



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
FACULDADE DE QUÍMICA

DANIELI NAZAR DE OLIVEIRA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO
($\text{Al}(\text{OH})_3$) E DO CAULIM PARAENSE ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) PARA PREPARAÇÃO DE
ESTRUTURAS CERÂMICAS

MARABÁ

2022

DANIELI NAZAR DE OLIVEIRA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO
($\text{Al}(\text{OH})_3$) E DO CAULIM PARAENSE ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) PARA PREPARAÇÃO DE
ESTRUTURAS CERÂMICAS

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Faculdade de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Damasceno Vieira de Souza.

MARABÁ

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Biblioteca Setorial II

O48e Oliveira, Danieli Nazar de
Estudo do comportamento térmico do hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) e do caulim paraense (Al₂O₃ 2SiO₂.2H₂O) para preparação de estruturas cerâmicas. / Danieli Nazar de Oliveira. — 2022.
47 f.; il. (algumas color.)

Orientador(a): Adriane Damasceno Vieira de Souza.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Ciências Exatas, Faculdade de Química, Curso de Graduação em Química, Marabá, 2022.

1. Caulim - Pará. 2. Óxido de alumínio. 3. Cerâmica – Porosidade - Análises. I. Souza, Adriane Damasceno Vieira de, orient. II. Título.

CDD: 22. ed.: 660.098115

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus por ter me permitido concluir mais esta fase, pois acredito que tudo tem um propósito, que minha vida é regida por Ele, e a conclusão de mais esta etapa é graça dEle.

Não poderia deixar de agradecer à minha irmã, Daianne Nazar de Oliveira e à minha amiga Caroline Lima Fernandes pelas palavras de incentivo.

Olhando para trás percebo que estou onde deveria, cada caminho escolhido, cada pessoa que encontrei contribuíram para este momento e para a pessoa que sou hoje e que serei e dentre essas pessoas não poderia deixar de fora cada professor da Faculdade de Química que participou do meu processo evolutivo dentro da faculdade desde o início do curso.

Agradeço também à Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, pois através da sua modesta estrutura foi possível desenvolver este trabalho. Deixo aqui também meus sinceros agradecimentos ao Prof^o. Adriano Rabelo que nos concedeu o laboratório e ao Prof^o. Silvio Motta pela realização das medidas de MEV e DRX, e a Tec. De Laboratório de cerâmicas Tattiana pela assistência, à Fapespa e PNAES pela concessão de bolsas, sem esquecer a minha querida orientadora Prof^a. Dr^a. Adriane Damasceno, que me deu toda assistência durante o desenvolvimento das pesquisas e na produção deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, muitos estudos vêm buscando dois objetivos principais: (1) a preservação do meio ambiente e (2) redução de custos. Com o objetivo de reduzir o custo energético, têm crescido o uso de cerâmicas refratárias, ou cerâmicas porosas, como isolante térmico. As cerâmicas porosas vêm ganhando destaque ao longo do tempo devido a sua versatilidade de aplicação podendo ser usadas como catalisadores, revestimentos de fornos e aeronaves entre outros. Em resposta ao crescimento do número de aplicações, vários métodos multifuncionais foram desenvolvidos, sendo aplicáveis em diferentes materiais cerâmicos e com diferentes composições químicas. O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento térmico do Hidróxido de Alumínio e do Caulim paraense para utilização em estruturas porosas. Para isto, as amostras de hidróxido de alumínio e de caulim paraense foram calcinadas em diferentes temperaturas e posteriormente caracterizadas por meio de difração de Raios X e microscopia eletrônica de Varredura. O Hidróxido de alumínio calcinado também foi avaliado por termogravimetria (Tg/DSC) e BET (área superficial específica), entretanto não foi possível realizar essas análises nas amostras de caulim paraense. Os resultados demonstram que os dois materiais apresentam grande potencial no processamento de cerâmicas porosas.

Palavras chave: Caulim paraense; Hidróxido de Alumínio; agentes porogênicos; cerâmicas porosa

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Esquema do processamento empregado no método da réplica.....	16
Figura 2 -	Esquema do método de decomposição de precursores orgânicos: a e b, técnica convencional.....	17
Figura 3 -	Esquema da microestrutura das cerâmicas utilizando a técnica com (a), e sem (b) heterocoagulação. PVC ou amido são partículas orgânicas.....	17
Figura 4 -	Esquema do método de decomposição de compostos inorgânicos.....	18
Figura 5 -	Estrutura cristalina em ball and stick da gibbsite.....	20
Figura 6 -	Estrutura cristalina em ball and stick da baierita.....	21
Figura 7 -	Estrutura cristalina em ball and stick da nordstrandita.....	21
Figura 8 -	Estrutura cristalina em ball and stick da boemita.....	22
Figura 9 -	Estrutura cristalina em ball and stick do diásporo.....	23
Figura 10 -	Estrutura cristalina em ball and stick da α -alumina.....	23
Figura 11 -	a) Análise termogravimétrica (Tg-DTG) para o $\text{Al}(\text{OH})_3$ estudado.....	30
Figura 12 -	Área superficial específica e volume total de poros para as amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ calcinadas em diferentes temperaturas.....	31
Figura 13 -	Padrões de difração do pó de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em diferentes temperaturas.....	32
Figura 14 -	Microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tratadas termicamente em a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C, e) 1300°C e f) 1500°C.....	33
Figura 15 -	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do caulim como recebido.....	34
Figura 16 -	Difração de raios X do caulim in natura e tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	36
Figura 17 -	Microscopia eletrônica de varredura das amostras de caulim: a) in natura, b), 300 °C; c), 500 °C; d), 700 °C; e), 900 °C e f), 1100 °C.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do Al(OH)_3	29
Tabela 2 - Caracterização do caulim <i>in natura</i>	34

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Bunauer-Emmett-Teller (método de medição da Área Superficial Específica)
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
EUA	Estados Unidos da América
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TMP	Thermomechanical pulping process (Processo de Polpação/Polpa Termomecânica)
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer (Espectrômetro de Comprimento de Onda)

LISTA DE SÍMBOLOS

Al(OH)_3	Hidróxido de Alumínio
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
μm	Micrômetro
mm	Milímetro
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
Al_2O_3	Óxido de alumínio
nm	Nanômetro
m^2	Metros quadrado
O	Oxigênio
g	Gramas
Å	Angström
α	Alfa
γ	Gama
β	Beta
cm^3	Centímetros cúbico
H	Hidrogênio
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	<i>Corundum</i> , alumina ou óxido de alumínio
θ	Teta
κ	Capa
δ	Delta
χ	Qui

η	Eta
ρ	Rô
$2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Caulinita
SiO_2	Dióxido de silício
H_2O	Água
h	Hora
min	Minuto
E	Módulo Elástico
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
Na_2O	Óxido de sódio
TiO_2	Dióxido de Titânio
P_2O_5	Pentóxido de fósforo
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Mulita

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Cerâmicas porosas	16
3.2 Métodos de reprodução de cerâmicas porosas	16
3.2.1 Método da Réplica	16
3.2.2 Decomposição de compostos orgânicos	17
3.2.3 Decomposição de compostos inorgânicos	19
3.2.4 Agentes porogênicos inorgânicos	19
3.3 Hidróxido de Alumínio: (Estrutura química, obtenção, abundância, aplicações, propriedades e ocorrência)	20
3.3.1 Estrutura Química e Propriedades Físico-Químicas dos Tri-Hidróxidos de Alumínio	20
3.3.1.1 Gibsita	20
3.3.1.2 Baierita	21
3.3.1.3 Nordstrandita	22
3.3.2 Estrutura Química e Propriedades Físico-Químicas dos Mono-hidróxidos	22
3.3.2.1 Boemita	22
3.3.2.2 Diásporo	23
3.3.3 Alumina	24
3.4 Caulim	25
3.4.1 Estrutura Química, Obtenção, Abundância, Aplicações, Propriedades e Ocorrência.	26
3.5 Hidróxido de alumínio e caulim em cerâmicas porosas	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Caracterização do Hidróxido de Alumínio	28
4.1.2 Tratamento térmico e análises do $\text{Al}(\text{OH})_3$	28
4.2 Caracterização do Caulim Paraense ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	29
4.2.1 Tratamento térmico e análise do caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	29
4.3 Técnicas de caracterização dos materiais de estudo	30
4.3.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)	30
4.3.2 Picnometria de Hélio	30
4.3.3 Método BET	30
4.3.4 Difração à Laser	30
4.3.5 Termogravimetria (TG-DTG)	31
4.3.6 MEV	31
4.3.7 Difração de Raios-X (DRX)	31

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Caracterização do Al(OH) ₃ in natura	32
5.2 Caracterização do Al(OH) ₃ após tratamentos térmicos.	33
5.3 Caracterização do Caulim in natura.	36
5.4 Caracterização do caulim após tratamentos térmicos	38
6 CONCLUSÃO	40
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	42
ANEXOS	46

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitas pesquisas vêm buscando dois objetivos principais: (1) preservação do meio ambiente e (2) redução de custos. Em edifícios, por exemplo, o consumo de energia constitui uma média elevada do consumo total e cerca da metade dessa energia é perdida através das paredes. Com o objetivo de reduzir o custo energético, tem crescido o uso de cerâmicas porosas, como isolante térmico (WOUTER, 2004)

As cerâmicas porosas vem ganhando destaque ao longo do tempo devido à sua versatilidade de aplicação, podendo ser utilizada como catalisadores, revestimentos de fornos e aeronaves, produção de vidros, isolantes acústicos, coletores de partículas sólidas e filtros para a indústria automotiva e em especial como isolante térmico em altas temperaturas, que por sua vez são cerâmicas porosas com baixa condutividade térmica e resistência mecânica adequada, resistência à ataque químico, uniformidade estrutural e refratariedade (DENG et al., 2001a-b; YANG et al., 2012; SOUSA, 2014).

Em resposta ao crescimento do número de aplicações para esses materiais, foram desenvolvidos vários métodos de preparação. Alguns dos métodos de confecção mais habituais são: a sinterização parcial (ocorre em temperatura abaixo da temperatura de sinterização), onde a temperatura, o tempo de sinterização, a presença de aditivos e o empacotamento das partículas etc., são parâmetros de controle da porosidade durante o processo de sinterização do material (KELLY, 2006; NETTLESHIP, 1996) e a prensagem isostática a quente que consiste em corpos de prova introduzidos em uma prensa, facilitando com que o gás sob alta pressão adentre nos poros, impedindo que os mesmos fechem no decorrer da sinterização. O resultado são poros aproximadamente similares aos iniciais (NETTLESHIP, 1996; ORTEGA et al., 2003).

