



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UTILIZAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURAS DE CAULIM,
RESÍDUO DO CAULIM E ALUMINA PARA OBTENÇÃO DE
CERÂMICAS À BASE DE MULITA**

HUGO PLÍNIO DE ANDRADE ALVES

Orientador: Prof^o. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Lizandra Fernanda Araújo Campos

João Pessoa – Paraíba
Abril – 2016

HUGO PLÍNIO DE ANDRADE ALVES

UTILIZAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURAS DE CAULIM, RESÍDUO DO CAULIM E ALUMINA PARA OBTENÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE MULITA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Lizandra Fernanda Araújo Campos

João Pessoa – Paraíba
Abril – 2016

A474u Alves, Hugo Plínio de Andrade.
Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduo do caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mulita / Hugo Plínio de Andrade Alves.- João Pessoa, 2016.
93f. : il.
Orientador: Daniel Araújo de Macedo
Coorientadora: Lizabeth Fernanda Araújo Campos
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT
1. Engenharia de materiais. 2. Caulim. 3. Resíduo de caulim. 4. Mulita. 5. Sinterização. 6. Delineamento de mistura.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

UTILIZAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURAS DE CAULIM, RESÍDUO
DO CAULIM E ALUMINA PARA OBTENÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE
MULITA

Hugo Plínio de Andrade Alves

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Daniel Araújo de Macedo

Daniel Araújo de Macedo, Prof^o. Dr., UFPB
(Orientador)

Lizandra Fernanda Araújo Campos

Lizandra Fernanda Araújo Campos, Prof^a, Dr^a., UFPB
(Coorientadora)

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, Prof^o. Dr., UFPB
(Examinador Interno)

Jaquelgia Brito da Silva

Jaquelgia Brito da Silva, Prof^a, Dr^a., UFRN
(Examinador Externo)

DEDICATÓRIA:

**A Deus, aos meus pais Rubens e Lina,
pelo amor, carinho e compreensão.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, que todos os dias da minha vida me deu forças para nunca desistir.

Aos meus pais (Rubens e Lina), meu irmão (Rubens Junior), pelo amor, carinho e incentivo. Agradeço a Deus por vocês existirem em minha vida.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB, na pessoa da Professora Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos, pela realização das medidas de difratometria de raios X.

Ao Professor Dr. Rubens Maribondo do Nascimento, da UFRN, pela realização das medidas de dilatometria.

Ao meu orientador, Professor Dr. Daniel Araújo de Macedo, por seu apoio, orientação e amizade, além de sua dedicação, competência e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

A minha co-orientadora, Professora Dr^a. Lizandra Fernanda Araújo Campos, pela paciência, compreensão, incentivo, amizade e ensinamentos transmitidos.

Ao professor Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, por ter aceitado participar da análise e correção da dissertação, almejando a melhora da mesma.

A professora Dr^a. Jaquelígia Brito da Silva, por ter aceitado participar, se deslocar da sua cidade, vir e contribuir significativamente nas correções desta dissertação, nos ajudando a melhorá-la.

Muito obrigado a todos!

Disse-lhe Jesus: Eu sou o caminho, e a verdade e a vida; ninguém vem ao Pai, senão por mim.

João 14:6

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE EQUAÇÕES	XIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos específicos	18
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Materiais refratários	19
2.2 Perspectivas de crescimento da indústria de refratários	20
2.3 Características dos materiais refratários	21
2.4 Propriedades mecânicas dos materiais refratários	23
2.5 Propriedades físicas dos materiais refratários.....	24
2.6 Matérias-primas naturais refratárias	25
2.7 Caulim.....	28
2.7.1 Beneficiamento do caulim	29
2.7.2 Resíduo de caulim	32
2.7.3 Uso de caulim na produção de mulita	33
2.8 Alumina (Al ₂ O ₃)	35
2.9 Mulita.....	37
2.10 Estudos visando à obtenção da mulita	41
2.11 Delineamento experimental de mistura	43
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Materiais	47
3.2 Métodos	47

3.2.1	Preparação das formulações cerâmicas e dos corpos de prova	47
3.2.2	Caracterização química, mineralógica e microestrutural	50
3.2.3	Propriedades tecnológicas dos corpos de prova sinterizados	50
3.2.4	Experimentos de verificação	53
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		54
4.1	Caracterizações das matérias-primas	54
4.2	Caracterização microestrutural de amostras sinterizadas	57
4.3	Propriedades tecnológicas dos corpos de provas sinterizados.....	64
4.3.1	Retração linear de queima (RLq) e comportamento de sinterização	64
4.3.2	Massa específica aparente (MEA).....	69
4.3.3	Absorção de água e porosidade aparente.....	73
4.3.4	Resistência à flexão	80
4.3.5	Experimentos de validação.....	82
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES		84
REFERÊNCIAS		85

RESUMO

Cerâmicas refratárias são materiais cerâmicos que possuem entre suas principais características a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir-se ou decompor-se e de permanecerem não reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. Tais características definem os fins aos quais estes materiais se propõem, podendo-se destacar aplicações em revestimentos de fornos, tratamentos térmicos e refino de metais, fabricação de vidros e na geração de energia. Com a constante evolução da indústria refratária, torna-se cada vez mais necessária a busca de meios tecnológicos que tragam melhorias à relação custo/benefício dos materiais produzidos. O uso de matérias-primas naturais é um ponto de extrema importância na indústria de refratários, já que essas matérias-primas são encontradas em depósitos espalhados na crosta terrestre. A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um alumino-silicato que em virtude de suas propriedades especiais tem se qualificado como uma das mais importantes cerâmicas refratárias da atualidade. O resíduo de caulim, obtido na segunda etapa do beneficiamento de caulins primários, pode ser utilizado na síntese de mulita. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo utilizar o delineamento de misturas (caulim, resíduo de caulim e alumina) para a obtenção de cerâmicas refratárias à base de mulita. Corpos de prova obtidos por prensagem uniaxial foram sinterizados entre 1300 e 1550 °C e, em seguida, submetidos à determinação das propriedades físico-mecânicas, caracterização de fases cristalinas por DRX e análise microestrutural por MEV. Os resultados indicaram a obtenção de mulita a partir de 1300 °C. Observou-se que o processo de mulitização foi afetado pela concentração das matérias-primas e pela temperatura de sinterização. Nas formulações ricas em resíduo de caulim o mecanismo de sinterização por fase líquida favoreceu o processo de densificação. Uma formulação específica, contendo 50 % de caulim e 50 % de resíduo de caulim (rico em mica), apresentou o dobro da resistência mecânica do caulim puro após sinterização a 1300 °C. Este estudo demonstrou a possibilidade de obter mulita com até 94% de densidade relativa via sinterização reativa de misturas caulim/resíduo de caulim/alumina a temperaturas tão baixas quanto 1300 °C.

Palavras-chave: caulim, resíduo de caulim, mulita, sinterização, delineamento de mistura.

ABSTRACT

Refractory ceramics are ceramic materials which have among its main features the ability to withstand high temperatures without melting or decomposed and to remain non-reactive and inert when exposed to harsh environments. These characteristics define the purposes for which these materials are proposed, which can be highlighted applications linings, heat treatment and refining of metals, manufacture of glass and power generation. With the constant evolution of the refractory industry, increasingly necessary it becomes the search for technological means to bring improvements to the cost / benefit ratio of the materials produced. The use of natural raw materials is a point of extreme importance in the refractory industry, since these raw materials are found in deposits scattered in the earth's crust. The mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is an alumino-silicate that due to its special properties has been described as one of the most important refractory ceramic of today. The kaolin waste obtained in the second step of the primary kaolin processing can be used as a source for synthesizing mullite. In this context, this study aimed to use the mixture design (kaolin, kaolin waste and alumina) to obtain mullite based refractory ceramics. The samples were pressed and sintered between 1300 and 1550 °C and then subjected to the determination of physical and mechanical properties, characterization of crystalline phases by XRD and microstructural analysis by SEM. The results indicated obtaining mullite from 1300 °C. It was observed that the mullitization process was affected by the concentration of the raw materials and the sintering temperature. In compositions rich in kaolin waste the sintering mechanism by liquid phase favors the densification process. A specific formulation, containing 50 wt.% of kaolin and 50 wt.% of kaolin waste (mica-rich) had twice the mechanical strength of pure kaolin after sintering at 1300 °C. This study demonstrated the possibility of obtaining mullite with up to 94% of relative density through reactive sintering of kaolin/residue kaolin/alumina mixtures at temperatures as low as 1300 °C.

Keywords: kaolin, kaolin waste, mullite, sintering, design of mixture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema dos processos realizados na indústria de beneficiamento de caulim (o autor).	31
Figura 2.2 Impacto ambiental causado pelo resíduo de caulim (Anjos, 2011).	33
Figura 2.3 Estrutura cristalina da alumina α (JOHN WILEY E SONS, 1992).	35
Figura 2.4 Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação (MACKENZIE et al, 2000).	37
Figura 2.5 Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKSAY e PASK, 1975).	39
Figura 2.6 Espaço experimental para processos com três variáveis (REIS e ANDRADE, 1996).	45
Figura 3.1 Triângulo de composições gerado com o arranjo simplex (o autor).	49
Figura 4.1 Difrátogramas de raios X para as amostras estudadas: (a) alumina, (b) caulim e (c) resíduo de caulim.	55
Figura 4.2 Difrátogramas da formulação 1 nas diferentes temperaturas.	58
Figura 4.3 Difrátogramas da formulação 2 nas diferentes temperaturas.	58
Figura 4.4 Difrátogramas da formulação 3 nas diferentes temperaturas.	59
Figura 4.5 Difrátogramas da formulação 4 nas diferentes temperaturas.	59
Figura 4.6 Difrátogramas da formulação 5 nas diferentes temperaturas.	60
Figura 4.7 Difrátogramas da formulação 6 nas diferentes temperaturas.	60
Figura 4.8 Difrátogramas da formulação 7 nas diferentes temperaturas.	61
Figura 4.9 Difrátogramas da formulação 8 nas diferentes temperaturas.	61
Figura 4.10 Difrátogramas da formulação 9 nas diferentes temperaturas.	62

Figura 4.11 Difrátogramas da formulação 10 nas diferentes temperaturas.....	62
Figura 4.12 Mulita acicular formada na formulação 2 (caulim) sinterizada a 1550 °C.	63
Figura 4.13 Superfície de resposta para a retração linear de queima: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.	67
Figura 4.14 Curvas dilatométricas da alumina e das formulações 1, 2 e 3.	68
Figura 4.15 Superfície de resposta para a massa específica aparente: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.	72
Figura 4.16 Superfície de resposta para a absorção de água (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.....	78
Figura 4.17 Superfície de resposta para a porosidade aparente: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.	79
Figura 4.18 Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização. ...	80
Figura 4.19 Micrografias das superfícies de fratura de amostras da formulação 3 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1550 °C.....	81
Figura 4.20 Micrografias das superfícies de fratura de amostras da formulação 1 (caulim e alumina) sinterizadas a (a) 1500 °C e (b) 1550 °C.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Previsão de produção, importação, exportação e consumo de refratários no Brasil (ton x10 ³).	20
Tabela 2.2 - Previsão de investimentos na capacidade de produção de refratários (US\$ Milhões).....	21
Tabela 2.3 - Composições de cinco materiais refratários típicos.	21
Tabela 2.4 - Pontos de fusão de alguns elementos refratários.....	22
Tabela 3.1 - Formulações preparadas por delineamento de misturas.	48
Tabela 4.1 - Composição química (expressa em % mássico dos óxidos constituintes) das matérias-primas analisadas por fluorescência de raios X.....	54
Tabela 4.2 - Resultados da retração linear de queima (%).	65
Tabela 4.3 - Estatísticas relevantes da análise de retração linear de queima.....	66
Tabela 4.4 - Massa específica aparente (g/cm ³).	70
Tabela 4.5 - Estatísticas relevantes da análise da massa específica aparente.	71
Tabela 4.6 - Resultados da absorção de água (%).	74
Tabela 4.7 - Valores da porosidade aparente (%).	76
Tabela 4.8 - Estatísticas relevantes da análise de absorção de água.....	77
Tabela 4.9 - Estatísticas relevantes da análise da porosidade aparente.	77
Tabela 4.10 - Valores de RLq, AA, PA e MEA previstos (modelos de regressão) e obtidos experimentalmente para a formulação 11 sinterizada entre 1300 e 1550 °C. ...	83

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1	44
Equação 2.2	45
Equação 3.1	51
Equação 3.2	51
Equação 3.3	52
Equação 3.4	52
Equação 3.5	52
Equação 4.1	66
Equação 4.2	66
Equação 4.3	66
Equação 4.4	66
Equação 4.5	71
Equação 4.6	71
Equação 4.7	71
Equação 4.8	71
Equação 4.9	755
Equação 4.10	755
Equação 4.11	755
Equação 4.12	755
Equação 4.13	777

Equação 4.14	777
Equação 4.15	777
Equação 4.16	777

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Materiais refratários são materiais cerâmicos que possuem como principais propriedades a de resistirem a temperaturas elevadas sem fundir-se ou decompor-se, e a de permanecerem não reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. A utilização desses materiais está relacionada diretamente com essas duas características, sendo também importante a capacidade dos mesmos de proporcionar isolamento térmico. Essas características definem os fins a que se propõem, sendo utilizados em revestimentos de fornos para o refino de metais, fabricação de vidros, tratamentos térmicos metalúrgicos e geração de energia (CALLISTER, 2002).

Classificam-se, de maneira geral, os materiais refratários em dois grupos principais: o grupo dos materiais não moldados, ou monolíticos, caracterizados por serem moldados no momento da aplicação, como por exemplo, os concretos, as argamassas, as massas de socar, as massas de projeção e moldagem e o grupo dos materiais conformados, ou moldados, definidos como materiais refratários moldados antes de sua aplicação final, como, por exemplo, tijolos, placas, válvulas, blocos, entre outros (FREITAS, 1993).

Com base no Plano Nacional de Mineração 2030 (Brasil – Ministério de Minas e Energia, 2011) o consumo de refratários no Brasil está fortemente vinculado à indústria de metalurgia, em especial a siderúrgica. No Brasil, o consumo total de refratários anual saiu de um patamar de 412 mil toneladas em 1998 para alcançar nível próximo a 520 mil toneladas em 2008. Projeta-se que o consumo brasileiro de refratários em 2028 deverá alcançar aproximadamente 1547 mil toneladas. Esta projeção foi construída com base na expectativa de crescimento da produção de aço e cimento no período, além do crescimento do PIB (Produto Interno Bruto) e da redução do consumo específico.

O caulim é uma matéria-prima bastante utilizada para obtenção de materiais refratários, devido à sua cor, baixa granulometria, pouca abrasividade, estabilidade química, forma específica das partículas do argilomineral constituinte, além das propriedades reológicas específicas, adequadas em diferentes meios fluidos (LIMA, 2001). Desta maneira, o caulim é um mineral industrial que tem em suas propriedades a

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

ampliação do seu uso, além de se ter como aliado seu baixo custo se comparado à maioria dos materiais concorrentes (SILVA, 2001).

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim produz milhares de toneladas de caulim por ano, sendo um importante segmento econômico. Entretanto, a indústria do caulim também produz uma elevada quantidade de resíduo. Normalmente, dois tipos de resíduos são gerados por essa indústria; um “grosso” (com tamanho de partículas $> 200 \mu\text{m}$), que é constituído basicamente por quartzo e é gerado na primeira etapa do beneficiamento do caulim, e um “fino” que é oriundo da etapa de purificação do caulim através de processos de separação a úmido do caulim da ganga do minério. Esses resíduos são geralmente descartados a céu aberto e em leitos e várzeas de riachos e rios, causando danos à fauna, à flora e à saúde da população (MENEZES, 2007).

Pesquisas (MENEZES et al., 2009a, 2009b; BRASILEIRO et al., 2006, 2008; SANTANA et al., 2007) vêm sendo dedicadas à reciclagem do resíduo do beneficiamento do caulim através de sua incorporação em formulações cerâmicas para a produção de blocos, telhas e revestimentos cerâmicos. Entretanto, a reciclagem e a reutilização de resíduos devem ser encaradas não apenas do ponto de vista ambiental, mas também em termos de viabilidade econômica, o que faz com que a necessidade de se incorporar um maior valor agregado aos produtos obtidos ganhe evidência e importância, incentivando a absorção do resíduo no meio produtivo e favorecendo a cultura do reaproveitamento e reutilização (MENEZES, 2007).

A mulita é um dos alumino silicato mais importante da tecnologia cerâmica, sendo o único composto intermediário estável no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com a composição de $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$, correspondendo a 71,8 % em massa de Al_2O_3 . A importância tecnológica, aliada a rara ocorrência na natureza, ressalta a importância do desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre a síntese de mulita. Várias rotas como processo sol-gel, co-precipitação, processos hidrotérmicos e processos de deposição química de vapor e sinterização já são utilizados para a síntese deste mineral. No entanto, essas normalmente utilizam precursores químicos. Como forma de reduzir os custos de produção, faz-se necessário, a utilização de precursores mais viáveis economicamente, destacando a potencialidade dos resíduos de caulim para essa função (BRASILEIRO et. al., 2008).

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

Na etapa final da reação mulítica, um excedente de SiO_2 permanece na forma amorfa, prejudicando as propriedades do material cerâmico. Uma solução comum é a adição de aluminas micronizadas, e, portanto altamente reativas, de forma a reagir com esse SiO_2 formando uma quantidade adicional da fase denominada mulita secundária (REZAIE et. al., 1997).

A mistura de matérias-primas é de fundamental importância para diversos setores tecnológicos, podendo-se otimizar as propriedades do produto final através da adequada combinação das matérias-primas. Nesse sentido, a utilização de planejamentos experimentais para o estudo de misturas tem encontrado larga aplicação tanto em pesquisas laboratoriais como em desenvolvimentos industriais (CAMPOS et. al., 2006).

A partir de um delineamento de misturas pode-se verificar como as propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura e a partir do conhecimento prévio das propriedades de cada componente original, bem como das misturas, em proporções definidas, é possível a previsão quantitativa das propriedades do sistema estudado (REIS e ANDRADE, 1996). O delineamento de mistura pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfícies de resposta, a qual utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelar, simular e otimizar uma determinada propriedade de uma mistura em função de seus componentes. A modelagem de uma propriedade usando essa metodologia de otimização é muito comum em diversas áreas e tem permitido, em todos os casos relatados, obter uma maior confiança nos resultados e eficiência em termos de racionalização de custos (MYERS, 2002). O propósito geral em um experimento com misturas é tornar possível, por meio de superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações. Essas observações são obtidas de combinações pré-selecionadas dos componentes na tentativa de se determinar quais delas, de alguma maneira otimizam a resposta. O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas deve totalizar 100%. Com os resultados obtidos no delineamento de misturas, pode-se

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

utilizar polinômios simplificados para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções utilizadas, sendo esse procedimento particularmente útil quando se pretende desenvolver um determinado produto com propriedades específicas (CAMPOS et. al., 2007).

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo geral utilizar o delineamento de misturas (caulim, resíduo de caulim e alumina) para obtenção de cerâmicas refratárias à base de mulita.

1.1 Objetivos específicos

- Estudar a composição química e mineralógica das matérias-primas (resíduo de caulim, caulim e alumina de transição);
- Estudar os efeitos da temperatura de sinterização e do teor relativo das matérias-primas na composição de fase, propriedades tecnológicas e microestrutura das cerâmicas;
- Obter modelos de regressão que relacionem as propriedades dos corpos cerâmicos com as proporções das matérias-primas.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais refratários

Refratários, ou cerâmicas refratárias, são materiais cerâmicos que possuem entre suas principais características a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir-se ou decompor-se e de permanecerem não reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. Tais características definem os fins aos quais estes materiais se propõem, podendo-se destacar aplicações em revestimentos de fornos, tratamentos térmicos e refino de metais, fabricação de vidros e na geração de energia (CALLISTER JR., 2002).

A maior parte dos refratários são materiais cerâmicos constituídos por misturas de óxidos de elevado ponto de fusão, especialmente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO , mas o carbono é hoje um material refratário importante, assim como os carbonetos, os boretos e os nitretos (SEGADÃES, 1997).

CALLISTER, JR., (2002) classifica os refratários em quatro categorias: refratários de argila, refratários à base de sílica, refratários básicos e refratários especiais. Outra classificação é dada pela matéria-prima ou componentes químicos principais, neste caso estes materiais são divididos em refratários de sílica, sílico-aluminosos de mulita, magnesiano-cromíticos, cromíticos-magnesianos, de carbetos de silício, de grafita, de carbono, de zircônia, de zirconita, de espinélio, e outras (WOJCICKI, 2005).

Ainda é possível agrupar os materiais refratários pela forma de produção, nesta classificação há refratários conformados e refratários monolíticos. Os refratários conformados são submetidos a processos de queima e definições de forma e dimensões controladas, como tijolos, válvulas, placas e peças em geral, já os monolíticos são produzidos por blendagem e misturas de agregados secos sem a necessidade de processos de moldagem, prensagem e queima. Os materiais monolíticos apresentam

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

normalmente custos menores devido à ausência de tais etapas em seu processo de produção (PAGLIOSA NETO, 1997).

