



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

JULLIENE CRISTINY DE OLIVEIRA PORTELA

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA MULÍTICA PRODUZIDA A
PARTIR DE BAUXITA E CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA**

MARABÁ
2017

JULLIENE CRISTINY DE OLIVEIRA PORTELA

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA MULÍTICA PRODUZIDA A
PARTIR DE BAUXITA E CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
em cumprimento as exigências para obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Elias Fagury Neto

MARABÁ
2017

Ficha catalográfica.

JULLIENE CRISTINY DE OLIVEIRA PORTELA

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE MULITA PRODUZIDA A PARTIR DE
BAUXITA E CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 23 de Março de 2017

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elias Fagury Neto
(Femat – IGE – Unifesspa – Orientador)

Prof. Dr. Jeanderson de Melo Dantas
(Faceel – IGE – Unifesspa – Membro)

Prof. Eng. Márcio Paulo de Araújo Mafra
(Femat – IGE – Unifesspa – Membro)

Aos meus pais Antônio Pedro dos Santos Portela e Raimunda de Oliveira Portela. Á minha avó materna, Maria da Conceição (In Memoria).

AGRADECIMENTOS

Á Deus pela minha vida e por ter me dotado de saúde, sabedoria e perseverança neste período tão árduo e ao mesmo tempo tão gratificante de graduação.

Aos meus pais, Antônio Pedro dos Santos Portela e Raimunda de Oliveira Portela, por não medirem esforços para me dar a melhor educação possível, por sempre acreditarem em meu potencial, por se doarem completamente para que eu pudesse alcançar este sonho, por suportar a distância e muitas vezes a minha ausência. Não foi fácil, mas se eu cheguei até aqui, foi por vocês e pra vocês, meus amores.

Aos meus irmãos Jesa, Jeane, Jisane, Juciane Portela e Fernando. Por toda paciência e compreensão neste período, me acolhendo e me encorajando a não desistir.

Á todos os meus tios e familiares que sempre me ajudaram, principalmente á Rosalina Oliveira, Raimundo Nonato, Francisca Silva e José Wilson, por me acolherem em suas residências, me apoiando nesta graduação.

Ás minhas queridas, avó Maria da Conceição e prima Luciane Costa de Oliveira (in memoriam), pelos conselhos, por me ajudarem e me incentivarem desde o começo dessa nova caminhada.

Ao João Henrique Assunção Vieira, por não me deixar desanimar e por me mostrar que sou capaz de superar todas as adversidades. Obrigada por ter me ajudado tanto, por permanecer ao meu lado, por sempre me ouvir e aconselhar-me da melhor maneira possível, por acreditar em mim, por não me deixar fraquejar nesta caminhada, obrigada pela paciência, amor, afeto e outras infinitudes de coisas das quais eu nunca esquecerei.

As minhas grandes amigas, Gabriela de Miranda, Pryscila Albuquerque, Layla Almeida e Eduarda Di Paula, que ao longo desta graduação se tornaram minha família também. Sempre me incentivando á permanecer e lutar pelos meus sonhos, me ajudando nos momentos difíceis e estando ao meu lado nos momentos de diversão, entre brigas, sorrisos e puxões de orelha, vocês me ajudaram muito a crescer como pessoa. Obrigada por tudo.

Aos meus amigos, Bruno Mochel, Sorato Gonçalves, Danilo Marciano, Antônio Charles, Lorena Melo, Lázaro Teixeira, Kaline Dantas, Gleisson Santos, Pedro Henrique e Ana Paula Leal – A galera do “ChutaQueÉMacumba”. Pelos ensinamentos, conversas, noites e dias de estudo, almoços, enfim por todo o apoio e descontração.

Aos meus amigos Kennedy Santos e Matheus Queiroz, que são parceiros pra todas as horas desde o início do curso e mesmo com a posterior distância, sempre se fizeram presentes nesta jornada, sempre me aconselhando e me proporcionando muitos momentos de diversão.

Aos demais amigos da FEMAT, sobre tudo ao Torben Ulisses, Adielson Marinho, Milton Adalberto e Mayron Saminez e os demais colegas e amigos das turmas de 2011 e 2012, pela ajuda, pelos momentos de descontração e caronas durante o curso.

Á Antônio Vieira e Eleúza Assunção, pela paciência, pelo apoio e incentivo ao me receber em sua residência.

Ao meu orientador Elias Fagury Neto por ter se tornado um exemplo de pessoa e profissional, contribuindo da melhor forma possível para a realização deste trabalho, me ajudando de forma extremamente paciente, compreensivo e dedicado.

Ao professor Márcio Paulo de Araújo Mafra, pela colaboração, paciência e ensinamentos fornecidos não somente durante o período deste trabalho, mas também durante toda minha formação. Obrigada pela disponibilidade e contribuições.

Ao professor Dr. Jeânderson de Melo Dantas, pela paciência, por se dispor a avaliar e pelas contribuições dadas á este trabalho.

Á todos os docentes da Universidade, por todo o conhecimento concedido no decorrer da minha graduação.

A técnica do laboratório de cerâmica Tatiane Silva, pelo apoio e ajuda no decorrer deste trabalho.

Aos guardas e faxineiras da Universidade, pela paciência e ajuda.

A Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará pela minha formação em Engenharia de Materiais.

Á todos que me incentivaram e me apoiaram, que direta ou indiretamente me encorajaram para não desistir dessa etapa de minha formação profissional, muito obrigado.

“Eu acredito que olhar para trás também é seguir em frente. É neste momento que a gente relembra tudo o que já passou pra chegar até aqui. Portanto, nunca desista de um sonho só por causa do tempo que você vai levar para realiza-lo. O tempo não para.”

Bráulio Bessa – Adaptado.

RESUMO

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um dos aluminossilicatos mais importante da tecnologia cerâmica, sendo promissora para aplicações tanto em cerâmicas tradicionais como em cerâmicas avançadas, devido suas ótimas propriedades químicas, mecânicas e elétricas. Este trabalho teve como objetivo a formação de mulita utilizando as matérias-primas naturais de baixo custo, tais como a bauxita, caulim e microssilica, 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 249,80 MPa e sinterizados nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 2 horas. Por fim, os corpos-de-prova foram submetidos ensaios tecnológicos e análise estrutural por meio de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios-X (DRX). Observou-se baixos valores de porosidade e absorção de água para as formulações estudadas, chegando a uma absorção de água inferior a 1% para a formulação F4. Identificou-se a formação de matriz mulítica com presença de grão de cristobalita e bauxita não reagida, além de pontos de óxidos de ferro e titânio.

Palavras chaves: Mulita, Bauxita, Caulim, Microssilica, Microestrutura.

ABSTRACT

The mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is one of the most important aluminosilicates of ceramic technology, and is promising for applications in both traditional ceramics and advanced ceramics, due to their excellent chemical, mechanical and electrical properties. This work aimed to the formation of mullite using low cost natural raw materials, such as bauxite, kaolin and microsilica, which have appreciable Al_2O_3 and SiO_2 contents, allowing their incorporation in ceramic masses for mullite production. The specimens were produced by uniaxial pressing at 249,80 MPa and sintered at 1200 °C, 1250 °C and 1300 °C with a heating rate of 5 ° C / min and a 2-hour firing stage. Finally, the test specimens were submitted to technological tests and morphological analysis using MEV, EDS and XRD. Observing low values of porosity and water absorption for the formulations studied, reaching a water absorption of less than 1% for F4. It was identified the formation of mullitic matrix with presence of cristobalite grain and unreacted bauxite, as well as iron and titanium oxides.

Keywords: Mullite, Bauxite, Kaolin, Microsilica, Microstructure.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	14
Figura 2 - Estrutura cristalina ortorrômbica da mulita.	16
Figura 3 - Representação estrutural da caulinita.	22
Figura 4 – Matérias-primas utilizadas: a) caulim; b) bauxita; c) microssílica.	24
Figura 5 - Corpos de provas á verde, prontos para o processo de queima.	26
Figura 6 - Fluxograma da metodologia apresentada no trabalho.	27
Figura 7 - Resultado de Perda ao fogo.	30
Figura 8 - Resultado da Retração de queima.	31
Figura 9 - Resultado da Absorção de água.	31
Figura 10 - Resultado da Porosidade Aparente.	32
Figura 11 - Resultado da Densidade Aparente.	33
Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra F1 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.	34
Figura 13 - Difratoograma de raios-X da amostra F2 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.	34
Figura 14 - Difratoograma de raios-X da amostra F3 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.	35
Figura 15 - Difratoograma de raios-X da amostra F4 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.	35
Figura 16 - Micrografia da F1 sinterizada a 1200 °C.	37
Figura 17 - Micrografia da F1 sinterizada a 1250 °C.	37
Figura 18 - Micrografia da F1 sinterizada a 1300 °C.	38
Figura 19 - Micrografia da F2 sinterizada a 1200 °C.	39
Figura 20 - Micrografia da F2 sinterizada a 1250 °C.	39
Figura 21 - Micrografia da F2 sinterizada a 1300 °C.	40
Figura 22 - Micrografia da F3 sinterizada a 1200 °C.	41
Figura 23 - Micrografia da F3 sinterizada a 1250 °C.	42
Figura 24 - Micrografia da F3 sinterizada a 1300 °C.	42
Figura 25 - Micrografia da F4 sinterizada a 1200 °C.	43
Figura 26 - Micrografia da F4 sinterizada a 1250 °C.	43
Figura 27 - Micrografia da F4 sinterizada a 1300 °C.	44

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1.	MULITA.....	14
3.1.1.	Estrutura Cristalina da Mulita	15
3.1.2.	Rotas de Síntese de mulita	16
3.1.3.	Reação de Multitização	18
3.2.	BAUXITA	20
3.3.	CAULIM	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1.	MATERIAIS	24
4.2.	METODOLOGIA.....	24
4.3.	ANÁLISES ESTRUTURAIS	27
4.3.1.	Preparação das Amostras para os Ensaios de MEV e EDS.....	27
4.3.2.	Difratometria de Raios X (DRX).....	28
4.4.	ENSAIOS TECNOLÓGICOS.....	28
4.4.1.	Densidade Aparente	28
4.4.2.	Retração Linear de Queima (RLQ)	28
4.4.3.	Absorção de Água (AA)	29
4.4.4.	Porosidade Aparente (PA)	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6	CONCLUSÕES	45
6.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1 INTRODUÇÃO

A mulita é um dos materiais mais promissores para aplicações tanto em cerâmicas tradicionais como em cerâmicas avançadas. Este material está presente em diversas modalidades da indústria cerâmica, como a de refratários, cerâmica branca, revestimentos e cerâmicas avançadas, devido as suas excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas^{1,2}.

O grande interesse nos últimos anos pelo estudo das cerâmicas mulíticas e compósitos de matriz mulítica se deve às propriedades únicas que este material apresenta, sua característica mais importante é a baixa expansão térmica, responsável por sua estabilidade dimensional no aquecimento até altas temperaturas e excelente resistência ao choque térmico, tornando-a um material refratário de propriedades únicas^{1,2}.

A mulita é um dos aluminossilicatos mais importante da tecnologia cerâmica, sendo o único composto intermediário estável no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com composição de $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$, a proporção estequiométrica da fase mulita corresponde a 71,8% em massa de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 . Devido às suas condições típicas de formação, as quais dependem de temperaturas elevada e baixa pressão, a mulita raramente ocorre na natureza^{3,4,5}. Sua importância tecnológica, aliada a sua raridade mineralógica, ressalta a importância do desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre a síntese e formação de mulita^{1,6}.

De maneira geral, a síntese da mulita é realizada por meio de misturas de alumina e sílica, ou a partir de minerais que apresentam alumina e sílica em suas composições, tais como a bauxita e o caulim². A bauxita é um mineral composto principalmente de um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio (gibbsita, boemita, diásporo) e ainda possui uma quantidade variável de argilominerais, principalmente aluminossilicatos, óxido de ferro, sílica e titânio. Na calcinação da bauxita pode-se observar a formação de mulita primária e secundária¹. O caulim é um argilomineral que possui em sua composição quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 promissoras para produção da mulita. É usado geralmente para aumentar a refratariedade de corpos cerâmicos tradicionais, com seu baixo teor de ferro formado por silicato hidratado de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, e estequiometria próxima de $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$, esse material argiloso possui características físicas e químicas adequadas à composição de massas para obtenção da mulita^{2,7}.

Nesse sentido, este trabalho fez um estudo da formação de cerâmica mulítica a partir da mistura entre pós de bauxita, caulim e microssílica, determinando-se as condições de queima bem como a formação das fases através do MEV, EDS e DRX. Foram avaliadas as propriedades tecnológicas e microestruturais das formulações.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a formação de cerâmica mulítica de baixo custo a partir de insumos cuja composição encontra-se quantidades apreciáveis de Al_2O_3 e SiO_2 , tais como bauxita, caulim e microssílica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver formulações com as matérias primas, próximas à composição estequiométrica da mulita;
- ✓ Implementar ensaios tecnológicos de densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), retração linear de queima (RLQ) e perda ao fogo (PF);
- ✓ Realizar análise mineralógica por difratometria de raios X;
- ✓ Realizar análise microestrutural das amostras por microscopia eletrônica de varredura.

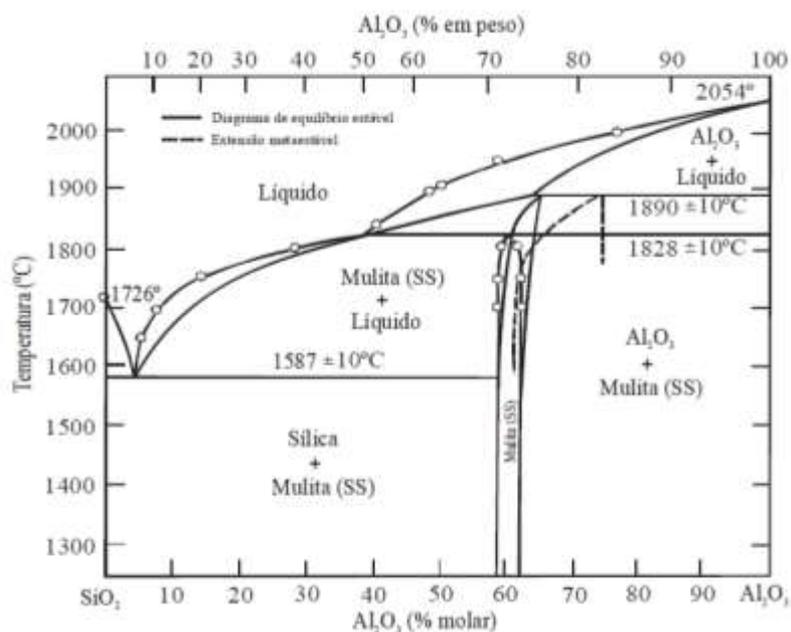
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. MULITA

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um aluminossilicato e responde por ser a única fase cristalina estável no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.^{8,9} A proporção estequiométrica da fase mulita corresponde a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 , mas pode ser obtida em formulações contendo até aproximadamente 74% de alumina⁵. Em função das suas condições de formação, como altas temperaturas e baixas pressões, a mulita é considerada escassa na natureza, tendo sido observada pela primeira vez na Ilha de Mull na Escócia, em rochas resultantes das atividades vulcânicas e, por esta razão, foi denominada de mulita^{8,9,10}.

