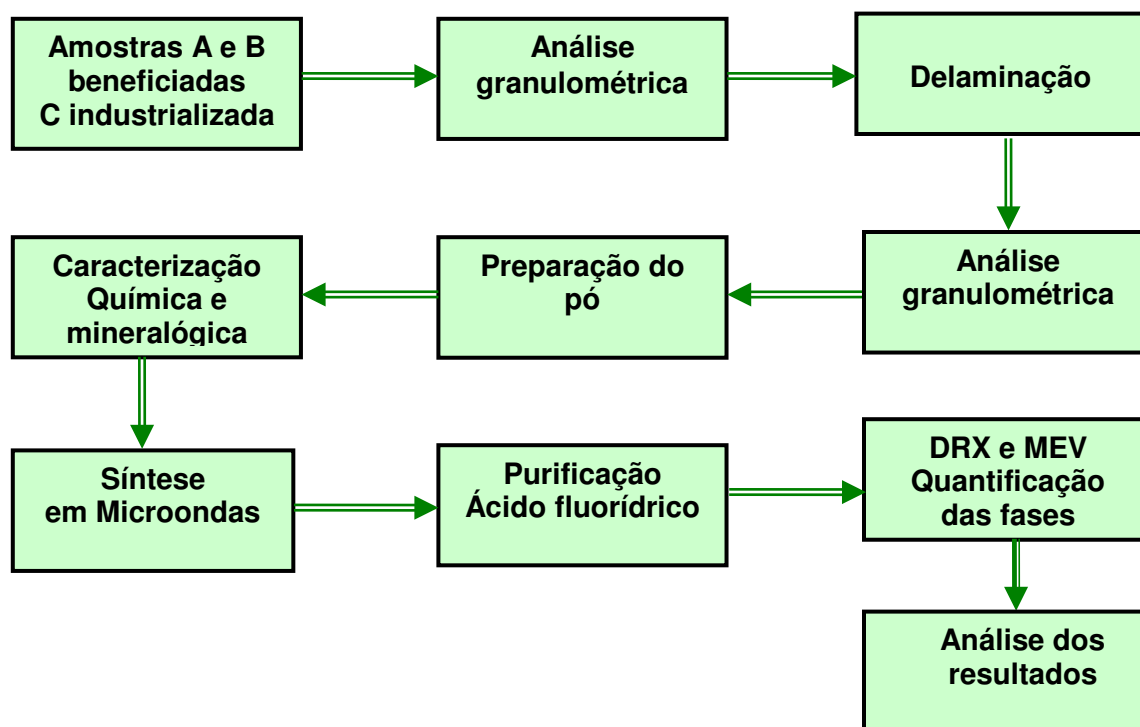


Figura 10 – Fluxograma do processo de multização amostras delaminadas.
Fonte: própria.

3.1 Beneficiamento das amostras de bentonitas

As amostras de argilas bentoníticas (A e B) foram secas em estufas a 60 °C, e em seguida foram submetidas ao beneficiamento, em moinho tipo galga por 4 horas e peneirada em peneira vibratória ABNT nº 200 (0,074 mm) como mostra as Figuras 11 e 12.



Figura 11 - Amostra de bentonita bruta, mina de Cubati-PB. **Fonte:** própria.



Figura 12 - Moinho de galga usado na moagem. **Fonte:** própria.

3.2 Caracterizações

As caracterizações química, física e mineralógica foram feitas através da análise química (AQ), análise granulométrica por tamanho de partículas a laser (AG), análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE).

3.3 Análise química (AQ)

A composição química foi determinada por meio de fluorescência de raios X (EDX). O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina quantitativamente e semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos.

Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras bentonitas foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

3.4 Análise granulométrica (AG)

Para a análise granulométrica das amostras A, B e C, foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração a laser e a concentração e o tamanho de partículas. Para realização deste ensaio as argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm), e dispersas em 250 mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 na velocidade de 17.000 rpm, por 20 minutos; em seguida, 15 mL são separados e colocados em dispersor ultrassônico, por 10 minutos até atingir a concentração ideal, que é de aproximadamente 150 unidades de difração/área de incidência.

3.5 Análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG)

O método de análise térmica diferencial e termogravimétrica consiste no aquecimento, em velocidade constante, da amostra juntamente com uma substância termicamente inerte (Al_2O_3) registrando as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e a amostra em estudo. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma. A análise foi realizada em aparelhagem de análises térmicas RB – 300, da BP Engenharia, utilizando velocidade de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura máxima de 1000 °C. Todas as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm), e não foram secas antes das análises.

3.6 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de Raios X foi utilizada neste trabalho com a finalidade de identificar as fases mineralógicas presentes nas bentonitas em estudos. Para análise mineralógica foi utilizado o difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, com

radiação Cu K α (40KV/40 mA), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de 0,02° com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. A difração de raios X foi usada para identificar os minerais presentes nas amostras após beneficiamento, após delaminação e após síntese em microondas. Todas as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm).

3.7 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE)

As CTC e AE das amostras de bentonitas estudadas foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em FERREIRA et al., (1972). Os resultados de CTC são apresentados em meq/100 g de argila seca e os de AE em m²/g.

3.8 Processos de delaminação em moinho de bolas a úmido

Após o beneficiamento, as amostras foram submetidas ao processo de esfoliamento das lamelas (delaminação), por meio de um processo de desaglomeração a úmido em moinho de bolas.

No processo de desaglomeração a úmido foram usados 87g de bentonita beneficiada para 315 mL de água deionizada. A desaglomeração foi feita em moinho de alumina, Figura 13. A rotação usada foi de 30 rpm durante 4 e 8 horas.

Para facilitar à discussão dos resultados serão usadas as seguintes simbologias:

D4 - desaglomeração por quatro horas;

D4S - desaglomeração por quatro horas e sedimentação em provetas por 24 horas;

D8 - desaglomeração por oito horas;

D8S - desaglomeração por oito horas e sedimentação em provetas por 24 horas;

A1 – amostra A submetida à hidratação, congelamento, desaglomeração por 8 horas e centrifugação a 1500 rpm durante 6 minutos.

B1 – amostra B submetida à hidratação, congelamento, desaglomeração por 8 horas e centrifugação a 1500 rpm durante 6 minutos.

Após desaglomeração, foram preparadas dispersões com concentrações de 15 g/L e em seguida vertidas em provetas com capacidade para um litro com a finalidade de separar as frações grosseiras presentes. Após 24 horas foi coletada a fração superior, em torno de 50% do volume dessas dispersões, essa fração coletada foi analisada granulometricamente, analisando a fração acumulada abaixo de 0,20 μm , que corresponde a 200 nm, valor equivalente às dimensões das lamelas de bentonitas quando delaminadas. Esse mesmo procedimento foi utilizado também com as amostras submetidas à hidratação.

3.9 Moinho de bolas após hidratação

As amostras foram submetidas à hidratação, foram usados 87 g de bentonita para 315 ml de água deionizada por 24 horas, seguida de desaglomeração em moinho de alumina por quatro e oito horas, e rotação de 30rpm. Em seguida foram vertidas em provetas.

Após vinte e quatro horas, foi coletada a fração superior do volume da proveta em torno de 50%. Essa fração coleta foi analisada granulometricamente analisando o percentual da fração acumulada abaixo de 0,20 μm que corresponde a 200 nm, dimensões esta que corresponde às lamelas de bentonitas quando separadas (delaminadas).

3.10 Hidratação e congelamento

Para a delaminação das três amostras usando a hidratação seguido de congelamento, foi usado o mesmo procedimento das amostras descrito anteriormente, acrescentando o congelamento por 24 horas após a hidratação. O congelamento foi realizado em freezer doméstico. Após o processo de congelamento, as amostras apresentaram aspecto mostrado na Figura 13. Estas foram descongeladas e submetidas à desaglomeração em moinho de alumina por 4 e 8 horas. O processo de coleta e análise granulométrica foi semelhante ao processo anterior, analisando a fração acumulada abaixo de 0,20 μm .



Figura 13 - Amostra de bentonita após congelamento. **Fonte:** própria.

3.11 Separação de fases pelo processo de centrifugação

Uma alternativa usada no processo de separação das partículas presentes nas dispersões preparadas foi a centrifugação. Foi utilizada uma centrífuga modelo NT 820 da nova técnica, com velocidade de rotação máxima de 3000 rpm, como mostram as Figuras 15a e 15b.

As soluções foram preparadas com concentrações de 15 g/L, em agitadores Hamilton Beach N5000, como descrito anteriormente. Essas amostras passaram pelo processo de centrifugação, sob rotações de 1000, 1500 e 2000 rpm, com tempos variando de 2 a 6 minutos.

3.12 Síntese por microondas

O processo de síntese foi realizado com os pós beneficiados e após o processo de delaminação. Os pós secos obtidos, como descrito anteriormente, foram então submetido à síntese em forno de microondas doméstico, modelo NN-GD587SRU marca PANASONIC, 900 wts de potência, como mostra a Figura 14. A Figura 15 mostra o conjunto (manta de isolamento, cadinho e suscepter) que foi utilizado para a síntese da mulita. Os tempos de sintetização foram de 10, 15, 20 e 25 minutos usando potência alta. Após a síntese, os pós obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), como descrito anteriormente. Foram determinados também o percentual das fases presentes e tamanho médio do cristal formado.



Figura 14 - Forno microondas Panasonic utilizado na sintetização.

Fonte: própria.



Figura 15 - Manta e suscepter usado no auxílio ao aquecimento.

Fonte: própria.

3.13 Remoção da fase vítrea

O processo de purificação dos pós obtidos foi realizado usando ácido fluorídrico a 40% e tempos de ataque de 2, 5 e 10 minutos a frio. Foram misturados em um becker de teflon, para evitar contaminação da amostra por sílica, 5 ml de ácido para um grama de pó sintetizado. Após purificação os pós foram caracterizados por meio de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) como descrita anteriormente. Para a quantificação do percentual das fases cristalinas formadas e determinação do tamanho médio do cristalito foi usado o programa XDR-6000 da SHIMATZU, associado ao software CRISTALITO (BARROS, 2006).

Toda a parte experimental desenvolvida nesse trabalho foi realizada no Laboratório de caracterização de materiais e no Laboratório de Reciclagem (RESDILAB), ambos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química e mineralógica

4.1.1 Caracterização química

A Tabela 2 apresenta a composição química quantitativa das amostras estudadas.

Tabela 2 - Composição química das amostras estudadas.

| Amostras | PF | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Outros óxidos | Total (%) |
|----------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|------------------|---------------|-----------|
| A | 12,04 | 51,27 | 27,94 | 4,13 | 2,49 | 0,00 | 0,73 | 0,55 | 0,99 | 0,65 | 100 |
| B | 10,52 | 54,24 | 25,51 | 3,50 | 3,48 | 0,76 | 0,62 | 0,60 | 0,81 | 0,34 | 100 |
| C | 6,82 | 60,14 | 24,14 | 4,10 | 2,04 | 2,37 | 0,03 | 0,40 | 0,00 | 0,71 | 100 |

PF - Perda ao fogo após secagem a 110°C.

Analisando a Tabela 2, verificou-se valores de perda ao fogo de 12,04; 10,52 e 6,82 %, para as amostras A, B e C, respectivamente. A perda ao fogo está relacionada à perda de água livre e hidroxilas dos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1992). Verificou-se que o teor de SiO₂ variou de 51,27% a 60,14%, sendo a amostra C, a que apresentou o maior teor de SiO₂, 60,14%, no entanto esse valor se encontra entre valores pesquisados por (SOUZA SANTOS, 1992), para as bentonitas brasileiras e americanas. Já com relação ao teor de Al₂O₃ e ferro todas as amostras apresentaram valores dentro da faixa observada na literatura para argilas bentoníticas sul-americanas (AMORIM et al., 2004; MENEZES et al., 2008a). O ferro contribui para a redução da temperatura de desidroxilação, diminuindo a estabilidade térmica do material quando aquecido.

As argilas também apresentaram alto teor de magnésio variando de 2,04 a 3,48%, sendo a amostra B, a que apresentou o maior percentual desse óxido.

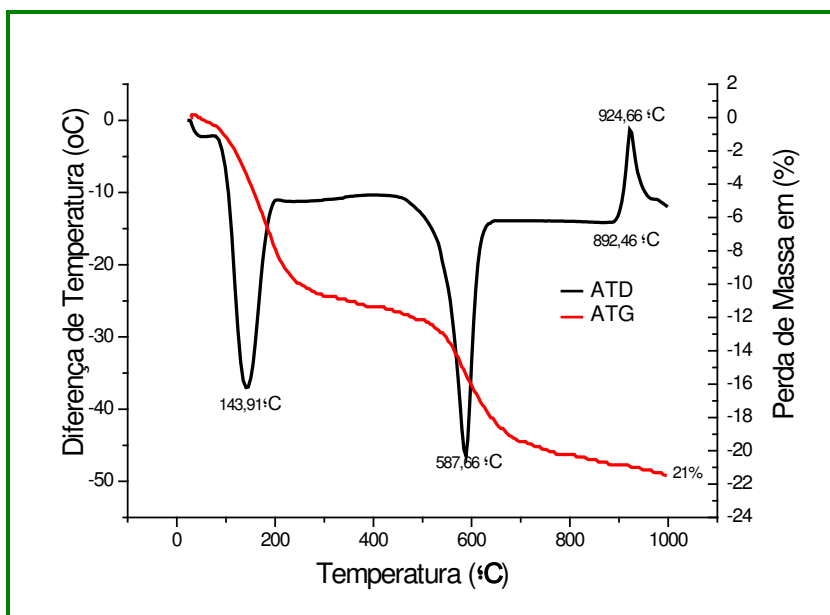
Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (Na_2O , CaO e K_2O) estão também dentro dos valores observados em bentonitas sul-americanas. A amostra A, não apresentou sódio em sua composição, enquanto que a amostra C apresentou elevado teor de sódio 2,37%. O sódio presente na bentonita pode atuar como fundente durante o processo de síntese.

4.1.2 Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/ATG)

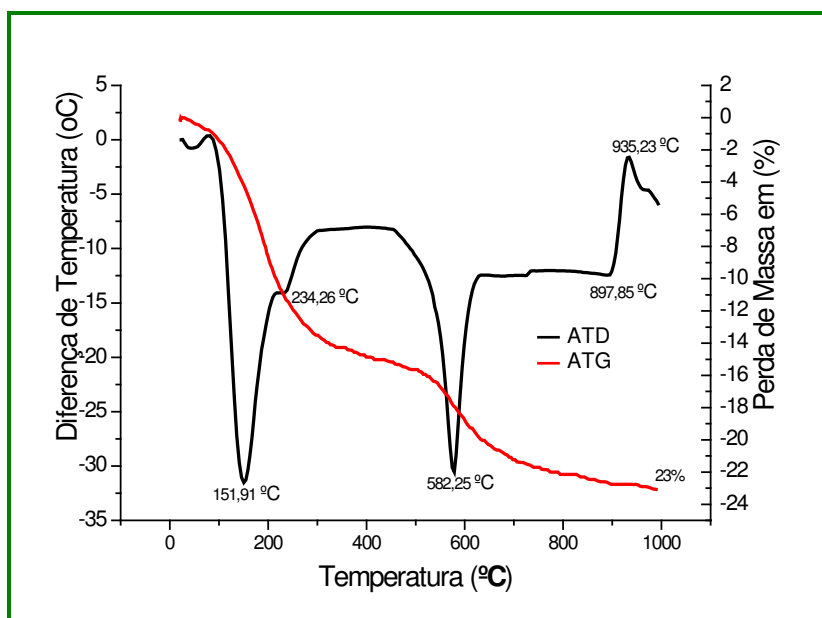
A Figura 16 (a-c) apresenta as curvas das análises térmica diferencial e gravimétrica das argilas estudadas. Analisando a curva de ATD, amostra A, Figura 16(a), observou-se as seguintes transformações térmicas: um grande pico endotérmico com máximo em $143,91\text{ }^\circ\text{C}$ característica da presença de água livre e adsorvida a superfície externa dos argilominerais; pico endotérmico com máximo em $587,66\text{ }^\circ\text{C}$, característico da presença de hidroxilas; pico endotérmico com máximo em $892,46\text{ }^\circ\text{C}$, característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em $924,66\text{ }^\circ\text{C}$ característico da nucleação da mulita.

Com relação à perda de massa, curva termogravimétrica da amostra A, Figura 16(a), verificou-se uma perda de massa total de 21%. Até aproximadamente $460\text{ }^\circ\text{C}$ observou-se perda de massa característicos da perda de água livre e adsorvida. Observou-se no intervalo entre 460 e $660\text{ }^\circ\text{C}$ perda de massa referente a perda de hidroxilas.