2.2 Perspectivas de crescimento da indústria de refratários

Com base no Plano Nacional de Mineração 2030 (Brasil – Ministério de Minas e Energia, 2011), a previsão de produção, importação, exportação e consumo de refratários no Brasil deverá apresentar um crescimento acentuado nos próximos anos, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Previsão de produção, importação, exportação e consumo de refratários no Brasil (ton x10³).

	Ano			
	2008	2015	2022	2030
Produção	570	797	1117	1643
Importação	32	45,3	64,2	95,6
Exportação	84	109	142	191
Consumo aparente	518	734	1039	1547

Fonte: PNM 2030 (Brasil – Ministério das Minas e Energia, 2011).

Neste caminho, cumpre destacar que a indústria de transformação mineral exige um alto custo por unidade de capacidade instalada. É verdade, contudo, que esta indústria é a que mais agrega valor e gera empregos. Em razão disso, estão previstos investimentos no setor na ordem de US\$ 170 bilhões até o ano de 2030. Deste total, aproximadamente, 1,20% serão aplicados na ampliação da capacidade de produção de refratários, correspondendo a US\$ 2,03 bilhões. Tais investimentos estão detalhados, por períodos de tempo na Tabela 2.2.

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tabela 2.2 – Previsão de investimentos na capacidade de produção de refratários (US\$ Milhões).

Custo*	2010 – 2015	2016 – 2022	2023 – 2030
1,892⁻³	430	604	995

*Custo por tonelada de capacidade instalada adicionada.

Fonte: PNM 2030 (Brasil – Ministério das Minas e Energia, 2011).

2.3 Características dos materiais refratários

Para o bom desempenho dos materiais refratários é importante conhecer as principais características desses materiais, pois estas características são frequentemente usadas como “ponto de controle” na fabricação e qualidade do processo. Destacam-se como principais características de processos desses materiais a composição química, o ponto de fusão, a porosidade e a densidade (SEGADÃES, 1997; CALLISTER, 2002).

- i. *Composição química*: serve como uma base para a classificação dos refratários, como exemplificado na Tabela 2.2.

Tabela 2.3 - Composições de cinco materiais refratários típicos.

Tipo de material refratário	Composições (%)						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
Argila refratária	25 – 45	70 - 50	0 - 1	-	0 - 1	0 - 1	1 – 2
Argila refratária com alto teor de alumina	90 – 50	10 – 45	0 – 1	-	0 – 1	0 – 1	1 – 4
Sílica	0,2	96,3	0,6	-	-	2,2	-
Periclásio	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5	-
Minério de magnesita – cromo	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2	-

Fonte: (CALLISTER, 2002).

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

- ii. *Ponto de fusão*: Designa a capacidade dos materiais suportarem altas temperaturas sem alteração química e destruição física (CALLISTER, 2002). Alguns elementos que constituem a composição refratária variam de 1726 ° - 3000 ° C, tal como indicado na Tabela 2.3.

Tabela 2.4 - Pontos de fusão de alguns elementos refratários.

Elemento	Ponto de fusão (°C)
Sílica	1726
Alumina	2054
Magnésia	2800
Espinélio	2135
Crômia	2400
Cal	2570
Zircônia	2700
Berília	2600
Tória	3000

Fonte: (THUMMEN et al., 2006).

- iii. *Porosidade*: é a capacidade do material em armazenar fluidos em seus espaços vazios. Materiais com alta porosidade tendem a ser altamente isolantes como resultado do elevado volume de ar preso, já materiais com baixa porosidade são geralmente utilizados em zonas mais quentes (AKIYOSHI, 2004).
- iv. *Densidade*: nos materiais refratários essa característica se define principalmente por sua compacidade, e é dada pela razão entre a massa e o volume do material, sendo normalmente medida pela sua facilidade de absorção de água, e porosidade aparente (BUDNIKOV, 1964).

2.4 Propriedades mecânicas dos materiais refratários

A resistência mecânica é fortemente influenciada pela temperatura. Em altas temperaturas, os refratários apresentam um comportamento visco-plástico, que pode representar uma vantagem no que diz respeito à fragilidade. O desenvolvimento das propriedades à temperatura ambiente é complexo, pois depende da temperatura de tratamento térmico (THUMMEN et al., 2006).

Em materiais refratários submetidos a altíssimas temperaturas observa-se um crescimento da ductilidade, e conseqüente redução da fragilidade, associada com um crescimento da fluência específica, quando se aproxima do ponto de fusão (BAZANT e KAPLAN, 1996).

As principais propriedades mecânicas desses materiais são:

- i. *Refratariedade sob cargas*: definida pela capacidade de resistência mecânica atingida por um material sob a aplicação de temperaturas elevadas. Esta propriedade é influenciada pelas características químicas e mineralógicas do material, pela presença de fases cristalinas e, também, pela razão numérica entre a quantidade de suas fases cristalina e vítrea e a viscosidade da fase líquida formada quando as fases cristalinas e vítreas de baixa fusão se liquefazem (BUDNIKOV, 1964).
- ii. *Resistência à tração, flexão e torção*: são propriedades baseadas na capacidade do material resistir a esforços com tais tensões, sendo importantes principalmente pelo fato de que esforços deste tipo são comuns no processo de aquecimento devido a efeitos de dilatação diferentes em diversas partes do material, proveniente da velocidade de condução de calor de cada refratário e a velocidade de aquecimento em serviço do equipamento revestido (CUNHA – DUNCAN e BRADT, 2003).

2.5 Propriedades físicas dos materiais refratários

O tamanho e a conectividade dos poros definem a chamada porosidade aberta de um material que é o resultado do sistema de ligação dos particulados sólidos. Ela possibilita a penetração e a permeabilidade de escória e gases (ou vapores) no revestimento refratário. A profundidade de penetração e a natureza da corrosão definem o grau de degradação do refratário (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

As principais propriedades físicas desses materiais são:

- i. *Constância de volume a altas temperaturas*: é a propriedade relacionada com as variações do volume de um material (retração e expansão) quando exposto a curvas de aquecimento que culminam em temperaturas elevadas, variações estas derivadas das mudanças de composição de fases, recristalizações e sinterizações no material aquecido. Estas mudanças de volume afetam diretamente o comportamento do material frente às solicitações de uso do mesmo. Por exemplo, a retração pode gerar desde problemas como descentralização de cargas até o colapso da estrutura e desintegração prematura da mesma. Por outro lado, a expansão, quando moderada, pode gerar efeitos positivos à estrutura, mas, em valores excessivos, gera distorções na forma e na distribuição de cargas, além de dilatação do equipamento (esforço sobre as juntas do mesmo). As variações ocorridas pelo aquecimento por tempo prolongado podem atingir níveis irreversíveis, devido à formação de fases estáveis no interior do material (BUDNIKOV, 1964).
- ii. *Resistência ao choque térmico*: é a capacidade de um material refratário suportar as tensões térmicas internas geradas pelas variações térmicas cíclicas responsáveis pelo surgimento de fissuras e trincas no material, reduzindo seu desempenho. Esta propriedade está diretamente relacionada com a condutividade térmica, sendo que, quanto maior a condutividade, mais homogênea será a distribuição de tensões e consecutivamente menor a tensão máxima desenvolvida no sistema (QUINTELA et al., 2001).

- iii. *Condutividade térmica*: é uma das principais variáveis envolvidas no projeto de otimização de revestimentos refratários, sendo necessária na determinação das taxas de aquecimento, e resfriamento admissíveis e do perfil de temperaturas resultante durante a operação. Refratários com alta condutividade térmica são necessários para algumas aplicações onde as boas transferências de calor são essenciais, como paredes do forno de coque e regeneradores. No entanto, refratários com menor condutividade térmica são preferidos em aplicações industriais, já que eles ajudam na conservação de energia de calor (AKIYOSHI, 2004).
- iv. *Resistência elétrica*: essa propriedade é particularmente importante para os refratários que constituem revestimentos de fornos elétricos. Em temperaturas baixas, quase todos os refratários são bons isolantes elétricos. Durante o aquecimento, geralmente a condutividade elétrica aumenta, e acima de 950 °C são bons condutores. A presença de impurezas nas matérias-primas e sua distribuição tem um efeito importante na resistência elétrica, por baixar a temperatura em que aparece a primeira fase líquida (SEGADÃES, 1997).
- v. *Fluência*: propriedade dependente do tempo que determina a deformação em um determinado momento e a uma dada temperatura por um material sob tensão. Materiais refratários devem manter a estabilidade dimensional sob temperaturas extremas (EVANS e WILSHIRE, 1993).

2.6 Matérias-primas naturais refratárias

Com a constante evolução da indústria cerâmica, torna-se cada vez mais necessária a busca de meios tecnológicos que tragam melhorias à relação custo/benefício dos materiais produzidos. O uso de matérias-primas naturais é um ponto de extrema importância na indústria de refratários, já que essas matérias-primas são encontradas em depósitos espalhados na crosta terrestre (FONSECA, 1999).

A seguir explicitam-se algumas matérias-primas naturais refratárias.

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

i. Andalusita (Al₂O₃.SiO₂)

É um mineral classificado como um aluminossilicato de estrutura ortorrômbica que contém cerca de 60% de alumina (Al₂O₃), 38% de sílica (SiO₂) e 2% de impurezas em sua composição e que não requer pré-calcinação. Ela é originada de rochas metamórficas, ou seja, rochas que com a ação da temperatura, da pressão, de gases ou de vapor d'água sofrem alterações físicas, como crescimento de cristais gerando novas texturas, ou químicas, como o surgimento de minerais diversos. Os materiais refratários que contêm andalusita na sua formação inicial são de grande importância, pois apresentam elevada resistência à deformação e baixa condutividade térmica, o que os torna eficazes na indústria do aço. Quando o tratamento térmico ultrapassa 1280 °C ocorre a transformação de fase da andalusita em mulita ortorrômbica, 3Al₂O₃.2SiO₂, gerando um maior interesse nesse mineral, uma vez que refratários constituídos por mulita apresentam baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica pequeno e baixa porosidade, de acordo com a quantidade de mulita e temperatura de sinterização da mesma (GARCIA, 2010).

ii. Bauxita

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicato. Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são a gibsitita, Y-Al(OH)₃, e os polimorfos boehmita, Y-AlO(OH), e diaspório, α-AlO(OH), sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério (GREENWOOD, EARNSHAW, 1997).

iii. Bentonita

É uma argila cujo principal constituinte é a montmorilonita, um silicato hidratado de alumínio contendo magnésio e que vem acompanhado, entre outros, por quartzo, mica, feldspato, pirita e cal (OLIVEIRA, 1980).

As bentonitas originam-se da decomposição de cinzas vulcânicas ou de uma alteração especial por ações hidrotermais de feldspato de algumas rochas. Seus argilominerais são constituídos por duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica central, que estão ligadas entre si por oxigênios comuns às folhas. Apresenta alto teor de matéria coloidal, tendo grande capacidade de absorção. Elas têm como principais características a presença de cristais pequenos, alta superfície específica e o excesso de cargas negativas, apresentados pelos cristais, o que ocasiona o alojamento de cátions com capacidade de troca. Apresentam, ainda, capacidade de inchar internamente. Este fenômeno ocorre devido ao desequilíbrio de cargas elétricas entre os pacotes de camadas. Um excesso de carga negativa é compensado pela absorção de íons positivos com capacidade de troca (em geral de Ca, Mg e Na). Estes íons localizam-se nas bordas dos cristais e tendem na presença de água, a hidrolisarem-se. Isto resulta no alojamento de água entre as camadas de silicato, aumentando, por conseguinte, a distância entre elas. Ao mesmo tempo a força de ligação entre as camadas torna-se menor, de modo que estas mantêm certa mobilidade entre si (TELLO, 2001).

iv. Dolomita

É um mineral de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, muito abundante na natureza na forma de rochas dolomíticas, utilizado como fonte de magnésio, sobretudo para a fabricação de materiais refratários (MARINO e BOSCHI, 2000).

v. Caulim

Minério composto de silicatos hidratados de alumínio e apresenta características especiais que permitem sua utilização na fabricação de refratários (PANNEERSELVAM e RÃO, 2013).

vi. Alumina

É uma substância produzida industrialmente por meio da calcinação do hidróxido de alumínio. Por se tratar de um material sintético, o óxido de alumínio apresenta elevada consistência química e granulométrica, particularmente quando comparado às fontes naturais de óxido de alumínio (VOL'KHIN, 2000).

2.7 Caulim

O caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca (COELHO et. al., 2007). É um material formado por silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química aproxima-se de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, sendo a caulinita e a haloisita seus minerais predominantes. Também podem ocorrer os minerais do grupo caulinita: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita (MORAES et al., 2013).

O caulim pode conter outros elementos como impurezas, as quais podem atingir de 40 % a 70 % em volume do material extraído, sendo constituídas, de um modo geral, por areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio (LUZ et. Al., 2005).

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

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

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

magnética de alta intensidade. É quase impossível obter uma matéria-prima pura, sem que estes tratamentos sejam aplicados (IBRAM, 2008).

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

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

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

2.7.1 Beneficiamento do caulim

O caulim ocorre associado a várias impurezas, não atendendo, dessa forma, às especificações de mercado. As impurezas, como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, influenciam diretamente na cor e alvura do caulim comprometendo sua qualidade. Para promover o seu melhor aproveitamento é necessário realizar operações de beneficiamento, as quais vão depender do uso a que se destina (LUZ et al., 2005). Existem dois processos de beneficiamento: via seca e via úmida.

➤ *Beneficiamento a Seco*

Esse processo é utilizado em caulim com baixo teor de quartzo, elevado alvura e distribuição granulométrica adequada (> 90 % inferior a 2 μ m). Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado abaixo de 2,5 cm, em seguida, passa por

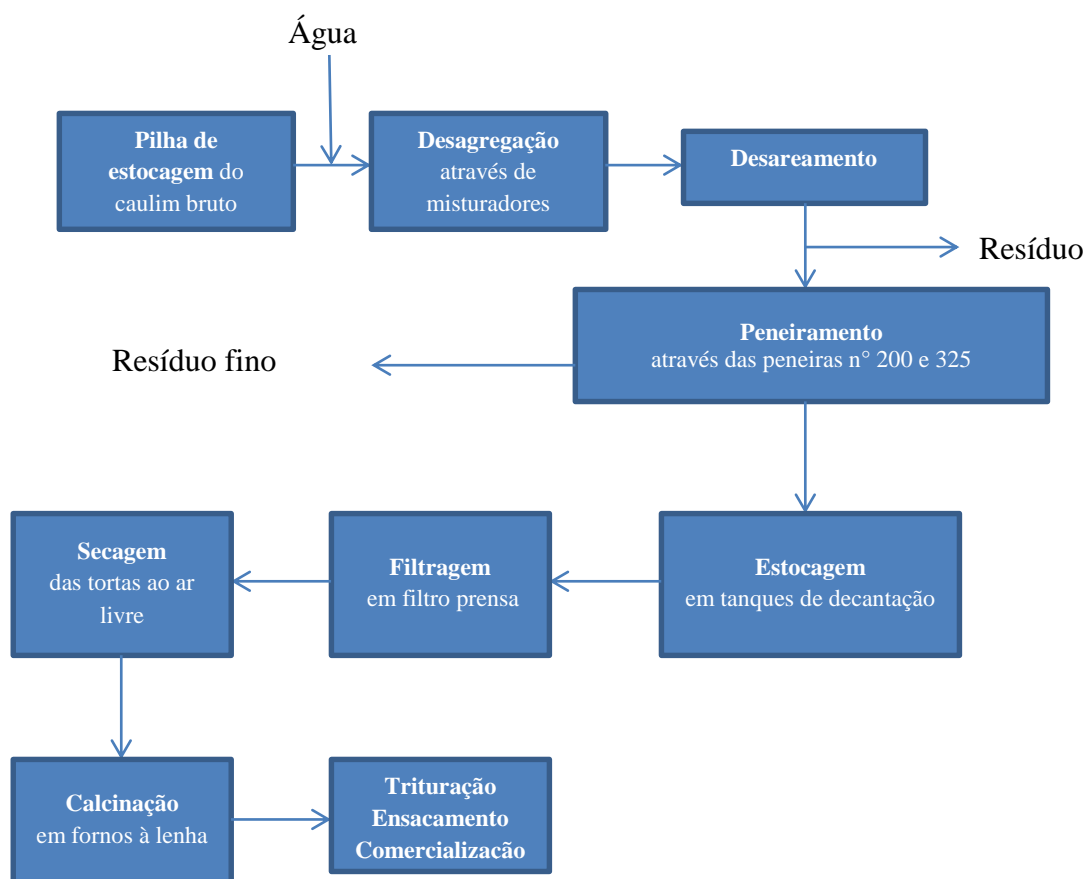
CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

secagem em secadores rotativos. Na etapa seguinte, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado por tamanho, segundo um processo denominado flotação com ar, em que as partículas mais finas são conduzidas para o topo do separador por uma corrente de ar quente (LUZ et al., 2005). Como a maioria dos caulins não possui essas características predomina o beneficiamento por via úmida.

➤ *Beneficiamento a Úmido*

O beneficiamento do caulim realizado a úmido é constituído pelas etapas apresentadas na Figura 2.1.

Figura 2.1 Esquema dos processos realizados na indústria de beneficiamento de caulim.



Fonte: O AUTOR.

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

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

utilização final, e destinado para um tanque de vazamento para posteriormente seguir para etapa de filtração e assim para as demais etapas (BRASILEIRO, 2008).

2.7.2 Resíduo de caulim

Embora a extração e o beneficiamento do caulim contribuam para o crescimento da economia, a atividade também provoca sérios problemas ao meio ambiente. Durante o processo de beneficiamento, ocorre o acúmulo de resíduo que é jogado em lugares inapropriados e que alteram as condições ambientais, causando inúmeros impactos que modificam o meio físico e biótico (ANJOS, 2011).

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim do Estado da Paraíba produz milhares de toneladas de caulim por ano, sendo um importante segmento econômico em várias regiões do Estado. Entretanto, a indústria do caulim também produz uma elevada quantidade de resíduo, constituído mineralogicamente de quartzo, mica e feldspato, com aproximadamente 7 % de caulim (SOUZA et. al., 2004). Dois tipos de resíduos são gerados por essa indústria; um "grosso" (com tamanho de partículas $> 200 \mu\text{m}$), que é constituído basicamente por quartzo e é gerado na primeira etapa do beneficiamento do caulim, e um "fino" que é oriundo da etapa de purificação do caulim através de processos de separação a úmido do caulim da ganga do minério. Esses resíduos são geralmente descartados a céu aberto (Figura 2.2) e em leitos e várzeas de riachos e rios, causando danos à fauna, à flora e à saúde da população. Quando secos, transformam-se em pó e, pela ação dos ventos, esse pó espalha-se pelas ruas e avenidas, poluindo o ar e comprometendo o aspecto visual do local onde a empresa atua (MENEZES et al, 2007).

Figura 2.2 Impacto ambiental causado pelo resíduo de caulim.



Fonte: ANJOS, 2011.

Durante o processamento do caulim, ocorre a produção de rejeitos líquidos (que são lançados nos rios) e sólidos (geralmente aterrados). Esses rejeitos podem conter, além de outros contaminantes, concentração de metais como o ferro (Fe), alumínio (Al), zinco (Zn) e cádmio (Cd), acima do permitido pela legislação. Os reflexos dessa contaminação extravasam frequentemente, os limites das áreas de trabalho, atingindo também a topografia, flora, fauna, sistema hídrico e morfofisiológico do solo, etc. (AUMONDO e BALISTIERI, 1997).

2.7.3 Uso de caulim na produção de mulita

O caulim tem mostrado ser uma interessante matéria-prima para a obtenção de mulita em cerâmicas estruturais e avançadas, podendo ainda ser aplicado em situações refratárias. O caulim passa por diversas transformações até a formação da mulita, descritas a seguir (GEROTTO et. al., 2000).

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

- i. Próximo a 560 °C ocorre sua desidroxilação com a perda dos grupos - OH de sua estrutura cristalina formando o meta-caulim amorfo.
- ii. A aproximadamente 980 °C ocorre à decomposição do meta-caulim em quatro fases distintas.

Essas fases desenvolvidas a 980 °C e suas quantidades são alvos de diferentes trabalhos, porém o de CHAKRAVORTY e GHOSH é um dos mais atuais e completos. Segundo este autor, as fases formadas nessa temperatura e suas proporções são:

- i. espinélio Si-Al (ou mulita cúbica), fase principal → 25 % - 35 %-p.
- ii. mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), → 4 % - 6 %-p.
fase minoritária
- iii. fase sílico-aluminosa (amorfa) → 30 % - 40 %-p.
- iv. SiO₂ amorfo → 35 % - 37 %-p.

Portanto, na temperatura de 980 °C já existe uma pequena quantidade de mulita fracamente cristalizada. Com o aquecimento em temperaturas superiores a transformação do espinélio Si-Al para mulita ortorrômbica (transformação polimórfica) entre 1100 e 1250 °C, e a nucleação na fase amorfa sílico-aluminosa na faixa de 1250 a 1400 °C resultam em posterior formação da mulita (CHAKRAVORTY e GHOSH, 1991).

