

OBTENÇÃO DE MULITA A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS NATURAIS UTILIZANDO ATIVAÇÃO MECÂNICA

Feitosa, G (1); Pinheiro, D.G (1); Chinelatto, A.L(1), Chinelatto, A.S.A (1)
guilhermefeitosa@yahoo.com.br

(1) Universidade Estadual de Ponta Grossa – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais

RESUMO

A mulita, estrutura cerâmica constituída por alumina e sílica, está presente em diversas modalidades da indústria cerâmica, como a de refratários, cerâmica branca, revestimentos e cerâmicas avançadas. Isto se deve pelas propriedades deste material, como a elevada resistência mecânica e refratariedade, além de baixos coeficientes de expansão e condutividade térmica. Em contrapartida, sua fabricação é dificultada, pois demanda elevadas temperaturas. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais, utilizando ativação mecânica. A bauxita e o quartzo foram misturados na composição estequiométrica e o material foi moído em moinho de alta energia por diferentes tempos. Em seguida os pós moídos e não moídos foram sinterizados em diferentes temperaturas. A caracterização foi feita por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos demonstram a formação de mulita a uma temperatura inferior que a necessária para formação da fase em material não moído.

Palavras-chave: Mulita, bauxita, síntese, moagem de alta energia e sinterização.

INTRODUÇÃO

A mulita é um material promissor para aplicações tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas avançadas. O grande interesse nos últimos anos pelo estudo das cerâmicas muliníticas e compósitos de matriz mulinítica se deve as propriedades únicas que este material apresenta, tais como, baixa densidade ($3,17\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($k=2.0\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixa expansão térmica ($20/200^\circ\text{C}= 4\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon=6.5$ em MHz), boa estabilidade química, alta refratariedade, e boas propriedades a altas temperaturas [1-2].

Devida a sua raridade mineralógica e o aumento da demanda, tornou-se importante o estudo de métodos de síntese da mulita [3-6].

A mulita de composição elemental $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ tem sido preparada a partir de uma grande variedade de matérias-primas naturais ou sintéticas, no qual diferentes rotas e temperaturas de mulitização são observadas [7].

A mulita a partir de processos químicos como sol-gel, hidrólise, co-precipitação, entre outros, podem ser obtidas em temperaturas próximas à 1000°C , sendo as desvantagens desses processos o alto custo dos reagentes, procedimentos complexos e o baixo volume de produção [8-13].

A formação de mulita a partir de pós reativos, ocorre através de reações no estado sólido ou por decomposição térmica. No caso das misturas estequiométricas de pós de alumina e sílica, a mulitização ocorre através de reações no estado sólido entre temperaturas de 1400°C e 1800°C [3-6]. Uma alternativa de síntese, com menor custo, é a utilização de pós de matérias-primas naturais como: caulinita, caulim, silimanita, alumina, gibsitita, quartzo, boemita. Neste caso a formação de mulita se dá por decomposição térmica, através da liberação de sílica que reage com a alumina calcinada a temperatura aproximada de 1000°C [14-16].

A bauxita é um mineral composto principalmente de um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio (gibsitita, boemita, diásporo). A bauxita ainda possui uma quantidade variável de argilominerais, principalmente aluminossilicatos, óxido de ferro, sílica e titânia. Na calcinação da bauxita pode-se observar a formação de mulita primária e secundária. A mulita primária se forma a partir da caulinita encontrada na bauxita, a aproximadamente 1000°C . Já a mulita secundária se forma por precipitação a partir da fase líquida entre 1200°C e 1600°C [17-18].

Estudos têm mostrado que a ativação mecânica, além de ser utilizada na obtenção de pós cerâmicos nanométricos como zircônia [19], ferritas [20], supercondutores [21], tem sido também usada para promover reações em sistemas multicomponentes baixando significativamente a temperatura de calcinação [4]. A redução da temperatura de calcinação pode ser atribuída ao refino dos grãos/partículas do material precursor, o qual permite ocorrer um maior número de contato entre eles, aumentando a reatividade [4]. As vantagens do processo de moagem são o baixo custo e a disponibilidade de um grande número de óxidos como precursores, além da possibilidade de produzir pós com tamanho nanométrico.

