

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES
MARQUES TAMANDARÉ EMILIANO

SÍNTESE DE β -Ca₂SiO₄ UTILIZANDO FORNO DE
MICRO-ONDAS

Mogi das Cruzes, SP
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES
MARQUES TAMANDARÉ EMILIANO

SÍNTESE DE β -Ca₂SiO₄ UTILIZANDO FORNO DE
MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada à comissão de pós-graduação da Universidade de Mogi das Cruzes como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Área de Concentração: Biotecnologia Industrial

Orientador: Prof. Dr. FLÁVIO APARECIDO RODRIGUES

Mogi das Cruzes, SP
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade de Mogi das Cruzes - Biblioteca Central

Emiliano, Marques Tamandaré

Síntese de β -Ca₂SiO₄ utilizando forno de micro-ondas / Marques Tamandaré Emiliano. – 2010.

48 f.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) -
Universidade de Mogi das Cruzes, 2010

Área de concentração: Biotecnologia Industrial

Orientador: Prof^o Dr^o Flávio Aparecido Rodrigues

1. Forno de micro-ondas 2. β -silicato de cálcio 3.
Cimento 4. Susceptor I. Rodrigues, Flávio Aparecido

CDD 620.11

ATAS

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

Às dezesseis horas do dia vinte e seis de fevereiro de dois mil e dez, na Universidade de Mogi das Cruzes, realizou-se a defesa de dissertação "Síntese de β -Ca₂SiO₄ Utilizando Forno de Microondas" para obtenção do grau de Mestre pelo(a) candidato(a) **Marques Tamandaré Emiliano**. Tendo sido o número de créditos alcançados pelo(a) mesmo(a) no total de 49 (quarenta e nove), a saber: 25 unidades de crédito em disciplinas de pós-graduação e 24 unidades de crédito no preparo da dissertação, o(a) aluno(a) perfaz assim os requisitos para obtenção do grau de Mestre. A Comissão Examinadora estava constituída dos Senhores Professores Doutores Flávio Aparecido Rodrigues e Claudio Saburo Shida da Universidade de Mogi das Cruzes e Jean Jacques Bonvent da Universidade Federal do ABC, sob a presidência do(a) primeiro(a), como orientador(a) da dissertação. A Sessão Pública da defesa de dissertação foi aberta pelo Senhor Presidente da Comissão que apresentou o(a) candidato(a). Em seguida o(a) candidato(a) realizou uma apresentação oral da dissertação. Ao final da apresentação da dissertação, seguiram-se as arguições pelos Membros da Comissão Examinadora. A seguir a Comissão, em Sessão Secreta, conforme julgamento discriminado por cada membro, considerou o(a) candidato(a)

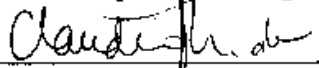
aprovado por unanimidade
(aprovado(a)/reprovado(a)) (unanimidade/majoria)

Mogi das Cruzes, 26 de fevereiro de 2009.

Comissão Examinadora



Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues



Prof. Dr. Claudio Saburo Shida



Prof. Dr. Jean Jacques Bonvent

Julgamento

aprovado
(aprovado(a)/reprovado(a))

aprovado
(aprovado(a)/reprovado(a))

aprovado
(aprovado(a)/reprovado(a))

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Marli que tanto me incentivou e me ajudou nas horas em que tudo parecia impossível de terminar. Aos meus pais pelo amor e confiança que sempre depositaram em mim. Aos meus irmãos, familiares e amigos que sempre estiveram ao meu lado.

Dedico também ao meu grande amigo Cláudio Perez (em memória), uma pessoa que sempre teve por mim muito respeito e confiança, e desde criança me mostrou os bons caminhos a seguir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e nosso senhor Jesus Cristo que tem abençoado minha vida fortemente e me levantado nos momentos mais difíceis; ao prof. Flávio pela orientação, paciência e ajuda em momentos cruciais; ao prof. Cláudio Shida pela ajuda durante o desenvolvimento do trabalho; aos técnicos dos laboratórios de Química e elétrica pelos materiais cedidos; ao Bruno e Washington do laboratório de mecânica pela ajuda na preparação das pastilhas e uso da máquina de tração.

Agradeço também aos colegas e pesquisadores do CIIB pela conversas agradáveis e produtivas durante estes anos de convivência, a todos da secretaria da Pós- graduação pelo bom atendimento e paciência. À Secretaria de Estado da Educação do Estado de São Paulo pela bolsa concedida.

Agradeço especialmente a Marli por ter me ajudado muito em situações difíceis e de última hora e por ser minha companheira de todas as horas.

“A vida é como andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio é preciso manter-se em movimento”

Albert Einstein

RESUMO

A radiação micro-ondas é utilizada a mais de cinquenta anos na promoção de reações químicas, o uso do forno de micro-ondas como fonte de energia despertou grande interesse nas áreas de ciências dos materiais e química, especialmente na obtenção e processamento de cerâmicas. Entre as vantagens no uso dessa tecnologia pode-se citar a rapidez no aquecimento, baixo consumo de energia e a simplicidade do método. O objetivo deste trabalho foi a síntese do β -Ca₂SiO₄ utilizando um forno de micro-ondas doméstico como fonte de energia. O β -Ca₂SiO₄ é um dos principais componentes do cimento Portland e o desenvolvimento de cimentos com alto teor desse silicato tem sido pesquisado devido ao baixo consumo de energia e redução na emissão de poluentes se comparado ao tradicionalmente produzido. Este silicato não é um material absorvedor de micro-ondas e para fazer sua obtenção através da decomposição térmica do silicato intermediário, foi necessário desenvolver um sistema de aquecimento onde um material absorvedor de micro-ondas, chamado de susceptor, transfere calor para decompor o silicato intermediário em β -Ca₂SiO₄. Primeiramente foi realizado um estudo que determinou a posição dentro da cavidade do forno onde há maior intensidade de radiação micro-ondas para aquecer a amostra. Em seguida foram testadas pastilhas de materiais absorvedores de micro-ondas, dentre os quais, o óxido de cobre teve o melhor desempenho. A síntese foi realizada colocando-se a amostra entre duas pastilhas de óxido de cobre e estas sobre um suporte de porcelana com 10 cm de altura, a temperatura foi medida através de um termopar de introduzido por um orifício aberto na parte superior do forno. O β -Ca₂SiO₄ foi sintetizado em cinco minutos e foi identificado por difração de raios-X. Comparando com método convencional que é realizado em forno previamente aquecido a 800 °C durante três horas, verificou-se que a economia no consumo de energia, somente durante o tempo de reação, é cerca de 4850 W.

Palavras-chave: forno de micro-ondas; β -silicato de cálcio; cimento; susceptor.

ABSTRACT

The microwave radiation has been used for more than fifty years in the promotion of chemical reactions, the use of the microwave oven as a source of energy evoked a great interest in the areas of Material Science and Chemistry, especially in the obtainment and processing of ceramic. Among the advantages in the use of this technology we can refer to the rapidity of heating, low consumption of energy and the simplicity of the method. The objective of this work was the synthesis of β -Ca₂SiO₄ using a microwave oven as a source of energy. The β -Ca₂SiO₄ is one of the main components of the Portland cement and the development of cements with high content of this silicate has been researched due to the low consumption of energy and reduction of the emission of pollutants if compared to the one traditionally produced. This silicate is not an absorbent material of microwaves and to obtain it through the thermal decomposition of the intermediate silicate, it was necessary to develop a system of heating in which an absorbent material of microwave, called susceptor, transfers heat to decompose the intermediate silicate in β -Ca₂SiO₄. Firstly a study was made and that determined the position inside the cavity of the oven where there is a greater intensity of microwave radiation to heat the sample. After that, tablets of microwave absorbent materials were tested, among them the copper oxide had the best performance. The synthesis was made placing the sample between two tablets of copper oxide and these on a porcelain pillar of ten centimeters tall, the temperature was measured through a thermocouple, introduced by a hole opened in the upper part of the oven. The β -Ca₂SiO₄ was synthesized in five minutes and was identified by an X-ray diffraction. Comparing to the conventional method which is performed with a previously heat oven to 800° C during three hours, it was verified that the economy of the consumption of energy, only during the reaction period, is about 4850 W.

Keywords: microwave oven; β -calcium silicate; cement; susceptor.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito das micro-ondas sobre alguns sólidos em fornos de micro-ondas.	15
Tabela 2 – Maiores produtores mundiais de cimento.	19
Tabela 3 – Maiores consumidores mundiais de cimento.	20
Tabela 4 – Principais componentes, respectivas fórmulas químicas, designações e percentagens presentes no cimento Portland Comum tipo I.	21
Tabela 5 – Quantidades estequiométricas de cada componente para preparação do silicato intermediário.	31

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Interação das micro-ondas com os materiais.	15
Figura 2 – Crescimento da produção mundial de cimento.	19
Figura 3 – Aparato experimental utilizado para avaliar a eficiência de aquecimento no interior do forno de micro-ondas.	27
Figura 4 – Representação simplificada da montagem experimental para síntese utilizando forno de micro-ondas.	29
Figura 5 – Sequência de preparação da sílica a partir da casca de arroz. ...	31
Figura 6 – Diagrama esquemático do processo de síntese do Silicato intermediário.	32
Figura 7 – Diagramas esquemáticos dos sistemas de síntese utilizando-se um forno de micro-ondas caseiro.	33
Figura 8 – Temperaturas em °C da água aquecida no forno de microondas em diferentes regiões e nas alturas.	35
Figura 9 – Mostra a variação de temperatura dentro da cavidade do forno de microondas nas alturas.	36
Figura 10 – Temperatura das pastilhas de CuO em função do tempo de radiação aplicada.	38
Figura 11 – Temperaturas da pastilha de CuO + 10% de Al ₂ O ₃ em função do tempo de radiação aplicada.	38
Figura 12 – Temperaturas da pastilha de CuO + 30% de Al ₂ O ₃ em função do tempo de radiação aplicada.	39
Figura 13 – Difratoogramas de raios-X para β-Ca ₂ SiO ₄ obtido pelo método convencional e preparado utilizando-se forno de micro-ondas e diversos tempos de exposição, para uma superfície susceptora de óxido de cobre.	40
Figura 14 – Difratoogramas de raios-X para β-Ca ₂ SiO ₄ obtido pelo método convencional e preparado utilizando-se forno de micro-ondas. A amostra foi colocada sobre uma superfície susceptora por 10 minutos.	40
Figura 15 – Difratoogramas de raios-X para β-Ca ₂ SiO ₄ obtido pelo método convencional e preparado utilizando-se forno de micro-ondas, entre duas pastilhas (sandwich).	41