Na etapa final de reação, um excedente de SiO₂ permanece na forma amorfa, prejudicando as propriedades do material cerâmico. Uma solução comum é a adição de aluminas micronizadas, e, portanto altamente reativas, de forma a reagir com esse SiO₂ formando uma quantidade adicional da fase denominada mulita secundária (REZAIE et. al., 1997).

A formação de mulita em temperaturas tão baixas, quanto a 980 °C ou 1250 °C está associada à presença de ligações do tipo Si-O-Al neste composto, formadas na decomposição do meta-caulim a 980 °C (CHAKRAVORTY et. al., 1991). Esse tipo de ligação decorrente da íntima associação dos componentes Si e Al nos compostos sílico-

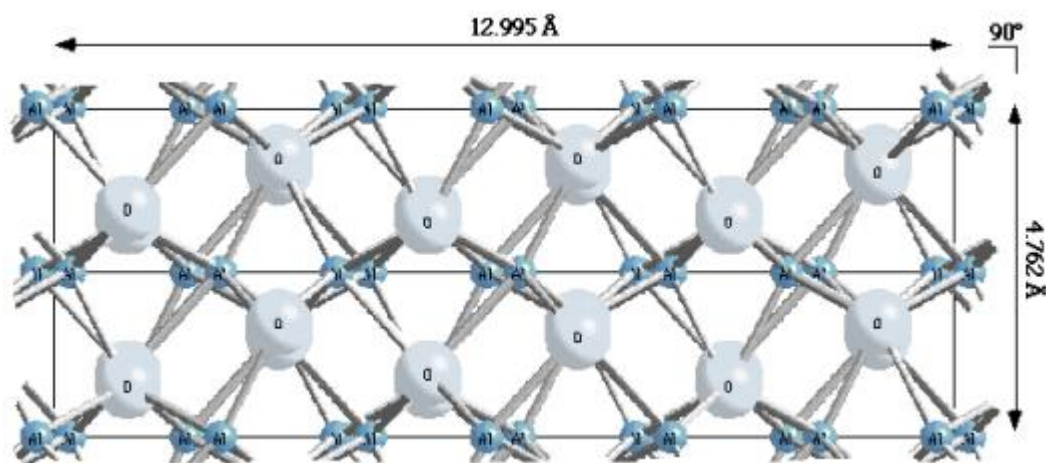
aluminosos é muito mais susceptível a multização do que numa mistura mecânica (GEROTTO et. al., 2000).

2.8 Alumina (Al_2O_3)

O óxido de alumínio é um dos principais óxidos na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. Suas principais propriedades são: alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistência química e alta resistividade elétrica, sendo que essas propriedades dependem da estrutura cristalina, pureza química, distribuição do tamanho de partículas, densidade e distribuição do tamanho dos poros no material. Tendo aplicabilidade na fabricação de refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas avançadas (SOUZA e SILVA, 2005).

A alumina α , cuja estrutura cristalina é ilustrada na Figura 2.3, devido a sua pequena ocorrência natural, é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ contido em minerais como a gibsita, boemita, bayerita e diásporo (ALVES, 2005).

Figura 2.3 Estrutura cristalina da alumina α .



Fonte: JOHN WILEY E SONS, 1992.

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

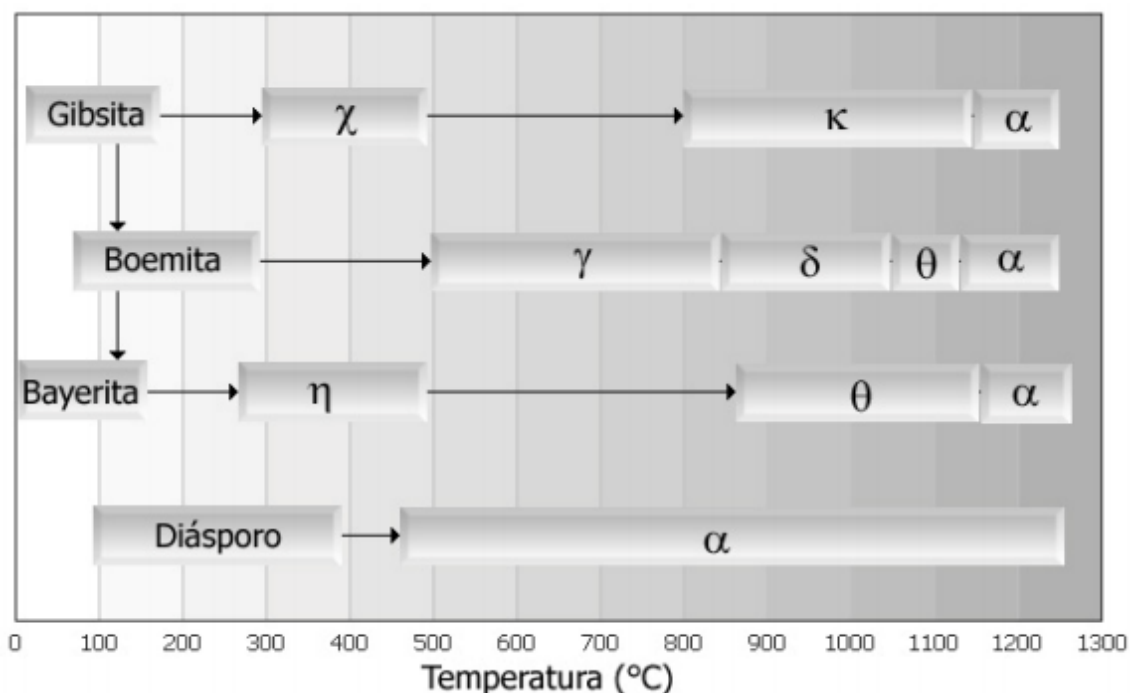
A alumina calcinada é produzida principalmente pelo processo de Bayer, no qual a bauxita é digerida com soda cáustica, carbonato de cálcio e cal em temperaturas em torno de 400 °C e 50 bar de pressão em uma autoclave. Este processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio (NaAlO_2) do qual se obtém, após a precipitação, gibbsita sintética [$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. Após a retirada da água estrutural, uma série de fases intermediárias de Al_2O_3 são obtidas, sendo mais estável a fase alumina α . A alumina assim obtida contém 20-50 % de alumina α , sendo o restante constituído geralmente pelas fases δ , θ , κ . As condições de precipitação, tempo, temperatura e taxa de nucleação, são fatores importantes no controle da distribuição do tamanho de partícula, textura e pureza do hidróxido produzido (CONSTANTINO, 2002).

Após calcinação a 1100 °C o hidróxido de alumínio apresenta uma perda de massa (de aproximadamente 36 %) decorrente de sua desidroxilação (ALVES, 2005).

A alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são intermediárias e levam, por tratamento térmico, a sua estrutura mais estável, a alumina α (PARK et al, 2002 e WANG et al, 2004) . Foi observado por diversos autores (CLAR et al, 2003; BALAGOPAL et al, 1993; AGARWAL et al, 2004; PIJOLAT et al, 1987) que a natureza das matérias-primas, as rotas e condições de preparação, a história e a extensão do ordenamento estrutural dos precursores intermediários e os tratamentos térmicos influenciam na sequência de transição, bem como na fase de óxido de alumínio formada.

A decomposição térmica da boemita leva à formação de diversas fases metaestáveis de alumina, tais como η , γ , δ e θ , antes de se converter em alumina α (MANI et al, 1994; PRADHAN et al, 2000). Além disso, pode haver também formação de fases de transição menos conhecidas e investigadas, tais como aluminas χ , κ , ρ . A Figura 2.4 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação (MACKENZIE et al, 2000).

Figura 2.4 Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.



Fonte: MACKENZIE et al, 2000.

Wefers e Misra (CLAR et al, 2003) afirmam em seu trabalho que a transformação térmica da boemita em alumina γ ocorre à temperatura de calcinação de 500 °C. Contudo, de acordo com os estudos de SOUZA SANTOS et al., 1992, a transformação de fase de boemita à alumina γ é encontrada em temperaturas variando entre 400 e 700 °C, acima da qual a transformação em alumina δ é observada. Acima de 900-950 °C, ainda segundo SOUZA SANTOS et al., 1992, observa-se a formação da fase alumina θ , o aquecimento acima de 1000 °C dá início à formação da fase alumina α .

2.9 Mulita

A mulita tem sido alvo de diversas pesquisas científicas devido a sua importância no desenvolvimento dos materiais cerâmicos, podendo ser encontrada em diversos produtos denominados de cerâmicas tradicionais, tais como: porcelana,

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

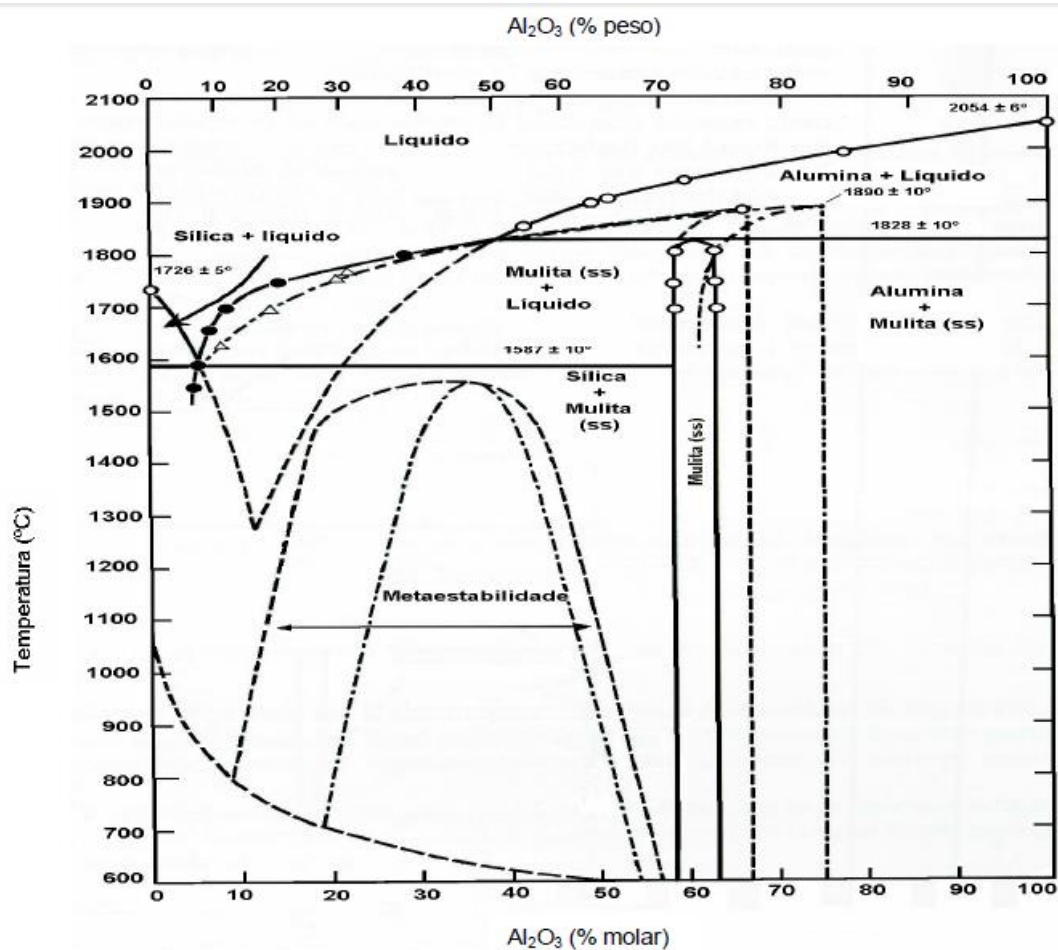
sanitários, azulejos, refratários, entre outros. Além destas aplicações, a mulita vem se difundindo pelo cenário das cerâmicas avançadas (KLEEBLE et al., 2001).

O grande interesse pelo estudo das cerâmicas mulíticas e compósitos de matriz mulítica se deve as propriedades únicas que este material apresenta, tais como, baixa densidade ($3,17 \text{ g.cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($k=2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixa expansão térmica ($20/200 \text{ }^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon=6.5$ em MHz), boa estabilidade química, alta refratariedade, e boas propriedades a altas temperaturas (SCHNEIDER et. al., 2008; BARTSCH, et al., 1999).

A mulita foi pela primeira vez sintetizada casualmente, em 1865, por Saint Claire Deville e Caron, que passaram SiF_4 sobre uma mistura de alumina e sílica aquecida ao rubro e obtiveram cristais de mulita de composição 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). Browen e Greig repetiram esse procedimento, em 1924, e obtiveram monocristais que apresentaram índices de refração idênticos ao da mulita pura (KLEEBLE et al., 2001).

A mulita estequiométrica de composição 3:2 foi assim nomeada após a sua descoberta na ilha Hedribean de Mull na costa oeste da Escócia. Este material é muito raro na natureza, tendo sua importância somente reconhecida no século passado pelo trabalho pioneiro de Browen e Greig (1924). Este tardio reconhecimento pode ser atribuído a dois fatores: a rara ocorrência de mulita na natureza e a incorreta identificação de mulita como silimanita em alguns estudos iniciais (AKSAY et al., 1991).

Trabalhar com um material cerâmico requer o entendimento do seu diagrama de fases que no caso da mulita é o diagrama do sistema binário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Figura 2.5 apresenta o diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ proposto por Aksay e Pask em 1975.

Figura 2.5 Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: AKSAY e PASK, 1975.

Uma mistura de Al_2O_3 e SiO_2 na proporção estequiométrica da mulita foi levada ao estado líquido a temperaturas de aproximadamente 2000 °C e então resfriada lentamente, originando apenas alumina como fase cristalina envolta em um líquido sílico-aluminoso. O abaixamento da temperatura do líquido diminui o grau de saturação de íons alumínio na estrutura, levando a supersaturação do líquido que conseqüentemente retira o excesso de íons da sua estrutura nucleando a fase α -alumina, restabelecendo o equilíbrio. Um posterior abaixamento da temperatura novamente supersatura o líquido com íons alumínio e induz a precipitação de alumina levando ao crescimento dos núcleos anteriormente formados (MAGLIANO & PANDOLFELLI, 2010).

Nesses primeiros estágios não há nucleação de mulita, pois a temperatura é superior a de fusão dessa fase. Se esse resfriamento for lento, o tempo que o líquido

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

permanece em temperaturas acima de 1828 °C (fusão da mulita) e abaixo de 2054 °C (fusão de alumina) será suficiente para que uma grande quantidade de alumina precipite, portanto, ao se atingir temperaturas abaixo da fusão da mulita, o líquido já se encontrará pobre em íons alumínio para que a mulita se forme, além disso, as sementes de alumina precipitadas anteriormente facilitam a formação de maior quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em detrimento da nucleação de mulita. Por outro lado, se a taxa de resfriamento for elevada, apenas mulita é formada, pois o tempo em que o líquido sílico-aluminoso permanece a temperaturas acima de 1828 °C é muito curto para permitir a nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para taxas de resfriamento moderadas, ocorre a formação de alumina e mulita como fases cristalinas, pois o tempo acima a 1828 °C é suficiente para a difusão e precipitação apenas de uma pequena parcela dos íons alumínio, nucleando pouca quantidade da fase α -alumina. Desta forma, o líquido alcança temperaturas inferiores a da fusão da mulita com uma quantidade de íons alumínio suficiente para a formação desta fase, resultando após o resfriamento, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e mulita como fases cristalinas. O diagrama proposto só é possível para resfriamentos muito lentos. Há o aparecimento de líquido a 1260 °C, efeito este verificado pela diferença de retração obtida ao se queimar corpos a 1200 °C e a 1300 °C. Esse experimento enfatiza a ideia que o líquido se forma a baixas temperaturas como forma mais eficaz de inserir alumina dentro da sílica, condição favorável ao abaixamento energético (MAGLIANO & PANDOLFELLI, 2010).

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

Pode-se dizer que as diferenças de temperatura encontradas na obtenção da mulita devem-se, basicamente, às condições experimentais, que abrangem desde os tipos de materiais precursores até as reações químicas que ocorrem. Até mesmo a etapa de homogeneização é de extrema importância, considerando que a alumina não reage rapidamente devido ao caráter covalente de suas ligações, requerendo grande quantidade de energia para liberar moléculas de alumina (PASK, 1991).

2.10 Estudos visando à obtenção da mulita

Nos últimos anos vem crescendo o número de estudos para obtenção de mulita devido a suas características e propriedades refratárias. A composição, pureza dos reagentes, os processos de síntese utilizados ditam as propriedades de todos os materiais cerâmicos. Deste modo, a escolha de um determinado processo de síntese de mulita é um passo fundamental para obter mulita com propriedades e aplicações desejadas.

Dentre estes métodos pode-se destacar o estudado por Feitosa et. al., no qual analisaram a obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais utilizando ativação mecânica. Neste método a bauxita e o quartzo foram misturados em uma determinada composição estequiométrica e o material foi moído em moinho de alta energia por diferentes tempos. Em seguida os pós moídos e não moídos foram sinterizados em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos demonstram a formação de mulita a uma temperatura inferior que a necessária para formação da fase em material não moído.

Menezes et. al., estudaram a obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. O resíduo foi fisicamente e quimicamente caracterizado e em seguida misturado com acetato de alumínio para a produção do precursor da mulita. O material precursor foi caracterizado termicamente e com base nos resultados foi calcinado a 850 °C e 1200 °C. Os corpos de prova foram queimados a 1500 °C e 1600 °C. Os resultados indicaram que a sílica é constituída por material amorfo e aglomerados micrométricos de partículas submicrométricas e nanométricas. Com base nos resultados conclui-se que a sílica obtida da casca de arroz e o acetato de alumínio podem ser utilizados com sucesso para a produção de corpos mulíticos porosos com porosidades superiores a 48%.

Em outro estudo feito por Menezes et. al., analisaram a viabilidade de utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. Formulações contendo resíduo de caulim e de alumina foram desenvolvidas e homogeneizadas por mistura via úmida em moinho de bolas. Em seguida confeccionaram-se corpos de prova por prensagem uniaxial, que foram submetidos à sinterização em diferentes temperaturas. Os resultados evidenciaram que a temperatura de queima mais adequada varia de acordo com a composição e o teor de resíduo

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

presente nas formulações, que temperaturas de queima muito elevadas podem conduzir o material a superqueima e que formulações contendo teores de resíduos superiores a 40% podem ser utilizadas para a produção de corpos mulíticos com elevada resistência mecânica, da ordem de 75 MPa.

No trabalho realizado por Ferrari e Rodrigues houve um estudo da evolução microestrutural de refratários de alumina contendo diferentes teores de agregado mulita-zircônia, submetidos a tratamentos térmicos de 2, 6 e 18 dias, a 1400 °C e 1500 °C. Foram formulados ainda, alguns tijolos contendo microssílica a fim de induzir a formação de mulita. Para comparação, esses tijolos foram submetidos ao tratamento térmico de 6 dias à 1500 °C. Os tratamentos térmicos aplicados permitiram aproximar-se do uso do refratário considerando apenas o efeito do tempo e da temperatura. Aplicou-se o método de Rietveld para a análise quantitativa das fases. Reações de interface entre a alumina e o agregado e entre a alumina e a microssílica, ativadas pela temperatura, puderam ocorrer, resultando na mulitização do sistema em questão. O efeito da mulitização foi especialmente notado nos resultados de módulo de ruptura para os materiais que continham microssílica.

Gonçalves et. al., examinaram a mulita com composição $1,4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ sintetizada a partir de α -alumina comercial (Alfa Cesar Company) e de sílica obtida da calcinação da casca de arroz. Essa sílica possui alta área superficial, alta pureza e pequeno diâmetro médio de partícula. Pós de sílica e de alumina foram misturados na proporção estequiométrica $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ correspondente a 71,8 % em peso de Al_2O_3 e 26,2 % em peso de SiO_2 , homogeneizados em moinho de disco orbital de alumina antes e após a calcinação a 1100 °C, durante 4 h, ao ar. Em seguida, os pós foram prensados uniaxialmente sob uma pressão de 1200 MPa. Os corpos verdes foram sinterizados a 1650 °C, por 4 h, ao ar. As densidades dos corpos sinterizados foram determinadas pelo método hidrostático. Os resultados obtidos mostram que é possível sintetizar cerâmica mulita de alta pureza, com pouca fase vítrea, a partir da α -alumina e sílica, obtida da casca de arroz purificada e calcinada.

Gomes et. al., estudaram a síntese de pós de mulita em nano escala de bentonitas desestratificadas. Para o processo de delaminação as amostras foram reidratadas, congeladas e desaglomeradas em moinho de bolas e em seguida submetida à centrifugação, de modo a produzir um precursor para a síntese de nano partículas de

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

mulita. Os pós obtidos foram caracterizados quimicamente e de forma mineralógica. A síntese de mulita foi realizada em um forno de microondas e os resultados mostraram que a delaminação da síntese bentonita em microondas foram essenciais na obtenção de nano pós de mulita.

