



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LUANDA ZARRIA MORAIS JABOUR

SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE BAUXITA E CAULIM

Marabá-PA
2015

LUANDA ZARRIA MORAIS JABOUR

SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE BAUXITA E CAULIM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, orientado pelo professor Dr. Elias Fagury Neto, Instituto de Geociências e Engenharias da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará.

Marabá-PA
2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Jabour, Luanda Zarría Morais

Síntese de mulita a partir de bauxita e caulim / Luanda Zarría Morais Jabour ; orientador, Elias Fagury Neto. — 2015.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2015.

1. Mulita. 2. Material cerâmico. 3. Bauxita. 4. Caulim. 5. Engenharia química. I. Fagury Neto, Elias, orient. II. Título.

CDD: 20. ed.: 666.86

LUANDA ZARRIA MORAIS JABOUR

SÍNTESE DE MULITA A PARTIR DE BAUXITA E CAULIM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, orientado pelo professor Dr. Elias Fagury Neto, Instituto de Geociências e Engenharias da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará.

Data de aprovação: 23 de Novembro de 2015

CONCEITO:

Banca Examinadora:

_____ - Orientador
Prof. Dr. Elias Fagury Neto- FEMAT/ Unifesspa

_____ - Membro Interno
Prof. Esp. Márcio Paulo de Araújo Mafra- Unifesspa

_____ - Membro Interno
Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo- Unifesspa

AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus por ter me permitido chegar até aqui, pois sem o Teu amor, sem a Tua misericórdia eu não seria capaz... Tu sabes Senhor, o quanto sou grata a Ti.

Aos meus pais, Sônia e Getúlio, por terem me apoiado nesse sonho do início ao fim, quero externar aqui minha eterna gratidão a vocês e ao meu amor Diego, pela paciência incondicional, por ter suportado todos os meus estresses, sempre com uma calma incontestável, me dando força para continuar... Meu amor, essa conquista também é sua.

Aos meus avós João e Maria, sem o apoio de vocês, eu também não teria conseguido... Obrigada vó e vô...

A minha flor, Ana Clara... Minha querida irmã, você não faz ideia do quanto foi difícil sair de casa para estudar e te deixar, tão pequenina, tão dependente de mim... Mas se vim e se estou aqui, se cheguei até aqui, também foi por você, foi pra você... Ao meu irmão Henrique, que mesmo de longe esteve sempre torcendo por mim...

A toda minha família, tios, tias, primos e amigos... Meu muito obrigado à todos vocês...

Não poderia deixar de agradecer também a uma pessoa muito querida, que eu ganhei na engenharia, que se tornou uma irmã... Minha Best, Amanda Cristina! Amiga minha, você sabe disso, mas quero aqui deixar registrado meu muito obrigado por tudo mesmo, por sua paciência para me ensinar, pelos conhecimentos compartilhados, pelas tardes de domingo de estudos que passamos juntas... E a outra pessoa muito especial, minha amiga Lorena... Cretina, infinitamente obrigada por tudo no decorrer do curso!

Ao meu orientador, o professor Dr. Elias Fagury Neto por todo conhecimento que foi a mim transmitido com tanta paciência... Aos professores da FEMAT, que participaram da minha formação e a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para essa conquista, sou imensamente grata a vocês!

Luanda

RESUMO

A mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ é uma das fases cristalinas mais extensivamente estudadas do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sendo promissora em cerâmica devido suas ótimas propriedades químicas, mecânicas e elétricas. Em contrapartida, sua fabricação é dificultada, pois demanda materiais de custo relativamente alto. Este trabalho teve como objetivo a formação de mulita utilizando as matérias-primas naturais bauxita e caulim processado, que apresentam teores de Al_2O_3 e SiO_2 apreciáveis, permitindo sua incorporação em massas cerâmicas para produção de mulita. Os corpos de prova foram produzidos por prensagem uniaxial na pressão de 20 MPa e sinterizados nas temperaturas 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 2 horas. Por fim os corpos-de-prova foram submetidos à determinação das propriedades físico-mecânicas e caracterização de fases cristalinas por DRX. Em todas as formulações verificou-se a presença da fase mulita.

Palavras chaves: Mulita, bauxita, caulim.

ABSTRACT

The mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ is one of the crystalline phases most extensively studied of the Al_2O_3 - SiO_2 binary system, with promising ceramic due to their excellent chemical, mechanical and electrical properties. However, its manufacturing is complicated, since it requires relatively high cost materials. This study aimed to mullite formation using natural raw materials bauxite and kaolin processed, that presenting Al_2O_3 content and appreciable SiO_2 , allowing their incorporation into ceramic material for the production of mullite. The body samples were produced by uniaxial pressing at a pressure of 20 MPa and sintered at temperatures 1250 °C, 1300 °C and 1350 °C with a heating rate of 5 °C/min and 2 hours of burning level. Finally the test body piece underwent determination of physical and mechanical properties and characterization of crystalline phases by DRX.

Key words: Mullite, bauxite, kaolin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases do sistema SiO_2 - Al_2O_3	13
Figura 2: Ilustração da estrutura cristalina idealizada da Mulita	14
Figura 3: Representação espacial da folha de tetraedros SiO_4 e folhas de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$	20
Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental	21
Figura 5: Corpo-de-prova apoiado para o ensaio e máquina universal EMIC.	25
Figura 6: Difratoograma de raios-X da Bauixta.	27
Figura 7: Difratoograma de raios-X do Caulim	27
Figura 8: Absorção de água dos corpos de prova sinterizados.....	28
Figura 9: Densidade aparente dos corpos de prova sinterizados.....	29
Figura 10: Porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados.....	29
Figura 11: Resistência mecânica à flexão em três pontos dos corpos de prova sinterizados.	30
Figura 12: Retração Linear de queima dos corpos de prova sinterizados.....	31
Figura 13: Difratoograma de raios-X da amostra B65 na temperatura de 1250°C.	32
Figura 14: Difratoograma de raios-X da amostra B65 na temperatura de 1300°C.	32
Figura 15: Difratoograma de raios- X da amostra B65 na temperatura de 1350°C.	33
Figura 16: Difratoograma de raios-X da amostra B70 na temperatura de 1250°C.	33
Figura 17: Difratoograma de raios-X da amostra B70 na temperatura de 1300°C.	34
Figura 18: Difratoograma de raios-X da amostra B70 na temperatura de 1350°C.	34
Figura 19: Difratoograma de raios-X da amostra B72 na temperatura de 1250°C.	35
Figura 20: Difratoograma de raios-X da amostra B72 na temperatura de 1300°C.	35
Figura 21: Difratoograma de raios-X da amostra B72 na temperatura de 1350°C.	36

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Análise Química típica da bauxita “in natura” em diferentes aplicações....	18
Tabela 2: Formulações das massas (% em peso).	22
Tabela 3: Composição química dos constituintes (% em peso) da bauxita e caulim.	26

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. GERAIS.....	12
2.2. ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. MULITA	13
3.1.1. Estrutura Cristalina da Mulita.....	14
3.1.2. Síntese de mulita e suas fontes percussoras	15
3.1.3. Reações de formação da Mulita a partir de caulinita	16
3.2. BAUXITA.....	18
3.3. CAULIM.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. MATÉRIAS-PRIMAS	21
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	22
4.2.1. Difração de raios-X.....	22
4.2.2. Fluorescência de raios-X.....	22
4.3. PROCESSOS EMPREGADOS	22
4.3.1. Preparo das formulações.....	22
4.3.2. Processo de conformação e queima	23
4.4. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	23
4.4.1. Absorção de Água	23
4.4.2. Densidade Aparente	23
4.4.3. Porosidade Aparente	24
4.4.4. Retração Linear de Queima	24
4.4.5. Resistência Mecânica	24
4.5. CARACTERIZAÇÃO DE FASES (DRX).....	25

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA- PRIMA.....	26
5.2. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	28
5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	31
6. CONCLUSÕES.....	37
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1. INTRODUÇÃO

A mulita é um dos aluminossilicatos mais importantes da tecnologia cerâmica, sendo o único composto intermediário estável no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com a composição de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, correspondendo a 71,8% em massa de Al_2O_3 (alumina). A importância tecnológica, aliada a rara ocorrência na natureza, ressalta a importância do desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre a síntese de mulita [1]. Este material é muito raro na natureza, tendo sua importância reconhecida somente no século passado pelo trabalho pioneiro de Brown e Greig (1924). Este tardio reconhecimento pode ser atribuído a dois fatores: pela ocorrência rara na natureza ou pela identificação errada de mulita como silimanita em alguns estudos iniciais [7].

A mulita apresenta numerosas aplicações no campo da cerâmica avançada, estrutural e funcional, devido às suas propriedades termomecânicas como: baixa expansão térmica, baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, excelente resistência à fluência, boa estabilidade química, boa resistência ao choque térmico e baixa densidade. Devido ao fato de a mulita não ser facilmente encontrada na natureza, corpos cerâmicos desse material são produzidos atualmente pelo uso de sinterização de misturas de pós Al_2O_3 e SiO_2 em escala molecular, pela técnica sol-gel ou pela sinterização da mistura de pós Al_2O_3 e SiO_2 . Assim, para se alcançar uma homogeneização global para a mulita estequiométrica, é necessário o uso de alta temperatura durante o tratamento térmico [7].

A rocha bauxita (ou bauxito) é a principal matéria prima utilizada na indústria de alumínio, sendo cerca de 95% da produção mundial dessa rocha aplicados à produção de alumina. Sua descoberta se deu em 1821, em um vilarejo francês chamado Les Baux. Os principais minerais que compõem a bauxita são a gibbsita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, o diásporo $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ e a boehmita $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$. Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e suas proporções na rocha variam muito entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade de impurezas (óxidos de ferro, argila, sílica, etc). A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis possui um conteúdo de alumina entre 50-55% e o teor mínimo para que seja aproveitável é da ordem de 30%. Óxidos de ferro, óxidos de titânio e aluminossilicatos também se encontram associados a estes minerais [2].

O caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: dickita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. Embora o mineral caulinita seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes na forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. [3].

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi a síntese de Mulita a partir da mistura de bauxita e caulim processado. Avaliou-se as condições de queima bem como a formação das fases através do DRX. Determinaram-se as propriedades tecnológicas dos corpos de prova.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

Sintetizar mulita a partir de minérios que apresentem em sua composição quantidades apreciáveis de Al_2O_3 e SiO_2 . Neste trabalho, utilizou-se a poupa da bauxita proveniente da mineração Paragominas, e o caulim processado (Imerys).

