
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA ISABEL BRASILEIRO

**Obtenção de Mulita a Partir do Resíduo do
Caulim**

Orientadores – Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

Prof. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Campina Grande – PB
Setembro / 2005



B823o Brasileiro, Maria Isabel.
Obtencao de mulita a partir do residuo do caulim / Maria Isabel Brasileiro. - Campina Grande, 2005.
73 f. il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Residuo de Caulim - Ceramica. 2. Alumina. 3. Ball-clay. 4. Mulita. 5. Sinterizacao. 6. Dissertacao. I. Neves, Gelmires de Araujo, Prof. Dr. II. Santana, Lisiane Navarro de Lima, Profa. Dra. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

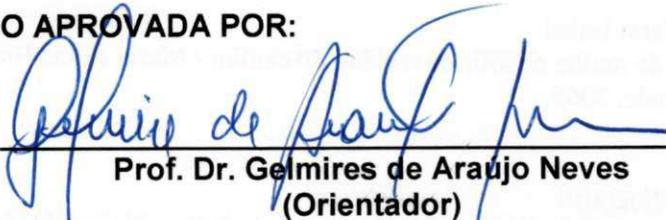
CDU 666.321(043)

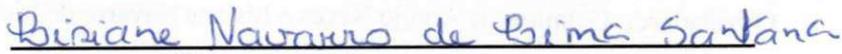
Obtenção de Mulita a partir do Resíduo do Caulim

MARIA ISABEL BRASILEIRO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

DISSERTAÇÃO APROVADA POR:


Prof. Dr. Gelmires de Araujo Neves
(Orientador)


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


Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador interno)


Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinador interno)


Prof. Dr. José Marcos Sasaki
(Examinador externo)

Campina Grande – PB
Setembro / 2005

DEDICATÓRIA:

A **Deus**, ao meu esposo **André**, aos meus pais **Edmar e Lourdinha**, aos meus irmãos **Júnior (Andressa e João Gabriel)**, **Leonardo e Mariana**, aos meus sogros **Gilvan e Enaura**, aos meus cunhados **Gilvan Junior, Alexandre e Cristiane**, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo transmitidos em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu querido amigo, por estar comigo a todo minuto, dando-me saúde, disposição, perseverança, alegria e paciência na superação de todos os obstáculos da minha vida. (Tudo que sou e que almejo ser... pertence tudo a Ti!).

Aos professores Gelmires de Araújo Neves, Lisiane Navarro de Lima Santana e Hélio de Lucena Lira, pela paciência, amizade, pelas orientações e ensinamentos transmitidos, os quais foram fundamentais para realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Heber Carlos Ferreira, por ter aceitado participar da análise e correção da dissertação, orientando-nos para a melhora da mesma.

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

Ao aluno de Iniciação Científica Diego Henry S. Oliveira que contribuiu para realização deste trabalho, tanto na execução da parte prática, como também na análise dos resultados.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki (UFC) que dedicou parte do seu tempo na realização de ensaios, contribuindo no enriquecimento desta pesquisa.

Ao CTGÁS/UNPA, Natal-RN, pelos ensaios realizados nas amostras da pesquisa.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa), pelo apoio financeiro fornecido ao longo de todo o curso de mestrado.

Aos meus amigos do curso de mestrado, que ao longo desta jornada tomaram-se inesquecíveis, principalmente pelos momentos de distração vividos.

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

Ao meu esposo (André) e toda minha família, que sempre me deram força e lutaram comigo para realização de mais um dos meus objetivos, além do amor e carinho transmitidos em todos os momentos.

Obtenção de Mulita a partir do Resíduo do Caulim

RESUMO

No processo de beneficiamento do caulim residual são gerados dois tipos de resíduos que são lançados nos ecossistemas. O primeiro resíduo, cerca de 70%, é gerado quando da lavagem do caulim bruto e o segundo resíduo é gerado quando do beneficiamento em peneira ABNT N° 200 (0,074mm), dos 30% restante do caulim lavado. Esse segundo processo de beneficiamento acarreta ao resíduo qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade, já que separa boa parte do quartzo, ficando a caulinita como argilomineral principal. Quando a caulinita é submetida a queima surgem duas fases estáveis: mulita e cristobalita. O produto principal após a sinterização da caulinita em altas temperaturas é a mulita. Mulita é uma fase estável em altas temperaturas do sistema sílica-alumina, ocorrendo da reação no estado sólido entre Al_2O_3 e SiO_2 . Propriedades da mulita como baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica e alta resistência ao desgaste e resistência mecânica, têm identificado a mulita como um material para ser aplicado em produtos eletrônicos e em aplicações estruturais de alta temperatura. Resíduos de caulim contendo os óxidos mencionados acima podem ser beneficiados e transformados em produtos úteis. No presente trabalho, composições contendo resíduo de caulim, alumina e ball-clay, passadas em peneira com abertura de 0,15 mm, foram estudadas para obter mulita. As composições foram formuladas usando um programa de computador denominado REFORMIX 2.0, desenvolvido pela Universidade Federal de São Carlos. Os corpos de prova foram conformados por prensagem de 27 MPa, em seguida foram sinterizados nas temperaturas entre 1350 e 1500°C/1h e em 1500°C/3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e posteriormente, submetidos a análise de propriedades físico-mecânicas e caracterização de fases cristalinas por DRX. Através dos resultados da análise química das massas formuladas, foi constatado que as proporções dos óxidos foram próximas da estequiometria da mulita e que a sua sinterização, nas temperaturas estudadas, levou a formação da mulita, sendo confirmada pela análise do difratograma de difração de raios - X. Os resultados também mostraram que as composições com maior teor de sílica e submetidos a temperaturas de queima mais altas e com tempo de permanência de 3h, apresentaram as melhores propriedades.

Palavras chave: resíduo de caulim; alumina; ball-clay; mulita; sinterização.

SYNTHESIS OF MULLITE FROM OF THE RESIDUE OF KAOLIN

ABSTRACT

In the process of kaolin improvement two types of residue are generated and disposable in the environment. The first residue, about 70%, is generated from the washing of the kaolin and the second is generated from the improvement in a sieve ABNT N° 200 (0.074mm), of the remaining washed kaolin (30%). These residues present excellent qualities to be used as raw materials, rich in quartz. Kaolinite when is submitted to a high temperature produce two stable phases: mullite and cristobalite. Mullite is a stable phase at high temperature of the silica-alumina system and appears from the solid reaction between Al_2O_3 and SiO_2 . The properties of mullite, such as, low thermal expansion, low dielectric constant and high shear strength, make this material as a good candidate to be applied in electronic products and in structural high temperature uses. The residue from the kaolin with such oxides mentioned before can be improved and transformed into usable products. In this work, compositions with residue from kaolin, alumina and ball-clay, passed in sieve (aperture of 0,15mm) were studied to obtain mullite. The compositions were established by using a REFORMIX 2.0 computing program, developed by the Federal University of Sao Carlos - Brazil. The specimens were made by uniaxial pressing process with 27 MPa and sintering at temperatures from 1350 to 1500°C/1h and 1500°C/3h, with heating rate of 10°C / min. Through the results of the chemical analysis of the formulated masses, it can be verified that the proportions of the oxides are close to the stoichiometric composition of mullite and that the sintering, at studied temperatures, give the formation of mullite, and confirmed by the XRD analysis. The results showed that the compositions with low alumina content and submitted to a high temperatures and time sintering, presented the best results.

Keywords: kaolin waste; alumina; ball-clay; mullite; sintering

SIMBOLOGIA

AA – Absorção de Água

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AQ – Análise Química

CAGEPA – Companhia de Água e Esgoto da Paraíba

CCT - Centro de Ciências e Tecnologia

CDS – Conceito de Desenvolvimento Sustentável

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COTEBRAS – Companhia Tecnocerâmica do Brasil

CTGÁS – Centro de Tecnologia do Gás

DA – Densidade Aparente

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

DRX – Difração de raios – x

DTP – Distribuição de Tamanho de Partícula

FRX – Fluorescência de raios – x

MRF – Módulo de Resistência à Flexão

ONU – Organização das Nações Unidas

PA – Porosidade Aparente

PNMA – Política Nacional do Meio Ambiente

RQ – Retração de Queima

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UFC – Universidade Federal do Ceará

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos - SP

UNPA – Unidade de Pesquisa Aplicada

ϵ – Constante dielétrica

k – Condutividade térmica

LISTA DAS TABELAS

Tabela 4.1 – Formulações das massas (% em peso)	35
Tabela 5.1 – Composição química (em %) do resíduo de caulim e da argila ball-clay	41
Tabela 5.2 – Composição química das massas (em %)	45
Tabela 5.3 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 3	55
Tabela 5.4 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 4	55
Tabela 5.5 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 5	55
Tabela 5.6 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 6	55
Tabela 5.7 - Propriedades físicas dos corpos de prova	57

LISTA DAS FIGURAS

Figura 3.1 – Exemplo de um local de deposição final do resíduo	10
Figura 3.2 – Modelo hipotético de hierarquia para seleção das alternativas para reciclagem	13
Figura 3.3 – Quantidade do primeiro resíduo gerado por empresas beneficiadoras de caulim residual e o seu impacto ambiental	21
Figura 4.1 – Fluxograma do processo de desenvolvimento experimental da pesquisa	33
Figura 5.1 – DRX do resíduo do caulim e da argila ball-clay	42
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica das partículas do resíduo do caulim	43
Figura 5.3 – Distribuição granulométrica das partículas da argila ball-clay	44
Figura 5.4 – Distribuição granulométrica das partículas da alumina	44
Figura 5.5 – Difração de raios – X da composição 1 em diferentes temperaturas	46
Figura 5.6 – Difração de raios – X da composição 2 em diferentes temperaturas	47
Figura 5.7 – Difração de raios – X da composição 3 em diferentes temperaturas	48
Figura 5.8 – Difração de raios – X da composição 4 em diferentes temperaturas	49
Figura 5.9 – Difração de raios – X da composição 5 em diferentes temperaturas	50
Figura 5.10 – Difração de raios – X da composição 6 em diferentes temperaturas	51
Figura 5.11 – Difração de raios – X das composições 1 e 2 em 1500°C com permanência de 3 horas	53
Figura 5.12 – Difração de raios – X das composições 3, 4, 5 e 6 em 1500°C com permanência de 3 horas	54
Figura 5.13 – Módulo de resistência à flexão dos corpos de prova das massas estudadas	59
Figura 5.14 – Módulo de resistência à flexão dos corpos de prova	60

APRESENTAÇÃO

Esta dissertação apresenta os resultados de uma pesquisa desenvolvida objetivando obter mulita a partir da interação, em altas temperaturas, entre o resíduo de caulim, a alumina e a argila ball-clay. É composta de oito capítulos, sendo o primeiro a introdução na qual é feita uma apresentação geral do tema e de alguns aspectos pertinentes ao assunto.

No capítulo II são apresentados os objetivos, geral e específico, da pesquisa desenvolvida.

No capítulo III, é feita uma revisão bibliográfica sobre o tema, dando ênfase a fatores considerados importantes na obtenção da mulita.

No capítulo IV, é mostrada a metodologia, que envolve materiais e métodos empregados na realização do trabalho. Neste, são apresentadas os ensaios de caracterização físico-mecânicos empregados na avaliação das propriedades dos corpos de prova.

No capítulo V são apresentados os resultados obtidos nos ensaios, realizados nas matérias-primas e nos corpos de prova, bem como discussões sobre estes resultados.

No capítulo VI são apresentadas as conclusões do estudo realizado.

No capítulo VII são apresentadas propostas para futuros estudos.

Finalizando temos o capítulo VIII, no qual são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas nesta pesquisa.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Introdução	01
------------	-----------

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

2.1. Objetivos	05
2.1.1. Objetivo geral	05
2.1.2. Objetivos específicos	05

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aspectos inerentes aos impactos ambientais	07
3.4.1. Aspectos econômicos	07
3.4.2. Aspectos ambientais	08
3.2. Reciclagem de resíduos	10
3.3. Matérias-primas para obtenção de mulita	13
3.3.1. Ball-clay	13
3.3.2. Alumina (Al_2O_3)	15
3.3.3. Caulinita	15
3.3.4. Caulim	17
3.3.5. Resíduo proveniente do beneficiamento do caulim	20
3.4. Mulita	23
3.5. Considerações Finais	29

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Projeto experimental	31
----------------------------------	-----------

4.2.1. Etapas do projeto experimental	31
4.2. Materiais	32
4.3. Métodos	33
4.3.1. Beneficiamento das matérias-primas	34
4.3.2. Ensaio de caracterização das matérias-primas	34
4.3.2.1. Análise química e granulométrica	34
4.3.2.2. Difração de raios - X	34
4.3.3. Formulações das massas	35
4.3.4. Caracterização física das massas formuladas	36
4.3.4.1. Análise química por fluorescência de raios-X	36
4.3.5. Caracterização das massas sinterizadas	36
4.3.5.1. Difração de raios - X	36
4.3.6. Processo de conformação dos corpos de prova	37
4.3.7. Determinação das propriedades físico-mecânicas	38
4.3.7.1. Densidade aparente	38
4.3.7.2. Absorção de água	38
4.3.7.3. Porosidade aparente	39
4.3.7.4. Retração de queima	39
4.3.7.5. Resistência à flexão	40
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Caracterização das matérias-primas	41

5.2. Caracterização das massas cerâmicas	45
5.2.1. Características físicas das massas cerâmicas formuladas	45
5.3. Características físico-mecânica dos corpos de prova	56
5.3.1. Características físicas	56
5.3.2. Características mecânicas	58
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES	
6.1. Conclusões	62
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	
7.1. Sugestões	64
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
8.1. Referências	65

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

No mundo de hoje, no qual os recursos naturais estão cada vez mais escassos, devido à utilização intermitente e irracional pelo homem, a grande preocupação, seja das entidades ambientalistas, científicas e empresariais, refere-se ao reaproveitamento de materiais que são utilizados nas mais diversas atividades desenvolvidas pelo homem.

A reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, tem sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem. Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria de papel e celulose, metalúrgica, energética etc. que, independentemente de sua origem, tem utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica, enquanto praticamente todos os tipos de resíduos urbanos podem ser incorporados nas formulações cerâmicas após tratamento adequado (Menezes et al., 2002).

Em razão do elevado volume de produção, as indústrias beneficiadoras de caulim, instaladas no Estado da Paraíba, são responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente.

Capítulo I – Introdução.

Essa prática constitui-se obviamente em um risco ambiental quando não são tomadas as devidas precauções por parte da empresa geradora do resíduo, além do desperdício de energia e matéria-prima, uma vez que muitos desses resíduos incorporam grande conteúdo energético e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a serem utilizados como matéria-prima pelas indústrias de cerâmica (Barata et al. 2002).

A reciclagem de resíduos de caulim poderá também promover o aparecimento de novas oportunidades de trabalhos e renda imprescindíveis ao processo de desenvolvimento.

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados no ecossistema. O primeiro resíduo, cerca de 70%, é gerado quando da lavagem do caulim e o segundo resíduo é gerado durante o beneficiamento em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm), dos 30% restante do caulim lavado na etapa anterior. Esse processo de beneficiamento fornece ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes e que permite a sua utilização como matéria-prima de primeira qualidade, já que separa boa parte do quartzo do caulim, deixando a presença basicamente da caulinita (Lima et al., 2001).

Quando a caulinita é submetida a queima, acima de 980°C, aproximadamente, surgem duas fases cristalinas estáveis: mulita e cristobalita, sendo o produto principal após a sinterização em altas temperaturas a mulita (Lima et al., 2001; Barata et al., 2002; Chen et al., 2000).

As propriedades da mulita como a baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica, resistência ao desgaste e resistência mecânica, tem identificado a mulita como um material para aplicações em eletrônicos e em aplicação estrutural a altas temperaturas (Schmucker et al., 1994). Em virtude da importância

tecnológica destas propriedades em componentes cerâmicos, a síntese deste material tem sido extensivamente estudada.

Como mineral, a mulita é rara na natureza (Deer et al., 1982) e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas.

Embora extensivos esforços tenham sido realizados para sintetizar pós de mulita (Sacks et al.; Amutharani et al, 1999) e para preparar corpos sinterizados densos, estes métodos envolvem matérias-primas e técnicas de processamento de alto custo, o que os tornam inadequados para produção comercial em grande escala (Lee et al., 1994). Isso faz com que muitos pesquisadores procurem sintetizá-la, principalmente através de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (Monteiro et al., 2004). Formas alternativas, economicamente viáveis, para sintetizar mulita, são por meio do uso de matérias-primas como caulinita, silimanita, alumina, gibsitita e boemita.

A cristalização da mulita é um fenômeno comum envolvido na transformação térmica de argilominerais. A quantidade e o desenvolvimento desta fase é influenciada pelos mecanismos de sinterização, contudo a formação da mulita depende do tipo de matéria-prima inicial e é modificada pelo processo de queima (Castelein et al., 2001).

Dois tipos de mulitas podem ser consideradas durante a queima da caulinita. A mulita primária que surge a partir de $950^{\circ}C$ e a mulita secundária, que se desenvolve a partir de cerca de $1200^{\circ}C$. A seqüência detalhada das reações químicas, durante a sinterização dos corpos de caulinita, é muito complicada, e dependerá da composição das matérias-primas empregadas, características do pó e as condições de fabricação (Chen et al., 2001; Saruhan et al., 1996).

Desta maneira, esta dissertação tem como objetivo estudar a potencialidade do resíduo proveniente das indústrias beneficiadoras de caulim do Estado da Paraíba, para a obtenção da mulita. Além disso, vale salientar que neste projeto serão utilizadas matérias-primas regionais para a obtenção de produtos de maior valor agregado, de interesse de indústrias regionais, potencialmente capazes de fabricar produtos refratários, como também de indústrias consumidoras destes tipos de produtos.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS

2.1.1. Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa é verificar a potencialidade do resíduo do caulim do estado da Paraíba para uso em composições cerâmicas para obtenção de mulita por reação de sinterização.