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.	12
2. INTRODUÇÃO.	13
2.1. Radiação de micro-ondas.	13
2.1.1. Aquecimento por micro-ondas.	13
2.1.2. Fornos de Micro-ondas.	16
2.1.3. Uso do forno de micro-ondas nas áreas de ciências.	17
2.2. Utilização do Cimento.	18
2.3. Composição química do cimento Portland.	20
2.4. Cimentos com altos teores de β -Ca ₂ SiO ₄	21
a) Síntese no estado sólido.	22
b) Síntese hidrotérmica.	23
3. OBJETIVOS.	25
4. MÉTODO.	26
4.1. Materiais e Equipamentos.	26
4.2. Procedimentos.	27
4.2.1. Metodologia para utilização do forno de micro-ondas na síntese.	27
4.2.1.1. Distribuição da radiação no interior da cavidade do forno.	27
4.2.1.2. Sistema de Medição de Temperatura.	28
4.2.2. Escolha do material susceptível à radiação de micro-ondas.	29
4.2.2.1. Temperatura das pastilhas em função do tempo de exposição a micro-ondas.	30
4.2.3. Síntese do beta silicato de cálcio (β -Ca ₂ SiO ₄).	30
4.2.3.1. Preparação do silicato intermediário para a síntese.	30
4.2.3.2. Sistema de aquecimento para síntese do β -Ca ₂ SiO ₄	32
4.2.3.3. Otimização das condições de síntese do β -Ca ₂ SiO ₄	33
4.2.3.4. Caracterização do β -Ca ₂ SiO ₄	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	35
5.1. Metodologia para utilização do forno de micro-ondas na síntese.	35
5.1.1. Distribuição da radiação no interior da cavidade do forno.	35
5.1.2. Escolha do material susceptível à radiação de micro-ondas.	36

5.1.3. Temperatura das pastilhas em função do tempo de exposição à micro-ondas.	38
5.2. Síntese do β -Ca ₂ SiO ₄ no forno de micro-ondas.	39
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.	43
REFERÊNCIAS.	44

1 APRESENTAÇÃO

Com pouco mais de cinquenta anos de existência, o forno de micro-ondas se tornou um eletrodoméstico muito utilizado nos lares em todo o mundo. São inúmeros os usos a que é destinado e, devido a sua rapidez em aquecer as substâncias, despertou interesse nas áreas das ciências. Hoje muitos laboratórios utilizam o forno de micro-ondas para obter resultados mais rápidos, com economia de tempo e energia.

A cada ano são publicados vários trabalhos científicos relatando o uso da tecnologia de micro-ondas como fonte de energia para promoção de reações, mesmo para substâncias que não absorvem esse tipo de radiação.

O beta silicato de cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) é uma forma cristalina obtida por aquecimento de um silicato intermediário em elevadas temperaturas e longo tempo. O interesse na utilização do forno de micro-ondas é diminuir o tempo gasto na obtenção do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ e conseqüentemente diminuir o consumo de energia no processo. Como os silicatos não absorvem a radiação micro-ondas, foi necessário montar uma célula reacional dentro do forno de micro-ondas para aquecer o referido silicato intermediário.

O silicato intermediário utilizado neste trabalho foi preparado utilizando-se sílica obtida da casca de arroz. A casca de arroz é um resíduo agrícola com alto teor de sílica, em torno de 20% em massa, com aquecimento controlado desse resíduo é possível obter a sílica com potencial uso na área de materiais.

O $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ é um dos principais componentes do cimento Portland comercial e apresenta grande interesse comercial e ambiental. O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados pelo homem e sua produção é questionada devido a problemas ambientais, que podem ser minimizados com uso de maiores quantidades de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$.

Este trabalho trata da síntese do silicato de cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), utilizando sílica obtida da casca de arroz como material de partida e forno de micro-ondas de uso doméstico para aquecimento do meio reacional.

Nos cinco capítulos que seguem, é apresentada uma introdução à radiação de micro-ondas e um histórico da utilização do cimento, o objetivo do trabalho, o método desenvolvido para utilização do forno de micro-ondas e para síntese do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, os resultados de cada etapa do desenvolvimento e as conclusões do trabalho.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Radiação de Micro-ondas

Desde o início de sua utilização, a radiação micro-ondas tem sido utilizada em telecomunicações, primeiramente em radares, que devido a Segunda Guerra Mundial teve seu desenvolvimento acelerado, e atualmente em telefonia celular, radares civis, comunicação de satélites, fornos de micro-ondas, entre outras.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência de 300 a 300000 MHz e comprimento de onda entre 100 e 0,1 cm, respectivamente. Tão larga faixa de espectro confere grande versatilidade de aplicações em função da frequência selecionada¹.

A radiação de micro-ondas é utilizada a mais de 50 anos como fonte de energia para aquecimento de reações químicas e físicas, e apesar desta longa história, somente em 1974 foi relatado o seu uso em laboratórios para secagem de pequenas amostras, alguns anos mais tarde, na década de 1980, surgiram o primeiro forno de micro-ondas comercial para umidade e o primeiro para digestão de amostras².

A utilização de forno de micro-ondas como fonte de energia para a promoção de reações químicas tem apresentado interesse crescente nas áreas de Química e Ciência dos Materiais, por exemplo, para a obtenção e processamento de cerâmicas^{3,4,5}. Entre as principais vantagens do método, pode-se citar a rapidez do processo, baixo consumo de energia e simplicidade^{6,7,8}.

2.1.1 Aquecimento por micro-ondas

No processamento térmico convencional, ocorre inicialmente, o aquecimento da superfície do material e só em seguida, através de processos de convecção e condução, a energia térmica é transferida para o interior do corpo. Em contraste, a energia de micro-ondas é transformada em calor diretamente dentro do material através da interação das moléculas e

átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material ⁹.

O efeito de absorção da energia de micro-ondas por líquidos é bastante conhecido, sendo a base de funcionamento do forno de micro-ondas caseiro. Para a maioria dos líquidos a absorção desta radiação é dependente da presença de dipolos elétricos da molécula ¹⁰.

Quando um líquido é colocado na presença da radiação de micro-ondas, ocorre a rotação dipolar, ou seja, a molécula tende a girar para orientar-se na direção do campo elétrico. Com a remoção desse campo elétrico, há um fenômeno de relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a retornar para o estado anterior, dissipando a energia absorvida na forma de calor. Devido à elevada frequência com que esse processo ocorre, cerca de $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo, há um aquecimento da espécie absorvedora de micro-ondas ^{11,12}.

Existem basicamente quatro tipos de materiais, com relação à forma de interação com as micro-ondas:

- a) Os materiais transparentes: são os que permitem a total passagem das micro-ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo desses materiais é a alumina em temperaturas ambientes. As cerâmicas em geral são transparentes às micro-ondas, mas quando aquecidas acima de determinada temperatura, passam a absorver mais eficientemente.
- b) Os materiais opacos: são os que refletem as micro-ondas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria.
- c) Os materiais absorvedores: abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou duas fases. Nesta categoria estão, por exemplo, NiO, CuO, SiC, Co₂O₃. Esses materiais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca seu rápido aquecimento.
- d) Os materiais de absorção mista: são os que possuem como matriz um material transparente com baixas perdas, e a fase dispersa é constituída por materiais com alta perda dielétrica. A adição de fases condutoras ou magnéticas possibilita aumentar a absorção dos materiais transparentes. Nos compósitos formados, as fases com alta perda dielétrica irão aquecer preferencialmente transferindo energia para a matriz, o que permite que essa também aqueça rapidamente.

A Figura 1 ilustra os tipos de materiais na interação com as microondas ⁹.

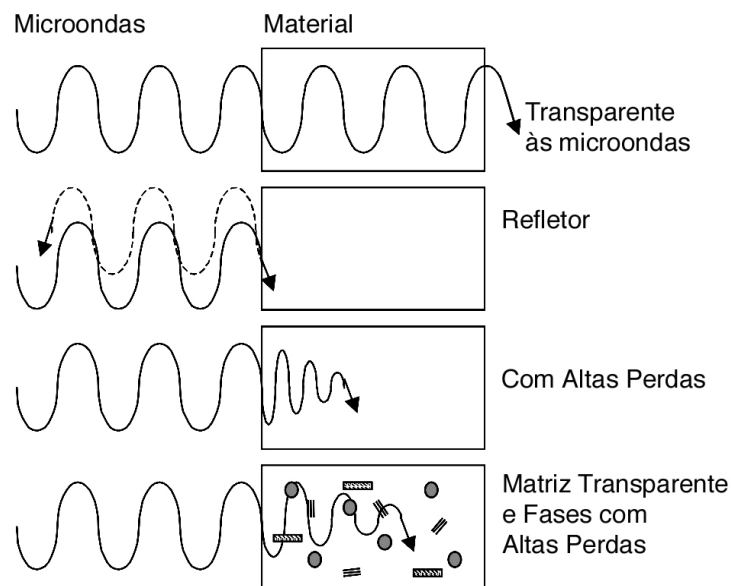


Figura 1: Interação das micro-ondas com os materiais

Para o caso de sólidos o processo de absorção na região de micro-ondas é mais complexo e está associado à presença de espécies portadoras de cargas móveis, como elétrons e cátions de alta mobilidade ^{7,8}.

A Tabela 1 apresenta os efeitos da radiação e do tempo de exposição a micro-ondas sobre alguns sólidos.

Tabela 1: Efeito das micro-ondas sobre alguns sólidos em fornos de micro-ondas ⁽⁸⁾

Material	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Material	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Al	577	6	CuO	701	0,5
C	1283	1	Fe ₂ O ₃	88	30
Co ₂ O ₃	1290	3	NiO	1305	6,25
SnCl ₂	476	2	TiO ₂	122	30
ZnCl ₂	609	7	V ₂ O ₅	701	9
MnO ₂	321	30	CaO	83	30

Nos materiais sílica e alumina, não existem portadores de cargas livres. Para que consigam absorver energia de micro-ondas devem ser aquecidos acima de 600°C, quando um número suficiente de portadores de carga estará disponível para gerar alguma absorção. A alta temperatura os retículos cristalinos começam a se romper e se formam regiões que contêm cátions e ânions móveis⁸, por outro lado, semicondutores como grafite e óxido de níquel (NiO) absorvem a energia e são rapidamente aquecidos a temperaturas muito altas.

Materiais que apresentam um portador de cargas móveis interagem fortemente com o campo elétrico oscilante da radiação micro-ondas. Os elétrons são acelerados, mas existe uma resistência ao fluxo de corrente no material, o que leva ao aquecimento.

2.1.2 Fornos de Micro-ondas

Um forno de micro-ondas pode ser dividido em pelo menos quatro partes: fonte de radiação, cavidade do forno, controle e sistema de segurança.

A fonte de radiação comumente utilizada é a magnetron, que permite a irradiação de maior intensidade de emissões com menor custo.

Essa fonte permite obter radiação de micro-ondas com potências entre 10 e 1000 W. Todavia, tanto a frequência quanto a intensidade da radiação são constantes, pois dependem apenas de parâmetros de construção.