Brasileiro et. al., examinaram a exequibilidade da utilização de energia de microondas como uma alternativa para sintetizar mulita a partir do resíduo de caulim, uma vez que a utilização de energia de microondas na síntese de materiais tem vindo a ganhar importância pela velocidade e economia quando comparado com os métodos convencionais. As composições estudadas (residual caulim + alumina) foram estabelecidas de acordo com a estequiometria da mulita. As amostras foram sinterizadas em um forno de microondas variando a temperatura e o tempo. Concluiu-se que com o aumento destas variáveis as intensidades dos picos da fase mulita aumentaram.

No trabalho feito por Monteiro et. al., estudaram uma forma alternativa para obter-se uma mulita pura e de baixo custo por meio da calcinação do topázio $Al_2SiO_4 [F_x (OH)_{1-x}]_2$. Topázios incolores e imperiais foram utilizados para a produção de mulita. O topázio incolor não tem valor gemológico nem comercial e é abundante na natureza. Para o topázio imperial foram usados refugos provenientes de sua extração. O rendimento da calcinação foi alto, cerca de 80 %, obtido a uma temperatura não muito alta, em torno de 1300 °C, produzindo uma mulita muito pura e sem fase vítrea. A microestrutura da mulita obtida foi do tipo agulhas (whiskers de mulita) e apresentou alta porosidade. Essa microestrutura e porosidade são duas propriedades intrínsecas que estão associadas à decomposição do topázio. Este estudo mostrou que o topázio é uma fonte alternativa para a produção de mulita de baixo custo e de alta qualidade.

2.11 Delineamento experimental de mistura

A estatística trabalha com a coleta, a apresentação, análise e o uso dos dados para tomar decisões, resolver problemas e planejar produtos e processos. Dentre diversas técnicas de análise e planejamento experimentais, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente, pois muitos materiais são formados pela

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

mistura de vários componentes e as propriedades dos produtos manufaturados dependem das proporções dos componentes na formulação (CORNELL, 2002).

O delineamento de misturas permite a escolha de modelos matemáticos significativamente eficazes para previsão de propriedades a partir do conhecimento prévio das propriedades de cada componente original, bem como das composições em determinadas proporções fundamentais, fazendo apenas alguns experimentos. Com esta metodologia é possível aperfeiçoar os custos envolvidos no desenvolvimento de novos materiais em função das quantidades de matérias-primas e aditivos. É possível ainda, através do uso da metodologia de superfície de resposta, delimitar a gama de composições que permite produzir uma amostra com características pretendidas, sujeita a restrições impostas pelo processo de fabricação. Esse tipo de ferramenta tornou-se útil na indústria cerâmica, uma vez que, uma das técnicas adotadas para produção de peças cerâmicas é a mistura de diferentes tipos de argilas, realizada muitas vezes de forma intuitiva e empírica, onde as características do produto são fortemente dependentes das proporções usadas nessas composições (CORREIA, 2003).

O objetivo em um experimento com composições é tornar possível, por meio de uma superfície de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações. Essas observações são alcançadas através de combinações pré-selecionadas de composições na tentativa de se determinar quais delas, de alguma maneira, aperfeiçoam a resposta (BARROS NETO et. al., 1996).

Em experimentação com misturas, o espaço experimental, denominado de “simplex”, terá dimensão de uma unidade a menos do que o número de componentes (r) usado na formulação, ou seja, igual a $(r - 1)$. Esta restrição é consequência da interdependência dos componentes (x_i) da mistura dada pela Equação (2.1).

$$\sum_{i=1}^g x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_g = 1$$

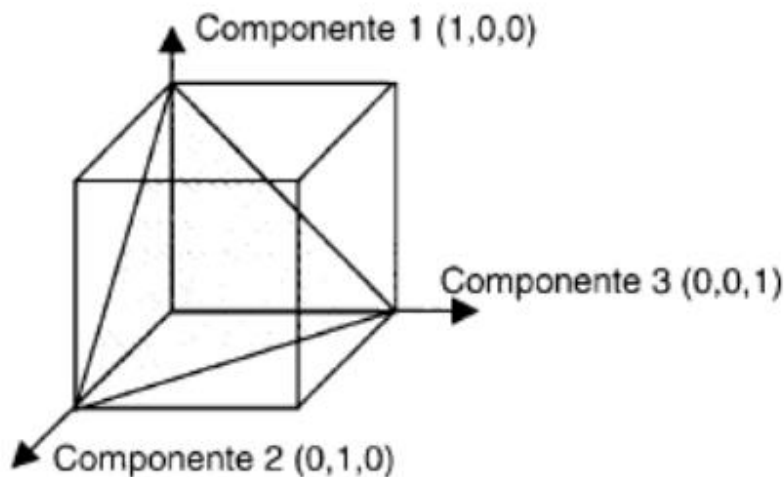
Equação 2.1

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Portanto a representação geométrica do espaço experimental para “r” componentes consiste de todos os pontos de uma figura regular de dimensão $(r - 1)$ (REIS e ANDRADE, 1996).

Em uma mistura binária, a Equação 2.1 é representada por uma reta ($X_1 + X_2 = 1$) e cada ponto desta reta corresponde a uma mistura diferente. Para uma mistura ternária, o “simplex” é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal contido em um cubo, onde a soma das proporções de X_1 , X_2 e X_3 em qualquer ponto do triângulo também é igual a um. Sistemas em que X_1 , X_2 e X_3 são independentes, todos os pontos do cubo podem ser utilizados no experimento, Figura 2.6. Os pontos situados sobre os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros e sobre os lados a misturas binárias. Os pontos contidos no interior do triângulo correspondem a possíveis misturas ternárias. As respostas provenientes das propriedades das misturas podem ser representadas por uma superfície acima do triângulo, que é mais facilmente analisada fazendo-se sua projeção no plano e mostrando-se as linhas de contorno (CORNELL, 1990).

Figura 2.6 Espaço experimental para processos com três variáveis.



Fonte: REIS e ANDRADE, 1996.

Um planejamento simplex $\{r, m\}$ para r componentes (onde m é o grau do modelo), consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas $m + 1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1 (BARROS NETO et al., 1996). Todas as combinações possíveis são formadas usando as proporções dos componentes da Equação 2.2.

$$X_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, r \quad \text{Equação 2.2}$$

Com os dados do experimento, busca-se estimar uma superfície de resposta, que relaciona uma resposta do processo com os fatores de entrada. Isso é feito através da análise de regressão. As etapas de uma investigação das propriedades de uma mistura são idênticas àquelas que se emprega para sistemas com variáveis independentes. Inicia-se escolhendo um ou mais modelos para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura. O ajuste do modelo aos resultados é avaliado e comparado com os resultados de modelagens alternativas. A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para obtenção de estimativas de seus parâmetros. Os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados (KNISS et. al., 2012).

Considerando a restrição imposta pela Equação 2.2, os modelos de regressão podem ser expressos da seguinte forma (CORNELL, 2002):

- i. Modelo linear:

$$y = \sum_{i=1}^q B_i x_i$$

- ii. Modelo quadrático:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j$$

- iii. Modelo cúbico espacial:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

- iv. Modelo cúbico completo

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

Dentro desse contexto, este trabalho tem como objetivo descrever o uso da metodologia de delineamento de misturas para a obtenção de modelos matemáticos de regressão que permitam avaliar e aperfeiçoar as propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos à base de mulita.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nesta pesquisa foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- i. *Caulim*: matéria-prima natural, proveniente do município de Alhandra-PB e cedido por uma indústria cerâmica localizada em João Pessoa-PB.
- ii. *Hidróxido de alumínio*: composto químico de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$, da marca Synth, com peso molecular de 78,00 g/mol.
- iii. *Resíduo de caulim*: proveniente do beneficiamento de caulins primários, extraídos da planície pegmatítica da Borborema, localizado no município de Juazeirinho-PB e cedido por uma indústria beneficiadora localizada em Campina Grande-PB.

O caulim e o resíduo de caulim foram secos a uma temperatura de 110 °C por 24 horas, desaglomerados em moinho de bolas e passados na peneira ABNT N° 100 (0,149 mm). O hidróxido de alumínio foi calcinado a 1000 °C por 1 hora, usando taxa de aquecimento de 3 °C/min. Como resultado foi obtido um pó branco de alumina metaestável, também denominada alumina de transição.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das formulações cerâmicas e dos corpos de prova

Empregando a metodologia de delineamento de misturas do planejamento experimental foram formuladas composições contendo alumina, caulim e resíduo de caulim com o intuito de avaliar a viabilidade da mistura dessas matérias-primas para produção de cerâmicas à base de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A Tabela 3.1 apresenta as

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

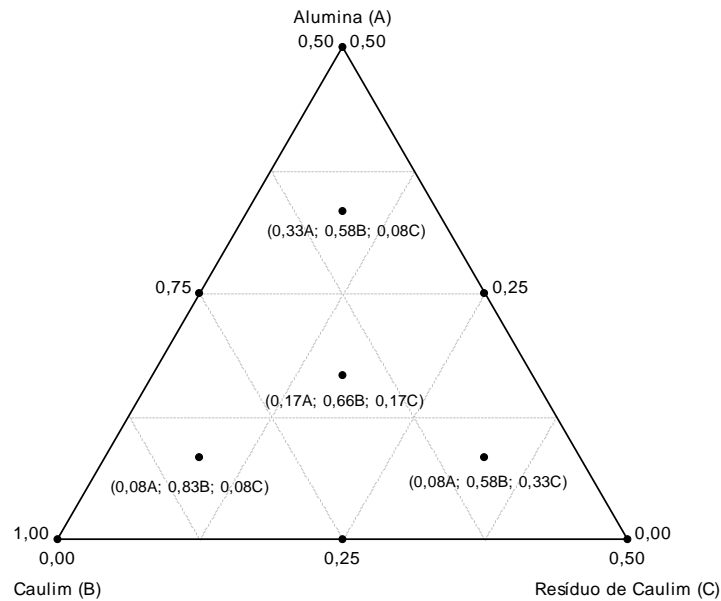
composições obtidas e utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa. Para cada formulação foram preparadas três réplicas, com o objetivo de obter-se um resultado mais preciso.

Tabela 3.1 - Formulações preparadas por delineamento de misturas.

Formulação	Proporção (% em massa)		
	Alumina	Caulim	Resíduo de caulim
1	50,00	50,00	0,00
2	0,00	100,00	0,00
3	0,00	50,00	50,00
4	25,00	75,00	0,00
5	25,00	50,00	25,00
6	0,00	75,00	25,00
7	16,66	66,66	16,66
8	33,33	58,33	8,33
9	8,33	83,33	8,33
10	8,33	58,33	33,33

A Figura 3.1 apresenta o triângulo de composições gerado de acordo com um arranjo simples {3, 2} com um ponto central (simplex-centroide) e 3 pontos adicionais, totalizando as 10 formulações da Tabela 3.1. Por exigências de processamento, as formulações foram preparadas adotando-se limites mássicos inferiores de 0 % de alumina, 50 % de caulim e 0 % de resíduo de caulim.

Figura 3.1 Triângulo de composições gerado com o arranjo simplex.



Fonte: O AUTOR.

As matérias-primas cerâmicas foram misturadas com água destilada, em um moinho de bolas por 5 h, com proporção mássica material/bolas de 1:3, visando a obtenção de uma massa homogênea com boa reatividade química. Ao final da moagem, obteve-se uma suspensão aquosa, denominada por barbotina, a qual foi seca em estufa de 110 °C por 24 h. As formulações secas e destorroadas (com almofariz e pistilo) foram peneiradas em peneira de 100 mesh. Para conformação de peças cerâmicas foi utilizado um teor de umidade de 6,5 %. A formulação úmida foi posteriormente homogeneizada e granulada em peneira de malha 35 mesh. A quantidade de material utilizado para prensar um corpo de prova foi de 13 gramas. As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial, em uma prensa hidráulica MARCON, modelo MPH-30. A força aplicada inicialmente foi de 2,5 toneladas, mantida por aproximadamente 30 segundos, logo após uma nova aplicação de 5 toneladas mantida por 30 segundos, esse método foi utilizado para uma melhor compactação do pó. Obtiveram-se corpos de prova com comprimento, largura e espessura de aproximadamente 61 mm, 21 mm e 7,5 mm, respectivamente. Antes da queima, os corpos de prova tiveram suas dimensões quantificadas com auxílio de um paquímetro digital. Posteriormente foram pesados em balança semi-analítica. Esse procedimento foi repetido nos corpos de prova que foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas. Após

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

secagem, os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 1300, 1400, 1500 e 1550 °C com patamar de 3 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura requerida.

3.2.2 Caracterização química, mineralógica e microestrutural

A caracterização química por Fluorescência de Raios X (FRX) e mineralógica por Difração de Raios X (DRX) foi realizada nos materiais particulados obtidos por moagem e peneiramento em peneira de 200 mesh (0,075 mm). A análise química por FRX, aplicada apenas às matérias-primas naturais, foi realizada em equipamento da Shimadzu (EDX-700), pertencente ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB.

A análise mineralógica por DRX, aplicada às matérias-primas e os corpos de prova sinterizados, foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo XRD-7000, usando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação dos dados experimentais com cartas padrões cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

As microestruturas das superfícies de fratura dos corpos de prova sinterizados foram observados em um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 1430 pertencente ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB, utilizando voltagem de aceleração de elétrons de 20 kV.

3.2.3 Propriedades tecnológicas dos corpos de prova sinterizados

Após a etapa de queima, os corpos de prova foram submetidos à determinação das propriedades físico-mecânicas, tais como: retração linear de queima (RLq), massa específica aparente (MEA), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e resistência mecânica à flexão (TRF).

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

i. Retração linear de queima (RLq)

A determinação da retração linear dos corpos de prova após queima foi determinada com base na variação dimensional linear (comprimento). Utilizou-se um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm. Os valores de retração linear foram calculados de acordo com **Error! Reference source not found.**3.1, onde RLq indica a retração linear de queima do corpo de prova, em percentual, Cs é o valor do comprimento do corpo de prova seco e Cq é o comprimento do corpo de prova após o processo de queima.

$$RLq (\%) = \frac{(Cs - Cq)}{Cq} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

A retração linear e o comportamento de sinterização de amostras selecionadas foram também avaliadas por dilatometria entre a temperatura ambiente e 1500 °C. Os experimentos foram realizados em um dilatômetro da NETSCH (modelo DIL 402C) usando uma aquecimento de 10 °C/min.

ii. Massa Específica Aparente (MEA)

A massa específica aparente é a razão entre a massa seca e a diferença entre a massa saturada e a massa do corpo de prova imerso em água. O cálculo da MEA é feito utilizando-se a Equação 3.2.

$$MEA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{Ps}{(Psat - Pi)} \quad \text{Equação 3.2}$$

iii. Absorção de Água (AA)

A absorção de água foi determinada pelo princípio de Arquimedes por imersão em água. Os corpos de prova foram pesados, após o processo de queima, na balança semi-analítica. Em seguida, eles foram submersos em um recipiente com água durante um tempo de 24 horas, sendo retirado o excesso de água da superfície, com um pano umedecido, para que este não absorva água dos corpos de prova.

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Imediatamente após esse procedimento, o material é novamente pesado para obter suas massas saturadas. O valor de absorção de água é obtido por meio da **Error! Reference source not found.**3.3, onde AA é a absorção de água, em porcentagem, Psat é a massa do corpo de prova saturado em água e Pq é a massa do corpo de prova seco após a queima.

$$AA (\%) = \frac{(P_{sat}-P_q)}{P_q} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

iv. *Porosidade Aparente (PA)*

A porosidade aparente (PA) foi avaliada através do método de Arquimedes em corpos de prova queimados utilizando-se como fluido de imersão a água na temperatura ambiente, conforme a Equação 3.4.

$$PA (\%) = \frac{(P_{sat}-P_q)}{(P_{sat}-P_i)} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

Psat = massa do corpo de prova saturado, em gramas;

Pq = massa do corpo de prova queimado, em gramas;

Pi = massa do corpo de prova imerso em água, em gramas.

v. *Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)*

A resistência mecânica dos corpos de prova prensados foi determinada pela tensão de ruptura à flexão (TRF) em 3 pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios universal da SHIMADZU, modelo AG-X 10 kN. O valor de TRF é obtido por meio da Equação 3.5

$$TRF (MPa) = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times d^2} \quad \text{Equação 3.5}$$

F = Força aplicada, em Newtons; L = Distância entre os apoios; b = Largura do corpo de prova; d = Altura do corpo de prova.

3.2.4 Experimentos de verificação

Com a finalidade de avaliar a capacidade preditiva dos modelos de regressão, uma 11^a formulação contendo 20 % alumina, 50 % caulim e 30 % resíduo de caulim foi preparada e submetida as mesmas condições de sinterização das 10 formulações em estudo. A elaboração desta formulação adicional levou em consideração os limites de cada matéria-prima e os parâmetros definidos no planejamento de misturas.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das matérias-primas

A composição química das matérias-primas usadas neste trabalho é apresentada na Tabela 4.1. Como pode ser observado, a alumina apresenta uma pureza de ~ 95 %. Esta matéria-prima (derivada da calcinação do hidróxido de alumínio) será usada como fonte adicional de íons Al^{+3} para a obtenção de mulita via reação com a fase vítrea (rica em sílica) proveniente do caulim e/ou resíduo de caulim. Óxidos associados à presença de elementos como Si e Na são oriundos do processo Bayer, comumente usados para a obtenção de hidróxido e óxido de alumínio, e de impurezas encontradas na bauxita (composta de $Al(OH)_3$ e impurezas).

Tabela 4.1 - Composição química (expressa em % mássico dos óxidos constituintes) das matérias-primas analisadas por fluorescência de raios X.

Matéria- prima	Concentração de óxidos presentes (% em massa)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Outros	PF ^a
Alumina	0,59	94,65	0,03	0,16	0,27	3,77	0,02	0,34	0,17	0,0
Caulim	46,64	33,21	0,55	-	0,06	-	0,41	-	0,12	19,0
Resíduo de Caulim	51,96	35,67	4,82	-	1,61	-	0,23	0,11	0,10	5,5

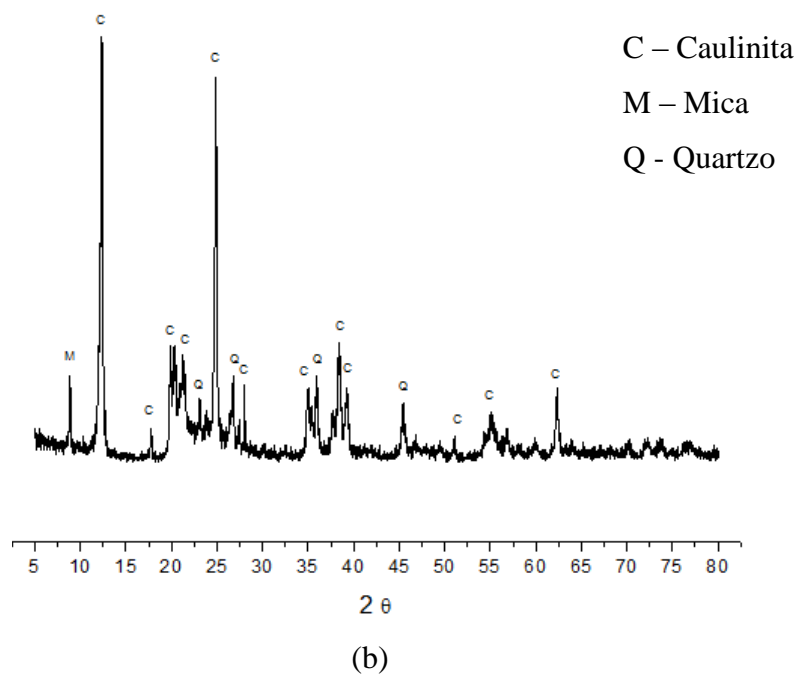
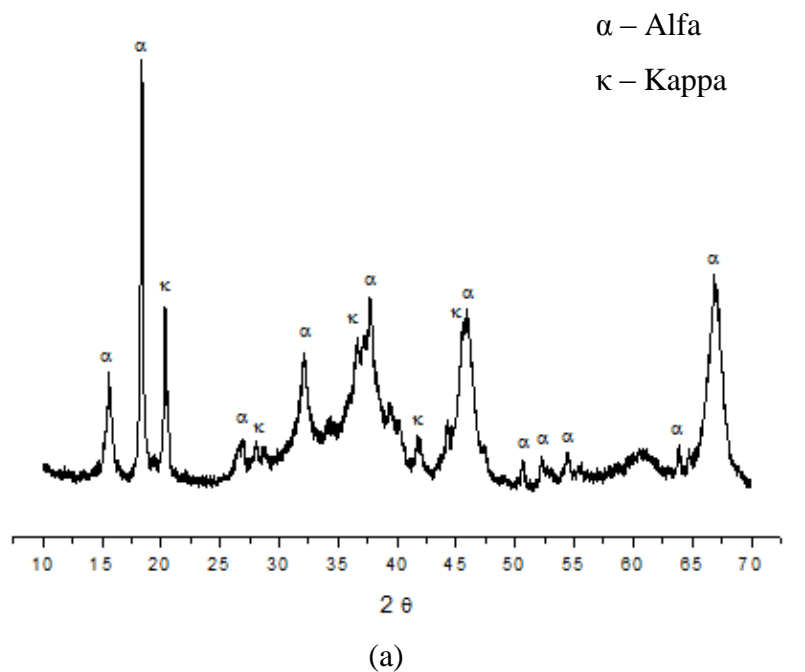
^aPerda ao fogo a 1000 °C.