Este trabalho apresenta os resultados preliminares do estudo da formação de mulita a partir da mistura entre pós de bauxita e pós de quartzo moídos em moinho de alta energia. A bauxita foi utilizada como fonte alumina.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas para obtenção da mulita foram: bauxita e o quartzito Pianaro. A bauxita e o quartzo foram misturados e moídos em moinho de bolas tradicional por 2 horas, e então secados em estufa e peneirados em peneira malha 80.

A mistura bauxita e quartzito na composição estequiométrica 3:2 respectivamente, foi submetida à moagem de alta energia, em um moinho do tipo Attritor da marca Union Process, modelo 01HD, com frasco e meios de moagem de zircônia. O poder de moagem utilizado foi de 20:1 (bolas:material). Os tempos de moagem utilizados foram de 5 e 10 horas. Após as moagens os pós foram caracterizados por difração de raios X utilizando o difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(Cu)$, velocidade de varredura de $2^{\circ}/min$ e 2θ variando de 10° a 90° X.

Os pós submetidos à moagem de alta energia e o pó não moído foram conformados na forma cilíndrica, com aproximadamente 0,8g de material em uma prensa uniaxial.

As amostras moídas e não moídas foram então sinterizadas num forno elétrico nas temperaturas de $1100^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ e $1300^{\circ}C$, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ e patamar de queima de 4 horas.

Após a sinterização as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, nas mesmas condições citadas acima, para a verificação da formação da fase mulita.

Para a observação da morfologia da mulita foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura, sendo o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS 550, o equipamento utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a difração de raios X para as amostras moídas por 5 e 10 horas de moagem. Pode-se observar que com o aumento do tempo de moagem, ocorre um alargamento dos picos e redução da intensidade, isto provocado provavelmente pela cominuição das partículas, o que causa uma redução no tamanho de partículas do material.

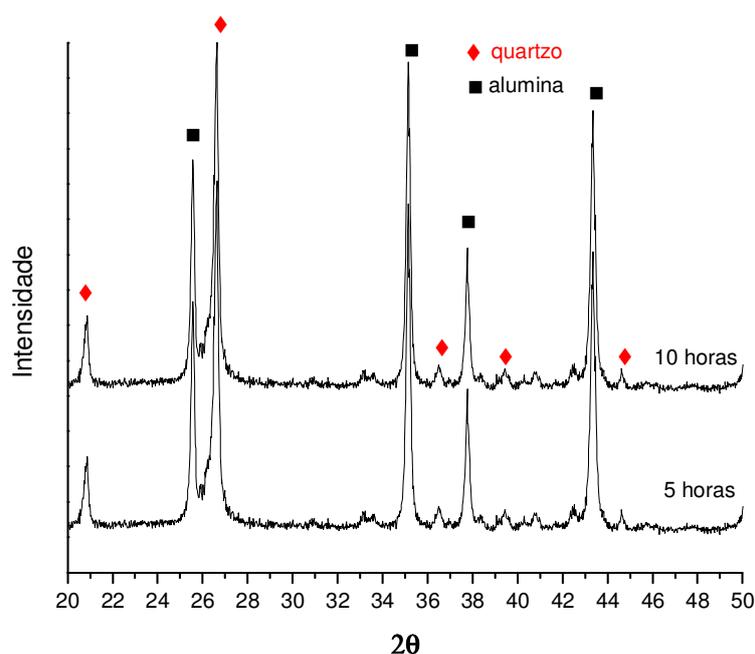


Figura 1 – Difração de raios X para mistura bauxita-sílica moída por 5 e 10 horas.

Nas figuras 2 e 3 são mostradas as difrações de raios X para as amostras das misturas de bauxita-sílica submetidas a 5 e 10 horas de moagem, respectivamente e sinterizadas nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1300°C.