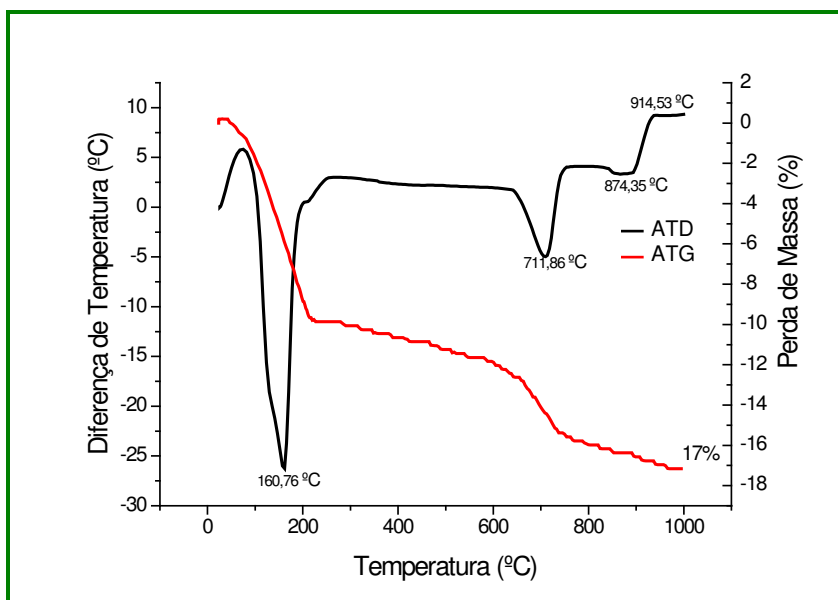
A amostra B, Figura 16(b) apresentou comportamento semelhante à amostra A. Pode-se observar as seguintes inflexões: o primeiro pico endotérmico com máximo a $151,91\text{ }^\circ\text{C}$, devido a presença de água livre e água adsorvida; pequeno pico endotérmico a $234,26\text{ }^\circ\text{C}$ devido a presença de água coordenada aos cátions; pico endotérmico com máximo em $582,25\text{ }^\circ\text{C}$, característica da perda de hidroxilas. Mais dois picos foram observados: um pico endotérmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, característico da destruição do reticulado cristalino, e um pico exotérmico a $935,23\text{ }^\circ\text{C}$ devido a nucleação da mulita.



(a)



(b)



(c)

Figura 16 - Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG) amostras A(a), B(b) e C(c).

A curva termogravimétrica da amostra B, Figura 16(b) mostra que ocorreu uma perda de massa total de 23 %. Perda essa característica dos eventos, perda de água livre, água adsorvida e coordenada aos cátions, até a temperatura de aproximadamente 300 °C. Enquanto no intervalo de 470 e 680 °C, a perda de massa corresponde a perda de hidroxilas das camadas tetraédrica.

Analisando a curva de ATD da amostra C, Figura 16(c), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico, com máximo em 160,76 °C característico da presença de água livre e adsorvida; pico intenso endotérmico com no máximo 711,86 °C, característicos da presença de hidroxilas. Mais dois picos são observados: um endotérmico a 874,35 °C, característico da destruição do reticulado cristalino, e um outro exotérmico com máximo em 914,53 °C, característico da nucleação da mulita.

A curva termogravimétrica da amostra C, Figura 16(c), observou-se uma perda de massa total de 17%, referente aos mesmos eventos discutidos anteriormente,

perda de água livre e água adsorvida, até a temperatura de 241,10 °C. Enquanto no intervalo de 680 a 780 °C, a perda de massa corresponde a perda de hidroxilas.

Com relação às três amostras de argilas estudadas, pode-se constatar que as mesmas apresentaram comportamento térmico similares às análises de argilas bentoníticas estudadas por (SOUSA SANTOS, 1992 e CAMPOS, 2007). A amostra C apresentou o pico característico da perda de hidroxila a 711,86 °C, temperatura bem superior ao mesmo evento para as outras duas amostras. Esse deslocamento pode estar associado à ausência da caulinita na amostra (SOUSA SANTOS, 1992).

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 17 mostra os difratogramas das amostras de bentonitas estudadas.

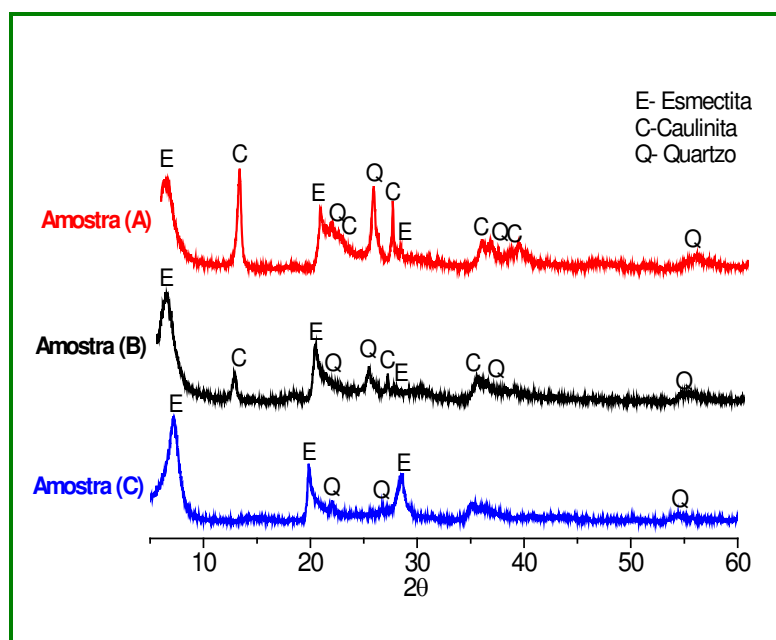


Figura 17 – Difratogramas das amostras A, B e C.

Analisando os difratogramas da Figura 17, verificou-se as seguintes fases mineralógicas: esmectita com distância basal de 16,26 e 3,24 Å para a amostra A; para a amostra B 14,74; 4,50 e 3,50 Å. E para a amostra C, distância basal 12,33;

4,47 e 3,12 Å. A presença do quartzo foi identificada nas amostras A, B e C com distâncias basais de 4,21; 3,56; 2,48 e 1,66 Å para a amostra A. Para amostra B, distâncias basais: 4,21; 3,56; 2,46; 1,66 Å. Para amostra C, 4,02; 3,32 e 1,66 Å.

Também foram encontrados picos característicos de caulinita nas amostras de bentonitas A e B, com distâncias basais 7,09 e 7,21 Å respectivamente, enquanto na amostra C não foi encontrada a presença da mesma.

Pode-se verificar que o Fe_2O_3 presente nas amostras A, B e C, Tabela 2, está provavelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita, já que não foi observada a presença de goetita, illita ou outras fases que poderiam ser fontes de óxidos e hidróxidos de ferro.

4.1.4 Análise granulométrica (AG)

Na Tabela 3 constam os valores dos tamanhos de partículas obtidas por difração a laser das argilas bentoníticas A, B e C. São mostrados os valores do diâmetro médio das partículas assim como as frações acumuladas abaixo de 2,0 μm entre 2,0 μm e 20 μm e superior a 20 μm .

Tabela 3 - Análise granulométrica das amostras de bentonitas após beneficiamento.

| Amostras | Diâmetro médio (μm) | Argila (% em vol) ($x < 2\mu\text{m}$) | Silte (% em vol) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$) | Areia (% em vol) ($x > 20\mu\text{m}$) |
|----------|----------------------------------|--|---|--|
| A | 7,66 | 16,73 | 74,61 | 8,66 |
| B | 7,75 | 12,86 | 80,08 | 7,06 |
| C | 1,32 | 84,55 | 15,45 | 0,00 |

As amostras A e B apresentaram diâmetro médio de 7,66 e 7,75 μm e fração acumulada abaixo de 2,0 μm (fração argila) de 16,73 e 12,86%, e entre 2,0 μm e 20 μm que corresponde à fração silte 74,61 e 80,08 % respectivamente. A fração acumulada acima de 20 μm , fração areia foi de 8,66 e 7,06% respectivamente. Pode-se observar que o comportamento quanto à distribuição granulométrica é muito

semelhante para as amostras e que estas apresentam valores dentro dos observados para amostras de outros municípios do estado da Paraíba (SOUSA, 2010).

A amostra C, apresentou diâmetro médio 1,32 μm e fração acumulada abaixo de 2,0 μm de 84,55%, sendo considerada uma argila com elevada teor da fração argila. A fração acumulada entre 2,0 μm e 20 μm que corresponde à fração silte a mesma apresentou 15,45%. A amostra C não apresentou fração acumulada acima de 20 μm (fração areia), isso se deve ao fato da mesma já ter sido submetida ao processo de purificação industrial, o que resultou na eliminação de impurezas e parte do quartzo presente.

4.2 PROCESSOS DE DESAGLOMERAÇÃO E SEPARAÇÃO DE FASES

4.2.1 Efeito do tempo de desaglomeração e sedimentação

A Tabela 4 contém os dados da análise granulométrica com relação à fração acumuladas abaixo de 0,20 μm das argilas após desaglomeração a úmido por quatro e oito horas seguido de sedimentação em provetas por 24 horas.

Tabela 4 - Análise granulométrica das amostras A, B e C, para a fração acumulada < 0,20 μm (% em vol.).

| Desaglomeração por 4 e 8 horas e sedimentação | | | | | |
|---|--------------|------|------|------|-------|
| Amostras/Tratamento | Beneficiadas | D4 | D4S | D8 | D8S |
| A | 1,06 | 0,98 | 1,19 | 4,87 | 6,81 |
| B | 0,44 | 1,14 | 9,25 | 1,80 | 16,67 |
| C | 2,54 | 4,24 | 3,58 | 2,21 | 4,90 |

Analisando os resultados contidos na Tabela 4, pode-se observar que, após a desaglomeração por 4 e 8 horas seguido de decantação em proveta, todas as amostras apresentaram aumentos consideráveis nas frações acumuladas, principalmente a amostra B, que passou de 0,44 % para 16,67%. Para a amostra C, observou-se oscilações das frações acumuladas, isso pode ser justificado devido formação de aglomerados, o que pode ter sido ocasionado pelo fato da mesma

apresentar um percentual da fração argila elevado como mostra a Tabela 3 e uma maior fração abaixo de 0,20 μm . Segundo OLIVEIRA et al. (2000), pós finos, entre 0,001 μm e 1 μm , apresentam forte tendência à aglomeração, permanecendo unidos por atrações de origem eletrostática, que são acentuadas em meio líquido, afetando diretamente o estado de dispersão. Um outro fator que deve ter contribuído foi à presença do sódio (Tabela 2), o que pode ter favorecido uma maior interação entre as partículas formando aglomerados, pois não foi usado defloculante durante a dispersão da amostra.

4.2.2 Efeito da hidratação e do congelamento na delaminação.

Na Tabela 5 contém os dados da análise granulométrica das amostras (A, B e C) com relação à fração acumuladas abaixo de 0,20 μm , após hidratação por 24 horas, desaglomeração por 4 e 8 horas, seguido de decantação em provetas.

Tabela 5 - Análise granulométrica das amostras A, B e C, fração acumulada < 0,20 μm (% em vol.), após sedimentação em provetas.

| Hidratação, desaglomeração e sedimentação. | | | | | |
|---|---------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| Amostras/Tratamento | Beneficiadas | D4 | D4S | D8 | D8S |
| A | 1,06 | 0,51 | 7,20 | 0,81 | 8,64 |
| B | 0,44 | 0,31 | 9,66 | 2,59 | 9,81 |
| C | 2,54 | 3,33 | 1,68 | 5,77 | 5,98 |

| Hidratação, congelamento, desaglomeração e sedimentação | | | | | |
|--|------|-----------|------------|-----------|------------|
| | | D4 | D4S | D8 | D8S |
| A | 1,06 | 1,49 | 1,04 | 2,97 | 12,51 |
| B | 0,44 | 0,47 | 19,69 | 2,25 | 17,22 |
| C | 2,54 | 2,80 | 5,24 | 5,56 | 5,86 |

Analisando os resultados apresentados para a fração acumulada abaixo de 0,20 μm , observou-se que as amostras A e B apresentaram os melhores resultados. A amostra A apresentava 1,06% e após a decantação em provetas parte das impurezas presentes sedimentaram, e esse valor aumentou para 7,20% e 8,64% após

desaglomeração por 4 e 8 horas respectivamente. Para a amostra B, esses valores passaram de 0,44% para 9,66% e 9,81%, provavelmente a maior absorção de água na amostra B, por ser sódica pode ter contribuído para uma desaglomeração mais eficiente.

Para a amostra C, que apresentava inicialmente fração acumulada de 2,54%, após o processo de hidratação, desaglomeração e sedimentação em provetas, não foi observado mudanças significativas, mais uma vez o caráter sódico da amostra e a granulometria bastante fina, Tabela 3, podem ter influenciado.

Fazendo uma avaliação das análises granulométrica das três amostras pode-se observar que a hidratação favoreceu a separação das partículas. Observou-se também que o tempo de desaglomeração produziu um efeito positivo com relação à fração acumulada abaixo de 0,20 μm , quanto maior o tempo de desaglomeração maior a fração acumulada. Para a amostra C, a hidratação e o tempo de desaglomeração mostraram-se pouco significativo, isso pode ter ocorrido devido ao fato da mesma ser uma amostra purificada, apresentando granulometria fina, como consta na Tabela 3, o que pode ter favorecido a ocorrência de aglomerações, de acordo com o citado por OLIVEIRA, (2000). O teor de sódio presente na amostra, Tabela 2, pode também ter contribuído para a aglomeração da mesma, já que o sódio atua como floculante.

Na Tabela 5 também contém os resultados das análises granulométrica das amostras após hidratação, congelamento e desaglomeração por quatro e oito horas, seguido de decantação em provetas.

Para as amostras A e B, pode-se observar um aumento significativo para a fração acumulada abaixo de 0,20 μm , provavelmente os processos de hidratação, congelamento e desaglomeração favoreceram o esfoliamento das lamelas de bentonitas e a separação das partículas mais finas, atingindo-se valores de 12,51 e 17,22 % respectivamente.

Com relação à amostra C, não se observou melhoria com relação fração acumulada abaixo de 0,20 μm , que a mesma apresentava inicialmente.

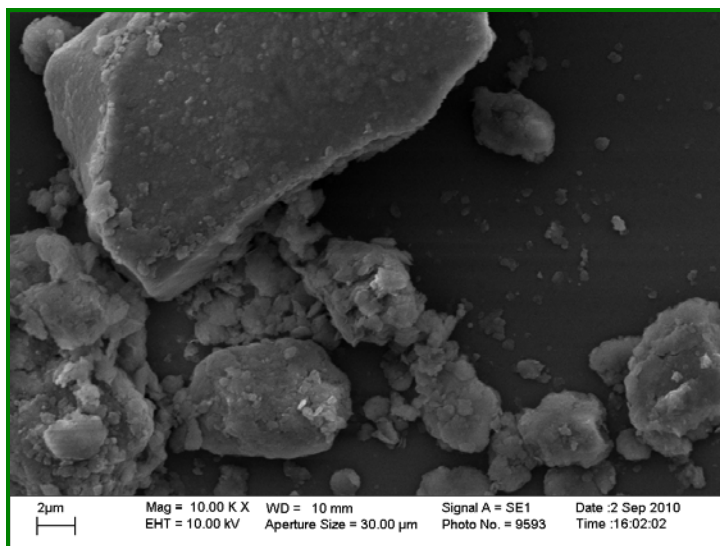
Fazendo um comparativo das três amostras estudadas, pode-se constatar que os melhores resultados foram obtidos para a amostra B, o que pode ter ocorrido pelo fato desta amostra apresentar óxido de sódio em sua composição, o que provavelmente favoreceu a hidratação e conseqüentemente uma maior esfoliamento das lamelas quando congeladas, pois o caráter sódico favorece a absorção de um maior número de camadas de água (SOUSA SANTOS, 1992), essa água absorvida quando congelada expande o volume em 10% do valor inicial (JUNIOR et al., 1999; FUCHIGAMI et al., 2010) favorecendo o processo de delaminação.

A distribuição granulométrica também pode ter interferido no processo de delaminação e separação das lamelas, pois conforme valores apresentados na Tabela 3, a amostra não apresentava um elevado percentual de partículas abaixo de 0,20 μm , o que poderia favorecer a formação de aglomerados.