2.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar as características físicas e mineralógicas das matérias - primas;
- formular massas para obtenção de mulita, utilizando porcentagens adequadas de alumina, ball-clay e resíduo de caulim;
- caracterizar as massas formuladas;
- sinterizar e em seguida caracterizar química-mineralogicamente as massas sinterizadas;
- determinar as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados;

Capítulo II – Objetivos.

- **analisar a influência do tempo, da temperatura e da quantidade de sílica, na obtenção da mulita.**

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda as generalidades que envolvem o assunto inerente à dissertação. Foi feita uma revisão bibliográfica abordando aspectos referentes à fatores ambientais, reciclagem de resíduos, as matérias primas para obtenção da mulita e ao resíduo de caulim, gerado pela indústria de beneficiamento do caulim.

3.1. ASPECTOS INERENTES AOS IMPACTOS AMBIENTAIS

3.1.1. Aspectos Econômicos

Segundo Silva (1998), todo processo de industrialização constitui-se num dos componentes principais da poluição ambiental, podendo originar grandes conflitos, evitáveis quando tomadas providências que promovam o desenvolvimento harmônico e sustentável.

No ano de 1999, Pereira et al, evidenciaram o possível uso de resíduos de caulim na fabricação de revestimentos cerâmicos após a conclusão de um estudo usando resíduos oriundos de uma indústria de beneficiamento de caulim, situada no município de Juazeirinho – PB.

No ano seguinte Miranda et al (2000), estudaram o aproveitamento de resíduos provenientes de indústrias beneficiadoras de caulim, visando à aplicação como matéria-prima cerâmica. Ficando evidenciada a possibilidade do uso desses resíduos como matérias primas cerâmicas.

A reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem (Menezes et al., 2002).

No Brasil, diversos pesquisadores têm se dedicado ao estudo desse tema, obtendo-se resultados bastante relevantes. A reciclagem de resíduos industriais ainda apresenta índices insignificantes frente ao montante produzido e, a cada dia, os resíduos agridem mais o meio ambiente, em virtude da falta de tratamentos adequados e fiscalização sobre a manipulação e descarte desses resíduos.

3.1.2. Aspectos Ambientais

A degradação do meio ambiente causada pela implantação e produção industrial, com corrente uso dos recursos naturais ou processo de industrialização, pode gerar impactos nocivos sobre a saúde e sobre as condições sócio-econômicas da população.

Segundo Fellenberg (1980), as atividades industriais são, por sua natureza, transformadoras dos componentes dos ecossistemas, sendo, portanto, fontes de poluição difusa, constituída, em grande parte, de material particulado.

A prática desse tipo de atividade, no qual a cada ano aumenta a quantidade de resíduo acumulado, constitui-se em um risco ambiental quando não se toma as devidas precauções por parte das indústrias geradoras do resíduo ou mesmo por parte de instituições de ensino, uma vez que muitos destes resíduos incorporam grande conteúdo energético e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a serem utilizados como matéria-prima pelas indústrias cerâmica.

Capítulo III – Revisão Bibliográfica.

O termo meio ambiente pode ser compreendido como sendo um jogo de interações complexas entre o meio da base de sustentação (elementos abióticos), os elementos vivos (elementos bióticos) e as práticas sociais realizadas pelo homem. Esta descrição compreende: flora, fauna, processos físicos naturais, biogeóclculos, riscos naturais, utilização do espaço pelo homem (Grinover, 1989).

Impacto ambiental pode ser definido como uma alteração da qualidade ambiental resultante da modificação de processos naturais ou sociais provocada pela ação humana. Ou, ainda, a alteração na qualidade ambiental como consequência dos efeitos ambientais induzidos por projeto de lavra, como por exemplo, alteração da qualidade do ar ou das águas (Araújo, 2002).

Para efeito da Resolução CONAMA nº 001/86, considera-se impacto ambiental qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou naturais do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante de atividade humana, que direta ou indiretamente, afetem:

- a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- as atividades sociais e econômicas;
- as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- a qualidade dos recursos ambientais.

Como marco da legislação ambiental no Brasil foi estabelecida a Política Nacional do Meio Ambiente, através da Lei 6.938/81. Em 1998 foi lançado pela ONU o conceito de desenvolvimento sustentável, que basicamente significa o atendimento às necessidades do presente sem comprometimento às necessidades futuras. Na década de 90, a globalização da economia e o grande avanço dos meios de comunicação, levaram também a uma globalização dos conceitos ambientais (Neves, 2002).

A Figura 3.1 mostra um exemplo de um local de deposição final do resíduo de caulim, de uma indústria do estado da Paraíba.

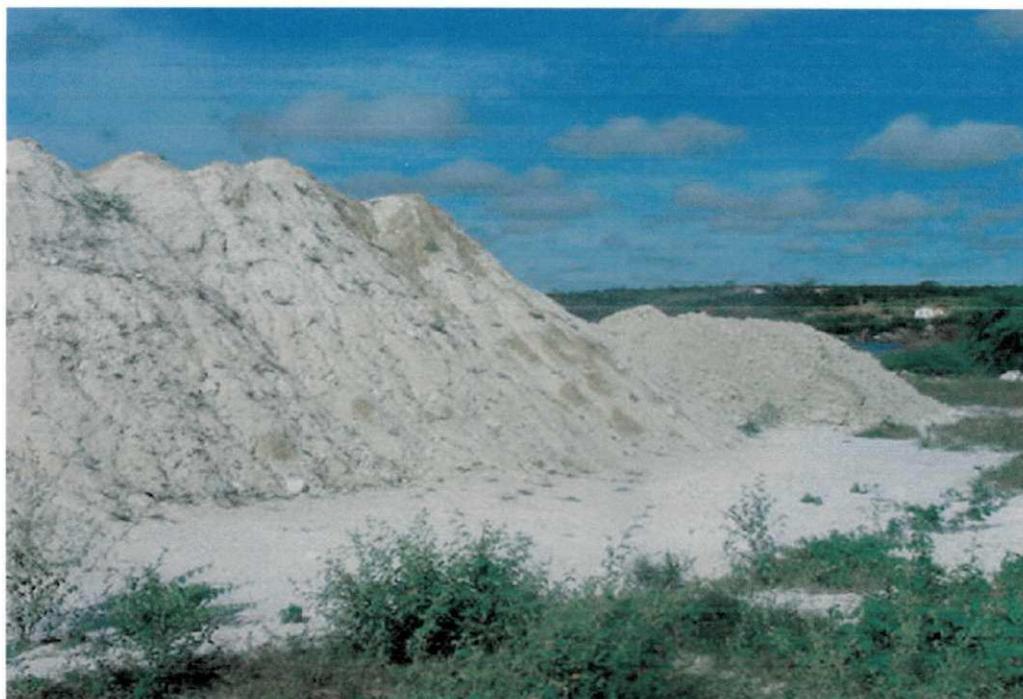


Figura 3.1 – Exemplo de um local de deposição final do resíduo.

Através da Figura 3.1 pode-se observar que o local de deposição do resíduo gerado por esta indústria, torna-o ainda mais preocupante, visto que foi depositado próximo a um rio e a casas. Esse tipo de resíduo, a céu aberto, pode ser transportado pela ação do vento e pela ação da chuva, causando sérios problemas de saúde à população próxima e até, quando da poluição do rio, a comunidades que estejam a Km de distância.

3.2. RECICLAGEM DE RESÍDUOS

Pesquisas sobre reciclagem de resíduos industriais vêm sendo desenvolvidas em todo mundo. No Brasil diversos pesquisadores têm intensificado estudos sobre este assunto. A reciclagem pode ser classificada como primária, secundária ou reaproveitamento.

Reciclagem primária pode ser conceituada com sendo um "re-emprego ou uma reutilização de um produto para mesma finalidade que o gerou" (GPI, 1996, p.2).

Reciclagem secundária pode ser definida como sendo um "re-emprego ou reutilização de um produto para uma finalidade que não a mesma que o gerou" (GNR, 1996, p.3).

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

As propriedades de certos resíduos ou materiais secundários permitem o seu uso em massas cerâmicas, para fabricação de novos produtos, em substituição parcial ou total das matérias-primas, utilizadas normalmente nos materiais convencionais.

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

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

A reciclagem e a reutilização de resíduos como novos materiais, ultrapassam o contexto da análise da resistência mecânica e estabilidade dimensional de um novo produto e deve ser inserida em um contexto mais geral de avaliação ambiental. Esta avaliação envolve um melhor conhecimento do produto e conseqüentemente, sua caracterização e análise comportamental (Cavalcante et al. 1996).

Capítulo III – Revisão Bibliográfica.

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

A reciclagem de resíduos pode ser objeto da ação de profissionais com posições bem diferentes: a) o formulador de políticas de gestão ambiental deve ser interessado em selecionar quais os resíduos mais importantes, tanto do ponto de vista da quantidade quanto da agressividade ambiental; b) o pesquisador ou o formulador de políticas públicas deve se interessar em buscar dentre os resíduos existentes na sua região, uma alternativa adequada para a produção de um produto específico e c) o gerador de um resíduo específico deve buscar alternativas para reciclagem.

Segundo Pontes (2000), a reciclagem e o aproveitamento de resíduos sólidos como materiais de construção é de fundamental importância para controle e minimização dos problemas ambientais causados pela geração de resíduos de atividades industriais e urbanas, tais como: mineração, metalurgia, química, construção civil e limpeza urbana.

A reciclagem de resíduos é uma das maneiras de diversificar a oferta de matéria-prima para produção de componentes cerâmicos, viabilizando eventualmente reduções de preço. Assim, a reciclagem de rejeitos como matéria-prima cerâmica, contribui para a preservação ambiental e para o aperfeiçoamento de política social, (John, 2000).

A Figura 3.2 apresenta um esboço de hierarquia para seleção das alternativas de investigação. O ambiente, o mercado e a tecnologia são três variáveis subordinadas à reciclagem.

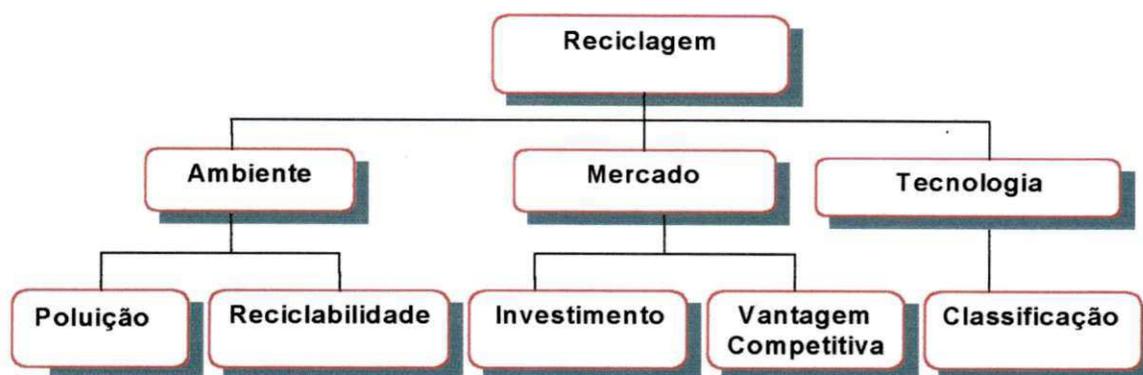


Figura 3.2 – Modelo hipotético de hierarquia para seleção das alternativas para reciclagem (John, 2000)

Segundo Dias et al. (2001), a reciclagem vislumbra os seguintes benefícios: eliminação das despesas com descartes, eliminação dos pontos de deposição - focos de problemas - melhorias das condições de insalubridade e visuais no entorno das cidades produtoras, redução da exploração de agregados naturais - com preservação das áreas de terra com potencial produtivo, instalação de nova atividade produtiva – geração de empregos, mudança cultural na cidade e região com valorização das atividades sustentáveis e fontes de novos recursos para as indústrias.

3.3. MATÉRIAS-PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE MULITA

3.3.1. “Ball Clay”

Acredita-se que o nome “ball-clay” seja derivado do método original de extração, no qual a argila é retirada do solo, de buracos abertos com aproximadamente 25 cm³, em bolas que pesam de 15 a 17kg aproximadamente (Wilson, 1998).

São argilas usadas em massas para cerâmica branca para lhes conferir plasticidade e resistência mecânica no estado a cru e a seco. São argilas de granulometria fina, constituídas por cerca de 80% em massa ou mais de partículas de caulinita (de diâmetro médio equivalente inferior a 2μ), podendo conter outros argilominerais como illita ou montmorilonita finamente dividida e matéria orgânica, e um baixo teor de ferro. Essa composição mineralógica e o teor elevado de partículas de baixa granulometria dão às argilas cor branca, plasticidade e resistência mecânica elevadas a cru e após queima a 1250°C . Em cerâmica branca, as "ball-clays" são de extrema importância: entrando com 25% do peso da massa cerâmica crua, fornecendo à massa cerâmica moldada toda a plasticidade e a resistência mecânica a cru, para evitar deformações e quebras pelo peso próprio a cru e após secagem (Wilson, 1998).

A plasticidade elevada das "ball-clays" é atribuída, isolada ou simultaneamente: a) à presença de matéria orgânica na forma de sais de ácido húmico, que funcionam como colóides protetores das partículas lamelares de caulinita, permitindo a formação de películas de água adsorvida na superfície das partículas, que agem como agentes lubrificantes por facilitar o escorregamento das lâminas de caulinita umas em relação às outras; b) a presença de montmorilonita ou illita, finamente divididas, que ficam adsorvidas às faces laterais das partículas lamelares de caulinita, evitando a formação de agregados do tipo face-aresta; c) ao elevado teor (80% no mínimo) de partículas de baixa granulometria (menor que $2\mu\text{m}$ de diâmetro médio equivalente) da caulinita; d) um fator adicional para a elevada plasticidade, deduzido do estudo de argilas plásticas nacionais e estrangeiras, é o da extrema finura das lâminas hexagonais de caulinita das ball-clays estrangeiras (Souza Santos, 1992). As lâminas de caulinita são de perfil hexagonal e tem o diâmetro de dez a vinte vezes maior que sua espessura; ao microscópio eletrônico, essas lâminas são quase transparentes aos elétrons e são menos espessas que as lâminas de caulinita dos caulins para cerâmica branca.

As propriedades de queima das “ball-clays” variam conforme a composição química e mineralógica delas. Para poder calcular as prováveis propriedades de queima de uma determinada “ball-clay”, não basta somente saber sua composição química. Também é necessário saber como os vários elementos presentes estão distribuídos como minerais – em outras palavras, onde a sílica, o alumínio, o ferro e os álcalis estão distribuídos, a quantia de cada um destes em combinação com a caulinita, hidromuscovita e quartzo devem ser estabelecidas (Wilson, 1998).

3.3.2. Alumina (Al_2O_3)

A alumina cristalina apresenta-se sob diversas formas sendo a mais estável a alumina-alfa, hexagonal (corundum) que é extremamente dura (9 na escala de dureza Mohs). A bauxita é a principal fonte de alumina e o processo mais importante de extração é o processo Bayer. A alumina para refratários é também produzida a partir de bauxitas, quer pelo processo de Bayer modificado, quer por eletrofusão em fornos de arco elétrico. As aluminas fundidas e as sinterizadas são as mais usadas como matérias-primas de alto teor em Al_2O_3 no fabrico de refratários de alta alumina. As aluminas fundidas podem ser de dois tipos: as de cor castanha, obtidas por fusão de bauxitas em atmosfera redutora, e as brancas, obtidas por fusão de aluminas calcinadas (Segadães, 1997).

A alumina foi inicialmente desenvolvida para tubagens refratárias e cadinhos de elevada pureza para utilização a altas temperaturas e atualmente tem varias aplicações. Um exemplo clássico da aplicação da alumina é como material isolante nas velas de ignição.

3.3.3. Caulinita

A caulinita é o argilomineral mais freqüentemente encontrado na natureza. Os argilominerais do grupo da caulinita podem se apresentar da seguinte forma: nacrita, diquita, caulinita e haloisita. O argilomineral caulinita é formado pelo

empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar (Santos, 1992).

A formação na natureza de argilominerais do grupo da caulinita ocorre pela decomposição dos feldspatos, quer por intemperismo, quer por ação hidrotermal. A transformação de feldspato em caulinita por ação do intemperismo necessita da fase sólida de mica moscovita finamente dividida ou sericita como fase intermediária.

A fase mica moscovita sempre dá origem a caulinita pela ação do intemperismo. A fase sericita dá uma estrutura lamelar e a sua baixa granulometria favorece a formação da caulinita.

A caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é uma das matérias primas mais utilizadas para massa cerâmica de alumino-silicatos, devido a sua comum ocorrência e disponibilidade. A caulinita natural coexiste com componentes secundários como mica e quartzo (Sainz et al., 2000). Ao ser submetida a queima, a caulinita apresenta duas fases estáveis: mulita e cristobalita. O produto principal após a sinterização da caulinita em altas temperaturas é a mulita (Lima et al. 2001; Barata, et al., 2002; Chen et al., 2000). Sabe-se, contudo, que a quantidade de sílica na caulinita é muito maior que na mulita; desta maneira, o excesso de sílica junto com as impurezas na caulinita forma uma fase vítrea e cristobalita para acompanhar a formação de mulita em temperaturas maiores que aproximadamente 1000°C . A cristobalita pode também ser transformada numa fase vítrea quando a caulinita é sinterizada acima de 1500°C . A resistência da fase vítrea é usualmente baixa na temperatura ambiente; além do mais, a fase vítrea é líquida em elevadas temperaturas. A presença de uma grande quantidade de fase vítrea é desta maneira prejudicial para as propriedades mecânicas da mulita preparada através da caulinita (Chen et al., 2000).