O processo de formação de mulita depende de muitas características como temperatura de reação, composição, estrutura da mulita sintetizada, bem como seus mecanismos de formação, dependem de parâmetros como processo e matérias-primas¹¹. No diagrama de fases, demonstrado na Figura 1, 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 alumina⁸.

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.



Fonte: (10).

A mulita possui propriedades de interesse para a indústria cerâmica em especial para aplicações a altas temperaturas ⁵. É um excelente material refratário, apresentando propriedades como baixo coeficiente de expansão térmica ($5,62 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ na faixa de temperatura entre 25 e 1500 $^\circ\text{C}$), baixa condutividade térmica ($0,06 \text{ Wcm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), resistência à flexão (300-540 MPa), baixa reatividade química, resistência a altas temperaturas e à compressão mecânica, alta dureza e tenacidade ¹². Seu modo de cristalização permite que seja formada uma massa de grãos interligados, produzindo uma cerâmica dura e com boa resistência à fluência, além de se manter estável até 1850 $^\circ\text{C}$ ¹³.

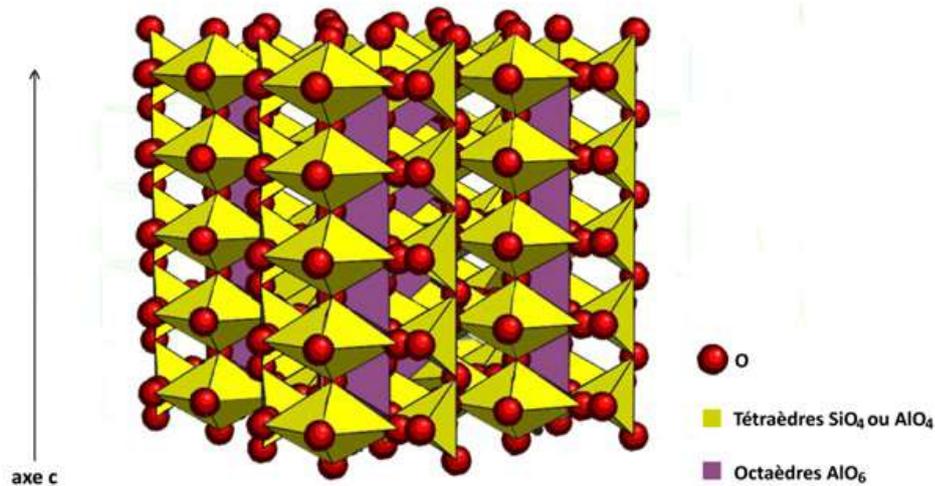
As propriedades das cerâmicas de mulita dependem, por sua vez, principalmente, da composição, pureza dos reagentes, da homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a mulita e do processo de síntese utilizado. Nesse sentido, muitos métodos de síntese vêm sendo estudados a fim de atingir melhores propriedades estruturais e morfológicas e aperfeiçoar a aplicação final da peça ⁹.

3.1.1. Estrutura Cristalina da Mulita

A fase cristalina mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal, que dependem da quantidade de alumina presente na estrutura. A mulita ortorrômbica de composição 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), possui 71% em massa de Al_2O_3 e densidade $3,16 \text{ g/cm}^3$, rica em sílica, enquanto que a mulita de estrutura tetragonal de composição 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), possui 77,3% em massa de Al_2O_3 e densidade $3,22 \text{ g/cm}^3$, sendo, portanto, mais rica em alumina ^{14,15,16}.

A estrutura cristalina ortorrômbica consiste de cadeias octaédricas, 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 ^{4,9}. A Figura 2 ilustra a estrutura cristalina ortorrômbica da mulita. Nesta estrutura idealizada, os átomos de silício e de alumínio estão em sítios tetraédricos, distribuídos de forma desordenada. Além disso, os átomos de alumínio também são encontrados em sítios octaédrico, e em sítios tetraédricos, que correspondem a átomos de alumínio coordenados a sítios vagos de oxigênio ^{10,17}.

Figura 2 - Estrutura cristalina ortorrômbica da mulita.



Fonte: (9).

3.1.2. Rotas de Síntese de mulita

O desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre a síntese de mulita teve um grande crescimento nos últimos anos, devido a sua importância tecnológica com suas características e propriedades refratárias, aliadas a rara ocorrência desse material na natureza. As características e propriedades da mulita são fortemente dependentes do grau e tipo de ligação entre as espécies, presença de mineralizadores e da temperatura de obtenção. Deste modo, a escolha de um determinado processo de síntese de mulita é um passo fundamental para obter mulita com propriedades e aplicações desejadas ^{6,13,16,18}.

Para aumentar a quantidade final de mulita, geralmente são usados dois métodos: O 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 ^{4,12}. A redução da temperatura de início da reação pode ser obtida por formas distintas, tais como as descritas a seguir ¹⁹.

3.1.2.1. Utilização de matérias-primas mais reativas

A utilização de matérias-primas mais reativas, com elevadas áreas superficiais, favorece a etapa de dissolução, não sendo necessárias temperaturas tão elevadas para que quantidades suficientes de íons alumínio sejam dissolvidas no líquido, já que a energia necessária para a quebra da estrutura, liberando íons ao líquido é menor ¹⁹.

A formação de mulita a partir de pós reativos, ocorre através de reações no estado sólido ou por decomposição térmica. No caso das misturas estequiométricas de pós de alumina e sílica, a mulitização ocorre através de reações no estado sólido entre temperaturas de 1400°C e 1800°C. Uma alternativa de síntese, com menor custo, é a utilização de pós de matérias-primas naturais como: caulinita, caulim, silimanita, alumina, gibsita, quartzo, boemita. Neste caso, a formação de mulita se dá por decomposição térmica, através da liberação de sílica que reage com a alumina calcinada a temperatura aproximada de 1000°C. Os precursores amorfos que cristalizam mulita após tratamento térmico devem apresentar, além de alta pureza, um alto grau de homogeneidade na distribuição de seus componentes^{1,5,16}.

3.1.2.2. Adição de agentes mineralizadores da fase

A adição de agentes mineralizadores diminui a temperatura de início da reação pela eliminação da etapa de nucleação da mulita. Os íons alumínio dissolvidos no líquido precipitam nas sementes de mulita previamente formadas, sem a necessidade da saturação do líquido, permitindo o crescimento dos grãos de mulita a baixas temperaturas^{18,19}.

3.1.2.3. Utilização de fontes sílico-aluminosas

A utilização de fontes sílico-aluminosas em que as espécies envolvidas (Si, O e Al) se encontram em contato em nível molecular facilita a obtenção de mulita, pois neste caso, não há necessidade de dissolver a alumina, que é a etapa mais lenta do processo em temperaturas não tão elevadas. Além disso, apenas uma difusão de curto alcance é necessária, facilitando a formação do composto. O inconveniente do uso de aluminossilicatos é a presença de outros íons que levam à introdução de impurezas no sinterizado^{4,19,20}.

Contudo, apesar de todos esses estudos, a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) permanece ainda, como a fonte alternativa mais econômica para obter mulita devido ao seu baixo custo¹⁷. Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente, a mulita sintética é produzida por diversos métodos, 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,

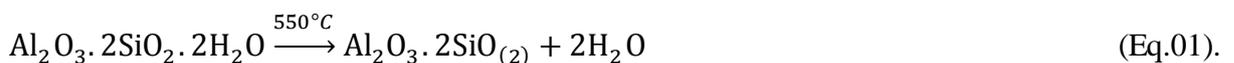
anteriormente citados, estão sendo favorecidos por produtos de alta pureza e baixas temperaturas de densificação. Entretanto, as tecnologias do processo juntamente com o alto custo da matéria-prima, que requer elevada pureza, fazem da mulita um produto caro e não é, por conseguinte, apropriado para produção em grande escala, sendo estas as desvantagens que permanecem e que necessitam de resolução ^{4,6,18}.

3.1.3. Reação de Multitização

A multitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento a partir da reação de alumina e sílica. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos 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 ^{16,18}. Aumentando-se a temperatura, a concentração de íons de alumínio aumenta até as quantidades de íons de alumínio e silício atingirem a proporção estequiométrica da fase. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação ^{18,19,20}.

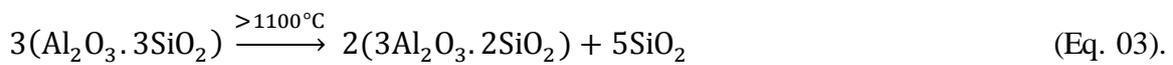
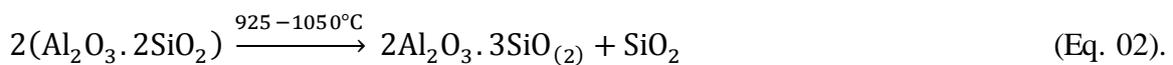
Utilizando-se o sistema caulinita-alumina, uma série de reações pode ser prevista até a obtenção da mulita, obedecendo a seguinte sequência ^{6,10,21}.

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, a Equação 01 representa essa reação. 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 ^{5,6,21}.

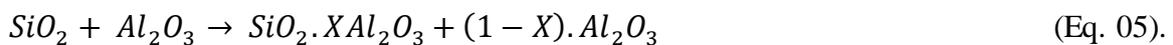


Apesar dos problemas de retração, a multitização do metacaulim ocorre em temperaturas mais baixas que a dos óxidos puros e leva a formação de grãos aciculares devido à presença de impurezas dissolvidas na estrutura, que induz o crescimento do grão em planos preferenciais. Nesses materiais, a multitização ocorre por dois mecanismos: multitização primária e secundária ^{5,6,20}.

Na multização primária, a mulita se forma em temperaturas em torno 960 °C. Essa primeira reação se dá devido à transformação de uma fase com estrutura similar ao espinélio em mulita (Equação 02). Nas regiões onde há presença de espinélio, tem-se a estrutura Al - O - Si em proporção próxima à estequiométrica da mulita. Neste caso, com o aumento da temperatura, há uma reestruturação rápida dos íons por difusão de curto alcance e a nucleação ocorre (Equação 03). Como consequência, o metacaulim torna-se rico em sílica, já que a reação consome mais os íons de alumínio que os de silício ^{5,20,21}, como exposto na Equação 04.



A multização secundária se dá pela reação da sílica restante do metacaulim com a alumina proveniente da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Equação 05). Um posterior aumento da temperatura eleva o grau de saturação e assim sucessivamente. Quando o grau de saturação do líquido atinge o estágio onde as quantidades de íons de alumínio e de silício forem próximas à proporção estequiométrica da mulita, ocorre a nucleação da fase. Sendo assim, é á uma temperatura acima de 1400°C onde o valor de x equivale à composição da mulita, que a multização do sistema ocorre com maior intensidade ^{5,16}.



A temperatura de reação da síntese da mulita pode ser modificada por alguns fatores como: distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas inicialmente utilizadas, condições de mistura, tratamentos térmicos, relação de Al/Si, etc. A morfologia, a estequiometria, o tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido, onde eles se formam e crescem, e tipo de processamento. A viscosidade do líquido por sua vez é controlada por sua composição e temperatura ^{6,7}.

3.2. BAUXITA

O minério bauxita é o produto do intemperismo de rochas aluminossilicatadas em regiões tropicais e subtropicais, composta principalmente da mistura de minerais de alumínio como a gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, diásporo $\text{AlO}(\text{OH})$ e boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$. Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e, suas proporções variam muito entre os depósitos na rocha, bem como o tipo e a quantidade das impurezas do minério, tais como: óxidos de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio, entre outras. A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis, possui um conteúdo de alumina (Al_2O_3) entre 50 e 55% e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30% ^{22,23}.

As quantidades de ferro, sílica e matéria orgânica determinam sua coloração, assim, tem-se: a) bauxitas vermelhas, ricas em óxi-hidróxido de ferro e pobre em sílica; b) bauxitas brancas e cinzas, pobres em ferro e rico em sílica; C) bauxitas marrons, ricos em ferro e pobre em sílica, com teor apreciável em matéria orgânica, as quais também podem ser classificadas como argilas aluminosas ²³.

As principais reservas de bauxita, com um total de 55 a 75 bilhões de toneladas, são encontradas na América do Sul (33%), África (27%), Ásia (17%) e Oceania (13%). O Brasil, atualmente, é o terceiro maior detentor de reservas de bauxita do mundo, com aproximadamente 2,11 bilhões de toneladas. As reservas brasileiras apresentam características tanto de grau metalúrgico, que representam aproximadamente 93% das reservas de bauxita, como de grau não metalúrgico, que representam os 7% restantes do total de reservas existentes no país, embora seja um dos maiores produtores mundiais de bauxita refratária ²⁴.

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. Mais de 90% da produção mundial da bauxita é utilizada na obtenção da 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 ²⁵. como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise química típica da bauxita “in natura” em diferentes aplicações.

Aplicações	Óxidos Principais (%)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO ₃	TiO ₂
Metalúrgica	50 - 55	0 - 15	0 - 5	0 - 6
Cimentos	45 - 55	Máx. 6	20 - 30	0 - 3
Abrasivos	Min. 55	Máx. 5	Máx. 6	Min. 2,5
Químico	Min. 55 - 58	Máx. 5 - 15	Máx. 2	0 - 6
Refratários	Min. 59 - 61	Máx. 1,5 - 5,5	Máx. 2	Máx. 2,5

Fonte: (25).