Os métodos são multifuncionais permitindo regular tanto a porosidade, como também o tamanho, morfologia dos poros e sua distribuição, podendo ser aplicável a diferentes materiais cerâmicos de diferentes composições químicas. Entre esses métodos, podemos citar: o método do *Gel-casting* de espumas, o da réplica, de decomposição e queima de materiais orgânicos (aditivos geradores de poros) como particulados orgânicos, amido, por exemplo, compostos inorgânicos hidroxilados, $Al(OH)_3$, ou carbonatos, $CaCO_3$, entre outros, em matrizes cerâmicas. A incorporação dos compostos inorgânicos influencia significativamente na microestrutura final, pois os poros são formados ao longo da decomposição dos agentes de poros e da quantidade de fases de transição (SOUSA, 2014; DENG et al., 2001a).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento térmico do Hidróxido de Alumínio e do Caulim paraense ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para utilização em estruturas porosas. Para isto, as amostras de hidróxido de alumínio e de caulim paraense foram calcinadas em diferentes temperaturas e posteriormente caracterizadas por meio de difração de Raios X e microscopia eletrônica de Varredura. O Hidróxido de alumínio calcinado também foi avaliado por termogravimetria (Tg/DSC) e BET (área superficial específica), entretanto não foi possível realizar essas análises nas amostras de caulim paraense. Os resultados demonstram que os dois materiais apresentam grande potencial no processamento de cerâmicas porosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento térmico do hidróxido de alumínio, Al(OH)_3 , e do caulim paraense ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para aplicação em estruturas cerâmicas.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar as composições químicas do Al(OH)_3 e do caulim por meio de espectroscopia de raio X;
- b) Avaliar as mudanças nas partículas de Al(OH)_3 durante a calcinação por termogravimetria (ATG);
- c) Avaliar as mudanças morfológicas do Al(OH)_3 e do caulim paraense através microscopia de varredura (MEV) dos materiais *in natura* e após tratamento térmico;
- d) Identificar as mudanças de fases do Al(OH)_3 e o caulim paraense por meio de difração de raio X em diferentes temperaturas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas porosas

Studart (2006) define cerâmicas porosas como aquelas composta por um sistema bifásico integrado por uma matriz cerâmica densa e uma fase porosa, com no mínimo 50% em volume de poros ; constituída entre elementos metálicos e não metálicos, frequentemente composto por nitretos, carbetos e óxidos, presentes em minerais de argilas, cimento e vidro (CALLISTER et al., 1991).

As cerâmicas porosas apresentam alto potencial de utilidade, podendo ser empregada em diversas aplicações significativas, tais como: isolamento térmico, suporte para catalisadores químicos e biológicos, catalisadores, materiais para proteção contra fogo, filtros, queimadores de gás, implantes, membranas de separação e implante dentário. Essa gama de aplicações tem estimulado o aprimoramento de diferentes processos de produção, em destaque temos: adição de espuma, incorporação de compostos de hidróxidos e orgânicos (VILLAS BÔAS et al., 2007).

3.2 Métodos de reprodução de cerâmicas porosas

Em razão da variedade de aplicações, nasceu a necessidade de diversificar também os processos de fabricação das cerâmicas porosas, logo, a escolha do método mais adequado deve-se considerar as características da estrutura de poros que se deseja, além da geometria da peça a ser elaborada (SOUSA, 2014), veremos a seguir alguns desses processos.

3.2.1 Método da Réplica

A seguir, Figura 1, é apresentado um esquema empregado na produção de cerâmicas porosas através deste método, no qual uma esponja polimérica com elevada porosidade (normalmente de poliuretano) é mergulhada em uma suspensão cerâmica até o ponto de todos os poros serem preenchidos. Posteriormente a esponja é passada por uma calandra, máquina de prensa de rolos, para remover a suspensão e permitir que se estabeleça uma fina camada cerâmica por toda extensão da estrutura original. Em seguida ocorre a queima (degradação do

material orgânico), também denominado tratamento térmico, e logo depois a sinterização do material, que ocorre em temperaturas elevadas e menor que o ponto de fusão, resultando em um corpo cerâmico constituído por uma réplica da estrutura da esponja onde o material cerâmico foi introduzido. A porosidade obtida por este método apresenta valores de porosidade aberta na faixa entre 40% - 95%, caracterizada por uma estrutura reticulada de poros fortemente interligados com tamanhos que variam entre 200µm e 3mm. A força de interconectividade dos poros eleva a permeabilidade dos gases e fluidos através da estrutura porosa (HAMMEL et al., 2014; ORTEGA, 2003; STUDART et al., 2006).

Figura 1 - Esquema do processamento empregado no método da réplica.



Fonte: STUDART et al., 2006.

3.2.2 Decomposição de compostos orgânicos

Neste método é utilizado uma fase matriz contínua de cerâmica e a outra é um material de sacrifício, no qual as partículas orgânicas, como o amido não dissolvido ou a serragem, por exemplo, são adicionadas à matriz e em seguida o sistema é concluído por meio da ação de ligantes (LYCKFELDT et al., 1998; STUDART et al., 2006). Ao longo do aquecimento inicial, a porção ocupada pelas partículas é liberada após a queima, geralmente abaixo de 400 °C, figura 2a, e uma parte é mantida após a sinterização, figura 2b.

Figura 2 - Esquema do método de decomposição de precursores orgânicos: a e b, técnica convencional.

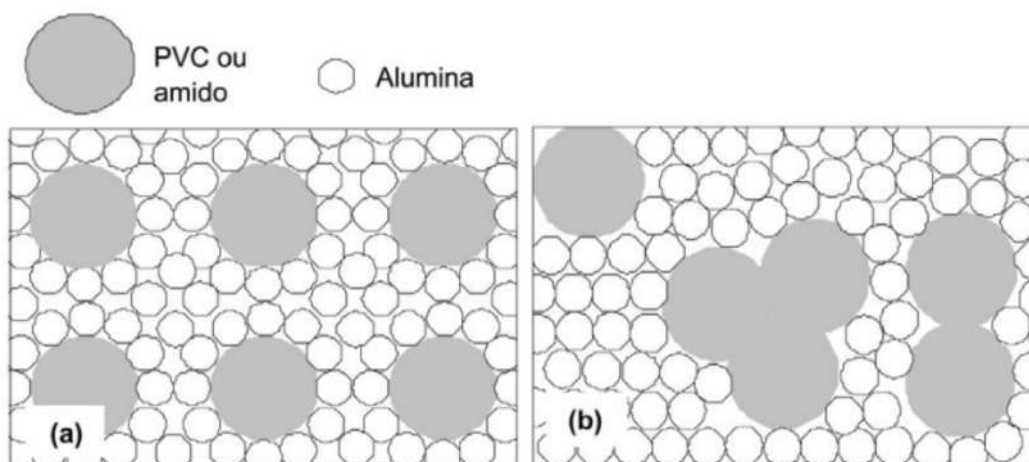
Mistura Convencional:



Fonte: Adaptado de Salomão, 2012.

Dentro desse método é utilizado uma técnica chamada heterocoagulação, que consiste no ajuste do pH da suspensão e uso de aditivos surfactantes, com o objetivo de envolver as partículas orgânicas com um material inorgânico, tornando as partículas individualizadas, figura 3, formando poros homogêneos, para contornar a formação de poros excessivamente grandes (CARLOS et al., 2005). O material cerâmico pode ser preparado por prensagem da mescla de dois componentes ou por meio da preparação de uma suspensão coloidal que em seguida é processada por colagem ou moldagem direta. O método de extração do material de sacrifício dependerá do tipo de material utilizado como agente de poros (STUDART et al., 2006).

Figura 3 - Esquema da microestrutura das cerâmicas utilizando a técnica com (a), e sem (b) heterocoagulação. PVC ou amido são partículas orgânicas.

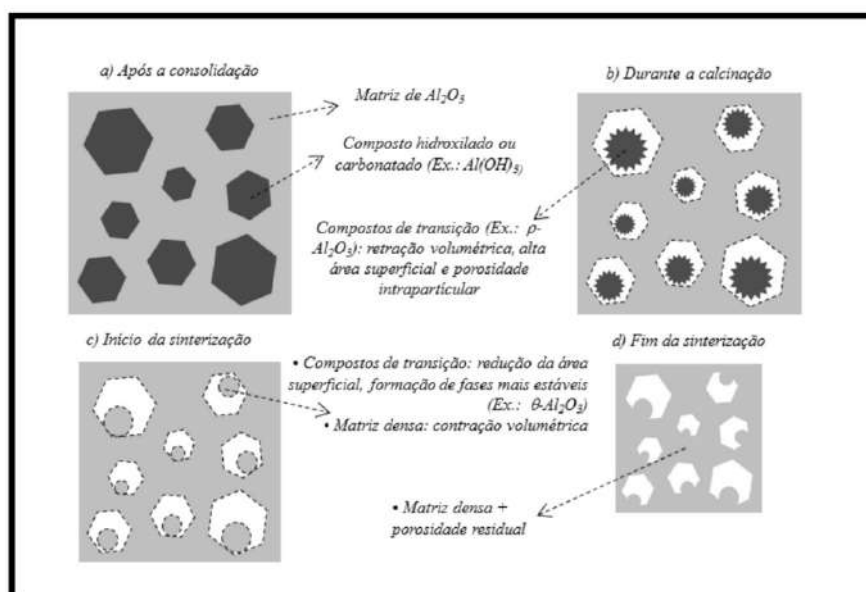


Fonte: Adaptado CARLOS et al., 2005.

3.2.3 Decomposição de compostos inorgânicos

Na figura 4a, temos um esquema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$, inicialmente com uma matriz Al_2O_3 com partículas dispersas, sendo o $\text{Al}(\text{OH})_3$ o agente de poros a verde. Ao longo da calcinação e o começo da sinterização o $\text{Al}(\text{OH})_3$ sofre decomposição causando uma diminuição volumétrica, deixando livre os espaços ao redor das partículas, enquanto a matriz se mantém estável, figura 4b. Na faixa de 250-400°C, no processo de decomposição do hidróxido de alumínio há uma diminuição de 60% no tamanho de partículas, gerando poros com dimensões da ordem de 100 nm a 10 μm , dependendo do tamanho das partículas iniciais. O compósito formado é rico em defeitos, com elevada área superficial (acima de $100\text{m}^2/\text{g}$) (DENG et al.,2001a; HONGO, 1988; MISTA, 1999; ZHOU, 1991). Em temperaturas acima de 1000°C a matriz Al_2O_3 se contrai com o $\text{Al}(\text{OH})_3$ tornando a matriz mais densa com a existência de poros diminuindo sua área superficial, figura 4c, e a porosidade, figura 4d.