Dois tipos de mulitas podem ser consideradas durante a sinterização da caulinita, a mulita primária que começa a surgir a partir de 950°C e a mulita secundária, que se desenvolve a partir de cerca de 1200°C. A temperatura de ocorrência e exibição dos eventos térmicos da caulinita geralmente depende de um certo número de variáveis. Por exemplo, (i) origem da caulinita e sua cristalinidade natural, distribuição de tamanho e as impurezas contidas, (ii) forno e sua atmosfera, (iii) condições de operação – taxa de aquecimento, tamanho da amostra, empacotamento, etc (Akshoy, 2003). Essas variáveis ilustram com clareza que a origem da matéria-prima natural, do ponto de vista geográfico, é determinante no desenvolvimento da microestrutura visto que as composições químicas e mineralógicas das matérias-primas naturais são peculiares de cada região. Os produtos cerâmicos a base de argilas caulínicas devem as propriedades desejáveis de dureza, translucência e resistência mecânica ao desenvolvimento dos cristais de mulita, importando o efeito, o número deles e a respectiva dimensão e forma.

3.3.4. Caulim

Caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. O caulim é geralmente usado para aumentar a refratariedade de corpos cerâmicos tradicionais. Esta matéria prima, de depósitos naturais, formada durante longos processos geológicos e como produto da alteração de rochas graníticas, é uma mistura complexa de diferentes variedades mineralógicas (Castelein et al., 2001) e consiste principalmente de caulinita, idealmente dada pela fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, e menores quantidades de impurezas como mica, outros filossilicatos, óxidos de ferro, titânio e quartzo (Chen et al., 2003). Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. Embora o mineral caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos como alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio encontram-se geralmente presentes. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos

de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes de forma mais complexa e por vezes desconhecida. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4 (Silva, 2001). O caulim sempre apresenta traços, na faixa de 40-50% em volume, das substâncias sob a forma de impurezas.

Os caulins comerciais são selecionados por trituração, peneiramento, hidroclassificação e uma separação magnética de alta intensidade. É quase impossível obter uma matéria prima pura quimicamente, sem que estes tratamentos sejam aplicados.

O caulim possui em geral cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro. É um dos mais importantes e provavelmente, um dos seis minerais, mais abundante do topo da crosta terrestre (Silva, 2001).

Entre as propriedades físicas do caulim, são citadas na literatura principalmente as mencionadas abaixo:

- cristalinidade - apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
- granulometria - é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menor que 0,2 microns);
- densidade real - 2,6 g/cm³;
- ponto de fusão - 1650°C a 1775°C;
- resistência mecânica - baixa em relação às outras argilas;
- plasticidade - menos plástica que as demais argilas;
- morfologia - apresenta partículas lamelares euédricas.

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de uma ampla faixa de pH; tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e

Capítulo III – Revisão Bibliográfica.

carga; é macio, pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade, e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes.

Dois tipos de caulins são comumente considerados para aplicações tecnológicas: os residuais e os sedimentares. O caulim como minério ou “mineral industrial” tem muitos usos devido à sua cor, baixa granulometria, pouca abrasividade, estabilidade química, forma específica das partículas do argilomineral constituinte, além das propriedades reológicas específicas, adequadas em diferentes meios fluidos (Lima, 2001).

A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana há muitos séculos atrás. Somente a partir da década de XX é que se teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos e fertilizantes, tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais (Silva, 2001). Os caulins são utilizados nas mais diversas aplicações, entre as principais podemos citar: em cerâmica branca, reforço para borrachas, tintas na indústria de papel, como também adesivos, inseticidas e pesticidas, cimentos, fertilizantes, pigmentos, produtos absorventes e clarificantes (Souza Santos, 1992).

Embora o caulim venha sendo usado por muitos anos, explorar as complexidades envolvidas em sua transformação de fase e evolução microestrutural a elevadas temperaturas, é uma tarefa desafiadora (Chen et al., 2000). Após a sinterização do caulim, em elevadas temperaturas, a fase principal é a mulita. A mulita é, assim, um componente importante em refratários, louças brancas e produtos estruturais, onde o caulim é freqüentemente usado como matéria-prima.

A seqüência detalhada das reações químicas durante a sinterização do caulim é muito complicada, as quais dependerão da composição da matéria-prima, características do pó, e condições de fabricação. Entretanto, para um pó de caulim geralmente usado, contendo pequenas quantidades de quartzo, os passos das reações gerais podem ser esboçados grosseiramente como segue (Carty et al., 1998).

Primeiramente, a desidroxilação da caulinita para metacaulinita acontece à aproximadamente 550°C (Brindley et al., 1957; Schneider et al., 1994). A metacaulinita transforma-se em uma fase meta-estável de estrutura do tipo espinélio e libera uma grande quantidade de sílica amorfa livre à aproximadamente 950 - 1000°C (Brindley et al., 1959; Sonuparlak et al., 1987). A fase espinélio transforma-se então em mulita acima de 1075°C (Brindley et al., 1959). Quando a temperatura alcança aproximadamente 1200°C, a transformação de fase do quartzo para a cristobalita começa, e então a cristobalita desaparece acima de aproximadamente 1400°C (Liu et al., 1994).

3.3.5. Resíduo Proveniente do Beneficiamento do Caulim

Os caulins residuais são aqueles encontrados no local em que se formaram pela ação de intemperismo ou ação hidrotermal sobre rochas. O beneficiamento deste tipo de caulim gera dois tipos de resíduos. O primeiro resíduo, gerado através do processo à úmido, no qual contém sílica e outras contaminações, resulta em quantidades próximas a 70% do seu volume. O volume total de resíduos é bastante significativo, uma vez que o processo de beneficiamento tem um rendimento de 30% do total extraído da jazida, ou seja, de cada tonelada do material bruto, menos de um terço é aproveitado (esses são dados particulares da região e que podem variar muito). O segundo resíduo é proveniente do beneficiamento do caulim, separado na etapa anterior (cerca de 30%), submetido a peneiramento na malha ABNT N° 200 (0,074 mm). O material retido neste

peneiramento, denominado de borra, é o segundo resíduo, o qual foi utilizado nesta pesquisa.

As indústrias, de beneficiamento do caulim, instaladas no estado da Paraíba, são responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente.

A Figura 3.3 demonstra um exemplo da quantidade do primeiro resíduo gerado por empresas beneficiadoras de caulim residual e o impacto ambiental causado.

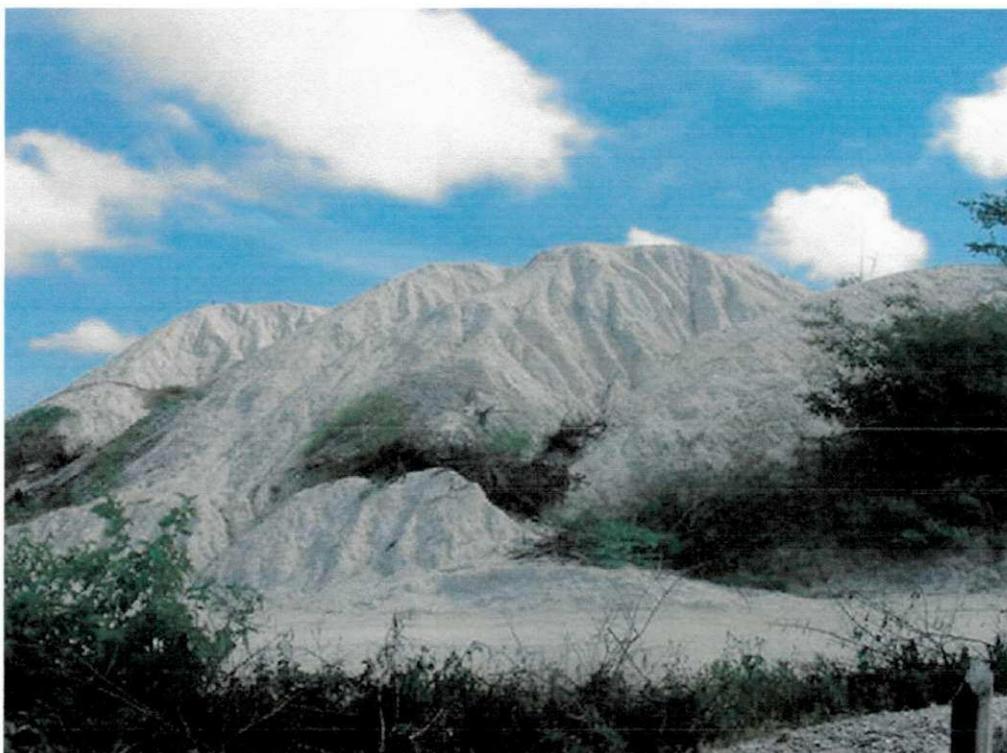


Figura 3.3 - Quantidade do primeiro resíduo gerado por empresas beneficiadoras de caulim residual e o seu impacto ambiental

Analisando a Figura 3.3, verificou-se que, o impacto ambiental causa grandes problemas a vegetação e a fauna, conseqüentemente ocorre o aumento de elementos que provavelmente possam vir a prejudicar o meio ambiente, impedindo assim o crescimento natural da vegetação.

Essa prática constitui-se obviamente em um risco ambiental quando não são tomadas as devidas precauções por parte da empresa geradora do resíduo, além do desperdício de energia e matéria-prima, uma vez que muitos destes resíduos incorporam grande conteúdo orgânico e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio, que os habilitam a serem utilizados como matéria-prima pelas indústrias cerâmica de refratários e de cerâmica avançada (Barata et al., 2002).

O caulim sedimentar resultante do transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas cauliniticas, por meio de correntes de água doce e matéria orgânica, tem no seu processo de beneficiamento a geração de dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação. O primeiro resíduo é constituído basicamente por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado não é tão expressivo diante da extração do minério proveniente da mina, cerca de 8%. Entretanto, o segundo resíduo, procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão da quantidade resultante ser significativa, em torno de 26% da produção bruta, é que se configura como um problema ambiental. Contudo, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que o resíduo em si não é tóxico (Barata et al., 2002). Todavia, sua deposição se torna onerosa porque é realizada em lagoas de sedimentação que requerem obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções.

Nos últimos anos, algumas das indústrias de beneficiamento vêm mostrando interesse em investigar as possíveis potencialidades de aplicação dos seus resíduos, através da realização de convênios com diversas Universidades (Ramalho, 2003).

O que diferencia o resíduo de beneficiamento do caulim dos depósitos naturais de argila cauliniticas é que, enquanto os depósitos naturais podem possuir quantidades elevadas de quartzo, o resíduo do beneficiamento de caulim

depositado nas lagoas, além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento, etapa do beneficiamento que separa o quartzo do caulim (Lima et al., 2001).

Em outras palavras, os processos industriais de beneficiamento, que proporcionam características especiais ao caulim para ser utilizado pela indústria de papel, acabaram também acarretando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser utilizada como uma matéria-prima de primeira qualidade.

3.4. MULITA

A mulita foi identificada em 1924 na ilha de Mull, Escócia, da qual recebeu o nome, e é designada como silicato, por excelência, dos ceramistas. Não é abundante na natureza, mas pode ser obtida sinterizando à temperatura suficientemente elevada, ou fundindo, misturas de pós finos com a composição estequiométrica adequada. Na mulita sintetizada, os cristais são tubulares e de pequena dimensão (~ 60 μ m) e encontra-se freqüentemente alumina- α e sílica residual. Na mulita fundida, os cristais são compactos e densos, em forma de agulhas com cerca de 5mm, e a única fase cristalina detectável por difração de raios-X é a mulita (Segadães, 1997).

A mulita é uma fase cristalina estável no sistema aluminossilicato desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1880°C sob pressão atmosférica (Skoog et al., 1988). A sua cristalização é um fenômeno comum envolvido na transformação térmica de argilominerais. A reação de síntese da mulita é 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. Este material possui uma alta temperatura de fusão (1880°C), sendo, portanto, um material em potencial para aplicações estruturais a

altas temperaturas (Mazdiyasi et al., 1983), tendo também como propriedade desejável o baixo coeficiente de expansão térmica (Meng et al., 1983).

Mulita é um material promissor para aplicações tanto da cerâmica tradicional como na cerâmica avançada (incluindo cerâmica elétrica e estrutural) devido a baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), baixo coeficiente de expansão térmica ($20/200^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon = 6,5$ em 1 MHz) e excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas (Schneider, 1990; Bartsch et al., 1999; Viswabaskaran et al., 2003).

O mineral mulita, porém, é raro e quase inexistente na natureza e os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas (Monteiro et al., 2004).

Para atender a um mercado crescente, mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização simples de pós de alumina e sílica (Sacks et al., 1997), processo sol-gel (Amutharani et al., 1999), co-precipitação (Chaudhuri et al., 1997), processos hidrotérmicos (Somiya et al., 1990) e processos de deposição química de vapor (Hirata et al., 1990). Esses processos são realizados através de tratamentos químicos a úmido, pós de alta pureza, e pós cuidadosamente misturados e controlados. Como esforços contínuos são realizados para sintetizar pós de mulita (Sacks et al., 1999; Amutharani et al., 1999) e para preparar corpos sinterizados densos, estes métodos, anteriormente citados, estão sendo favorecidos por produtos de alta pureza e baixas temperaturas de densificação. Entretanto as tecnologias do processo juntamente com o alto custo do material inicial, fazem da mulita um produto caro e não são, por conseguinte, apropriado para produção em grande escala, sendo estas as desvantagens que permanecem e que necessitam de resolução.

Isso faz com que muitos pesquisadores procurem sintetizá-la, principalmente através da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (Monteiro et al., 2004). Os processos convencionais, mais economicamente viáveis, a partir de matérias-primas de alta pureza, como quartzo, sílica amorfa, alumina, caulinita, etc., também são estudados, com a finalidade de produzir mulita (Viswabaskaran et al., 2003).

Entretanto, devido às razões anteriormente mencionadas, a argila permanece ainda, como a fonte alternativa mais econômica para obter mulita, com adição de alumina (Viswabaskaran et al., 2002). A argila deve ser caulinitica, composta essencialmente de SiO_2 e Al_2O_3 , que durante a sinterização irão se combinar e formar cristais de mulita, chamados de mulita primária. Muitas composições utilizam o caulim como fonte de caulinita, entretanto os caulins não fornecem plasticidade à massa, sendo necessária à adição de pequenas quantidades de argila plástica para conferir trabalhabilidade a massa e resistência mecânica a cru (Chinelatto et al., 2004).

Em processos de sistemas caulinita-alumina uma série de reações pode ser prevista até a obtenção da mulita. Primeiramente a caulinita é desidratada para metacaulinita na faixa de temperatura de 500°C - 600°C (Liu et al., 1994). A desidratação da caulinita (metacaulinita) não é compatível com alumina de acordo com o diagrama de fase da SiO_2 - Al_2O_3 . Porém, é bem conhecido que a metacaulinita contendo impurezas passará por uma série de reações acima de 980°C , resultando desta maneira em cristais de mulita, sílica, e um líquido rico em sílica contendo impurezas (Levin et al., 1964). Abaixo de 1300°C a alumina é largamente inerte e as reações dominantes são as séries de reações da caulinita para formar mulita, sílica amorfa e cristobalita (Liu et al., 1994). Essa mulita, formada pela seqüência de reações caulinita-mulita, é chamada de mulita primária. Esta mulita aparece na forma de aglomerados de pequenos cristais com tamanho menor que $0,5\ \mu\text{m}$ (Iqbal et al., 1999) e recebe este nome devido ao fato

de se formar a baixa temperatura, em torno de 980°C (Carty et al., 1998). Em temperaturas maiores que 1400°C, ocorre à formação de outro tipo de mulita que acontece da fase líquida transitória, seguida pela precipitação de cristais de mulita, ou seja, a alumina adicionada dissolve na fase vítrea e a mulita é precipitada. Essa mulita, chamada de mulita secundária, é formada a partir da nucleação e crescimento de cristais na região do líquido e se apresenta na forma de longos cristais (>1 µm) (Iqbal et al., 1999). Iqbal e Lee, (2000), identificaram ainda a presença de um outro tipo de mulita secundária mais alongada e propuseram a seguinte nomenclatura para os diversos tipos de mulita: a mulita primária foi chamada de tipo-I, as mulitas secundárias foram chamadas de tipo-II (a menor) e tipo-III (a mais alongada). O tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido onde eles se formam e crescem. A viscosidade do líquido por sua vez é controlada por sua composição e temperatura (Lee et al., 2001).

A taxa de formação da mulita secundária é extremamente lenta em 1555°C e extremamente rápida em 1600°C devido o forte efeito da formação do líquido eutético em 1595°C (Liu et al., 1994; Liu et al., 1994; Sainz et al., 2000).

Se a temperatura de queima é maior ou igual a 1595°C, a taxa de reação é substancialmente aumentada não apenas por causa da grande quantidade de líquido disponível, mas também porque este líquido é menos rico em sílica, e conseqüentemente, sua viscosidade diminui, promovendo deste modo o processo de solução-precipitação. Este mecanismo de sinterização, por uma fase líquida transitória, é operativo em muitos sistemas cerâmicos, contanto que os materiais iniciais não sejam compatíveis no estado sólido (Sainz et al., 2000).

Na prática, as temperaturas de queima típicas do sistema caulinita-alumina são menores ou iguais a 1700°C, nas quais os possíveis mecanismos para formação de mulita secundária incluem: (i) estado sólido de interdifusão entre sílica e alumina (Weisweiler et al., 1989); (ii) a dissolução da alumina por um

líquido metaestável eutético para formar uma fase líquida transitória seguida pela precipitação da mulita; o líquido metaestável eutético que pode ser formado a partir da sílica e alumina em temperaturas maiores que 1260°C (diagrama de fase de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Davis et al., 1972); (iii) a dissolução da alumina pelo líquido rico em sílica e contendo impurezas, para formar uma fase líquida transitória, seguida pela precipitação da mulita (Liu et al., 1991). O primeiro líquido contendo impurezas pode aparecer previamente em aproximadamente 985°C, quando da presença de K_2O no sistema (Levin et al., 1964).