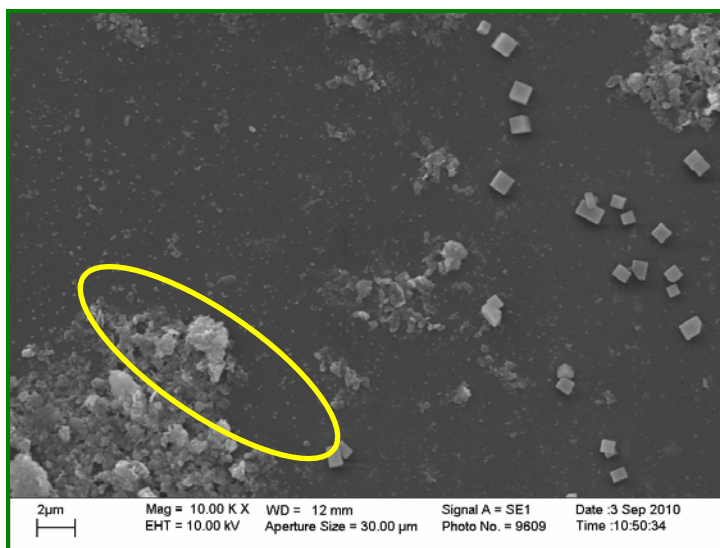
A Figura 18(a e b) representa as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para a amostra A (beneficiada) e após a hidratação congelamento e desaglomeração.

Pode-se observar a presença de aglomerados após o beneficiamento com diâmetro médio de 7,66 μm , Figura 18(a). Para a amostra submetida à delaminação pode-se observar a presença de aglomerados bem menores, atingindo valores de diâmetro médio em torno de 0,21 μm , Figura 18(b).

Analisando as duas micrografias, observou-se que o processo de hidratação, desaglomeração e sedimentação em proveta, favoreceram a desaglomeração e separação dos aglomerados presente, aumentando a fração mais fina. Isso pode ser explicado pela provável destruição dos aglomerados de bentonita, favorecida pela absorção de camadas de água entre os aglomerados e as lamelas de bentonita.



(a)



(b)

Figura 18 - Micrografia da amostra A, beneficiada (a) e após hidratação, congelamento e desaglomerada (b).

4.2.3 Processo de separação de partículas por centrifugação a 1000, 1500 e 2000 rpm.

Na Tabela 6 constam os resultados das análises granulométricas para frações acumuladas abaixo de 0,20 μm das amostras beneficiadas e submetidas ao processo de separação das partículas mais finas por centrifugação, usando rotação de 1000, 1500 e 2000 rpm e tempo variando de 2 a 6 minutos.

Tabela 6 - Análise granulométrica das amostras A, B beneficiadas e C industrializada, fração acumulada < 0,20 μm (% em vol.) após centrifugação.

| Centrifugação a 1000 rpm | | | | |
|--------------------------|----------------------------------|------|------|-------|
| Amostras/Tratamento | Beneficiadas/ industrializada | 2min | 4min | 6min |
| A | 1,06 | 1,75 | 0,80 | 2,46 |
| B | 0,44 | 4,14 | 1,82 | 8,16 |
| C | 2,54 | 3,65 | 4,39 | 16,38 |

| Centrifugação a 1500 rpm | | | | |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|
| | | 2min | 4min | 6min |
| A | 1,06 | 3,40 | 3,96 | 37,51 |
| B | 0,44 | 2,73 | 4,59 | 26,07 |
| C | 2,54 | 28,87 | 29,64 | 20,92 |

| Centrifugação a 2000 rpm | | | | |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|
| | | 2min | 4min | 6min |
| A | 1,06 | 0,68 | 24,87 | 23,31 |
| B | 0,44 | 0,94 | 19,36 | 5,34 |
| C | 2,54 | 29,63 | 2,68 | 14,03 |

Para centrifugação a 1000 rpm, observou-se que ocorreu um aumento significativo das frações acumuladas abaixo de 0,20 μm , principalmente para o tempo de rotação de 6 minutos. A amostra C apresentou maiores frações acumuladas 16,38%, isso pode ser explicado pelo fato da mesma apresentar um maior índice de partículas finas, Tabela 3.

As partículas mais finas e em grande quantidade, quando submetida à força centrífuga, tendem a formar aglomerados, por meio de choques entre as mesmas.

Para a centrifugação a 1000 rpm, o tempo e a força centrífuga aplicada provavelmente não tenha sido suficiente para provocar a decantação dos aglomerados, permanecendo estes em suspensão. Isso fica evidenciado na amostra C, pois das três amostras estudadas foi à que apresentou granulometria mais fina, diâmetro médio de 1,32 μm , e fração argila de 84,55% como mostra a Tabela 3.

Comparando os resultados das análises granulométrica das amostras para centrifugação a 1500 rpm, observou-se que, em conjunto com o tempo, a centrifugação atuou de forma eficiente no processo de separação das partículas finas para todas as amostras estudadas. Para a amostra A, a fração acumulada abaixo de 0,20 μm que era de 1,06%, aumentou para 37,51% após tempos de centrifugação de 6 minutos. Para as amostras B e C, onde esses valores passaram de 0,44% para 26,07%, amostra B, e de 2,54% para 20,92% para a amostra C. A amostra C, foi à amostra que apresentava inicialmente maior fração argila, menor diâmetro médio e teor de sódio mais elevado, esses fatores podem ter contribuído para a mesma ter apresentado menores valores da fração acumulada abaixo de 0,20 μm . Provavelmente com o decorrer do tempo de centrifugação as partículas finas que permaneciam em dispersão podem ter se aglomerado formando grânulos, aumento o diâmetro médio e conseqüentemente reduzindo a fração nanométrica na faixa de 0,20 μm .

Pode-se concluir que todas as amostras centrifugadas a essa rotação, apresentaram melhores resultados do que as mesmas amostras, quando centrifugadas a 1000 rpm, isso pode ser explicado pelo aumento da força centrífuga exercida pela rotação, que é proporcional à massa das partículas e ao quadrado da velocidade angular. Partículas maiores e mais densas como, silte e areia, Tabela 3, tendem a sedimentar mais rapidamente (BRAGA, 2007), ficando em dispersão as partículas mais finas contribuindo dessa forma para um alto grau de partículas superfinais presentes na dispersão. O tempo de centrifugação e o diâmetro médio

inicial das partículas, Tabela 3, também contribuíram para uma centrifugação mais eficiente.

Com relação ao efeito da centrifugação a 2000 rpm observou-se que as amostras A e B apresentaram maior fração acumulada para o tempo de centrifugação de 4, a amostra A apresentou 24,87% e a amostra B 19,36%. Para a amostra C, a maior fração acumulada foi observada para o tempo de 2 minutos, 29,63%, observou-se também que para os tempos de 4 e 6 minutos ocorreram possíveis aglomerações que provocaram reduções das frações acumuladas.

Comparando os resultados obtidos para as três amostras centrifugadas para os tempos de 2, 4 e 6 minutos e rotações de 1000, 1500 e 2000 rpm, observou-se que as rotações de 1000 e 2000 rpm não foram suficientes para provocar uma força centrífuga que favorecesse a sedimentação das partículas de maior diâmetro e de maior densidade, assim como os aglomerados formados no decorrer da centrifugação. Um outro fator que pode ter contribuído para a não eficiência do processo a essa rotação, pode ter sido a faixa de tempo utilizada 2 a 6 minutos que pode ter sido insuficiente.

Os melhores resultados do processo de centrifugação (frações acumuladas abaixo de 0,20 μm) foram apresentados para a rotação de 1500 rpm e tempo de 6 minutos, Tabela 6. Para essa rotação provavelmente o efeito da força centrífuga tenha sido suficiente para provocar a sedimentação dos aglomerados formados abaixo da faixa de 0,20 μm , assim como tempo de centrifugação utilizado.

4.2.4 Efeito da hidratação, congelamento, desaglomeração e centrifugação a 1500 rpm nas amostras estudadas.

Na Tabela 7 contém os resultados das análises granulométricas das amostras estudadas após serem submetidas ao conjunto de variáveis empregadas na delaminação: hidratação, congelamento, desaglomeração e centrifugação a 1500 rpm e tempo de 6 minutos.

Tabela 7 - Fração acumulada < 0,20 μm em (% vol.), amostras A, B delaminadas e C industrializada submetidas à centrifugação a 1500 rpm por 6 minutos.

| Desaglomeração/Amostras | Fração acumulada < 0,20 μm (% em vol.) | | |
|-------------------------|---|-------|-------|
| | A | B | C |
| Inicialmente | 1,06 | 0,44 | 2,54 |
| D4/ horas | 61,50 | 24,58 | 16,06 |
| D8/ horas | 77,46 | 46,61 | 17,62 |

*Inicialmente: amostras A e B após beneficiamento e amostra C industrializada.

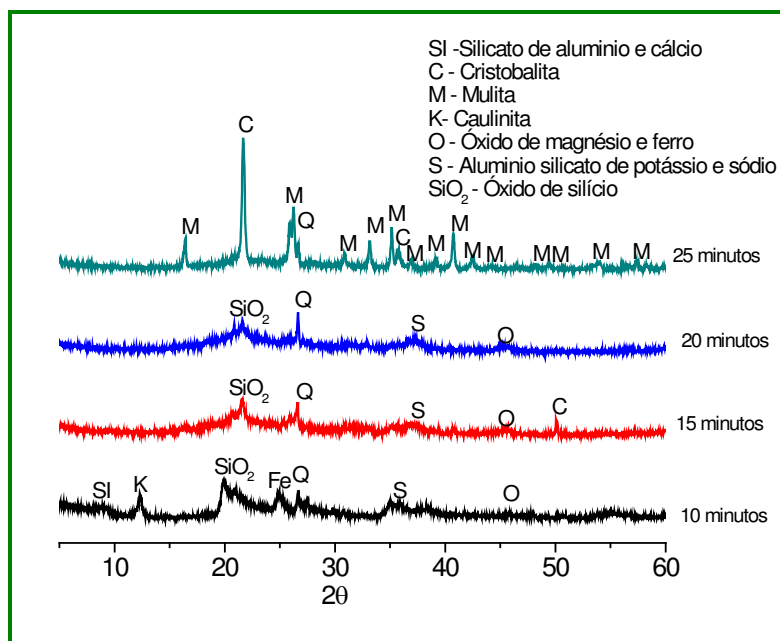
Comparando os valores apresentados na Tabela 7, para os tempos de desaglomeração de 4 e 8 horas, pode-se observar que as amostras A e B apresentaram os melhores resultados. A amostra C foi a que se mostrou menos eficiente com relação ao processo de desaglomeração e separação das partículas finas por centrifugação.

Podemos concluir que os processos de desaglomeração e centrifugação influenciaram positivamente no esfoliamento das lamelas e separação das partículas mais finas. Os maiores percentuais de finos obtidos foram 77,44% e 46,61% para as amostras A e B respectivamente.

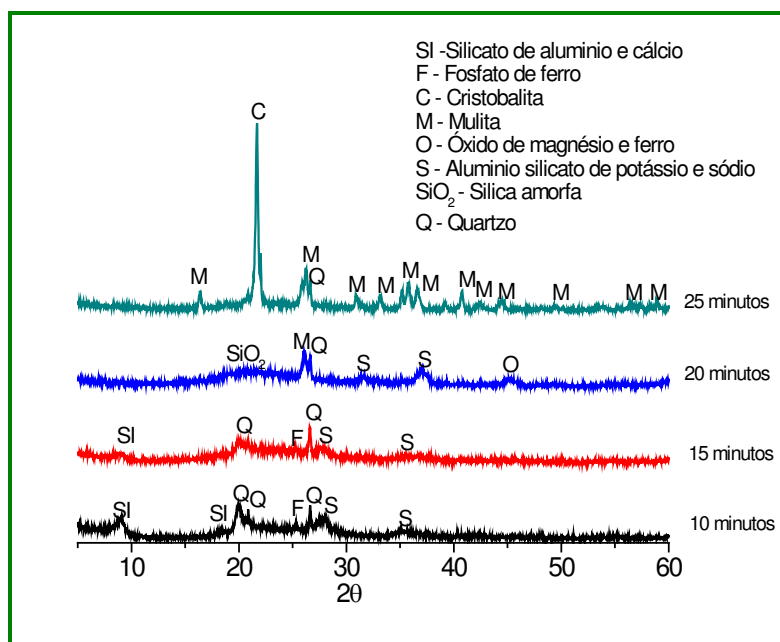
4.3 PROCESSO DE MULTITIZAÇÃO DAS AMOSTRAS BENEFICIADAS E DELAMINADAS.

4.3.1 Análise por DRX do pó sintetizado em microondas para as amostras beneficiadas.

A Figura de 19(a-c) apresenta os difratogramas das amostras A, B e C, após o processo de beneficiamento e sintetização em microondas aplicando potência alta e tempos de 10, 15, 20, e 25 minutos.



(a)



(b)

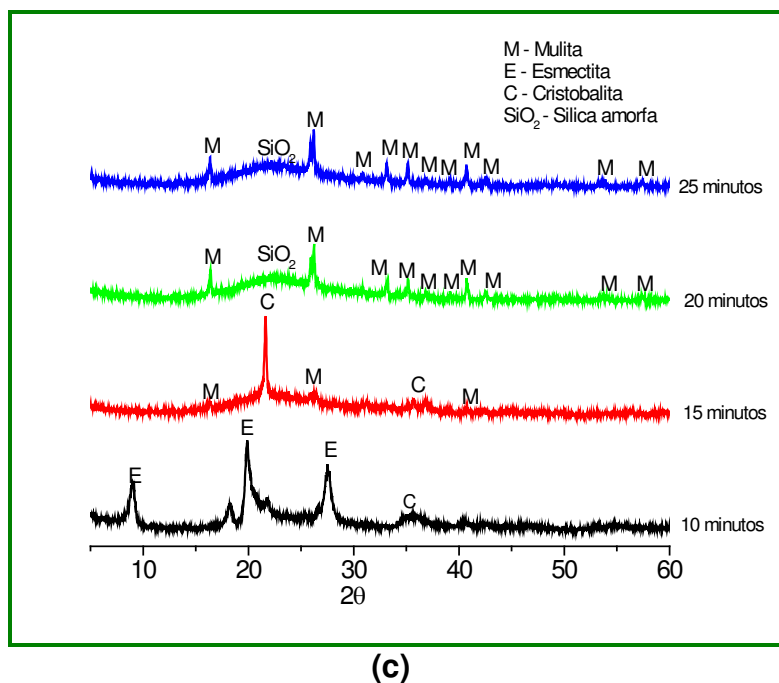


Figura 19 – Difratomogramas das amostras (A(a), B(b) e C(c) após síntese, tempo variando de 10 a 25 minutos.

As amostras estudadas apresentaram praticamente o mesmo comportamento quando submetidas a aquecimento por microondas. Foram identificados picos característicos das seguintes fases: silicato de alumínio e cálcio, cristobalita, óxido de magnésio e ferro, alumino silicato de potássio e sódio, óxido de silício para os tempos de 10, 15 e 20 minutos. A fase mulita só foi observada para o tempo de síntese de 25 minutos para as amostras A e B. E para C após 15, 20 e 25 minutos.

Segundo Herculano (2007) das diversas variáveis que podem influenciar no processo de mulitização pode-se citar entre elas: o tamanho de partículas, atmosfera, temperatura, tempo e taxa de aquecimento. A mulitização intensiva ocorre em uma faixa de temperatura entre 1600 °C a 1700 °C, temperaturas essas que provavelmente não tenham sido alcançadas quando as amostras foram submetidas ao aquecimento em microondas por 10,15 e 20 minutos.

A presença da fase mulita para o tempo de 25 minutos, provavelmente tenha ocorrido, devido à formação da fase líquida em maior quantidade, o que favorece a

difusão entre o Al_2O_3 e SiO_2 formando cristais de mulita. Com o aumento da temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase iniciando-se assim a nucleação da mulita (SCHNEIDER et al., 1994).

Segundo Schneider et al., (1994) e Herculano (2007), a rápida dissolução da alumina na fase siliciosa favorece a nucleação e crescimento homogêneo da mulita dentro da fase vítrea residual, seguida por crescimento contínuo dos grãos de mulita, via interdifusão de alumina-sílica. A mulitização ocorre através de reações sólido-sólido ou pela interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio através da fase líquida formada. A difusão do Al^{+3} na fase líquida ocorre de forma mais rápida para temperaturas bastante elevada superior a 1700°C .