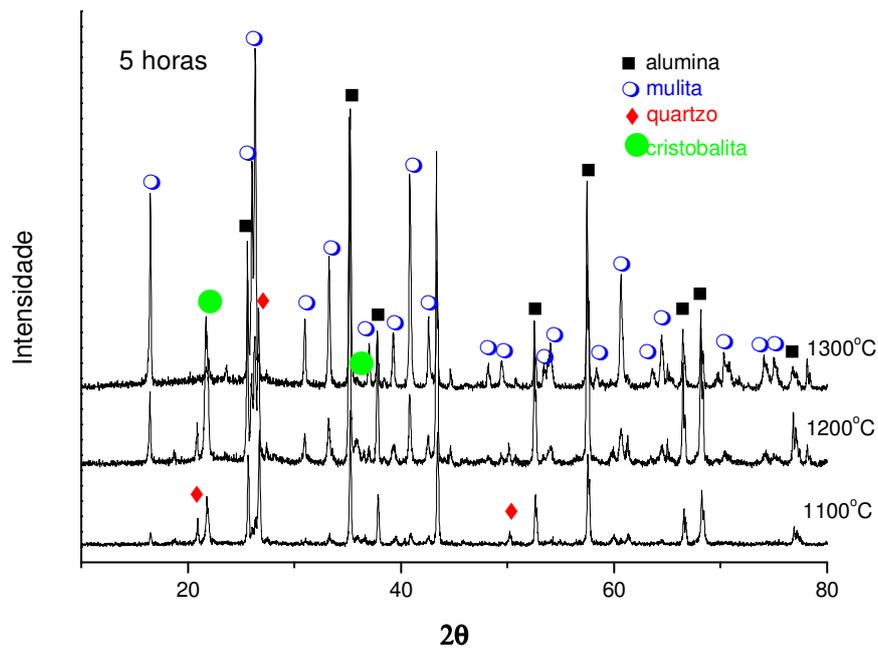


Figura 2 – Difração de raios X para mistura bauxita-sílica moída por 5 horas.

Para a amostra moída por 5 horas, na temperatura de 1100°C, observa-se que se inicia a formação da fase mulita, pois os picos referentes a essa fase aparecem com pequena intensidade e, tem-se o aparecimento dos picos referentes à cristobalita. Os picos de maior intensidade são ainda referentes à alumina e a sílica (quartzo). Na temperatura de 1200°C, os picos referentes a cristobalita são intensificados enquanto a 1300°C, os picos de alumina e cristobalita diminuem de intensidade, sugerindo que ocorre a reação entre eles para a formação da mulita.

Observa-se que tanto para as amostras moídas por 5 horas quanto para as moídas por 10 horas, os picos de mulita são intensificados a temperatura de 1200°C. Também para as misturas moídas por 10 horas, na temperatura de 1300°C, observa-se o desaparecimento dos picos de quartzo e de cristobalita, a diminuição da intensidade dos picos de alumina e o aumento da intensidade dos picos de mulita, indicando a reação sílica-alumina para formação da mulita.

Na temperatura de 1300°C tem-se mulita e alumina como fases cristalinas majoritárias. Nesta temperatura ocorre a formação da maior quantidade de mulita no material.

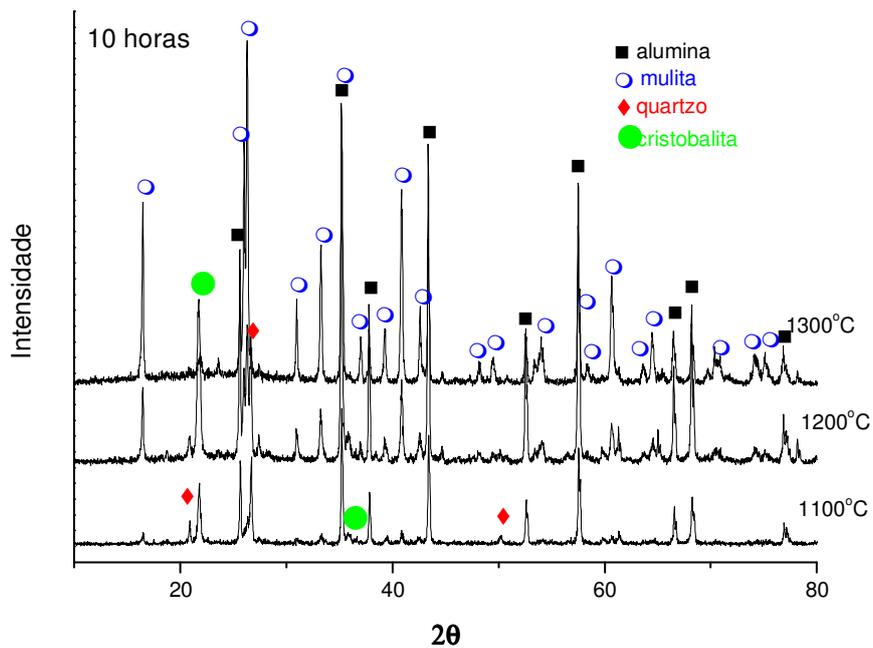


Figura 3 – Difração de raios X para mistura bauxita-sílica moída por 10 horas.