Entre estes três mecanismos, os dois últimos são semelhantes, pois ambos envolvem uma fase líquida transitória, da qual nucleia e cresce a mulita secundária. As diferenças entre os dois últimos mecanismos, acima citados, é que o mecanismo (ii) não requer a existência de impurezas para a formação do líquido transitório e só pode ser ativo a temperaturas mais altas (Liu et al., 1994). Este mecanismo de formação da mulita secundária é denominado “solução-precipitação” em contraste com a “solução-re-precipitação” ou mecanismo dos grãos crescendo, melhor conhecido como “Ostwald-ripening”. O fato é que, o mecanismo de interdifusão do estado sólido é bastante lento, sob pressão atmosférica, sugerindo que os dois mecanismos posteriores, associados com uma fase líquida, poderão ser mais importantes. Conforme Liu et al., (1994), a rápida cinética de formação da mulita secundária, as características da coexistência de uma fase vítrea e a evidência de uma fase líquida sinterizando vigorosamente, sugere que a solução-precipitação, via uma fase líquida transitória, é o principal mecanismo para formação de mulita secundária. Desta forma, a formação da mulita secundária, via o estado sólido de interdifusão, pode ocorrer em paralelo, mas sua contribuição para formação da mulita secundária pode apenas ser considerada secundária (Sainz et al., 2000).

Se a “solução-precipitação” for realmente o principal mecanismo para formação de mulita secundária, um líquido transitório com um conteúdo extensivo de alumina deve ser observável, antes da formação da mulita estar completa.

Conseqüentemente, micro-análises da fase vítrea no espécime, rapidamente esfriado, poderiam ser importantes para confirmar tal evidência. Além disso, durante formação da mulita secundária, os cristais formados por interdifusão deveriam entrar, em parte, em contato com os grãos de alumina. Enquanto, que os cristais formados através da solução de precipitação, deveriam ser cercados, em grande parte, pelo líquido transitório. Por conseguinte, um meio útil para estudar os mecanismos de formação da mulita secundária, nos quais, a alumina tenha reagido parcialmente e a formação da mulita secundária ainda se encontre em andamento, é analisar características micro-estruturais dos espécimes (Liu et al., 1994).

Em sistemas sílica-alumina, a quantidade de SiO_2 na fase vítrea pode ser consumida pela adição de Al_2O_3 . Desta maneira, o produto da reação de SiO_2 na fase vítrea e Al_2O_3 é também uma fase mulítica. A adição de Al_2O_3 pode assim, reduzir a quantidade de fase vítrea e aumentar a quantidade de mulita (Chen et al., 2000). Os mecanismos de mulitização em misturas de vários polimorfos de Al_2O_3 e SiO_2 , são grandemente influenciados pelos processos de obtenção e menos pelo volume da composição química. Então, os parâmetros de processo, durante a reação de sinterização, têm que serem feitos para produzir mulitização completa e alta densificação da cerâmica de mulita (Schmucker et al., 1994).

A cinética e mecanismo da transformação de fase da caulinita ou das matérias primas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, tem sido estudado por métodos isotérmicos e não isotérmicos, e os problemas relativos de modificação estrutural ocorre durante a transição da matéria-prima para metacaulinita, estrutura do tipo espinélio e mulita. O fenômeno de nucleação e crescimento da mulita pela caulinita mais ordenada, acontece em temperaturas mais baixas do que a da caulinita desordenada, podendo ser uma evidência da preservação da camada octaédrica alumínio-oxigênio, da fase espinélio, durante formação da mulita, no caso da caulinita ser ordenada (Chen et al., 2003).

3.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem pode gerar benefícios sociais adicionais, através de uma política educacional, favorecida pela adoção de medidas, que utiliza o material reciclado, com propriedades aprovadas para uma determinada aplicação.

O uso de materiais reciclados, a partir de resíduos, depende de diversas variáveis que envolvem aspectos como: a propriedade que o material necessita ter para uma determinada aplicação; a trabalhabilidade do material alternativo, levando em consideração o seu armazenamento e manuseio; a relação custo/benefício, através da avaliação do grau de redução do impacto ambiental causado pelo material alternativo e dos custos gerados pelo seu emprego; dentre outros fatores.

Diante da escassez dos recursos naturais e da grande quantidade de resíduo gerado pelos diversos processos industriais, entidades vem se unindo a fim de investigar as possíveis potencialidades de aplicação dos resíduos gerados, visando diminuir o uso constante dos recursos naturais e em paralelo, da grande quantidade de resíduo lançado no meio ambiente. Tais benefícios serão evidenciados na forma da conservação de matérias-primas naturais, consequentemente não renováveis, redução do consumo de energia, melhoria da saúde da população e preservação do meio ambiente.

Através da reciclagem de resíduos, como os do beneficiamento do caulim, é possível amenizar o significativo impacto gerado ao meio ambiente, pelo processo industrial como um todo. Esses resíduos possuem características adequadas, para que possam vir a ser utilizados para fabricação de materiais refratários sílico-aluminosos, visto que possuem em sua composição a caulinita como argilomineral principal, que quando submetidas a elevadas temperaturas produz a mulita.

Capítulo III – Revisão Bibliográfica.

A mulita é uma fase termodinamicamente estável do sistema sílica-alumina e que possui excelentes propriedades físicas, tais como baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica, estabilidade química, boa resistência mecânica em elevadas temperaturas, fazendo da mesma promissora para aplicações em eletrônicos e aplicações estruturais a altas temperaturas.

Como a sintetização do pó de mulita envolve matérias-primas e técnicas de processamento de alto custo, tornando-a inadequada para uma produção comercial em larga escala, a forma alternativa mais economicamente viável para sintetizar mulita, tem sido através de misturas de SiO_2 e Al_2O_3 ou a partir de argilas caulínicas com adição de alumina, sendo a boa vantagem à disponibilidade das matérias-primas.

Desta forma, levando em consideração os diversos fatores que envolvem a questão da reciclagem, a problemática do impacto ambiental, a quantidade de resíduo gerado pelo processo de beneficiamento do caulim, as características desse resíduo e a mulita, foi feito um estudo para que o resíduo gerado pelas indústrias beneficiadoras de caulim do estado da Paraíba, fosse reciclado como material alternativo, para obtenção de mulita.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais utilizados, as técnicas de caracterização destes, o processo de obtenção da mulita e os ensaios necessários à avaliação da obtenção da mulita, sintetizada a partir de composições com resíduo do caulim, alumina e argila “ball-clay”.

4.1. PROJETO EXPERIMENTAL

4.1.1. Etapas do Projeto Experimental

O projeto experimental foi dividido em quatro etapas para melhor compreensão da pesquisa.

Etapa I – Coleta, beneficiamento e caracterização das matérias-primas.

Esta etapa foi constituída pela coleta, beneficiamento e caracterização das matérias-primas utilizadas no estudo.

Etapa II – Formulações das massas cerâmicas

Nesta etapa foram formuladas várias composições a partir das matérias-primas a serem utilizadas neste trabalho, sendo estas composições simuladas através do programa de computador chamado REFORMIX 2.0, desenvolvido pela Universidade Federal de São Carlos (Zanoto et al., 1994).

Etapa III – Sinterização e caracterização das massas formuladas

Nesta etapa, as massas formuladas foram sinterizadas em temperaturas que variaram de 1350 a 1500°C, permanecendo nos patamares em tempos de 1h e 3h, e submetidas à análise mineralógica com o auxílio da difração de raios – X.

Etapa IV – Moldagem, sinterização e análise dos corpos de prova

Nesta última etapa foram moldados os corpos de prova com as diversas formulações feitas na etapa anterior, utilizando como valor de referência a estequiometria da mulita 3:2. Foram utilizados, como valores de análise, além das porcentagens de cada matéria-prima, as várias temperaturas de sinterização, assim como os tempos de permanência nos patamares, e as propriedades físico-mecânicas, alcançadas pelos corpos de prova em cada uma destas temperaturas.

4.2. MATERIAIS

Nesta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- **Resíduos de caulim:** resultantes do beneficiamento de caulins primários, extraídos da planície pegmatítica da Borborema, localizada no município de Juazeirinho-PB e cedido pela CAULISA Indústria S/A.
- **Argila “ball-clay”:** cedida pela COTEBRÁS – Companhia Tecnocerâmica do Brasil, localizada no Distrito Industrial do município de Campina de Grande - PB.
- **Alumina:** Alumina Calcinada, tipo S.4G, fornecida pela ALCAN Alumínio do Brasil LTDA com 99,4% de óxido de alumínio.
- **Água:** foi utilizada água potável, fornecida pela CAGEPA, para o sistema de abastecimento local da cidade de Campina Grande - PB.
- **Álcool Etílico:** Álcool etílico hidratado.

4.3. MÉTODOS

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

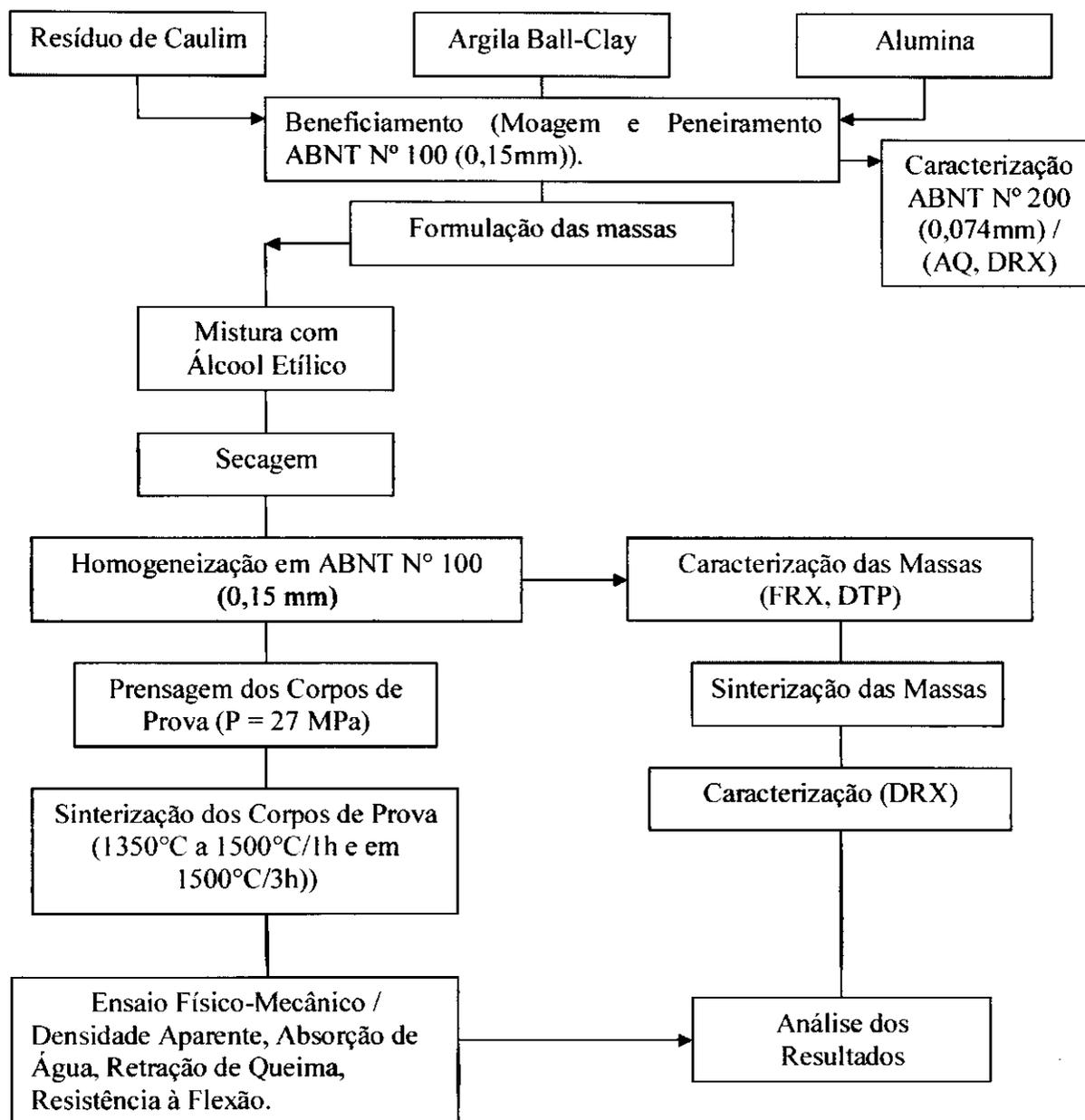


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de desenvolvimento experimental da pesquisa.

4.3.1. Beneficiamento das matérias-primas

O resíduo de caulim e a argila “ball-clay” foram secos a uma temperatura de 110°C por 24 horas, até massa constante. Logo após, foram desaglomerados em moinho tipo galga e passados em peneira ABNT N° 100 (0,15mm), posteriormente foram colocados em sacos plásticos.

4.3.2. Ensaios de caracterização das matérias-primas

4.3.2.1. Análise química e granulométrica

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

As matérias-primas naturais, passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) foram caracterizadas através de análise química, seguindo o método do Laboratório de Análise Química Minerais do CCT/PRAI/UFCG (1987). As matérias-primas passadas em peneira ABNT N° 100 (0,15mm), foram submetidas ao ensaio da distribuição de tamanhos de partículas – via laser, pela UFCG/LEMa – Laboratório de Engenharia de Materiais – Campina Grande – PB.

4.3.2.2. Difração de raios – X

As matérias-primas naturais, passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm), foram submetidas à identificação das fases, realizada por difração de raios – X (Siemens/Brucker – AXS D5005) com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40kV/40mA); a velocidade do goniômetro foi de 0,02° para 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD,1996) em software Siemens Diffrac^{Plus}. As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, RJ.

4.3.3. Formulação das massas

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

As formulações das massas cerâmicas foram estabelecidas a partir dos resultados da análise química das matérias-primas utilizadas, levando em consideração a estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e foi realizada com o auxílio do programa REFORMIX 2.0, desenvolvido pela Universidade Federal de São Carlos.

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

Tabela 4.1 – Formulações das massas (% em peso)

Composições	Resíduo de caulim	Ball-clay	Alumina
1	48,00	-	52,00
2	48,00	7,00	45,00
3	74,12	-	25,88
4	66,38	-	33,62
5	69,00	4,00	27,00
6	67,00	7,00	26,00

4.3.4. Caracterização física das massas formuladas

4.3.4.1. Análise química por Fluorescência de raios - X

As massas cerâmicas formuladas, passadas em peneira ABNT N° 100 foram submetidas à análise química por Fluorescência de Raios – X no CTGÁS/UNPA - Laboratório de Ensaio de Materiais, Natal – RN. O espectrômetro de fluorescência de raios-X determina, semi-quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos.

4.3.5. Caracterização das massas sinterizadas

4.3.5.1. Difração de raios – X

As massas cerâmicas formuladas, submetidas à sinterização em temperaturas que variaram de 1350 a 1500°C/1h e de 1500°C/3h, passadas em peneiras ABNT N° 100, foram submetidas à identificação das fases, realizada por difração de raios – X (Shimadzu) com radiação de CuK α ; com intervalo angular escolhido de 2 θ :3-60°, pela UFCG/LEMa – Laboratório de Engenharia de Materiais – Campina Grande – PB.

A quantificação das fases, feita com as composições 3, 4, 5 e 6, sinterizadas em temperaturas que variaram de 1350°C a 1500°C/1h, foi realizada no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará-CE, utilizando o método de Rietveld (Rietveld, 1967), de refinamento de estrutura, através de um difratômetro convencional (Rigaku/DMAXB) com radiação de CuK α ; com intervalo angular escolhido de 2 θ :5-50°. O método de Rietveld, na determinação de concentração, tem grande vantagem com relação a outros métodos (ex: método do padrão interno), pois numa só medida pode-se extrair com boa precisão as concentrações das fases cristalinas existentes no material, de acordo com informações estruturais de cada fase cristalina e também com o

fator de escala e o peso atômico de cada fase cristalina. As porcentagens individuais através da seguinte fórmula (Young, 1995):

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i(ZMV)_i} \text{ onde: } p \text{ é a } p\text{-ésima fase das } N \text{ fases presente, } S_i \text{ é o}$$

fator de escala refinado para cada fase, ZM é o peso da célula unitária em unidades de peso atômico, e V é o volume da célula unitária.

4.3.6. Processo de conformação e queima dos corpos de prova

As matérias-primas foram misturadas em álcool etílico em um misturador Fisatom - 713D, com uma velocidade de 1500 rpm por 35 minutos. Após a etapa de mistura, as massas foram secas ao ar livre, desaglomeradas e passadas em peneiras ABNT N° 100 (0,15mm) Em seguida, as massas foram umedecidas com 8% de água, e assim armazenadas por 24h para uma melhor distribuição de umidade.

Na etapa de conformação foi utilizado o processo de prensagem. No processo de prensagem a massa foi colocada em um molde rígido, aplicando-se uma pressão ao longo de uma direção axial para alcançar a compactação adequada para o corpo de prova prensado.

Os corpos de prova foram conformados com dimensões de (6,0 cm x 2,0 cm x 0,5 cm) por prensagem uniaxial de 27 MPa, em uma prensa hidráulica (SCHWING SIWA). Os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C, durante 24h.

Após a escolha das matérias-primas, a formulação e conformação, será durante a queima que reações termicamente ativadas se processam no interior da massa cerâmica promovendo a formação das fases que vão determinar a resistência mecânica final do produto cerâmico (Bragança et al., 2004).

Os corpos de prova foram submetidos ao processo de queima em um forno elétrico (Maitec/Flyever/FE 50rp) com temperatura que variou de 1350°C a 1500°C/1h e de 1500°C/3h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3.7. Determinação das propriedades físico-mecânicas

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

4.3.7.1. Densidade aparente

O procedimento habitualmente utilizado para determinar a densidade aparente consiste em pesar a peça e calcular seu volume baseando-se no princípio de Arquimedes, determinando o líquido deslocado pela peça. Deste modo, pode-se calcular a densidade aparente (ρ) a partir da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{P_s}{P_u - P_i}$$

sendo,

P_s peso da peça seca

P_u peso da peça úmida

P_i peso imerso da peça

4.3.7.2. Absorção de água

Esta propriedade é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material.