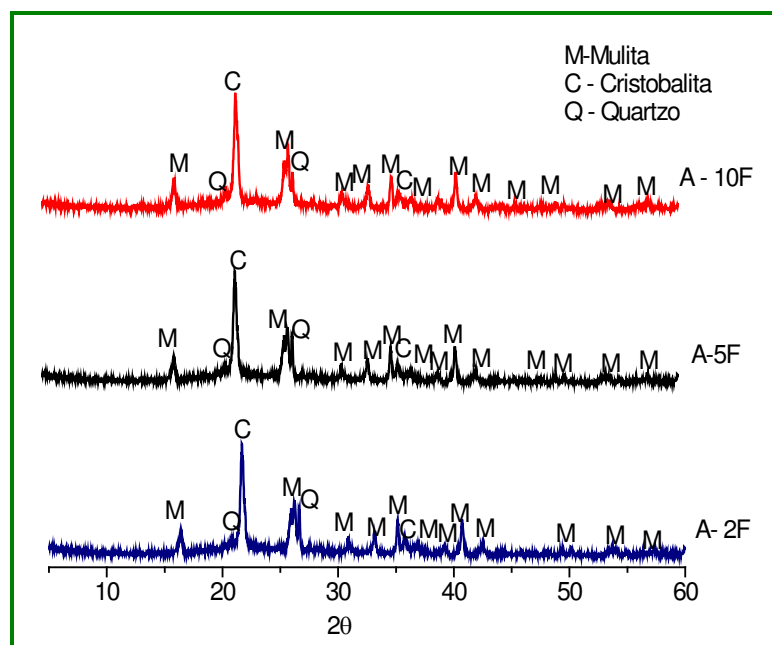
A Figura 19(c) apresenta o difratograma da amostra C submetida às mesmas condições de síntese. Pode-se observar que para o tempo de 10 minutos ocorreu apenas a destruição parcial da estrutura da esmectita presente na amostra, observou-se um pico da mica e uma pequena banda de sílica amorfa. O tempo de síntese não foi o suficiente para que ocorresse a formação da fase líquida, e posteriormente a reação de mulitização. Para o tempo de 15 minutos, observou-se a presença de picos de mulita, e picos de cristobalita, provavelmente devido ao excesso de sílica presente na amostra, relação sílica/alumina 2,57 como consta na Tabela 2. O tempo de sintetização provavelmente não tenha sido suficiente para formar a fase líquida e conseqüentemente ocorrer a difusão e a reação entre a sílica e o alumínio. Para os tempos de 20 e 25 minutos, os difratogramas mostram-se bastante semelhantes, observou-se a presença de uma grande quantidade de picos de mulita formados e uma grande banda amorfa.

Durante a síntese dessa amostra, podemos destacar alguns eventos que não ocorreram com as outras amostras estudadas: observou-se a fusão da amostra para os tempos de síntese de 20 e 25 minutos e formação de agregados grandes, a geração de bolhas, vapores e uma grande quantidade de fase líquida. Isso pode ter

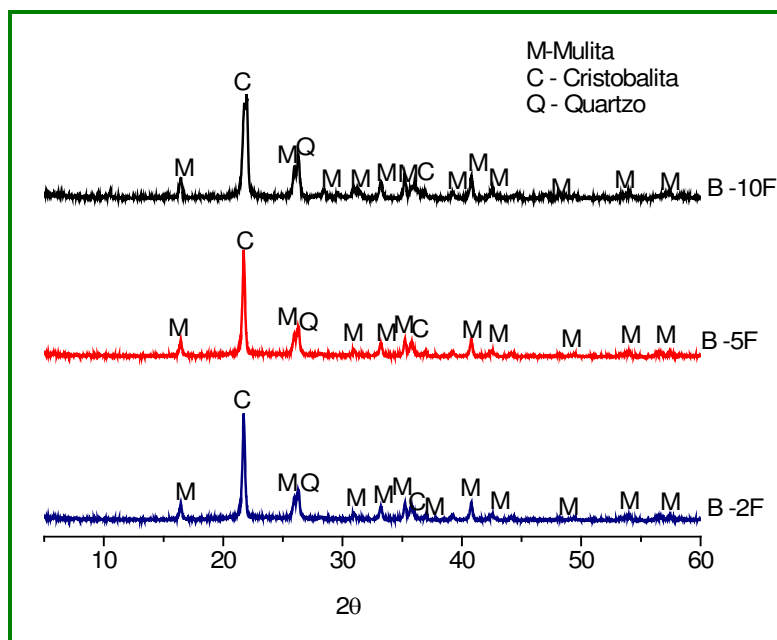
ocorrido devido à quantidade de óxidos fundentes presente na amostra, como mostra a Tabela 2, e possivelmente resíduos de produtos químicos usados no processo de purificação industrial da argila podem ter contribuído. A quantidade de líquido formado pode ter contribuído para o processo de difusão dos íons alumínio na fase rica em sílica e conseqüentemente a formação da fase mulita.

4.3.2 Difratoograma do pó obtido após purificação com ácido fluorídrico.

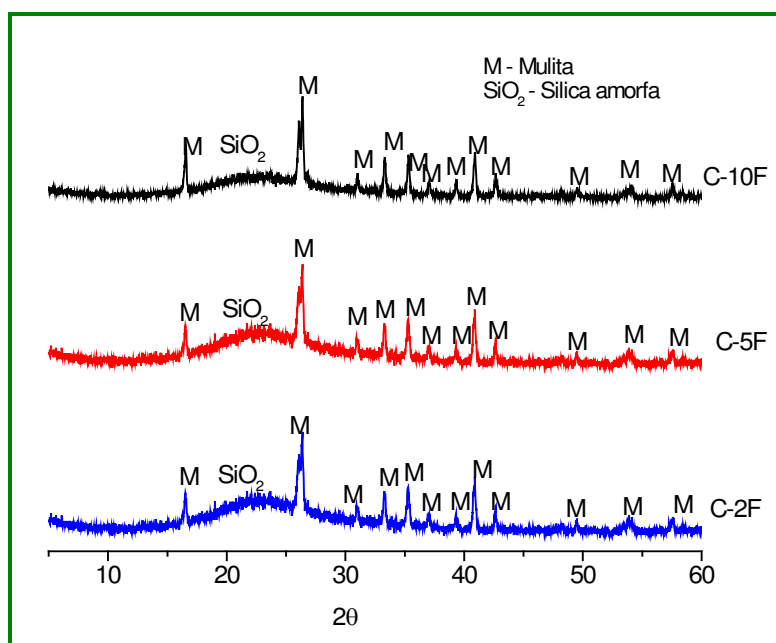
A Figura 20 (a-c) apresenta os difratogramas das amostras A, B e C após síntese por 25 minutos e purificação com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.



(a)



(b)



(c)

Figura 20 – Difrátogramas das mostras A (a), B (b) e C (c) purificadas com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.

Para as três amostras, o tempo de 10 minutos de ataque com ácido fluorídrico foi o que proporcionou melhores resultados.

Analisando o DRX da amostra A após o processo de purificação com o ácido fluorídrico, pode-se observar que a mesma apresentou picos característicos da mulita, cristobalita e quartzo para os três tempos de ataque. O percentual de fase mulita de 74,69% de fase mulita e 25,31% de cristobalita e quartzo, como constam na Tabela 8, item 4.3.3. O tamanho médio do cristal formado praticamente permaneceu estável com 38,71nm.

Para a amostra B, também observou-se picos característicos da mulita, cristobalita e quartzo. O percentual da fase mulita foi de 93,54% e 6,46% de cristobalita e quartzo e tamanho médio de cristal de 40,10 nm. O percentual de mulita elevado mostra que o ácido empregado na purificação mostrou-se eficiente na reação com cristobalita e o quartzo de acordo com (GREENWOOD, 1984).

Para a amostra C, o percentual de fase mulita após a purificação foi de 52,92% e 47,08% de sílica amorfa, o tamanho médio do cristal formado foi de 49,11 nm. Para essa amostra, o tempo de ataque com o ácido fluorídrico mostrou-se insuficiente na remoção da sílica amorfa quando comparados com as amostras A e B, resultando em uma grande quantidade de fase amorfa mesmo após os 10 minutos, Figura 20(c). Para essa amostra seria necessário um maior tempo de contato, e uma maior quantidade de ácido de acordo com (OHLWEILER, 1985).

4.3.3 Tratamento com ácido fluorídrico amostras beneficiadas

A Tabela 8 apresenta os valores em percentuais das fases formadas mulita, cristobalita/sílica amorfa, antes e após a purificação com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.

Tabela 8 - Percentuais de fase mulita e o tamanho médio do cristal após síntese por 25 minutos e purificação com ácido fluorídrico.

| Amostras beneficiadas | | | |
|------------------------------|-------------------|---------------------------------------|------------------|
| Amostras | Mulita (%) | Cristobalita/Sílica amorfa (%) | T. C (nm) |
| A | 69,26 | 30,74 | 40,05 |
| A-2F | 71,59 | 28,41 | 39,38 |
| A-5F | 72,57 | 27,43 | 39,04 |
| A-10F | 74,69 | 25,31 | 38,71 |
| B | 73,33 | 26,67 | 43,83 |
| B-2F | 72,50 | 27,50 | 41,96 |
| B-5F | 84,30 | 15,70 | 41,86 |
| B-10F | 93,54 | 6,46 | 40,10 |
| C | 38,82 | 61,18 | 60,72 |
| C-2F | 40,11 | 59,89 | 54,91 |
| C-5F | 43,97 | 57,03 | 49,11 |
| C-10F | 52,92 | 47,08 | 57,81 |

*TC - Tamanho médio do cristal em nm.

Pode-se observar que o processo de purificação mostrou-se eficiente para todas as amostras estudadas. A amostra A, apresentou um percentual de fase mulita, após a síntese, de 69,26% e 30,74% de cristobalita, e tamanho médio de cristalito de 40,05 nm. A purificação com o ácido mostrou-se mais eficiente para tempos de 10 minutos, amostra A-10F, onde o percentual da fase mulita passou para 74,69% e 25,31 % de cristobalita, enquanto o tamanho de cristal permaneceu praticamente inalterado 38,71nm.

Para a amostra B, observou-se à formação de um maior percentual da fase mulita 73,33% e 26,67% cristobalita e tamanho médio de cristal de 43,83 nm após síntese. A relação sílica/alumina de 2,11 e a cinética de reação podem ter contribuído para formação dessas fases. Pode-se observar um percentual de mulita formada um pouco superior ao obtido para a amostra A, o que pode estar associado também à presença dos óxidos de sódio, potássio, cálcio e ferro presente na amostra, que atuam como fundentes formando uma maior percentual de fase líquida favorecendo o crescimento contínuo dos grãos de mulita, via interdifusão de alumina-

sílica e conseqüentemente a cristalização da mulita. Com relação à purificação com ácido fluorídrico os melhores resultados foram obtidos para tempos de 10 minutos, amostra B-10F, a mesma aumentou para 93,54% de fase mulita e 6,46 % de cristobalita, enquanto o tamanho do cristal foi de 40,10 nm.

O percentual da fase mulita formado na amostra C foi de 38,82%, e 61,18% de sílica amorfa. O baixo percentual da fase mulita formada na amostra C, pode ser atribuída à relação sílica/alumina 2,57 considerada bastante elevada quando comparado com os valores estequiométrico da mulita. O tamanho médio do cristalito formado, para essa amostra, foi de 60,72 nm, tamanho bem superior às amostras A e B, a presença dos óxidos fundentes em valores superiores aos encontrados nas amostras A e B, podem ter contribuído para baixar o ponto de fusão, formando uma grande quantidade de fase líquida após 25 minutos, Figura 20(c), o que pode ter contribuído para o mecanismo de difusão do alumínio na fase líquida rica em silício.

Com relação ao processo de purificação com ácido fluorídrico, o melhor resultado também foi para o tempo de 10 minutos, amostra C-10F. O percentual da fase mulita aumentou para 52,92%, e tamanho médio de cristal de 57,81 nm. No entanto o percentual de sílica amorfa mostrou-se bastante elevada 47,08%. Para se obter um melhor rendimento seria necessário a aplicação de um maior volume de ácido para que ocorra uma completa reação.

De acordo com Magliano (2010), a formação da cristobalita após síntese é um fenômeno comum ao se tentar obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa. A cristobalização pode estar associada à relação sílica alumina elevada e a cinética de reação usando o aquecimento por microondas que, diferentemente do processo de sinterização convencional, apresenta aquecimento e resfriamento muito rápido.

Os resultados obtidos após o processo de mulitização, mostraram-se satisfatórios, principalmente para as amostras A e B, pois para essas amostras foi possível obter percentuais da fase mulita, próximo aos valores encontrados por

SCHNEIDER *et al.*, (1993), que foram em torno de 98% da fase mulita, por meio do processo de síntese da alumina e sílica a temperaturas superiores a 2000 °C.

4.3.4 Estimativa teórica do percentual de mulita no diagrama ternário (SiO₂ - Al₂O₃ - K₂O) para as amostras de bentonitas beneficiadas.

A Tabela 9 apresenta uma estimativa teórica dos percentuais de fase mulita e da fase vítrea formadas durante o processo de cristalização, segundo o sistema ternário sílica, alumina e potássio em condições de equilíbrio apresentado na Figura 6 e a análise química (Tabela 2). O sistema foi reduzido à base ternária SiO₂, Al₂O₃ e K₂O, onde o teor de K₂O, material fundente, foi dado pela somatória dos teores MgO, Na₂O, K₂O e CaO, e recalculados os valores dos percentuais de sílica e alumina nas amostras Tabela 9 .

A amostra A apresentou menor percentual da fase mulita para a temperatura de 1591 °C, a medida que segue o processo de resfriamento e cristalização observa-se que a fase mulita aumenta, sendo a 1200 °C a temperatura onde se observa um maior percentual da mesma, no entanto o valor teórico obtido 63,00% foi um pouco inferior ao encontrado experimentalmente que foi de 69,26% para tempo de síntese de 25 minutos.

Tabela 9 - Processo de cristalização da mulita, amostras (A e B) de acordo com o diagrama de fases ternário do sistema SiO₂ - Al₂O₃ - K₂O.

| Amostra A | | | Amostra B | | | Amostra C | | |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fundentes | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fundentes | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fundentes |
| 61,78 | 33,67 | 4,54 | 61,78 | 33,67 | 4,54 | 66,01 | 26,49 | 7,48 |
| Isotermas | Mulita (%) | F. vítrea/tridimita (%) | Isotermas | Mulita (%) | F. vítrea/tridimita (%) | Isotermas | Mulita (%) | F. vítrea/tridimita (%) |
| 1591 °C | 47,06 | 47,06 | 1591 °C | 36,76 | 63,23 | 1591 °C | 24,39 | 75,60 |
| 1470 °C | 50,00 | 50,00 | 1470 °C | 47,05 | 52,94 | 1470 °C | 31,70 | 68,29 |
| 1200 °C | 63,00 | 63,00 | 1200 °C | 70,58 | 29,41 | 1250 °C | 43,90 | 56,10 |

* Fundentes - MgO + Na₂O+ K₂O+CaO

Para a amostra B, observou-se um comportamento semelhante durante o processo de resfriamento e cristalização da mulita. Durante a cristalização primária a composição da fase líquida varia e as proporções das fases vítreas e mulita foram calculadas pela regra da alavanca. Os maiores percentuais de mulita 70,58%, foram observados para temperaturas mais baixas, isoterma a 1200 °C, no entanto esse valor teórico encontra-se abaixo do valor obtido experimentalmente 73,33%. Comparando com a amostra A, o percentual de mulita encontrado foi superior, o maior percentual de fundentes presente podem ter contribuído para a redução da temperatura de fusão e formação da fase líquida favorecendo a difusão dos íons de alumínio.

Para a amostra C, iniciado o resfriamento, a cristalização primária da mulita, prossegue até atingir 1250 °C, onde ocorre a cristalização da mulita e tridimita. Os valores para as fases formadas são 43,90 de mulita e 56,10% de tridimita. O valor teórico da fase mulita foi superior ao encontrado experimentalmente, que foi 38,82%. O baixo teor de alumina e o elevado percentual de sílica contribuíram para o baixo percentual formado da mulita, quando comparados com as amostras A e B.