A figura 4 apresenta a difração de raios X da mistura não moída, moída por 5 horas e moída por 10 horas, sinterizadas a 1100°C. Nessa temperatura já se inicia a formação da fase mulita. Observa-se que, com o aumento do tempo de moagem, ocorre uma redução nos picos de quartzo e o aparecimento de picos de cristobalita. Esse fato pode ser melhor observado na figura 5, que apresenta apenas uma região da difração de raios-X, na qual se observam os picos de quartzo, cristobalita, mulita e alumina. Isso pode indicar que a moagem de alta energia está acelerando os processos de transformação durante a calcinação.

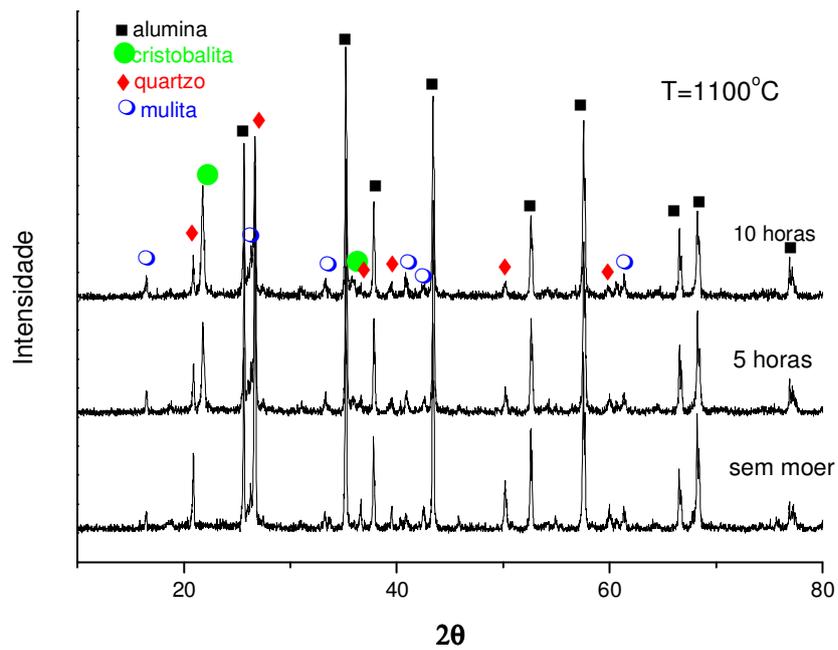


Figura 4. Difração de raios-X das misturas não moída, moída por horas e moída por 10 horas, sinterizadas a 1100°C .