A magnetron é um tipo de válvula que gera micro-ondas, ela consiste de um dispositivo sob vácuo que converte energia elétrica em micro-ondas. Uma diferença de potencial constante é aplicada entre o ânodo (que é um cilindro circular oco) e o cátodo. Os elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo, mas a presença de um forte campo eletromagnético (produzido por um eletro-ímã colocado entre os dois pólos) faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo radiofrequência. Posteriormente por um mecanismo mais complexo, ocorrerá a emissão das ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o ânodo. Essas ondas são guiadas para a cavidade do forno¹⁰.

A cavidade do forno é a região que serve para confinar a radiação. Ela tem dimensões adequadas de forma que a radiação de micro-ondas pode refletir com grande eficiência na

superfície interna, espalhando-se por todo seu interior. A fração não refletida é absorvida pelo material das paredes ou por um absorvedor de radiação (dummy load).

O controle da magnetron é realizado comumente por meio de um circuito eletrônico com opções de programação, cujos detalhes variam entre os modelos.

O sistema de segurança tem a finalidade de evitar a irradiação das micro-ondas para fora da cavidade do forno, espalhando-se no ambiente. No forno de micro-ondas doméstico há seis dispositivos de segurança: sistema de trinco (desliga o forno quando a maçaneta da porta é acionada), interruptor da porta (desliga o forno quando a porta é aberta), interruptor do monitor (é ativado e interrompe a entrada de tensão da rede no transformador da magnetron), sistema de vedação ao redor da porta (para evitar vazamento), revestimento do interior da porta com borracha de ferrite (absorve a radiação) e termistor (monitora a temperatura da magnetron e desliga-o quando a temperatura excede 109°C)¹.

2.1.3 Uso do forno de micro-ondas nas áreas de ciências

Estão descritos na literatura vários modelos de reatores de micro-ondas usados nas mais diferentes áreas. Em 1975 foi apresentado o primeiro trabalho sobre solubilização de amostras para determinação de metais utilizando um forno de micro-ondas doméstico com sistema de aspiração de gases e vapores gerados, e um béquer com 100 ml de água como dummy load, para evitar danos ao magnetron¹³.

Muitos outros trabalhos relacionados à digestão¹⁴ e ao preparo de amostras para Química Analítica foram publicados¹⁵.

A utilização de fornos de micro-ondas domésticos vem se tornando uma excelente opção para síntese de substâncias orgânicas¹⁶. A simplicidade e a grande velocidade no aquecimento são os principais atrativos mesmo em fase sólida¹⁷.

A obtenção e processamento de cerâmicas com uso de micro-ondas têm adquirido crescente interesse. Devido à dificuldade de absorção dessa energia por parte das cerâmicas, muitos aparatos têm sido desenvolvidos e descritos como reatores e câmaras de processamento a micro-ondas visando aplicações na pesquisa e na indústria.

Deksnys *et al* (2005) relatam a utilização de negro de fumo como absorvedor de micro-ondas, além de fonte de carbono para a redução carbotérmica de aluminossilicatos.

Convencionalmente o processo levava de 2 a 3 horas, por micro-ondas levou de 20 a 30 minutos¹⁸.

Quando nenhum dos reagentes é absorvedor de micro-ondas, utiliza-se um susceptor. Susceptor é um material absorvedor de micro-ondas com propriedades de alta perda dielétrica, sendo aquecido fortemente em pouco tempo. Keyson *et al* (2006) descrevem a utilização de um forno de micro-ondas doméstico com algumas modificações, para a utilização de uma pastilha densa de SiC como susceptor. Este aparato tem sido utilizado na sinterização e ordenação da rede cristalina de filmes finos, na síntese de óxidos metálicos, sinterização de cerâmicas¹⁹, entre outros.

2.2 Utilização de Cimento

O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados pelo homem, sua descoberta data o ano de 1756, quando John Smeaton observou que misturando calcário e argila, após secar, a mistura tornava-se muito resistente. Em 1824, Joseph Aspin patenteou esse produto com o nome de Cimento Portland, devido suas características serem muito parecidas com uma pedra encontrada na Ilha de Portland situada na Inglaterra²⁰.

No começo de sua produção comercial, o cimento não tinha uma composição fixa e definida, era produzido de acordo com a necessidade do cliente. Com o desenvolvimento tecnológico das construções e da produção, começou-se a adotar composições fixas para o cimento, de acordo com o tipo de construção²¹. Desde então sua utilização cresceu tanto que hoje seu consumo mundial por pessoa é em média 423 kg por ano²². A figura 2 apresenta o crescimento da produção de cimento desde 2001.

O Brasil está entre os dez maiores produtores e consumidores de cimento no mundo. A tabela 2 mostra alguns os países de maior produção de cimento e a tabela 3 mostra os maiores consumidores.

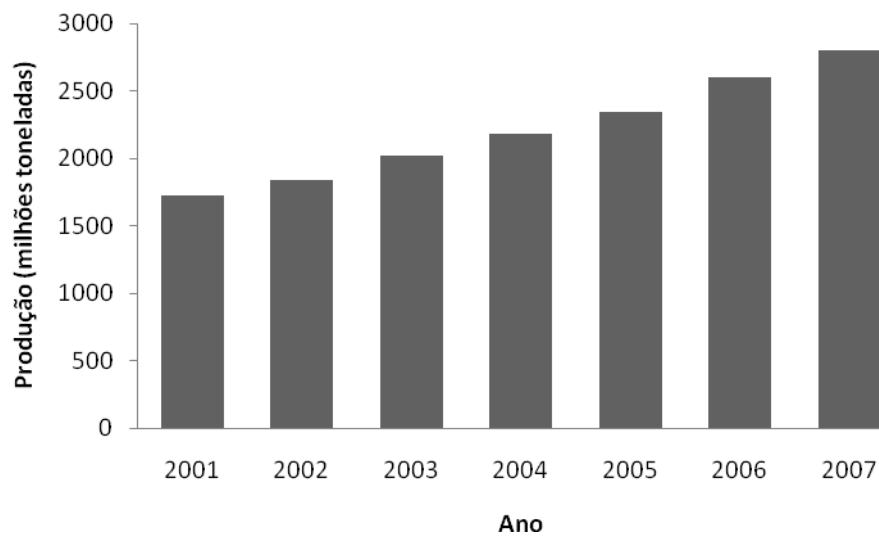


Figura 2: Crescimento da produção mundial de cimento

A construção civil tem fundamental participação nesse elevado consumo, pois movimenta importante volume de financiamentos e é responsável por uma boa fatia do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro.

Tabela 2: Maiores produtores mundiais de cimento (milhões de toneladas)

País	Produção	País	Produção
China	1377,8	Correa do Sul	54,4
Índia	172,9	Turquia	50,8
Estados Unidos	95,5	Itália	47,5
Japão	71,4	Brasil	47,2
Rússia	60,1	Tailândia	43,2
Espanha	54,7	Egito	40,1

Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) 2007

Tabela 3: Maiores consumidores mundiais de cimento (milhões de toneladas)

País	Consumo	País	Consumo
China	1345,3	Correa do Sul	50,8
Índia	165,9	Itália	46,4
Estados Unidos	114,6	Brasil	45,1
Rússia	60,4	Turquia	42,5
Japão	56,8	Irã	37,0
Espanha	56,0	México	36,8

Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) 2007

2.3 Composição química do cimento Portland

Os silicatos de cálcio (Ca_3SiO_5 e $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) são os principais componentes do cimento Portland, sendo responsáveis por diversas propriedades deste material, tais como reologia da pasta, o gradual desenvolvimento de resistência mecânica, durabilidade da estrutura, estabilidade dimensional, entre outras.

A Tabela 4 apresenta os principais componentes do cimento Portland comum (tipo I, de acordo com a norma ASTM C-34/74 "Specifications for Portland Cements"), bem como as proporções relativas e as designações comumente empregadas.

O silicato tricálcico apresenta estrutura cristalina e composição química variável, devido à incorporação de íons como Mg^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} . O silicato tricálcico, C_3S , é o responsável pela maioria das propriedades apresentadas pelo concreto, especialmente nos estágios iniciais de hidratação²³.

O silicato dicálcico (C_2S), quando produzido nas fábricas de cimento, encontra-se predominantemente na forma β (ortorrômbico). Isto só ocorre, nestas condições, devido à presença de estabilizadores de fase, uma vez que a forma β não é estável à temperatura ambiente. Seu processo de hidratação é muito mais lento que o silicato tricálcico, embora suas características mecânicas e de durabilidade sejam equivalentes, após completa hidratação²⁴.

Tabela 4: Principais componentes, respectivas fórmulas químicas, designações e porcentagens presentes no cimento Portland Comum Tipo I²⁵

Componente	Fórmula	Designação	% média
Silicato tricálcico	Ca_3SiO_5	C_3S	40-60
Silicato dicálcico	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	15-30
Aluminato de cálcio	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	5-10
Alumino-silicato de ferro	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	C_4AF	5-15

O aluminato de cálcio, quando puro, não apresenta polimorfismo. Por outro lado, a presença de íons estranhos à estrutura pode levar à formação de soluções sólidas. Reage rapidamente com a água podendo causar rápida perda de trabalhabilidade da pasta de cimento²⁶.

Os alumino-silicatos de ferro formam-se durante a produção do cimento apresentando diversas formas estruturais e composição química, que acabam determinando suas características mecânicas e a cinética de hidratação.

2.4 Cimentos com altos teores de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

A indústria do cimento enfrenta uma série de problemas ligados à sua sustentabilidade, especialmente no que se refere ao consumo de energia e liberação de gás carbônico para o ambiente. Em relação ao consumo de energia, duas etapas da fabricação de cimento são cruciais: o combustível necessário para o aquecimento das matérias-primas e o processo de moagem que consome energia elétrica. Assim, para a produção de 1 tonelada de cimento são necessários de 60 a 130 kg de combustível fóssil e em torno de 110 kWh. Os processos de emissão de CO_2 estão ligados ao aquecimento das matérias-primas, especialmente calcita

($CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$) e pelo consumo dos combustíveis fósseis. Desta forma, a produção de 1 tonelada de cimento gera aproximadamente 1 tonelada de CO_2 . De acordo com Davidovitz (1994)²⁷ a indústria de cimento é responsável pela liberação de cerca de 6% do total das emissões de CO_2 na atmosfera, o que equivale aproximadamente a 4% do aquecimento global.

Os cimentos com altos teores de $\beta-Ca_2SiO_4$ podem minimizar esses impactos na indústria do cimento. As entalpias padrão de formação para ambos os silicatos são: 1810 $kJ.kg^{-1}$ (Ca_3SiO_5) e 1350 $kJ.kg^{-1}$ ($\beta-Ca_2SiO_4$).²⁸ A diferença, da ordem de 460 $kJ.kg^{-1}$ é um dos principais motivos que estimula os estudos relacionados à preparação de $\beta-Ca_2SiO_4$. Além do mais, comparativamente ao Ca_3SiO_5 , este material consome menos matéria-prima e, portanto, reduz as emissões de CO_2 .