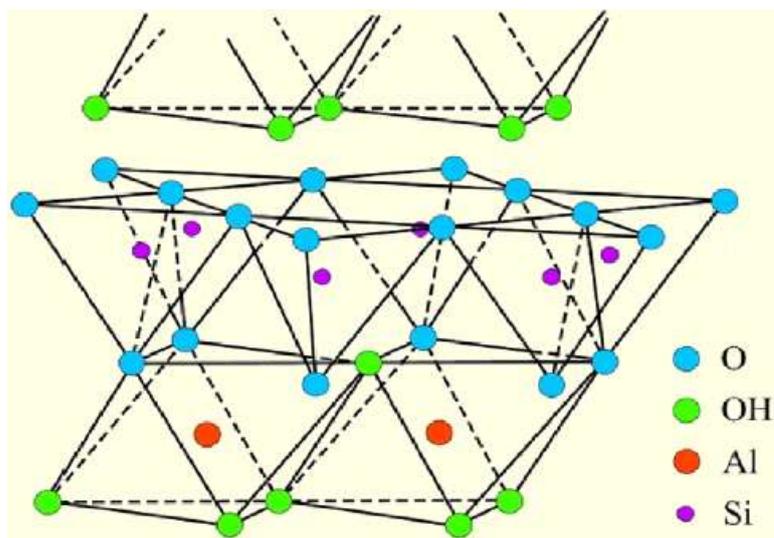
A bauxita apresenta uma ampla faixa de aplicações industriais, de acordo com sua composição química e mineralógica. No setor de refratários, esta matéria-prima tem adquirido grande importância, uma vez que pode substituir parcial ou totalmente agregados de alumina eletrofundida, devido a sua alta refratariedade e custo inferior ^{23,25}.

3.3. CAULIM

O caulim é um mineral não metálico e sua microestrutura é composta por silicatos hidratados de alumínio, um de seus principais constituintes é a caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), mas também pode ser formado pela halosita (Si₂O₅(OH)4Al₂nH₂O). Sua composição é geralmente expressa em óxidos, o que não descarta a possibilidade de alguns elementos encontrarem-se em formas mais complexas. Além de elementos como o alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio, geralmente estão presentes neste mineral, impurezas como a areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio. Geralmente o caulim se apresenta com coloração branca ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro ^{26,27,28,29}.

A caulinita é o componente majoritário do caulim, que usualmente pode conter quartzo e mica. A caulinita tem composição química teórica de 39,50% de Al₂O₃, 46,54% de SiO₂ e 13,96% de H₂O, formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, este material contém uma camada de sílico oxigênio (SiO₄) tetraédrico, sobreposta á uma camada de alumínio octaédrico [Al(OH)₆], composta de alumínio, oxigênio e hidroxilas. As ligações entre as folhas tetraédricas – octaédrico 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 O²⁻, que se configuram ligações do tipo Van der Waals ^{30,31,32}. conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação estrutural da caulinita.



Fonte: (32).

As camadas que constituem o aluminossilicato são mantidas por ligações de hidrogênio envolvendo os grupos aluminol (Al-OH) e siloxano, em que é possível verificar que os grupos hidroxila do alumínio são passíveis de solvatação e reações covalentes ^{30,31}.

Em função de suas características como baixa condutividade elétrica, inércia química e ampla faixa de pH, as propriedades do caulim são atrativas para diversas aplicações industriais e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana. Atualmente, o caulim pode ser utilizado em diversos setores industriais, como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matéria-prima para indústria cerâmica, na fabricação de porcelana, azulejo, entre outros ^{26,29,33,34}.

As reservas mundiais de caulim são abundantes. Apenas quatro países detêm 95% de um total estimado em 15 bilhões de toneladas: EUA 53%, Brasil 28%, Ucrânia 7% e Índia 7%. As reservas medidas brasileiras de caulim são de 4,2 bilhões de toneladas. O Brasil possui lugar de destaque na produção desse mineral, com aproximadamente 2,05 milhões de toneladas em 2011, cerca de 6,2% da produção mundial, que é de 33,3 milhões de toneladas. O Uzbequistão é o maior produtor global com 16,5% do total. O segundo maior produtor são os Estados Unidos (16,4%), seguidos da Alemanha (13,5%) e República Checa (10,6%). ^{26,33,35}

3.4. MICROSSÍLICA

Também conhecida como sílica ativa, a microssílica é um subproduto da reação entre quartzo de alta pureza e carvão na produção de silício metálico e ligas ferro-silício. Mas também é obtida na produção de outras ligas, tais como ferro - cromo e ferro – manganês ^{36,37}.

A microssílica é constituída por finas partículas amorfas e esféricas de dióxido de silício (entre 85% á 98%), com diâmetro médio de 0,1 µm e 0,2 µm e com área superficial próxima a 20.000 m²/kg. Sua forma esferoidal e seu pequeno tamanho de partícula lhe conferem possibilidades de aplicações variadas, desde os concretos refratários para aumento da fluidez da massa, até o reforço microestrutural em refratários conformados ^{36,37,38}.

A adição deste material favorece a formação de mulita e forsterita em concretos aluminosos, reduzindo a faixa de temperatura de sinterização do material quando usado em elevadas temperaturas, conferindo maior resistência mecânica a quente, elevada resistência à abrasão e ao choque térmico ^{12,7,37}.

Tradicionalmente, a microssílica é considerada ainda mais efetiva que os grãos finos de alumina, pois suas partículas submicrométricas de sílica, caracteristicamente muito reativas, preenchem os espaços vazios deixados pelos grãos maiores que constituem o refratário. Ao mesmo tempo em que eleva a resistência mecânica, a adição de microssílica também pode reduzir a permeabilidade do material. Em elevadas temperaturas também são observadas diversas vantagens, tais como aumento na resistência à corrosão e resistência ao choque térmico, características advindas principalmente da fase mulita, que se forma devido à reação entre alumina e microssílica nas condições de trabalho ^{12,36,39,40}.

Refratários aluminosos contendo microssílica em determinadas proporções, podem ser muito interessantes em aplicações variadas, pois a sílica tem menor ponto de fusão em relação à alumina, podendo, com isso, haver formação de fase vítrea. Tal fase tende melhorar a densificação através de sinterização em fase líquida, bem como conferir aumento da resistência mecânica desses materiais ^{39,40,41}.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, as matérias-primas utilizadas foram: a bauxita proveniente da mineração Paragominas, o Caulim processado (Imerys S/A) e a Microssilica, conforme apresentado na Figura 4. As matérias-primas foram secas em estufa a 100 °C por 24 horas, posteriormente foram desagregadas e peneiradas na malha 200 mesh da série Tyler, para obtenção de uma granulometria fina abaixo de 74 μm , visto que a reação de formação de mulita apresenta uma cinética muito baixa em temperaturas inferiores à temperatura de eutético (1587 °C) do sistema sílica-alumina, o que ressalta a necessidade da utilização de matérias-primas com granulometria fina para uma total mulitização no sistema estudado ⁴². A seguir, as metodologias aplicadas na preparação dos corpos de prova e nos ensaios serão descritas de forma mais detalhada, além dos principais equipamentos usados.

Figura 4 – Matérias-primas utilizadas: a) caulim; b) bauxita; c) microssilica.



Fonte: (Autor).

4.2. METODOLOGIA

Todo o processo de mistura das matérias-primas e preparação de amostras foi realizado no laboratório de Materiais Cerâmicos, da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA), Campus II de Marabá. As análises e os ensaios para a caracterização dos corpos de prova foram realizados nos Laboratórios de Análises Térmicas e de Caracterização de Amostras da faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT), também na UNIFESSPA.

4.2.1. Definição das Formulações

As formulações das massas cerâmicas foram estabelecidas com o intuito de formar a estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Portanto, foram determinadas quatro formulações com a proporção de microsilica fixa e variando apenas as proporções da bauxita e do caulim, sendo assim, a formulação inicial foi denominada como F1, a segunda formulação de F2, a terceira formulação como F3 e a quarta formulação de F4. Conforme especificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações estudadas.

Formulações	Bauxita (%)	Caulim (%)	Microsilica (%)
F1	30	50	20
F2	25	55	20
F3	20	60	20
F4	15	65	20

Fonte: (Autor).

4.2.2. Confeção dos corpos de prova.

Na confecção dos corpos de prova, as massas cerâmicas foram pesadas em balança digital de precisão, na proporção de acordo com as formulações já especificadas na Tabela 2, e todos adicionados em recipiente adequado, de polietileno, juntamente com 5%p. de polivinil butiral (PVB), para agir como ligante, com o álcool isopropílico e esferas de zircônia como meio de moagem. Para a total homogeneização das formulações os pós-cerâmicos foram misturados no moinho de bolas via úmido por um período de 30 minutos. Posteriormente utilizou-se jato de ar quente para a secagem da mistura; então o material sólido resultante foi peneirado em peneira 200 mesh. Antes da mistura, a umidade das matérias-primas foi devidamente retirada em estufa.

Para a conformação dos corpos de prova utilizou-se para a prensagem, uma matriz cilíndrica de aço com diâmetro de 10 milímetros (mm), na qual se aplicava uma pressão uniaxial de 249,80 MPa. A partir da definição e elaboração das formulações, foram confeccionados 60 corpos de prova, de aproximadamente 1g cada um, preparados a partir da mistura das matérias-primas; as amostras foram separadas por formulações (4): para cada formulação foram produzidos 15 corpos de prova, 5 para cada temperatura de sinterização . A

Figura 5 mostra os corpos de provas preparados para a queima, ou seja, os corpos de prova á verde.

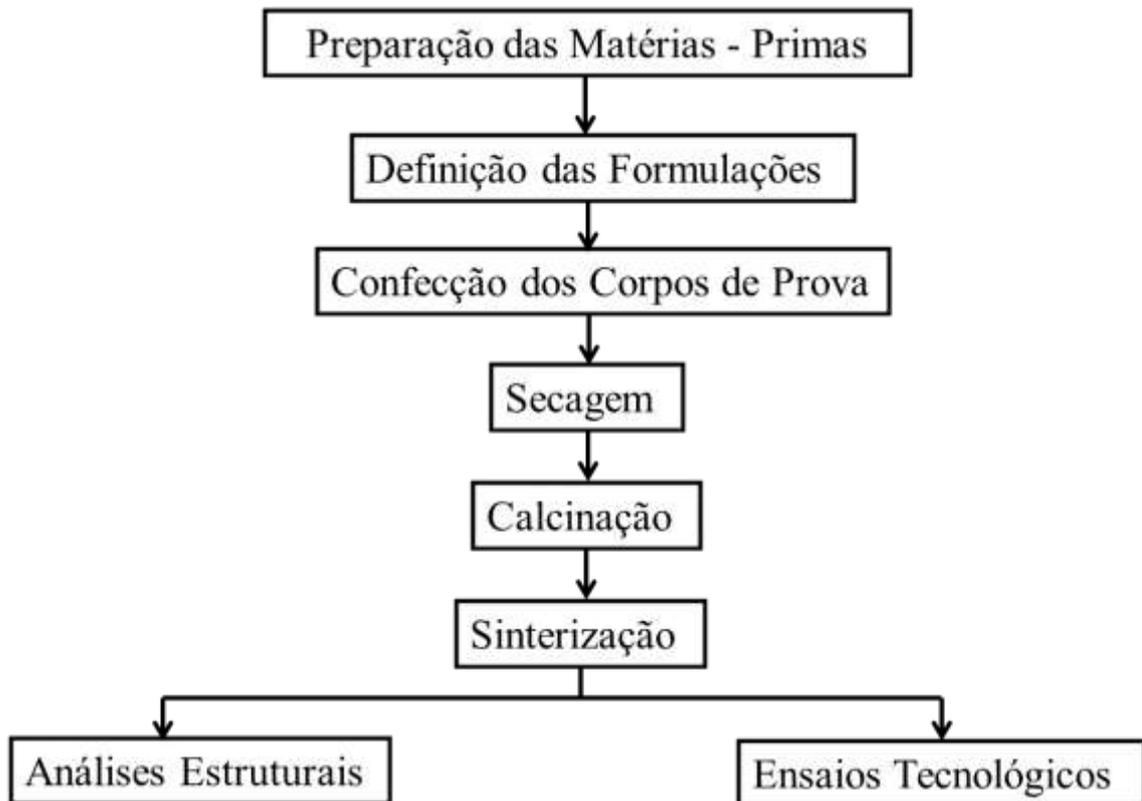
Figura 5 - Corpos de provas á verde, prontos para o processo de queima.



Fonte: (Autor).

Com os corpos de prova já confeccionados, os mesmos foram colocados em uma estufa à temperatura de 100°C durante 24 horas para a retirada da umidade adquirida durante a preparação; após, foram pesados e medidos. Em seguida, foram calcinados em forno mufla, da marca MARCONI, à temperatura de 300°C durante 2 horas, com o intuito de extrair a matéria orgânica do material. Posteriormente, os corpos de provas, já calcinados, foram submetidos ao processo de sinterização em um forno de resistência elétrica (INTI FE - 1350) em diferentes temperaturas: 1200°C, 1250° e 1300° C, durante 2 horas. Em seguida houve uma nova medição de suas dimensões para se determinar a retração linear de queima (RLQ) e perda ao fogo (PF), seguido de sua imersão em água por 24h para avaliar os parâmetros de densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), além dos ensaios tecnológicos, foram realizados também as análises morfológicas das amostras, através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difractometria de Raios X (DRX). A Figura 06 mostra o fluxograma da metodologia proposta neste trabalho.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia apresentada no trabalho.



Fonte: (Autor).

4.3. ANÁLISES ESTRUTURAIS

Após a sinterização, os corpos de prova foram preparados para as caracterizações. Uma amostra de cada formulação foi preparada para ser submetida à microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e outra para a difração de raios X.

4.3.1. Preparação das Amostras para os Ensaio de MEV e EDS

As amostras foram lixadas em lixas d'água obedecendo a seguinte sequência: 150, 220, 360, 600, 800, 1200 e 1500. Em seguida, as mesmas foram polidas em politriz com pasta de diamante na sequência 6, 3 e 1 microns. Posteriormente as amostras foram submetidas a um ataque térmico (50°C abaixo da temperatura de sinterização das amostras), por um período de 20 minutos. Logo depois as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi TM-3000). A identificação das fases presente nas microscopias foram obtidas por meio da espectroscopia de energia de raios -X (EDS, ED3000 Oxford, acoplado ao MEV).