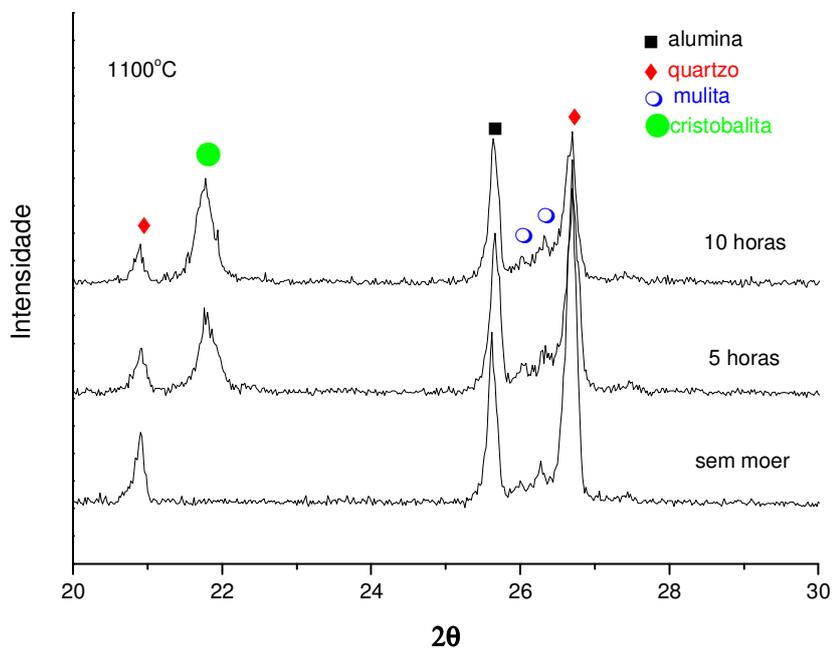


Figura 5. Região ampliada da difração de raios X das misturas não moída, moída por horas e moída por 10 horas, sinterizadas a 1100°C .

Na temperatura de 1300°C, o efeito da moagem também é observado. As figuras 6 e 7 apresentam a difração de raios X das misturas não moída, moída por 5 horas e moída por 10 horas, sinterizadas a 1300°C. Observa-se claramente que, o aumento do tempo de moagem acelera a formação da fase mulita, pois os picos de alumina são reduzidos e os picos de quartzo praticamente desaparecem. Essa fato, provavelmente ocorre, pois com a moagem de alta energia, ocorre o refinamento do pó, o que proporciona uma maior energia ao sistema, e a criação de defeitos na rede que facilita a interdifusão dos íons Si^{+4} e Al^{+3} . Assim sendo, isso causa uma redução na temperatura na formação da fase mulita.

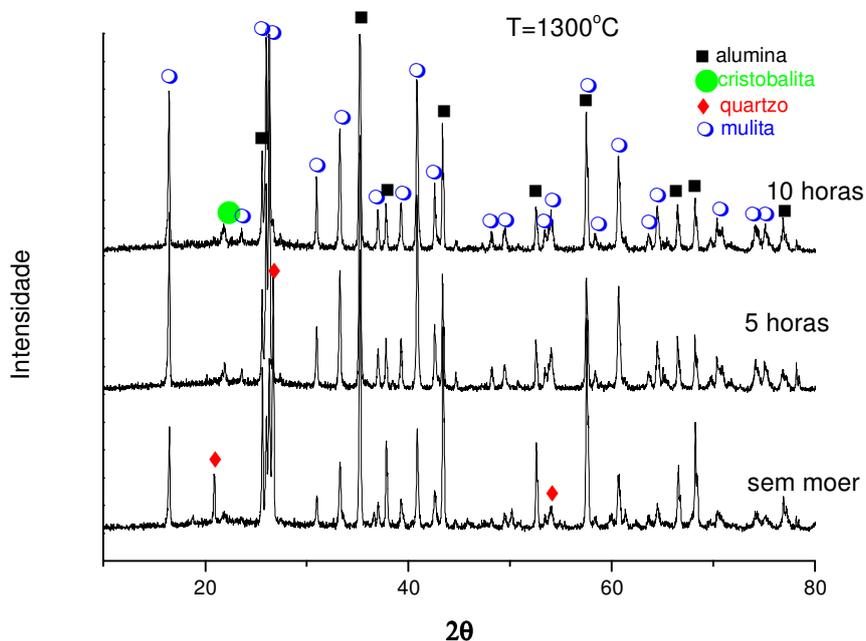


Figura 6. Difração de raios-X das misturas não moída, moída por horas e moída por 10 horas, sinterizadas a 1300°C.

O aumento do tempo da moagem de 5 para 10 horas não apresenta um efeito muito significativo na formação da mulita. Nota-se apenas um ligeiro aumento nas intensidades dos picos de mulita em função do aumento do tempo de moagem.

Na figura 8 observa-se a morfologia da mulita formada a partir da mistura bauxita-sílica submetida a 10 horas de moagem. A morfologia na forma de agulhas está identificada na figura.