Há vários métodos que podem ser empregados para a síntese de $\beta-Ca_2SiO_4$ sendo que os mais importantes são: a síntese no estado sólido e síntese hidrotérmica.

a) Síntese no estado sólido

A síntese no estado sólido é o método mais comum, sendo empregado na preparação dos cimentos comerciais. Neste método, em geral, os reagentes são misturados em proporções variadas de forma a garantir a estequiometria do produto final, com composição química desejada. Neste caso, temperaturas muito altas são utilizadas, quase sempre acima de 1400°C. Essas temperaturas são necessárias para que a difusão dos reagentes seja suficiente para completar a síntese. No caso da produção comercial do cimento ocorre a fusão parcial dos reagentes. Diversos trabalhos utilizam a síntese no estado sólido para produção de $\beta-Ca_2SiO_4$ ²⁹. Fukuda *et al* (1992) estudaram a síntese de soluções sólidas de Ca_2SiO_4 preparadas com a adição de bário (é sabido que a adição de bário durante a síntese ajuda a estabilizar a fase β). Neste caso, os reagentes foram aquecidos a 1500°C por 10 dias, para garantir que a reação fosse completada³⁰.

Nettlehip *et al* (1992) também desenvolveram estudos detalhados a respeito das transformações e equilíbrio entre as diversas fases Ca_2SiO_4 ³¹. Os trabalhos envolveram estudos de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Na maioria dos casos, a síntese Ca_2SiO_4 foi realizada utilizando-se temperaturas de 800 a 1600 ° C e tempos de aquecimento de 1 a 12 horas. É importante notar que nestes trabalhos, sais de sílica de alto valor agregado foram utilizados como material de partida, o que facilita a preparação do

produto final. De modo geral, de acordo como método utilizado, reagentes e temperatura de síntese, diversas fases cristalinas, bem como soluções sólidas foram obtidas.

b) Síntese hidrotérmica

O processo de síntese hidrotérmica é conduzido em geral, em autoclaves, nas quais é possível controlar a temperatura e pressão de sistemas aquosos, contendo os reagentes de partida. A maioria das autoclaves utilizadas para a síntese de sólido é composta de um recipiente de aço inox ou teflon, onde os materiais de partida são introduzidos. Geralmente o processo de aquecimento é realizado sob agitação contínua de forma a homogeneizar o sistema. Por outro lado, o preparo de materiais através de síntese hidrotérmica tem sido amplamente utilizado em diversas áreas da ciência dos materiais³². Basicamente pode se destacar a obtenção de pós extremamente finos e a diminuição da temperatura de sinterização no caso de cerâmicas, o que reduz significativamente os custos globais do processo.

Considerando-se que a solubilidade de sílica é muito maior sob condições alcalinas e hidrotermais³³, há muitos anos, têm-se estudado o comportamento de sistemas sílica/Ca(OH)₂ nestas condições³⁴.

Uma das estratégias mais comum usadas para preparação destes cimentos em meio aquoso baseia-se na obtenção de um silicato hidratado, com relação Ca/Si = 2, comumente designado hilebrandita, Ca₂(SiO₃).₂(OH), cuja decomposição térmica, leva à formação do β-Ca₂SiO₄. Além da hilebrandita, existem dois outros silicatos de cálcio hidratados, com relação Ca/Si = 2: Ca₂(SiO₄H).₂(OH) e Ca₆(Si₂O₇).₂(SiO₄).₂(OH). No entanto não se verifica a formação destes compostos, devido à baixa estabilidade que apresentam à temperatura ambiente.^{35,36}

Ishida *et al*³⁷ submeteram uma dispersão formada por quartzo e hidróxido de cálcio a tratamento hidrotérmico (autoclavagem) a diferentes temperaturas, observando que é possível a preparação do silicato hidratado (hilebrandita) após 10 horas de reação a 200 °C. Após a obtenção do silicato hidratado, este é submetido à decomposição térmica. A literatura apresenta temperaturas de decomposição que variam de 600 a 1200 °C.^{38,39}

Guerrero *et al* (2000) utilizaram a síntese hidrotérmica para a preparação do β-Ca₂SiO₄, utilizando cinzas volantes como material de partida. Neste caso, os reagentes foram tratados hidrotérmicamente por quatro horas a temperaturas entre 100 e 200 °C. O tratamento foi realizado em dois sistemas diferentes: utilizando água deionizada e soluções aquosas de NaOH de concentração igual a 1 mol.L⁻¹. Observou-se que o tratamento em água

deionizada a 200 °C por quatro horas, seguido de aquecimento a 800 °C apresentou os melhores resultados⁴⁰.

Georgescu *et al* (2000) utilizaram a síntese hidrotérmica para preparação do β -Ca₂SiO₄ a partir do CaO e SiO₂ comercial, que apresenta alta área superficial. Neste caso, os reagentes foram transformados a 195 °C, 16 atm de pressão por 10 horas e aquecidos a 800 °C para obtenção do β -Ca₂SiO₄⁴¹.

Rodrigues (1999) desenvolveu um método de síntese hidrotérmica de β -Ca₂SiO₄ alternativo ao anteriormente apresentado⁴². Neste método, sílica (proveniente da cinza da casca de arroz) é estequiometricamente misturada com CaO e pequenas quantidades de BaCl₂, e após tratamento hidrotérmico (2 horas a 150°C), obtém-se um silicato de cálcio com relação Ca/Si de aproximadamente 1,6 mais o excesso de Ca(OH)₂ presente no meio reacional. O aquecimento desta mistura a 700°C, leva à formação do β -Ca₂SiO₄. Esta rota sintética utiliza condições muito mais brandas que os métodos anteriores.

Rodrigues (2003)⁴³ desenvolveu um método alternativo à síntese hidrotérmica baseando-se na substituição da autoclavagem pelo banho de ultrassom. A síntese consiste na mistura mecânica entre sílica (obtida a partir da cinza da casca de arroz), óxido de cálcio e pequenas quantidades de cloreto de bário. O cloreto de bário é utilizado na proporção de 2%, em relação à massa de óxido de cálcio. A síntese é completa a 800 °C. O método descrito acima apresenta entre outras vantagens grande versatilidade e possibilidade de adaptações. Desta forma foram desenvolvidos diversos silicatos relacionados química e estruturalmente ao β -Ca₂SiO₄.

Neste trabalho, com a utilização do forno de micro-ondas conseguiu-se transferir energia térmica de forma eficiente do suscepter para a amostra de silicato, causando aumento de temperatura suficiente para promover a reação de interesse em pouquíssimo tempo.

Pelos métodos convencionais essa reação ocorre entre 600 e 1200°C por cerca de 3 horas, em forno de micro-ondas o tempo foi muito menor e ainda tem a vantagem de que não é preciso aquecê-lo antes. Portanto o consumo de energia nesse processo pode ser reduzido, diminuindo assim os impactos ambientais.

3 OBJETIVOS

a) Geral

Sintetizar o Beta Silicato de Cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), obtido a partir de sílica da casca de arroz, utilizando-se um forno de micro-ondas como fonte de energia para aquecimento.

b) Específicos

- Desenvolver metodologia para síntese do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ utilizando o forno de micro-ondas;
- Desenvolver uma pastilha de material susceptora para transferir calor para a amostra;
- Desenvolver um sistema para medir a temperatura do meio reacional.

4 MÉTODO

4.1 Materiais e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes materiais na preparação das pastilhas testadas como susceptores: carbetto de silício (Carborundum), grafite (C, lápis HB), óxido de níquel III (Vetec), óxido de cobre II (Vetec), óxido de alumínio (Acrós Organics).

Na preparação do silicato de cálcio foram utilizados os seguintes óxidos de grau analítico: óxido de cálcio (Nuclear), cloreto de bário (Mallinckrodt) e sílica. A sílica foi obtida a partir da casca de arroz.

O forno de micro-ondas doméstico utilizado foi da marca Panasonic, modelo NN-S56B de 28 litros com potência de 800W e frequência de 2,45GHz. As medidas de temperatura no interior do forno foram feitas por um termopar do tipo K com junção Chromel-Alumel (modelo MTK-01, Minipa) conectado a um multímetro digital (MIC 6600 C).

Foi utilizado também um banho de ultrassom da marca Unique de 25 kHz, um forno mufla da Quimis modelo Q318S e uma máquina de tração universal marca EMIC modelo EMIC 30000.

Para identificar o material sintetizado foi utilizado um Difratorômetro de Raios-X marca Shimadzu e modelo XRD-6000 do Laboratório de Materiais da UMC.

4.2 Procedimentos

4.2.1 Metodologia para utilização do forno de micro-ondas na síntese

4.2.1.1 Distribuição da radiação no interior da cavidade do forno

A cavidade do forno foi dividida igualmente em 16 regiões para testar a intensidade de radiação em cada região. Foi utilizado um béquer de 50 ml com 20 ml de água destilada à temperatura de 25°C. Além da posição horizontal, foram realizados ensaios sob duas condições distintas, em relação à altura dos béqueres no interior do forno. Os béqueres foram colocados na base da cavidade do forno ($h = 0$) e aproximadamente na metade da altura da cavidade do forno ($h = 10$ cm). As figuras 3a e 3b respectivamente representam as condições dos ensaios realizados.

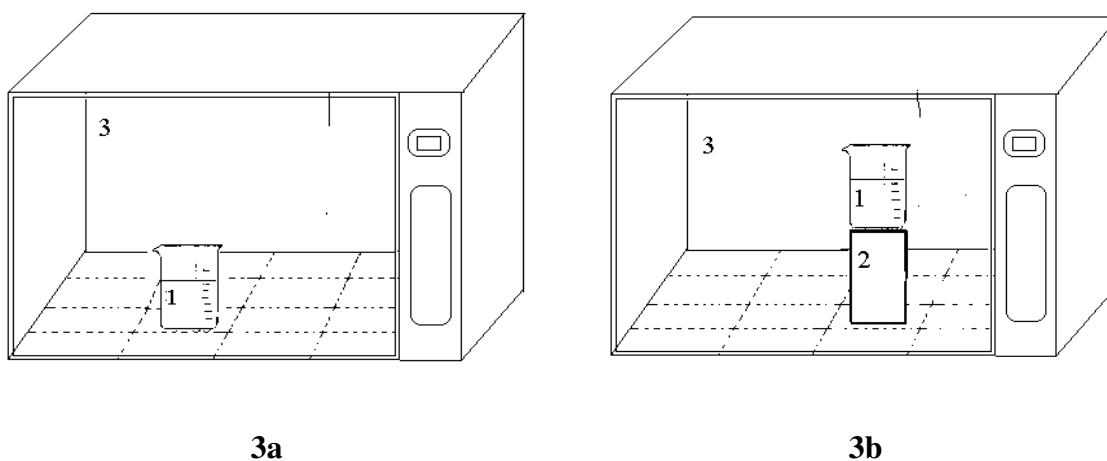


Figura 3: Aparato experimental utilizado para avaliar a eficiência de aquecimento no interior do forno de micro-ondas, as 16 regiões avaliadas são representadas pelas linhas tracejadas: (1) béquer; (2) suporte com 10 cm de altura e (3) cavidade do forno.