A absorção de água (AA), é expressa percentualmente pela equação a seguir:

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

onde: p_u é o peso saturado, em gramas;

p_s é o peso seco, em gramas.

4.3.7.3. Porosidade Aparente

A Porosidade Aparente (PA), é expressa percentualmente pela equação a seguir:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{p_u - p_i} \times 100$$

p_u é o peso saturado, em gramas;

p_s é o peso seco, em gramas;

P_i é o peso imerso, em gramas.

4.3.7.4. Retração de Queima

A retração de queima foi avaliada mediante a variação dimensional com a temperatura.

A retração linear de queima refere-se à diminuição nas dimensões lineares da peça e foi calculada a partir dos comprimentos antes e após queima segundo a seguinte equação:

$$RL = \frac{l_i - l_f}{l_i} \times 100$$

onde: l_i é o comprimento inicial à 110°C do corpo de prova, em cm;

l_f é o comprimento final do corpo de prova (após queima), em cm;

4.3.7.5. Resistência à flexão

Os módulos de resistência à flexão foram determinados pelo ensaio de flexão em três pontos, nas condições de temperatura ambiente e com velocidade de 0,5 mm/min. Os resultados foram referentes à média de cinco corpos de prova.

A resistência à flexão (RF) foi calculada pela fórmula abaixo e expressa em Kgf/cm².

$$RF = \frac{3F \times L}{2b \times h^2} \times \frac{1}{0,981}$$

Onde,

F = força de ruptura (N)

L = distância entre os apoios (mm)

b = largura da peça (mm)

h = espessura da peça (mm).

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelos ensaios de caracterização físicos e mineralógicos realizados com as matérias-primas empregadas na pesquisa e com as diferentes formulações neste caso levando em consideração as várias temperaturas de queima e os seus respectivos tempos de espera nos patamares, assim como, os resultados das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova sinterizados.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A composição química do resíduo de caulim e da argila ball-clay utilizados no decorrer desta pesquisa é mostrada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Análise química (em %) do resíduo de caulim e da argila ball-clay.

Matéria prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Resíduo de caulim	57,11	40,67	0,04	0,53	1,65
Ball-clay	66,14	32,00	1,85	-	-

Pode-se observar pela Tabela 5.1, que o resíduo de caulim apresentou em sua composição 57,11% de óxido de silício e 40,67% de óxido de alumina. Observa-se que a argila ball-clay apresentou quantidade de Fe₂O₃ de 1,85%, teor de SiO₂ de 66,14% e teor de Al₂O₃ de 32,00%, estando dentro da faixa de valores das argilas de Ribeirão Pires e São Simão, com teor de ferro abaixo de 3,0%, determinada por Cardoso et al. (1998). Essas matérias-primas apresentaram elevados teores de Al₂O₃ e SiO₂, sendo, portanto adequadas para a obtenção da

mulita. Esta análise deu suporte para o desenvolvimento das formulações empregadas neste trabalho.

Segundo Chen et al. (2000), a reação $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ocorre pela mistura da caulinita e alumina durante a sinterização. Pela reação, assume-se que a sílica (SiO_2) na caulinita reage completamente com a alumina (Al_2O_3) para formar mulita. Diante deste fato, o resíduo de caulim que apresentou 57,11% de SiO_2 , requer um excesso de alumina para que a reação com a sílica, existente no resíduo, possa resultar em mulita.

A Figura 5.1 apresenta o difratograma do resíduo do caulim e da argila “ball-clay”.

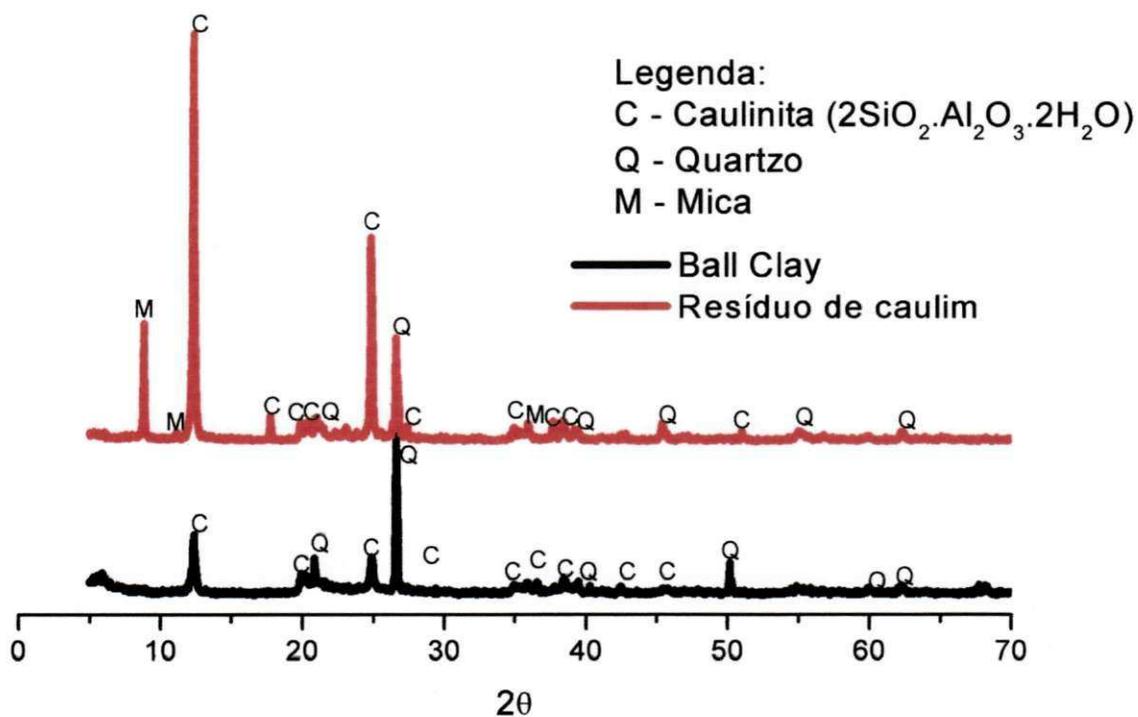


Figura 5.1 - DRX do resíduo do caulim e da argila “ball-clay”

Analisando os difratogramas da Figura 5.1 verificou-se para o resíduo do caulim a presença de caulinita caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,07 e 3,56 Å, e pequena quantidade de mica, caracterizada por 10,04 e 4,97 Å. Para a ball-clay, o difratograma mostra presença de caulinita caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,07 e 3,56 Å e quartzo, caracterizado por 4,22 e 3,32 Å.

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, apresentam os resultados referentes ao ensaio de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

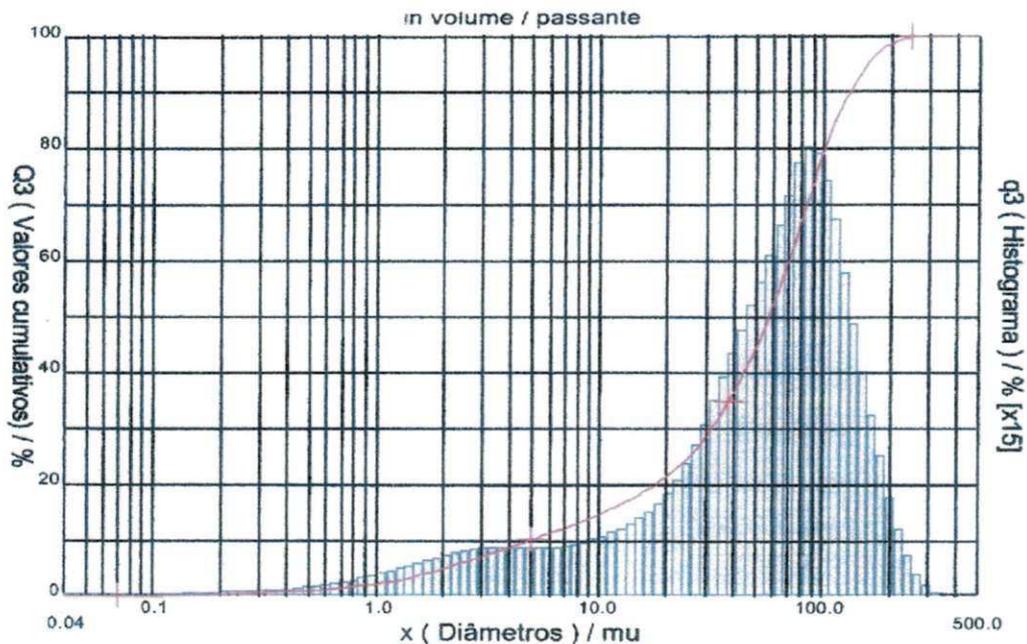


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica das partículas do resíduo do caulim

O resíduo do caulim apresentou um diâmetro médio das partículas de 64,02µm e com uma distribuição de tamanho de partículas relativamente estreita.

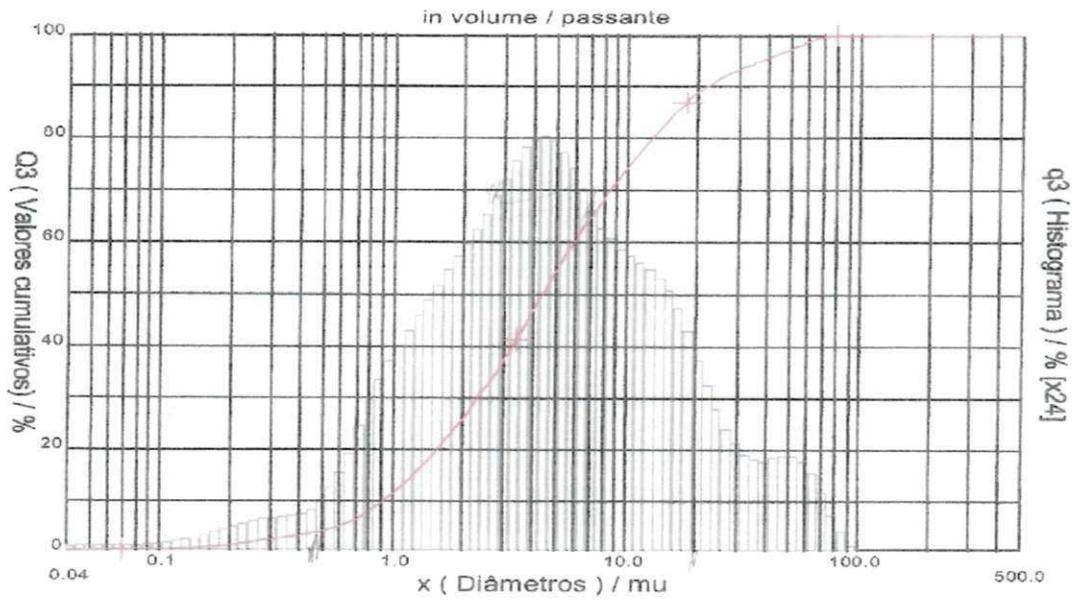


Figura 5.3 – Distribuição granulométrica das partículas da argila ball-clay

A argila ball-clay, apresentou um diâmetro médio das partículas de 8,97 μ m, com uma larga distribuição de tamanho de partículas.

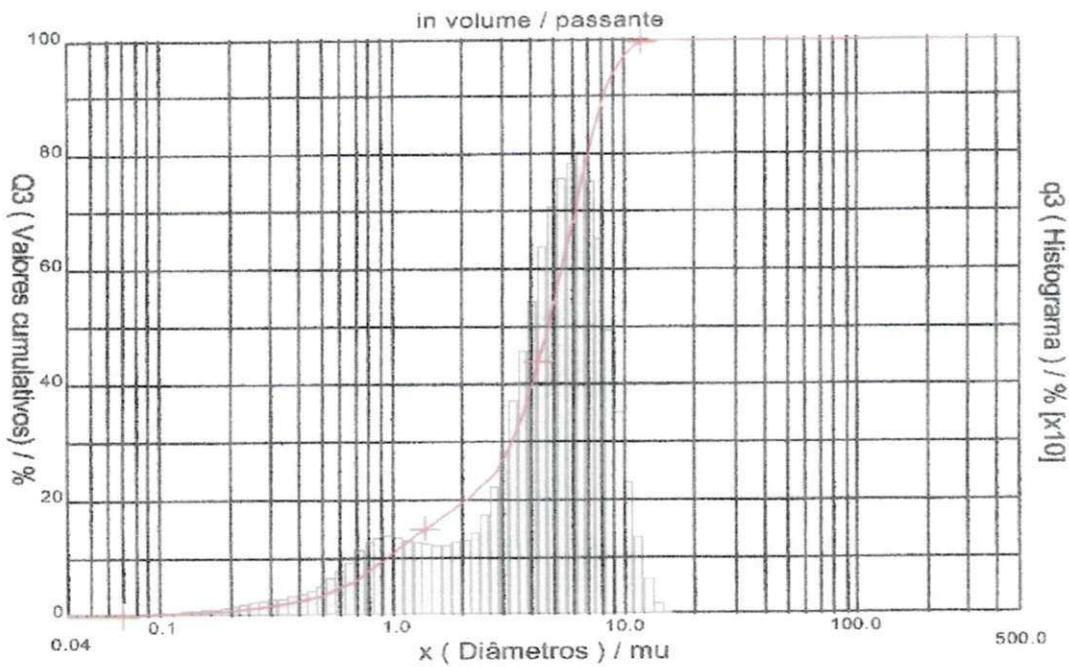


Figura 5.4 – Distribuição granulométrica das partículas da alumina

A alumina apresentou um diâmetro médio das partículas de 4,74 μm , e uma estreita distribuição de tamanho de partículas.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

5.2.1. Características físicas das massas cerâmicas formuladas

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

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	TiO ₂	** P.f
*Comp.1	17,92	79,07	0,26	0,07	0,22	0,024	1,95	0,025	0,06	6,32
*Comp.2	21,41	75,05	0,31	0,11	0,23	0,026	2,19	0,026	0,10	6,41
*Comp.3	39,25	49,72	0,36	0,09	0,26	0,04	3,27	0,02	0,06	6,92
*Comp.4	34,80	55,22	0,32	0,08	0,21	0,04	2,94	0,02	0,05	6,32
*Comp.5	38,91	50,36	0,42	0,09	0,24	0,04	3,13	0,02	0,10	6,69
*Comp.6	40,91	47,97	0,42	0,10	0,23	0,04	3,25	0,02	0,12	6,94

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

Analisando os valores da Tabela 5.2, verificou-se que as percentagens de sílica se encontram na faixa de aproximadamente 17 a 41% e as percentagens de alumina em uma faixa de 47 a 75%, indicando que possuem quantidades de SiO₂ e Al₂O₃ dentro dos valores propostos para se obter mulita. Estas proporções de sílica e alumina também comprovam que as composições 1 e 2, apresentaram a estequiometria da mulita que se desejava obter 3:2 (3Al₂O₃. 2SiO₂), e que as demais composições estão próximas.

As Figuras 5.5 e 5.6, apresentam os difratogramas das composições (1 e 2), respectivamente, sinterizadas nas diferentes temperaturas utilizadas e permanecendo na temperatura máxima por 1h.