2.2. ESPECÍFICOS

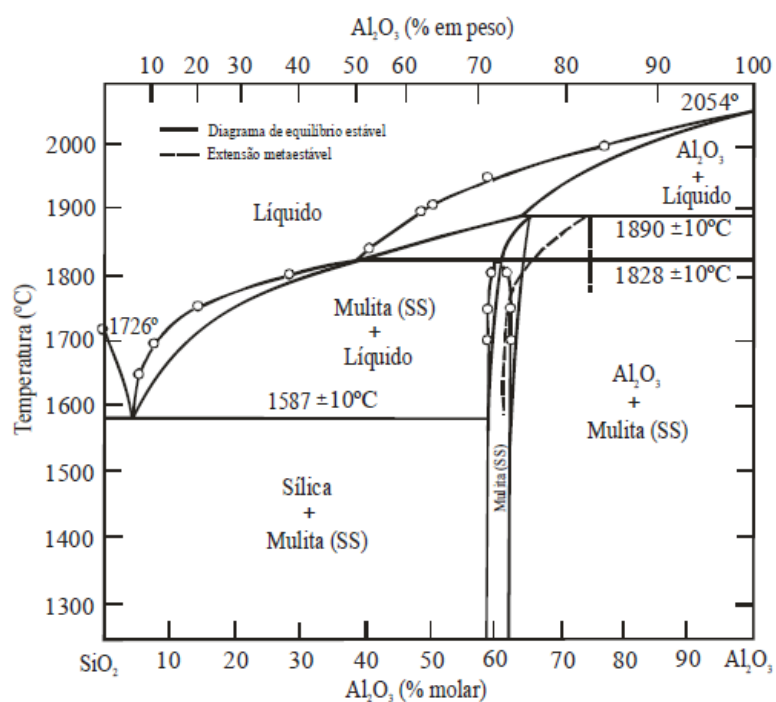
- ✓ Avaliar a composição química das matérias-primas.
- ✓ Determinar a composição mineralógica da matérias-primas e a formação das fases nos produtos.
- ✓ Realizar ensaios tecnológicos para determinar a qualidade dos produtos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MULITA

O nome mulita, dado ao mineral de composição química representada por $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, é derivado da ilha de Mull na Escócia, onde esse material foi encontrado em rochas pela primeira vez. Em 1924, Bowen e Greig publicaram o primeiro trabalho sobre a ocorrência de mulita, da composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e estrutura cristalina ortorrômbica. A fase mulita é raramente encontrada na natureza, devido as suas condições específicas de formação. Mulita é a única fase cristalina do sistema alumina-sílica apresentado na Figura 1, formada a pressão atmosférica [4].

Figura 1: Diagrama de fases do sistema SiO_2 - Al_2O_3



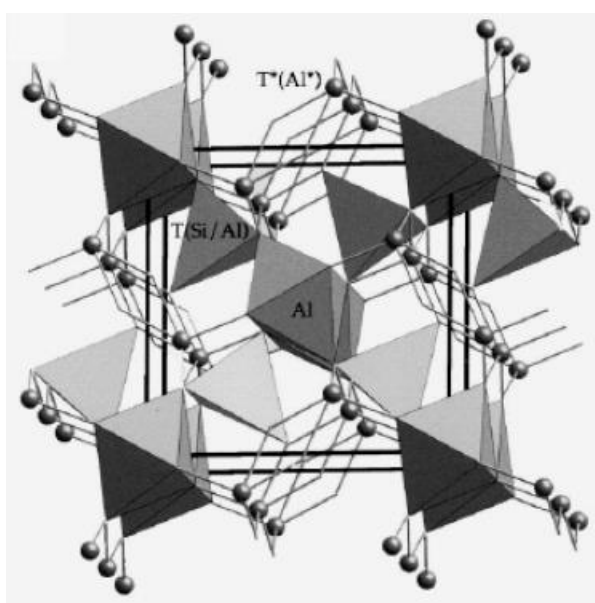
Fonte: [5]

Neste diagrama de fases observa-se a coexistência da mulita com as fases alumina e sílica dependendo da porcentagem em mol de Al_2O_3 . As mulitas sintéticas estáveis possuem uma composição química que varia de 71,8 a 74% em peso de Al_2O_3 . As mulitas metaestáveis podem chegar a 84% em peso de alumina quando obtida a partir de fusão e resfriamento. As mulitas naturais possuem uma composição química que varia de 69 a 71% em peso de alumina [6].

3.1.1. Estrutura Cristalina da Mulita

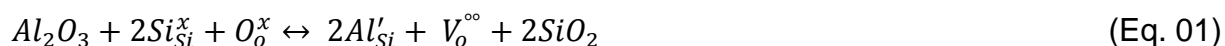
A estrutura cristalina da mulita é ortorrômbica. Essa estrutura cristalina consiste de cadeias octédricas, AlO_6 , dispostas ao longo do eixo c , abrangendo os vértices das células e seu centro. Esses octaedros AlO_6 compartilham seus vértices com vizinhos octaedros e são interligados por tetraedros $(Al, Si)O_4$, formando cadeias duplas e se dispendo paralelamente ao eixo $[7]$. A Fig. 02 apresenta a estrutura cristalina da mulita.

Figura 2: Ilustração da estrutura cristalina idealizada da Mulita



Fonte: [16]

A estrutura cristalina da mulita é derivada da estrutura da silimanita e andalusita, porém modificada por defeitos. Esta estrutura de defeitos é obtida pela substituição de íons de silício (Si^{+4}) por íons de alumínio (Al^{+3}) dentro dos sítios tetraédricos e pela criação de lacunas de oxigênio para compensar a mudança na carga positiva. Tal mecanismo de substituição iônica e criação de defeitos [7] é demonstrado através da notação de Kröger-Vink [5]:



Portanto, a estrutura da mulita corresponde à estrutura de uma silimanita desordenada. As diferenças mais marcantes entre essas estruturas estão nos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício ou alumínio. Esses sítios na silimanita são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três

sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita a disposição destes sítios é desordenada, de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 pode ser coordenado por três sítios tetraédrico AlO_4 , ou por um sítio tetraédrico SiO_4 e dois AlO_4 , ou por dois sítios tetraédricos SiO_4 e um AlO_4 [7].

3.1.2. Síntese de mulita e suas fontes percussoras

Dois métodos são usualmente empregados para aumentar a quantidade final de mulita: aumento da temperatura do tratamento térmico ou redução da temperatura de início da reação de mulitização, sendo o último economicamente mais viável e de grande interesse para a indústria de refratários [1].

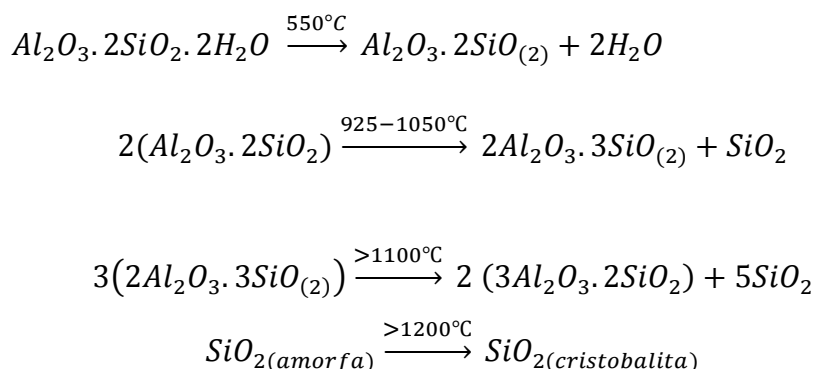
Baseando-se no mecanismo de mulitização apresentado, a redução da temperatura de início da reação pode ser obtida por três formas distintas, diferenciando-se principalmente pela etapa da reação na qual interfere: a) utilização de matérias-primas mais reativas, b) utilização de fontes silico-aluminosas que possuam íons silício e alumínio em contato em nível molecular, c) adição de agentes mineralizadores da fase. Além disso, melhores resultados podem ser obtidos empregando-se mais de um método simultaneamente. a) Mulita a partir de matérias-primas mais reativas: a presença de aluminas mais reativas favorece a etapa de dissolução, não necessitando temperaturas tão elevadas quanto para aluminas menos reativas para que quantidades suficientes de íons alumínio sejam dissolvidas no líquido [1].

Portanto, uma maneira de se reduzir a temperatura de formação da mulita pode ser utilizando-se fontes de alumina onde a energia necessária para a quebra da estrutura liberando íons ao líquido seja menor; b) Mulita a partir de fontes silico-aluminosas: materiais nos quais as espécies envolvidas (Si, O e Al) encontram-se em contato íntimo facilitam a obtenção de mulita, pois neste caso, não há necessidade de solubilizar a alumina que é a etapa determinante do processo em temperaturas comumente utilizadas em refratários. Além disso, apenas uma difusão de curto alcance é necessária, facilitando a formação do composto; c) Adição de agentes mineralizadores: a diminuição da temperatura de início da reação é reduzida devido à eliminação da etapa de nucleação da mulita. Assim que os íons alumínio são dissolvidos no líquido, os mesmos podem precipitar nas sementes de mulita previamente formadas sem a necessidade da saturação do líquido por esses íons, permitindo o crescimento dos grãos de mulita a baixas temperaturas [8].

A literatura apresenta diversos métodos para a obtenção de mulita, como sinterização simples de pós de alumina e sílica, processo sol-gel, co-precipitação, processos hidrotérmicos e processos de deposição química de vapor. Esses processos são realizados através de tratamentos químicos a úmido, com pós de alta pureza, e cuidadosamente misturados e controlados. Como esforços contínuos são realizados para sintetizar pós de mulita e para preparar corpos sinterizados densos, estes métodos, anteriormente citados, estão sendo favorecidos por produtos de alta pureza e baixas temperaturas de densificação. Entretanto, as tecnologias do processo juntamente com o alto custo da matéria-prima, que requer elevada pureza, fazem da mulita um produto caro e não é, por conseguinte, apropriado para produção em grande escala, sendo estas as desvantagens que permanecem e que necessitam de resolução [1].