4.3.2. Difractometria de Raios X (DRX)

Após a sinterização, as amostras foram pulverizadas em almofariz e pistilo de ágata e desaglomeradas em peneira 200 mesh Tyler, para a análise e caracterização do pó obtido. A composição mineralógica das amostras foi determinada por análise de difratometria de raios - X (DRX) em um difratômetro da marca RIGAKU, modelo MINIFLEX 600, utilizando-se a radiação monocromática $K\alpha$ -Cu e 2θ , variando de 5° a 90° , com passo de $0,02/\text{grau}$, velocidade de $10^\circ/\text{min}$, voltagem de aceleração de 40 KV e corrente de 15 mA. 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).

4.4. ENSAIOS TECNOLÓGICOS

4.4.1. Densidade Aparente

O ensaio de densidade aparente determina a porosidade dos corpos de prova, através da determinação da razão entre a massa do corpo-de-prova seco e a diferença das massas imersa com a massa saturada. Foi possível determinar a densidade aparente para cada corpo de prova através da Equação 06.

$$\rho = \left(\frac{P_s}{P_U - P_I} \right) \quad (\text{Eq. 06}).$$

Onde: ρ = Densidade aparente (g/cm^3); P_s = Peso seco (g); P_u = Peso úmido (g);
 P_i = Peso imerso (g).

4.4.2. Retração Linear de Queima (RLQ)

A medida da retração linear é representada pela relação entre o comprimento inicial medido do corpo de prova com o auxílio de um paquímetro (precisão de $\pm 0,01$ mm) e o comprimento após a secagem dos corpos de prova. Neste ensaio as medidas obtidas para cada corpo de prova foram calculadas segundo a Equação 07.

$$RLQ(\%) = \left(\frac{L_i - L_f}{L_i} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 07}).$$

Onde: RLQ = Retração Linear de Queima, em porcentagem; Li = comprimento do corpo de prova antes da queima (mm); Lf = comprimento do corpo de prova depois da queima.

4.4.3. Absorção de Água (AA)

De acordo com as normas NBR 15270/2005 e NBR 15310/2005^{43, 44}, que estabelecem os procedimentos que devem ser adotados para ensaio de componentes cerâmicos, os corpos de prova de cada formulação, depois de sinterizados, foram pesados e em seguida submersos em um recipiente com água durante 24 horas. Após a imersão, foi removido o excesso de água da superfície e posteriormente, as amostras foram pesadas, obtendo-se assim os valores do peso úmido. Logo depois, as amostras foram para estufa com temperatura controlada, para retirar o excesso de água e serem posteriormente pesadas para obtenção do peso seco. A Equação 08, apresenta o valor em porcentagem de água absorvida por cada corpo de prova.

$$AA(\%) = \left(\frac{P_U - P_S}{P_S} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 08}).$$

Onde: AA: indica a absorção de água, em porcentagem; Ps = peso seco depois da queima; Pu = peso úmido.

4.4.4. Porosidade Aparente (PA)

A porosidade aparente é o ensaio que determina a quantidade de poros abertos nos corpos de prova depois de sinterizados, sendo calculada através da relação entre o quociente do volume de poros de cada corpo de prova pelo volume aparente. A medida do peso úmido obtida no ensaio anterior foi utilizada. A determinação da porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos foi realizada de acordo da Equação 9.

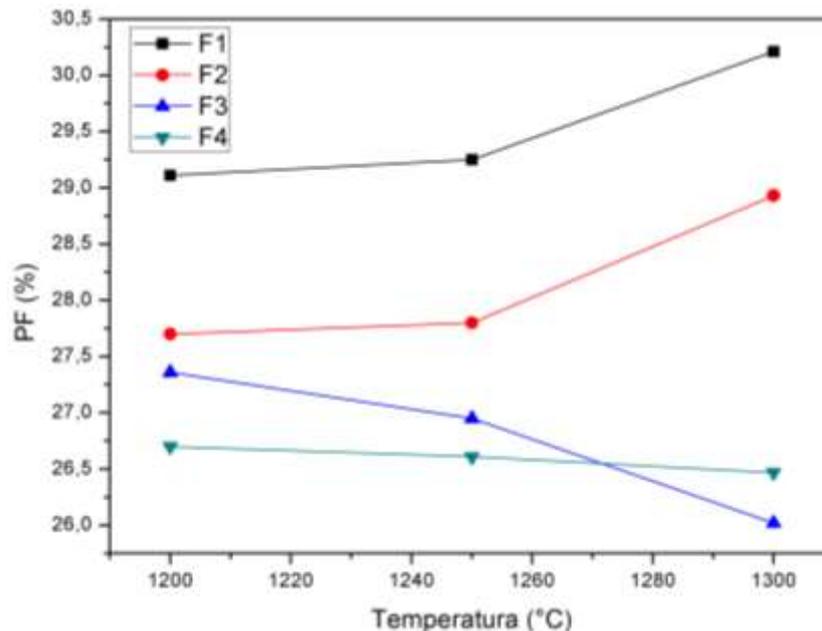
$$PA(\%) = \left(\frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 9}).$$

Onde Ps = peso seco depois da queima; Pu = peso úmido; Pi = peso imerso.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

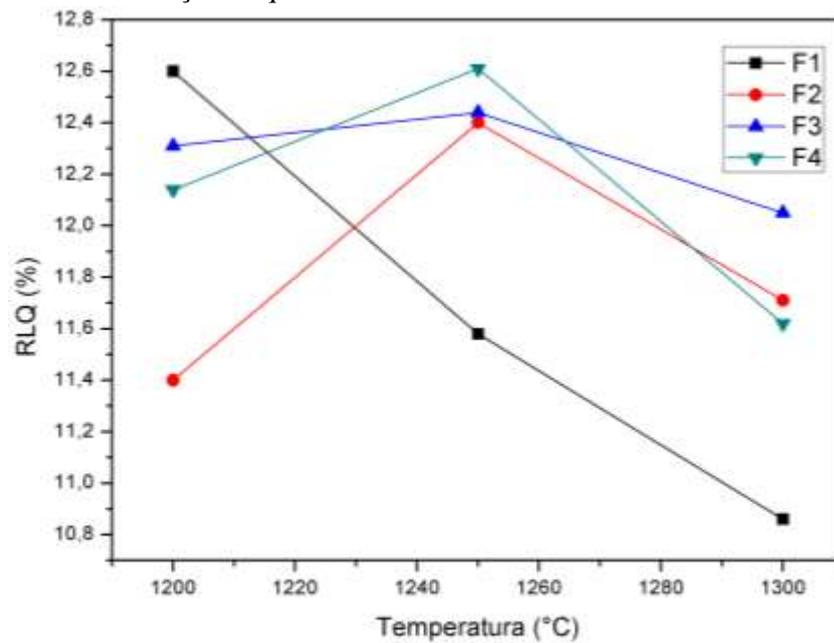
Os resultados dos ensaios tecnológicos estão evidenciados nas Figuras 7, 8, 9, 10 e 11. A Figura 7 apresenta os resultados de perda ao fogo, no qual se observa que as formulações tiveram uma elevada perda ao fogo em torno de 26 a 30 % em massa; isto é devido ao caulim e a bauxita, que possuem água estrutural em suas composições químicas, e durante o aquecimento esta água é eliminada. Percebe-se que o aumento do teor da bauxita nas formulações faz com que a perda ao fogo aumente, e com a elevação da temperatura esse valor se torna maior para F1 e F2; para F3 e F4 esse valor diminuiu com o aumento da temperatura, possivelmente devido à ocorrência de reações entre as matérias primas.

Figura 7 - Resultado de Perda ao fogo.



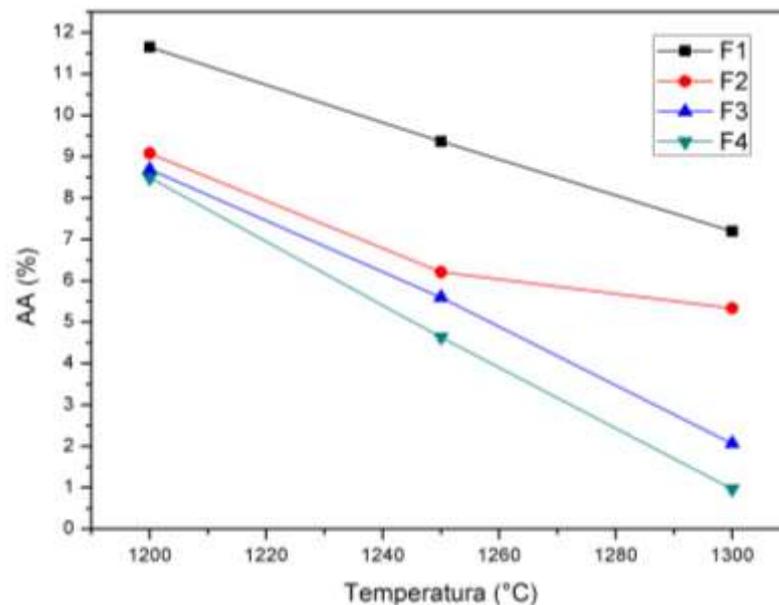
Fonte: (Autor).

Os resultados de retração linear de queima (Figura 8) mostram uma retração entre 10,8 a 12,6 % para as formulações estudadas, na qual a F1 teve um decréscimo na sua retração com a elevação da temperatura, enquanto que as demais formulações tiveram um aumento da retração para a temperatura de 1250 °C, seguido de uma posterior redução da retração para a temperatura de 1300 °C.

Figura 8 - Resultado da Retração de queima.

Fonte: (Autor).

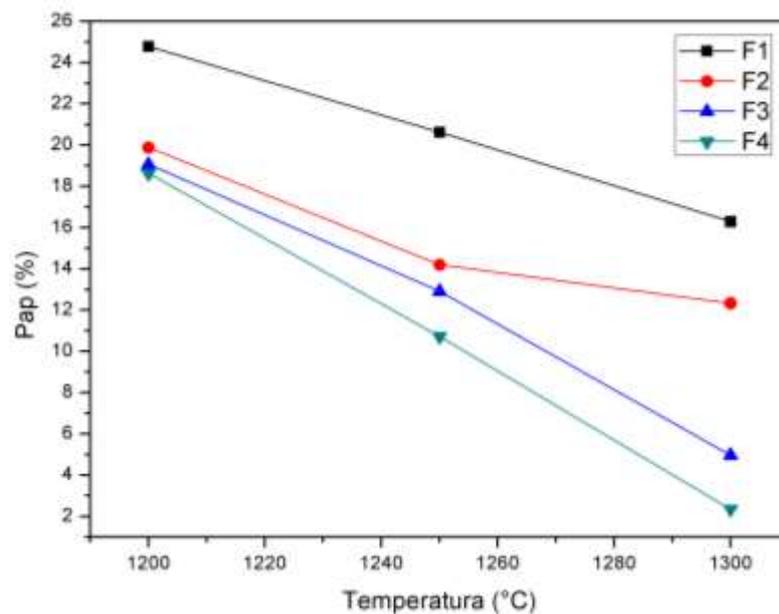
A Figura 9 apresenta os resultados para absorção de água, a qual indica que a absorção reduz com o aumento da temperatura de forma linear. A redução do teor de bauxita com o aumento do teor de caulim na composição fez com que ocorresse a redução da absorção de água. Na formulação F1 a variação da absorção foi de 11,65% para 7,2%; na formulação F2 a variação foi de 9,08% para 5,34%; na formulação F3 foi de 8,69 para 2,07; na formulação F4 variou de 8,49 para 0,97%.

Figura 9 - Resultado da Absorção de água.

Fonte: (Autor).

Os resultados da porosidade aparente (Figura 10) se mostraram semelhantes ao da absorção de água, tendo uma redução com o aumento de temperatura de sinterização e com a redução do teor de bauxita, obtendo-se uma porosidade de 25% para a formulação F1 e uma mínima de 2% para a formulação F4. A absorção de água se dá por meio da porosidade aberta, que é quantificada por meio da porosidade aparente; logo, isto justifica a semelhança entre os resultados de absorção de água e porosidade realizada neste trabalho. É importante ressaltar que a diminuição da porosidade pelo aumento da temperatura de sinterização foi devido à formação de fase líquida durante o processo de sinterização, que preenche vazios, fechando as porosidades abertas e fazendo com que ocorra uma aproximação das partículas sólidas, ocorrendo uma retração do volume do material.

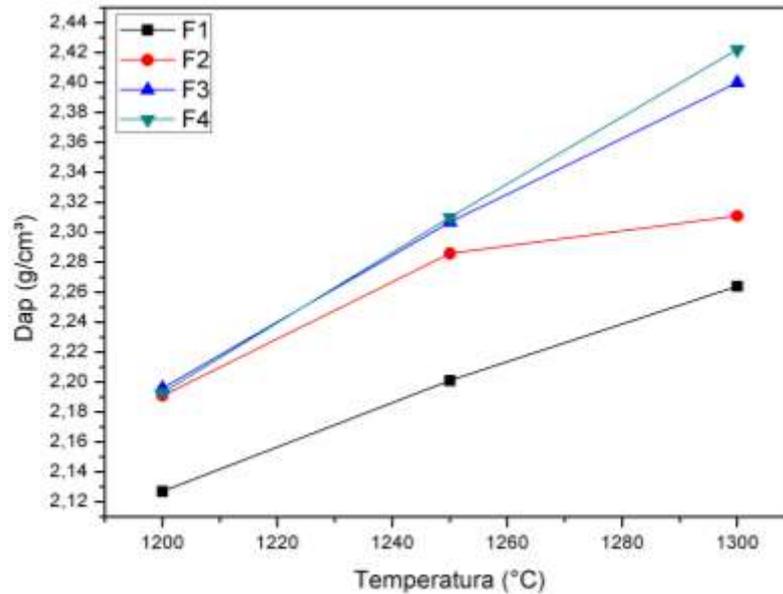
Figura 10 - Resultado da Porosidade Aparente.



Fonte: (Autor).

Conforme a Figura 11, a densidade aparente aumentou proporcionalmente com a temperatura de sinterização, obtendo-se uma densidade máxima de 2,42 g/cm³ para F4 a temperatura de 1300 °C. No processo de sinterização acontece o fechamento de poros entre os grãos fazendo o material ficar mais denso. Observa-se também que a diminuição do teor da bauxita pelo aumento do teor do caulim fez com que ocorresse um aumento de densidade do material, devido ao caulim ser mais denso que a bauxita ²⁸.