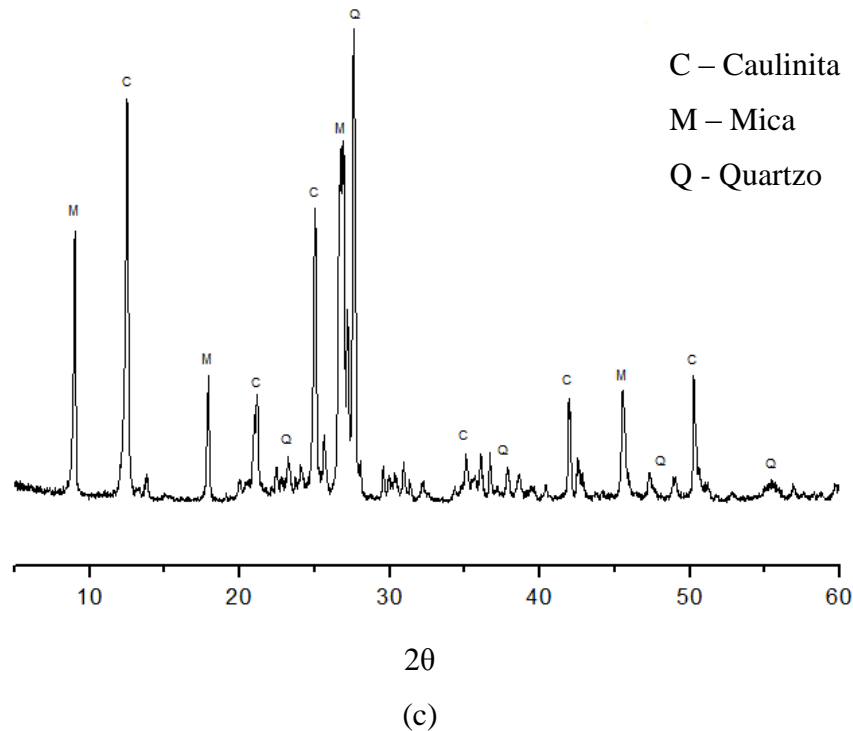
O resíduo de caulim apresenta percentuais de SiO₂ (~ 52 %) e Al₂O₃ (~ 35 %) similares aos do caulim, mas destaca-se pela elevada concentração de K₂O, que representa 72 % do total de óxidos fundentes (K₂O, Fe₂O₃ e MgO). Os elevados teores de sílica e alumina, combinados ao potássio oriundo do resíduo de caulim, favorecerão (via sinterização assistida por fase líquida) a densificação de cerâmicas à base de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) na faixa de temperatura entre 1300 e 1500 °C. A perda ao fogo do caulim (19%), sendo significativamente maior que a do resíduo de caulim (5,5%), está associada à queima de matéria orgânica e à desidroxilação da caulinita. A alumina, como esperado, é termicamente estável até 1000 °C (temperatura na qual foi obtida via calcinação do hidróxido de alumínio).

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de alumina, caulim e resíduo de caulim.

Figura 4.1 Difratogramas de raios X para as amostras estudadas: (a) alumina, (b) caulim e (c) resíduo de caulim.





A alumina é conhecida por existir em diversas formas polimórficas metaestáveis antes da transformação completa para a fase α , que é termodinamicamente estável. Estes polimorfos incluem γ (gama), θ (teta), η (eta), δ (delta), χ (chi), κ (kappa) e β (beta) alumina (THORNTON e CHIN, 1997). O difratograma da alumina calcinada (Figura 4.1(a)) indica que esta matéria-prima é composta por α -alumina e κ -alumina. Nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.1 (b) e (c), pode-se observar a presença das fases cristalinas caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), mica muscovita ($\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2) para o caulim e para o resíduo de caulim. A caulinita caracteriza-se por ser um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas de queima. A mica pode atuar como um fundente em elevadas temperaturas de sinterização. Porém, em elevada quantidade este mineral pode provocar excessiva variação dimensional (VARELA et. al., 2005).

O quartzo, presente no caulim e no resíduo de caulim, combinado com o CaO, Na_2O e MgO, contribui para o aumento da resistência mecânica e diminuição da retração, atuando como um “esqueleto” durante a formação da fase líquida (SOUZA E HOLANDA, 2005). De acordo com a metodologia de análise racional proposta por Varela e colaboradores (VARELA et. al., 2005), o caulim usado neste trabalho tem 86,7 % de caulinita, 9% de quartzo e 4,3 % de mica. Segundo a mesma metodologia, o

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

resíduo de caulim é composto por 49,65% de caulinita, 40,5% de mica e 9,85% de quartzo. Estes resultados mineralógicos sugerem que estas duas matérias-primas têm grande potencial para serem usadas na obtenção de cerâmicas refratárias à base de mulita.

4.2 Caracterização microestrutural de amostras sinterizadas

A caracterização microestrutural por difratometria de raios X foi realizada em todas as formulações sinterizadas entre 1300 e 1550 °C. Os difratogramas de raios X são apresentados nas Figuras 4.2 a 4.11.

As formulações 1 e 4 (contendo caulim e alumina) apresentam essencialmente as fases mulita (Carta JCPDS 15-0776) e α -alumina (Carta JCPDS 46-1212), podendo também ser encontrado um pouco de quartzo (Carta JCPDS 46-1045). Com a diminuição do teor de alumina (formulação 4) a fase α -alumina deixa de existir acima de 1500 °C, como pode ser visto na Figura 4.5. A ausência de cristobalita em $2\theta = 20,8^\circ$ indica boa homogeneidade e alta reatividade química das misturas contendo alumina de transição e sílica (remanescente da transformação da caulinita), permitindo cristalizar mulita secundária a partir de 1300 °C. A nucleação e crescimento da mulita ocorre na interface entre as partículas de Al_2O_3 e SiO_2 por difusão dos íons Al^{3+} e Si^{4+} através da rede cristalina. Na formulação 1, o excesso de alumina (alumina residual) em relação à estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) proporcionou a cristalização da fase α -alumina em todo o intervalo de sinterização. Na formulação 4 (tendo mais caulim que a formulação 1), o quartzo e a cristobalita do caulim puro (formulação 2) reagem com a alumina, formando mulita, e o excesso de alumina cristaliza-se como α -alumina. Acima de 1500 °C a alumina é totalmente consumida para a obtenção de mulita. Sabe-se que a reação de mulitização ocorre via interdifusão de íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido sílico-aluminoso. Aumentando-se a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades de silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (SCHNEIDER et. al., 1994).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.2 Difrátogramas da formulação 1 nas diferentes temperaturas.

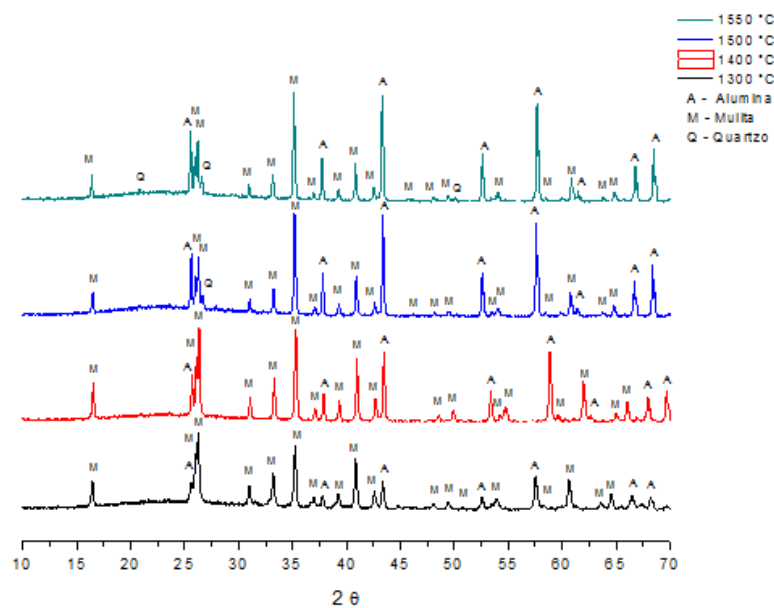
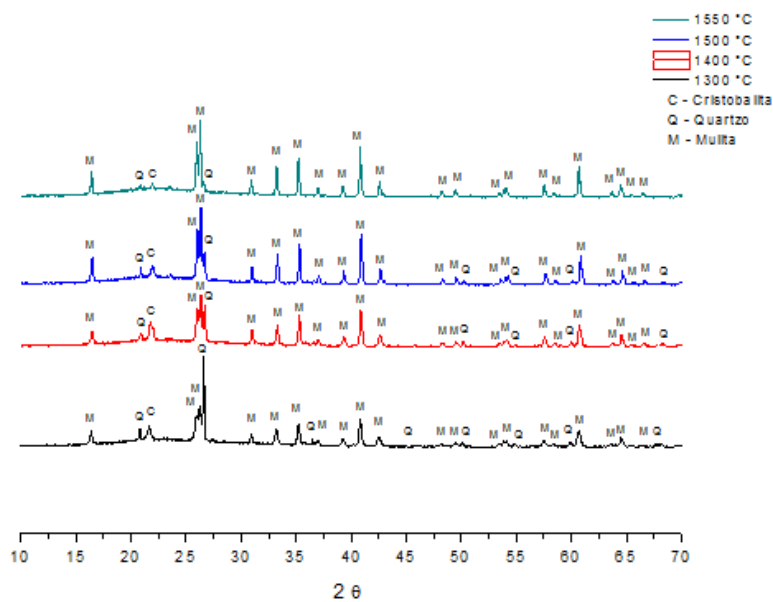


Figura 4.3 Difrátogramas da formulação 2 nas diferentes temperaturas.



CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.4 Difratogramas da formulação 3 nas diferentes temperaturas.

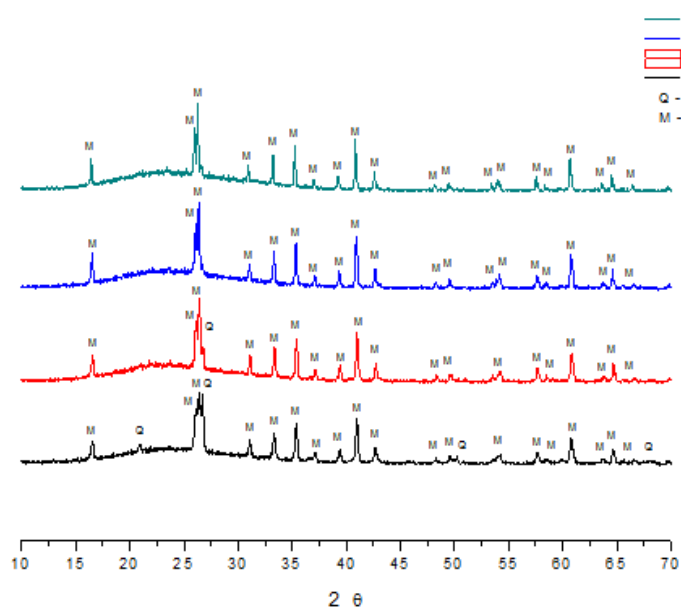
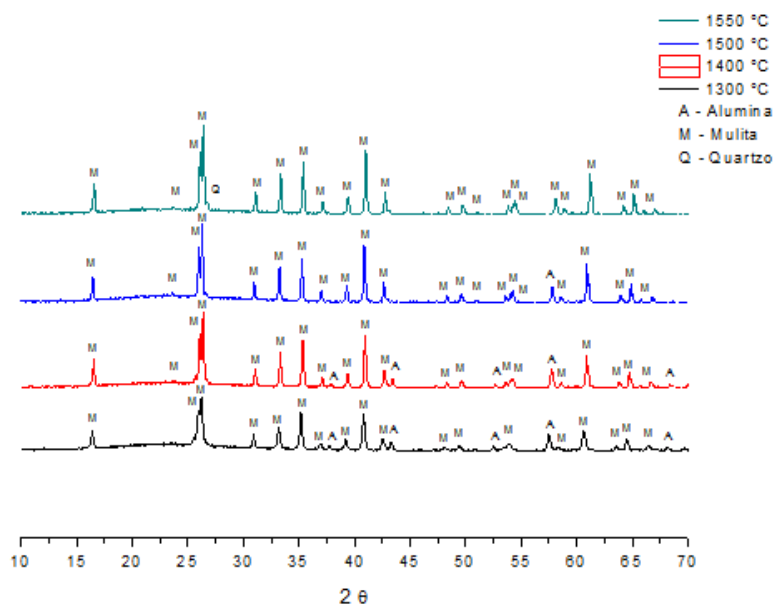


Figura 4.5 Difratogramas da formulação 4 nas diferentes temperaturas.



CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.6 Difratomogramas da formulação 5 nas diferentes temperaturas.

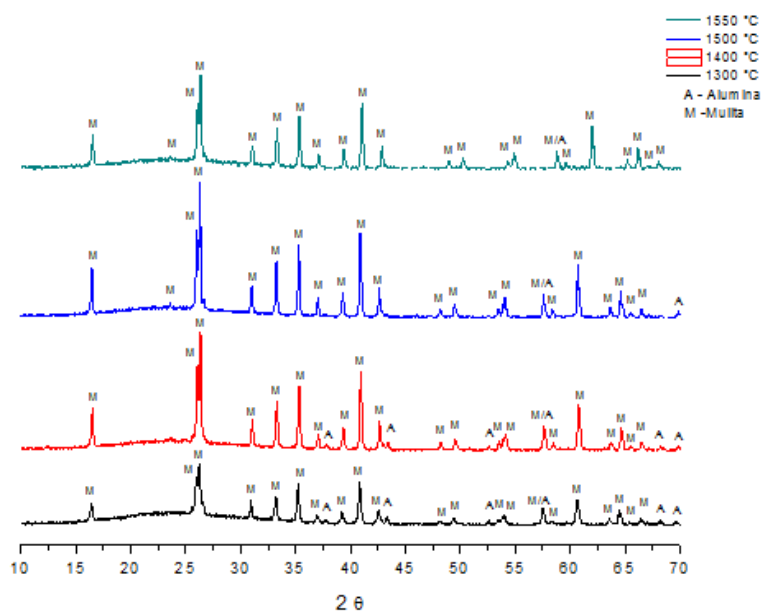
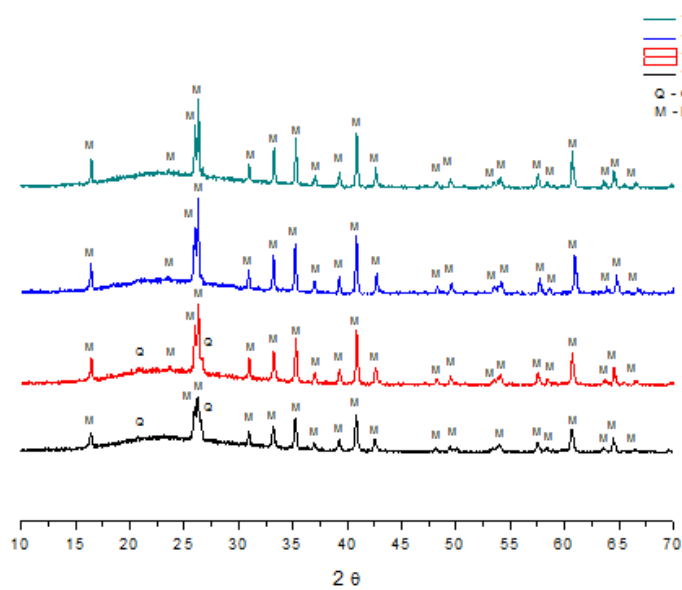


Figura 4.7 Difratomogramas da formulação 6 nas diferentes temperaturas.



CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.8 Difratomogramas da formulação 7 nas diferentes temperaturas.

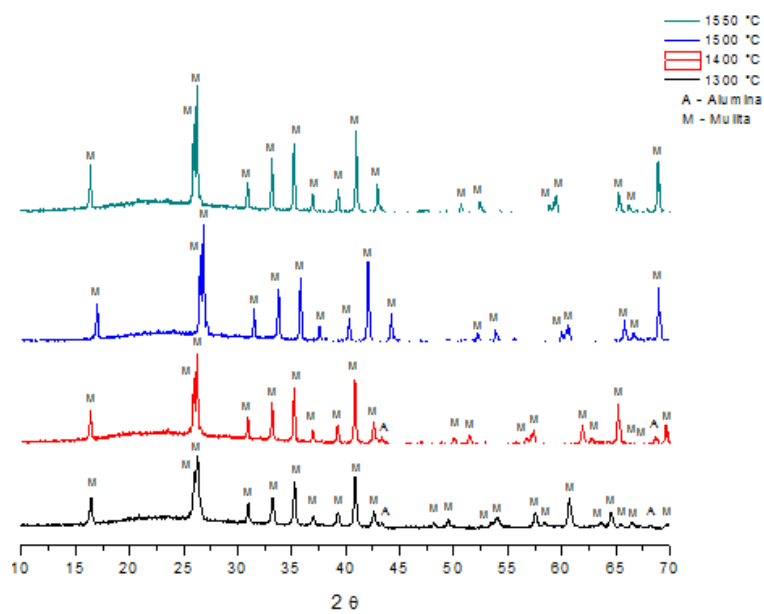


Figura 4.9 Difratomogramas da formulação 8 nas diferentes temperaturas.

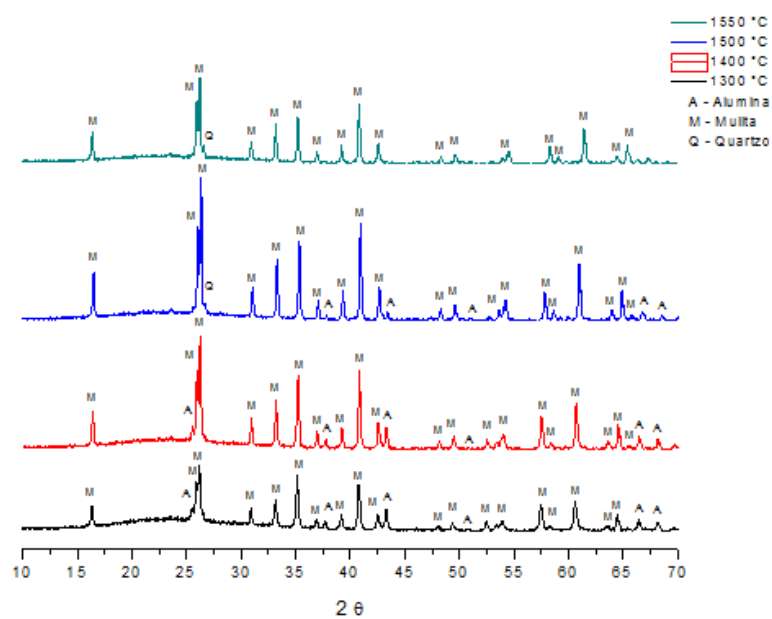


Figura 4.10 Difratomogramas da formulação 9 nas diferentes temperaturas.

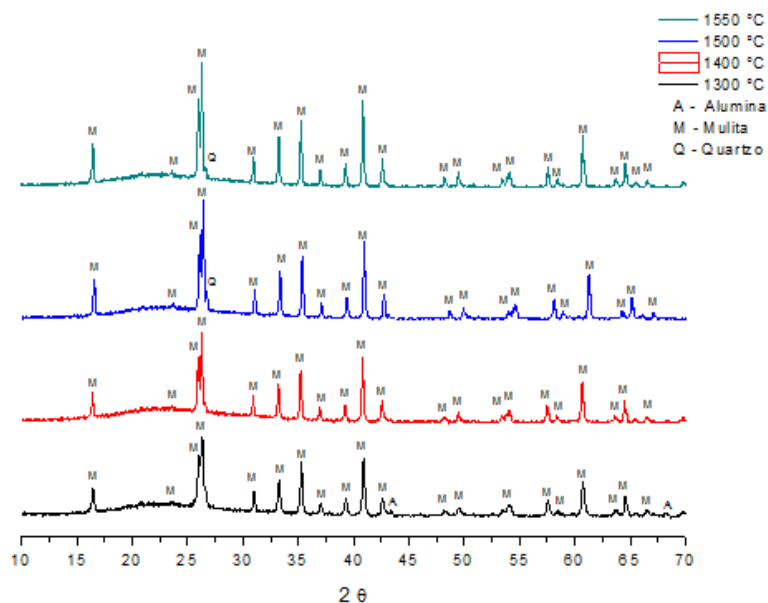
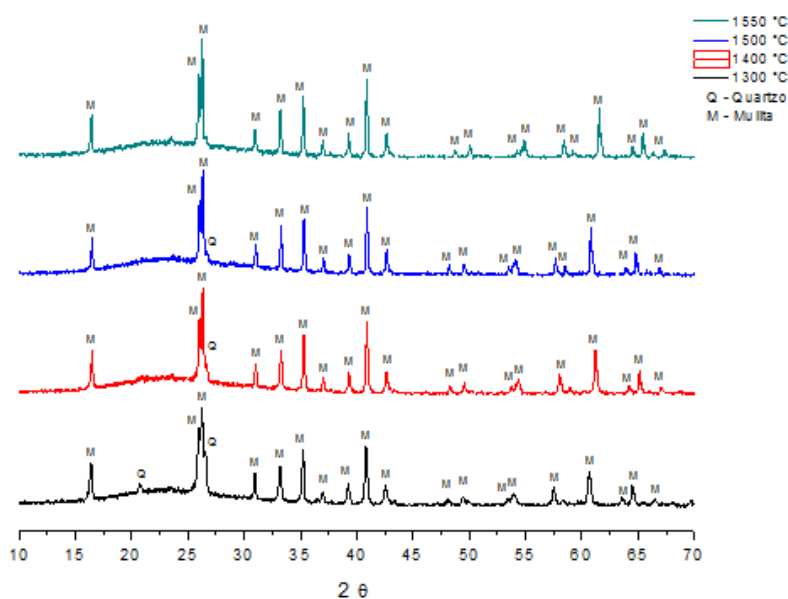


Figura 4.11 Difratomogramas da formulação 10 nas diferentes temperaturas.