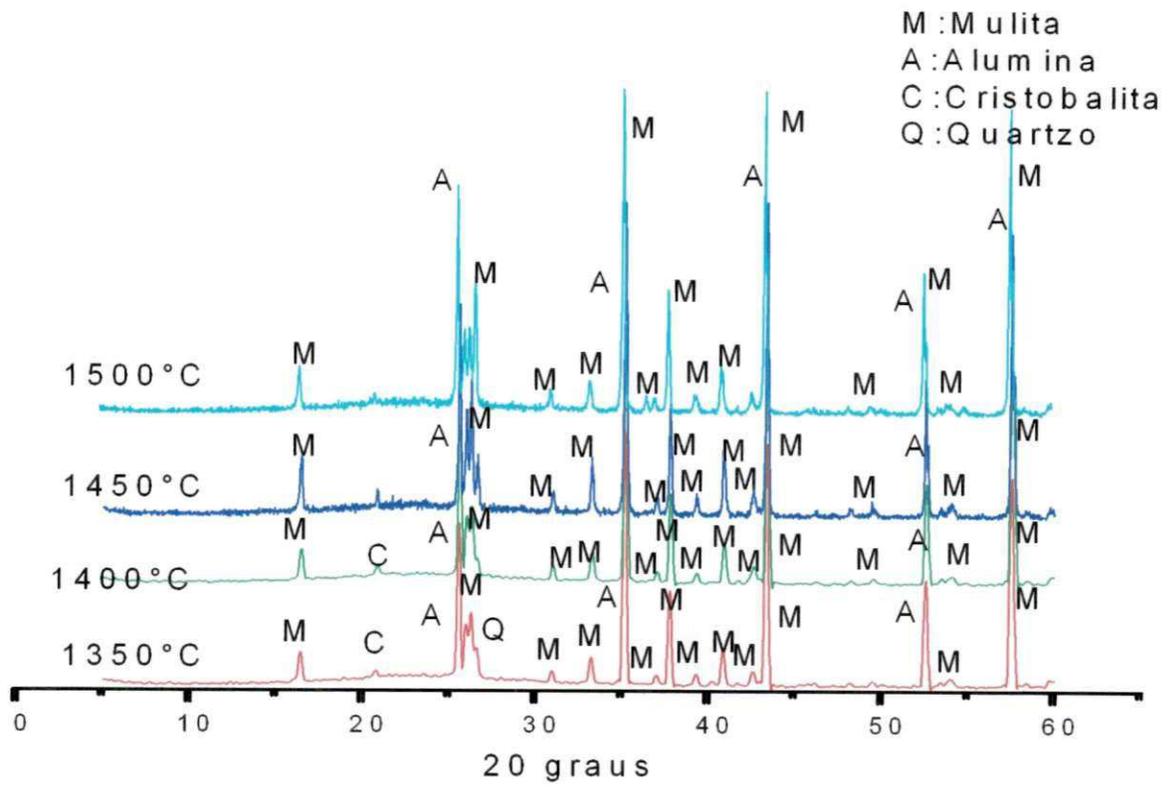


Figura 5.5 – Difração de raios – X da composição 1 em diferentes temperaturas

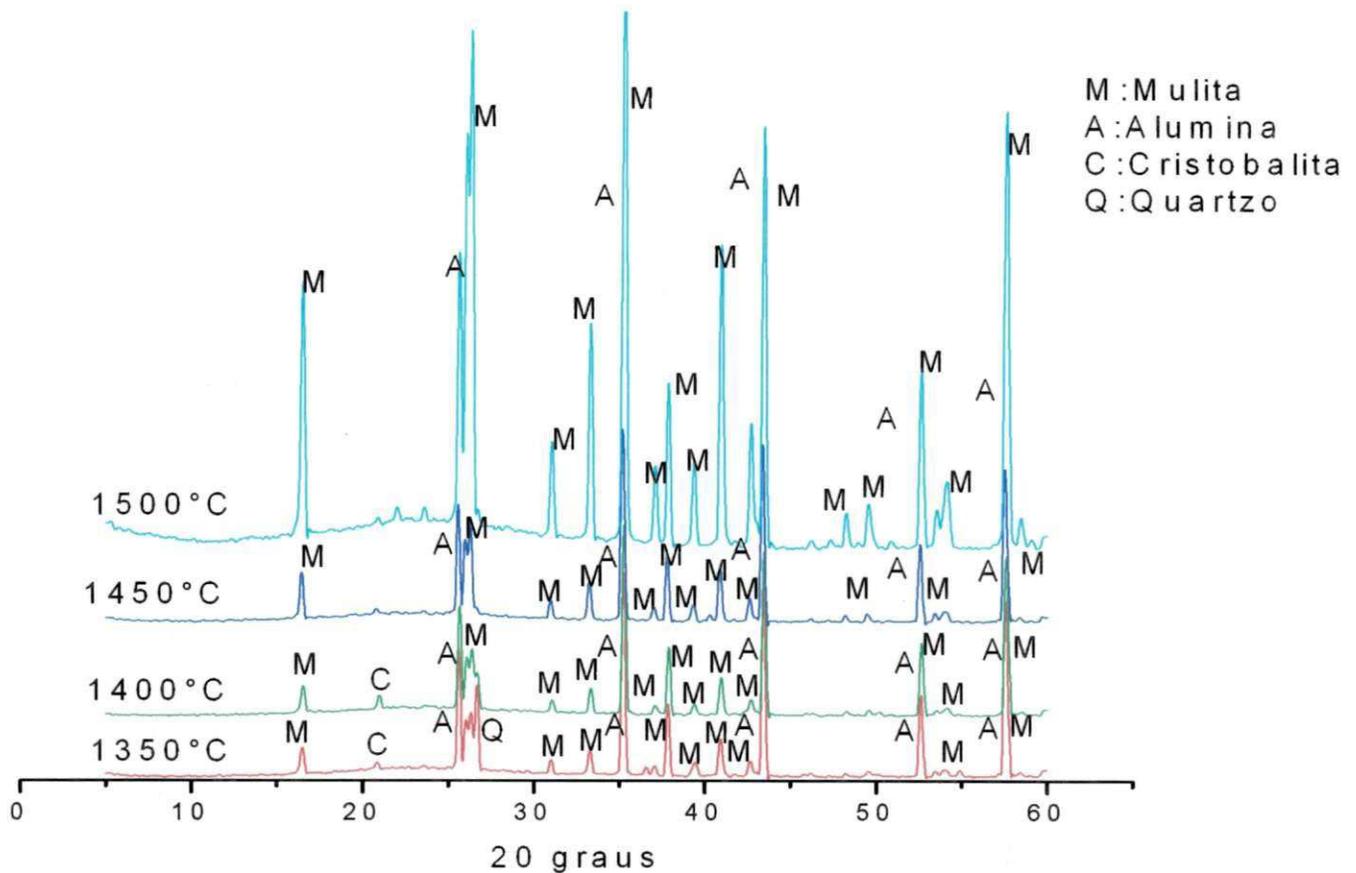


Figura 5.6 – Difração de raios – X da composição 2 em diferentes temperaturas

Em 1350°C, foram identificadas 4 fases: mulita (M), alumina (A), cristobalita (C) e quartzo (Q). A intensidade dos picos de quartzo e cristobalita, praticamente desaparecem com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto que as intensidades dos picos característicos da mulita aumentam, com o aumento da temperatura de sinterização. A 1500°C observou-se ainda, picos característicos da alumina, evidenciando que nas condições de temperatura e tempo utilizados, provavelmente nem toda sílica reagiu com alumina para formar mulita.

As Figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, apresentam os difratogramas das composições (3, 4, 5 e 6), respectivamente, sinterizadas nas diferentes temperaturas utilizadas e permanecendo na temperatura máxima por 1h.

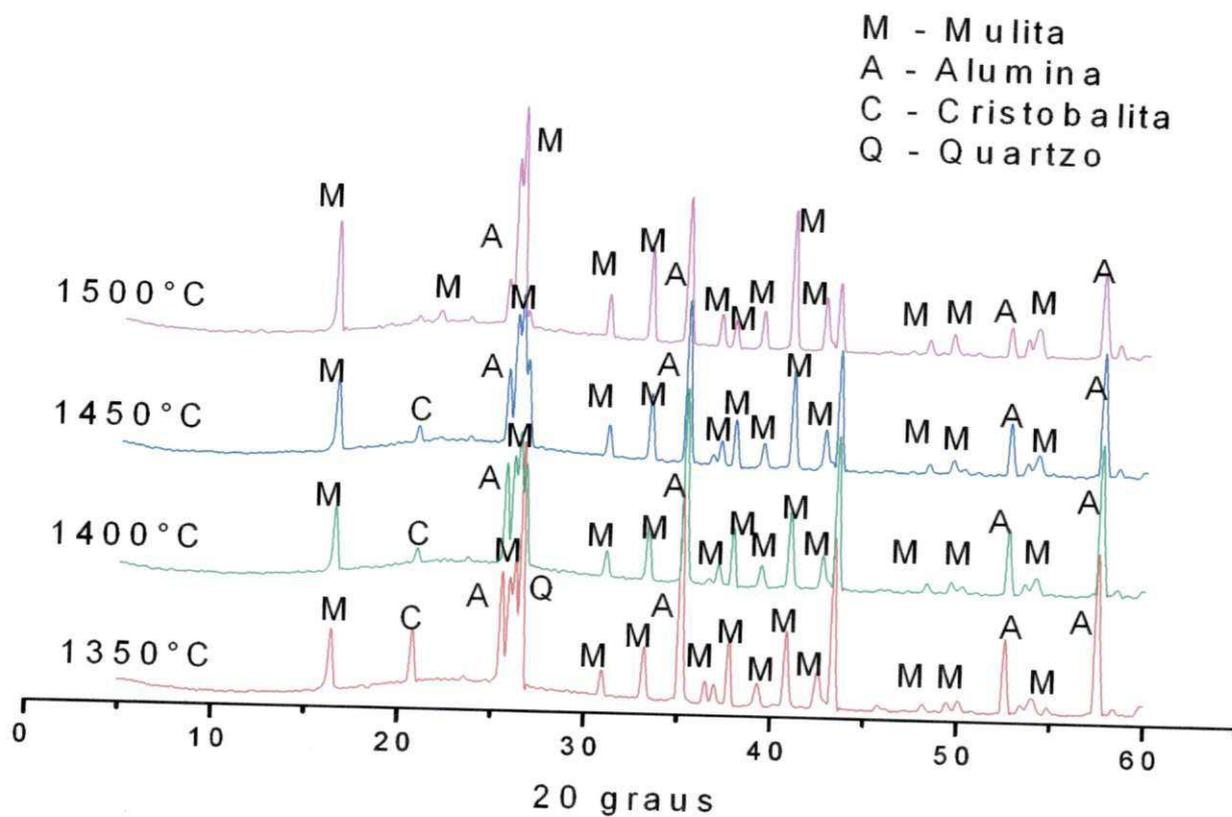


Figura 5.7 – Difração de raios – X da composição 3 em diferentes temperaturas

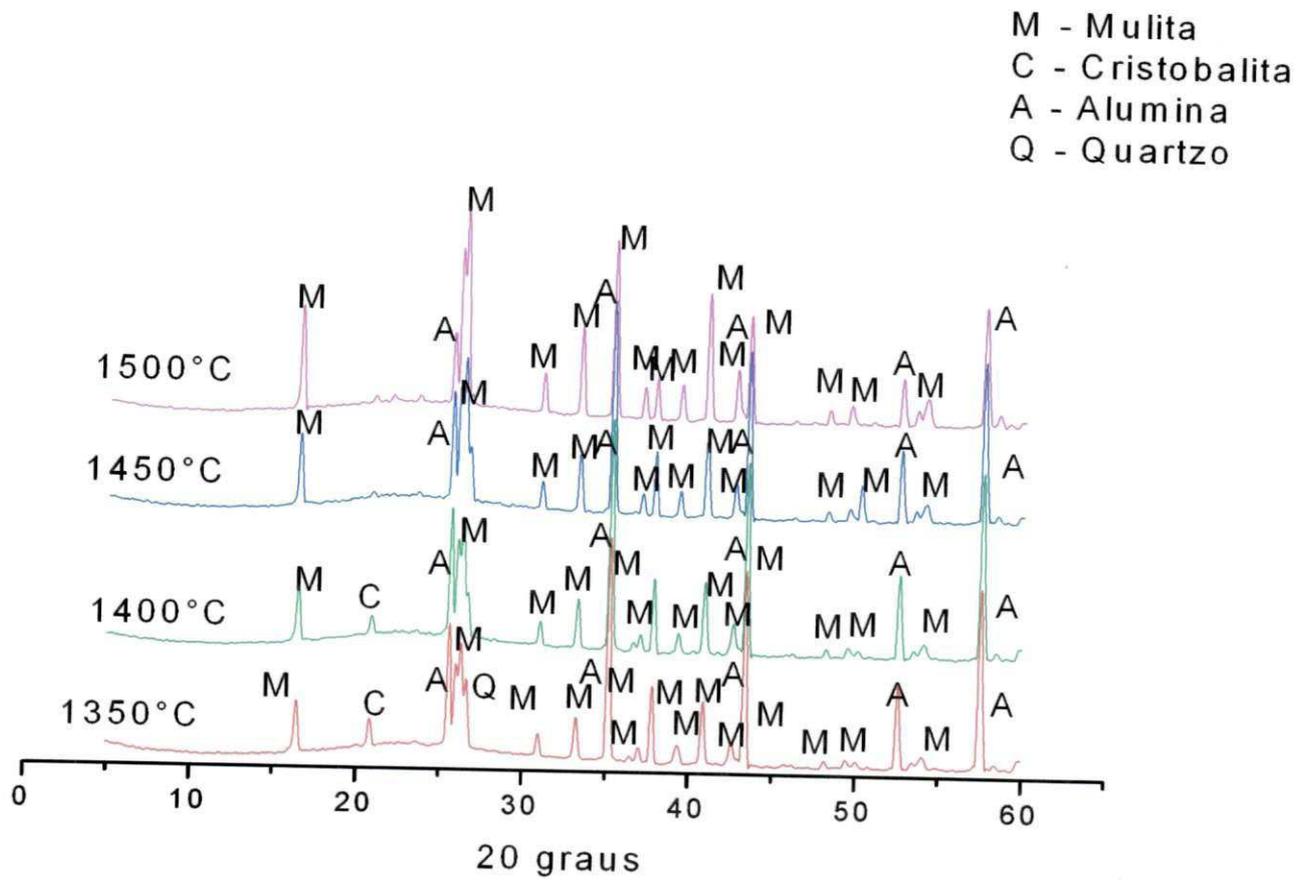


Figura 5.8 – Difração de raios – X da composição 4 em diferentes temperaturas

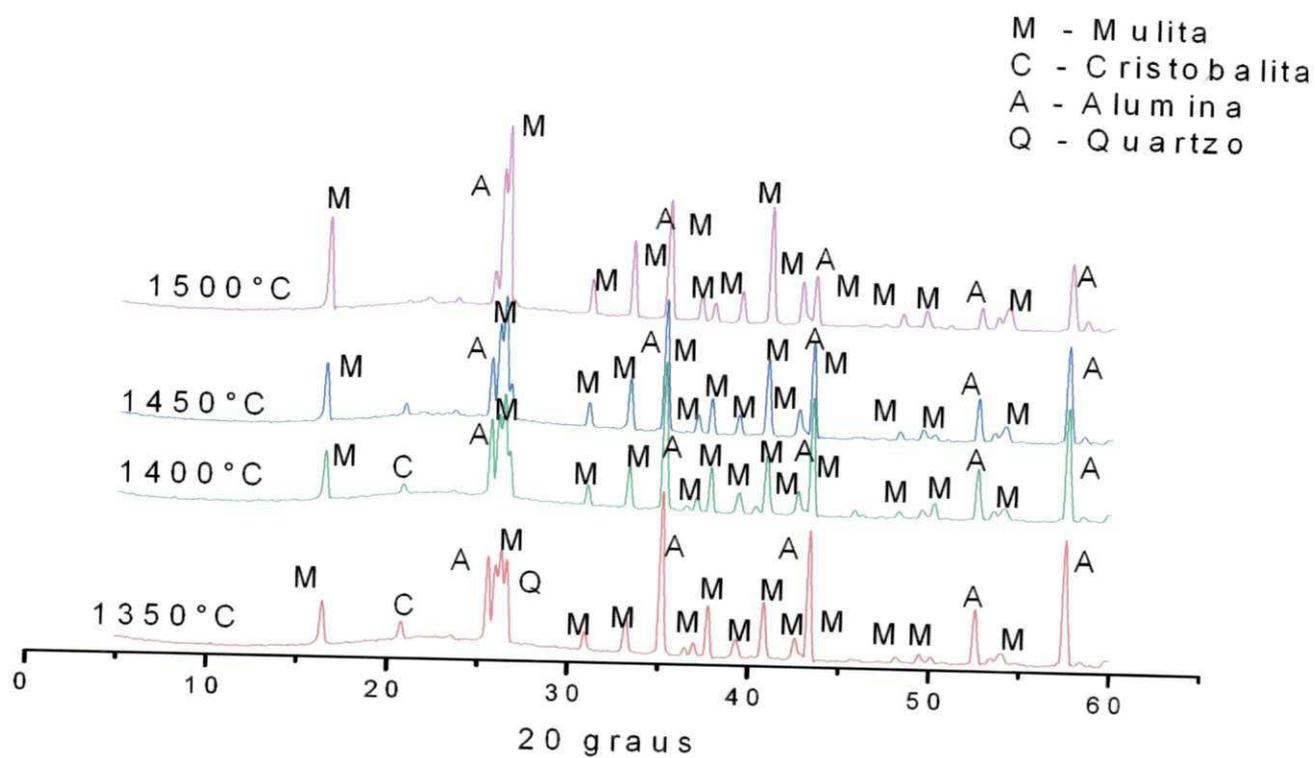


Figura 5.9 – Difração de raios - X da composição 5 em diferentes temperaturas

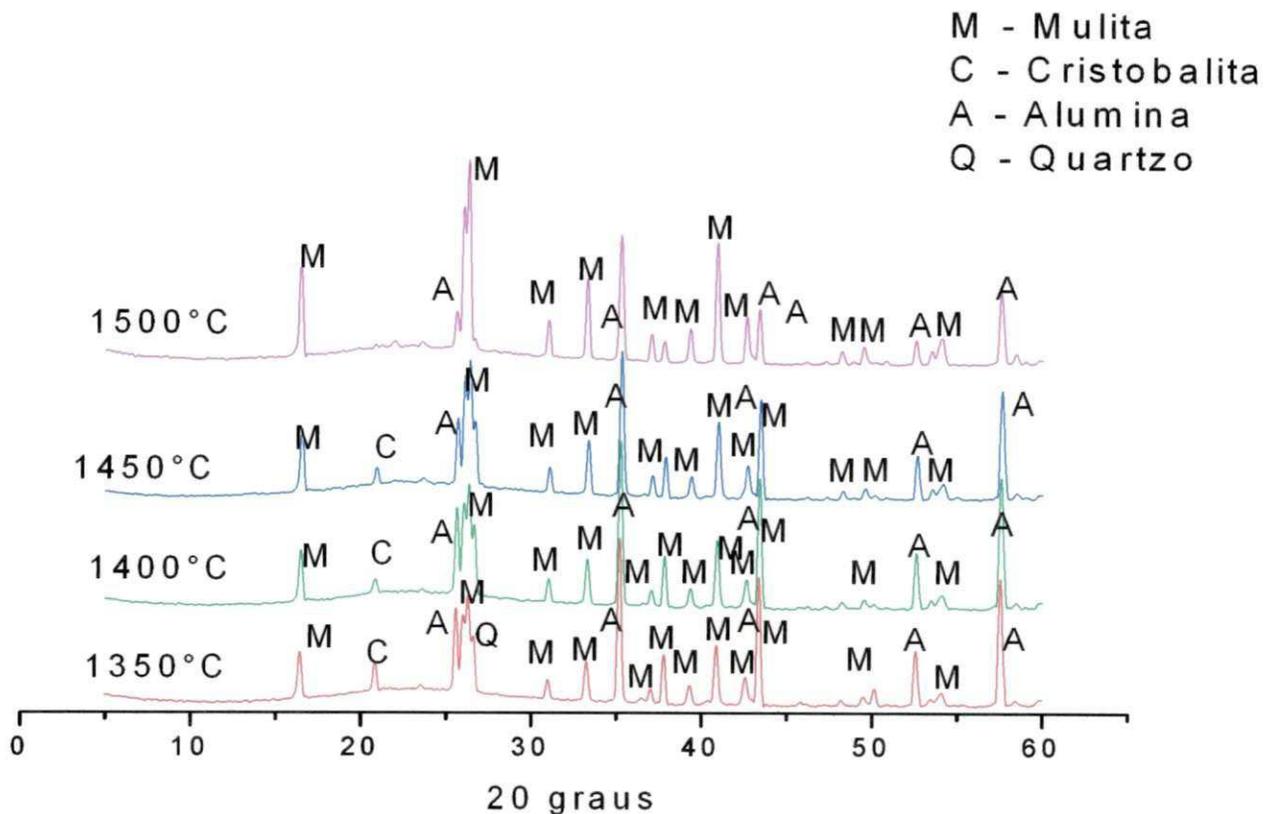


Figura 5.10 – Difração de raios – X da composição 6 em diferentes temperaturas

Analisando os difratogramas, verificou-se que para a temperatura de 1350°C as seguintes fases foram formadas: mullita, cristobalita, quartzo e alumina. Com o aumento da temperatura para 1400°C, verificou-se uma diminuição na quantidade de alumina e quartzo, seguido pelo aumento da quantidade de mullita e o desaparecimento da fase cristobalita.