Figura 11 - Resultado da Densidade Aparente.

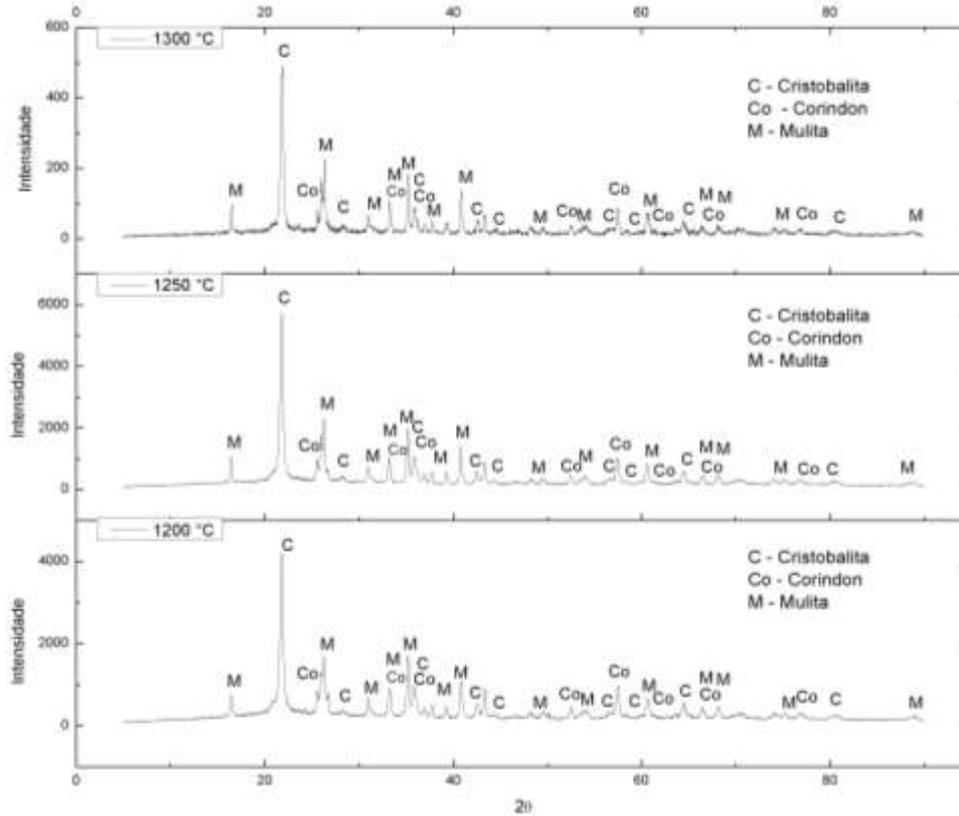


Fonte: (Autor).

A análise estrutural das amostras cerâmicas foi obtida através de DRX, MEV e EDS, possibilitando a identificação mineralógica e microestrutural das formulações propostas.

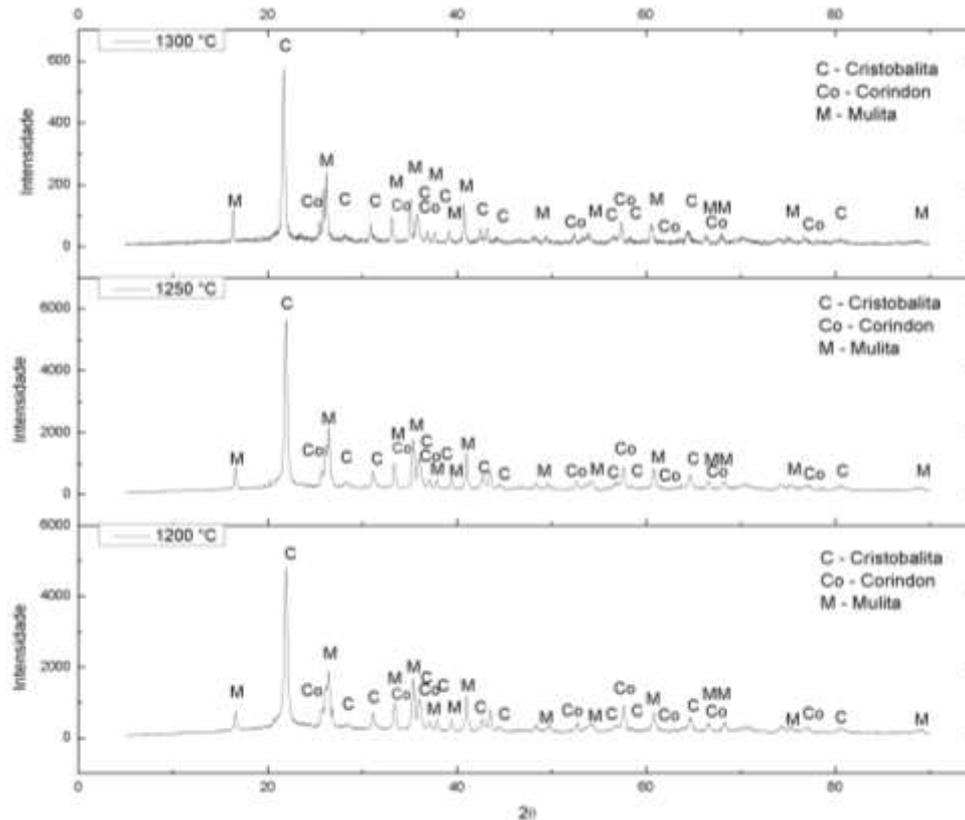
Os difratogramas de raios-X das formulações estudadas neste trabalho após sinterizadas estão apresentadas nas Figuras 12, 13, 14 e 15. Com base nos difratogramas percebeu-se que, em todas as formulações ocorreu a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), provavelmente primária, oriunda principalmente da caulinita, presente nas matérias-primas. Observa-se também, a formação da fase cristobalita (SiO_2); segundo alguns autores a formação da cristobalita é um fenômeno comum ao se tentar obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa. A cristobalização pode estar associada à relação sílica-alumina elevada e à cinética de reação. Também, ocorreu a formação de coríndon ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), provavelmente procedente da bauxita ^{45, 46}.

Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra F1 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.



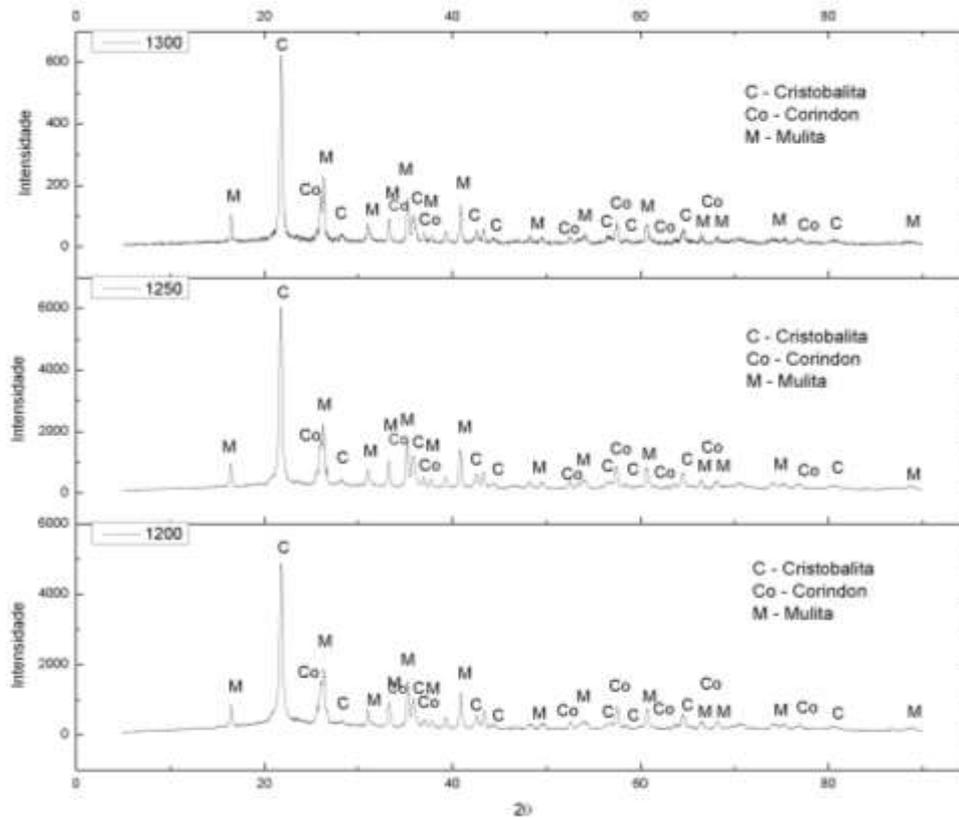
Fonte: (Autor).

Figura 13 - Difratoograma de raios-X da amostra F2 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.



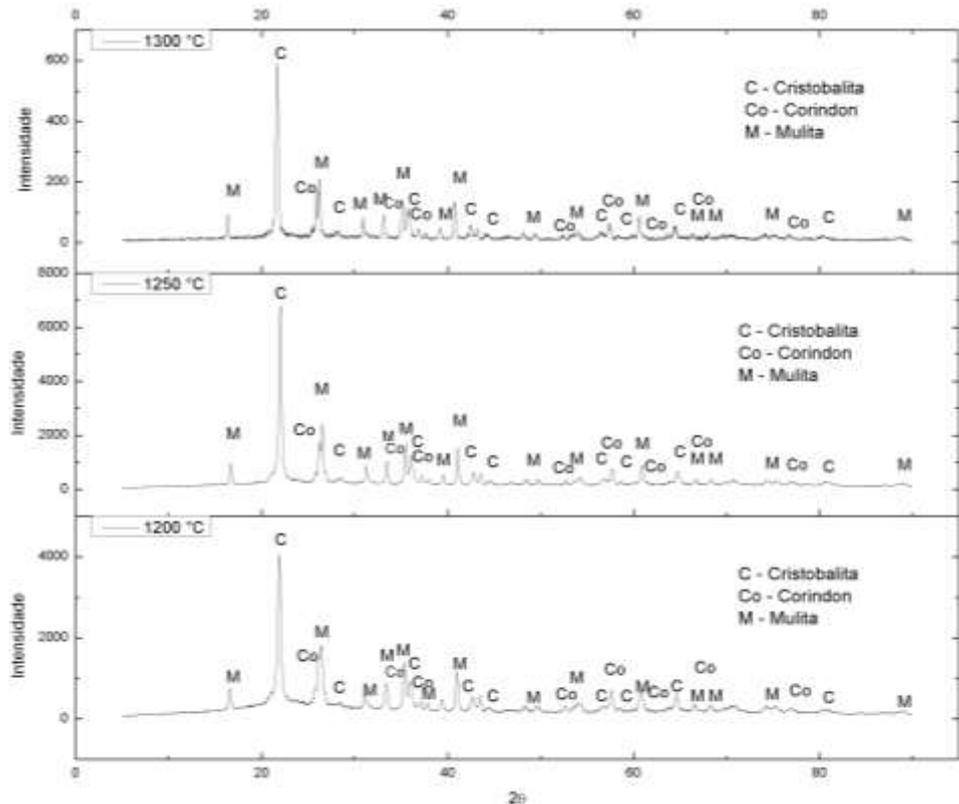
Fonte: (Autor).

Figura 14 - Difratoograma de raios-X da amostra F3 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.



Fonte: (Autor).

Figura 15 - Difratoograma de raios-X da amostra F4 para as temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C.

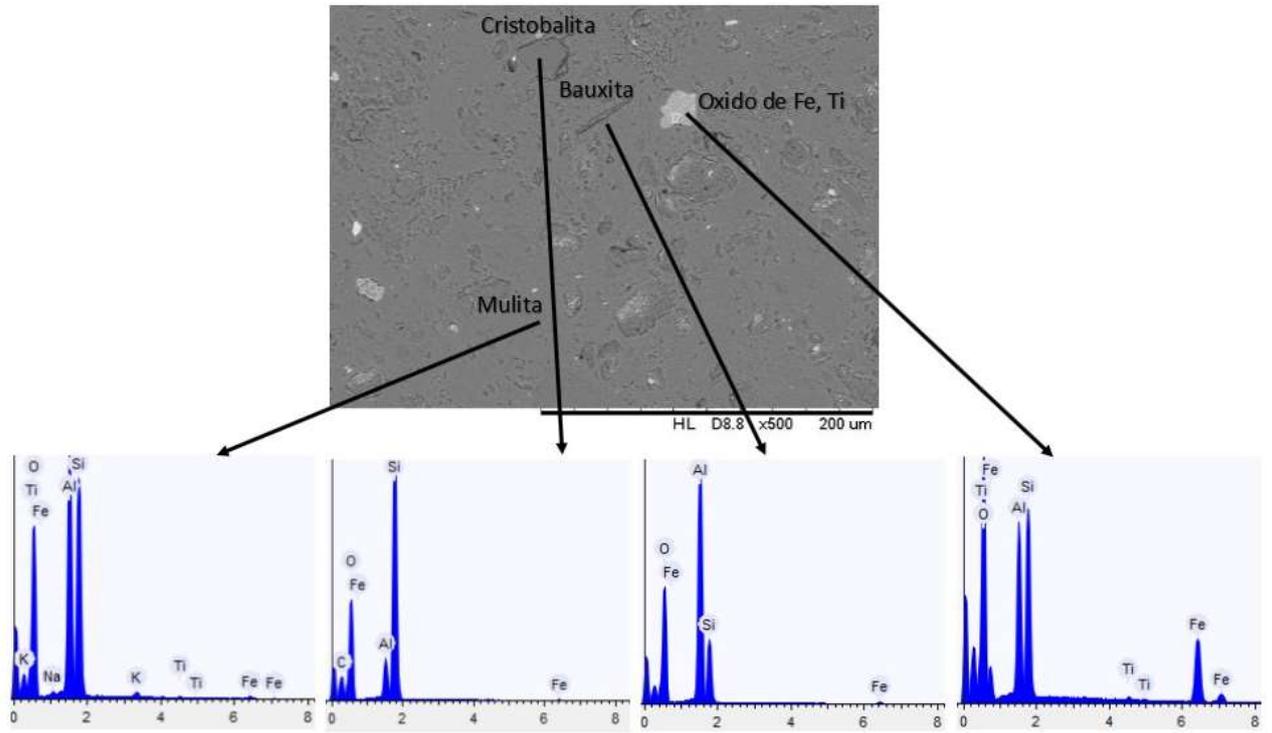


Fonte: (Autor).