3.1.3. Reações de formação da Mulita a partir de caulinita

Em sistemas caulinita-alumina, uma série de reações pode ser prevista até a obtenção da mulita, obedecendo a seguinte sequência [5]:



O curso destas reações é muito interessante pela seguinte razão: caulinita, consiste de camadas de alumino-silicatos, em que cada camada na estrutura, na realidade, consiste de duas sub-camadas; uma sub-camada de Al octaédrica e grupos de hidroxila na forma de água. A outra consiste de subcamadas tetraédricas de Si [1]. Ao se aquecer o caulim a 550°C uma mudança estrutural ocorre devido à perda da água quimicamente ligada, levando a uma reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas formando o composto conhecido por metacaulim. Essa reestruturação é muito lenta e aproximadamente 20% em volume da nova fase consiste de vacâncias. Essas vacâncias são responsáveis pela alta sinterabilidade

desse material que conseqüentemente gera alta retração ao ser aquecido a temperaturas mais altas. Apesar dos problemas de retração, a mulitização do metacaulim ocorre em temperaturas mais baixas que a dos óxidos puros e leva a formação de grãos aciculares devido à presença de impurezas dissolvidas na estrutura, que induz o crescimento do grão em planos preferenciais. Nesses materiais, a mulitização ocorre por dois mecanismos: mulitização primária e secundária [8]. A mulita primária aparece na forma de aglomerados de pequenos cristais com tamanho menor que $0,5 \mu\text{m}$ e recebe este nome devido ao fato de se formar a baixa temperatura. Em temperaturas maiores que 1400°C , ocorre à formação de outro tipo de mulita que acontece da fase líquida transitória, seguida pela precipitação de cristais de mulita, ou seja, a alumina adicionada dissolve na fase vítrea e a mulita é precipitada. O produto resultante da reação entre o excesso de SiO_2 e o acréscimo de Al_2O_3 é referido como mulita secundária (s-mulita) e se apresenta na forma de longos cristais ($>1 \mu\text{m}$) [1].

3.1.4. Aplicações da Mulita

As aplicações da cerâmica mulita dependem de suas propriedades químicas, elétricas e mecânicas, que por sua vez dependem, principalmente, da composição, pureza dos reagentes, do processo de síntese utilizado e homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a cerâmica mulita.

A mulita é muito utilizada em aplicações de alta temperatura, como filtros para gases aquecidos, trocadores de calor, turbina a gás, motores de combustão interna e em compósitos cerâmicos nos motores de aeronaves. Essas aplicações em altas temperaturas se devem a sua alta resistência a fluência, ao choque térmico e a sua estabilidade térmica intrínseca em condições de oxidação. Devido a sua baixa constante dielétrica, com coeficiente de expansão térmica próxima ao do silício, a mulita tem sido usada como material substrato para acondicionar dispositivos microeletrônicos (circuito integrado) na nova geração de computadores e para alcançar a co-sinterização com os metais, como o cobre.

Portanto, o material cerâmico conhecido como “Mulita” tem campo de aplicações bastante amplo que vão desde aplicações estruturais, eletrônicas até ópticas. Essas aplicações são justificadas pelas suas propriedades atrativas, que por sua vez são dependentes, principalmente, da microestrutura alcançada após um determinado método de síntese empregado. [7,16].

3.2. BAUXITA

O mineral bauxita, matéria-prima heterogênea composta principalmente de um ou mais tipos de hidróxido de alumínio (gibbsita, boemita, diásporo), acrescido de uma mistura de compostos contendo sílica, óxido de ferro, titânia e aluminossilicato, apresenta uma ampla faixa de aplicações industriais, de acordo com sua composição química e mineralógica. Mais de 90% da produção mundial de bauxita é utilizada na obtenção de alumina, visando principalmente à redução ao alumínio metálico (85%). O restante da produção é dividido entre os setores de refratários, abrasivos, cimentos e químicos, sendo que a indústria de refratários responde pela maior fatia do mercado de bauxitas de uso não metalúrgico [9].

Os principais minerais componentes da bauxita pertencem à classe dos óxidos e hidróxidos, sendo a estrutura em camadas uma característica desses minerais. Os cátions alumínio possuem coordenação octaédrica. No caso das bauxitas de grau metalúrgico, a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou hidrargilito ou trihidrato e a boemita α -(AlOOH) são os principais minerais presentes. A presença de diásporo γ -(AlOOH) não é desejada em minérios de grau metalúrgico, uma vez que este exige uma temperatura maior para que ocorra a sua solubilização. Além da gibbsita, existem outras formas da alumina trihidratada: a nordstrandita, com ocorrência na Jamaica, e a bayerita, produzida artificialmente [12]. A Tabela 2 apresenta especificações quanto à composição química da bauxita “*in natura*” em diferentes aplicações.

Tabela 1: Análise Química típica da bauxita “*in natura*” em diferentes aplicações

Aplicações	Óxidos Principais (%)			
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
Metalúrgica	50- 55	0- 15	0- 5	0- 6
Cimentos	45- 55	Máx. 6	20- 30	0- 3
Abrasivos	Mín. 55	Máx. 5	Máx. 6	Mín. 2,5
Químico	Mín. 55- 58	Máx. 5- 15	Máx. 2	0- 6
Refratários	Mín. 59- 61	Máx. 1,5- 5,5	Máx. 2	Máx. 2,5

Fonte: [9]

O Brasil, além de possuir grandes reservas, especialmente na região de Trombetas, no Pará, e em Minas Gerais, é também um dos maiores produtores do minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. O primeiro uso da bauxita

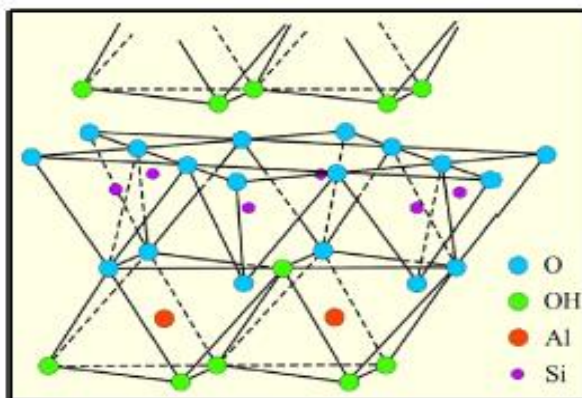
para produzir alumina e alumínio metálico em escala industrial no país foi feita pela Elquisa (hoje Alcan) durante a Segunda Grande Guerra, em 1944. A produção nacional de bauxita aumentou desde então, e chegou recentemente a cerca de 13 milhões de toneladas/ano, colocando o Brasil entre os quatro principais produtores. Em 1999, os maiores produtores, em ordem decrescente, foram: Austrália, Guiné, Brasil e Jamaica, com um total de 70% da produção mundial [11].

3.3. CAULIM

Entende-se por caulim, o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, destes traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. [3].

Conforme pode ser observado na Fig. 03, a caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 cuja estrutura cristalina da cela unitária consiste de duas folhas superpostas sendo uma folha tetraédrica (T) de silício e oxigênio SiO_4 , e outras folhas formadas por octaedros compostas por de alumínio, oxigênio e hidroxilas $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. As ligações entre as folhas T-O ocorrem através do compartilhamento de oxigênios, que se caracteriza como uma ligação forte; no entanto, entre as camadas as ligações são realizadas por grupamentos OH^- e pelo H^+ entre os átomos de O^{2-} , que se configuram ligações do tipo van der Waals, considerada fracas [19].

Figura 3: Representação espacial da folha de tetraedros SiO_4 e folhas de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$



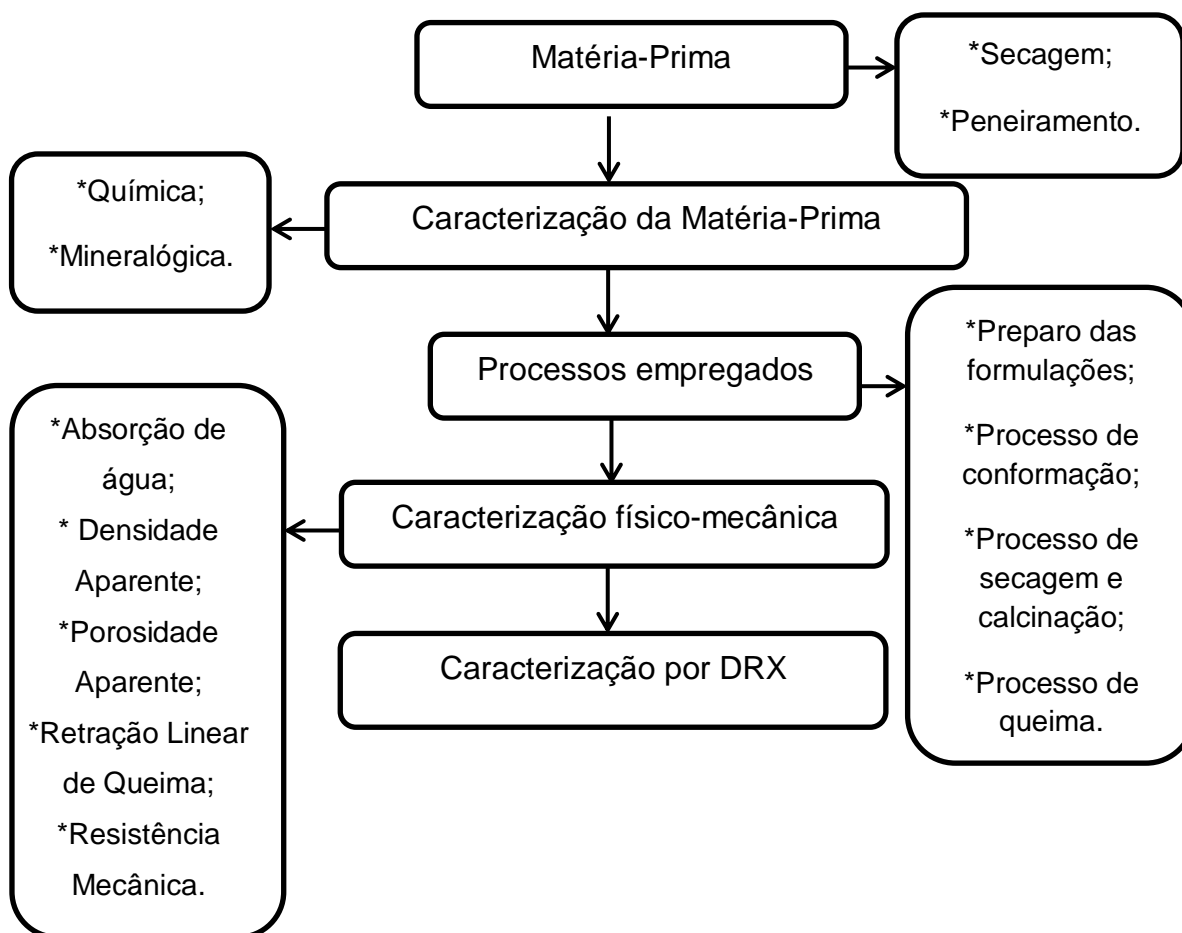
Fonte: [19]

O caulim é uma rocha composta essencialmente de material argiloso com baixo teor de ferro formado por silicato hidratado de alumínio cuja estequiometria se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo seu principal constituinte o argilomineral caulinita, que possui célula unitária correspondente a fórmula estrutural $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ apresentando uma composição teórica na forma de óxidos de aproximadamente 39,50% de Al_2O_3 , 46,50% de SiO_2 e 13,96% de H_2O [3].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e a metodologia que foram empregados no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 4 apresenta o fluxograma envolvendo as etapas do procedimento experimental que foram desenvolvidas.

Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: [Autor]

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram bauxita proveniente da mineração Paragominas na forma de poupa, que para ser usada foi transformada em pó e Caulim processado (Imerys). As matérias-primas foram secas em estufa à 100 °C por 24 horas e peneiradas na malha 100 mesh da série Tyler, conforme descrito na Figura 4.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas foram submetidas aos ensaios de FRX e ao DRX.

4.2.1. Difração de raios-X

A composição mineralógica das matérias-primas foi determinado por análise de difração de raios- x (DRX) em um difratômetro modelo Mlniflex 600 Rigaku, utilizando- se a radiação monocromática α -Cu , a velocidade 2^o por minuto. As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de difração com os valores tabelados pelo JCPDS (Joint Comitee of Power Diffraction Standards).

4.2.2. Fluorescência de raios-X

A composição química foi determinada por meio de espectroscopia por fluorescência de raios- x, no equipamento EDX 7000 Shimadzu. Esta análise foi realizada para identificar os componentes presentes na amostra (análise qualitativa) e estabelecer a proporção em que cada componente se encontra presente (análise quantitativa) em termos de óxidos.

4.3. PROCESSOS EMPREGADOS

Os processos realizados para confecção dos corpos-de-prova até a etapa de sinterização foram:

4.3.1. Preparo das formulações

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

Tabela 2: Formulações das massas (% em peso).

Matérias- Primas	B65	B70	B72
Bauxita	65	70	72
Caulim	35	30	28

Fonte: [Autor]

4.3.2. Processo de conformação e queima

As massas cerâmicas foram misturadas a seco em um moinho de bolas por 2 horas. Após a etapa de mistura, as massas foram passadas na peneira ABNT n° 100 (0,15mm). Em seguida, as massas foram umedecidas com 8% de água.

Na etapa de conformação foi utilizado o processo de prensagem uniaxial a 20 MPa e matriz de aço nas dimensões 60 mm x 20 mm x 5 mm em uma prensa hidráulica. Foram confeccionados 45 corpos de prova, cinco para cada formulação, em cada temperatura, que foram secos em estufa a 100 °C, por 24 horas e calcinados em mufla à 300 °C por 1 hora. A queima foi realizada em um forno elétrico convencional, com temperatura que variou de 1250 °C à 1350°C/2h e taxa de aquecimento 5°C/min.

4.4. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

4.4.1. Absorção de Água

Os corpos-de-prova foram pesados após o processo de queima e, em seguida, foram submersos em um recipiente com água durante 24 horas. Após a imersão foi removido o excesso de água da superfície com um pano umedecido. Imediatamente após esse procedimento, as amostras foram pesadas novamente para se obter a massa saturada. O valor de absorção de água foi obtido por meio da Eq. 02:

$$AA(\%) = \frac{(m_s - m_u)}{(m_s)} \times 100 \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde:

AA: indica a absorção de água, em porcentagem;

mu: indica a massa do corpo-de-prova saturado em água (g);

ms: indica a massa do corpo-de-prova seco (g).

4.4.2. Densidade Aparente

A densidade aparente das peças queimadas foi obtida a partir da razão entre a massa do corpo-de-prova seco e sua diferença das massas imersa com a massa saturada. A densidade aparente foi calculada utilizando a seguinte Eq. 03:

$$\rho = \frac{(m_s)}{(m_u - m_i)} \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde:

ρ : densidade aparente da peça (g/cm^3);

μ : massa úmida (g);

m_s : massa seca (g);

m_i : massa imersa (g).

4.4.3. Porosidade Aparente

A determinação da porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos foi de acordo a Eq. 04:

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (\text{Eq. 04})$$

Em que:

μ : massa úmida (g);

m_s : massa seca (g);

m_i : massa imersa (g).

4.4.4. Retração Linear de Queima

A retração linear de queima foi calculada conforme a Eq. 05:

$$RLq(\%) = \frac{(L_s - L_Q)}{(L_s)} \times 100 \quad (\text{Eq. 05})$$

Onde:

RLq: Retração Linear de Queima, em porcentagem;

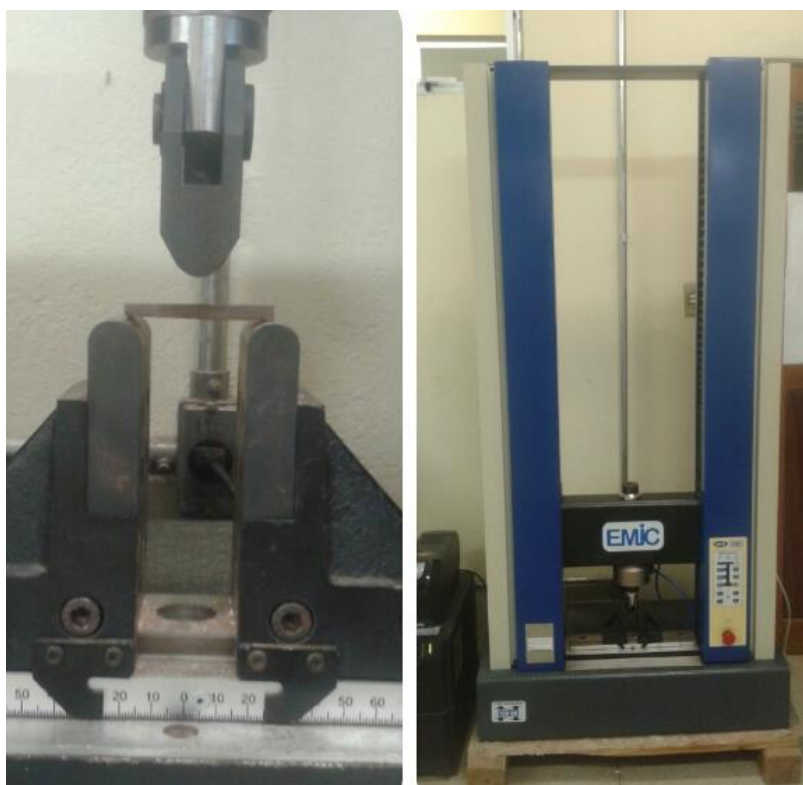
L_s : Comprimento do corpo de prova seco (mm);

L_Q : Comprimento do corpo de prova pós queima.

4.4.5. Resistência Mecânica

A resistência mecânica dos corpos cerâmicos foi determinada pelo ensaio de flexão em três pontos, em que o corpo-de-prova se encontra apoiado sobre dois pontos e uma carga é aplicada no centro. O ensaio de flexão foi realizado em uma máquina universal de ensaios, marca EMIC 100 KN, conforme a Fig. 05, com velocidade de ensaio de 5mm/min.

Figura 5: Corpo-de-prova apoiado para o ensaio e máquina universal EMIC.



Fonte: [Autor]

O módulo de ruptura foi calculado conforme a Eq. 06.

$$\sigma = \frac{(3.P_{m\acute{a}x} \cdot l)}{(2.w \cdot h^2)} \quad (\text{Eq. 06})$$

Onde:

$P_{m\acute{a}x}$: Força máxima (N);

l: Comprimento do corpo de prova (m);

w: Largura do corpo de prova (m);

h: Altura do corpo de prova (m).

4.5. CARACTERIZAÇÃO DE FASES (DRX)

Os corpos de prova foram submetidos à identificação de fases, realizada por difração de raios-x (DRX) em um difratômetro modelo Mlniflex 600 Rigaku, utilizando-se a radiação monocromática α -Cu, a velocidade 2° por minuto. A interpretação dos dados foram feitas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de difração com os valores tabelados pelo JCPDS (Joint Committee of Power Diffraction Standards).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA- PRIMA

A Tab. 04 apresenta a composição química da bauxita e do caulim, utilizado neste trabalho.

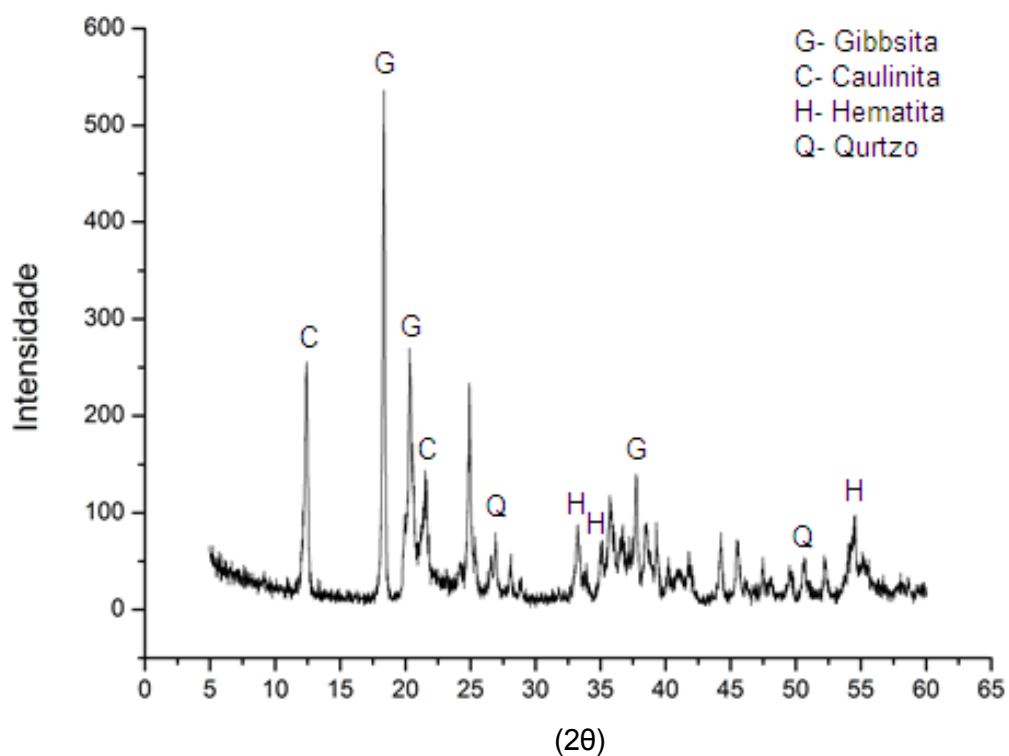
Tabela 3: Composição química dos constituintes (% em peso) da bauxita e caulim.