Em ambas as condições, os conjuntos foram submetidos à radiação do forno em potência de 800 W por 35 segundos, uma região de cada vez. O tempo foi adequado para que a água do béquer não entrasse em ebulição. Após esse período, o béquer foi retirado

rapidamente do forno e a temperatura da água foi medida imediatamente com um termômetro de vidro convencional.

Essas 16 regiões foram testadas com a pastilha do material susceptor. A pastilha foi colocada sobre um suporte de porcelana com cerca de 10 cm de altura e irradiada por algum tempo até que ficasse incandescente. Todos os experimentos foram realizados, no mínimo, em triplicatas.

4.2.1.2 Sistema de medição da temperatura

Foi desenvolvido um sistema de medição de temperatura do interior da cavidade do forno, utilizando-se um termopar em contato com o susceptor.

O forno de micro-ondas foi perfurado pela parte superior para a introdução do termopar e, simultaneamente, facilitar a medida da temperatura. O orifício feito no forno tem 5,5 mm de diâmetro e facilita ligar o termopar ao sistema de detecção de temperatura. A figura 4 representa o arranjo experimental desenvolvido.

O termopar utilizado foi do tipo K com junção Chromel-Alumel, que consiste de dois fios, um de cromo e outro de alumínio, unidos por uma das pontas formando a junção.

Esses dois fios foram separados por tubos capilares e introduzidos em um tubo de vidro com 5 mm de diâmetro, somente a junção ficou fora do tubo. Este conjunto foi introduzido na cavidade do forno através do orifício aberto na sua parte superior, até que a junção foi colocada em contato com o material susceptor.

As outras pontas de cada fio foram conectadas a um multímetro digital que indica uma diferença de potencial elétrico quando a temperatura da junção é diferente da temperatura de referência, esse valor em microvolts é convertido em temperatura através de uma tabela de referência para Chromel-Alumel⁴⁴. A figura 4 ilustra essa montagem experimental.

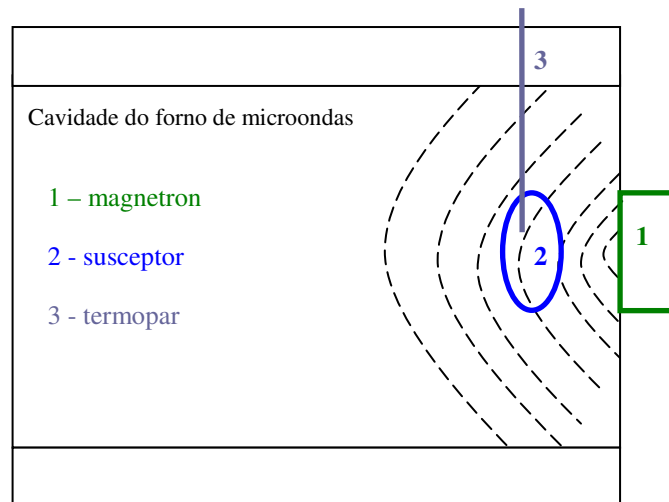


Figura 4: Representação simplificada da montagem experimental para síntese utilizando forno de microondas. A radiação na região de microondas é representada pelas linhas tracejadas.

4.2.2 Escolha do material susceptível à radiação de micro-ondas

Foram testados como susceptores os seguintes materiais: carbetto de silício (SiC), grafite (C), óxido de níquel III (Ni_2O_3), óxido de cobre II (CuO), óxido de alumínio (Al_2O_3) e misturas de óxido de cobre e óxido de alumínio.

As pastilhas de cada material foram preparadas com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, utilizando-se um pastilhador de aço e prensa hidráulica com 9 MPa de pressão. A espessura da pastilha e a pressão da prensa foram modificadas em testes para alguns desses materiais. As pastilhas foram colocadas sobre um suporte de porcelana com 10 cm de altura, na região da cavidade do forno identificada como a de maior incidência de radiação de micro-ondas, ou seja, em frente à magnetron.

O tempo de exposição das pastilhas às micro-ondas foi de até quarenta minutos dependendo do material.

4.2.2.1 Temperatura das pastilhas em função do tempo de exposição à micro-ondas

Neste estudo foram utilizadas pastilhas de CuO puro e misturas de CuO e Al₂O₃ em diferentes proporções.

Primeiramente a pastilha de CuO foi exposta à radiação de micro-ondas até ficar incandescente. O termopar foi ajustado no orifício da parte superior, sem entrar na cavidade do forno, somente ficou na direção dessa pastilha.

O forno foi ligado e o tempo contado a partir do momento que a pastilha ficou incandescente, após determinado tempo o termopar foi introduzido pela cavidade até entrar em contato com a pastilha para fazer a medida. O procedimento foi repetido aumentando-se o tempo de exposição.

Outras pastilhas de CuO com 10, 20 e 30% de Al₂O₃ foram testadas da mesma forma descrita acima.

Cada tipo de pastilha foi avaliado em triplicata, no mínimo, sendo a média aritmética apresentada como resultado.

4.2.3 Síntese do beta silicato de cálcio (β -Ca₂SiO₄)

4.2.3.1 Preparação do silicato intermediário para a síntese

Na preparação do silicato intermediário foram utilizados como materiais de partida o óxido de cálcio, o cloreto de bário e a sílica.

A sílica foi obtida a partir do aquecimento gradativo da casca de arroz conforme Romano (2007)⁴⁵. A figura 5 ilustra essa obtenção.

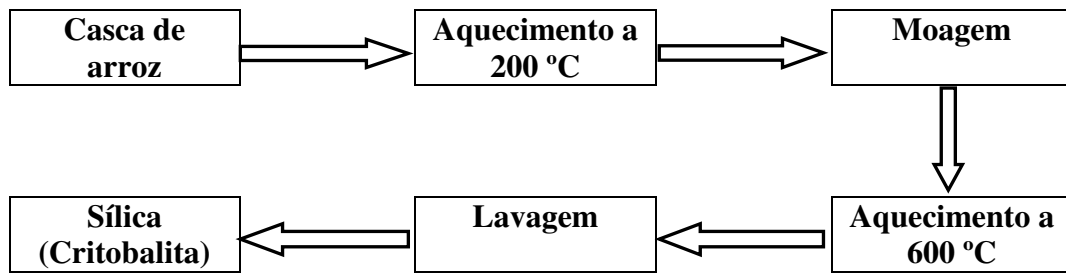


Figura 5: Sequência de preparação da sílica a partir da casca de arroz.

A preparação do silicato intermediário foi realizada conforme Rodrigues (2003), onde foram utilizadas quantidades estequiométricas de cada componente, de modo a manter a relação $(Ca+Ba)/Si = 2$, que é a proporção encontrada no $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. A tabela 5 apresenta essas quantidades, que depois recebem adição de água na proporção de 1 : 20 (sólido: água). A figura 6 apresenta um esquema dessa preparação.

Tabela 5: Quantidades estequiométricas de cada componente para preparação do silicato intermediário

Componentes	Massa (g)	%
CaO	0,3660	61,15
BaCl ₂ . 2 H ₂ O	0,0325	5,43
SiO ₂ (Sílica)	0,2000	33,42
Totais	0,5985	100

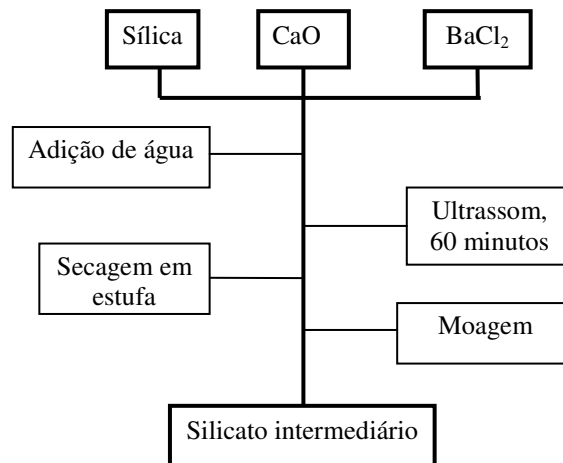


Figura 6: Diagrama esquemático do processo de síntese do Silicato intermediário

4.2.3.2 Sistema de aquecimento para síntese do β - Ca_2SiO_4

Foram desenvolvidas algumas montagens experimentais em nosso laboratório para a preparação de β - Ca_2SiO_4 , sendo duas delas apresentadas na Figura 7. Na primeira montagem (Figura 7a), a amostra (silicato intermediário) é colocada sobre uma superfície do suscepter, no caso uma pastilha de óxido de cobre (CuO), e estes sobre um suporte cerâmico de 10 cm de altura.

Na segunda montagem experimental (Figura 7b), o silicato intermediário é colocado entre duas pastilhas do suscepter, formando um “*sandwich*”, de forma que a amostra está em contato direto com duas superfícies do suscepter.

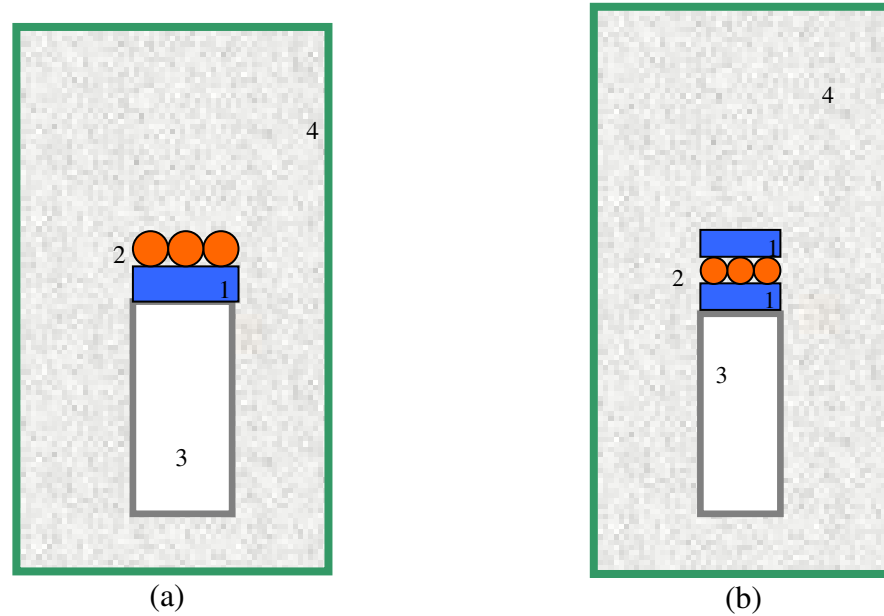


Figura 7: Diagramas esquemáticos dos sistemas de síntese utilizando-se um forno de microondas caseiro: (1) susceptores (CuO); (2) amostra; (3) suporte cerâmico e (4) cavidade do microondas

4.2.3.3 Otimização das condições de síntese do β -Ca₂SiO₄

Com o resultado positivo na obtenção do β -Ca₂SiO₄, foi desenvolvido um pastilhador maior, para preparar pastilhas do susceptor com 20 mm de diâmetro. A espessura das pastilhas preparadas foi entre 2 e 3 mm, utilizando-se 2 MPa de pressão em uma Máquina de tração e compressão EMIC do Laboratório de Mecânica da UMC.