Figura 4 - Esquema do método de decomposição de compostos inorgânicos.



Fonte: Adaptado SALOMÃO, 2012.

3.2.4 Agentes porogênicos inorgânicos

O potencial científico e tecnológico das cerâmicas porosas têm sido amplamente investigados na literatura especializada, onde diversos métodos de produção, caracterização e diversos materiais foram estudados. No entanto, a aplicação desses materiais em altas

temperaturas, acima de 1200°C, e em ambientes que envolvam exposição prolongada, durante vários meses, como nas indústrias siderúrgicas e de cimento, ainda apresenta algumas limitações, sendo as duas principais: a baixa resistência termomecânica causado pelo elevado volume de poros, fração volumétrica acima de 50%, e redução de poros, interferindo consequentemente na perda de isolamento térmico causado pela ocorrência do fenômeno de densificação que se intensifica em temperaturas acima de 1100°C (DENG, 2001a-b; SALOMÃO, 2012).

Na tentativa de minimizar essas limitações, pesquisadores estudam combinações de materiais em uso tanto na matriz cerâmica quanto como agentes porogênicos inorgânicos têm ganhado destaque pela sua capacidade de formar poros e se manterem durante o processo de sinterização devido aos elementos presente em sua composição, como é o caso do hidróxido duplo lamelar (HDL) de alumínio e magnésio (hidrotalcita), a hidroxiapatita, hidróxido de alumínio entre outros (SALOMÃO, 2012; ros. CHIRRO, 2015; SOUSA, 2013).

3.3 Hidróxido de Alumínio: (Estrutura química, obtenção, abundância, aplicações, propriedades e ocorrência)

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na nossa crosta terrestre, reagindo facilmente com o oxigênio e hidrogênio, e embora normalmente apresente uma carga de valência, +3, existe uma variedade de óxidos e hidróxidos de alumínio (ROCHA, 2013). Os hidróxidos de alumínio podem ser encontrados na natureza e também podem ser produzidos sinteticamente. É possível encontrar cinco hidróxidos cristalinos: três são tri-hidróxidos, na fórmula $Al(OH)_3$, Gibsita, Baierita e Nordstrandita, e os demais mono-hidróxidos, na fórmula $AlOOH$ – Boemita e Diásporo (SOUZA SANTOS, 1985 a e b).

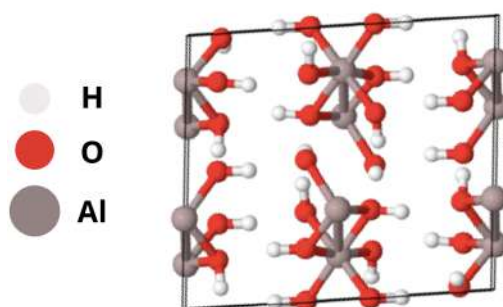
3.3.1 Estrutura Química e Propriedades Físico-Químicas dos Tri-Hidróxidos de Alumínio

3.3.1.1 Gibsita

Esse mineral ocorre de forma natural e sua produção comercial é obtida de forma sintética pelo processo Bayer, um dos mais importantes métodos empregados na produção de alumina. A sua célula unitária é formada por duas duplas camadas contendo oito fórmulas

unitárias de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Figura 5. O íon hidroxila é formado por um átomo de hidrogênio ligado a cada oxigênio, e a quantidade de ligações O-O é menor que a quantidade de hidrogênios a serem hospedados, formando uma estrutura monoclinica. Os seus parâmetros de rede são: $a=8,62 \text{ \AA}$, $b=5,06 \text{ \AA}$ e $c=9,73 \text{ \AA}$, de ângulos $\alpha= \gamma= 90^\circ$ e $\beta=94,23^\circ$, densidade teórica= $2,42 \text{ g/cm}^3$. Sua principal utilização é como veiculo na produção de alumina, além de ser usado como uma fonte antichamas em compostos poliméricos e abrasivos para leves polimentos (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; LEVIN et al., 1998).

Figura 5 - Estrutura cristalina em ball and stick da gibbsita.

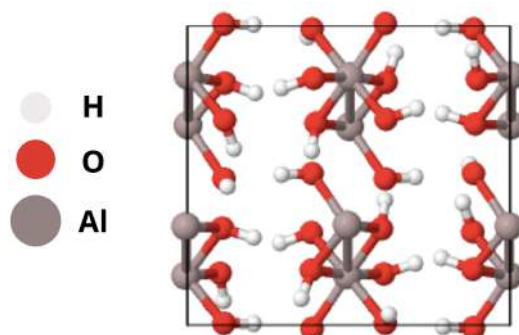


Fonte: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Gibbsita>.

3.3.1.2 Baierita

Raramente é encontrado na natureza, por essa razão, de maneira geral, é obtido de forma sintética, podendo ser obtida por precipitação da solução supersaturada de aluminato de sódio em temperatura ambiente ou por meio de hidrólise de uma solução alcóxi de alumínio. Seu sistema cristalino é monoclinico com parâmetros de rede: $a= 5, 062 \text{ \AA}$, $b= 8,671 \text{ \AA}$ e $c= 4, 713 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha= \gamma= 90^\circ$; $\beta= 90,27^\circ$ e densidade relativa de $2,5 \text{ g/cm}^3$. A coordenação dos oxigênios é semelhante ao da gibbsita, no entanto a disposição dos átomos de hidrogênio é diferente, resultando em um empilhamento AB-BA das camadas de O-H, Figura 6. Sua utilidade tem sido como catalisadores e em diversas aplicações onde se faz necessário o uso de hidróxido de alumínio sem sódio e de alto teor de pureza. (WAFERS et al., 1987; HART et al. 1990.; COONEY et al. 1991).

Figura 6 - Estrutura cristalina em ball and stick da baierita.

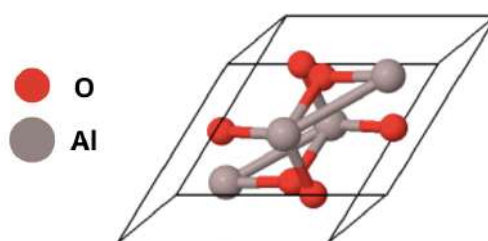


Fonte: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Bayerita>.

3.3.1.3 Nordstrandita

É um mineral difícil de encontrar na natureza. Sua forma estrutural é descrita com um empacotamento revezado de camadas AB-AB e AB-BA, assim sendo, uma estrutura intermediária entre a gibsitita e a baierita. A sua forma cristalina apresenta uma estrutura triclinica com parâmetros de rede $a= 5,082 \text{ \AA}$, $b= 5,127 \text{ \AA}$, e $c= 4,980 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha= 93,67^\circ$; $\gamma= 70,27^\circ$ e $\beta= 118,92^\circ$, contendo duas moléculas em uma célula unitária, Figura 7, (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990 e COONEY et al., 1991).

Figura 7 - Estrutura cristalina em ball and stick da nordstrandita.



Fonte: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Nordstrandita>.

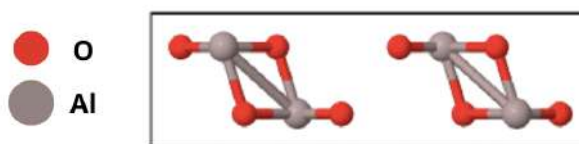
3.3.2 Estrutura Química e Propriedades Físico-Químicas dos Mono-hidróxidos

3.3.2.1 Boemita

É encontrada na natureza como um dos maiores constituintes de bauxitos das regiões mediterrâneas, podendo ser obtida também por diversas rotas sinteticamente. Camadas duplas

de AlOOH são a base da sua estrutura, compondo um empacotamento cúbico das camadas de cátions de alumínio e íons oxigênio entre as camadas próximas. Apresenta estrutura ortorrômbica, mas dependendo das condições de preparações pode apresentar outras formas estruturais. Seu parâmetro de rede é composto por: $a= 2, 868 \text{ \AA}$, $b= 1, 223$, $c= 3,692 \text{ \AA}$ e densidade de $3,01 \text{ g/cm}^3$ com duas moléculas por célula unitária, figura 8. É comumente utilizada como fonte de alumina na produção de catalisadores (WEFERS et al., 1987; HART et al. e COONEY et al., 1991).

Figura 8 - Estrutura cristalina em ball and stick da boemita.

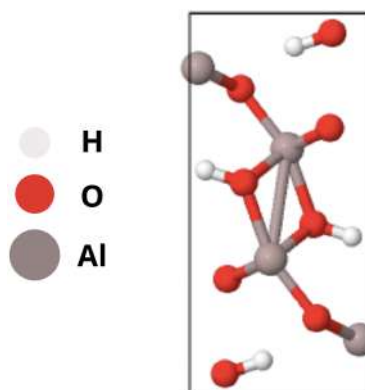


Fonte: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Boehmita>.

3.3.2.2 Diásporo

É o mineral de maior constituinte das jazidas de bauxita mediterrâneas. É produzido sinteticamente por meio de síntese hidrotérmica em temperaturas acima de 400°C , tornando sua produção difícil, devido ao alto custo e risco elevado, em consequência disso é pouco utilizado na produção de alumina (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990). Sua estrutura cristalina é ortorrômbica com parâmetros de rede: $a= 4,396 \text{ \AA}$, $b= 9,426 \text{ \AA}$ e $c= 2, 844 \text{ \AA}$ e densidade $3,44 \text{ g/cm}^3$. Sua estrutura apresenta dupla camada de $\text{AlO}(\text{OH})$ arranjada em um empacotamento hexagonal, figura 9, (SOUZA, 2015).

Figura 9 - Estrutura cristalina em ball and stick do diásporo.



Fonte:

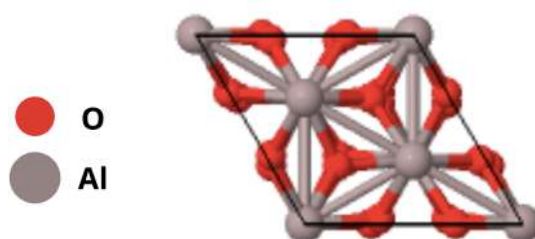
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Di%C3%A1sporo>.

3.3.3 Alumina

A alumina ou óxido de alumínio também é conhecido como *corundum* (α - Al_2O_3), que é a forma como a encontramos na natureza, entretanto a maior porcentagem em uso no mundo é derivado da bauxita, $\text{Al}_x(\text{OH})_x$, um mineral constituído por vários hidróxidos de alumínio (CARBONE, 1986; SINTON, 2006)

As diversas fases cristalinas da alumina estão diretamente relacionadas às suas propriedades e aplicações. Podemos obter aluminas cristalinas por meio de alguns desses hidróxidos através de uma desidroxilação térmica, que ao ser levada a aquecimento obtemos as “aluminas de transição”, que por sua vez se tornam outras “aluminas de transição”, por meio de aquecimento (ROCHA, 2013). Todas são identificadas por letras gregas: alfa (α), gama (γ), teta (θ), capa (κ), delta (δ), qui (χ), eta (η), rô (ρ), além disso, todas se tornam alumina-(α) acima de 1000°C , estrutura representada na figura 10, (SOUZA SANTOS, 1984).