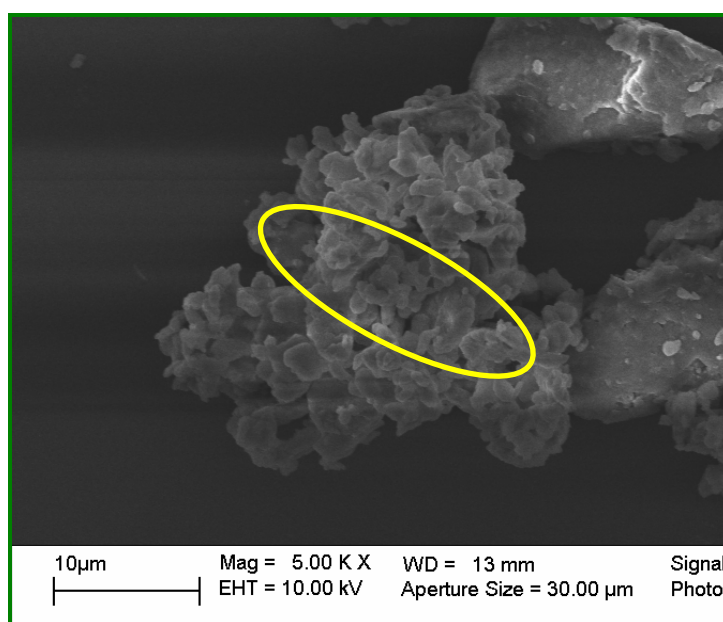
Experimentalmente a formação da cristobalita pode estar associada ao aquecimento rápido e volumétrico por microondas. Estudos feitos por Menezes (2007b) evidenciaram que o aquecimento por microonda é um processamento com características particulares, entre essas particularidades, destaca-se o “efeito microondas” provocado pelo campo eletromagnético, onde as microondas aceleram os processos de difusão, e as taxas de reação ou cinética de reação, reduz as temperaturas de síntese, assim, a maior quantidade de mulita obtida experimentalmente, pode estar relacionada ao efeito microondas que intensificou a formação de mulita. O resfriamento rápido pode ter favorecido a formação da cristobalita e não tridimita.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura das amostras submetidas à síntese durante 25 minutos.

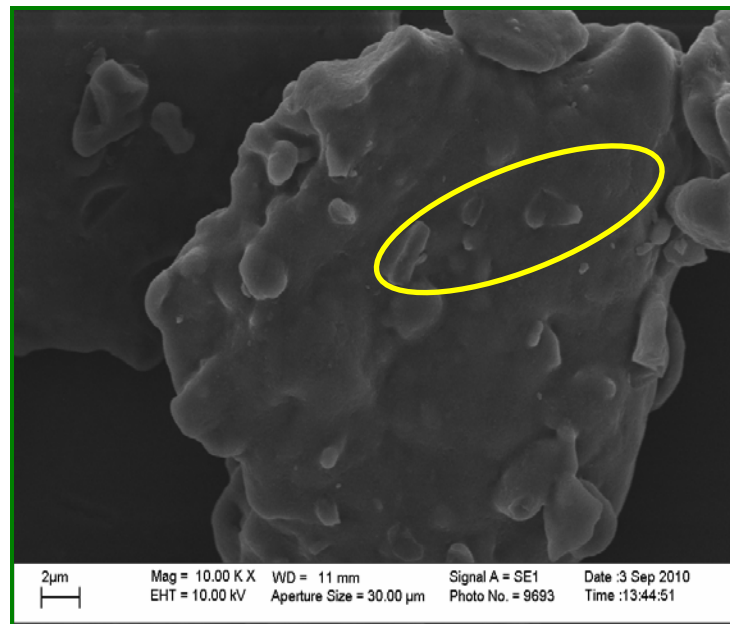
A Figura 21(a-c) apresenta os resultados da morfologia dos pós obtidos a partir das amostras beneficiadas, após sintetização em microondas por 25 minutos.

Analisando a micrografia da amostra A, Figura 21(a), pode-se observar a presença de aglomerados, e fase vítrea envolvendo fibras, provavelmente de mulita.

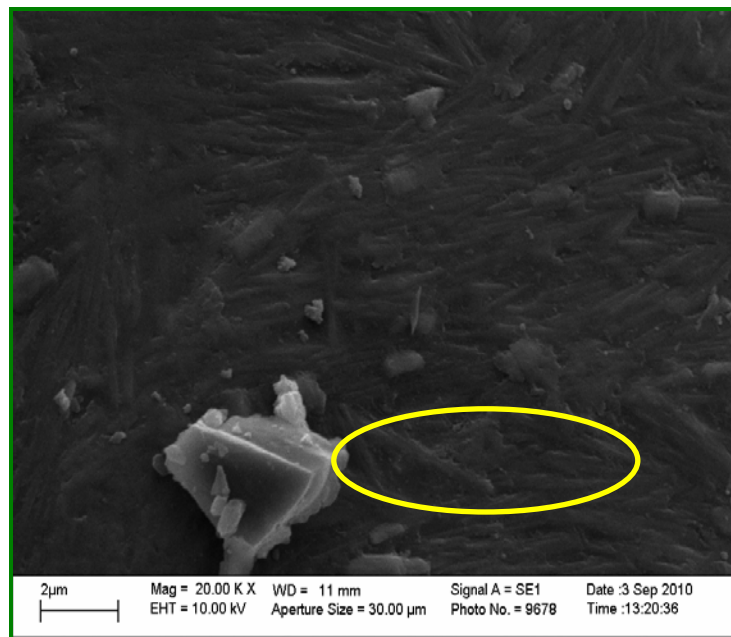
Para a amostra B, também se observou a presença de aglomerados, mas com aspectos diferentes aos encontrados para a amostra A. Pode-se observar a presença de fibras, área em destaque, que provavelmente são fibras de mulita, Figura 21(b). A formação da fase vítrea está associada ao excesso de sílica presente nas amostras.



(a)



(b)



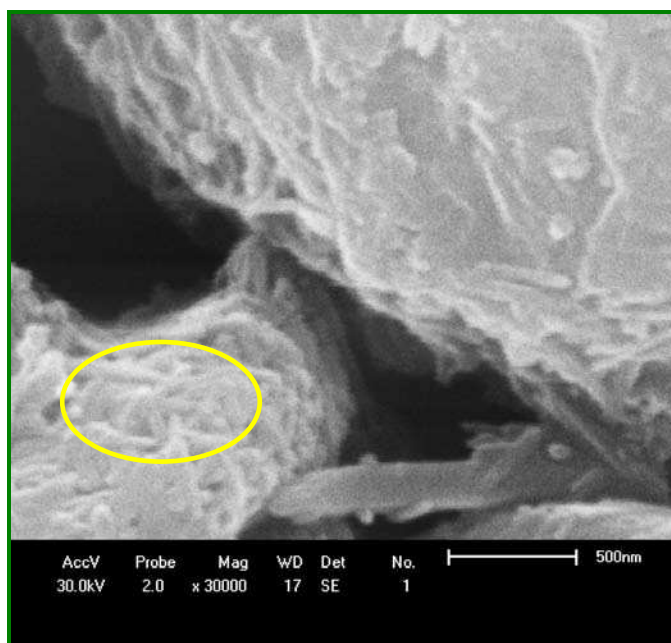
(c)

Figura 21 – Micrografia das amostras A(a), B(b) e C(c) após síntese 25 minutos.

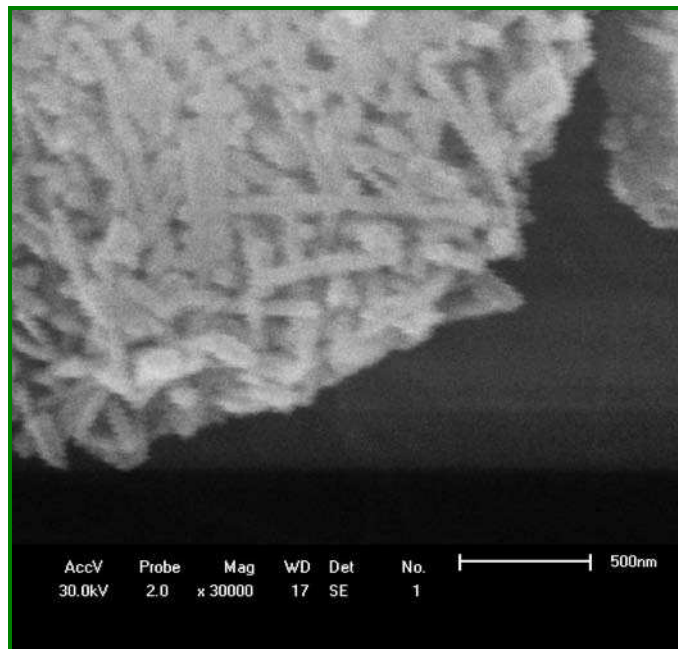
Para a amostra C, pode-se observar visivelmente a presença de uma grande quantidade de fibras. A maior quantidade de fundentes em sua composição, Tabela 2, e a maior fração abaixo de 0,20 μm , Tabela 3, podem ter favorecido a formação da fase viscosa a temperaturas mais baixas e um maior difusão favorecendo a formação da fase mulita com aspecto bem mais definido.

A Figura 22 (a-c) apresenta as micrografias da amostra A após a purificação com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.

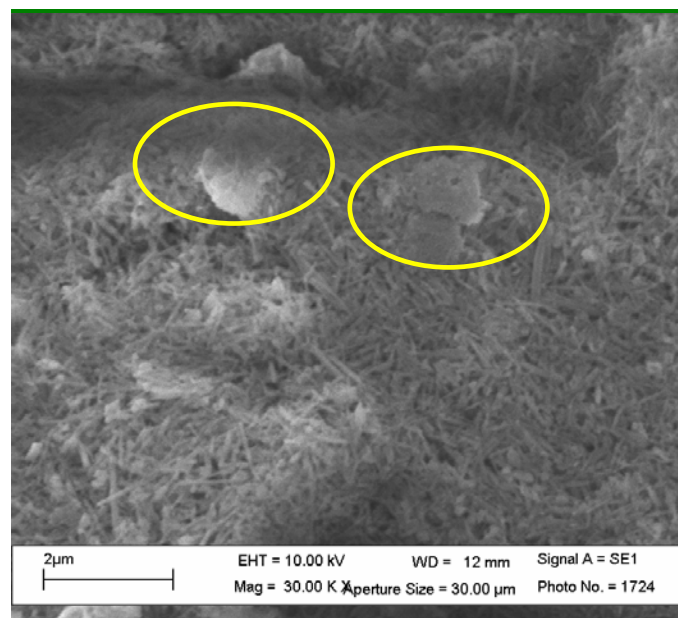
Observou-se que para a amostra A-2F, Figura 22(a), a presença discreta de fibras de mulita e parte dos agregados que não reagiu, o que mostra que o tempo de 2 minutos de ataque, não foi suficiente para uma reação completado ácido fluorídrico com a fase vítrea formada.



A-2F 30.000 X
(a)



A-5F 30.000 X
(b)

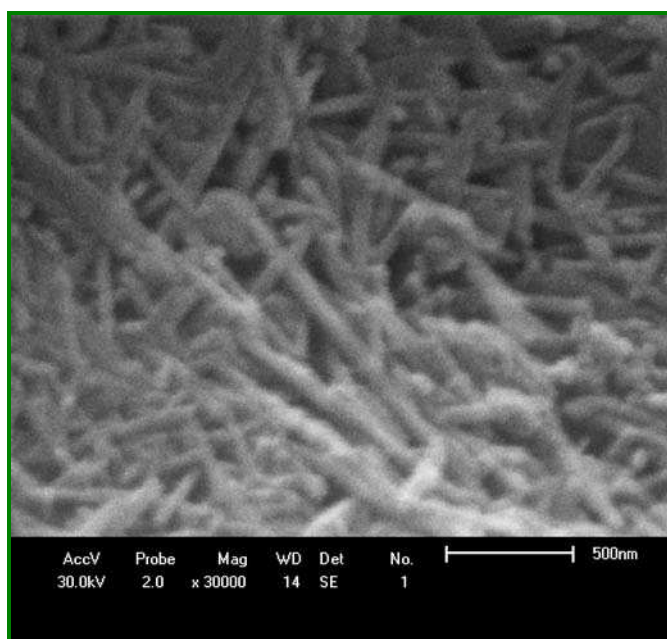


A-10F 30.000 X
(c)

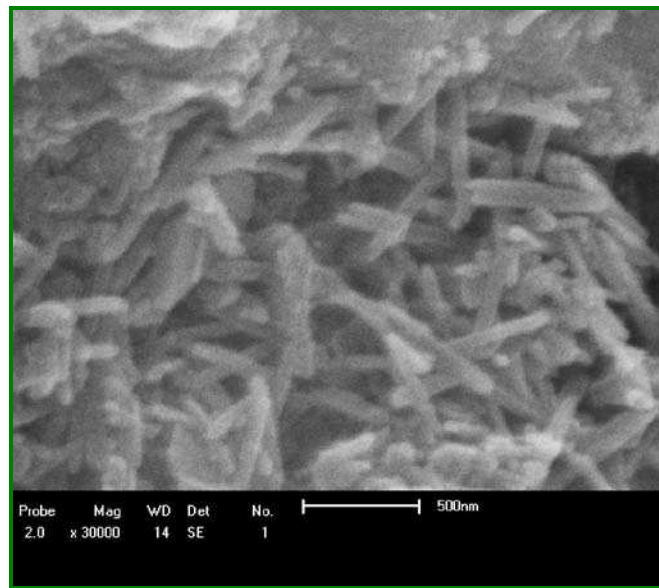
Figura 22 - Micrografia da amostra A tratada com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.

Para a amostra A-5F, Figura 22(b) observou-se a presença da fase mulítica em formato de fibras acirculares visivelmente em maior quantidade. Para a amostra A-10F, Figura 22(c) observou-se uma grande quantidade da fase mulítica em formato acirculares e algumas partículas em formato arredondadas, provavelmente de cristobalita. Para esse tempo de ataque foi possível remover grande parte da fase vítrea, aumentando o percentual da fase mulítica presente.

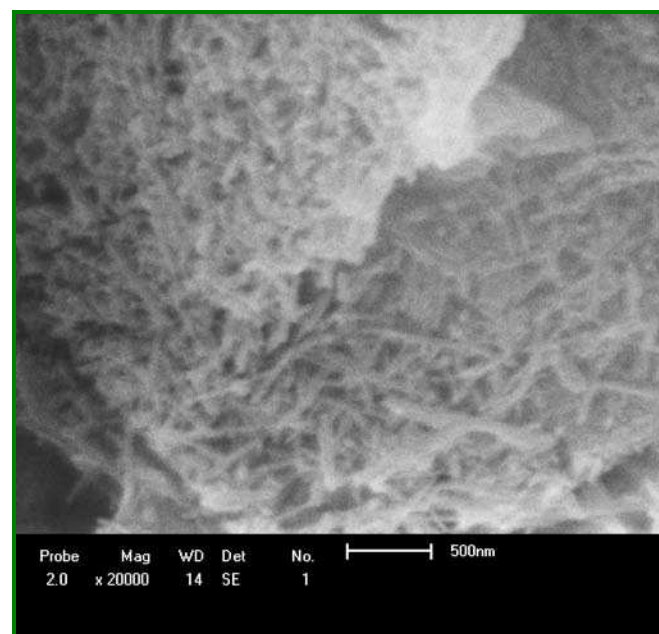
A Figura 23 (a-c) apresenta as micrografias da amostra B após ataque com ácido fluorídrico para tempos de 2, 5 e 10 minutos. Pode-se observar a presença predominante da mulita em formato acicular para os três tempos de ataque. No entanto, o maior percentual da fase mulítica foi observado para o tempo de ataque por 10 minutos, Figura 23(c) e Tabela 8. O tempo mostrou-se eficiente aumentando o percentual da fase mulita, provavelmente houve maior reação do ácido com parte da fase vítrea. As micrografias revelam qualitativamente a redução da fase vítrea e o aumento na quantidade das fibras de mulita quando o tempo de ataque aumenta.



B-2F 30.000 X
(a)



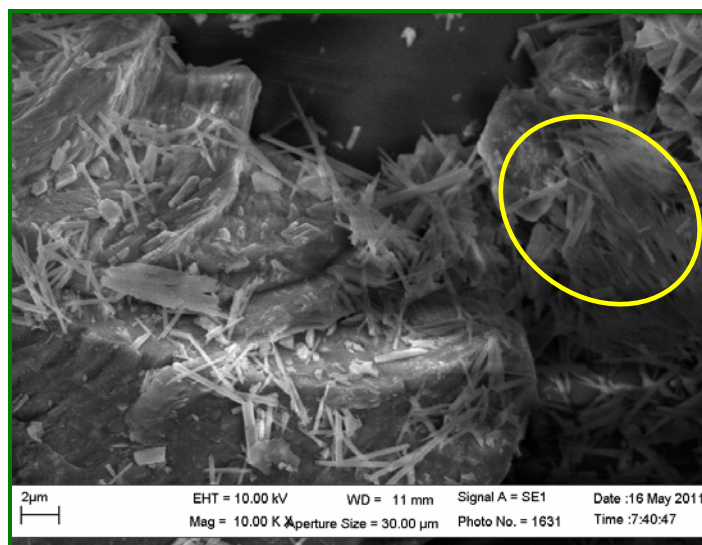
B-5F 30.000 X
(b)



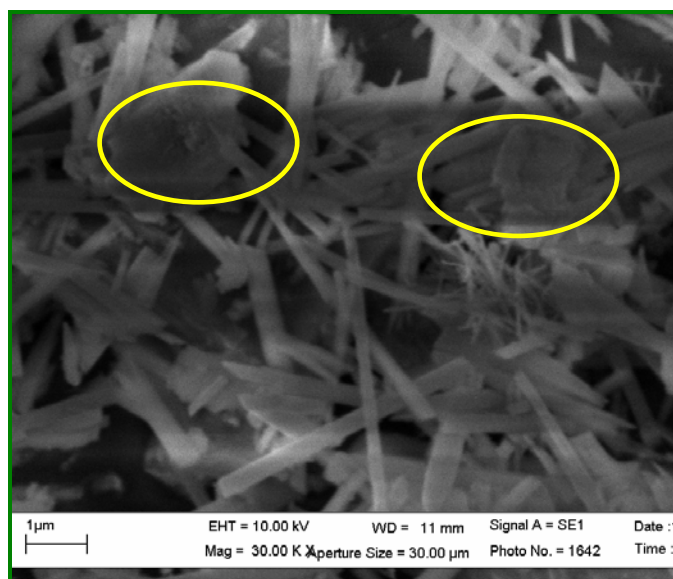
B-10F 30.0000 X
(c)

Figura 23 - Micrografia da amostra B tratada com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.