As pastilhas foram preparadas com CuO (óxido de cobre) puro e misturado com 10, 20 e 30% de Al₂O₃ (óxido de alumínio). Os óxidos foram moídos em um almofariz com pistilo e passados em peneiras, o CuO foi separados em partículas de 25 μ m e o Al₂O₃ em partículas de 45 μ m.

As pastilhas foram aquecidas por uma hora à 800°C em forno mufla e antes de serem utilizadas com o silicato intermediário, foram expostas a radiação do forno de micro-ondas até que ficassem incandescentes por alguns segundos.

O procedimento para síntese do β -Ca₂SiO₄ foi realizado conforme o item anterior (figura 7b).

4.2.3.4 Caracterização do β -Ca₂SiO₄

O silicato de cálcio (β -Ca₂SiO₄) sintetizado neste trabalho foi caracterizado por difração de raios-X realizado em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 e pelo método do pó.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Metodologia para utilização do forno de micro-ondas na síntese

5.1.1 Distribuição da radiação no interior da cavidade do forno

Este estudo foi realizado para localizar a região da cavidade do forno com maior incidência de radiação para fazer o aquecimento da amostra. Este estudo tem sido recomendado por diversos autores ⁴⁶, pois em cada região da cavidade do forno a radiação absorvida é diferente ⁴⁷. Devido ao grande volume da cavidade do forno em relação à amostra, foi dividido em 16 regiões e duas alturas diferentes, no trabalho de Oliveira (1999) o estudo foi feito em três alturas diferentes, sendo que a 5,5 cm a absorção de radiação foi baixíssima em relação às outras duas ⁴⁸.

Na figura 8 são apresentadas as temperaturas e seus desvios-padrões das 16 regiões em que a cavidade do forno foi dividida.

84±1	81±1	57±7	44±1	Magnetron	66±3	62±1	66±1	41±1	Magnetron
71±1	71±1	85±1	44±1		53±1	82±2	78±1	76±2	
69±2	76±1	76±1	74±2		88±2	77±2	86±2	84±1	
74±3	52±1	51±1	44±1		68±3	84±1	77±2	54±2	
a					b				

Figura 8: Temperaturas em °C da água aquecida no forno de microondas em diferentes regiões e nas alturas (a) 0 cm e (b) 10 cm.

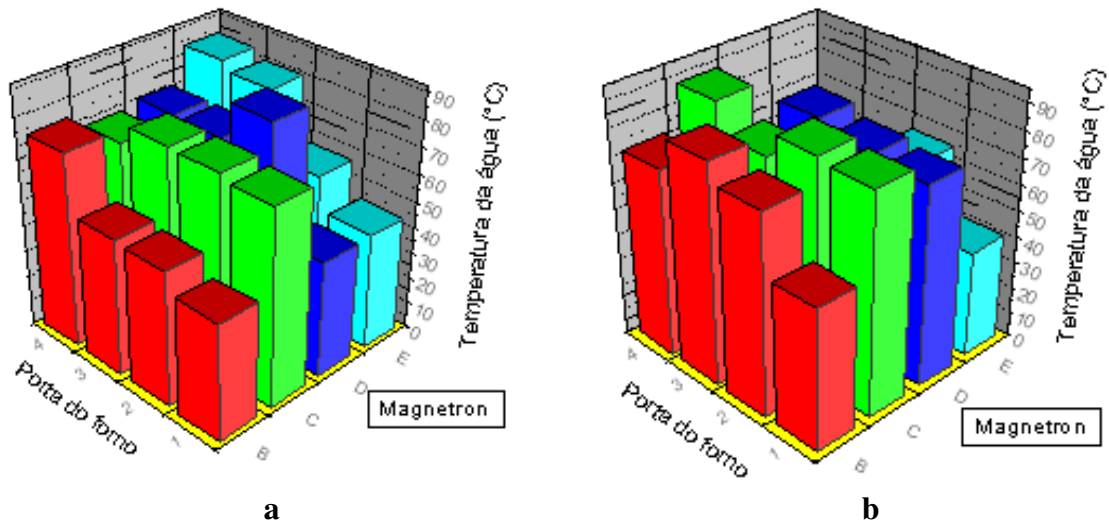


Figura 9: Mostra a variação de temperatura dentro da cavidade do forno de microondas nas alturas de 0 cm (a) e 10 cm (b).

Como pode ser observada na figura 9a temperatura da água aquecida por 35 segundos variou em até 47°C de uma região para outra da cavidade. Os dois cantos da cavidade do forno ao lado da magnetron apresentaram as menores temperaturas. Isso ocorre porque as micro-ondas são guiadas para a cavidade através uma abertura centralizada na parede do forno, e com isso as duas linhas centrais de frente para essa abertura, apresentaram temperaturas mais elevadas e pouco discrepantes como pode ser observado principalmente na figura 9b. Nos trabalhos citados acima, as regiões de melhor absorção das micro-ondas também são em frente à abertura por onde entra a radiação, então, para cada modelo de forno deve-se fazer este estudo, pois a abertura para entrada da radiação nem sempre será no mesmo lugar.

O teste feito com a pastilha do suscepter sobre um suporte de 10 cm mostrou que em frente ao magnetron ela fica incandescente e nas outras regiões não.

5.1.2 Escolha do material susceptível à radiação de micro-ondas

As pastilhas de SiC testadas como susceptores não tiveram bons resultados de absorção de radiação de micro-ondas, mesmo após 40 minutos de exposição. Keyson (2006) relata o

uso de uma pastilha densa de SiC, é possível que a pastilha utilizada neste trabalho não tenha a mesma densidade e tamanho da que fora utilizada por Keyson⁶.

Para as pastilhas de grafite foi observado que entre 5 e 10 segundos ocorreu uma descarga elétrica que causou fissuras na pastilha e como consequência não aqueceu mais. Mesmo diminuindo a potência do forno, ocorreu a descarga elétrica.

As pastilhas de Ni₂O₃ testadas absorveram a radiação, e entre 1 e 2 minutos ficaram incandescentes, isso indica alta temperatura, mas durante esse aquecimento surgiram fissuras na pastilha. Foram testadas em outras condições como: maior espessura, menor compactação, variação de potência do forno, mas o resultado foi o mesmo.

Tanto o grafite como o Ni₂O₃ são materiais com altas perdas dielétricas, segundo Janney *et al* (1992), altas potências de irradiação podem causar gradiente de temperatura acentuado, acarretando em formação de descargas elétricas e geração de trincas.

As pastilhas de CuO testadas apresentaram melhor desempenho comparado às demais. Em torno de 35 segundos de exposição às micro-ondas, as pastilhas ficaram incandescentes e chegaram até 1000 °C.

Nessa temperatura podem ocorrer descargas elétricas como citado anteriormente, pois o CuO também tem alta perda dielétrica. É necessário trabalhar com potência do forno entre 80 e 90% ou desligá-lo para evitar essas descargas, e mesmo que elas ocorram, as pastilhas desse material são resistentes e continuam absorvendo às micro-ondas e aquecendo mesmo com pequenas fissuras, diferentemente dos outros materiais. Elas foram utilizadas cerca de 15 vezes, até que as fissuras começaram a se intensificar e a partiram em pedaços.

A pastilha de CuO e alumina (Al₂O₃) na proporção de 7:3, ficou incandescente em menos de 30 segundos e a temperatura atingiu 1000 °C. A durabilidade da pastilha é melhor e a área incandescente é maior do que a de CuO puro e mesmo depois de várias utilizações essa área incandescente continua a mesma. Em proporções maiores que 30% de alumina, as pastilhas ficam muito quebradiças.

5.1.3 Temperatura das pastilhas em função do tempo de exposição à micro-ondas

As temperaturas medidas nas pastilhas variaram entre 890 e 1040 °C, essas variações de temperatura em função do tempo de aquecimento podem ser observadas nas figuras 10,11 e 12, que mostram as temperaturas alcançadas pelas pastilhas em três diferentes composições.

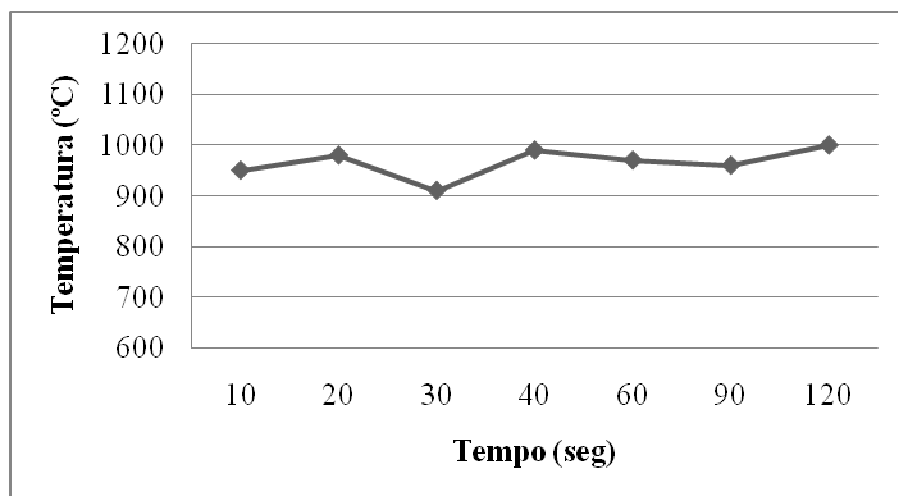


Figura 10: Temperatura das pastilhas de CuO em função do tempo de radiação aplicada.