Figura 10 - Estrutura cristalina em ball and stick da α -alumina.



Fonte: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=a-Corundum>.

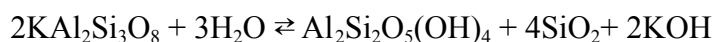
3.4 Caulim

O caulim ou “china clay” é uma palavra derivada do mandarim, Kauling (colina alta), fazendo referência a um antigo ponto de extração do argilomineral que ficava localizado em uma colina da cidade de Jauchau Fu, no norte da China (SILVA, 2001). É originado a partir de granitos e pegmatitos em consequência da lixiviação e do intemperismo hidrotermal em baixa temperatura da mica e feldspatos. É possível afirmar que qualquer rocha constituída majoritariamente por silício e alumínio, sendo possível sua destruição facilmente pode ser integrante formadora de caulim (OBAJE et al., 2013).

O caulim pode ser classificado como primário e secundário. O caulim primário, residual, é encontrado na mesma região onde foi originado há milhões de anos pela circulação de fluidos quentes originários da crosta terrestre, da hidratação de silicato anidro de alumínio e posteriormente remove-se os álcalis ou da ação de desprendimentos ácidos provenientes de vulcões (ADEKUNLE et al., 2014).

Esse mineral apresenta coloração branca e uma estrutura pura devido a pouca interação com outros minerais, é pouco compactada e grosseira, quando seca tem estrutura bastante rígida, com altas temperaturas de vitrificação (entre 1400°C e 1700°C) o que o torna menos usual industrialmente se comparado com o de origem secundária (AKINTONDE et al., 2014). O processo de caulinização, formação do caulim, ocorre pela hidratação de um silicato anidrido de alumínio, seguida da retirada de álcalis, representado a seguir:

Feldspato Potássio + Água \rightleftharpoons Caulinita + Sílica + Hidróxido de Potássio



O caulim secundário, ao contrário do caulim primário, não é encontrado no local de origem, mas havendo se movido no decorrer dos anos através da ação das chuvas até se acomodar em lacustres, lagunares ou detáicos se fundindo com outros minerais como os óxidos, titânio e ferro e matéria orgânica no percurso, ocasionando diferentes tonalidades de cores, além da pressão subterrânea do local, o que justifica sua natureza plástica, causada pelo pelo percurso causando uma diminuição no tamanho de partícula. O caulim de origem secundária é mais comum e está disponível em quase todos os lugares do mundo (ADEKUNLE et al., 2014; LUZ et al., 2008; AKINTONDE et al., 2014).

Podemos subdividir o caulim secundário em três tipos: os sedimentares, areia caulínica e argilas plásticas, refratárias e siliciosas. O caulim secundário tipo sedimentar contém elevado teor de caulinita, superior a 60%; o do tipo areia caulínica apresenta uma porcentagem de 20% de caulinita presente em sua composição; os classificados como argilas plásticas, ball clays, são constituídos majoritariamente por caulinita, adicionados de illita e material carbonoso. As argilas refratárias possuem composição similar às plásticas, todavia, aparecem associadas à gibsita e à haloisita e quanto maior a quantidade de impurezas como o ferro e óxido de cálcio, menor será a refratariedade; os caulins do tipo argilas siliciosas, flint clays, são constituídos por caulinita, ferro e outros componentes escorificantes. Esse tipo de caulim é bastante refratário, suportando condições mais desfavoráveis em comparação as argilas comuns de base refratária (BRISTOW, 1997a)

3.4.1 Estrutura Química, Obtenção, Abundância, Aplicações, Propriedades e Ocorrência.

A mineração da argila de Kauling se iniciou no século XVII, e o maior período da sua exploração foi na “era dourada”, entre os séculos XVII e XVIII, porém as reservas da região tiveram fim em duzentos anos. No entanto descobriram – se novos depósitos, e a argila de Kauling foi comercializada como a argila para porcelana (CHEN et al, 1997). Apenas na década de 1920 ele passou a ser utilizado na indústria do papel, em seguida na indústria da borracha e posteriormente sendo empregado em vastas funções no setor industrial (FARIA, 2019).

O maior produtor e vendedor mundial de caulim são os Estados Unidos, seguido pelo Brasil, com produção beneficiada, e conseguinte a China (SIMMONS, 2022).As reservas brasileiras são de extrema alvura e pureza localizadas nos estados do Pará, Amazonas, Amapá, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo, sendo as do Pará e Amazonas as principais segundo a Agência Nacional de Mineração (MÁRTIRES, 2008).

Existe casos em que a lavra acontece totalmente de forma mecanizada, como nos estados do Amapá e Pará, que tem suas minas de caulim de origem sedimentar, ou de forma semimecanizada, que é uma forma comum em depósitos de caulim primário nas regiões Sul e Sudeste (MÁRTIRES, 2008).

O caulim é composto majoritariamente de caulinita, um silicato hidratado de alumínio, expresso quimicamente como $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. É considerado um filossilicato, argilo-mineral, possuindo composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e

13,96% de H₂O, salvo de que podem ser notada pequenas alterações na sua composição (CAMPOS, 2008).

Em virtude das suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em diversas aplicações, com destaque na produção de papéis (SILVA, 2001), também como catalisadores, e propentes cerâmicos leves para uso em fraturamento hidráulico, além de uso na produção de cerâmica branca, fibra de vidro, plástico, tintas, borracha, concreto de alto desempenho e refratários, sendo em que todos estes produtos o caulim é a matéria prima, podendo também ser aplicada na produção de cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos, etc. (LUZ et al., 2008).

3.5 Hidróxido de alumínio e caulim em cerâmicas porosas

Existem na natureza rochas que contém óxidos ou hidróxidos de alumínio livres, cristalinos ou não-cristalinos, como componente predominante ou como componente de importância secundária, são eles: as argilas extremamente aluminosas, os solos lateríticos, os solos lateritos e os bauxitos (SOUZA SANTOS, 1986)

O hidróxido de alumínio é um material que tem sido bastante utilizado como fonte de alumina na fabricação de cerâmicas porosas em razão de suas propriedades, tais como, elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, alta dureza, alta resistência à corrosão provocada pelo ar e alta resistência mecânica até mesmo em altas temperaturas, 1500°C - 1700°C, (REED, 1995)

Além do hidróxido, alguns pesquisadores têm utilizado o caulim na produção de materiais porosos. Têm se encontrado principalmente uma gama de pesquisas dedicadas ao reaproveitamento dos rejeitos do seu processo de beneficiamento através da sua agregação em formulações cerâmicas, em especial na produção de corpos cerâmicos microporosos (CASTRO et al., 2015; MENEZES et al., 2007), dentre esses estudos alguns trabalhos se destacam principalmente à obtenção de corpos multílicos (CHEN et al., 2000; TULYAGANOV et al., 2003; MONTEIRO et al., 2004).

A mulita é um constituinte essencialmente importante em cerâmicas tradicionais como a porcelana, sendo um componente primordial em materiais cerâmicos com propriedades específicas, no caso de cerâmicas elétricas e estruturais. O mineral mulita é bem escasso, quase inexistente na natureza o tornando insuficiente para o suprir o mercado, tornando

necessária a aplicação de métodos de síntese para a sua produção, resultando no abastecimento do mercado consumidor (VISWABASKARAN et al., 2003 e MONTEIRO et al., 2004).

As composições cerâmicas contendo mulita tem ganhado destaque pelas suas propriedades físicas, como baixa condutividade térmica, baixa densidade, baixa constante dielétrica, baixo coeficiente de expansão térmica, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas (VISWABASKARAN et al., 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização do Hidróxido de Alumínio

O $\text{Al}(\text{OH})_3$ usado neste trabalho é de grau comercial (Hydrogard, Almatis, EUA) e foi obtido por meio de moagem e peneiramento de partículas maiores.

Suas propriedades físico-químicas foram avaliadas por meio de diferentes técnicas. A composição química foi determinada por meio de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Shimadzu, EDX-720). A densidade real do sólido ($d_{r\text{Sólido}}$) foi determinada pela técnica de picnometria de hélio no equipamento Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, e a área superficial específica foi medida usando o método BET, equipamento Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA. As distribuições de tamanhos de partículas (tamanho médio, D_{50}) foram obtidas por meio de difração de laser, equipamento Zetasizer NanoZS, Malver, EUA).

As mudanças produzidas nas partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante a calcinação foram avaliadas por meio de análises termogravimétrica (ATG) (aquecimento até 1300°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, equipamento DSC 404, Netzsch, Alemanha).

4.1.2 Tratamento térmico e análises do $\text{Al}(\text{OH})_3$

As amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram calcinadas nas seguintes temperaturas 300°C , 500°C , 700°C , 900°C , 1100°C , 1300°C e 1500°C (taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$, tempo de

permanência 3h e taxa de resfriamento de 10°C/min). Para cada condição, foram realizadas medidas de área superficial específica e volume total de poros (BET, ASE, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09); as fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas por difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação Ka = Cu, $\lambda = 0.15406$ nm, 2θ de 10° a 80° e velocidade de varredura 2°/min) e as microestruturas formadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F, EUA).

4.2 Caracterização do Caulim Paraense ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Inicialmente, amostras do caulim *in natura* foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X, no espectrofotômetro WDS sequencial, modelo Axiosminerals da marca PANalytical para determinação da composição química. A densidade real do sólido ($d_{\text{sólido}}$) foi determinada pela técnica de picnometria de hélio no equipamento Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, e a área superficial específica foi medida usando o método BET, equipamento Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA. As distribuições de tamanhos de partículas (tamanho médio, D_{50}) foram obtidas por meio de difração de laser, equipamento Zetasizer NanoZS, Malver, EUA).

4.2.1 Tratamento térmico e análise do caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

As amostras de caulim, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas (300, 500, 700, 900 e 1100 °C) (taxa de aquecimento 5°C/min, tempo de permanência 3h e taxa de resfriamento de 10°C/min). Em seguida, realizou-se um estudo prévio sobre as modificações produzidas nas partículas de caulim durante aquecimento e sinterização por meio de difração de raios X (DRX, Miniflex 600, Rigaku Corporation) e microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi Tabletop Microscope, TM 300). Outras caracterizações como Tg/DSC, Área Superficial específica e volume total dos poros ainda não foram realizadas.