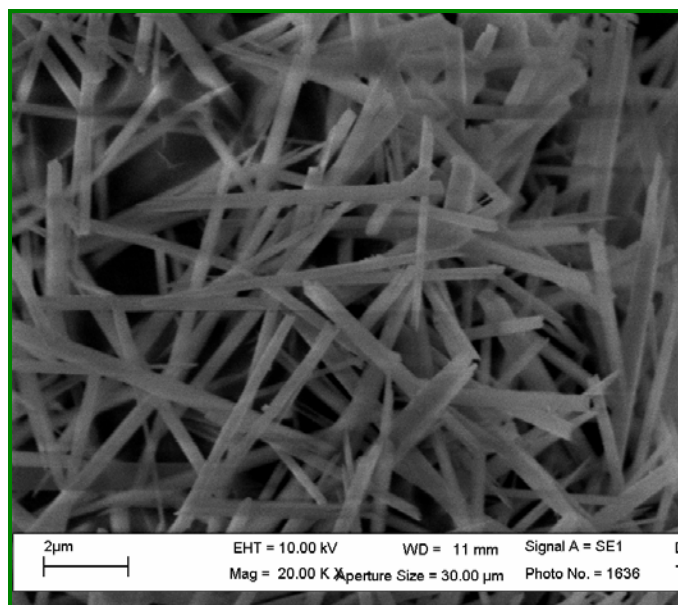
A Figura 24(a-c) apresenta as migrografias da amostra C, após ataque com ácido fluorídrico para tempos de 2, 5 e 10 minutos. Para essa amostra pode-se observar a presença predominante da fase mulita em formato acicular. Para a amostra C-2F, Figura 24(a) pode-se observar a presença de aglomerados de fibras mulíticas e algumas fibras soltas, observou-se também a presença de grandes aglomerados provavelmente da fase amorfa que não reagiu com o ácido fluorídrico. Para amostra C-5F, Figura 24(b) observou-se uma maior quantidade de fibras de mulita e alguns grãos em formato arredondados, que não reagiram com o ácido. Para amostra C-10F, Figura 24(c) foi observada maior quantidade de fibras de mulita.



C-2F 30.000 X
(a)



C-5F 30.000 X
(b)



C -10F 30.0000 X
(c)

Figura 24 – Micrografia da amostra C tratada com ácido fluorídrico por 2, 5 e 10 minutos.

Para todas as amostras foi observada a fase mulita em formato acircular. Esta morfologia da mulita é comum quando a mulita é obtida a partir de minerais argilosos, principalmente quando uma fase líquida se desenvolve durante a síntese, devido a presença de algumas impurezas como: CaO, Fe₂O₃ e Na₂O (GANESH, 2009). Os fundentes favorecem a redução da temperatura de mulitização, e quando a mesma é elevada a temperaturas acima da temperatura de nucleação, a mulita passa a nuclear com uma nova morfologia de rede, seguido de um crescimento gradual da nova estrutura e um aumento na perfeição desta. Essa alteração pode ser acompanhada por uma diferença na forma, assim a mulita formada a baixas temperaturas gera partículas pequenas mais ou menos equidimensionais. As partículas aciculares, somente se desenvolvem posteriormente (KONG et al., 2003).

Segundo Johnson (1982), a presença de impurezas de um modo geral reduz a temperatura de formação do líquido silicoso metaestável e diminui a viscosidade favorecendo a mulitização. As impurezas, quando em solução na estrutura cristalina da mulita, abaixam a energia de superfície em algumas direções do cristal, levando a um crescimento preferencial nas outras direções, resultando na formação de grãos alongados. O óxido de ferro presente nas amostras, Tabela 2, pode ter contribuído para a alteração da morfologia do pó obtido, pois este é bastante solúvel na mulita, quanto maior a solubilidade mais acicular será o formato do cristal (JOHNSON, 1982).

4.4 Caracterização química e mineralógica das amostras A1 e B1.

4.4.1 Caracterização química

A Tabela 10 contém a análise química das amostras que apresentaram maior fração acumulada abaixo de 0,20 µm, (delaminadas), quando submetidas a hidratação, congelamento, desaglomeração e centrifugação a 1500 rpm por 6 minutos. Para discussões futuras essas amostras serão denominadas de A1 e B1.

Tabela 10 - Composição química das amostras delaminadas.

| Amostras | PF | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | Outros óxidos | Total (%) |
|-----------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|---------------|-----------|
| A1 | 10,94 | 47,80 | 28,75 | 4,74 | 3,70 | 0,00 | 0,51 | 0,70 | 2,77 | 100 |
| B1 | 9,28 | 53,25 | 26,67 | 3,47 | 3,08 | 1,86 | 0,45 | 0,59 | 1,36 | 100 |

*PF - Perda ao fogo após secagem a 110°C

Analisando a Tabela 10, observou-se que as perdas ao fogo apresentaram os seguintes valores: 10,94 e 9,28%, para as amostras A1 e B1 respectivamente. Pode se observar que essa perda é bem menor quando comparado com as amostras apenas beneficiadas, amostras A e B, como mostra a Tabela 2, isso pode ter ocorrido devido ao maior grau de pureza alcançado pelo processo de centrifugação, que removeu parte das impurezas presente nas amostras.

Verificou-se que o teor de SiO₂ variou de 47,80% a 53,25%, amostras A1 e B1 respectivamente. Com relação ao teor de Al₂O₃, as amostras delaminadas apresentaram valores variando de 28,75% amostra A1 a 26,67% B1. Observou-se que para as duas amostras ocorreu redução do percentual de SiO₂, possivelmente devido à sedimentação do quartzo durante o processo de centrifugação. Com relação ao percentual de alumina, as duas amostras delaminadas apresentaram um maior percentual, quando comparado com os valores das mesmas amostras apenas beneficiadas, amostras A e B, como mostra a Tabela 2. Isso pode ter ocorrido devido à redução das impurezas e maior concentração do argilomineral esmectito na amostra. O mesmo aconteceu com o Fe₂O₃ que apresentaram maiores concentrações, quando comparados com os valores iniciais, o mesmo pode estar associado à estrutura cristalina da esmectita, já que não foi observado a presença da goetita, ilita ou outras fases que poderiam dar fonte desse óxido.

Observou-se também um acréscimo do teor de óxido de sódio presente na amostra B1, o que pode ser justificado pela maior concentração da esmectita na amostra devido ao processo de centrifugação e remoção das impurezas presentes.

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 25 representa os DRX das amostras A1 e B1. Comparando os DRX das amostras delaminadas e beneficiadas, Figuras 17, e 24 pode - se observar as presenças de picos características da esmectita, caulinita e quartzo. Como a análise foi apenas qualitativa não foi possível confirmar se houve variações nas quantidades dos minerais presentes nas amostras.

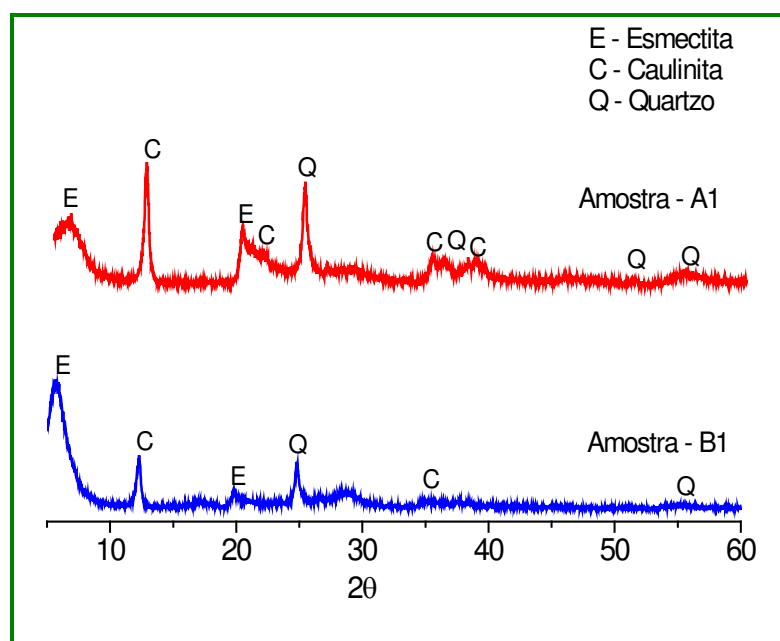


Figura 25 – Difratogramas das amostras A e B após delaminação.

4.4.3 Capacidade de troca de cátions (CTC)

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados da CTC das amostras beneficiadas (A e B) e delaminadas (A1 e B1).

Tabela 11 - CTC das amostras das argilas beneficiadas (A e B) e delaminadas (A1 e B1).

| Amostras | CTC (meq/100g argila seca) |
|-------------------|-----------------------------------|
| Amostra A | 84 |
| Amostra B | 80 |
| Amostra A1 | 100 |
| Amostra B1 | 96 |

Uma análise conjunta dos resultados revela que as amostras estudadas apresentaram CTC da ordem de 80 a 100 meq/100g de argila seca e que estão dentro da faixa de valores observada para argilas brasileiras caracterizadas por (SOUZA SANTOS, 1992). As amostras delaminadas apresentaram maior CTC, o que pode estar relacionado com a maior concentração do argilomineral presente nas amostras após os processos de delaminação e separação de fases.

4.4.4 Área específica (AE)

Na Tabela 12 consta os valores de AE das amostras de argilas bentoníticas beneficiadas amostras (A e B) e as amostras delaminadas (A1 e B1).

Tabela 12 - Área específica das amostras beneficiadas A e B e delaminadas A1e B1.

| Amostras | Área Específica (m²/g) |
|-------------------|--|
| | Adsorção de Azul de Metileno |
| Amostra A | 749,21 |
| Amostra B | 624,34 |
| Amostra A1 | 780,43 |
| Amostra B1 | 655,56 |

Observou-se que os resultados das amostras que foram submetidas ao processo de delaminação apresentaram-se discretamente mais elevados que os das amostras beneficiadas. Isso mostra que as variáveis empregadas no processo favoreceram a delaminação, diminuindo o tamanho dos aglomerados e aumentando a área superficial específica.

Uma análise conjunta desses resultados com os apresentados nas Tabelas 3 e 7, evidencia coerência, pois, a argila A apresentou maior fração acumulada abaixo de 0,20 μm e também maior área específica.

4.4.5 Síntese e purificação com ácido fluorídrico das amostras delaminadas.

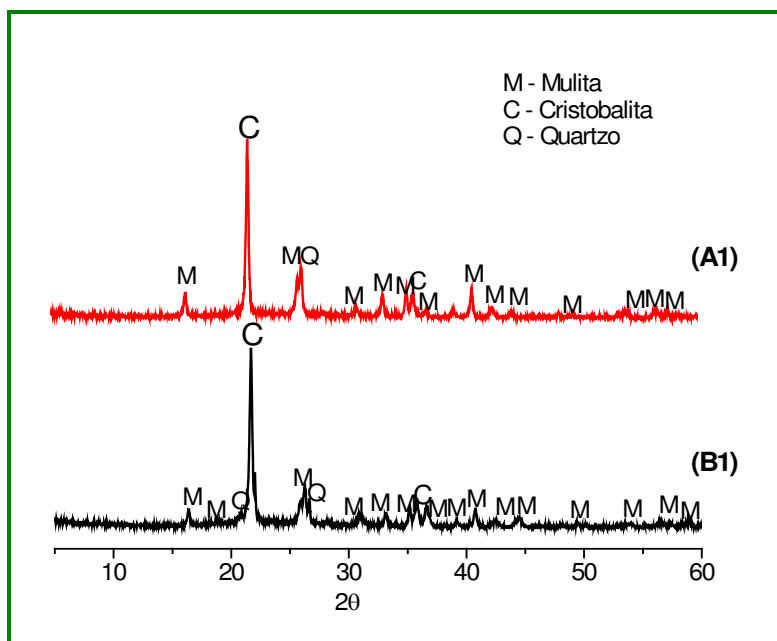
Na Figura 26 (a, b) consta os difratogramas das amostras que apresentaram melhor processo de delaminação, amostras A1 e B1, após síntese em microondas por 25 minutos usando potência alta, e essas mesmas amostras tratadas com ácido fluorídrico por 10 minutos.

Para as amostras delaminadas pode-se observar que não ocorreu mulitização completa, observou-se para as duas amostras a presença de picos característicos das fases mulita, cristobalita e quartzo, Figura 26(a). Tal fato pode estar associado aos valores em percentagens da sílica e alumina contida nas amostras após o processo de delaminação. Esses valores se encontram abaixo dos valores da composição para a formação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ a $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Possivelmente os fatores: temperatura, tempo de síntese e estequiometria inicial interferiram no processo de mulitização.

O processo de delaminação também pode ter contribuído para a obtenção e formação de uma maior percentual da fase mulita formada. De acordo com os estudos realizados SCHNEIDER et al., (1994) e BOUCHETOU et al., (2005) o uso de pós finos, com grande área superficial e uma adequada distribuição de partículas contribuem para uma cinética de mulitização mais rápida, ocorrendo a temperaturas mais baixas.

Para as amostras A1 e B1, após síntese e purificação usando ácido fluorídrico por 10 minutos, Figura 26(b), pode-se observar a presença dos picos de mulita, cristobalita e quartzo.

As amostras delaminadas após tratamento com ácido fluorídrico apresentaram um maior percentual da mulita, o que mostra a eficiência do ácido fluorídrico na remoção da cristobalita e do quartzo. A amostra A1 apresentou 89,12% da fase mulita e a amostra B1 96,75%. Pode-se concluir que o tratamento com o ácido fluorídrico por 10 minutos mostrou-se mais eficiente para a amostra B1, isso pode ter acontecido devido a menor quantidade de cristobalita formada. Para a amostra A1, seria necessário um maior volume de ácido e tempos de ataque superior a 10 minutos.



(a)

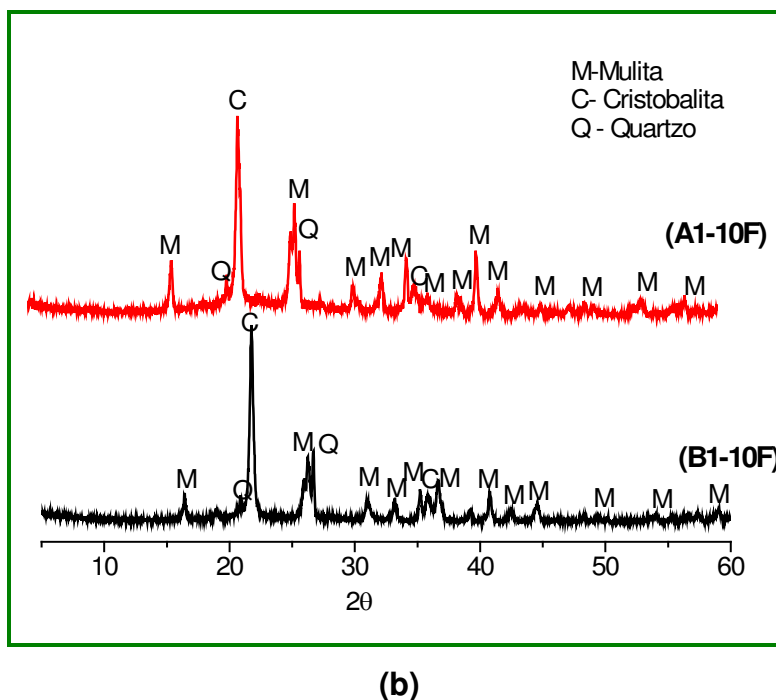


Figura 26 – Difratomogramas das amostras delaminadas após síntese por 25 minutos (a), e tratadas com ácido fluorídrico (b).