De acordo com os difratogramas, em todas as temperaturas houve uma formação inicial da fase mulita, pois os picos referentes a essa fase aparecem com pequena intensidade. Observa-se também o aparecimento de picos referente à cristobalita, a qual se apresenta com maior intensidade. Os picos de coríndon se apresentam sobrepostos aos picos da mulita. Contudo, a elevação da temperatura de sinterização não ocasionou de forma efetiva a decomposição da cristobalita e do coríndon para formação de mulita, ou seja, não houve ainda formação de mulita monofásica. Acredita-se que em temperaturas de sinterização mais elevadas, possa ocasionar a formação de mulita em maior teor, por meio da fase líquida transitória, seguida pela precipitação de cristais de mulita ⁴. A não formação da mulita monofásica também pode estar correlacionado aos valores em percentagens da sílica e alumina contida nas amostras, não estarem de acordo com a estequiometria da mulita ¹⁶.

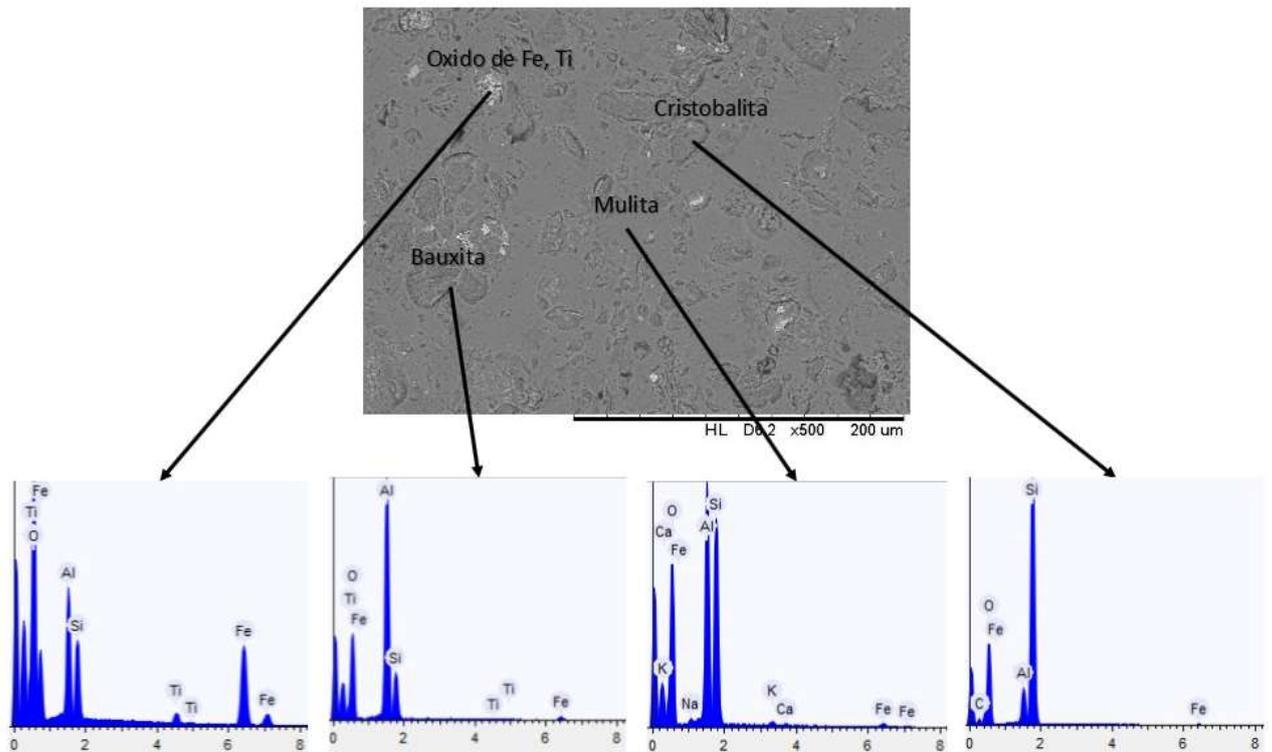
As Figuras a seguir mostram os resultados da análise microestrutural, obtida através de MEV. A composição química das amostras foi determinada utilizando-se o EDS. As Figuras 16, 17 e 18 referem-se às micrografias da F1 para as temperaturas 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C, respectivamente. Para F1, observou-se a formação de matriz mulítica, com a presença de grãos de cristobalita, pontos de óxidos de ferro e titânio derivados da bauxita, além da existência de bauxita que não reagiu. Como o aumento da temperatura percebeu-se que a fase cristobalita tendeu a dissolver-se na matriz de mulita, enquanto que a bauxita não reagida tornou-se mais evidente, apresentando um descolamento da matriz; este efeito foi provavelmente devido às diferenças nas propriedades físicas, tais como retração e expansão térmicas, que se manifestam principalmente durante o aquecimento e posterior resfriamento do material de forma não homogênea.

Figura 16 - Micrografia da F1 sinterizada a 1200 °C.



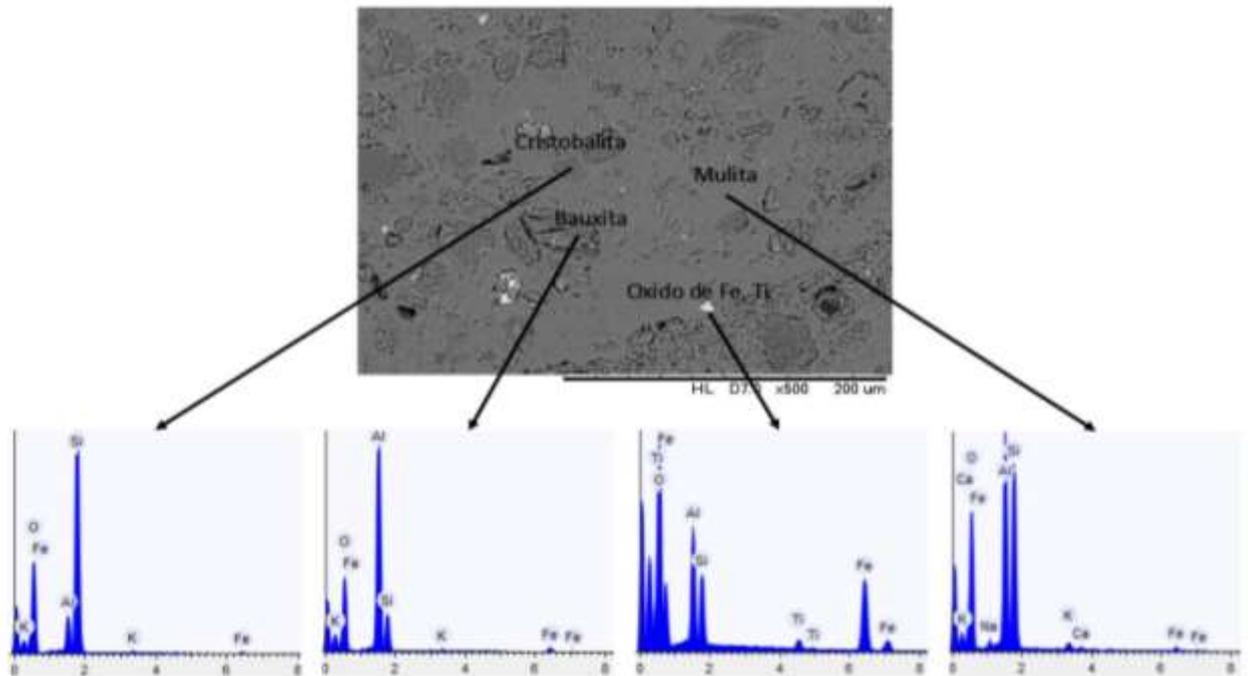
Fonte: (Autor).

Figura 17 - Micrografia da F1 sinterizada a 1250 °C.



Fonte: (Autor).

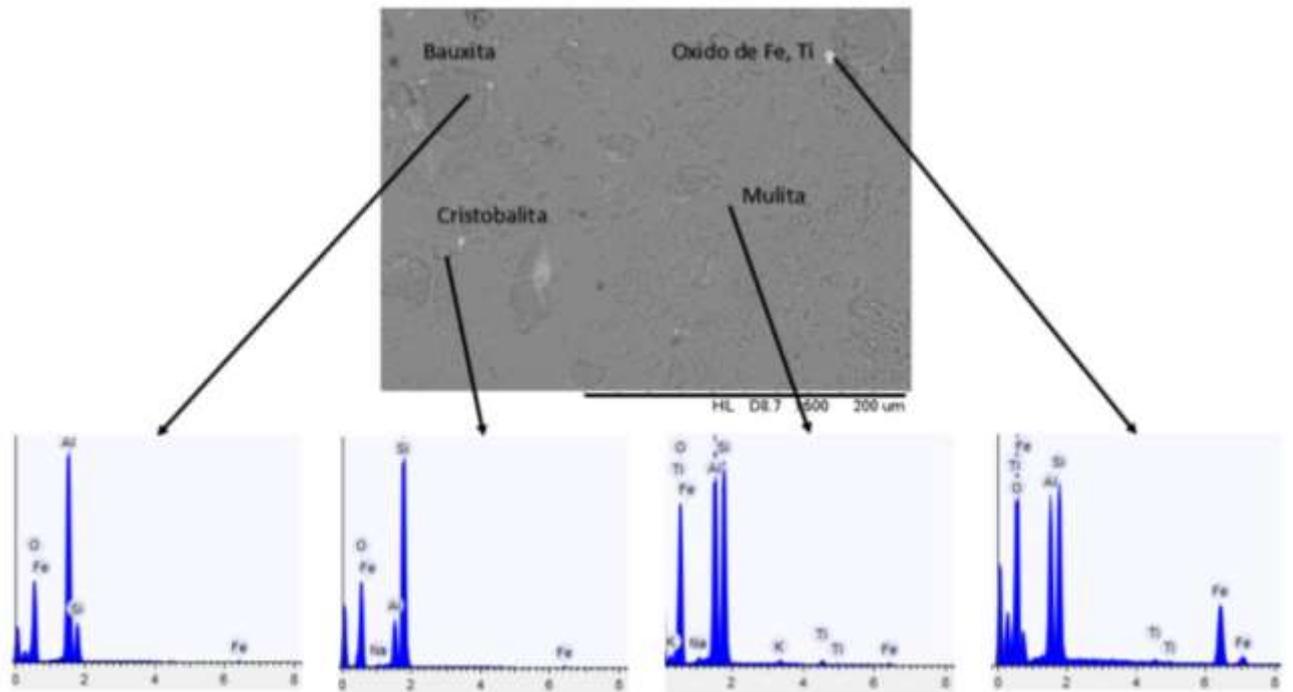
Figura 18 - Micrografia da F1 sinterizada a 1300 °C.



Fonte: (Autor).

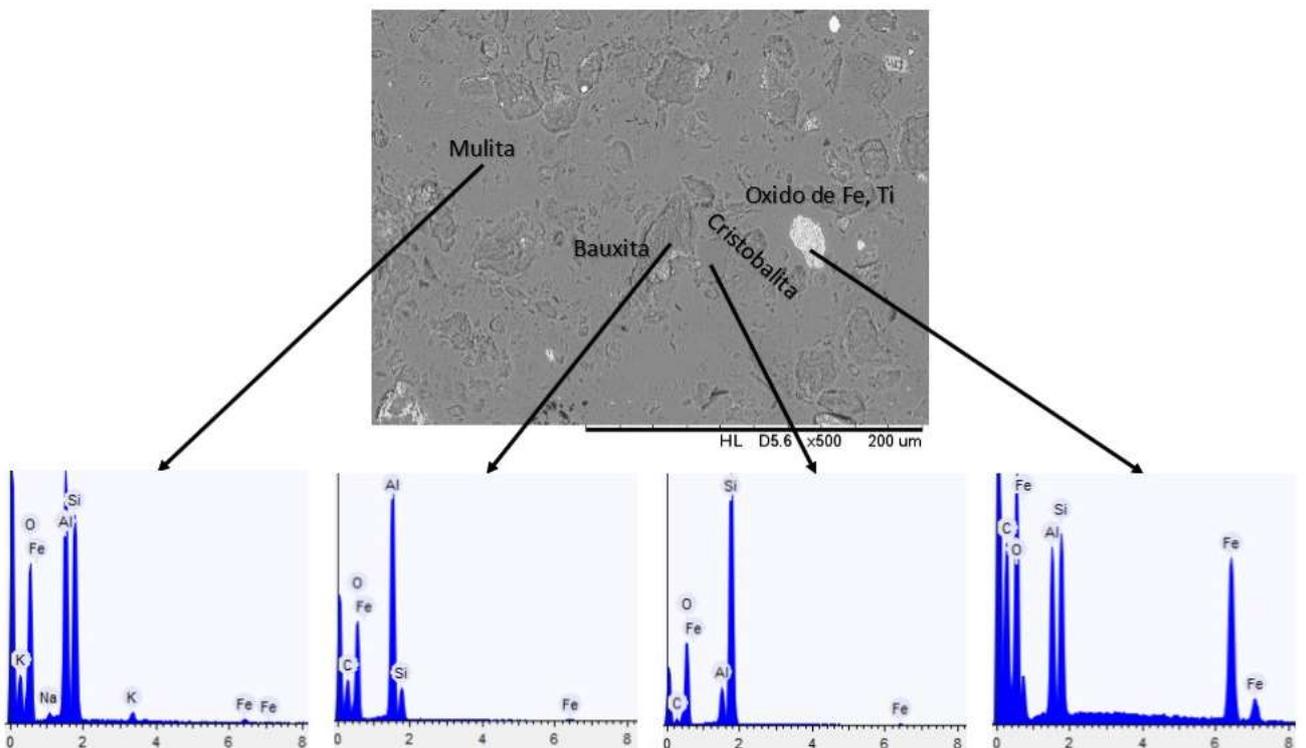
As micrografias da F2 (Figuras 19,20 e 21) apresentaram-se da mesma forma que em F1, tendo uma matriz mullítica, com a presença de cristais de cristobalita e bauxita não reagida, e pontos de oxido de ferro e titânio. Com a elevação da temperatura de sinterização, a fase cristobalita começou a se difundir na matriz: foi perceptível que a bauxita não reagida se apresentou de forma menos intensa para a F2 em relação a F1.