4.3 Técnicas de caracterização dos materiais de estudo

4.3.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X é uma técnica que consiste na incidência de raios-X em uma amostra, produzindo nas mesmas radiações fluorescentes (transição de elétrons das camadas mais internas do átomo), que caracterizam cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um cristal analisador e captadas por um detector (Ribeiro, 2018).

4.3.2 Picnometria de Hélio

É utilizado para medir a densidade real dos materiais, que é definida pela relação entre a massa e o volume real do material analisado, considerando que não haja poros fechados no interior das partículas.

4.3.3 Método BET

É empregada na determinação da área superficial específica (ASE) e volume total de poros e distribuição de meso e microporos, no qual um gás, podendo ser nitrogênio, passa sobre a amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) sob pressão de até 2 atm e pressão relativa (P/P_0) de até 0,3. O nitrogênio, N_2 , adsorvido (adesão de moléculas em uma superfície sólida) em cada pressão produz uma reação de composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico.

Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do nitrogênio com a célula de amostragem, o N_2 é dessorvido (desprendimento de moléculas da superfície) e a área dos picos é proporcional à massa de nitrogênio dessorvida. a partir do volume de nitrogênio obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

4.3.4 Difração à Laser

Permite medir o tamanho das partículas e suas respectivas distribuições de acordo com a teoria de Mie de dispersão da luz e a teoria de Fraunhofer, que consiste em um feixe de luz, fornecido por um laser incidindo sobre a amostra dispersa, originando diferentes ângulos de

difração, detectados pelas fotocélulas e cujo o ângulo se correlaciona com o tamanho da partícula.

4.3.5 Termogravimetria (TG-DTG)

TG indica a mudança de massa em função da mudança de temperatura e DTG, termogravimetria derivada, apresentam picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra, tornando um complemento da análise TG.

4.3.6 MEV

É utilizada para caracterizar os elementos químicos formadores do mineral e observar em detalhes as suas interações, inclusões, associações minerais baseada na interação de um feixe de elétrons finamente observado sobre a superfície da amostra.

4.3.7 Difração de Raios-X (DRX)

Consiste na interação entre a radiação eletromagnética (raios-X) e o material a ser analisado com o objetivo de identificar os constituintes da amostra a ser estudada. Para que a difração ocorra, é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza interatômica do material analisado, em outras palavras, ordem de Angstrom (FARIA, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Al(OH)_3 *in natura*

A Tabela 1 apresenta as caracterizações físico-químicas do Hidróxido de alumínio estudado. É possível observar que este é um material de partículas relativamente grosseiras ($\sim 10 \mu\text{m}$) e com grande quantidade de impurezas. O fato deste material ter sido obtido por moagem e peneiramento de partículas ainda maiores justificam sua elevada área superficial específica e seu formato de agregados irregulares.

Tabela 1 - Características do Al(OH)_3 .

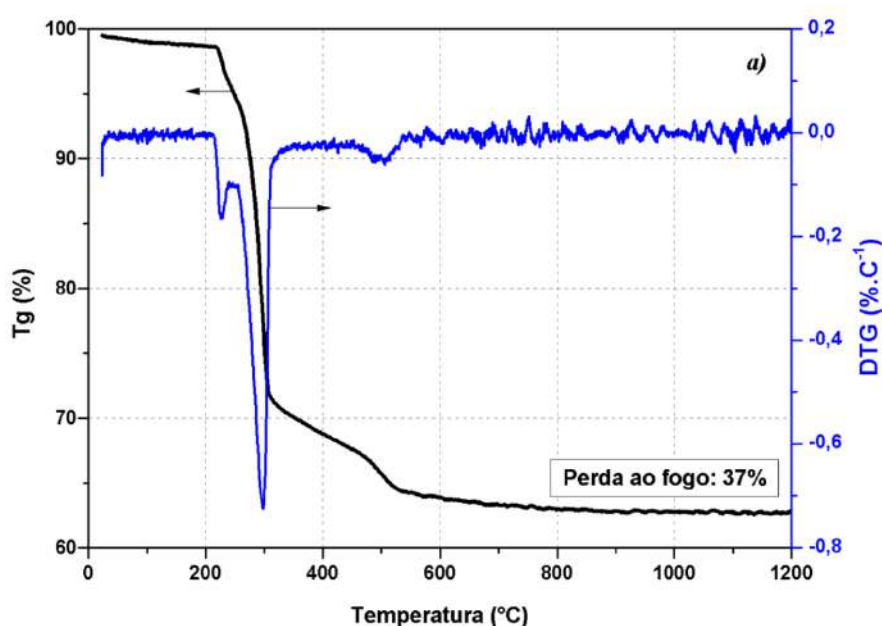
	Hidróxido de alumínio (HA)
Composição química (%massa)	Al(OH)_3 : 65,4; Na_2O : 0,34; Fe_2O_3 : 0,013; SiO_2 : 0,017
Área superficial específica (BET; $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$6,9 \pm 1,0$
Tamanho de partícula (μm ; D_{50})	10
Densidade (picnometria de He, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$2,38 \pm 0,05$
Perda ao fogo (%massa, 1000°C , 5 h)	37

Fonte: Autor, 2022.

A Figura 11 apresenta os dados das análises termogravimétricas. Foi possível observar que a decomposição térmica deste material ocorre entre 208°C e 370°C , acompanhado por uma perda de massa de aproximadamente 37 %. A perda de massa teórica para o Al(OH)_3 é de 34,6%, portanto o valor observado no resultado experimental pode ser atribuído à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. Basicamente dois picos endotérmicos foram observados nas análises de termogravimetria. O primeiro pico endotérmico ocorreu entre 208°C e 240°C e corresponde à desidroxilação da gibsite e

formação da fase boemita. O segundo e mais intenso pico ocorreu entre 250 e 350 °C, nesta faixa de temperatura ocorre a etapa principal de desidroxilação. Observa-se 2 transformações simultâneas: 1) Final da transformação da fase Gibsita em Boemita e 2) Início da transformação da gibsita na alumina de transição χ -alumina (GAN, et al., 2009a).

Figura 11 - a) Análise termogravimétrica (Tg-DTG) para o $\text{Al}(\text{OH})_3$ estudado.

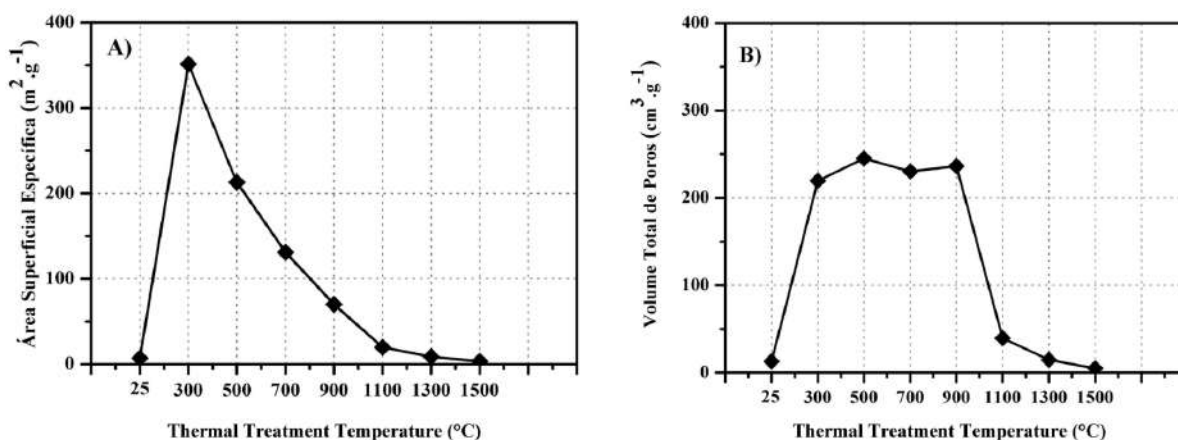


Fonte: Autor, 2022.

5.2 Caracterização do $\text{Al}(\text{OH})_3$ após tratamentos térmicos.

Com relação à ASE, Fig. 12, observa-se que com aquecimento até 300°C, a ASE aumenta consideravelmente e esse comportamento pode ser explicado devido aos efeitos de desidroxilação, responsável pela perda de massa e aparecimento de microporos e trincas superficiais (Figura 12b). Acima de 300 °C a ASE começa a diminuir constantemente, uma vez que os defeitos microestruturais e os poros tendem a ser reparados e desaparecer. Observa-se que até 900° C o nível de porosidade permanece praticamente constante (Fig. 12.b). A partir de 1000 °C, a ASE continua diminuindo devido aos efeitos de sinterização que leva à diminuição dos níveis de porosidade e consequente crescimento das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 12 - Área superficial específica e volume total de poros para as amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor, 2022.

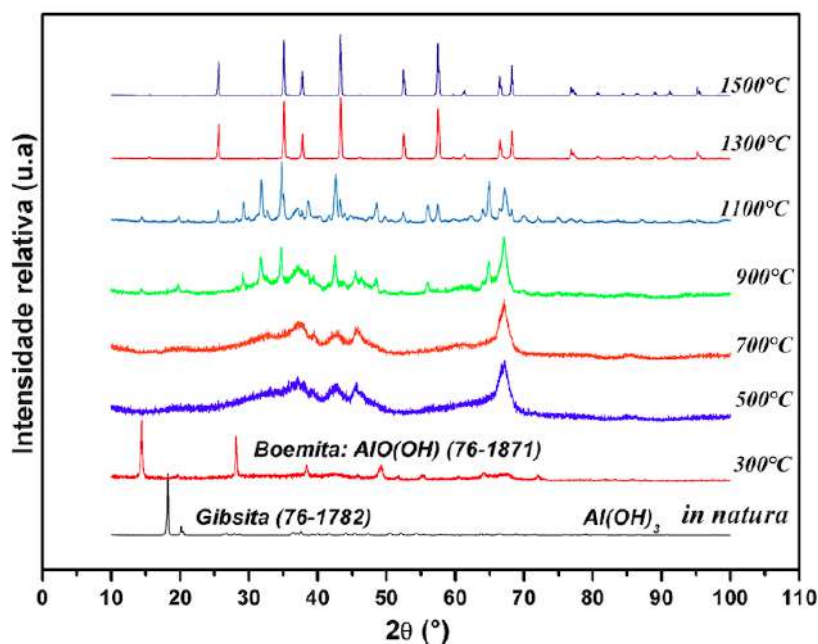
A Figura 13 apresenta o padrão de difração de raios X do Hidróxido de Alumínio como recebido e em diferentes temperaturas. O hidróxido de alumínio usado é do tipo gibsite com estrutura monoclinica (ficha JCPDS 76-1782). Apresenta elevada cristalinidade, caracterizada por picos de difração bem definidos, conforme mostra a Figura 13.