Na Tabela 13 constam os percentuais de fases formadas das amostras A1 e B1, e o tamanho médio dos cristais formados após o processo de mulitização e purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos.

Pode-se observar que as amostras delaminadas apresentaram um percentual de fase mulita superior às amostras beneficiadas (A, B). A amostra A1, apresentou um percentual da fase mulita de 71,54% e 28,46% de cristobalita e tamanho médio de cristal 35,71nm. Comparando os valores obtidos para a amostra A, Tabela 12, observou-se que houve um discreto aumento do percentual da fase mulita, provavelmente o processo de delaminação tenha favorecido, pois, ocorreu uma redução da relação sílica/alumina (1,62) o que mostra que ocorreu a remoção de parte das impurezas presentes e uma maior concentração de alumina.

Tabela 13 - Percentuais de fases e o tamanho médio do cristal, amostras A1 e B1 purificadas com ácido fluorídrico por 10 minutos.

| Amostras delaminadas | | | |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|
| Amostras | Mulita (%) | Cristobalita/Quartzo (%) | T. C (nm) |
| A1 | 71,54 | 28,46 | 35,71 |
| A1-2F | 73,56 | 26,44 | 30,72 |
| A1-5F | 77,40 | 22,60 | 32,68 |
| A1-10F | 89,12 | 10,88 | 35,00 |
| B1 | 84,71 | 15,29 | 34,31 |
| B1-2F | 86,76 | 13,24 | 35,67 |
| B1-5F | 91,60 | 8,40 | 36,78 |
| B1-10F | 96,75 | 3,25 | 34,82 |

*TC – Tamanho médio do cristal em (nm)

Para a amostra B1 o percentual da fase mulita foi de 84,71% e 15,29% de cristobalita e tamanho de cristalito de 34,31nm. A relação sílica/alumina (1,99) na amostra pode ter contribuído para a formação de um maior percentual de mulita. Segundo Bernadin (2006), os óxidos de sódio, potássio, cálcio e ferro mesmo em pequenas quantidades podem baixar a temperatura de fusão, favorecendo o processo de multização, principalmente o óxido de sódio que após a centrifugação teve seu percentual aumentado, como mostra a Tabela 10.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 13 com os da Tabela 8, para o tempo de síntese por 25 minutos, observou-se que a quantidade da fase mulita formada para a amostra A1 praticamente permaneceu a mesma, no entanto, a amostra B1 apresentou maior quantidade de mulita. O tamanho médio do cristal mulítico formado foi menor para as amostras que foram delaminadas, o que mostra a importância do processo de delaminação e o aquecimento rápido por microondas.

De acordo com os trabalhos feitos por Deniel et al., (2010) a composição química (relação sílica/ alumina e uma maior concentração óxido de sódio) podem ter influenciado para a formação de uma maior percentual de mulita, principalmente na amostra B1 que mostrou-se mais rica nesses óxidos. Um outro fator que pode ter

contribuído, foi o processo de delaminação, partículas menores favorecem os mecanismos de cinética da reação (EBADZADEH, 2010).

4.4.6 Estimativa teórica do percentual de mulita no diagrama ternário (SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O) para as amostras de bentonitas delaminadas.

A Tabela 14 apresenta os valores dos percentuais de fase mulita e a fase vítrea formada durante o processo de cristalização no sistema ternário sílica, alumina e potássio (Figura 6) para as amostras A1 e B1, os valores foram recalculados de acordo com o item 4.3.4.

De acordo com Figura 6 e os dados da análise química (Tabela 10), o processo de resfriamento da amostra A1 ocorreu no sentido do eutético. Na temperatura de 1591°C o percentual da fase mulita é de 53,73%, à medida que ocorre o resfriamento esse valor aumenta, sendo que na região de fronteira os valores da mulita e tridimita foram de 73,13% e 26,87 respectivamente. Sendo o valor da fase mulítica obtido experimentalmente 71,54%.

Tabela 14 - Processo de cristalização da mulita, amostras (A1 e B1) de acordo com o diagrama de fases ternário do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O .

| Amostra A1 | | | Amostra B1 | | |
|----------------|-------------------------|--------------------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| SiO_2 | Al_2O_3 | Fundentes | SiO_2 | Al_2O_3 | Fundentes |
| 58,67 | 35,24 | 6,02 | 61,94 | 31,04 | 6,96 |
| Isotermas | Mulita (%) | F. vítrea /tridimita (%) | Isotermas | Mulita (%) | F. vítrea /tridimita (%) |
| 1591 °C | 53,73 | 46,26 | 1595 °C | 43,28 | 63,23 |
| 1470 °C | 62,68 | 37,31 | 1470 °C | 62,62 | 52,94 |
| 1300 °C | 73,13 | 26,87 | 1150 °C | 79,10 | 20,89 |

* Fundentes - $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$

Para a amostra B1, o comportamento é semelhante, o resfriamento inicia-se e prossegue até a região de fronteira 1150°C onde temos um percentual de mulita de

79,10%, valor este inferior ao obtido experimentalmente, onde foi encontrado 84,71%.

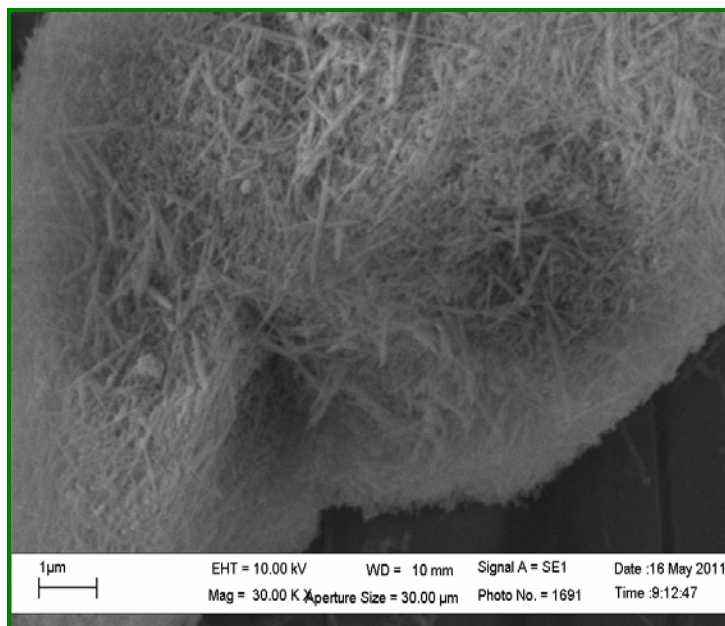
Comparando as duas amostras, pode-se observar que a amostra B1 apresentou maior percentual teórico da fase mulita do que a amostra A1, o que está de acordo com os resultados obtidos experimentalmente. A maior fração de fundentes e o maior teor de sílica na amostra B1 contribuíram para a formação da fase líquida, favorecendo a difusão e conseqüentemente o maior percentual de mulita.

Experimentalmente a formação da cristobalita, pode estar associada à presença de outras impurezas presente no sistema, e como discutido anteriormente, o efeito do aquecimento rápido e volumétrico por microondas pode ter contribuído para a formação dessa fase.

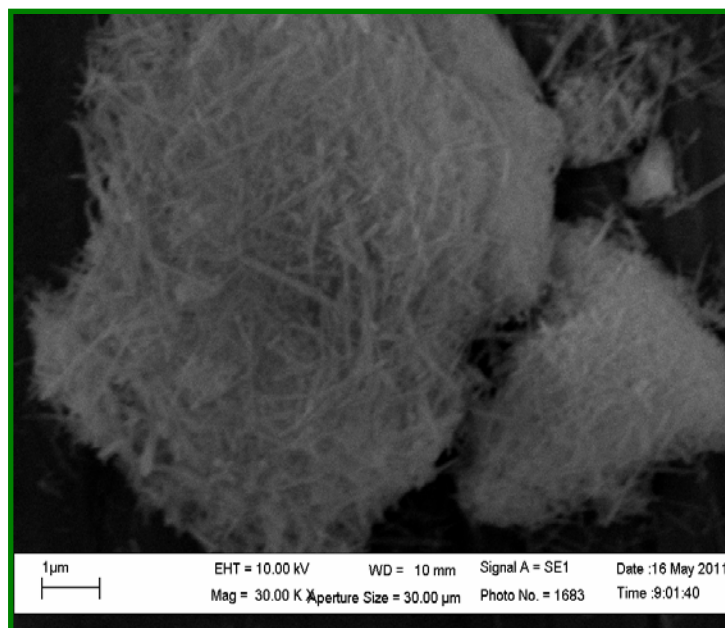
As Figuras 27(a, b) e 28 (a, b) contém a morfologia dos pós obtidos a partir das amostras A1 e B1, após sintetização em microondas e purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos.

As amostras delaminadas apresentaram mulita no formato acircular, no entanto pode-se observar a formação de fibras bastante finas para a amostra A1 Figura 26 (a, b), e fibras mais espessas para a amostra B1, Figura 30(a, b), para essa amostra observou-se também alguns grãos em formatos arredondados.

Segundo Johnson (1982) e Saruhan et al., (1996) a ausência de impurezas no sistema favorece o arredondamento dos grãos. No entanto, algumas impurezas permanecem presentes na amostra como, por exemplo, o óxido de ferro que faz parte da estrutura da bentonita. Os álcalis como sódio e potássio, possuem solubilidade relativamente baixa na mulita permanecendo no líquido silicoso abaixando a temperatura do mesmo e contribuindo na formação de grãos pequenos e arredondados. A presença de MgO no sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ não diminui a temperatura de aparecimento do líquido, mas aumenta sua quantidade para temperaturas mais altas (AZA et al., 1999; YAMUNA et al., 2002; LI et al., 2009).

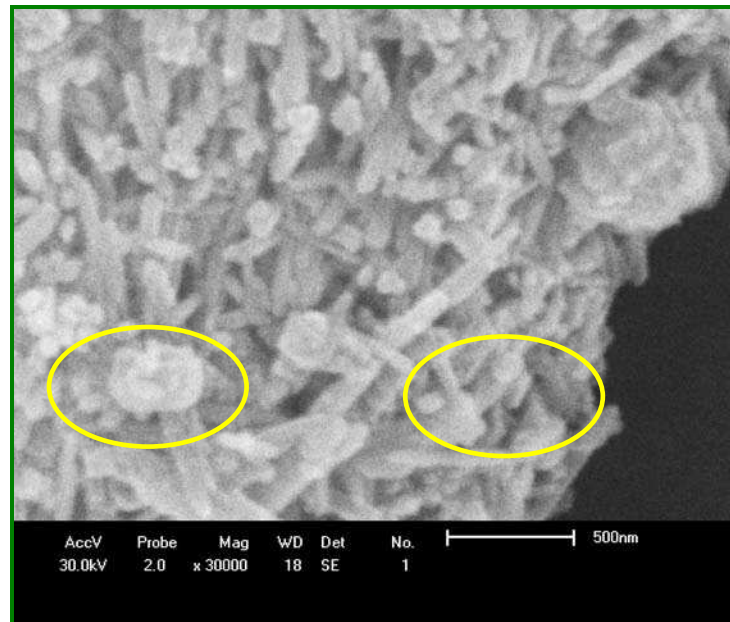


A1-10F 3000X
(a)

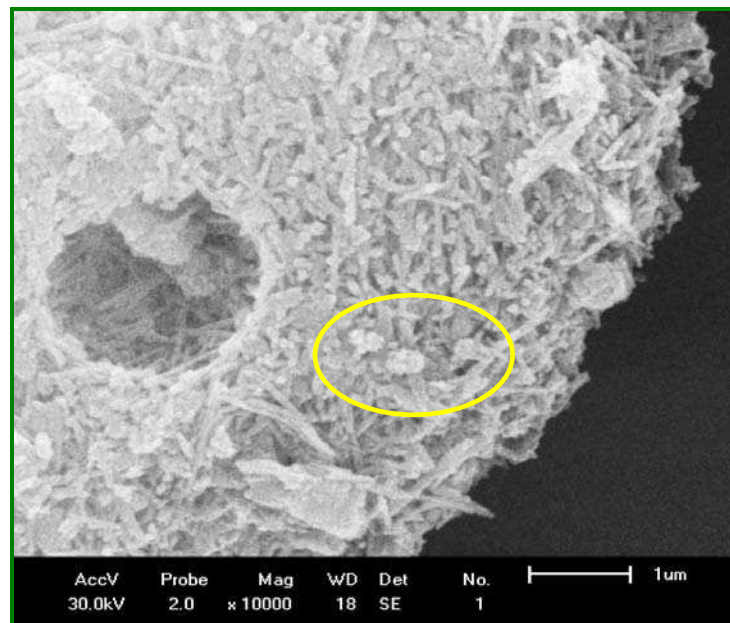


A1-10F 3000X
(b)

Figura 27 – Micrografias da amostra A1 após síntese e purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos.



B1-10F 10.000X
(a)



(b)
B1-10F 10.000X

Figura 28 – Micrografias da amostra B1 após síntese e purificação com ácido fluorídrico por 10 minutos.

A bentonita é um material naturalmente nanoparticulado, podendo ser delaminada. A delaminação consiste na separação dessas partículas obtendo precursores nanométricos. Os mesmos favorecem o processo de síntese em função do aumento da área e energia superficial, reduzindo a temperatura e os custos. O processo de aquecimento por microondas na síntese da mulita foi de fundamental importância, uma vez que o aquecimento se dá de forma volumétrica e rápida atingindo temperaturas bastante elevadas em tempos relativamente curtos, reduzindo os custos quando comparados com os processos convencionais e evitando a formação de grãos grandes. A purificação do pó obtido com ácido fluorídrico mostrou-se de grande importância, uma vez que foi possível remover a fase vítrea formada, evidenciando o aspecto da fase mulítica formada e aumentando o grau de pureza. Dentro desse contexto, a delaminação da argila bentonítica, assim como o aquecimento rápido por microondas, foram de grande importância na obtenção nanopós de mulita a partir de bentonitas naturais.

5.0 CONCLUSÕES

Após os estudos para a obtenção de mulita nanométrica e sub micrométrica via aquecimento rápido por microondas chegou-se as seguintes conclusões:

- Todas as amostras apresentaram composição química com óxidos e teores dentro dos observados para as bentonitas sul-americanas, e são constituídas de argilominerais esmectíticos, caulinita e quartzo;
- Quanto ao processo de delaminação os melhores resultados foram observados para a amostra que não apresentou óxido de sódio em sua composição, quando submetida à moagem (8 horas), hidratação seguida de congelamento;
- O aquecimento rápido e volumétrico por microondas contribuiu para a formação da mulita nanométrica;
- Para todas as amostras a formação da fase mulita foi evidenciada para o tempo de aquecimento de 25 minutos, usando potência alta em forno de microondas;
- O processo de purificação com o ácido fluorídrico dos pós obtidos mostrou-se mais eficiente para o tempo de 10 minutos;
- As amostras delaminadas apresentaram maior percentual de fase mulita e menor tamanho médio de cristalito;
- Quanto ao aspecto microestrutural da mulita todas as amostras apresentaram formatos aciculares e de fibras.

7.0 SUGESTÕES

Para continuidade deste trabalho e visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação dos estudos de obtenção de mulita a partir de bentonitas delaminadas de Cubati-PB, dentre outras, sugerem-se as seguintes pesquisas:

- Estudar o efeito de defloculantes no processo de delaminação e purificação;
- Estudar o efeito do peneiramento a úmido, antes ao processo de delaminação para remover parte das impurezas;
- Adicionar óxido de alumina à bentonita delaminada, buscando atingir quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 estequiométrica da mulita;
- Estudar o efeito de tempos maiores de tratamento com ácido fluorídrico;

6.0 REFERÊNCIAS

AKSAY, I. A.; PASK, J. A.; Stable and meta-stable equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, **Journal American Ceram. Society**, v.58, p.507– 512, 1975.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C.; Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties, **Materials Research**, n^o. 583, p. 4-7, 2004.

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H. O.; NEUMANN, R.; NETO, A. A.; MUNAYCO, P.; ROSA, B. S.; GIL, R. A. S., Caracterização mineralógica de uma bentonita da mina bravo, Boa Vista, Paraíba, **Arquivos do Museu Nacional- Rio de Janeiro**, v. 65, n^o 2, p. 225-234, 2007.

AYOTTE, P.; HÉBERT, M.; Why is hydrofluoric acid a weak acid, **Journal Chem. Phys.** 123 (18), 2005.