Segundo Ebadzadeh et al., (2003), a quantidade de sílica na fase vítrea pode ser consumida pela adição de alumina. Além do mais, o produto da reação da sílica contida na fase vítrea e alumina é também uma fase mullita. A adição de alumina pode, desta maneira, reduzir a quantidade de fase vítrea e aumentar a

quantidade de mulita, com o aumento da temperatura e/ou do tempo (Chen et al., 2000).

Segundo Liu et al., (1994) e Chen et al., (2000) a mulita formada em 1200°C é denominada como mulita primária e a mulita formada acima de 1300°C como mulita secundária. O aumento da temperatura para 1450°C fez com que um pouco mais de mulita fosse formada e uma diminuição de alumina, agora mais notória, fosse percebida.

Na temperatura de 1500°C, observou-se que os picos característicos da fase mulita apresentaram maior intensidade.

Comparando as intensidades dos picos de mulita e alumina, para as composições estudadas e sinterizadas a 1500°C, observou-se que, embora as composições 3, 4, 5 e 6, que tinham estequiometria mais distante da composição teórica da mulita, ou seja, um excesso de sílica, apresentaram maior redução na intensidade dos picos de alumina e conseqüentemente, um aumento na intensidade dos picos da mulita. Provavelmente o aumento do teor de SiO₂, favoreceu a obtenção de mais mulita, constatado também pela redução na intensidade dos picos de alumina.

A Figuras 5.11 apresenta os difratogramas das composições 1 e 2, sinterizadas em 1500°C, permanecendo nesta temperatura por 3h.

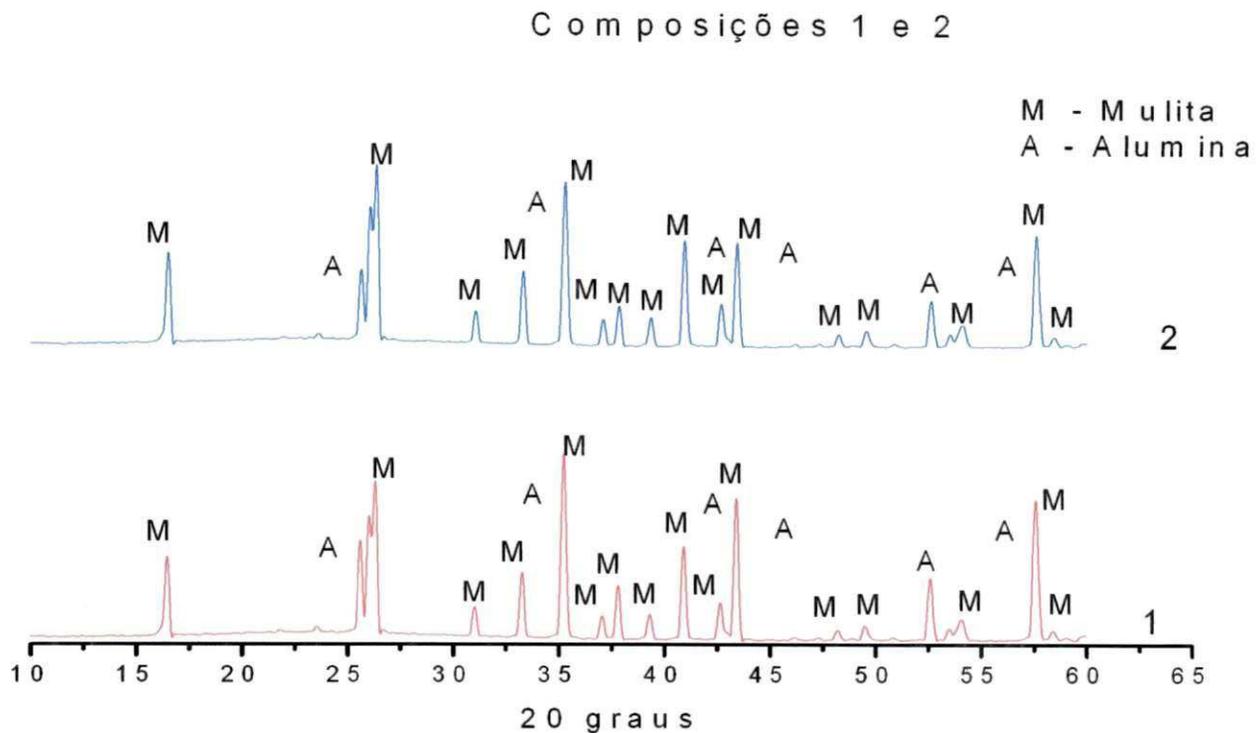


Figura 5.11 – Difração de raios – X das composições 1 e 2 em 1500°C com permanência de 3h

Observaram-se picos característicos das fases mulita e alumina. Foi possível perceber também, que os picos da mulita apresentaram maior intensidade, enquanto que os da alumina apresentaram menor intensidade, ao compararmos com as amostras sinterizadas com permanência de 1h.

A Figuras 5.12 apresenta os difratogramas das composições 3, 4, 5 e 6, sinterizadas em 1500°C, permanecendo nesta temperatura por 3h.

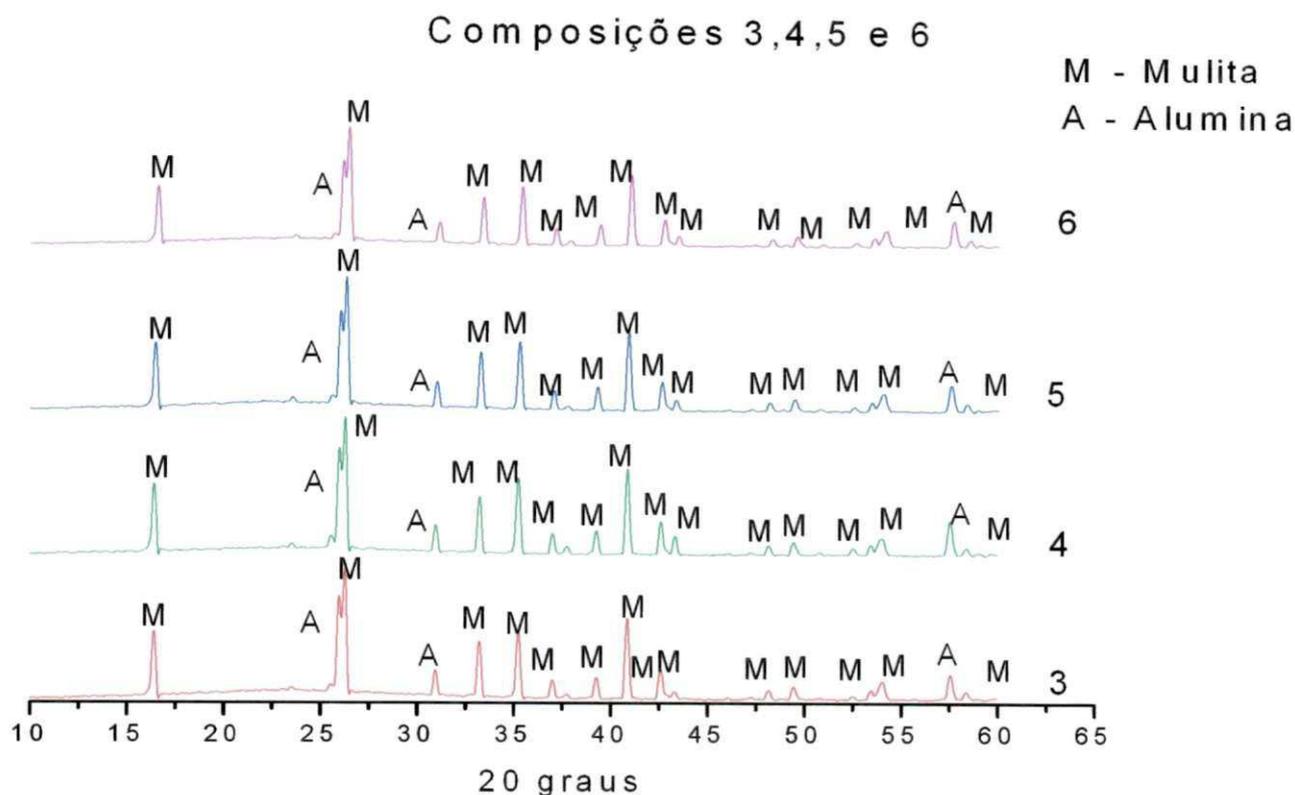


Figura 5.12 – Difração de raios – X das composições 3, 4, 5 e 6 em 1500°C com permanência de 3h

As composições apresentaram a formação de fase mulita, e de picos característicos da alumina em mínimas quantidades, evidenciando que o aumento de sílica, juntamente com o aumento do tempo, favoreceu a reação entre as fases para produzir mais mulita. Isto ratifica as conclusões anteriores, ou seja, a temperatura, o tempo e/ou a concentração de SiO_2 , são fatores que favorecem a formação da mulita.

As Tabelas 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam as quantidades em % (feitas por DRX) nas principais fases cristalinas, dos principais óxidos presentes nas composições, assim como, a quantidade de mulita formada em função da

temperatura de sinterização para as composições 3, 4, 5 e 6, sinterizadas com permanência no patamar de queima de 1h.

Tabela 5.3 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 3

Temperatura (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mulita
1350	4,9	46,3	48,8
1400	4,5	41,8	53,7
1450	2,1	36,2	61,7
1500	0,9	16,1	83,0

Tabela 5.4 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 4

Temperatura (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mulita
1350	4,9	54,8	40,3
1400	3,1	50,2	56,7
1450	2,5	46,4	52,7
1500	0,9	26,5	71,0

Tabela 5.5 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 5

Temperatura (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mulita
1350	5,4	45,6	49,0
1400	5,7	43,1	51,3
1450	3,7	33,3	63,0
1500	-	16,7	83,3

Tabela 5.6 – Composição das fases cristalinas (%) na composição 6

Temperatura (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mulita
1350	6,4	48,1	45,5
1400	3,7	46,1	50,2
1450	3,5	34,7	61,8
1500	1,0	17,2	81,8

Analisando as Tabelas 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, foi constatado que em todas as composições a SiO₂ reagiu com Al₂O₃ para formar mulita, sendo que a quantidade de mulita formada foi elevada com o aumento da temperatura. Estudos realizados

por Chen et al., (2000), que utilizou composições que continham uma mistura caulim da Malásia e diferentes proporções de alumina (pureza de 99,8%), constatou que durante a sinterização da alumina com o caulim, na faixa de temperatura entre 1300 e 1500°C, a quantidade de mulita aumenta rapidamente, e instantaneamente há a diminuição da quantidade de alumina. O aumento na quantidade de mulita, nesta faixa de temperatura, é contribuído pela formação da mulita secundária, pela solução de partículas de alumina no líquido formado, precipitando os grãos de mulita.

Pela Tabela 5.4, a composição 4, apresentou uma quantidade de mulita inferior as demais composições, sendo esta a composição que teve em sua composição química o menor teor de sílica, o que pode ter prejudicado a sua reação com alumina para formar mulita. Como discutido anteriormente, nas condições de obtenção de mulita para tempos curtos de 1h, nas devidas temperaturas, não houve a reação completa entre toda alumina e a sílica disponível, sendo que para uma promoção maior na formação de mulita será necessário, ou um aumento no tempo de reação, ou um aumento na temperatura ou ainda o aumento da quantidade de sílica (efeito de concentração), para consumir a alumina remanescente, embora também possa ter a presença de sílica amorfa, presente como produto.

5.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA

5.3.1. Características físicas

A Tabela 5.7 apresenta as propriedades físicas dos corpos de prova sinterizados, nas temperaturas de queima entre 1350°C e 1500°C, com permanência de 1h nas temperaturas máximas, e também em 1500°C com tempo de permanência de 3h.

Tabela 5.7 - Propriedades físicas dos corpos de prova

Composição	Temperatura	AA (%)	RQ (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
1	1350°C/1h	12,6 ± 0,4	3,9 ± 0,1	27,7 ± 0,7	2,20 ± 0,02
2		11,2 ± 0,3	4,1 ± 0,2	25,0 ± 0,5	2,2 ± 0,01
3		7,2 ± 1,4	5,7 ± 0,7	16,6 ± 2,8	2,3 ± 0,2
4		9,0 ± 1,3	5,1 ± 0,7	20,4 ± 2,4	2,3 ± 0,1
5		6,9 ± 1,1	5,8 ± 0,5	15,9 ± 2,1	2,3 ± 0,1
6		6,0 ± 0,8	6,0 ± 0,5	14,2 ± 1,6	2,3 ± 0,04
1	1400°C/1h	11,2 ± 0,2	4,1 ± 0,04	25,1 ± 0,3	2,2 ± 0,01
2		9,8 ± 0,3	4,1 ± 0,1	22,3 ± 0,5	2,3 ± 0,01
3		4,6 ± 0,9	6,6 ± 0,1	11,0 ± 2,1	2,4 ± 0,1
4		6,4 ± 0,8	6,0 ± 0,1	15,1 ± 1,9	2,4 ± 0,01
5		4,8 ± 0,7	6,4 ± 0,1	11,4 ± 1,7	2,4 ± 0,01
6		4,3 ± 0,5	6,3 ± 0,6	10,4 ± 1,3	2,4 ± 0,01
1	1450°C/1h	10,6 ± 0,2	3,9 ± 0,1	23,6 ± 0,4	2,2 ± 0,01
2		9,7 ± 0,3	3,8 ± 0,1	21,6 ± 0,5	2,2 ± 0,01
3		3,8 ± 0,5	6,5 ± 0,3	8,9 ± 1,2	2,4 ± 0,02
4		5,6 ± 0,5	6,1 ± 1,2	13,1 ± 1,2	2,4 ± 0,01
5		3,8 ± 0,5	6,0 ± 0,2	9,1 ± 1,2	2,4 ± 0,02
6		3,7 ± 0,3	6,0 ± 0,2	8,7 ± 0,9	2,4 ± 0,03
1	1500°C/1h	10,8 ± 0,4	3,2 ± 0,9	23,0 ± 0,7	2,1 ± 0,01
2		10,0 ± 1,4	1,9 ± 0,1	20,9 ± 2,5	2,1 ± 0,03
3		3,3 ± 0,1	5,7 ± 0,4	7,6 ± 0,3	2,3 ± 0,05
4		4,9 ± 0,2	5,1 ± 0,5	11,3 ± 0,7	2,3 ± 0,06
5		3,4 ± 0,2	5,4 ± 0,9	7,9 ± 0,6	2,3 ± 0,04
6		3,2 ± 0,4	5,2 ± 0,6	7,4 ± 1,0	2,3 ± 0,04
1	1500°C/3h	11,2 ± 0,04	2,34 ± 0,1	22,8 ± 0,2	2,0 ± 0,02
2		10,8 ± 0,1	1,2 ± 0,05	21,1 ± 0,2	2,0 ± 0,01
3		2,5 ± 0,1	4,1 ± 0,1	5,6 ± 0,1	2,3 ± 0,004
4		4,2 ± 0,03	3,1 ± 0,1	9,5 ± 0,1	2,2 ± 0,004
5		3,1 ± 0,2	3,2 ± 0,1	6,8 ± 0,4	2,2 ± 0,005
6		2,5 ± 0,04	3,2 ± 0,1	5,6 ± 0,2	2,2 ± 0,005

As composições em negrito, apresentam em suas formulações teores de alumina em maiores quantidades que as demais.

Analisando a Tabela 5.7, verificou-se que os valores da densidade aparente, para as composições, não apresentaram mudanças significativas em relação ao aumento da temperatura de queima. Segundo Chen et al.,(2000), nessa faixa de temperatura, a taxa de densificação é relativamente baixa, sugerindo que a formação de mulita secundária, a partir da reação entre a fase

vítrea e alumina, é prejudicial para a densificação. As amostras 1 e 2, com maiores teores de alumina, foram as que apresentaram menor densidade e maior porosidade, isto pode ser justificado pela menor quantidade de sílica para reagir com alumina, que por sua vez é inerte nas temperaturas estudadas.

A análise da porosidade mostrou que, as composições que continham teores de sílica em maiores proporções (3, 4, 5 e 6), apresentaram valores menores que as demais. Isto se deve a uma maior formação de fase vítrea, que se dispersa, fazendo com que os poros sejam cobertos pela mesma, implicando na diminuição da porosidade aparente.

Ainda considerando às composições químicas dos corpos de prova, os que possuem maior teor de sílica (3, 4, 5 e 6), apresentaram, em quase todas as propriedades analisadas, os melhores resultados, provavelmente por esta reagir numa proporção maior com alumina formando mulita. Verifica-se também que os melhores resultados foram obtidos para a composição 6, que apresentou maior teor de ball-clay, podendo ser justificável porque a ball-clay apresenta plasticidade elevada, o que favoreceu a compactação, e paralelamente as propriedades dos corpos de prova.

Com o aumento da temperatura de queima, verificou-se uma melhoria nas propriedades, isto pode ser atribuído também à formação da fase vítrea.