Constituintes (%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Outros Elementos
Bauxita	53,17	29,07	15,05	1,955	0,744
Caulim	46,27	52,43	0,551	0,292	0,136

Fonte: [Autor]

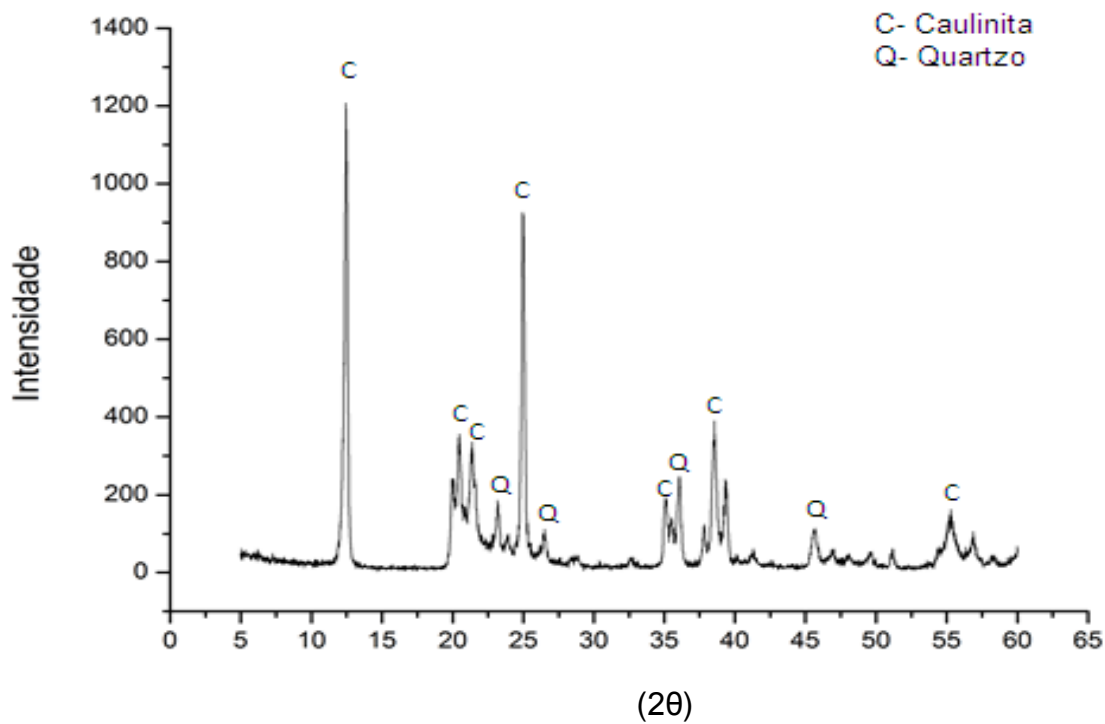
Pode-se observar que o óxido de alumínio e o óxido de silício presentes na bauxita e no caulim somam 99,34% e 81,5%, respectivamente e estão relacionados ao mineral gibbsita, na bauxita e ao quartzo, no caulim, que são componentes de interesse para síntese de mulita. Analisando o difratograma de raios-X da Fig. 06, verificou-se que a bauxita apresentou as seguintes fases: gibbsita, sendo a de maior intensidade, identificada através dos ângulos de difração 18,28°, 20,27° e 37,64°; caulinita com 12,37°, 24,89° e 20,36°; hematita pelos ângulos 33,15°, 35,64° e 54,05° e o quartzo com refração de 26,65°, 20,87° e 50,15°. Na Fig. 07 está o difratograma do caulim, que tem como fase majoritária a caulinita, caracterizada pelos ângulos 12,37°, 24,89° e 20,36° e em menor intensidade, o quartzo, que se sobrepõe ao pico da caulinita no ângulo 20,87°.

Figura 6: Difratoograma de raios-X da Bauixta.



Fonte: [Autor]

Figura 7: Difratoograma de raios-X do Caulim

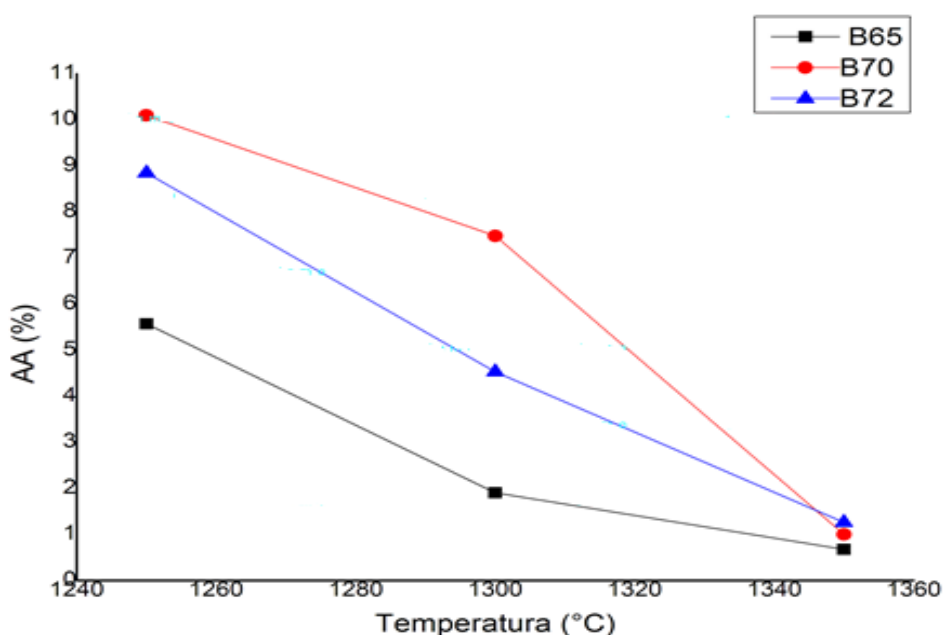


Fonte: [Autor]

5.2. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

As Figs. 08, 09 e 10 apresentam os gráficos de absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente, respectivamente, dos corpos-de-prova sinterizados. Observa-se que a formulação B65 na temperatura 1350°C absorveu a menor quantidade de água e apresentou a menor porosidade aparente, com valores inferiores a 1%. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre a liberação do oxigênio, proveniente da decomposição dos óxidos presentes e isto faz gerar uma porosidade fechada, devido ao aprisionamento deste gás. A medida que a temperatura aumenta, ocorre uma diminuição da viscosidade da fase líquida e que associada a expansão dos gases dentro dos poros fechados, faz com que estes poros aumentem de tamanho, levando a uma conseqüente diminuição da densidade aparente [15].

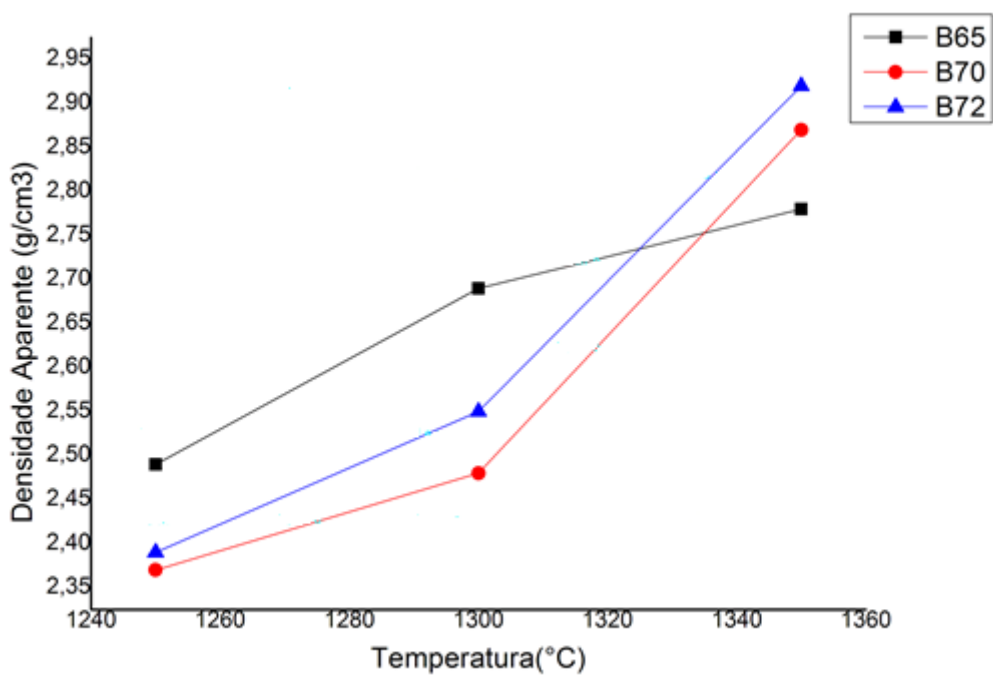
Figura 8: Absorção de água dos corpos de prova sinterizados.



Fonte: [Autor]

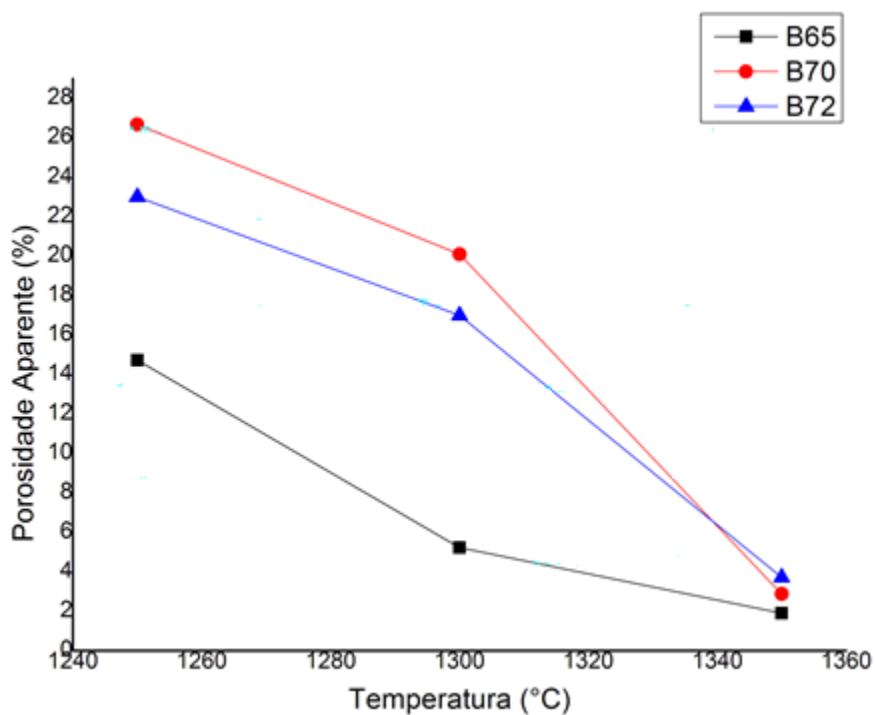
As amostras que obtiveram maior densidade aparente foram as B72 na temperatura de 1350°C. As outras formulações apresentaram resultados próximos entre si, porém, a que teve um menor valor foi a B65 na temperatura de 1350°C, com valor de 2,75 g/cm³.