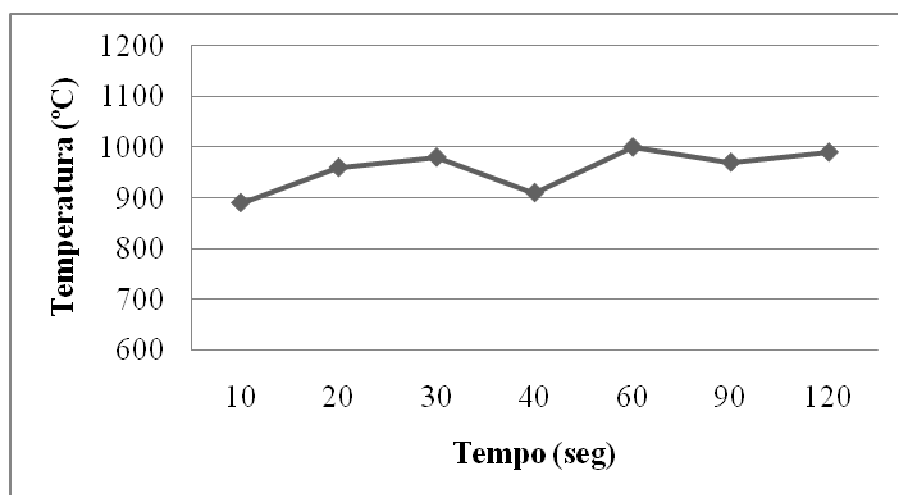


Figura 11: Temperaturas da pastilha de CuO + 10% de Al₂O₃ em função do tempo de radiação aplicada.

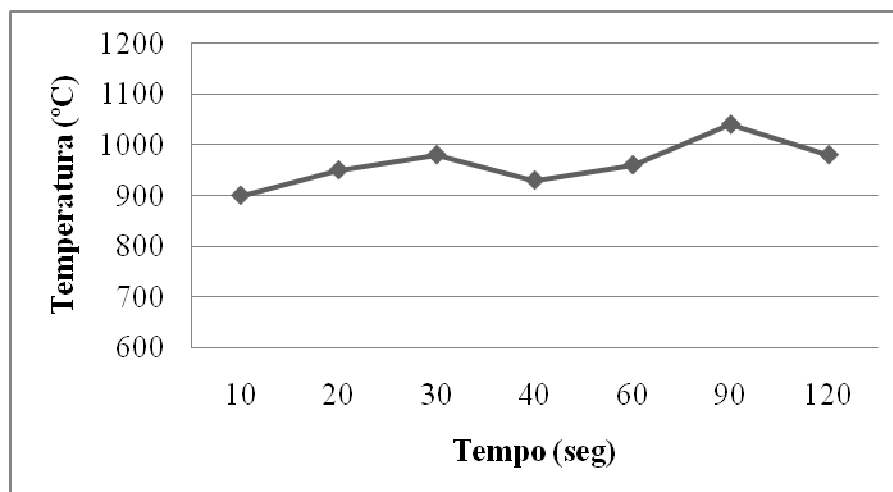


Figura 12: Temperaturas da pastilha de CuO + 30% de Al₂O₃ em função do tempo de radiação aplicada.

As pastilhas de CuO e com adição de alumina (Al₂O₃) apresentaram o mesmo comportamento em relação à temperatura, ou seja, não aqueceram mais nem menos. A temperatura oscilou bastante durante todo tempo de aquecimento, mas em média ficou sempre na faixa de 900 a 1000 °C.

Essa oscilação de 100 °C pode ser atribuída às ondas eletromagnéticas que fazem oscilar muito a medida e como ela é feita em microvolts e cada um equivale a $\pm 30^{\circ}\text{C}$, é fácil de ter essa diferença de temperatura.

Este estudo mostra que durante o aquecimento da amostra a temperatura permanecerá dentro da faixa utilizada para essa síntese, pelo método convencional entre 600 e 1200 °C.

5.2 Síntese de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ no forno de micro-ondas

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios-X para amostras sintetizadas sobre uma superfície do susceptor (CuO + 30% Al₂O₃), submetido a 1, 2 e 5 minutos de aquecimento em forno de micro-ondas. Comparativamente é apresentado um difratograma para $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, sintetizado em nosso laboratório, pelo método convencional (3h/800°C). Em todos os casos, independentemente do tempo de exposição, observa-se que não ocorre formação significativa do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$.

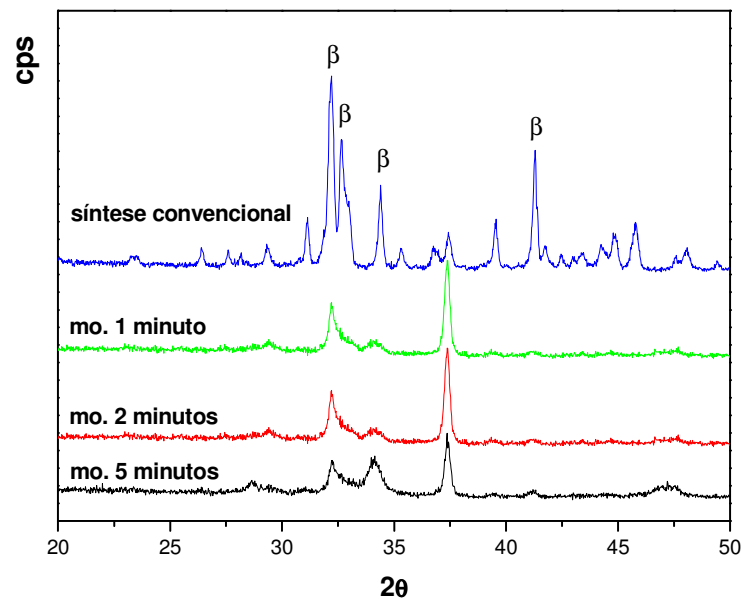


Figura 13: Difratoigramas de raios-X para β - Ca_2SiO_4 obtido pelo método convencional (gráfico em azul) e preparado utilizando-se forno de micro-ondas (mo) e diversos tempos de exposição, para uma superfície susceptora de óxido de cobre (as reflexões relativas ao β - Ca_2SiO_4 estão assinaladas por β).

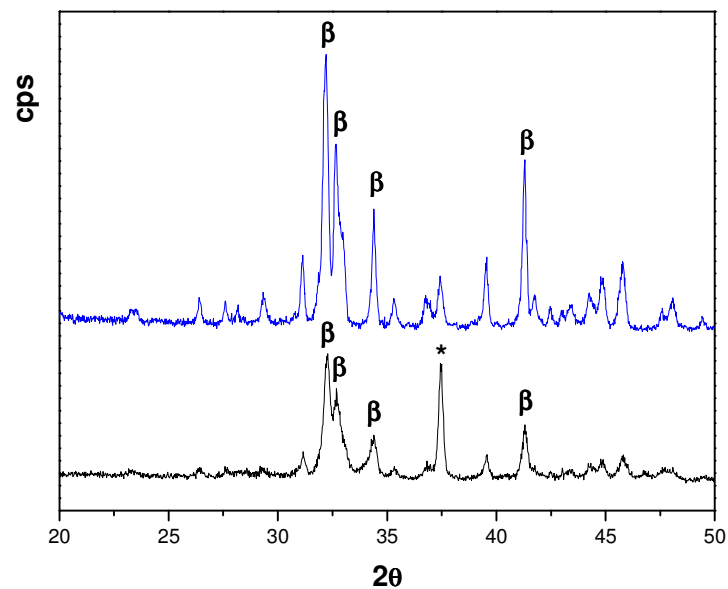


Figura 14: Difratoigramas de raios-X para β - Ca_2SiO_4 obtido pelo método convencional (em azul) e preparado utilizando-se forno de micro-ondas (em preto). A amostra foi colocada sobre uma superfície susceptora por 10 minutos (as reflexões do β - Ca_2SiO_4 estão assinaladas por β ; *: não determinado).

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X do β -Ca₂SiO₄ obtido pelo método convencional (3h/800°C) e o resultado para as sínteses realizadas no forno de micro-ondas por 10 minutos e sobre uma superfície susceptora. Pode-se observar que os difratogramas em ambos os casos são muito semelhantes, à exceção do pico marcado com asterisco. O pico assinalado pode corresponder tanto a uma reflexão do β -Ca₂SiO₄ como devido à presença de óxido de cálcio residual. Aumentando-se o tempo de exposição à radiação para 10 minutos, o resultado da síntese foi muito próximo ao esperado.

Como a amostra é colocada sobre a pastilha formando uma camada espessa, a temperatura na parte superior dessa camada é menor que a da parte inferior que está em contato com a superfície da pastilha, portanto não formou completamente o β -Ca₂SiO₄, mesmo aumentando-se o tempo de exposição.

A figura 15 apresenta os difratogramas de raios-X para o β -Ca₂SiO₄ obtido pelo método convencional (3h/800°C), e para amostras de β -Ca₂SiO₄ obtidas após 5 e 10 minutos de exposição à radiação em forno de micro-ondas entre duas pastilhas do susceptor (sandwich).

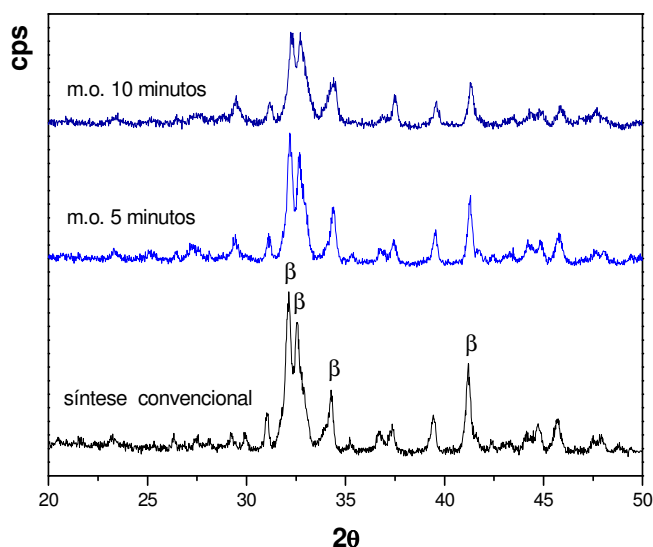


Figura 15: Difratogramas de raios-X para β -Ca₂SiO₄ obtido pelo método convencional (curva inferior) e preparado utilizando-se forno de micro-ondas (mo) entre duas pastilhas (sandwich). As reflexões associadas ao β -Ca₂SiO₄ estão assinaladas por β .

Pode-se observar que nestes dois casos foi possível a obtenção do β -Ca₂SiO₄, uma vez que as principais reflexões para os materiais obtidos por micro-ondas são idênticas às do β -Ca₂SiO₄.

Quando a amostra está entre duas pastilhas do susceptor, o aquecimento é feito pelas duas superfícies, garantindo um aquecimento uniforme por toda extensão da amostra.

Os métodos de síntese do β -Ca₂SiO₄ via tratamento hidrotérmico são bastante distintos até a obtenção do silicato intermediário (ISHIDA, 1994; GUERRERO, 2000; RODRIGUES, 1999; 2003), na fase da decomposição térmica, eles utilizam temperaturas semelhantes entre 600 e 1200°C durante 3 horas. Se compararmos com o que foi desenvolvido neste trabalho, para a mesma etapa, veremos que não foi só o tempo que diminuiu muito, mas também o consumo de energia, trazendo ganho ambiental e perspectiva de redução de custos no processo produtivo.