Em 300 $^\circ\text{C}$, aparece um novo pico (2θ igual a 14.5°) que corresponde ao início da formação da fase boemita ($\beta\text{-AlO}(\text{OH})$), essa é uma das formas cristalinas do óxido-hidróxido de alumínio e que continua em processo de formação até 500 $^\circ\text{C}$. Com o aumento da temperatura a partir de 500 $^\circ\text{C}$, observa-se picos de difração progressivamente mais largos e menos intensos, indicando diminuição de cristalinidade e aumento da concentração de defeitos até aproximadamente 900 $^\circ\text{C}$. Em 500 $^\circ\text{C}$, tem início a formação da fase χ -alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ igual a 67°) que ainda apresenta elevado grau de hidroxilação, herdado da gibsite e mantém sua estrutura cristalina até aproximadamente 900 $^\circ\text{C}$ (BHATTACHARYA et al., 2004). Com aquecimento em 900 $^\circ\text{C}$, aparece a alumina de transição denominada alumina Kappa ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ igual a 31°), que apresenta um teor de hidroxilas residuais muito baixo e conseqüentemente sua rede cristalina é mais ordenada que a da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, caracterizada por picos de difração mais bem definidos e intensos (Fig.13).

Em 1100 $^\circ\text{C}$, observa-se que ocorreu completa transformação da fase χ - para a $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entre 300 e 1100 $^\circ\text{C}$ as transformações de fases promovem mudanças significativas na estrutura cristalina das aluminas de transição, reduzindo drasticamente sua

área superficial específica, conforme mostra a Figura 12a. Por fim, em 1300 °C, a fase Kappa desaparece e ocorre completa conversão para a fase α -alumina, que é o produto final da desidroxilação dos hidróxidos de alumínio (ORTEGA et al., 1997). Em 1500 °C, a α -alumina é a única fase observada.

Figura 13 - Padrões de difração do $\text{Al}(\text{OH})_3$ *in natura* e em diferentes temperaturas.

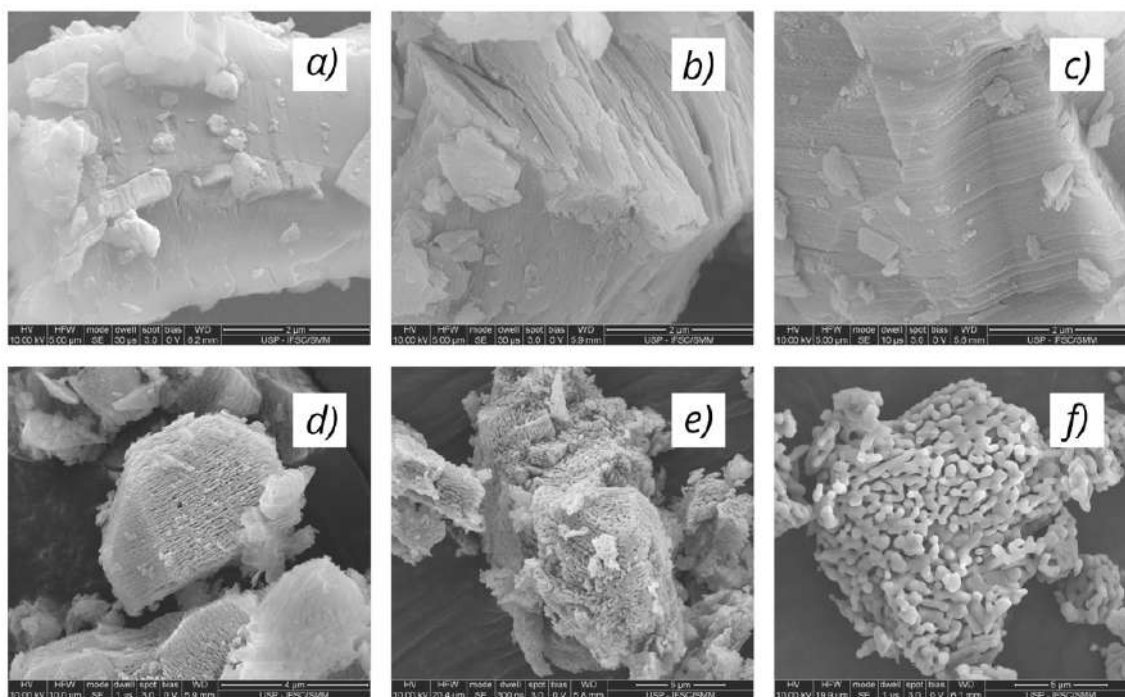


Fonte: Autor, 2022.

O $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 500 e 700 °C, originando a fase χ -alumina conforme mostrado no padrão de difração de raios X (Fig. 13). Esses cristais são aglomerados de placas hexagonais (Fig. 14a), que apresentam alta concentração de defeitos superficiais e microporosidade dentro das partículas (Fig. 14b). Esses defeitos microestruturais justificam sua elevada reatividade e ASE (Fig. 12). Com o aquecimento em 900 °C e 1100 °C as partículas começam a apresentar um perfil irregular (Fig. 14c-d), diferente daquelas de χ -alumina formadas em 500°C. Trata-se da fase Kappa-alumina, que apresenta uma microestrutura com poros muito maiores (evidentes na Figura 14d), formados da coalescência de vários microporos. Com o aquecimento acima de 1100 °C, observa-se que a microestrutura torna-se cada vez mais densa (Fig. 14e-f). Nesse caso, a combinação das microtrincas presentes nos aglomerados e o engrossamento das colônias de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que são quase completamente densas e rodeadas de macroporos, originam uma estrutura porosa co-contínua (Fig.14f). Através dessas imagens, podemos

afirmar que o hidróxido de alumínio tem um forte potencial na geração de poros em estruturas cerâmicas.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tratadas termicamente em a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C, e) 1300°C e f) 1500°C.



Fonte: Autor, 2022.

5.3 Caracterização do Caulim *in natura*.

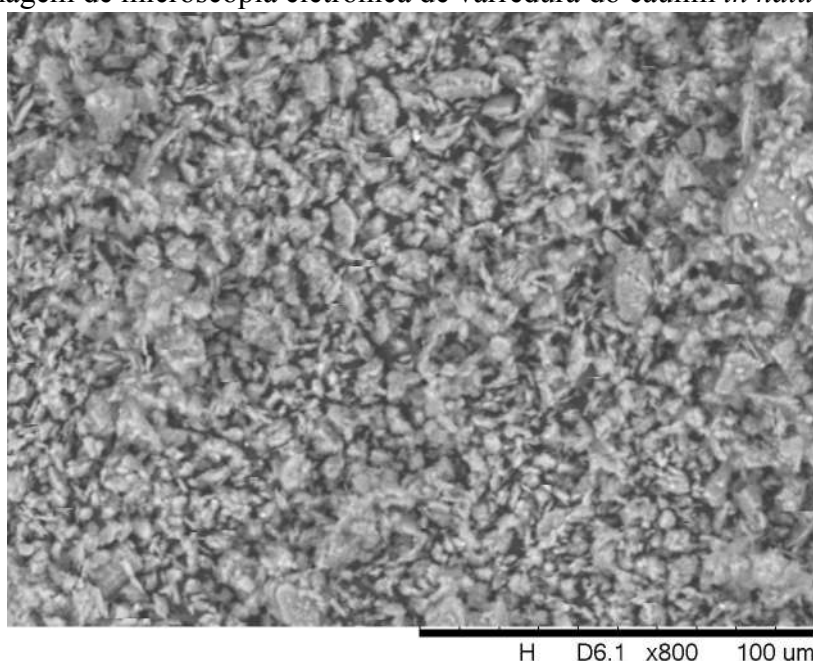
O caulim estudado trata-se de um material cristalino, caracterizado por picos de difração bem definidos e intensos, onde a fase majoritária presente é a caulinita, representada pela fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{HO}_4)$. As partículas apresentam diâmetro médio de $3,25 \mu\text{m}$ e área superficial específica (ASE) de $8,80 \pm 1,0$ (Tabela 2), isso permite que a sinterização ocorra mais facilmente e em temperaturas menores quando utilizadas na preparação de peças cerâmicas. Em relação à composição, observa-se que o caulim é constituído principalmente por Al_2O_3 (37,32%) e SiO_2 (47,08%) apresentados na forma do mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{HO}_4)$) e apresenta como impurezas os seguintes constituintes: Fe_2O_3 (0,53%), Na_2O (0,19%), TiO_2 (0,42), P_2O_5 (0,10). Isso significa que quando submetido a tratamentos térmicos em altas temperaturas (~ 900) pode ocorrer a formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Tabela 2 – Caracterização do caulim *in natura*.

	Caulim
Composição Química (%massa)	Al ₂ O ₃ : 37,32; SiO ₂ : 47,08; Fe ₂ O ₃ : 0,53, Na ₂ O: 0,19; TiO ₂ : 0,42; P ₂ O ₅ : 0,10
ASE (m ² .g ⁻¹)	8,80 ± 1,0
TMP(D50/D90 μm)	3,25 / 14,05
Perda ao fogo (%massa, 1000°C,5 h)	13,95

Fonte: Autor, 2022.

Através da imagem de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que o caulim como recebido é constituído de grandes aglomerados com formatos irregulares e ampla distribuição no tamanho médio, com presença de agregados característicos do mineral caulinita (Fig. 15).

Figura 15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do caulim *in natura*.