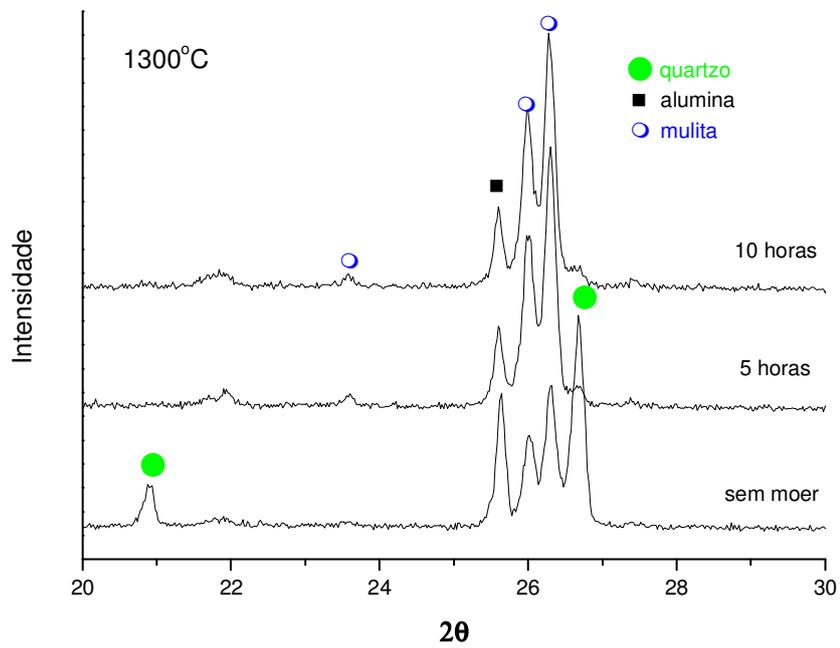


Figura 7. Região ampliada da difração de raios-X das misturas não moída, moída por horas e moída por 10 horas, sinterizadas a 1300°C.

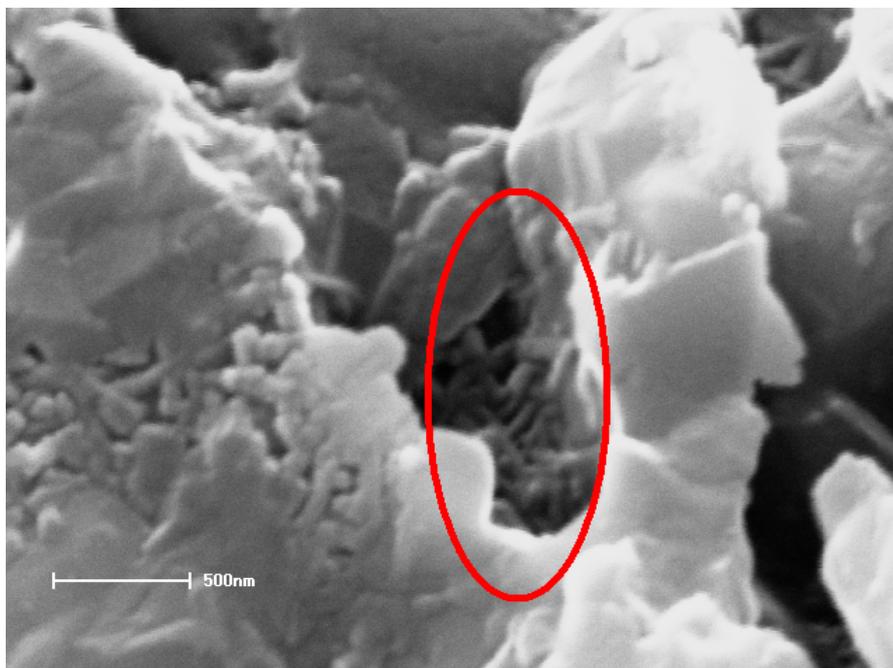


Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura da mistura bauxita-sílica à 1300°C.