Figura 9: Densidade aparente dos corpos de prova sinterizados.



Fonte: [Autor]

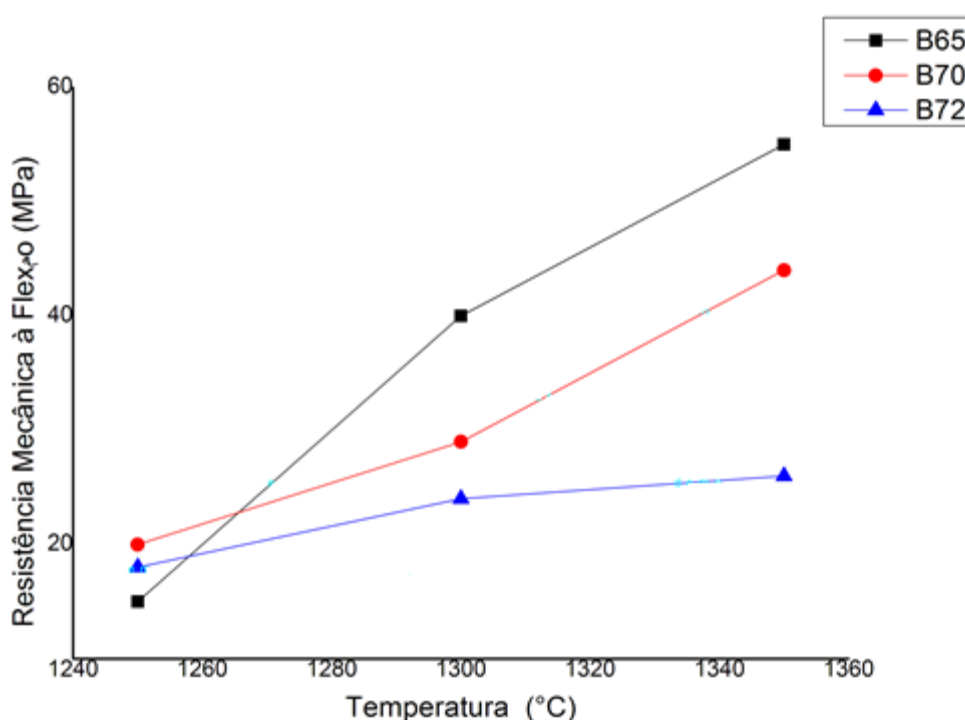
Figura 10: Porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados



Fonte: [Autor]

Analisando a Fig. 10, observa-se que a amostra B65 na temperatura de 1350°C teve sua porosidade aberta praticamente eliminada, atingindo valores inferiores a 1%. A Fig. 11 apresenta os valores de resistência mecânica à flexão em três pontos. Verificou-se que todas as formulações tiveram um aumento no módulo de ruptura com o aumento da temperatura, isso ocorre em consequência da diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de queima.

Figura 11: Resistência mecânica à flexão em três pontos dos corpos de prova sinterizados.

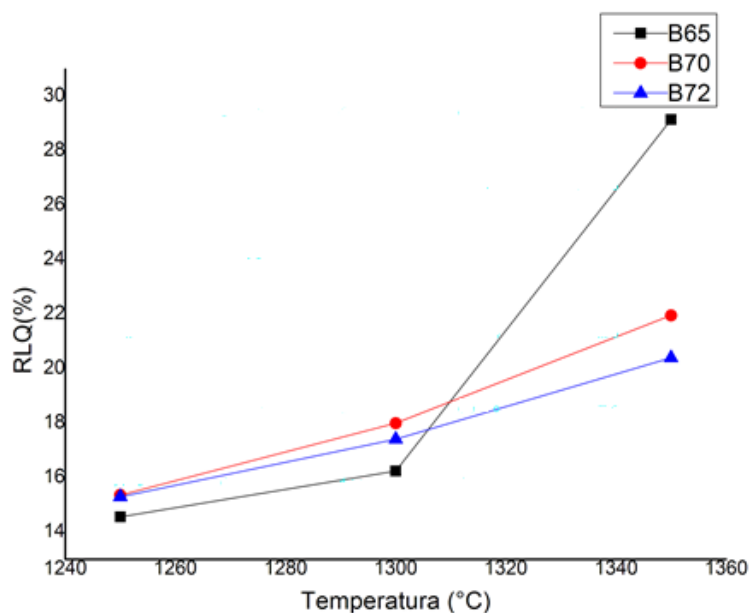


Fonte: [Autor]

A Fig. 12 apresenta a retração linear de queima dos corpos-de-prova sinterizados. A formulação B65, na temperatura 1350°C apresentou a maior retração, 28%. Durante a queima os poros se fecham e/ou são eliminados. A eliminação dos poros resulta em uma diminuição do volume total de poros e consequentemente do volume da própria peça. Portanto, a diminuição do volume sofrida pela peça durante a queima depende da diferença entre o volume de poros da peça seca e queimada. De um modo geral, pode-se dizer que quanto maior for essa diferença, maior será a diminuição de volume [17]. Analisando os gráficos de absorção de água e porosidade aparente das amostras sinterizadas, conclui-se que os valores de retração elevados se devem a eliminação de boa parte dos poros, pela presença de óxidos fundentes na matéria-prima. Observa-se que à medida que a

temperatura aumenta, a porosidade aparente e absorção de água diminuem, enquanto que a retração e a densidade aparente aumentam. Na medida em que se aumenta a temperatura de queima o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim, seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram. Durante o preenchimento dos espaços vazios, por forças de capilaridade, as fases líquidas provocam a aproximação das partículas sólidas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça [17].

Figura 12: Retração Linear de queima dos corpos de prova sinterizados

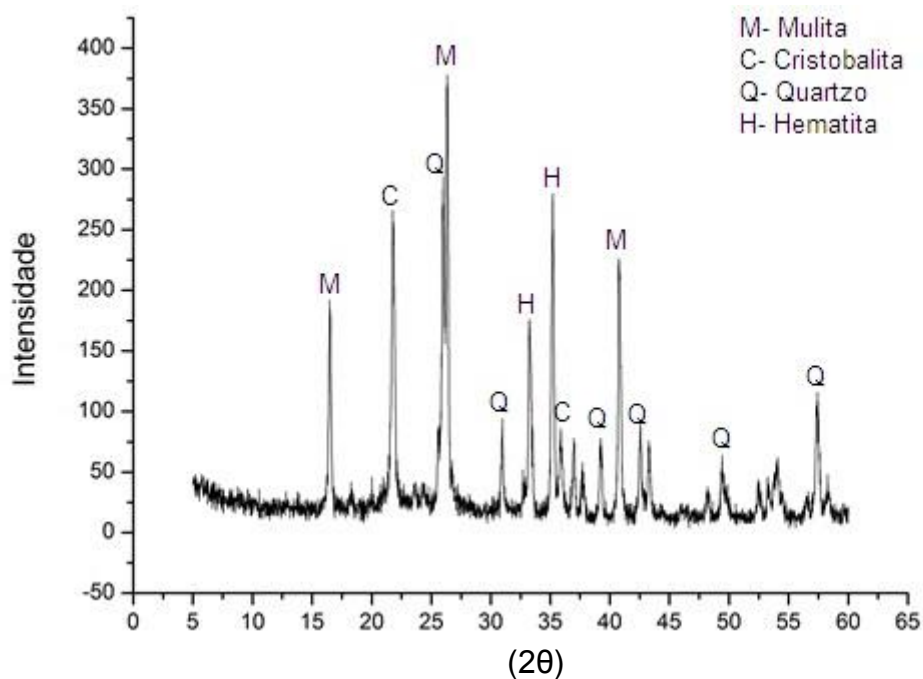


FONTE: [Autor]

5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

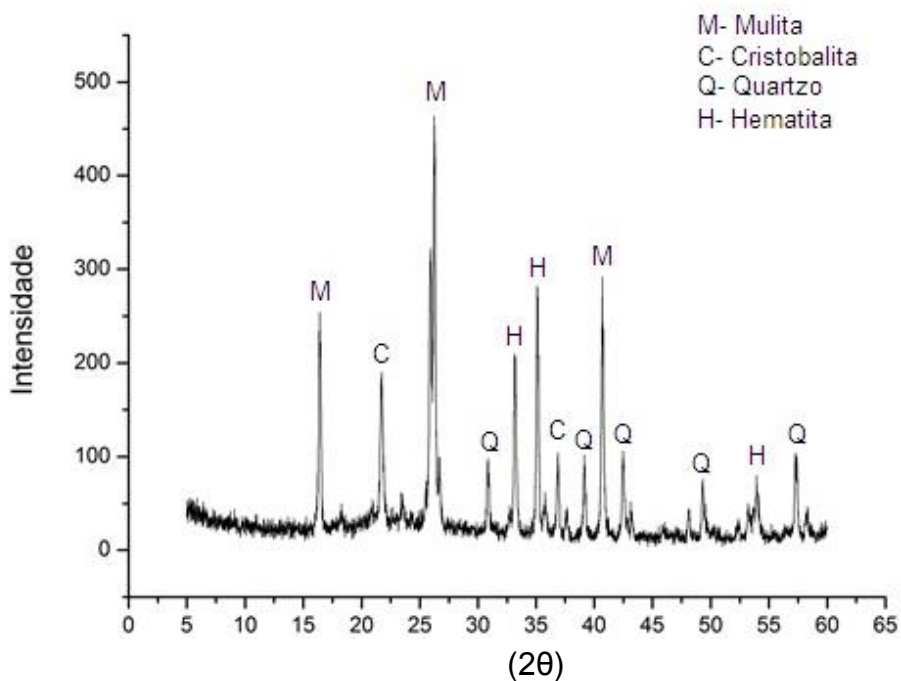
As Figs. de 13 a 21 apresentam os difratogramas das amostras B65, B70 e B72, sinterizadas nas temperaturas 1250°C, 1300°C e 1350°C, respectivamente.