IGE-UNIFESSPA

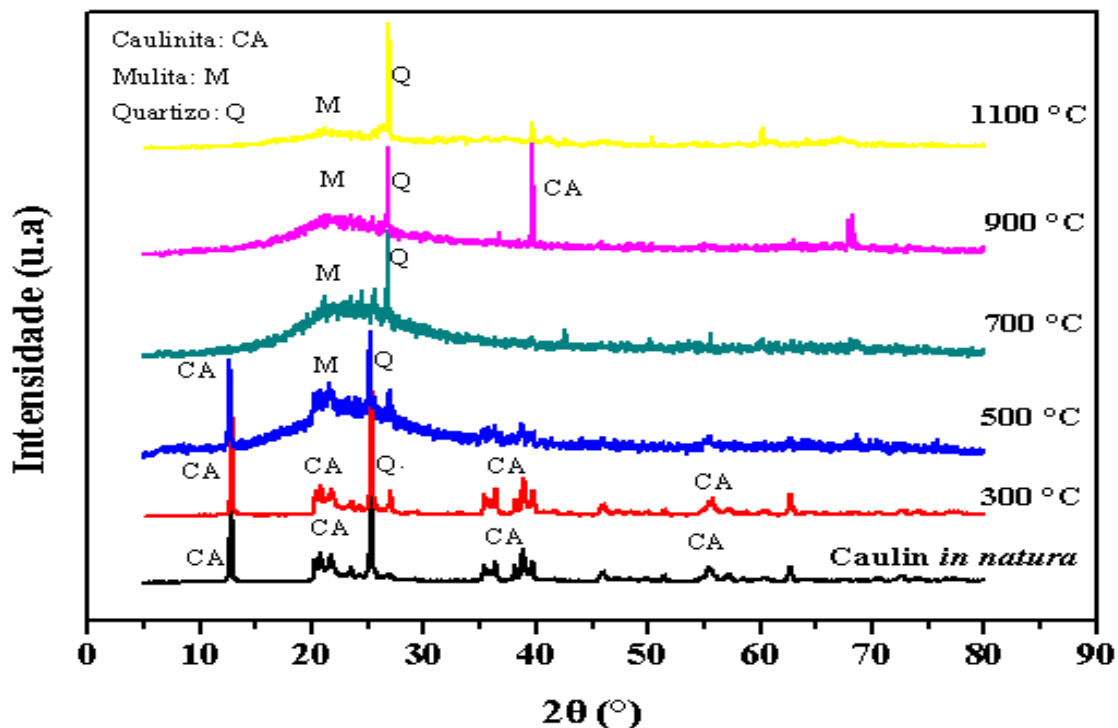
Fonte: Autor, 2022.

5.4 Caracterização do caulim após tratamentos térmicos

As análises feitas por meio de difração de raio-X (Fig. 16) demonstram que o caulim *in natura* é bastante cristalino, representado por picos de difração bem definidos e intensos. Com o aquecimento até 300 °C, não foi observado nenhuma variação significativa da fase Caulinita, entretanto a partir de 500 °C começa a ocorrer a desestruturação desses cristais, evidenciada por picos de difração mais largos, que indicam diminuição da cristalinidade e formação do metacaulim ou metacaulinita (DOS SANTOS, 2013). Em 700 e 900 °C, um dos picos característicos da fase caulinita ($2\theta = 12$) desaparece ao mesmo tempo que começam a aparecer os primeiros sinais da formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), com o aparecimento de uma banda amorfa na região de 2θ igual a 20.

Os resultados publicados por SOUZA (2015) mostram que a combinação de Caulim com geradores de poros à base hidróxido de alumínio pode resultar em estruturas de elevada porosidade (acima de 50%) e com baixa tendência a sinterizar mesmo em temperaturas elevadas (acima de 1300 °C). Esse efeito está associado a dois fatos. 1) A decomposição térmica do hidróxido de alumínio dá origem a uma série de fases de transição da alumina, fazendo com que haja uma grande contração volumétrica nessas partículas, gerando poros quando incorporadas em uma matriz densa. 2) A reação de formação da mulita, ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), é acompanhada de uma considerável expansão volumétrica devido à sua menor densidade, que dificulta a formação de poros entre as partículas. Além disso, por ser uma solução sólida extensa (em composição e temperatura), possui dificuldades intrínsecas em se densificar. Assim, esse composto possui simultaneamente os elementos necessários para a formação de poros e para sua preservação em altas temperaturas (DENG, 2001b).

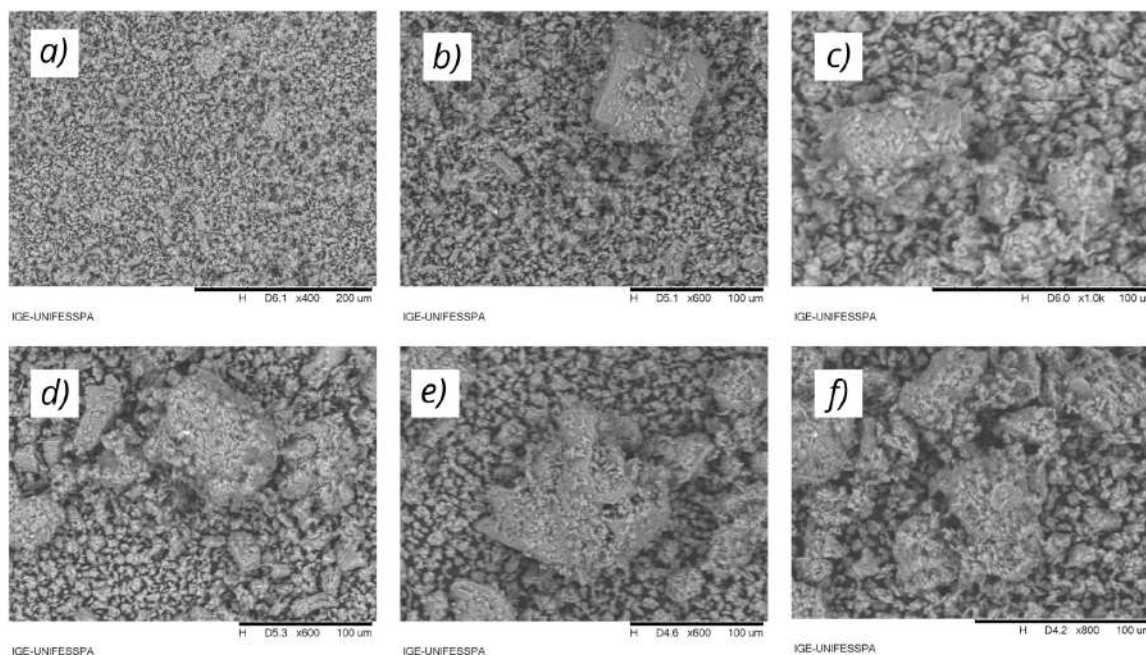
Figura 16 - Difração de raios X do caulim *in natura* e tratado termicamente em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 17 apresenta as imagens de microscopia para as amostras de caulim *in natura* e tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Através das imagens é possível observar uma morfologia típica da caulinita com placas pseudo hexagonais (melhor observada na Figura 15). Com o aquecimento a partir de 300 °C estas partículas apresentaram-se sem forma definida de perfis irregulares com espessuras variáveis que determinam caulinitas de baixo grau de ordem estrutural. Observa-se ainda que com o aumento da temperatura, aparecem cada vez mais aglomerados, indicando a coalescência dessas partículas e consequente transformação de fase.

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de caulim: a) in natura, b), 300 °C; c), 500 °C; d), 700 °C; e), 900 °C e f), 1100 °C.



Fonte: Autor, 2022.

6 CONCLUSÃO

As análises realizadas indicam que os dois materiais testados apresentam grande potencial para serem usados na preparação de estruturas cerâmicas com certo grau de porosidade. Essa capacidade está relacionada principalmente com o fato dessas partículas apresentarem transformações que dão origem a uma grande quantidade de micro e mesoporos, além de uma considerável contração volumétrica durante sua decomposição térmica. Portanto, se estas partículas estiverem inseridas em uma matriz de alumina calcinada, por exemplo, e posteriormente forem submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, sua retração volumétrica decorrente do aumento de densidade, juntamente com a grande quantidade de defeitos microestruturais (mesoporos e trincas superficiais) formados, podem gerar estruturas com elevado nível de porosidade e com microestruturas diferenciadas. Essas análises também são imprescindíveis para a programação do aquecimento durante as etapas de processamento das estruturas cerâmicas. Dessa forma, entende-se que os estágios iniciais de aquecimento (até 700 °C) das peças cerâmicas devem ser cuidadosamente programados a fim de evitar riscos de rompimento da estrutura durante a etapa de desidroxilação, especialmente quando estes estiverem em grandes proporções na composição. Muito embora não tenhamos concluído as análises acerca das partículas de caulim, outros estudos realizados

no nosso grupo de pesquisa (GUSMÃO, 2021), demonstraram a eficiência do caulim na preparação de estruturas cerâmicas porosas com potencial para aplicações em isolamento térmico.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ADEKUNLE, A; EKANDEM, E. S.; IBE, K. E.; ANANSO, G. N; MONDIGHA, E. B. **Analysis of Thermal and Eletrical Properties of Laterite, Clay and Sand Samples and Their Effects on Inhabited Buildings in Ota, Ogun State, Nigeria.** INFINITY, Journal of Sustainable Development Studies, v. 6, n. 2, p. 391-412, 2014.

AKINTONDE, M. A.; ABIODUN, S. O.; AKINDE, T. E. **Clay, Clay Bodies And Strength: The Example of South-Western Nigeria.** Academic Research international, v. 5(3), may/2014.

BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; PAUL. S.; MUKHERJEE, P. S.; MITRA, P. K. **Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihidroxide.** Scandinavian Journal of Metallaurgy, v.33, n.4, p. 211-219, 2004.

BRISTOW, C. M. **Kaolin paper underpins current demand.** Industrial Minerals, July, p. 62-67, 1987a.

CALLISTER, JR; WILLIAM, D. **Materials Science and Engineering an Introduction.** New York, 1991, John Wiley.

CARBONE, T. **Aluminas para indústria cerâmica.** Cerâmica, v. 32, n. 203, p. 309-314, 1986.

CARLOS, M. O.; GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. **Heterocoagulação como técnica para obtenção de cerâmicas porosas.** Cerâmica (51), p. 78-84, 2005.

CASTRO, R. J; Soares, R. A. L; NASCIMENTO, R. M.; BISON, E. C. **Estudo do Efeito do feldspato e Resíduo do Caulim na Produção de Revestimento Cerâmico.** Cerâmica Industrial, 20 (1), p. 30-36, 2015.

CHEN, P. Y.; LIN, M. L. e ZHENG, Z. **On the Original of the name Kaolin deposits of the Kaolin and Dazhou areas.** China, Kiangsi,1997. Applied Clay Science, v. 12 p 1-25.

CHEN, C. Y.; LAN, G.S.; TUAN, W. H. **Preparation of Mullite by the Reaction Sintering of Kaolinite and alumina.** Journal of European Ceramic Society 20 (14-15), 2519-2525, 2000.

CHIRRO, R. M. M. **Supercritical foaming/mixing on the preparation of PCL/mesoporous silica based composites for hard tissue engineering applications.** Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2015.

COONEY, F.; et al. **Bayerite, nordstrandite, gibbsite, brucite and pseudoboehmite in discharged caustic wast from campell island, southwhest pacific.** Clays and Clays Mineral, v.39, n.1, p. 103-107, 1991.

DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. **High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of Al(OH)₃**, J. Am. Cer. Soc. 84 (3) 485-49, 2001a.

DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. **Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide.** Journal of the American Ceramic Society, v 84, n. 11, p. 2638-2644, 2001b.