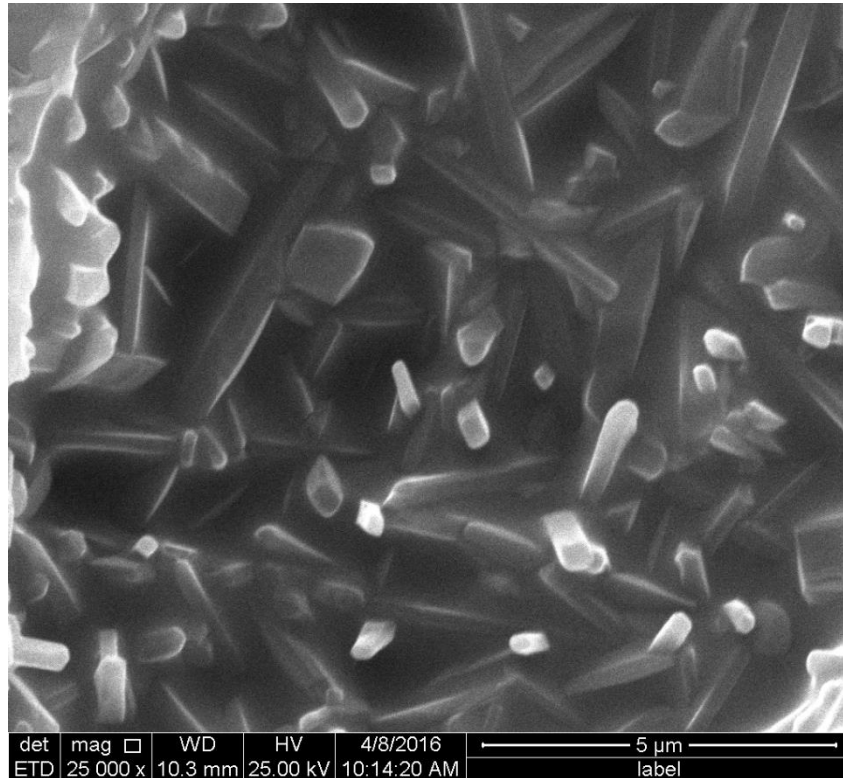


Nas amostras da formulação 2 (caulim) as fases cristalinas presentes são mulita (M), quartzo (Q, sílica-hexagonal) e cristobalita (C, sílica-tetragonal). No caulim, o quartzo transforma-se em sílica amorfa e cristaliza-se a cristobalita com o aumento da temperatura. Parte da cristobalita retorna à fase amorfa acima de 1500 °C e mulita com

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

morfologia acicular (em forma de agulha), ilustrada na Figura 4.12 é a fase cristalina predominante a 1550 °C.

Figura 4.12 Mulita acicular formada na formulação 2 (caulim) sinterizada a 1550°C.



Nas formulações 2, 3 e 6 (livres de alumina), a dissolução da sílica durante a sinterização satura a fase líquida, promovendo a cristalização de polimorfos de sílica na interface quartzo-líquido. Nas formulações 3 e 6, ricas em resíduo de caulim, a sílica cristalina transforma-se completamente em mulita e fase vítrea a partir de 1500 °C. Nestas formulações a presença de fase vítrea (oriunda principalmente da mica) é claramente observada pela convexidade na região de $2\theta = 15\text{--}30^\circ$. As duas reflexões de mulita em $2\theta \sim 26^\circ$, planos (120) e (210), são classicamente atribuídas à presença de mulita ortorrômbica (mulita secundária) (CIVIDANES et. al., 2010).

As formulações 5 e 7 têm a mesma composição de fase ao longo dos ciclos de sinterização, adicionando alumina e diminuindo o teor de resíduo de caulim (formulação 8), a alumina em excesso cristaliza-se como a fase mais estável deste óxido. Na formulação 8, parte da alumina ($2\theta \sim 37,5^\circ$) é consumida para formar mulita a partir de 1500 °C. A formulação 9, apresenta apenas mulita e sílica amorfa a 1400 °C. A

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

cristalização de quartzo (pico $2\theta \sim 26,8^\circ$) é observada a partir de 1500°C . A formulação 10, tendo mais mica e menos alumina que a formulação 8, apresenta uma diminuição do teor de quartzo ($2\theta \sim 26,8^\circ$) com o aumento da temperatura de sinterização.

4.3 Propriedades tecnológicas dos corpos de provas sinterizados

As propriedades tecnológicas, tais como: retração linear de queima (RLQ), massa específica aparente (MEA), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e resistência mecânica à flexão (TRF), serão discutidas a seguir.

4.3.1 Retração linear de queima (RLq) e comportamento de sinterização

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da retração linear de queima (RLq), para as dez formulações em estudo, em função da temperatura de sinterização. A partir dos resultados obtidos foi possível obter equações de regressão que correlacionam a RLq com as proporções mássicas dos componentes na mistura. As Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os modelos matemáticos, estatisticamente significantes em um nível de significância de 5 %, encontrados para amostras sinterizadas a 1300, 1400, 1500 e 1550°C , respectivamente. Nestas equações, A, B e C referem-se às proporções mássicas dos componentes alumina, caulim e resíduo de caulim, respectivamente.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.2 - Resultados da retração linear de queima (%).

	Formulações	Temperatura (°C)			
		1300	1400	1500	1550
Replicata 1	1	13,66	14,85	23,91	24,09
	2	7,93	10,92	12,51	11,65
	3	11,25	8,71	8,62	9,11
	4	11,72	14,34	18,17	19,50
	5	11,23	13,79	14,54	13,99
	6	12,19	12,56	10,43	10,36
	7	12,54	15,12	16,52	16,46
	8	11,44	13,94	16,67	17,92
	9	13,63	15,51	15,11	14,02
	10	11,68	13,58	11,45	10,95
Replicata 2	1	13,15	15,30	24,00	24,21
	2	7,99	10,88	12,70	12,10
	3	11,14	9,10	9,00	9,45
	4	10,86	14,98	18,08	18,93
	5	11,09	13,80	14,98	13,91
	6	11,99	12,56	10,49	10,22
	7	12,48	15,61	16,16	17,20
	8	11,16	13,85	16,74	17,34
	9	14,47	15,42	14,73	14,47
	10	13,02	13,40	10,95	10,81
Replicata 3	1	13,93	15,49	23,66	23,99
	2	8,51	11,10	12,66	11,52
	3	10,88	9,49	9,03	9,35
	4	11,40	14,62	18,37	18,92
	5	11,26	14,08	14,72	14,21
	6	12,79	12,23	10,62	10,25
	7	12,16	15,36	16,63	16,60
	8	10,98	13,67	16,98	17,28
	9	13,69	14,83	15,15	14,98
	10	13,05	13,76	11,00	11,06
Replicata 3	1	13,59	16,28	23,77	23,94
	2	7,47	10,93	12,63	11,33
	3	10,97	9,87	8,69	9,40
	4	11,31	14,62	17,77	18,94
	5	11,78	14,32	14,85	14,35
	6	12,94	12,28	10,60	10,66
	7	12,40	15,52	16,58	16,56
	8	10,79	13,50	17,43	17,84
	9	13,63	15,36	15,02	14,38
	10	12,87	12,85	11,69	11,58

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$RL_{q1300\text{ }^{\circ}\text{C}} = 13,63A + 8,03B + 11,11C + 2,39AB - 3,70AC + 12,06BC + 20,68ABC - 38,92AB(A - B)$$

Equação 4.1

$$RL_{q1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 14,92A + 11,37B + 9,40C + 5,40AB + 5,55AC + 10,19BC + 28,80ABC$$

Equação 4.2

$$RL_{q1500\text{ }^{\circ}\text{C}} = 23,73A + 12,52B + 8,73C - 6,65AC + 41,27ABC - 27,33AB(A - B)$$

Equação 4.3

$$RL_{q1550\text{ }^{\circ}\text{C}} = 23,94A + 11,53B + 9,21C + 4,41AB - 10,77AC + 42,63ABC - 19,12AB(A - B)$$

Equação 4.4

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros estatísticos principais dessas equações (foi usada a nomenclatura estatística usual: teste F, valor p, coeficiente de múltipla determinação, R^2). Pode-se observar que os modelos foram estatisticamente significantes ao nível estipulado (valor do teste F > quatro vezes o valor tabelado e valor $p \leq$ nível de significância). Os modelos apresentaram variabilidade muito baixa (coeficiente de múltipla determinação elevado).

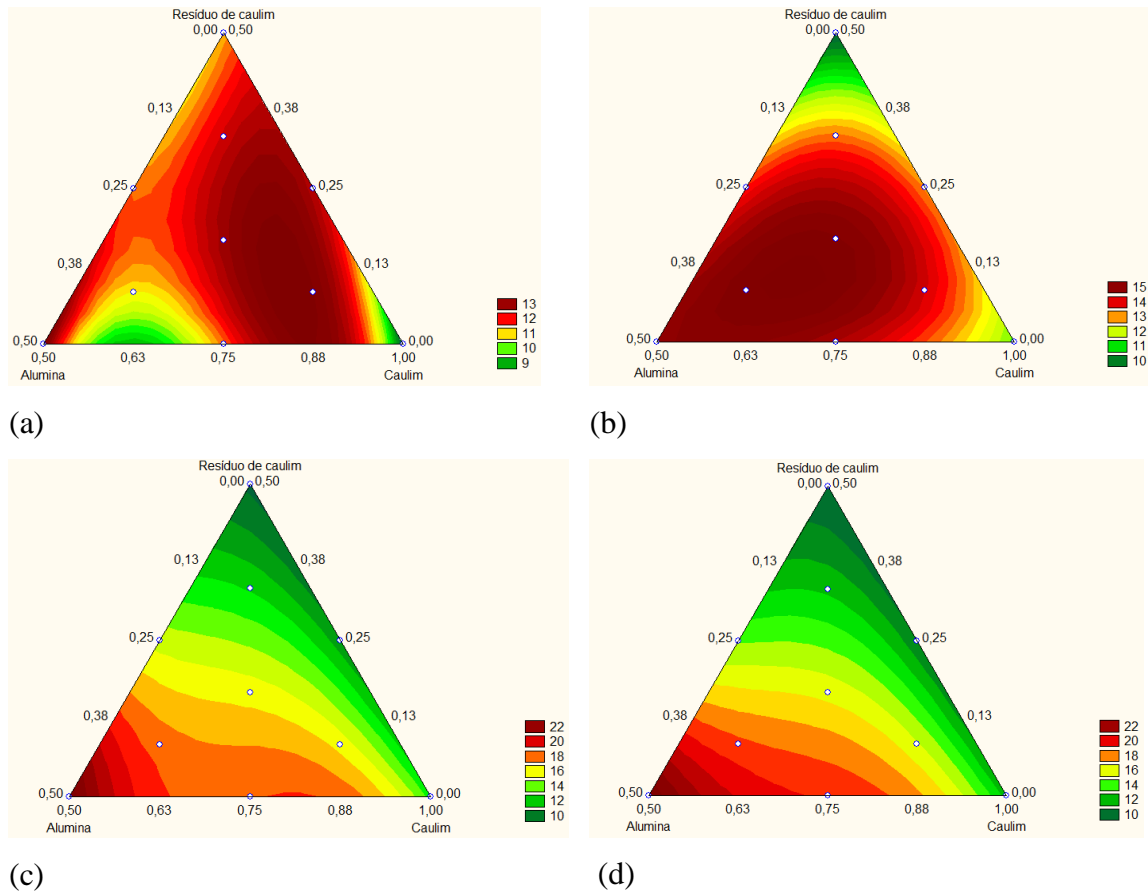
Tabela 4.3 - Estatísticas relevantes da análise de retração linear de queima.

Temperatura	Modelo	Teste F	F _{tabelado}	Valor p	R ²
1300 °C	Cúbico Completo	55,93	3,15	0,000000	93,52
1400 °C	Cúbico Especial	27,91	3,87	0,000000	83,54
1500 °C	Cúbico Completo	257,75	3,15	0,000000	98,52
1550 °C	Cúbico Completo	217,65	3,15	0,000000	98,25

A Figura 4.13 apresenta as superfícies de resposta obtidas com as equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 para a retração linear de queima em função da temperatura de sinterização.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

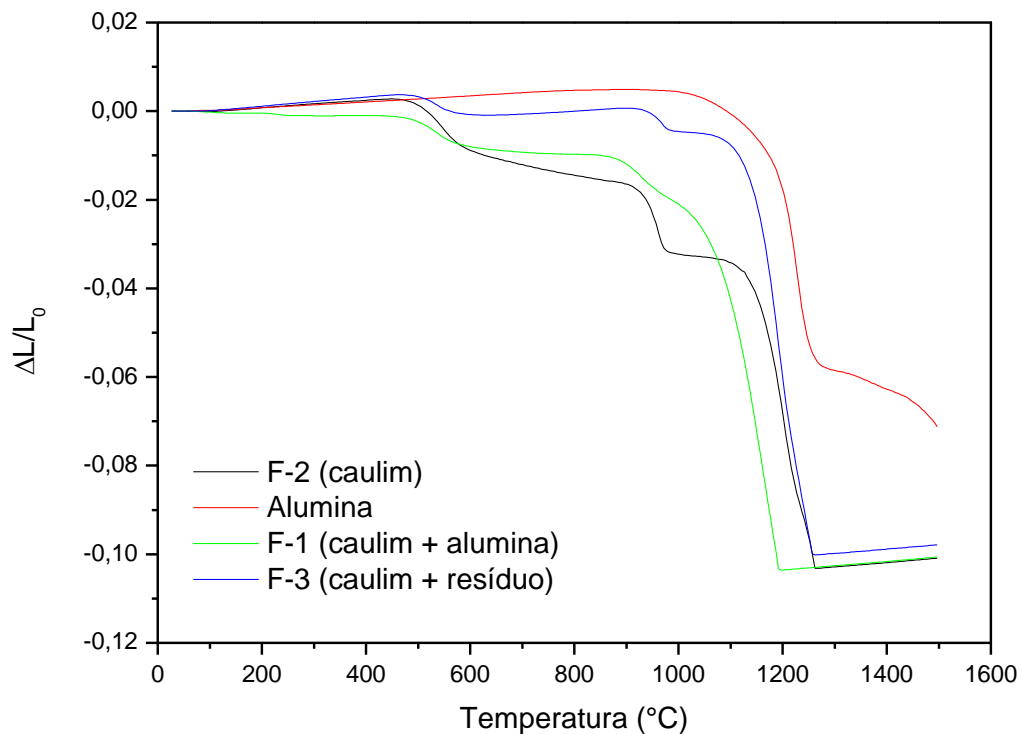
Figura 4.13 Superfície de resposta para a retração linear de queima: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.



Na maioria das formulações, a retração linear de queima aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, com exceção das formulações ricas em resíduo de caulim (formulações 3, 6 e 10), que apresentaram menores retrações, sobretudo a partir de 1500 °C. Nas formulações ricas em alumina (formulações 1, 4 e 8) há menor formação de fase líquida e o aumento da retração linear com a temperatura (atingindo 24 % de retração na formulação 1) pode ter influência da elevada sinterabilidade das partículas da alumina de transição, como será discutido a seguir na análise dilatométrica.

O comportamento de sinterização do caulim (formulação 2), da alumina, da formulação 1 (caulim e alumina) e da formulação 3 (caulim e resíduo de caulim) foi investigado via análise dilatométrica. As curvas de retração linear em função da temperatura para estas amostras selecionadas são apresentadas na Figura 4.14.

Figura 4.14 Curvas dilatométricas da alumina e das formulações 1, 2 e 3.



Na amostra de caulim e nas formulações contendo caulim, uma pequena retração linear (inferior a 1%) observada entre 450 e 600 °C está associada à transformação da caulinita em metacaulinita. Comparativamente à amostra de caulim (com 86,7% de caulinita), as formulações contendo misturas de caulim e alumina (formulação 1) ou caulim e resíduo de caulim (formulação 3) obviamente apresentam menores retrações lineares associadas à desidroxilação da caulinita (em menor quantidade nestas formulações). Entre 900 e 980 °C o caulim apresenta uma retração de 1,5% que pode ser atribuída à nucleação de espinelho ou mulita na metacaulinita. Nas formulações com substituições parciais de caulim por alumina ou resíduo de caulim, esta retração é menos pronunciada. O processo de densificação do caulim apresenta uma rápida retração de 6,8% entre 1100 e 1260 °C. Neste mesmo intervalo de temperatura a formulação 3 (contendo resíduo de caulim) experimenta uma retração linear um pouco maior (em torno de 9%) como resultado da maior formação de fase líquida (elevado teor de mica). O deslocamento da curva de retração da formulação 1 (contendo caulim e alumina) para menores temperaturas representa um ganho de sinterabilidade em relação às formulações 2 e 3 que pode estar relacionado ao melhor empacotamento de partículas da mistura 50% caulim e 50% alumina (formulação 1) somado à elevada reatividade da alumina de transição. Este comportamento ajuda a entender a significativa retração linear

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

da formulação 1 após 3 horas de patamar nas temperaturas de 1500 °C e 1550 °C, como observado na Tabela 4.2. A dilatometria da amostra de alumina confirma a maior sinterabilidade da fase de alumina de transição em relação à alfa-alumina, o que pode ser comprovado pelo fato do maior percentual de retração (aproximadamente 5%) ter sido encontrado entre 1000 e 1260 °C, faixa de temperatura em que as fases de alumina gradualmente se convertem em alfa-alumina. Acima de 1260 °C a alumina (agora alfa-alumina) é menos reativa, retraindo menos de 2% até 1500 °C.

4.3.2 Massa específica aparente (MEA)

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da massa específica aparente (MEA) em função da temperatura de sinterização. A partir destes resultados foram ajustados modelos matemáticos com um nível de significância de 5 % correlacionando os valores de MEA com as 3 matérias-primas em estudo.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.4 - Massa específica aparente (g/cm^3).

	Formulações	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
		1300	1400	1500	1550
Replicata 1	1	2,37	2,65	3,69	3,69
	2	2,60	2,92	3,07	3,01
	3	2,87	2,75	2,56	2,62
	4	2,43	2,81	3,12	3,28
	5	2,48	2,76	2,83	2,88
	6	2,94	3,00	2,64	2,65
	7	2,66	2,93	3,04	3,10
	8	2,55	2,71	2,96	3,15
	9	2,99	3,12	3,03	2,92
	10	2,85	3,00	2,75	2,71
	1	2,39	2,69	3,70	3,67
	2	2,56	2,91	3,04	3,03
	3	2,86	2,77	2,53	2,65
	4	2,48	2,88	3,14	3,26
	5	2,49	2,75	2,84	2,87
	6	2,99	2,98	2,65	2,67
	7	2,64	2,92	3,05	3,12
	8	2,54	2,71	2,99	3,14
	9	2,97	3,12	3,04	2,93
	10	2,91	3,01	2,77	2,70
	1	2,31	2,62	3,71	3,68
	2	2,59	2,91	3,04	3,03
	3	2,86	2,80	2,58	2,64
	4	2,44	2,80	3,15	3,28
	5	2,51	2,74	2,84	2,87
	6	2,99	2,99	2,65	2,67
	7	2,62	2,92	3,06	3,09
	8	2,56	2,69	2,96	3,14
	9	3,00	3,11	3,05	2,95
	10	2,90	3,01	2,76	2,73
1	2,34	2,63	3,73	3,68	
2	2,57	2,92	3,05	3,02	
3	2,87	2,80	2,57	2,63	
4	2,49	2,83	3,16	3,28	
5	2,51	2,74	2,83	2,86	
6	2,96	2,98	2,65	2,68	
7	2,61	2,95	3,05	3,11	
8	2,58	2,69	2,99	3,12	
9	2,98	3,10	3,05	2,96	
10	2,89	3,09	2,77	2,75	

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$MEA_{1300\text{ }^{\circ}\text{C}} = 2,36A + 2,59B + 2,88C + 1,05BC - 2,39AB(A-B) \quad \text{Equação 4.5}$$

$$MEA_{1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 2,65A + 2,92B + 2,78C + 0,21AB + 0,58BC + 2,41ABC - 1,53AB(A-B) - 1,31AC(A-C) \quad \text{Equação 4.6}$$

$$MEA_{1500\text{ }^{\circ}\text{C}} = 3,70A + 3,04B + 2,55C - 0,97AB - 1,22AC - 0,65BC + 5,62ABC - 2,18AB(A-B) - 1,92AC(A-C) \quad \text{Equação 4.7}$$

$$MEA_{1550\text{ }^{\circ}\text{C}} = 3,67A + 3,01B + 2,62C - 0,34AB - 1,19AC - 0,68BC + 4,23ABC - 1,09AC(A-C) \quad \text{Equação 4.8}$$

Observa-se na Tabela 4.5 que os modelos foram bem ajustados para as quatro temperaturas de sinterização, com R^2 próximo a 100, o teste F quatro vezes maior que o valor tabelado e valor p menor ou igual ao nível de significância.