Em relação ao aumento do tempo de permanência na temperatura de 1500°C, observou-se que houve um pequeno decréscimo na densidade, fato este que pode estar relacionado à reação entre a alumina e a fase vítrea, formando cristais de mulita. Segundo Chen et al. (2000), quando ocorre a formação de fase mulita, na faixa de temperatura estudada, poros grandes são formados, comprometendo assim a densificação.

5.3.2. Características mecânicas

A Figura 5.13 apresenta o módulo de resistência à flexão dos corpos de prova das massas estudadas, sinterizados em temperaturas que variaram de 1350 a 1500°C/1h.

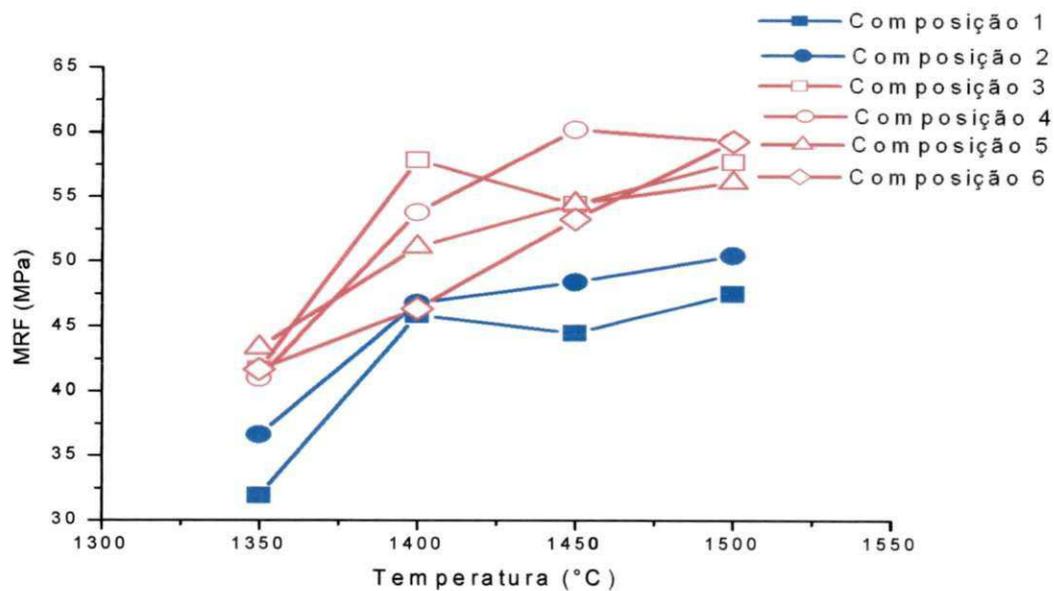


Figura 5.13 – Módulo de resistência à flexão dos corpos de prova das massas estudadas

Analisando os resultados do módulo de resistência à flexão, verificou-se que os valores encontram-se na faixa de 30 a 60 MPa, aproximadamente. Os corpos de prova das composições com maior teor de sílica, apresentaram módulos de resistência à flexão superiores, quando comparado com as demais. A presença de uma maior quantidade de sílica existente nestas composições, fez com que esta reagisse em maiores proporções com alumina para formar mulita, proporcionando uma melhora nos seus comportamento mecânico. Quanto da presença da argila ball-clay, a mesma proporcionou uma compactação melhor e também favoreceu a propriedade de resistência a flexão dos corpos de prova.

Segundo Ebadzadeh (2003), os possíveis fatores, nos quais podem afetar na redução da resistência, são a alta porosidade e a geração de alguns grãos de mulita grandes durante processamento. A redução na resistência mecânica também pode ser observada quando se tem transformação de Fe_2O_3 (hematita)

para Fe_3O_4 (magnetita), liberando oxigênio com formação de poros, que atuam como concentradores de tensão nos corpos de prova sinterizados.

O aumento da temperatura de sinterização proporcionou aos corpos de prova melhores desempenhos quantitativos nos módulos de resistência à flexão em todas as composições.

Os resultados referentes à resistência mecânica foram inferiores aos encontrados por Chen et al. (2000), que obteve muita a partir de uma mistura contendo caulim e alumina, e utilizou uma taxa de aquecimento diferente da utilizada neste trabalho, fatores estes que podem ter influenciado fortemente nas reações entre os óxidos.

A Figura 5.14 apresenta os módulos de resistência à flexão dos corpos de prova das massas estudadas, sinterizados em temperaturas de $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$.

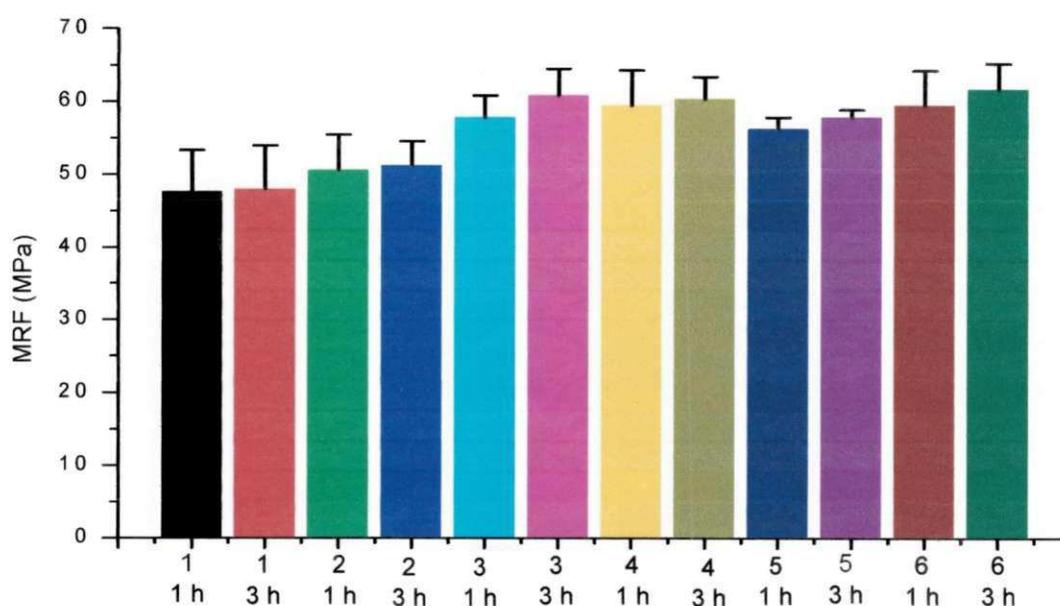


Figura 5.14 – Módulo de resistência à flexão dos corpos de prova

Na análise da Figura 5.14, observou-se que houve um acréscimo na resistência à flexão em todas as amostras, demonstrando que o aumento do

tempo de permanência na temperatura de 1500°C, provavelmente favoreceu o arredondamento dos poros, e a formação da fase mulita. Desta maneira, como observado nos difratogramas de raios-x, houve um acréscimo da fase cristalina mulita, podendo ter sido a causa da contribuição para melhoria da resistência à flexão. Rado (1971), observou que aumentando a quantidade de fases cristalinas, tem-se um aumento da resistência mecânica (Bragança et al., 2004).

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

O propósito deste capítulo é apresentar as conclusões relacionadas ao objetivo da dissertação (obtenção de mulita a partir do resíduo de caulim).

Sob este enfoque, apresenta-se no tópico que se segue, as principais conclusões do presente trabalho.

6.1. CONCLUSÕES

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

- a partir dos resultados da composição química observou-se que o resíduo de caulim e a argila “ball-clay” apresentaram teores de SiO_2 e Al_2O_3 adequados para serem empregados em uma mistura para obter mulita;
- as massas foram formuladas levando em consideração a estequiometria da mulita que se desejava obter;
- as massas formuladas possuem teores de SiO_2 e Al_2O_3 dentro dos valores previstos para obtenção da mulita;
- a partir da análise de DRX, a mulita pode ser obtida pela reação de sinterização entre o resíduo de caulim, alumina e ball-clay;

Capítulo VI – Conclusões.

- os corpos de prova, confeccionados com as composições que apresentaram maior teor de alumina, resultaram em propriedades físico-mecânicas inferiores aos demais para todas as temperaturas;
- a composição 6, com maior teor de argila ball-clay, apresentou os melhores resultados, o que pode estar relacionado com uma melhor compactação e conseqüentemente a melhoria das propriedades físico-mecânicas;
- o aumento na temperatura de sinterização para 1500°C favoreceu uma melhoria nas propriedades das composições estudadas;
- o aumento do tempo de permanência na temperatura máxima favoreceu a formação de uma maior quantidade de mulita;
- o tempo, a temperatura e a quantidade de sílica, influenciaram na formação da fase mulita, assim como, nas propriedades dos corpos de prova confeccionados;
- o resíduo do caulim, proveniente da empresas beneficiadoras de caulim do estado da Paraíba, pode ser usado em composições cerâmicas para obtenção de mulita.

CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Neste capítulo serão apresentadas as sugestões para pesquisas futuras, levando em consideração erros e acertos desta pesquisa e que podem vir a contribuir, de uma forma positiva, em trabalhos futuros.

7.1 – SUGESTÕES

- ❖ Estudar o efeito da granulometria, de massas formuladas, na obtenção da mulita;
- ❖ Estudar o efeito da taxa de sinterização e do tempo de permanência nos patamares;
- ❖ Utilizar, nas massas, argilas previamente sinterizadas;
- ❖ Expandir o estudo para o resíduo da lavagem do caulim;
- ❖ Explorar outras aplicações para o resíduo do caulim;
- ❖ Fazer uma análise de custo – benefício da reciclagem do resíduo do caulim;
- ❖ Usar na massa formulada, ao invés de alumina – α , sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$);
- ❖ Estudar separadamente os diversos parâmetros como: teor de SiO_2/Al_2O_3 , temperatura, pressão de compactação, tempo de permanência no patamar de queima, taxa de sinterização, etc.

CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Neste capítulo serão apresentados os subsídios literários que foram utilizados nesta pesquisa, os quais constituem as normas técnicas, os artigos e livros técnicos que foram imprescindíveis para o desenvolvimento desta pesquisa.

8.1. REFERÊNCIAS

AKSHOY, K.C. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. In: *Thermochimica Acta* 398 (2003) p.203-209.

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

ARAÚJO, E.S. Utilização do resíduo da serragem do granito na produção de tijolos sílica-cal para uso na construção civil. Campina Grande, 2002. 108p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas cerâmicas para revestimentos - Especificações e Métodos de Ensaio - NBR 13818. Rio de Janeiro, 1997.

BARATA M. S., DAL MOLIN D. C. C. Avaliação Preliminar do Resíduo Caulinítico das Indústrias de Beneficiamento de Caulim como Matéria-prima na Produção de uma Metacaulinita Altamente Reativa. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Janeiro / Março, 2002, Porto Alegre, Vol. 2, n. 1, p. 669-70.

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

BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P. Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. In: *Cerâmica*. 50 (2004) p.314.

BRINDLEY, G.W., NAKAHIRA, M. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 40 (10) (1957) p.346-350.

_____ The kaolinite-mullite reaction series: III, the high-temperature phases. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 42 (7) (1959) p.319-323.

_____ The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 42 (7) (1959) p.314-318.

CARDOSO, S.R.F., SOUZA SANTOS, H., COELHO, A.C.V., SOUZA SANTOS, P. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usadas em cerâmica branca no estado de São Paulo. In: **Cerâmica Industrial**, v.3, n.3, (1998) p.47- 57.

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

CASTELEIN O., GUINEBRETIERE R., BONNET J. P., BLANCHART P. Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. In: **Journal of the European Ceramic Society** 21, (2001) p. 2369-2376

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

CAVALCANTE, J.R.; CHERIA, F.M. Ensaio de avaliação para controle ambiental de materiais com resíduos incorporados. In: **RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL**. 1996, São Paulo, SP. Anais. São Paulo, WORKSHOP, 1996. p. 31-37.

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

CHEN, C. Y., LAN, G.S. TUAN, W. H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. In: **Ceramics International** 26(2000) p. 715-720.

CHEN, C. Y.,TUAN W. H. The processing of kaolin powder compact. In: **Ceramics International** 27 (2001), p. 795-800.

CHEN, C. Y.,TUAN, W. H.,LAN, G.S. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. In: **Journal of the European Ceramic Society** 20 (2000) p. 2519-2525.

CHEN, Y-F., WANG, M-C., HON, M-H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. In: **Journal of the European Ceramic Society** 24 (2003) p. 2389-2397.

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

Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

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

DAVIS, R.F., PASK, J.A. Diffusion and reaction studies in the system Al₂O₃ – SiO₂. In: J. AM. CERAM. SOC. 55 (1972) p.525 - 531.

DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. Rock-forming minerals, 2º Ed., Longman Group Limited, London and New York, (1982) p. 719-811.

DIAS, J.F., JOHN, W.M. "Reciclar por que?. Cerâmica Estrutural, Criciúma – Santa Catarina, Julho de 2001, Nº 24, p. 2.

EBADZADEH, T. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties. In: **Materials Science and Engineering A** 355 (2003) p.56-61.

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

FELLENBERG, G. Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental. 2º ed. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, (1980) p.193.

GPI. Glass Packaging Institute Solid Waste & Recycling Policy. <<http://www.gpi.org/swp2.htm>>.

GRINOVER,L. O planejamento físico-territorial e a dimensão ambiental. Cad. FUNDAP, São Paulo,v.9,n.16, p.25-32,1989.

GRN. Glossary of recycling terms. <http://www.gpi.org/swp2.htm> & Recycling Policy. <<http://www.grn.com/libra/gloss-t.htm>>.

Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

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

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

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

JOHN, V.M. Reciclagem de resíduos na construção civil. São Paulo, SP, 2000. 102p. Tese (Livre Docência), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

LEE, W.E.; RAINFORTH, W.M. Ceramic Microstructures, Property Control by Processing. In: **Chapman and Hall**, (1994)p. 299-311.

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

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

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

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

Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

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

LIU, K.C., THOMAS, G., CABALLERO, A., MOYA, J.S., AZA, S.D. In: **CERAMICS TODAY-TOMORROW'S CERAMICS** (edited by P. Vincenzini), (1991) p. 177-186

_____ Mullite formation in kaolinite- α -alumina. In: **Acta Metall. Mater.** 42 (1994) p.489-495.

MAZDIYASNI, K. S., MAH. Mechanical Properties of Mullite. In: **Journal of the American Ceramic Society** 66 (10) (1983) p. 699-704.

MENEZES, R.R., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. In: **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.2, (2002) p.303-313.

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

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

MONTEIRO, R.R., SABIONI, A.C.S., da COSTA, G.M. Preparação de mullita a partir do mineral topázio. In: **CERÂMICA** 50 (2004), P.318-323.

NEVES, G.A. Reciclagem de resíduos da serragem de granitos para uso como matéria prima cerâmica. Campina Grande, 2002. 256p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba.

Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

PEREIRA, A. S. G., SILVA, B. M. A., SANTOS, L. H., FREIRE, J. G., FILHO, J. F. N., LIRA, H. L., NEVES, G. A. Anais do 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis, SC. 1999.

PONTES, I.F. Aproveitamento de finos gerados nas serragens de mármore e granitos. São Paulo, 2000. 150p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

RAMALHO, M.A.F., FERREIRA, H.C., SANTANA, L.N.L., NEVES G. DE A. Incorporação do Resíduo de Caulim em Massa de Cerâmica para Fabricação de Grês Porcelanato - Parte II. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2003.

RIETVELD, H.M. Normal profiles of Newton powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Crystallogr.*, 22, (1967)p. 151-152.

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

SACKS M. D., WANG, K., SCHEIFFLE, G.W., BOZKURT, N. Effect of composition on mullitisation behavior of α -alumina/silica micro composite powders. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (3) (1997) p.663-672.

SAINZ, M. A., SERRANO, F. J., AMIGO, J. M., BASTIDA, J., CABALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) p. 403-412.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas 3ª Edição. São Paulo, 1992. Vol. I. Edgar Blücher Ltda.

SARUHAN, B., ALBERS, W., SCHNEIDER, H. & KAYSSER, W. A. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ α – Al_2O_3 and amorphous SiO_2 / α – Al_2O_3 . In: **Journal of the European Ceramic Society** 16 (1996), p. 1075 - 1081.

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

SCHNEIDER H. Thermal expansion of mullite. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 73 (1990) 2073-2076.

SCHNEIDER, H., OKADA, K., PASK, J. Mullite and mullite ceramics. In: **Wiley**, (1994), p. 106.

SEGADÃES, A.M. Refratários. Universidade de Aveiro, 1997. Fundação J.J. Magalhães.

SILVA, S. A. C. Caracterização do Resíduo da Serragem de Blocos de Granito – Estudo do Potencial de Aplicação na Fabricação de Argamassa de Assentamento e de Tijolos de Solo-Cimento. Vitória, 1998. 159p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Espírito Santo.

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

SKOOG, A. J., MOORE, R. E. Refractory of the past for the future mullite and its use as a bonding phase. In: **American Ceramic Society Bulletin** 67 (7) (1988) p. 1180-1185,

Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

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

SONUPARLAK, B., SARIKAYA, M., AKSAY, I.A. Spinel phase formation during 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 70 (11) (1987) p.837-842.

VISWABASKARAN, V., GNANAM, F. D., BALASUBRAMANIAN, M. Mullitisation behaviour of south Indian clays. In: **Ceramics International** 28, 2002, p.557 – 564.

VISWABASKARAN, V., GNANAM, F. D., BALASUBRAMANIAN, M. Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures. In: **Ceramics International** 29, 2003, p.561 – 571.

WEISWEILER, W., EL GEASSY, A.A., OSEN, E.J. In: **Ber. Deutsh. Keram. Ges.** 66, (1989) p.357 (with English translation).

WILSON. I. R. Constituição Avaliação e Propriedades Cerâmicas da “Ball-Clay”. In: **Revista Cerâmica** 44, 1998, p.88 – 117.

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

YOUNG, R.A., SAKTHIVEL, A., MOSS, T.S., PAIVA-SANTOS, C.O., The Rietveld Method. In: **J. Appl. Crystallogr.** 28 (1995) p. 366.