Figura 19 - Micrografia da F2 sinterizada a 1200 °C.



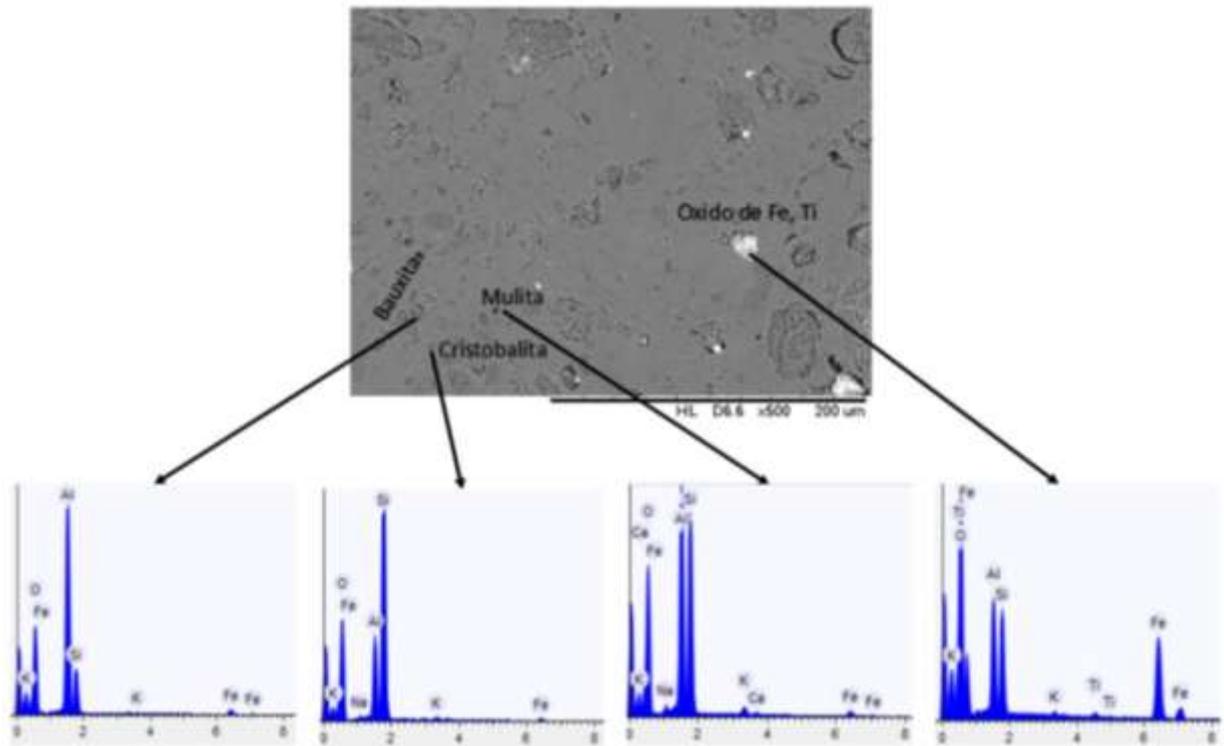
Fonte: (Autor).

Figura 20 - Micrografia da F2 sinterizada a 1250 °C.



Fonte: (Autor).

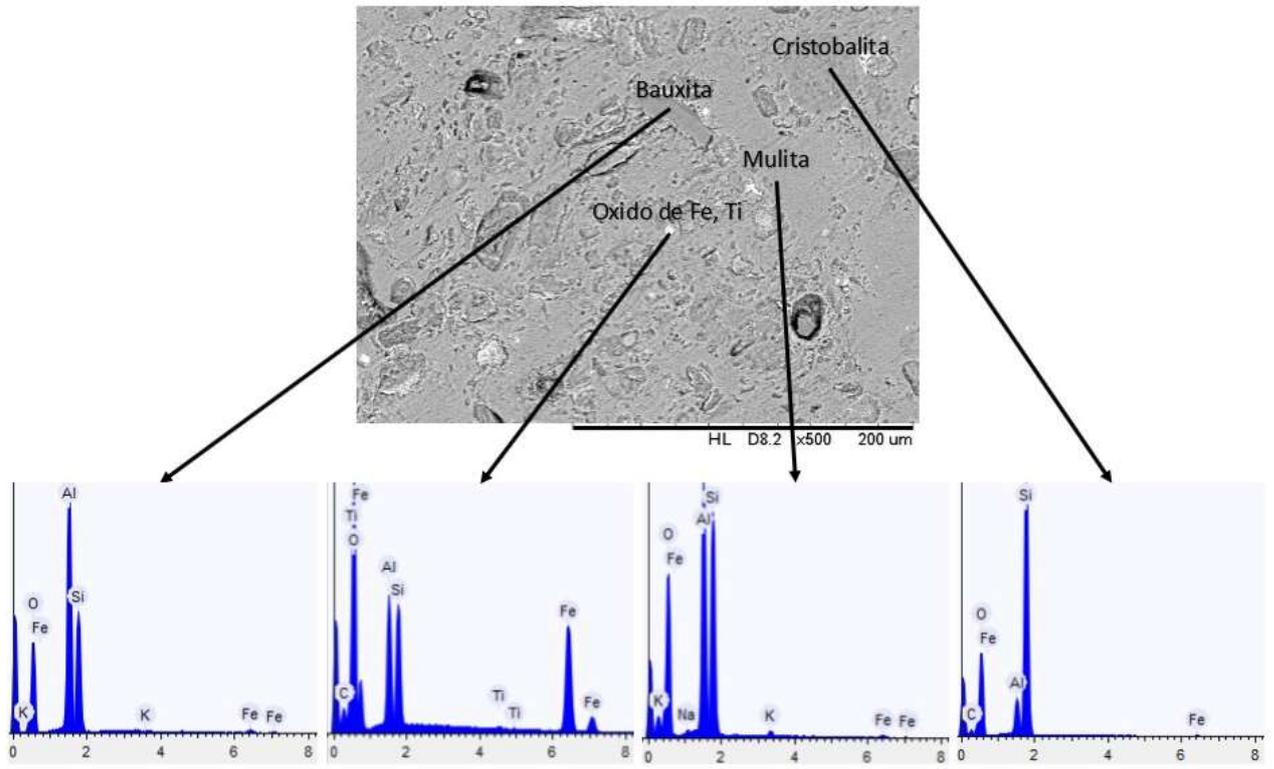
Figura 21 - Micrografia da F2 sinterizada a 1300 °C.



Fonte: (Autor).

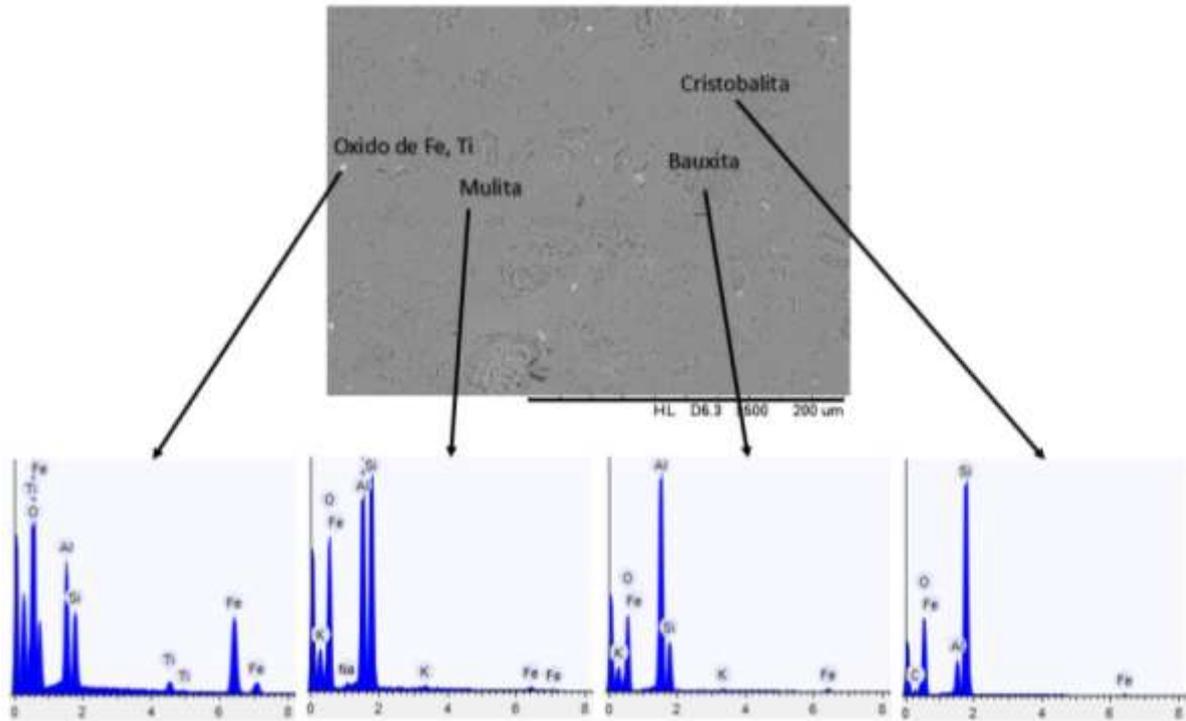
As Figuras 22, 23 e 24 apresentam as micrografias da F3 nas temperaturas 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C, respectivamente. Observou-se a formação da fase mulita como matriz, e a presença de grãos de cristobalita e bauxita que não reagiram, além de pontos de óxidos de ferro e titânio. A cristobalita tende a se difundir na matriz mulítica com o aumento da temperatura. Percebeu-se que os grãos de bauxita diminuem com o aumento da temperatura, indicando um provável início de reação da bauxita. Os grãos de bauxita tenderam a se deslocar da matriz, pela provável diferença de expansão térmica das fases, como também visto em F1 e F2.

Figura 22 - Micrografia da F3 sinterizada a 1200 °C.



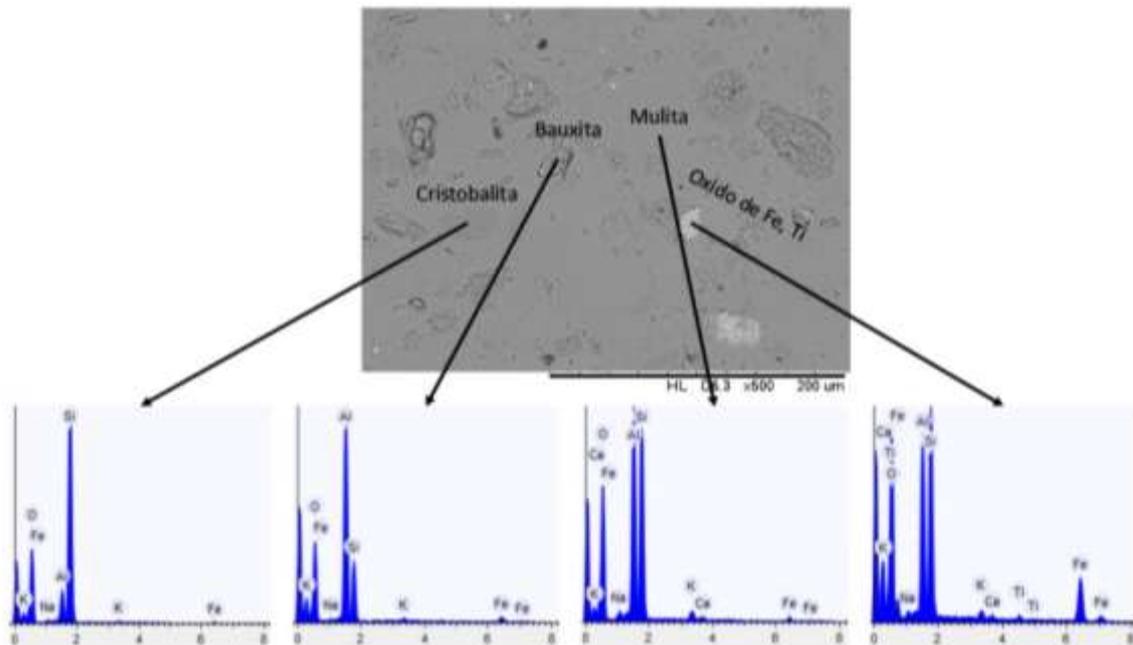
Fonte: (Autor).

Figura 23 - Micrografia da F3 sinterizada a 1250 °C.



Fonte: (Autor).

Figura 24 - Micrografia da F3 sinterizada a 1300 °C.

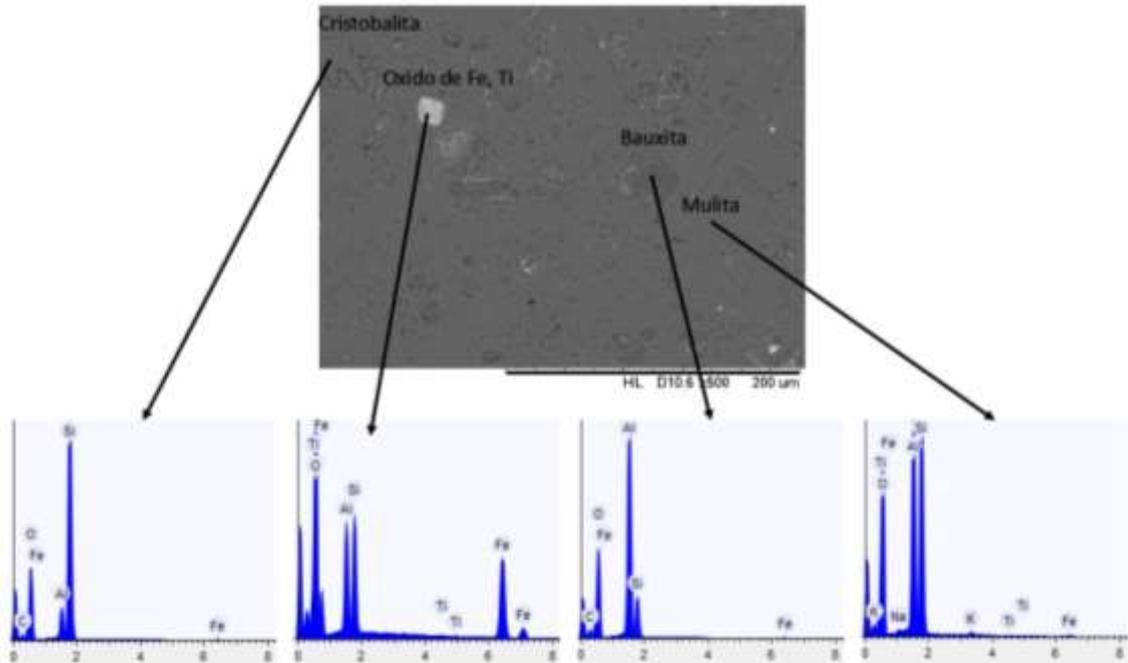


Fonte: (Autor).