Figura 13: Difratoograma de raios-X da amostra B65 na temperatura de 1250°C.



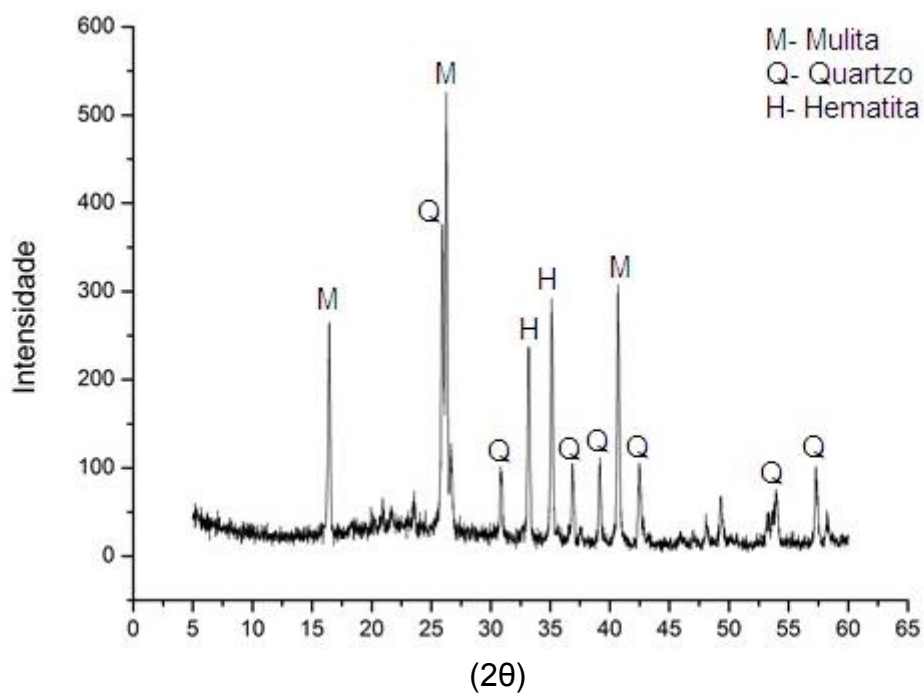
Fonte: [Autor]

Figura 14: Difratoograma de raios-X da amostra B65 na temperatura de 1300°C.



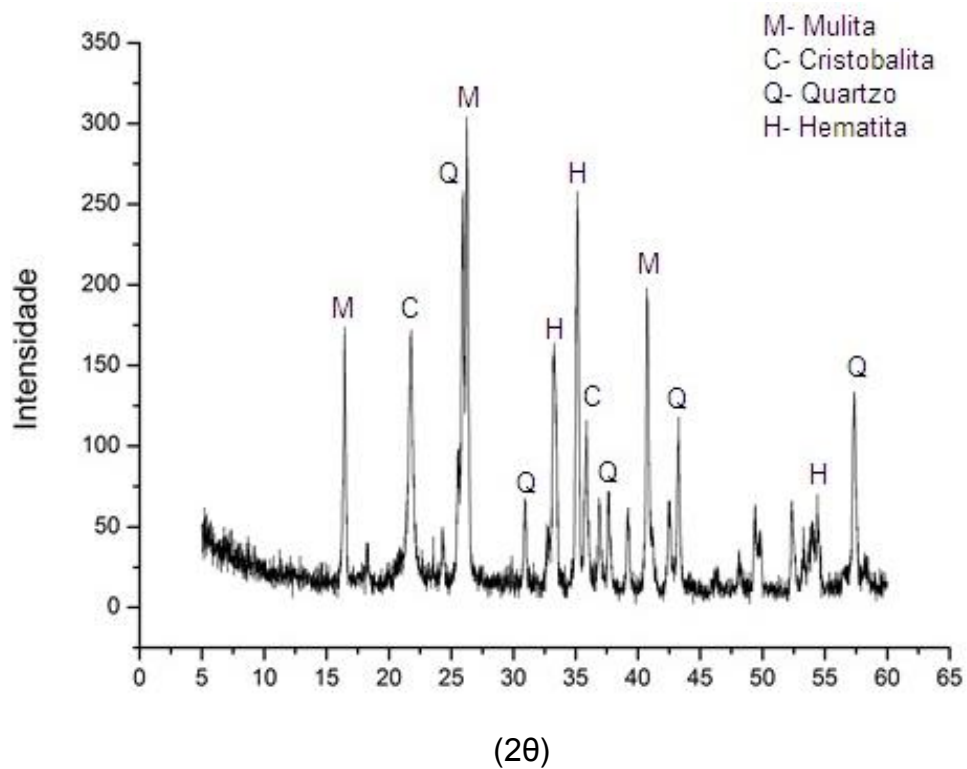
Fonte: [Autor]

Figura 15: Difratoograma de raios-X da amostra B65 na temperatura de 1350°C.



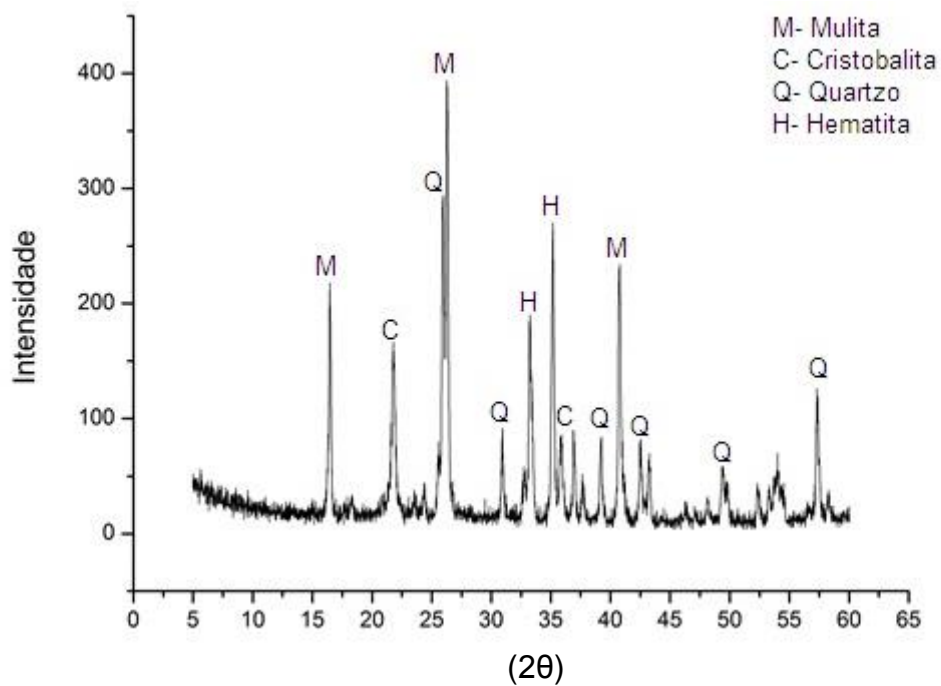
Fonte: [Autor]

Figura 16: Difratoograma de raios-X da amostra B70 na temperatura de 1250°C.



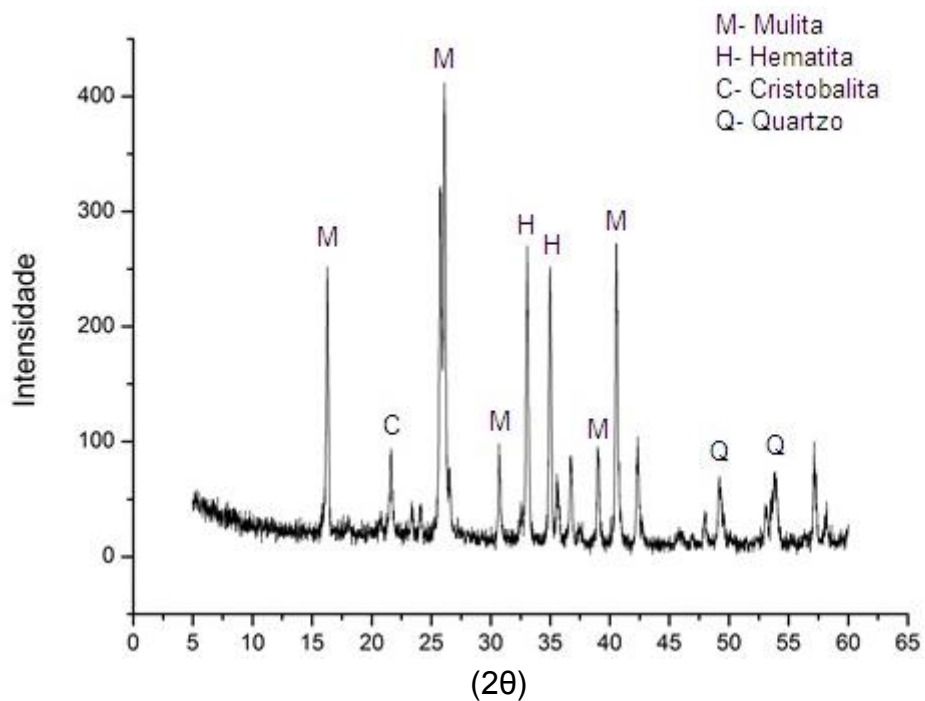
Fonte: [Autor]

Figura 17: Difratograma de raios-X da amostra B70 na temperatura de 1300°C.