SILVA, S. P. **Caulim.** DNPM/Balanço Mineral Brasileiro. 2001. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-caulim>. Acesso em: 16 fev. 2022.

DOS SANTOS, S. C. A.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; DA SILVA, L. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Caulins Amazônicos:** possíveis materiais de referência. Cerâmica 59 (2013) 431-441

FARIA, A. R. **Beneficiamento e Caracterização do Caulim da Região de Prado (BA).** Trabalho Final de Curso: Graduação em Geologia – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2019.

GAN, B. K.; et al. (2009a). **In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina through calcination:** effect of particle size and heating rate. Journal of Applied Crystallography, p. 42, n. 4, p. 697-705.

GUSMÃO, E. **Estudo do Ligante Alumina Hidratável e Avaliação do Tipo de Compactação e Temperaturas de Sinterização nas Propriedades Físicas de Cerâmicas de Alumina.** Trabalho de Conclusão de Curso - FAQUIM, Faculdade de Química - Instituto de Ciências Exatas. Marabá, 2021.

HART, L. D. **Alumina chemical:** Science and technology handbook. Editora: The American Ceramic Society, 1990.

HAMMEL, E.C. et al. **Processing and properties of advanced porous ceramics:** an application based review. Ceramics International, v.40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.

HONGO, Y. **ρ -Alumina bonded castable refractories.** Taikabutsu Overseas, v.9, n. 1, p. 35-38, 1998.

KELLY, A. **Why engineer porous materials?** Philosophical Transactions of the Royal Society. Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 364, n. 1838, p. 5-14, 2006.

LUZ, A.B; CAMPOS, A.R; CARVALHO, E.A; BERTOLINO, L, C; SCORZELLI, R, B. **Argila – Caulim.** Rochas e Minerais Industriais no Brasil: uso e especificações. 2.ed. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008.p.255-294.

LYCKELDT, O. et al., **Processing of porous ceramics by starch consolidation.** Journal of the European Ceramic Society, v.18, n. 2, p 131-140. 1998

MÁRTIRES, R.A.C. **Caulim.** In: Economia Mineral do Brasil. Brasília – DF: DNPM, 2008. p.474-483.

MENEZES, R. R.; BRASILEIRO, M. I.; GONÇALVES, W. P.; SANTANA, L.N. L.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. **Statistical desing for recycling kaoling**

processing waste in the manufacturing of mulite-based ceramics. Materials Reserch, v. 12, n. 2, São Carlos, April

MISTA, W.; WRZYSZCZ, J. **Rehydration aluminas obtained by flash calcination of gibbsite,** v.17, n. 14, p. 1715-1723, 1997.

MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; DA COSTA, G. M. **Preparação de Mulita a partir do Mineral Topázio.** Cerâmica, 50 (316), 2004, 318-323.

NETTLESHIP, I. **Applications of porous ceramics.** Key Engineering Materials, v. 122, p. 305-324, 1996.

OBAJE, S. O.; OMABA, J. I.; DAMBATA, U. A. **Clays and their Industrial Applications:** Synoptic Review. International Journal of Science and Technology, v. 3, n. 5, may/2013.

ORTEGA, F. et al. **Mechanical properties of ceramic foams produced by gelcasting.** Cerâmica, v.49, n. 309, p. 01-05, 2003.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, SOUZA, D. P. F. **Aspectos da Reologia e Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte II:** Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica. Cerâmica, v. 43, n. 280, p. 77-83, 1997.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing.** 2nd ed. New York: Wiley, 1995.

ROCHA, G. A. **Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões manométricas (morfologia fibriliar) ou com uma dimensão (morfologia de placas/lâminas).** Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais - Escola politécnica da Universidade de São Paulo, 2013. Disponível em <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-26062014-160610/pt-br.php> . Data de acesso: 24, jan. de 2022.

SALOMÃO, R. **Nova rota de síntese de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$) a partir de suspensão aquosa de MgO e $Al(OH)_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas.** Tese (Livre-Docência em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012

SIMMONS. J. K. **Mineral Commodity Summaries 2022.** U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2022. p.50-51. Acesso em 23 de fevereiro de 2022.

SOUSA, L. L.; FERNANDES, L.; SOUZA, A. D. V., SALOMÃO, R.; ARANTES, V. L. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas à base de alumina- mulita.** Congresso Brasileiro de Cerâmica (2013) 2234-2245.

SOUSA, L. L. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para o uso como isolante térmico em altas temperaturas.** Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

SOUZA, A.D.V.; ARRUDA, C.C.; FERNANDEZ, L. Antunes, M.L.P.; Kiyohara, P.K.; SALOMÃO, R. **Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for its use as a porogenic agent in castable ceramics**, J. Eur. Cer. Soc. 35 (2) (2015) 803-812.

SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio com minerais naturais: uma revisão. Parte 1: coríndon e esmeril**. Cerâmica 30 (180); 357-362, 1984.

SOUZA SANTOS, P. **Óxidos hidróxido de alumínio naturais: uma revisão parte II – gibbsite, baierita e nordstrandita**. Cerâmica 31 (182); 29-36, 1985a.

SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio naturais: uma revisão. Parte III – bomeita e diásporo**. Cerâmica 31(183); 67-70, 1985b.

SOUZA SANTOS, P. **Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais: uma revisão. Parte V: argilas altamente aluminosas; bauxitos; solos lateríticos e lateritos**. Cerâmica 32 (192); 1-22, 1986.

STUDART, A. R et al. **Processing routes to macroporous ceramics: a review**. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

VILLAS BÔAS, M.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. **Cerâmicas Porosas para aplicação em altas temperaturas**. Cerâmica, v.53, n. 328, p.361-367, 2007.

VISWABASKARAN, V.; GNANM, F. D.; BALASUBRAMANIAN, M. **Mullitisation Behavior of Calcined Clay-Alumina Mixtures**. Ceramics International 29, 2003, 561-571.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and hidroxides of aluminium**. Alcoa Termical paper. n.19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh (1987).

WOUTER, P. **Energy Performace of Building: Assessment of Innovative Technologies**. ENPER-TEBUC, Final Report, 2004.

YANG, F. et al. **Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics**. Materials Letters, v.73, p.36-39, 2012.

ZHOU, R. S.; SNYDER, R. L. **Structures and transformation mechanisms of the, and transition aluminas**. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, v. 47, n. 5, p. 617-630, 1991.

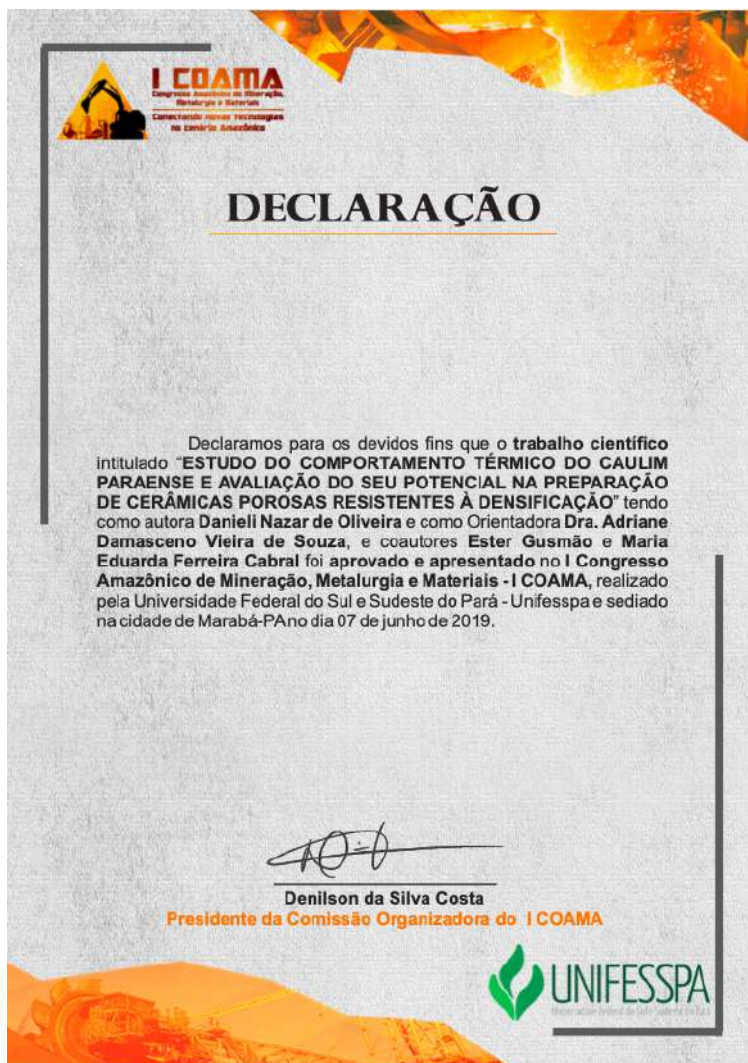
ANEXOS

Apresentação dos trabalhos desenvolvidos em diferentes eventos científicos.

I) 58° Congresso Brasileiro de Química- CBQ



II) I Congresso amazônico de mineração, metalurgia e materiais. Conectando novas tecnologias no cenário amazônico (I COAMA).

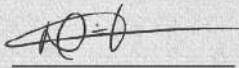



The image shows the cover of a declaration document. At the top left, there is a logo for 'I COAMA' (Congresso Amazônico de Mineração, Metalurgia e Materiais) with the tagline 'Conectando novas tecnologias no cenário amazônico'. The main title 'DECLARAÇÃO' is centered in a large, bold, serif font. Below the title, a paragraph of text declares the approval of a scientific work. At the bottom, there is a signature of Denilson da Silva Costa, identified as the President of the Organizing Commission of I COAMA. The logo of UNIFESSPA is located in the bottom right corner. The background features a textured grey area with orange and yellow abstract shapes at the top and bottom.

I COAMA
Congresso Amazônico de Mineração,
Metalurgia e Materiais
Conectando novas tecnologias
no cenário amazônico

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que o **trabalho científico** intitulado **"ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO CAULIM PARAENSE E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL NA PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS RESISTENTES À DENSIFICAÇÃO"** tendo como autora **Danieli Nazar de Oliveira** e como Orientadora **Dra. Adriane Damasceno Vieira de Souza**, e coautores **Ester Gusmão** e **Maria Eduarda Ferreira Cabral** foi aprovado e apresentado no **I Congresso Amazônico de Mineração, Metalurgia e Materiais - I COAMA**, realizado pela Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará - Unifesspa e sediado na cidade de Marabá-PA no dia 07 de junho de 2019.


Denilson da Silva Costa
Presidente da Comissão Organizadora do I COAMA

 **UNIFESSPA**