Semelhante às outras formulações, a F4 apresentou em suas micrografias (Figura 25, 26 e 27) a fase mulita como matriz, com grãos de cristobalita e bauxita não reagida, e pontos de óxidos de ferro e titânio. Com o aumento da temperatura percebeu-se que a fase

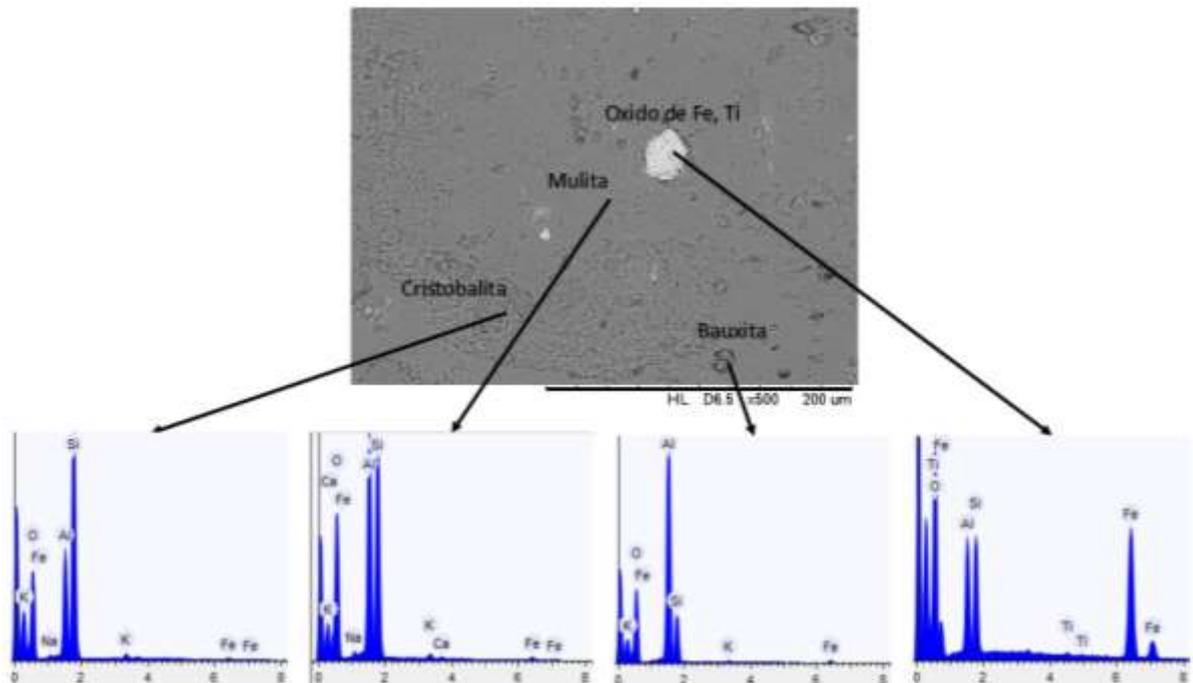
crystalita tendeu a se decompor, e a bauxita apresentou um descolamento da matriz, devido às diferenças de expansão térmica com a matriz, como já mencionado nas demais formulações.

Figura 25 - Micrografia da F4 sinterizada a 1200 °C.



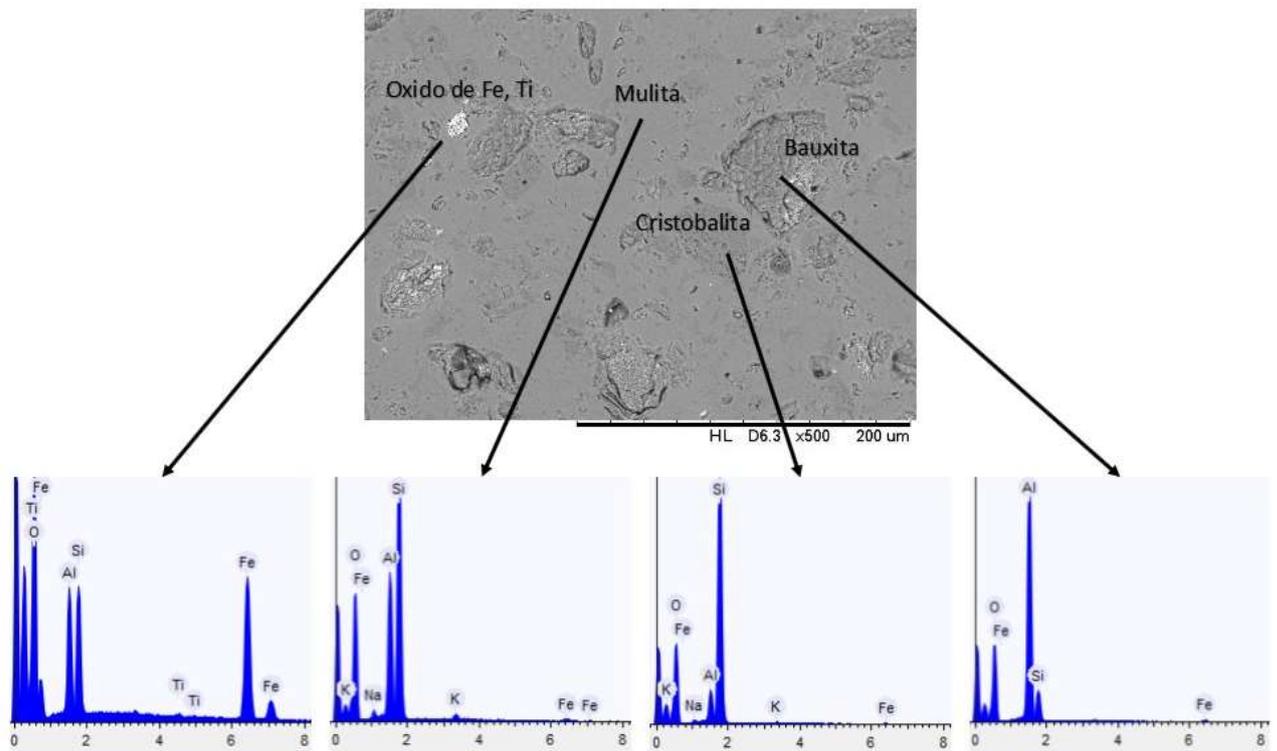
Fonte: (Autor).

Figura 26 - Micrografia da F4 sinterizada a 1250 °C.



Fonte: (Autor).

Figura 27 - Micrografia da F4 sinterizada a 1300 °C.



Fonte: (Autor).

6 CONCLUSÕES

Foi possível a confecção de cerâmicas multílicas a partir de bauxita, caulim e microssilica. A seguir são apresentadas as principais conclusões desta pesquisa.

- As matérias-primas utilizadas possuem um grande potencial para a produção de cerâmica multílica, possibilitando a aquisição deste produto de forma economicamente viável.
- Com base nos ensaios tecnológicos, foi possível obter baixa absorção de água e baixa porosidade aparente, chegando a uma absorção, inferior à 1% e uma porosidade abaixo de 2% para F4 sinterizada a 1300°C. Esses baixos valores tornam o material menos suscetíveis á degradação química.
- No estudo da morfologia, foi identificada a presença das fases mulita, cristobalita e coríndon; também foi identificado a presença de grãos de bauxita que não reagiram, assim como a presença de óxidos de ferro e titânio, envolvidos pela matriz multílica. Estes últimos foram provenientes das matérias-primas utilizadas, principalmente a bauxita.

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da moagem das matérias-primas.
- Produzir novas formulações, determinando-se as frações estequiométricas.
- Utilizar temperaturas de sinterização mais elevadas.
- Realizar ensaios mecânicos nas cerâmicas produzidas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FEITOSA, G. et al. Obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais utilizando ativação mecânica. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 2009.
- 2 MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido sílico e aerosil**. 2009. 169f. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2009.
- 3 SALES, L. F. et al. Preparação de mulita a partir de matérias-primas naturais. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 2016.
- 4 JABOUR, L. Z. M. **Síntese de mulita a partir de bauxita e caulim**. 2015. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA, Marabá, 2015.
- 5 MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras- revisão. **Cerâmica**. v 56, n. 340p. 368- 375, 2010.
- 6 BRASILEIRO, M. I. **Síntese de Mulita por Microondas Utilizando Composições Contendo Resíduo de Caulim**. 2010. 128f. Tese de Doutorado - Programa de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.
- 7 FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3Al_2O_3$) "in situ" a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS's)**. 2014. 79p. Dissertação de Mestrado (Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Paulo, USP, São Carlos, 2014.
- 8 FARIAS, R. M. C. et al. Fibras e nanofibras de mulita: Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, 2015.
- 9 BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, 2014.
- 10 SOARES, R. M. **Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterização microestrutural, elétrica e mecânica**. 2007. 158f. Tese de Doutorado - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- 11 ALVES, H. P. A. **Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduo do caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mulita**. 2016. 93f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, 2016.
- 12 MARINHO, A. R. O. **Avaliação da resistência ao choque térmico em refratários de alta alumina formados a partir de matérias - primas de alta reatividade**. 2016. 81f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA, Marabá, 2016.

- 13 SCHACHT, C.A. **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker, 2004.
- 14 ROSÁRIO, J. J. **Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mulita E avaliação de seu desempenho em queimadores Porosos radiantes**. 2013. 126f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- 15 MOTA, R.C. **influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. 2010. 126f. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- 16 SOUSA, L. L. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas**. 2015. 184f. Tese de Doutorado - programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo - USP. São Carlos, 2015.
- 17 OSAWA, C. C. **Efeito do pH e da uréia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sós de sílica e alumina**. 2004. 116f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2004.
- 18 MAGLIANO, M. V. M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários**. 2009. 143f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2009.
- 19 PEREIRA, D. **Estudo de diferentes processos de obtenção de mulita para aplicação refratária**. 2011.73f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2011.
- 20 FEITOSA, G. O. **Efeito da moagem de alta energia na síntese de mulita**. 2011. 91f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.
- 21 HERCULANO, G. E. G. C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**. 2007. 155f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, 2007
- 22 SAMPAIO, J. A. et al. **Bauxita**. 2005. Rochas e Minerais Industriais – CETEM/MCT, 2005.
- 23 NASCIMENTO, L. G. **Síntese de zeólitas a partir do rejeito gibbissítico-caulinítico do beneficiamento de bauxita de Paragominas - PA**. 2013. 44f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Pará – UFPA, Marabá – PA, 2013.
- 24 PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory bauxites: chemical composition, phases and properties-part II. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 131-138, 2000.

- 25 AQUINO, T. F. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina.** 2007. 125f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- 26 MÁRTIRES, R. A. C. **CAULIM. DNPM - 5º Distrito.** Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3994> acesso em: 15 mar. 2017.
- 27 MONTEIRO, M. A. **Mineração e desenvolvimento: a valorização do caulim na Amazônia Brasileira.** 2011. 42f. **Paper do NAEA 288** - Núcleo de Altos Estudos Amazônicos, Universidade Federal do Pará, 2011.
- 28 SILVA, S. P. **Caulim. Balanço Mineral Brasileiro - 2001.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-caulim>> Acesso em: 15 mar. 2017.
- 29 SILVA, K. D. **Obtenção de geopolímero a partir de filito e caulim reforçado com fibras naturais da Amazônia.** 2016. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA, Marabá – PA, 2016.
- 30 SALES, P. F. **Estudo dos tratamentos químico e térmico na caulinita e a influência na remoção de contaminantes em efluentes de mineração.** 2011. 110f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2011.
- 31 ARAÚJO, J. C.; et al. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 361-371, 2006.
- 32 HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente.** 2012. 142f. Tese de Doutorado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, 2012.
- 33 VIDAL, M. **Revegetação da área de Caulim na zona da mata, em Minas Gerais: um estudo de caso.** 2001, 86f. Tese de Doutorado (Ciências Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.
- 34 AVELINO, N. N. M.; et al. Extração do Caulim em Junco do Seridó, Paraíba: análise dos impactos ambientais e da saúde dos trabalhadores. In: **VII CONNEPI-Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação.** 2012.
- 35 IBRAM, I. B. D. M. Informações e análises da economia mineral brasileira - **IBRAM, 7º Ed. Indústria mineral,** 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>>, acesso em 15 mar. de 2017.
- 36 MARIA, S. P. **Estudo da adição de cinza de folha de bananeira em argamassas.** 2011. 88f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em concreto). Universidade Tecnológica Federal do Paraná– UTFPR, Curitiba – PR, 2011.

- 37 GONÇALVES, L.R.G. **Erosimetria a quente: equipamento, adequações e correlações dos valores obtidos com as propriedades de concretos refratários**. Dissertação de Mestrado - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2011.
- 38 SAKO, E.Y.; PANDOLFELLI, V.C. A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 127-143, 2014.
- 39 FERRARI, C.R.; RODRIGUES, J.A. Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, 2000.
- 40 MORAES, M. F.. **Uma abordagem sobre o estado da arte da microssilica**. 1992. 25f. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, 1992.
- 41 MORAES, M. Q; LOPES, R. R. **Análise da contribuição de adições de Microssilica e nanossilica na resistência à Compressão de concretos convencionais**. 2010. 82f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal de Goiás, Goiânia - GO, 2010.
- 42 MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos (Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies). **Cerâmica**, v. 53, p. 388-395, 2007.
- 43 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-1- Componentes cerâmicos Partes 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**. Válida a partir de 30 de setembro de 2005.
- 44 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-3 - Componentes cerâmicos Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Terminologia e requisitos**. Válida a partir de 30 de setembro de 2005.
- 45 GOMES, J. et al. **Obtenção de pós de mulita-nanométricos e submicrométricos**. Disponível em: <www.metallum.com.br/20cbecimat/resumos/trabalhos_completos/119-008.doc>, acesso em 17 mar. de 2017.
- 46 CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 2005. 92f. Tese de Doutorado - Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo – SP, 2005.