AZA, A.; H.; PENA, P.; de AZA, S., Ternary System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$: Primary Phase Field of Crystallization of Spinel in the Subsystem $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ca Al}_4\text{O}_7\text{-CaO-MgO}$, **Journal American Ceram. Society**, v.82, p. 2193–203, 1999.

BAGCHI, B.; DAS, S.; ALAKANANDA, A.; BASU, R.; NANDY, P., Nanocrystalline mullite synthesis at a low temperature: effect of copper ions, **Journal american ceramic. soc.** v. 92; p. 748 -751, 2009.

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

BANDEIRA, M.; LAPIDO, F. E.; LOUREIRO, F. L.; ARAÚJO, R. V. V., **Estudo da Lixiviação Nítrica de Concentrado Fosfático**, < <http://www.cetem.gov.br>>, acessado, dezembro2010.

BARROS, S. B., **Software cristalito**, 2006.

BECKER, F. A.; HEDGES, P. D.; SMISSION, R. P. M., The distribution of chemical constituents within the sewage settling velocity grading curve. **Wat. Sci. Tech.**, v. 33, n^o 9, p. 143-146, 1996.

BEHMANESH, N.; HESHMATI-MANESH, S.; A.; ATAIE, A., Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase. **Alloys Compd.** 450, p.421– 425, 2008.

BERNADIN, A. M., **Evolução micro estrutural de porcelanas brandas de queima rápida**, Tese doutorado apresentada ao departamento de Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina, 2006 (Orientador prof.Dr. Humberto Cracher Riella).

BONACIN, J. A., **Nanotecnologia como inovação a fármacos e medicamentos**, <<http://www.racine.com.br>> Acessado, maio de 2011.

BOTELHO, K. T., **Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno**, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química. Florianópolis, 2006 (Orientadores: Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado, Prof. Dr. Dachamir Hotza).

BOUCHETOU, M. L., ILDEFONSE, J. P., POIRIER, J., DANIELLOU, P., **Mulita cultivadas a partir de grãos dispararam andaluzite: o papel das impurezas e da fase líquida de alta temperatura na cinética de mullitization e as conseqüências sobre aos choques térmicos**. **Ceramics International**, nº 31, p.999 -1005, 2005.

BRAGA, P. F. A., **Operação de classificação em aeroclassificador sturtevant**, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia- Coordenação De Processos Mineraiis – COPM, 2007.

BÜRGER, D.; MOTA, J. M.; GONÇALVES, D. P.; MELO, F. C. L., **Separação granulométrica do sic via decantação por gravidade e centrifugação**, 17º CBCIMat Foz do Iguaçu, PR, 2006.

CAMPOS, L. F. A., **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. Tese apresentada do Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG – Maio de 2007 (Orientador Prof. Dr.Heber Carlos Ferreira).

CAUDURO, F.; **Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos**, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, abril de 2007 (Orientador Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares).

DENIEL, S.; TESSIER-DOYEN, N.; DUBLANCHE-TIXIER, C.; CHATEIGNER, D.; BLANCHART ,P., Processing and characterization of textured mullite ceramics from Phyllosilicates, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 2427–2434, 2010.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J.L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R.; Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

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

EBADZADEH, T.; SARRAFI, M. H.; SALAHI, E., Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite, **Materials & Energy Research**, p. 14155-4777, 2009.

FUCHIGAMI, M.; TERAMOTO, A.; AND NORIKO, A.; OGAWA, N., Structural and Textural Quality of Kinu-Tofu Frozen-then-Thawed at High-Pressure, **journal of Food Science**, v.63, n^o.6, p.1054-1057, 2010.

GANESH, I.; JOSE, M. F., Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, **Ceramics International**, n^o 35, p.2007–2015, 2009.

GERMAN, R. M., **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GEROTTO, M. V., **Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Múltiplas pela Adição de Microssílica Caulim ou Metacaulim**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2000 (Orientador Prof. Dr. Victor Carlos Pandofelli).

GLEITER, H., Materials with ultrafine microstructures: Retrospective and Perspectives. **Nanostructured Materials**. v. 1, n^o. 5, p. 01-19, 1992.

GOMES, J.; ROCHA, A. I. O.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L., BRASILEIRO, M. I., Mullite evidence for rapid firing from bentonite clay of Paraíba, **Materials Science Forum**, v. 660-661 p.936-942, 2010.

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

GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S., **Influência das características ácido-básicas da superfície de suspensões cerâmicas de Al₂O₃ ou SnO₂ com dispersantes comerciais**, *Cerâmica*, v.47, p.51-56, 2001.

GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, **Oxford: Pergamon**, p. 921, 1984.

GREER, A. L., Nanostructured materials – from fundamental to application, **Mat. Sci. Forum**, v. 269-272, p.3-10, 1998.

GUIMARÃES, F. A. T., **Preparação e caracterização de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ usando moagem de alta energia**, Dissertação de mestrado apresentada ao departamento de em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2006. (Orientadora Prof^a. Dr^a. Eliria de Jesus Agnolon Pallone).

HERCULANO, G. E. G. C., **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**, Dissertação de mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais, da REDEMAT, UFOP-CETEC-UEMG, julho de 2007 (Orientadores: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni, Prof. Dr. Wilmar Barbosa Ferraz).

HREEVE, R.; BRINK, N.; JOSEPH, A.; **Indústrias de Processos Químicos**; Guanabara Dois; Rio de Janeiro; 4^a Ed; Rio de Janeiro; 1980.

ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C., **Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável**, *Cerâmica* 53, p.142-146, 2007.

JOHNSON, S. M.; PASK, J. A., Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Mixtures, **American Ceramic Society**, v. 61, p. 838-842, 1982.

JUNIOR, F. R.; FERRARO, N. G.; SOARES, P. A. T., **Os fundamentos da Física**. 7^o. ed. São Paulo: Moderna, 1999.

KIM, YUNG-WOOK; KIM, HAI-DOO; PARK, C. B., Processing of Microcellular Mullite, **Journal American Ceram. Society**, v.88, p. 3311–3315, 2005.

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

KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; BOEY, J. M. A., Anisotropic grain growth of mullite in high-energy ball milled powders doped with transition metal oxides, **Journal of the European Ceramic Society**. v. 23, p.2247–2256, 2003.

- KORMANN, disponível
<<http://www.mb.luth.se/amp.staff/xavier.kornmann/introduction.pdf>> Acessado
23/09/2001.
- LACOCCA, R. G.; GERMAN, R. M., A Comparison of Powder Particle Size Measuring Instruments, Int. **Journal Powder Metall.**, v.33, n^o.8, p.35-48, 1997.
- LEBARON, P.; PINNAVAIA, J., Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer, **Chemistry Materials**, v.13, p.3760-3765, 2000.
- LEE W. E.; SOUZA G. P.; McCONVILLE C. J.; TARVORNPANICH, T.; IQBAL Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.465-71, 2008.
- LI, D. X.; THOMPSON, W. J., Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors, **Journal American Ceramic Society**, v.74, p.2382-2387, 1991.
- LI, J.; LIN, H.; LI, J.; WU, J., Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite, **Journal of the European Ceramic Society**, 29, p. 2929–2936, 2009.
- LIU, K. C.; THOMAS, G., Time – Temperature – Transformation Curves for Kaolinite α -Alumina, **Journal American Ceramic Society**, v.77, 6, p.1545-1552, 1994.
- LUNAIYAOYE, <http://www.lunaiyaoye.com.cn/eng/product-1.htm> Acessado,
06/07/2009.
- MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C., Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão, **Cerâmica**, v. 56, p.368-375, 2010.
- MALAGONI, R. A., **Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água**, Dissertação de mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - Programa de pós-graduação em Engenharia Química, 2006. (Orientador Prof. Dr. Mailton Ribeiro Franco Junior).
- MARTINS, A. B., **Obtenção de argilas organofílicas nacionais para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Monografia apresentada ao departamento Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2007 (Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira).
- MAZEL, F.; GONON, M.; FANTOZZI, G., Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p.453- 461, 2002.

McCONVILLE, C. J.; ROCH, G. E; LEE, W. E; AND SMITH, M. E., Structural evolution of clay minerals on firing deduced from solid state NMR, XRD and TEM. **Advances in Science and Technology**, v. 34, p. 97–108, 2003.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C., Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba, **Cerâmica** v.54, n°. 330, São Paulo, 2008a.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B., NEVES, G. A., **Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil, Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2 , 2008b.

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

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, 2007a.

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

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

MORGADO, A. F., **Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina**, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1998 (Orientadores: Prof. Dr. Buchler, P. M.; Prof. Dr. Coelho, A. C.).

MURRAY, H. H., Novas aplicações tradicionais de caulim, esmectita e palygorskite: uma visão geral: **Ciências Aplicadas Clay**, 17, p. 207-221, 2000.

NEVES, A.F.S.; **Novos compósitos abrasivos de matriz vítrea**, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2007 (Orientadores: Professor Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva e Dr. Filipe José Alves de Oliveira).

NUSSENZVEIHG, H. M., **Curso de Física Básica** (Editora Edgar Blücher Ltda, SP, v. 4, p. 190. 1998.

OHLWEILER, O. A., **Química Analítica Quantitativa**. 3. edição, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editoras S. A., 1985.

OLIVEIRA, C. A. M., **Determinação de distribuição granulométrica de sólidos. Um estudo comparativo entre difração de raios laser e análise de imagem**, Dissertação de mestrado apresentado ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2007 (Orientador Prof. Dr. Wagner Aldeia).

OLIVEIRA, R.; STUDART, A. R.; PILEGGI R. G.; PANDOLFELLI, V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico**: Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 2000.

OSAWA, C. C., **Efeito do pH e da uréia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sílica, de sílica e alumina**, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Físico-Química da Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2004 (Orientador. Prof. Dr. Celso Aparecido Beltran).

PADMAJA, P.; ANILKUMAR, G. M.; MUKUNDAN, P.; ARULDHAS, G.; WARRIER, K. G. K., Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. **Int. Journal. Inorg. Mat.**, v. 3, p. 693-698, 2001.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J. L.; WIEWIORA, A.; RAMIREZ-VALLE, V.; A. DURÁN, A.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A., Preparationj of nano-pyrophyllite: comparative study of sonication and grinding. **Journal of physics and chemistry of solids**, 68, p.1225-1229, 2004.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J. L.; CARRERA, F.; POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA L. A., Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles. **Nanotechnology**, v. 13, p. 382-387, 2002.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J. L.; WIEWIORA, A.; DRAPALA, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A., The effect of sonication on dioctahedral and trioctahedral micas. **Ultrasonic sonochemistry**, v.13, p. 61-67, 2006.

POLI, L. A.; BATISTA, T.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G., Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays, **Journal of colloid and Interface Science**, v. 325, p. 386–390, 2008.

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M., Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v.81, p. 497-500, 2003.

RANKING, G. A.; MERWIN, H. E., The Ternary System MgO-Al₂O₃-SiO₂, **American Journal Sci.** (4th Ser.) v.45, p.301-325, 1918.

REZAIE, H. R., RAINFORTH, W. M., LEE, W. E., Mullite Evolution in Ceramics Derived from Kaolinite, Kaolinite with Added α -Alumina, and Sol – Gel Precursor, Brit. **Ceram. Trans.** 96, p.181-187, 1997.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C., Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo, **Cerâmica Industrial**, 6 (2) Março/Abril, 2001.

SACKS, M. D.; LIN, Y. J.; SCHEIFFELE, G. W.; BOZKURT, K. W., Effect of seeding on phase development, densification behavior, and microstructure evolution in mullite fabricated from microcomposite particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n^o 11, p. 2897-2906, 1995.

SALES, M., ALARCH, J., Synthesis obtained and phase transformations of mullites from SiO₂-Al₂O₃ Gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 781-789, 1996.

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: Anais do 53^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.1 – 12, 2009.

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: anais do 18^o CBECIMAT, p.2605 – 2616, 2008.

SANTOS, H. R.; PRADO, G. S.; VIDAL, C. M. S.; MORUZZI, R. B.; CAMPOS, J. R., Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário, **Nota Técnica**, v. 9, n^o 4, 2004.

SCHAIRER, J. F.; BOWEN, N. L., The System K₂O-Al₂O₃-SiO₂, **American Journal Sciences.** v.253, p. 681-746, 1955.

SCHNEIDER, H.; OKADA, K., PASK, J., **Real Crystal Structure of Mullite.** In: **Mullite and Mullite Ceramics.** Chichester: Editora John Wiley & Sons Ltda, , p. 5-9, 1994.

SILVA; A. R. V.; FERREIRA, H. C., Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.3, p. 01-1, 2008.

SOUSA, F. K. A., **Estudo de composição de argilas organofílicas para fluido de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas**, Tese de doutorado apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, abril de 2010 (Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves e Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira).

SOUTO, P. M.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A., Efeito de aditivo em Y_2O_3 convencional e de microondas sinterização de mulita, **Cerâmica Internacional**, n° 37, p.241-248, 2011.

SOUTO, P. M.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A., Sintering of commercial mulite powder: effect of MgO dopant, **Journal of materials processing technology**, v. 209, p. 548-553, 2009.

SOUTO, P. M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.H.G.A., Sintering of commercial mulite powder: Effect of MgO dopant. **Journal of Materials Processing Technology**, 2008.

SOUZA SANTOS, P. de., “**Ciência e tecnologia de argilas**”. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2ª ed., 1992.

SRIKRISHNA, K.; THOMAS, G.; MARTINEZ, R.; CORRAL, M. P.; DE AZA, S.; MOYA, J. S., Kaolinite-mullite reaction series, **Journal Mater. Sci.**, V.25, p. 607–612, 1990.

SURIYANARAYANAN, N.; KANNAN NITHIN, K. V.; BERNARDO, E., Mullite glass ceramics production from coal ash and alumina by high temperature plasma. **Journal of noa-oxide glasses**, v. 1, n° 4, p. 251- 264, 2009.

TEIXEIRA, E. F.; SANTOS, A. P. B. dos; BASTOS, R. S.; PINTO, A. C., O uso de aparelhos de microondas domésticos em aulas experimentais de química orgânica: Nitração de salicilaldeído, **Química Nova**, v. 33, n°. 7, p.1603-1606, 2010.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W.; A.; AHMAD, D. WHITNEY.; CLARK, D. E., Ceramic transactions, microwaves: theory and applications in materials processing, **American Ceramic Society**, v. 2, 1999.

TRICHES, L. A.; SALTORI, E. K.; PAINO, L. Y. K.; **Microabrasão do esmalte com ácido clorídrico como tratamento de fluorose dentária - relato de caso clínico**. <www.odontologia.com.br> acessado, 05/02/2011

VAN DER SLOOT, H. A., HEASMAN, L., QUEVAUVILLER, Ph., Harmonization o Leaching/ Extraction Tests. **Amsterdan: Elsevier**, p. 281, 1997

VASCONCELO, N. S. L.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETT, S. M.; LEITE, I. E. R., LONGO, E.; BERNARDI, M. I. A.; PERRIN, M.; VARELA, J. A., Sinterização de filmes finos de LiNbO_3 em forno microondas - Estudo da influência da direção do fluxo de calor, **Cerâmica** v. 50, p.128-133, 2004.

VISAGIE, By P. J., Pressures inside freezing water drops (National Physical Research Laboratory, C. S.I. R., Pretoria, South Africa) **Journal, Glaciology**, v. 8, nº. 53, p.1969. Disponível <<http://www.igsoc.org/journal/pdf>> Acessado dezembro 2010.

VOL´KHIN, V. V.; KAZAKOVA, I. L.; HALWAX, E.; PONGRATZ, P., Formation of mullite in highly homogeneous mixtures of Al_2O_3 and SiO_2 at relatively low temperatures. **Russ. Gen. Chem.**, v.69, p.1861-1865, 1999.

www.osha.gov, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH GUIDELINE FOR HYDROGEN FLUORIDE, Acessado 02/02/ 2011.

YADAV, S. K.; CHAKRAPANI, G. J. Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. **Current Science**. V.90, p.932-937, 2006.

YAMUNA, A.; DEVANARAYANAN, S.; LALITHAMBIKA M., Phase-Pure Mullite from Kaolinite, **Journal American Ceramic Society**, v.85, p.1409-1413, 2002.

ZANINI, E.; SANTOS I. T. Q. P.; MESQUITA, G. S.; MARTINS R. M. S. T.; SANTOS S. V. A.; CARVALHO, L. H.; EMBIRUÇU, M., **Seleção e purificação de argilas bentoníticas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: separação por fluxo cruzado**, 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, p. 2006.

ZHOU, M., FERREIRA, J.M.F.; FONSECA, A.T.; BAPTISTA, J.L., Coprecipitation and processing of mullite precursor phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, nº 7, p.1756-1760, 1996.