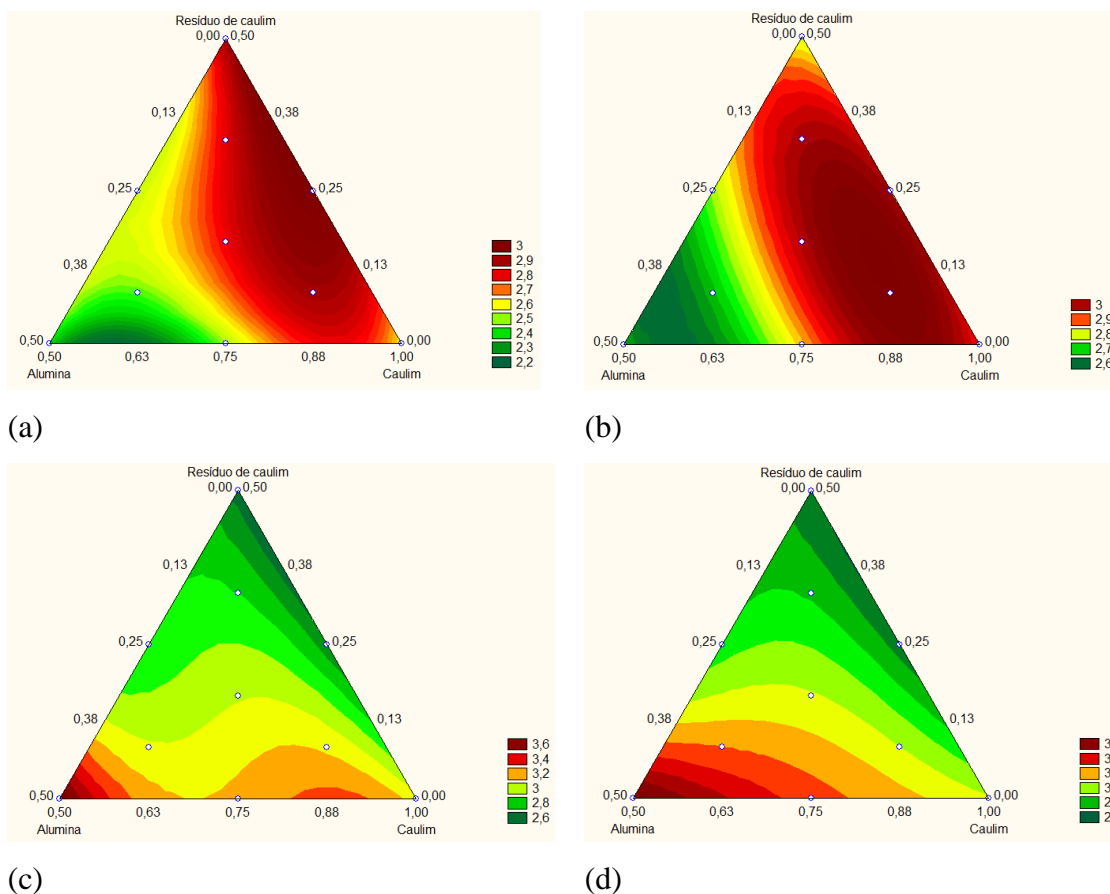
Tabela 4.5 - Estatísticas relevantes da análise da massa específica aparente.

Temperatura	Modelo	Teste F	F _{tabelado}	Valor p	R ²
1300 °C	Cúbico Completo	29,54	3,15	0,000000	88,41
1400 °C	Cúbico Completo	70,46	3,15	0,000000	94,79
1500 °C	Cúbico Completo	349,19	3,15	0,000000	98,90
1550 °C	Cúbico Completo	148,76	3,15	0,000000	97,46

A Figura 4.15 apresenta as superfícies de resposta obtidas com as equações 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 para a massa específica aparente em função da temperatura de sinterização.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.15 Superfície de resposta para a massa específica aparente: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.



Considerando que a mulita secundária tem densidade de $3,17 \text{ g/cm}^3$, observa-se que a formulação 9 (contendo 8,33% de resíduo de caulim) sinterizada a 1300 °C (formada basicamente por mulita e fase vítrea) atingiu uma densidade relativa de 94%. Após sinterização a 1400 °C a densificação foi de 98%. Pode-se notar que as formulações ricas em resíduo de caulim apresentam uma maior densificação nas menores temperaturas de sinterização (1300 e 1400 °C), este fato pode ser explicado pela maior formação de fase vítrea e consequente preenchimento da porosidade aberta. A partir de 1500 °C houve um decréscimo da densificação em virtude do efeito de “inchamento” após queima. Entretanto, formulações com elevados teores de alumina apresentaram as maiores densidades aparentes a partir de 1500 °C. A menor intensidade da “superqueima” e “inchamento” nas composições com elevados teores de alumina estão associada ao fato da maior quantidade de alumina propiciar uma redução na quantidade total de fase líquida durante a queima.

4.3.3 Absorção de água e porosidade aparente

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os resultados da absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) em função da temperatura de sinterização. A partir destes resultados foram ajustados modelos matemáticos com um nível de significância de 5 % correlacionando os valores de AA e PA com as 3 matérias-primas em estudo.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.6 - Resultados da absorção de água (%).

	Formulações	Temperatura (°C)			
		1300	1400	1500	1550
Replicata 1	1	18,31	14,05	0,66	1,41
	2	8,20	3,48	1,05	0,1
	3	0,09	0,37	1,05	0,55
	4	13,60	6,69	1,03	0,4
	5	9,42	1,17	1,06	0,62
	6	0,09	0,65	1,02	0,73
	7	7,89	1,15	0,85	0,45
	8	12,89	7,31	1,1	0,4
	9	0,58	0,67	0,99	0,42
	10	2,13	0,93	0,91	0,51
Replicata 2	1	18,03	14,54	0,68	1,4
	2	9,03	3,52	1,06	0,12
	3	0,09	0,46	1,08	0,56
	4	12,86	5,69	1,05	0,41
	5	9,15	1,52	1,08	0,63
	6	0,03	0,94	1,04	0,75
	7	7,46	0,96	0,88	0,47
	8	13,28	6,94	1,15	0,44
	9	0,38	0,86	0,97	0,44
	10	0,37	0,84	0,92	0,5
Replicata 3	1	19,45	14,60	0,67	1,44
	2	8,40	3,55	1,04	0,12
	3	0,09	0,36	1,09	0,57
	4	13,83	6,93	1,00	0,43
	5	9,05	1,97	1,04	0,6
	6	0,09	0,97	1,05	0,7
	7	8,40	1,15	0,84	0,42
	8	13,17	7,59	1,13	0,43
	9	0,19	0,76	0,97	0,4
	10	0,28	0,84	0,88	0,5
Replicata 3	1	18,91	10,76	0,65	1,44
	2	8,73	3,49	1,03	0,14
	3	0,09	0,37	1,07	0,55
	4	12,33	6,73	1,05	0,44
	5	8,82	1,15	1,05	0,62
	6	0,05	1,02	1,06	0,73
	7	8,07	0,87	0,87	0,48
	8	13,06	7,23	1,17	0,42
	9	1,14	0,77	0,99	0,43
	10	0,93	1,09	0,92	0,52

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$AA_{1300^{\circ}\text{C}} = 18,40A + 8,31B - 18,19BC + 64,12AB(A-B) \quad \text{Equação 4.9}$$

$$AA_{1400^{\circ}\text{C}} = 13,85A + 3,05B - 9,38AB - 21,80AC - 5,71BC \quad \text{Equação 4.10}$$

$$AA_{1500^{\circ}\text{C}} = 0,67A + 1,05B + 1,07C + 0,73AB + 0,78AC - 4,82ABC + 1,13AB(A - B) + 2,75AC(A - C) \quad \text{Equação 4.11}$$

$$AA_{1550^{\circ}\text{C}} = 1,41A + 0,11B + 0,54C - 1,43AB - 1,52AC + 1,52BC - 4,01ABC - 3,14AB(A - B) - 0,86AC(A - C) \quad \text{Equação 4.12}$$

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.7 - Valores da porosidade aparente (%).

	Formulações	Temperatura (°C)			
		1300	1400	1500	1550
Replicata 1	1	35,34	29,89	1,97	4,22
	2	17,90	8,39	2,66	0,20
	3	0,23	0,88	2,28	1,25
	4	27,41	15,40	2,65	1,09
	5	19,92	2,71	2,54	1,50
	6	0,23	1,67	2,29	1,64
	7	17,61	2,81	2,14	1,15
	8	28,54	16,41	2,72	1,05
	9	1,45	1,75	2,51	1,04
	10	5,15	2,37	2,17	1,18
Replicata 2	1	35,06	30,66	1,99	4,20
	2	19,37	8,47	2,62	0,23
	3	0,23	1,10	2,30	1,22
	4	26,42	13,39	2,64	1,10
	5	19,41	3,51	2,55	1,54
	6	0,00	2,39	2,26	1,62
	7	16,53	2,35	2,12	1,16
	8	27,24	15,62	2,70	1,02
	9	0,95	2,23	2,55	1,03
	10	0,92	2,15	2,15	1,20
Replicata 3	1	36,67	30,80	1,95	4,24
	2	18,24	8,56	2,68	0,22
	3	0,23	0,87	2,31	1,27
	4	28,07	15,84	2,67	1,08
	5	19,20	4,56	2,53	1,53
	6	0,24	2,46	2,32	1,65
	7	18,28	2,80	2,10	1,12
	8	26,65	16,92	2,74	1,03
	9	0,48	1,97	2,53	1,07
	10	0,69	2,15	2,18	1,19
Replicata 3	1	36,12	24,48	1,98	4,23
	2	18,85	8,43	2,64	0,21
	3	0,23	0,89	2,28	1,21
	4	25,55	15,44	2,68	1,08
	5	18,86	2,66	2,57	1,55
	6	0,00	2,58	2,28	1,64
	7	17,67	2,13	2,14	1,14
	8	26,51	16,19	2,71	1,05
	9	2,82	2,00	2,53	1,05
	10	2,30	4,03	2,18	1,19

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$PA_{1300\text{ }^{\circ}\text{C}} = 35,21A + 18,00B - 39,51BC + 138,77AB(A - B) \quad \text{Equação 4.13}$$

$$PA_{1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 29,81A + 7,37B - 18,31AB - 46,02AC - 13,25BC \quad \text{Equação 4.14}$$

$$PA_{1500\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1,98A + 2,66B + 2,30C + 1,46AB + 1,72AC - 0,66BC - 8,75ABC + 4,40AC(A - C) \quad \text{Equação 4.15}$$

$$PA_{1550\text{ }^{\circ}\text{C}} = 4,19A + 0,19B + 1,21C - 4,61AB - 4,89AC + 3,55BC - 7,43ABC - 9,93AB(A - B) - 3,71AC(A - C) \quad \text{Equação 4.16}$$

Observa-se nas Tabelas 4.8 e 4.9 que os modelos foram bem ajustados para as quatro temperaturas de sinterização, com R^2 próximo a 100, o teste F quatro vezes maior que o valor tabelado e valor p menor ou igual ao nível de significância.

Tabela 4.8 - Estatísticas relevantes da análise de absorção de água.

Temperatura	Modelo	Teste F	F _{tabelado}	Valor p	R ²
1300 °C	Cúbico Completo	86,09	3,15	0,000000	95,69
1400 °C	Quadrático	127,61	4,55	0,000000	94,94
1500 °C	Cúbico Completo	52,94	3,15	0,000000	93,18
1550 °C	Cúbico Completo	265,04	3,15	0,000000	98,56

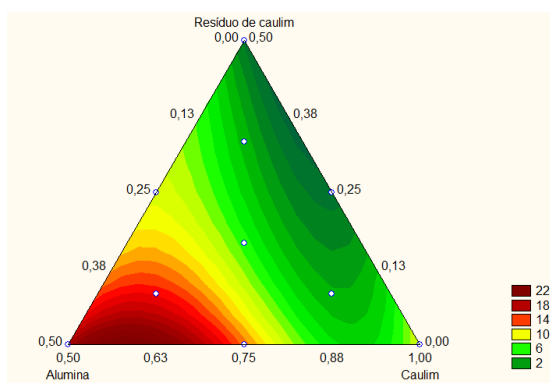
Tabela 4.9 - Estatísticas relevantes da análise da porosidade aparente.

Temperatura	Modelo	Teste F	F _{tabelado}	Valor p	R ²
1300 °C	Cúbico Completo	74,65	3,15	0,000000	95,07
1400 °C	Quadrático	118,82	4,55	0,000000	94,59
1500 °C	Cúbico Completo	34,17	3,15	0,000000	89,82
1550 °C	Cúbico Completo	328,01	3,15	0,000000	98,83

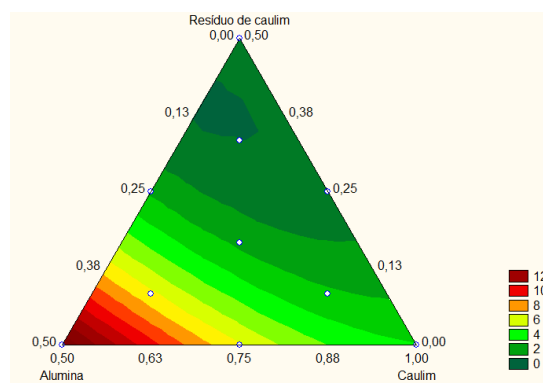
As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam as superfícies de resposta obtidas para a absorção de água e porosidade aparente, respectivamente. Observa-se que as formulações ricas em alumina (formulações 1, 4 e 8) apresentam os maiores percentuais de absorção de água e porosidade aparente, especialmente entre 1300 e 1400 °C. Este comportamento está em bom acordo com a menor formação de fase líquida esperada durante a sinterização destas formulações. A 1500 e 1550 °C os valores de AA e PA são próximos.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

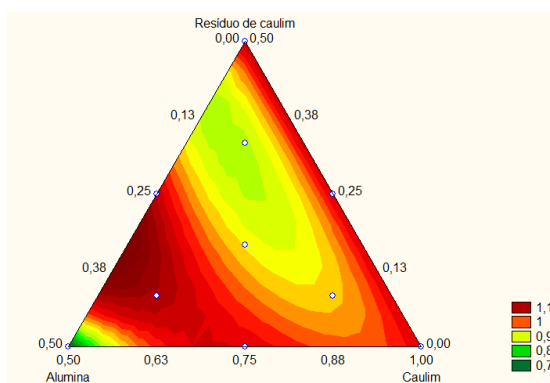
Figura 4.16 Superfície de resposta para a absorção de água (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.



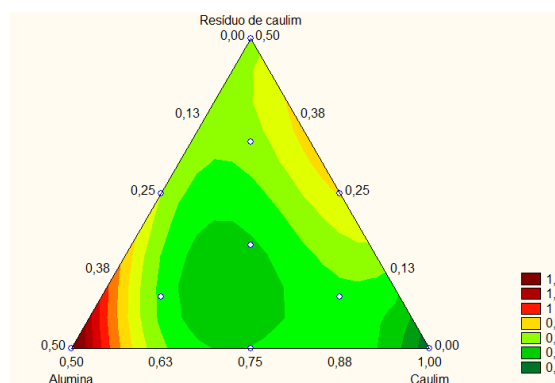
(a)



(b)



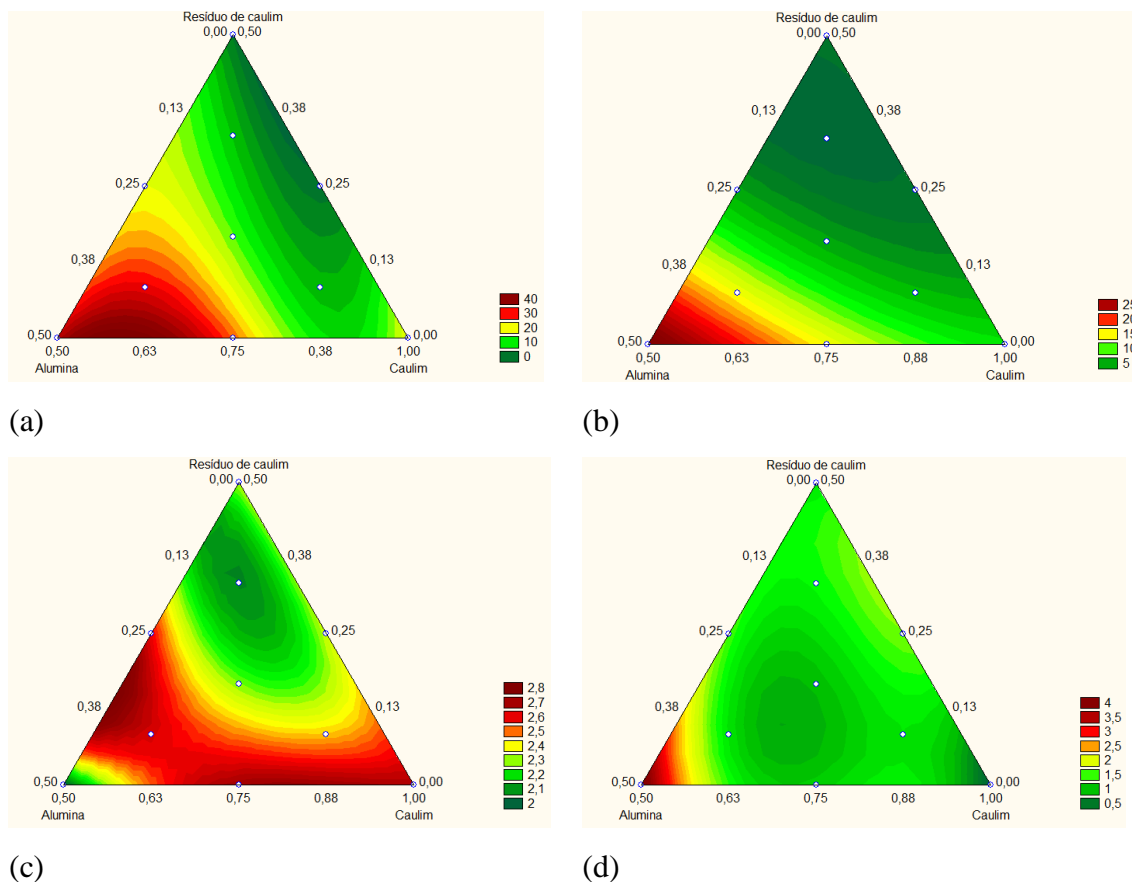
(c)



(d)

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.17 Superfície de resposta para a porosidade aparente: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e (d) 1550 °C.



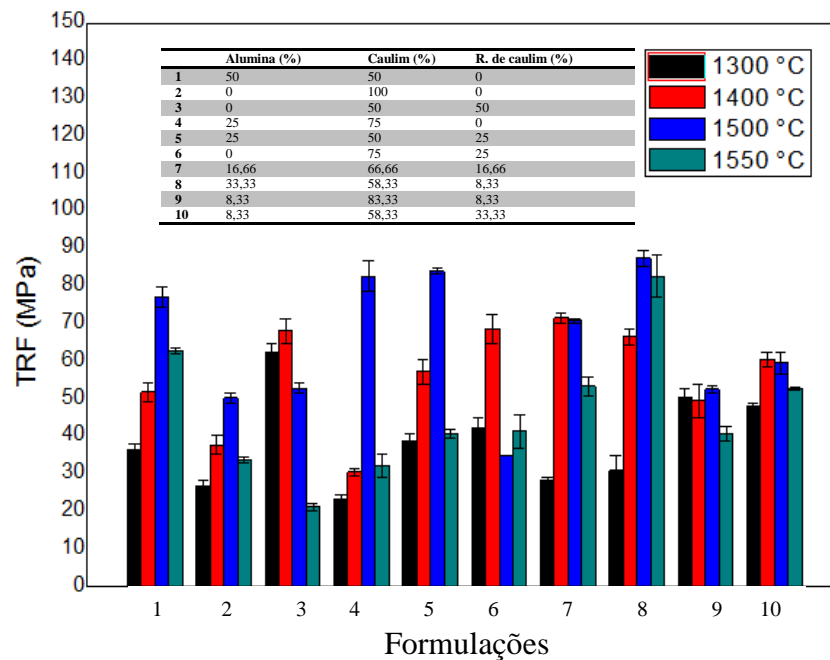
Por outro lado, as formulações com pouca ou nenhuma presença de alumina apresentaram baixos valores de absorção de água e porosidade aparente.