Comparativamente, sem contar o tempo de pré-aquecimento do forno convencional, este consome cerca de 1700W/h, então no processo seriam gastos 5100W. Um forno de micro-ondas consome em média 1500W/h, nessa síntese seriam gastos 250W, se o tempo for de 10 minutos. Economia de 4850W.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos estudos realizados pode-se concluir que:

1. Foi possível a obtenção do silicato de cálcio (β -Ca₂SiO₄) em apenas 5 minutos utilizando o forno de micro-ondas como fonte de energia, tempo bem menor que dos métodos convencionais em torno de 3 horas a 800 °C. Vantajoso do ponto de vista econômico e correto do ponto de vista ambiental, por consumir menos energia elétrica na síntese.

2. O estudo da distribuição da radiação de micro-ondas na cavidade do forno foi fundamental para localizar a posição ideal para aquecimento da amostra através do material susceptor.

3. O óxido de cobre funcionou bem como susceptor de micro-ondas, transferindo energia térmica para a amostra de forma eficiente. E quando utilizado com óxido de alumínio sua área incandescente aumenta.

A sintetização de silicatos em forno de micro-ondas é inovadora uma vez que esses não são susceptíveis a essa radiação, com o uso de susceptores abre caminho para a síntese de outros materiais não susceptíveis.

Deixo a sugestão para o desenvolvimento de uma célula reacional maior, que aperfeiçoaria a síntese em quantidades maiores, tornando a técnica mais eficiente e vantajosa.

REFERÊNCIAS

- ¹ NEAS, E. D.; COLLINS, M. J. Microwave heating: Theoretical concepts and equipment design. In: **Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice**. H. M. KINGSTON and L. B. JASSIE (eds.), cap. 2, ACS, Washington, 1988.
- ² POUGNET, M. A. B.; Modification of a commercial microwave oven for applications in the chemical laboratory. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 64, n. 2, p. 529-531, 1993.
- ³ BHAT, M. H.; CHAKRAVARTHY, B. P.; RAMAKRISHNAN, P. A.; LEVASSEUR, A. AND RAO, K. J. Microwave synthesis of electrode materials for lithium batteries. **Bull. Mat. Sci.**, v. 23, n.6, p. 461-466, 2000.
- ⁴ KOMARNENI, S.; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C.; KATSUKI, H. Microwave hydrothermal synthesis of nanophase Ferrites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 11, p. 3041-3084, 1998.
- ⁵ DAI, C.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; YANG, Y.; CAO, L. AND XIA, F. Microwave synthesis of ultrafine silicon carbide whiskers. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 5, p. 1274-1276, 1997.
- ⁶ KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S. e DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em fornos de microondas. **Cerâmica**, v. 52, p. 50-56, 2006.
- ⁷ ZHOU, G. T.; PALCHIK, O.; POL, V. G.; SOMINSKI, E.; KOLTYPINA, Y.; Gedanken, A. Microwave-assisted solid-state synthesis and characterization of intermetallic compounds of Li_3Bi and Li_3Sb . **J. Mat. Chem.**, v. 12, p. 2607-2622, 2003.
- ⁸ MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Microondas em síntese química. In **Neoquímica: A Química Moderna e suas Aplicações**. N. Hall (editor), p. 65-71, Bookman, São Paulo, 2000.
- ⁹ MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

- ¹⁰ BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABATINI, E. Aquecimento em forno de microondas / Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.
- ¹¹ GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chem. Soc. Rev.**, v. 27, p. 213-223, 1998.
- ¹² WALKER, J. The secret of a microwave ovens rapid cooking action is disclosed, **Scientific American**, v. 256, 98, 1987.
- ¹³ ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Anal. Chem.**, v. 47, n.8, p. 1475-1477, 1975.
- ¹⁴ NADKARNI, R. A. Applications of microwave oven sample dissolution in analysis. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 2233, 1984.
- ¹⁵ ARRUDA, M. A. Z. Mecanização no preparo de amostras por microondas: O estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.
- ¹⁶ SADICOFF, B. L.; AMORIM, M. C. V. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com microondas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 557-559, 2000.
- ¹⁷ GRAEBIN, C. S.; EIFLER-LIMA, V. L. O uso do forno de microondas na síntese orgânica em fase sólida. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 73-76, 2005.
- ¹⁸ DEKSNYS, T. P.; MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese de Al₂O₃/SiC em forno de microondas: Estudo de parâmetros do processo. **Cerâmica**, v.51. p. 343-348, 2005.
- ¹⁹ MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. **Cerâmica**, v. 53, p. 108-115, 2007.
- ²⁰ TAYLOR, H. F. W. La química de los cementos. **Enciclopédia de La Química Industrial**. Vol. 1, URMO, 1967.
- ²¹ BASÍLIO, F. A. Cimento Portland para barragens. **Colóquio Paraguaiense Brasileiro sobre tecnologia do concreto-massa**. Assunción Paraguay, 1974.

²² SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. **Relatório anual**, 2008. Disponível em: <<http://www.snic.org.br>>. Acesso em 21 dez.2009, 09:00.

²³ YOUNG, J. F.; Mindess, S. **Concrete**. Prentice-Hall, New Jersey, 1981.

²⁴ TAYLOR, H. F. W., **Cement Chemistry**. Academic Press, London, 1990.

²⁵ LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1971.

²⁶ ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; SHARP, J. H. Effect of Temperature on the Hydration of the Main Clinker Phases in Portland Cements: Part I, Neat Cements. *Cem. Concr. Res.*, v. 28, n. 9, p. 1245-1257, 1998.

²⁷ DAVIDOVITS, J., Global Impact on the Cement and aggregates Industries. **5th international Global Warming Conference**, San Francisco, v. 6, n. 2, p. 263-278, 1994.

²⁸ KURDOWSKI, W.; DUSZAK, S.; TRYBALSKA, B., Belite Produced by Means of Low-Temperature Synthesis. *Cem. Concr. Res.*, v. 27, n. 1, p. 51-62, 1997.

²⁹ BURGER, D.; LUDWIG, U. Synthesis of calcium silicates at low temperature and influences on their reactivity. **8th International Congress on Cement Chemistry**, p. 372-378, 1989.

³⁰ FUKUDA, K.; MAKI, I.; ITO, S. Remelting Reaction Within Belite Crystals During cooling. *J. Am. Cer. Soc.*, v. 75, n. 10, p. 2896-2898, 1992.

³¹ NETTLESHIP, I. ; SLAVICK, K. G.; KIM, Y. J.; KRIVEN, W. M. Phase Transformations in Dicalcium Silicate: I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained. *J. Am. Cer. Soc.*, v. 75, n. 9, p. 2407-2419 (1992).

³² LIU, B.; ZENG, H. C. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50nm. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 125, n. 15, p. 4430-4431, 2003.

³³ ILER, R. K., The Chemistry of Silica and Silicates. New York, **Plenum Press**, 1979.

³⁴ KALOUSEK, G. L., LOGIUDICE, J. S. and DODSON, V. H., "Studies on the Lime-Rich Solid Phases in the System Lime-Silica-Water. *J. Am. Cer. Soc.*, v. 37, n. 1, p. 7-13, 1954.

- ³⁵ FUKUDA, K.; MAKI, I.; TOYOTA, K.; ITO, S. Structure and Microstructure in Phosphorous-Bearing Ca_2SiO_4 Solid Solutions. *J. Am. Cer. Soc.*, v. **77**, n. 10, p. 2615-2619, 1994.
- ³⁶ KIM, Y. J.; NETTLESHIP, I.; KRIVEN, W. M. Phase Transformation in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms. *J. Am. Cer. Soc.*, v. **75**, n. 9, p. 2407-2419, 1992.
- ³⁷ ISHIDA, H.; MABUSHI, K.; SASAKI, K.; MITSUDA, T. Low-Temperature Synthesis of β - Ca_2SiO_4 from Hillebrandite. *J. Am. Cer. Soc.*, v. **75**, n. 9, p.2427-2432, 1994.
- ³⁸ OKADA, Y., ISHIDA, H.; MITSUDA, T. Thermal decomposition of Tricalcium Silicate Hydrate. *J. Am. Cer. Soc.*, v. **77**, n. 9, p. 2277-2282, 1994.
- ³⁹ FUKUDA, K.; Maki, I.; Toyota, K.; Ito, S. Kinetics of the β -to- β' Polymorphic Phase Transition of Ca_2SiO_4 Solid Solutions. *J. Am. Cer. Soc.*, v. **76**, n. 7, p. 1821-1824, 1993.
- ⁴⁰ GUERRERO, A.; GOÑI, S.; MACIAIS, A. Durability of new ash-belite cement mortars in sulfated and chloride médium. *Cement and concrete research*, v. **30**, p. 1231-1238, 2000.
- ⁴¹ GEORGESCU, M.; TIPAN, J.; BANDANOIU, A.; CRISAN, D.; DRAGAN, I. Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing. *Cement S. Concrete Composites*, V. **22**, p. 315-319, 2000.
- ⁴² RODRIGUES, F. A.; MONTEIRO, P. J. M. Hydrothermal Synthesis of Cement from Rice Hull Ash. *J. Mat. Sci. Letters*, v. **18**, n. 19, 1551-1552, 1999.
- ⁴³ RODRIGUES, F. A. Low-Temperature Synthesis of Cements From Rice Hull Ash. *Cem. Concr. Res.*, v. **33**, p.1525-1529, 2003.
- ⁴⁴ GRUPO EXACTA. **Tabelas de conversões**. Disponível em: <http://www.exacta.ind.br/tabelas_pdf/tipo_k.pdf>. Acesso em 10 mai. 2007, 15:00.
- ⁴⁵ ROMANO, Jonatas Silva. **Síntese de silicatos híbridos obtidos a partir da casca de arroz**. Dissertação de mestrado em Biotecnologia, Universidade de Mogi das Cruzes, 2007.
- ⁴⁶ FLORES, E. M. M.; GUERRA, R. B.; SAIDELLES, A. P. F.; MARTINS, A. F. **Procedimento rápido para determinar a distribuição da potência total em fornos de microondas**. Livro de Resumos da 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 1998.

⁴⁷ MORALES-RUBIO, M.; CEREZO, J.; SALVADOR, A.; DE LA GUARDIA, M. Rapid acid hydrolysis of albumin in a microwave oven. **Microchem. J.** v. 47, p. 270-277, 1993.

⁴⁸ OLIVEIRA, André Fernando. **Desenvolvimento de sistema de injeção em fluxo com radiação focalizada no reator em um forno de microondas de uso doméstico.** Tese de doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)