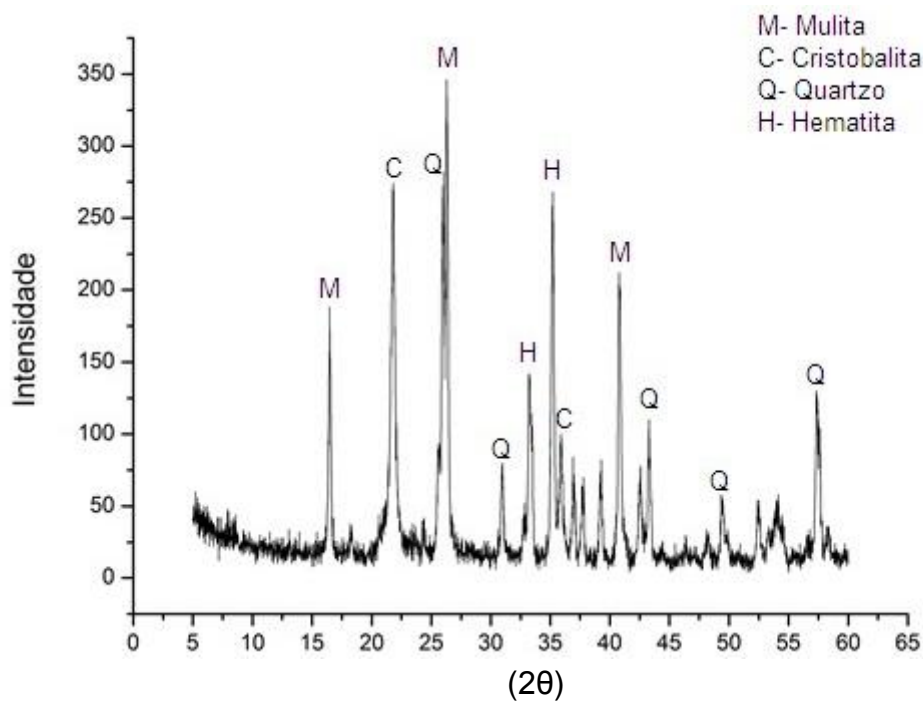
Fonte: [Autor]

Figura 18: Difratograma de raios-X da amostra B70 na temperatura de 1350°C.



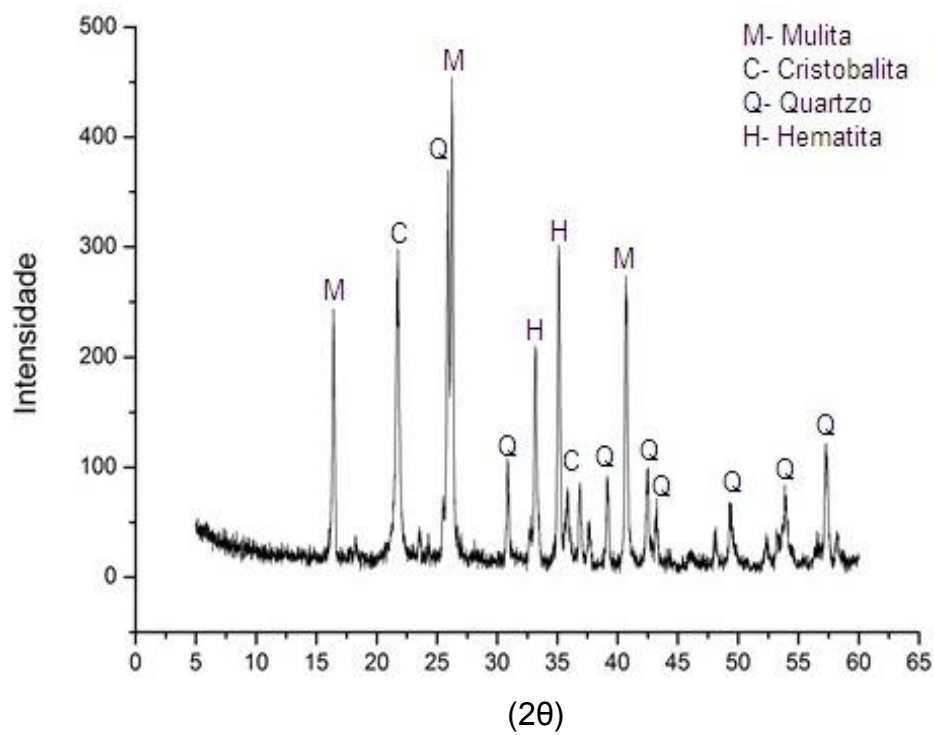
Fonte: [Autor]

Figura 19: Difratograma de raios-X da amostra B72 na temperatura de 1250°C.



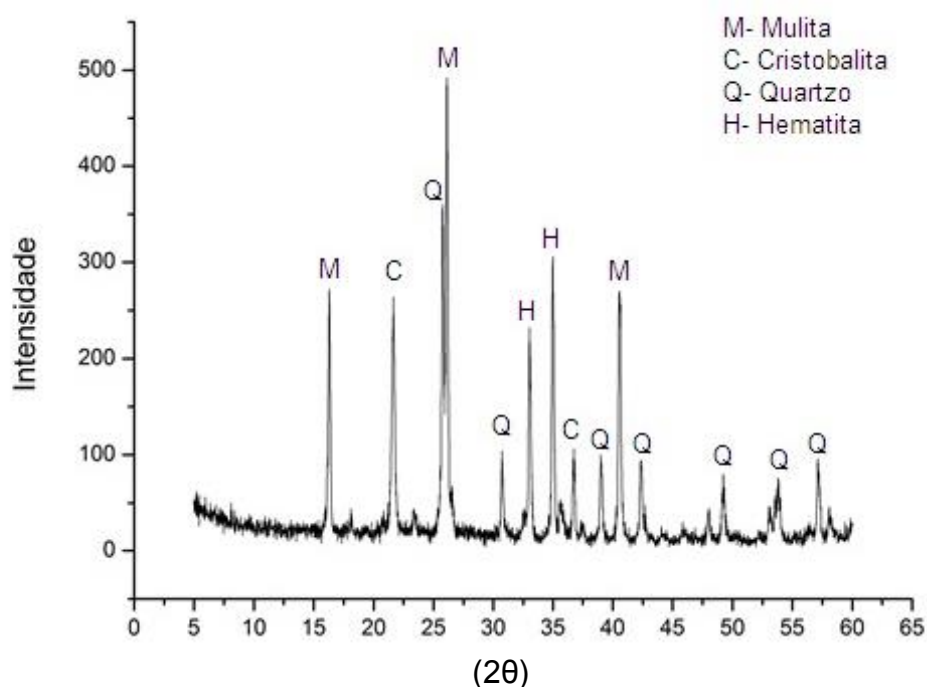
Fonte: [Autor]

Figura 20: Difratograma de raios-X da amostra B72 na temperatura de 1300°C.



Fonte: [Autor]

Figura 21: Difratograma de raios-X da amostra B72 na temperatura de 1350°C.



Fonte: [Autor]

Observando-se as figuras de 13 a 21, conclui-se que a fase majoritária é a mulita, seguida do quartzo, hematita e cristobalita. O aparecimento da cristobalita se dá pela cristalização da sílica vítrea [1]. Nos difratogramas obtidos neste trabalho, a mulita presente é da fase cristalina ortorrômbica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), devido ao desdobramento do pico próximo a 26° [16]. Nas figuras. 13 e 14, referentes à amostra B65, verifica-se que os picos de cristobalita diminuem de intensidade gradativamente com o aumento da temperatura, até que na Fig. 15 este desaparece completamente, sugerindo que ocorreu a reação para formação da mulita, que apresentou maior intensidade nesta formulação, próximo à 550. Já nas figuras de 16 à 21, pode-se observar que, de forma geral, nas formulações B70 e B72 os picos de cristobalita diminuem à medida que a temperatura aumenta. Porém, este não desapareceu totalmente, não havendo assim uma completa mulitização da amostra. Possivelmente, o aumento da temperatura e/ou do tempo de sinterização poderia aumentar a taxa de formação da mulita. Contudo, no trabalho de Herculano [7], para obtenção de mulita 3:2 a partir de alumina e sílica obtida da casca do arroz purificada, a sinterização realizada a 1650°C por 4 horas não foi o suficiente para se conseguir bons resultados.

6. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- As fases formadas no produto após a sinterização mostram que em quase todas as formulações não houve tempo ou energia suficiente para completa mulitização, exceto na amostra B65 na temperatura 1350 °C que ocorreu a reação da cristobalita para formação da mulita, como mostrado no difratograma da figura 15;
- A caracterização tecnológica confirma a presença de óxidos fundentes que acarretaram na diminuição da porosidade aparente.
- A formulação B65 na temperatura 1350 °C apresentou o melhor valor de resistência à flexão em três pontos, apresentando também os menores valores de absorção de água, porosidade aparente e a maior intensidade de formação de mulita.
- A bauxita e o caulim possuem potencial para produção de mulita, tornando-se assim, um caminho econômico para produção desta fase.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS

- Sinterizar a formulação B65 na faixa de temperatura 1400 °C a 1500 °C e avaliar a formação de mulita;
- Analisar a microestrutura das formulações estudadas neste trabalho, bem como avaliar a formação de mulita primária e secundária;
- Estudo da cinética de formação da Mulita nas formulações propostas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASILEIRO, M. I. **Síntese de Mulita por micro-ondas utilizando composições contendo resíduos de Caulim.** 2010. 128 p. Tese (Doutorado)- Programa de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.
- [2] GANCEV, R. K. **Concentração de Bauxita por flotação reversa.** 2009. 92 p. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [3] CRISCUOLO, P. S. R. **Beneficiamento do Caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva.** 2008. 113 p. Dissertação (Mestrado)- Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [4] OSAWA, C. C. **Efeito do pH e da uréia na síntese de Mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e alumina.** 2004. 116 p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2004.
- [5] SOARES, R. M. **Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterização microestrutural, elétrica e mecânica.** 2007. 158 p. Tese (Doutorado)- Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- [6] FEITOSA, G. O. **Efeito da moagem de alta energia na síntese de Mulita.** 2011. 91 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.
- [7] HERCULANO, G. E. G. C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: Fabricação e propriedades.** 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado)- Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- [8] MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras- revisão. **Cerâmica.** v 36. p. 368- 375, 2010.
- [9] PASCOAL, C., PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas Refratárias: Composição química, fases e propriedades- Parte I. **Cerâmica.** v. 46, n. 298, p. 76- 82, 2000.

- [10] AQUINO, T. F. **Beneficiamento químico da Bauxita de Santa Catarina**. 2007. 125 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [11] CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. Preparação decompostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**. v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.
- [12] AREANE, D. S. **Caracterização de amostras de bauxita visando a aplicação de métodos de concentração gravítica**. 2008. 148 p. Dissertação (Mestrado)- Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [13] SILVA, S.P. **Caulim**. Balanço Mineral Brasileiro, 2001.
- [14] GARCIA, A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [15] SANTOS, A. A. T. **Estudo da incorporação de vidros de para-brisa em massa de porcelana silicosa e aluminosa**. 2012. 85 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- [16] MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido sílico e aerosil**. 2009. 166 p. Tese (Doutorado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2009.
- [17] MELCHIADES, F. G., Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões. **Cerâmica**. v. 6, n. 5, p. 270- 275, 2001.
- [18] BRAGA, A.N.S. Síntese de mulita pelo processo sol gel: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 9, n. 3, p. 60-73, 2014.
- [19] HIDELBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito do caulim da Amazônia como fonte de sílcio e alumínio: Aplicação como adsorvente**. 2012. 144 p. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.