Essas duas propriedades diminuem consideravelmente quando os corpos de prova foram sinterizados a temperaturas superiores a 1400 °C. Mesmo com a presença de alumina a porosidade aparente chegou a atingir valores próximos a 4 % e a absorção de água aproximou-se de 1 %, isso ocorre porque em temperaturas elevadas o consumo da fase líquida pela reação com alumina, originando mulita, aumenta a densificação dos corpos de prova.

4.3.4 Resistência à flexão

A Figura 4.18 apresenta o módulo de ruptura à flexão (TRF), em função da temperatura de sinterização.

Figura 4.18 Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização.

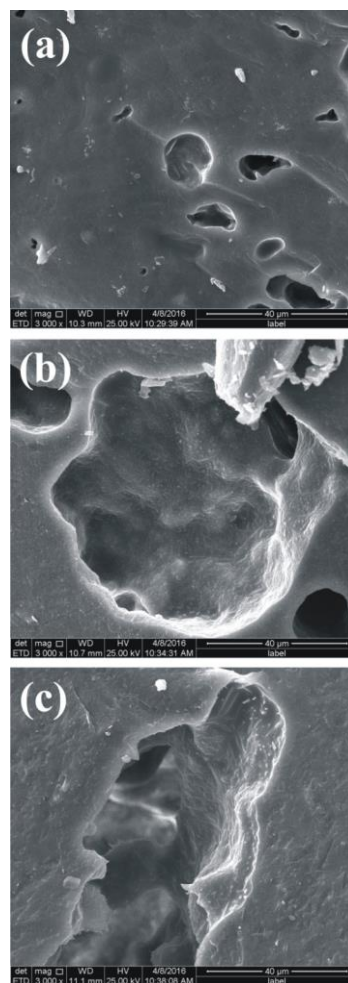


Como pode ser observado, a maioria das formulações apresentaram um progressivo aumento dos valores de TRF com o aumento da temperatura de sinterização entre 1300 e 1500 °C, seguido de uma queda no valor desta propriedades após tratamento térmico a 1550 °C. As exceções a este comportamento foram as formulações 3 e 6 (ricas em resíduo de caulim e livres de alumina), nas quais a TRF máxima foi observada em amostras sinterizadas a 1400 °C. Nestas formulações, assim como nas demais com elevados teores de resíduo de caulim (rico em fundentes), o mecanismo de sinterização por fase líquida promove a densificação (com aumento de densidade e resistência mecânica) abaixo de 1400 °C. Este fato explica o porquê da maior resistência mecânica dentre as amostras sinterizadas a 1300 °C ter sido observada para a formulação com o maior teor de resíduo de caulim (formulação 3: 50 % resíduo + 50 % caulim). Para esta formulação específica as amostras obtidas a 1300 °C apresentaram um valor de TRF aproximadamente o dobro daquele encontrado para amostras de

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

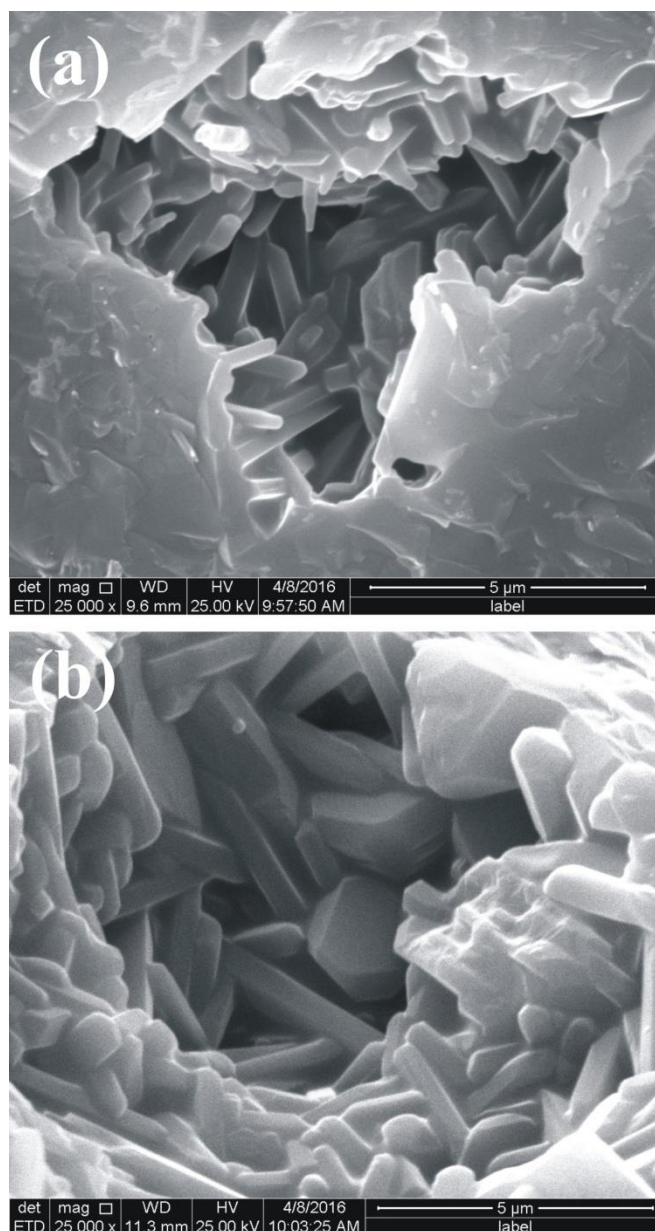
caulim puro (formulação 2). Este surpreendente resultado destaca a potencialidade do resíduo de caulim (ocupando até 50 % em massa da formulação) no desenvolvimento de cerâmicas de alto valor agregado, tais como os cerâmicos à base de mulita obtidos neste trabalho. A diminuição da resistência mecânica com o aumento da temperatura de sinterização entre 1400 e 1550 °C estar relacionado com o aumento de porosidade decorrente da expansão de ar nos poros fechados (como uma consequência da menor viscosidade da fase vítrea), como pode ser observado nas micrografias da Figura 4.19.

Figura 4.19 Micrografias das superfícies de fratura de amostras da formulação 3 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1550 °C.



Nas demais formulações, a diminuição da resistência mecânica após sinterização a 1550 °C pode ser atribuída ao fenômeno de crescimento de grão, ilustrado na Figura 4.20 para a formulação 1 contendo as fases mulita e alumina (grãos hexagonais).

Figura 4.20 Micrografias das superfícies de fratura de amostras da formulação 1 (caulim e alumina) sinterizadas a (a) 1500 °C e (b) 1550 °C.



4.3.5 Experimentos de validação

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores previstos para as propriedades RLq, AA, PA e MEA, usando os modelos de regressão obtidos neste trabalho, e os valores medidos experimentalmente para uma formulação contendo 50% de caulim, 30% de resíduo de caulim e 20% de alumina (formulação 11).

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.10 - Valores de RLq, AA, PA e MEA previstos (modelos de regressão) e obtidos experimentalmente para a formulação 11 sinterizada entre 1300 e 1550 °C.

Formulação 11	Retração linear de queima (RLq) (%)		Absorção de água (AA) (%)		Porosidade aparente (PA) (%)		Massa específica aparente (MEA) g/cm ³	
	Valor previsto	Valor medido	Valor previsto	Valor medido	Valor previsto	Valor medido	Valor previsto	Valor medido
1300 °C	11,35	11,19	7,02	6,61	14,28	14,90	2,70	2,71
1400 °C	14,51	14,10	1,19	1,34	3,07	3,25	2,94	2,92
1500 °C	13,64	13,81	1,00	1,01	2,32	2,34	2,87	2,85
1550 °C	13,81	13,82	0,27	0,22	0,53	0,52	2,92	2,90

A pequena diferença (< 5%) entre os valores previstos e medidos indica que os modelos de regressão obtidos neste trabalho são adequados para se estimar as características físicas das amostras cerâmicas, respeitando-se os percentuais máximos e mínimos de cada matéria prima na formulação e o intervalo de temperatura de sinterização em estudo (1300 a 1550 °C).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Conclui-se que:

- A cristalização de mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), com morfologia acicular, ocorreu em todas as formulações sinterizadas a partir de 1300 °C;
- Nas formulações ricas em resíduo de caulim o mecanismo de sinterização por fase líquida favorece o processo de densificação;
- Elevadas concentrações de alumina aumentam os percentuais de absorção de água e porosidade aparente, principalmente entre 1300 e 1400 °C. Acima dessa temperatura há uma redução substancial dessas propriedades;
- O teor de resíduo de caulim, diretamente associado com a formação de fase líquida, afeta significativamente a resistência mecânica dos corpos de prova, sobretudo aqueles sinterizados a 1300 °C;
- O delineamento de misturas mostrou-se adequado para a obtenção de modelos matemáticos, estatisticamente significativos e preditivos, que correlacionam as concentrações das matérias-primas com as propriedades tecnológicas.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.; SAMANTA, S. B.; SHARMA, G. L. **Influence of pH on structural and electrical properties of sol – gel derived (Ba, Sr) TiO₃ thin films under humid conditions**. Thin solid films, n. 447, pp. 502-508, 2004.

AKIYOSHI, M. M. et. al. **Propriedades relevantes para a otimização da secagem de concretos refratários**. Cerâmica, São Paulo, v. 50, n. 314, p. 89-93, 2004.

AKSAY, I. A.; PASK, J. A. **Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂ - Al₂O₃**. J. Am. Ceram. Soc. 58, p. 11-12, 507-512, 1975.

AKSAY, L.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. **Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications**. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, nº 10, p. 2343-2358, 1991.

ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

ANDRADE, F. L. F. et al. **Avaliação da potencialidade de uso do resíduo proveniente da indústria de beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico**. Cerâmica Industrial, v. 1, n. 14, p. 41-45, 2009.

ANJOS, C. M. **Utilização de resíduos de caulim em tijolos de solo-cal**. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

AUMOND, J. J.; BALISTIERI, P. R. M. **Custos da reabilitação ambiental na mineração de matérias-primas cerâmicas**. In: Simpósio nacional de recuperação de áreas degradadas, 3. Ouro Preto, 1997. *Anais*. Ouro Preto: EDUFV, 1997. p. 36-41.

BALAGOPAL, N.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D. **Colloidal processing of sol-sprayed ceramic particulate composites**. Journal of the European ceramic society, v. 12, pp. 449-453, 1993.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. E.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, 2ª Ed., São Paulo, Editora Unicamp, 1996.

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

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

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. **Concrete at high temperatures: Material properties and mathematical models**. Longman Group Limited, 1996.

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

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

BRASILEIRO, M. I. et. al. **Mullite preparation from kaolin residue**. Mat. Sci. Forum v. 530-531, p. 625-630, 2006.

BRASILEIRO, M. I. et. al. **Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies**. Mat. Sci. Forum v. 591-593, p. 799-804, 2008.

BUDNIKOV, P. P. **The technology of ceramics and refractories**. First edition. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London. 1964.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. LTC, ed. 7, 2002.

CAMPOS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. **Cerâmica 52**, 321 (2006) 70.

CAMPOS, L. F. A.; MENESES, R. R.; LISBOA, D.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Planejamento experimental no estudo da maximização do teor de resíduos em blocos e revestimentos cerâmicos**. Cerâmica 53 (2007).

CHAKRAVORTY, A. K.; GHOSH, D. K. **Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase**. J. Am. Ceram. Soc. 74, 6 (1991) 1401-1406.

CHEN, C. Y.; TUAN, W. H. **Ceram. Int. 27 (2001) 7**.

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

CIVIDANES, L. S.; CAMPOS, T. M. B.; RODRIGUES, L. A.; BRUNELLI, D. D.; THIM, G. P. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** **55** (2010) 111-125.

CLAR, C.; SCIAN, A. N.; AGLIETTI, E. F. **Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels.** *Thermochimica Acta*, 407, pp. 33-40, 2003.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Química Nova**, 2007.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita.** Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático, *química nova*, V. 25, n. 3, São Paulo, 2002.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures-designs, models, and the analysis of mixtures data**, 2ª Ed., New York, John Wiley & Sons, 1990.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models, and analysis of mixture data.** 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CORREIA, S. L. **Desenvolvimento de metodologia de formulação de massas cerâmicas triaxiais utilizando delineamento de misturas e otimização.** Florianópolis, 2003. 140 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

CUNHA – DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. **Fatura de refratários.** Department of metallurgical and materials engineering. The University of Alabama. Tuscaloosa, AL, USA. 2003.

EVANS, R. W.; WILSHIRE, B. **Introduction to creep.** London: Oakdale Printing Company Ltd, 1993. 115 p.

FEITOSA, G.; PINHEIRO, D. G.; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. **Obtenção de mulita a partir de matérias – primas naturais utilizando ativação mecânica.** Universidade Estadual de Ponta Grossa – Programa de pós – graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

FERRARI, C. R.; RODRIGUES, J. A. **Refratários de alumina contendo agregado de mulita – zircônia: aspectos microestruturais.** *Cerâmica* vol. 46, n. 298, São Paulo, 2000.

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

FONSECA, M. R. G.; **Tese de doutorado**; UFRGS, Porto Alegre, RS, 1999.

FREITAS, C. M. M. **Caracterização e desenvolvimento de microestrutura de matrizes de concreto refratários de baixo teor de cimento**. Dissertação de mestrado apresentada ao curso de pós – graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1993.

GARCIA, G. C. R. **Estudo do comportamento ao dano por choque térmico de um concreto refratário, contendo agregados de andaluzita, sinterizado em diferentes temperaturas**. Universidade de São Paulo, 2010.

GEROTTO, M. V.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microssílica e microssílica com sílica coloidal**. Cerâmica 46, 298 (2000) 91-96.

GOMES, J.; ROCHA, A. I. O.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, S. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. **Obtenção de mulita por queima rápida a partir de argilas bentonitas paraibanas**. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2012.

GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M.; BRITO, W.; DIAS, J. A.; GARCIA, F. A. C. **Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2009.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the elements**, Butterworth Heinemann; Oxford, 2ª ed., 1997, p. 216-277.

HERCULANO, G. E. G. C. **Estudo de Soluções Sólidas da Mulita: fabricação e propriedades**. Dissertação de Mestrado, UFOP – CETEC – UEMG, 2007.

IBRAM (Instituto Mineral Brasileiro) – Panorama Mineral Brasileiro, 2008. Disponível em: www.ibram.org.br. Acesso em 08/12/2015.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. **J. Am. Ceram. Soc.** 82, 12 (1999) 3584.

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

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

KLEEBLE, H. J.; SIEGELIN F.; STRAUBINGER T.; ZIEGLER G. **Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 Powder Mixtures to 3:2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram.** J. Eur. Ceram. Soc., v. 21, p. 2521-2533, 2001.

KNISS, C. T.; MACCARI, E. A.; BIANCOLINO, C. A.; PRATES, P. B.; RIELLA, H. G. **Obtenção de modelos de regressão para a otimização das propriedades de materiais cerâmicos obtidos com a adição de resíduo industrial.** XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Bento Gonçalves, RS, 2012.

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

LOBATO, E. **Relatório técnico 71 – refratários. Ministério de Minas e Energia – MME,** J. Mendes consultoria, 2009.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C.; 2005, **Caulim - Usos e Especificações.** In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) Rochas e Minerais Industriais, 1 ed., cap. 11, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. **Caulim.** In: **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações.** Ed. Luz, A. B. e LINS, F. A. F. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2005, p. 231-262.

MACKENZIE, K. J. D.; TEMUJIN, J.; SMITH, M. E.; ANGERER, P.; KAMESHIMA, Y. **Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ - $AlOOH$) and γ - Al_2O_3 .** Thermochemica Acta, n. 359, pp. 87 – 94, 2000.

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

MANI, T. V.; PILLAI, P. K.; DAMODARAN, A. D.; WARRIER, K. G. K. **Dependence of calcinations conditions of bohemite on the alumina particulate characteristics and sinterability,** Materials Letters, n. 19, pp. 237-241, 1994.

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A expansão térmica de materiais cerâmicos.** Parte IV: Efeitos da adição de dolomita, *Ceram. Ind.* 5, 1 (2000) 43-47.

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* 53, p. 388-395, 2007.

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

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

MME. **Plano Nacional de Energia 2030.** Brasília: MME/EPE, 2011.

MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M. **Preparação de mulita a partir do mineral topázio.** *Cerâmica* 50, 2004.

MORAES, C. G.; RODRIGUES, E. C.; ANGÉLICA, R. S.; MACÊDO, R. F. **Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico.** *Cerâmica* vol.59. São Paulo Oct./Dec. 2013.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments.** John Wiley and Sons, New York (2002) 35.

OLIVEIRA, C. C.; **Uso de materiais naturais no tratamento de rejeitos.** Belo Horizonte, NUCLEBRÁS / CDTN: 1980.

PAGLIOSA NETO, C. **Aspectos fundamentais para concepção de concretos refratários.** Dissertação de mestrado do curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1997.

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

PANNEERSELVAM, M.; RAO, K. J. **Novel microwave method for the synthesis and sintering of mullite from kaolinite.** Chem. Mater, v. 15, p. 2247-2252, 2013.

PARK, J. Y.; OH, S. G.; PAIK, U.; MOON, S. K. **Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent.** Material Letters, n. 56, pp. 429-434, 2002.

PASK, J.A.; TOMSIA, A.P. **Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite.** J. Am. Ceram. Soc., 74, p. 2367, 1991.

PIJOLAT, M.; DAUZAT, M.; SOUSTELLE, M. **Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina.** Thermochemica Acta, 122, pp. 71-77, 1987.

PRADHAN, J. K.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; DAS, R. P.; PANDA, R. K. **Characterization of fine polycrystals of metastable α -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis.** Materials Science e Engineering B77, pp. 185-192, 2000.

QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F.; LAJE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. **Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono.** UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2001.

REIS, C.; ANDRADE, J. C. **Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel.** Química Nova, 19, 1996.

REZAIE, H. R.; RAINFORTH, W. M.; LEE, W. E. **Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α -alumina, and sol-gel precursors,** British Ceram. Trans. 96, 5 (1997) 181-187.

SCHNEIDER, M.; OKADA, K.; PASK, J. A. **Mullite and Mullite Ceramics,** John Wiley & Sons, Nova York, EUA (1994) 83-145.

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

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

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

- SEGADÃES, A. M. **Refractários**. Editor: Fundação João Jacinto de Magalhães, ed.1, p.13-65. 1997.
- SILVA, S. P. **Caulim, Balanço Mineral Brasileiro**, 2001. Disponível, em: www.dnppn.gov.br. Acesso em 10/01/2016.
- SOUZA e SILVA, J. M. **Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel**. Campinas, SP, 2005.
- SOUZA, L. P. F.; MANSUR, H. S.; MATER, J. **Process. Technol.** 145 (2004).
- SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Pseudomorphic formation of aluminas from fibrilar pseudoboehmite**. *Materials Letters*, 13, pp. 175-179, 1992.
- TELLO, C. C. O. **Determinação de viscosidade em argamassas de cimento contendo rejeitos**. Belo Horizonte, CNEN/CDTN: 2001. (RT CT3-CDTN- 0295).
- THORNTON, J. A.; CHIN, J. **Am. Ceram. Soc. Bull.** 56 (1997) 504.
- THUMMEN, F.; OLAGNON, C.; GODIN, N. **Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory**. *Journal of European Ceramic Society*, vol. 26, p. 3357-3363, 2006.
- VARELA, M. L. et al. **Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais**. *Revista Cerâmica*, v. 52, n. 320, p. 388-392, 2005.
- VOL'KHIN, V. V.; KAZAKOVA, I. L.; PONGRATZ, P.; HALWAX, E. **Mullite formation from highly homogeneous mixtures of Al₂O₃ and SiO₂**. *Inorg. Mater.*, v. 36, p. 375-379, 2000.
- WANG, J. Y.; LI, X.; LIU, H.; CUI, H.; HAN, F.; ZHANG, X.; BOUGHTON, R. I. **Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method**. *Materials Letters*, v. 58, pp. 2377-2380, 2004.
- WILLIAMS, D. D.; BUGIN, A.; REIS, J. L. B. C. **Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: técnicas de revegetação**. Brasília: IBAMA, 1997. 96p.
- WOJCICKI, A. **Resposta técnica-minerais não-metálicos**. Ministério da Ciência e Tecnologia – Centro Tecnológico de Mecânica de Precisão – CETEMP – SENAI/RS. Porto Alegre. 2005.

CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS

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