CONCLUSÃO

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

- A mistura de bauxita-sílica pode se tornar um caminho econômico para produção de mulita.
- A moagem de alta energia altera o processo de formação da fase mulita. A moagem de alta energia, por meio da cominuição das partículas promove um aumento de energia do sistema, juntamente com a formação de defeitos que facilitam a interdifusão dos átomos diminuindo então a energia necessária na sinterização para formação de mulita.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHNEIDER, H. Thermal expansion of mullite. **J. Am. Ceram. Soc.**, 73 (1990), p.2073-2076.
- [2] BARTSCH, M.; SARUHAN, B.; SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H. Novel low-temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO₂-coated γ -alumina particle nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.74, p. 2448-2452, 1999.
- [3] MAZDIYASNI, K.S; BROWN, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, p. 548-552, 1972.
- [4] TUAN, W. H.; CHEN, C. Y. The processing of kaolin powder compact **Ceram Int.**, v. 27, p.795-800, 2001.
- [5] KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z. MA, J.; BOEY, F; HUANG, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process **Ceram, Int**, v. 30, p. 1313-1317, 2004.
- [6] LEE, W. E. RAINFORTH W. M. Structural oxides I: Al₂O₃ and mullite. In: Ceramic microstructures property control by processing, **Chapman & Hall**, London, UK, 1994.
- [7] OKADA, K. Activation energy of mullitization from various starting materials **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 377-382, 2008.

- [8] BOBKOVA, N. M.; KAVRUS, I. V.; RADION, E. V.; POPOVSKAYA, N. F. Formation of mullite obtained by coprecipitation. **Glass and Ceramics**, v.55, Nos 5-6, p.186-188, 1998.
- [9] JANACKOVIC, Dj.; JOKANOVIC, V.; KOSTIC-GVOZDENOVIC, Lj.; USKOKOVIC, D. Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis. **NanoStructured Materials**, v.10 (3), p.341-348,1998.
- [10] GERARDIN, C.; SUNDARESAN, S.; BENZIGER, J.; NAVROTSKY, A. Structural Investigation and Energetics of Mullite Formation from Sol-Gel Precursors. **Chem. Mater**, v.6, p.160-170, 1994.
- [11] TKALCEC, E.; IVANKOVIC H.; NASS, R.; SCHMIDT, H. Crystallization kinetics of mullite formation in difhasic gels containing different alumina components. **Journal of the Europe Ceramic Society**, v. 23, p.1465-1475, 2003.
- [12] SOLA, E. R.; ESTEVAN, F.; TORRES, F. J.; ALARCON, J. Effect of thermal treatment on the structural evolution of 3:2 and 2:1 mullite monofhasic gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.351, p.1202-1209, 2005.
- [13] KLEEBE, H, -J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGHER, G. Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2521-2433, 2001.
- [14] SAINZ, M. A.; SERRANO, F. J.; AMIGO, J. M.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. XRD micro structural analysis of mullite obtained from kaolinite-alumina mixtures, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.20, p.403-412, 2000.
- [15] TEMUJJIN, J.; MACKENZIE, K. J. D.; SCHEMUKER, M.; SCHNEIDER, H.; McMANUS, J.; WIMPERIES, S. Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite). **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.20, p.413-421, 2000.
- [16] REZAIIE, H. R.; RAINFORTH, W. H.; LEE, W. E. Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite with added α -alumina and sol-gel precursors, *Trans. Br. Ceram. Soc*, v.96, p.181-187, 1997.
- [17] PEREPELITSYN, V. A.; KORMINA, I. V.; KARPETS, P. A. Materials composition and properties of refractory bauxites. *Refractories and Industrial ceramics*. Translated from *Novye Ogneupory*, No. 8, pp. 66 – 73, August, 2005.
- [18] PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. (2000). Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I: Cerâmica, Jun., vol.46, n°.298, p.76-82.

[19] JIANG, J. Z.; POULSEN, F. W.; MORUP, S. Structure and thermal stability of nanostructure iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling **J. Mater. Res.**, v.14 [4], p. 1343-1352, 1999.

[20] NICOARA, G.; FRATILORU, D.; NOGUES, M.; DORMANN, J. L. VASILIU, F. Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by ball milling **Mater. Sci. Forum**, v. 235-238 [1], p. 145-150, 1997.

[21] SIMONEAU, M.; L'ESPERANCE, G. L.; TRUDEAU, M. L.; SCHULZ, R. Structural and magnetic characterization of granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanocrystalline powder **J. Mater. Res.**, v.9 [3], p. 535-540, 1994.

PRODUCTION OF MULLITE FROM NATURAL RAW MATERIALS USING MECHANICAL ACTIVATION

Mullite, ceramic structure consisting by alumina and silica, is present in different ceramic industry, as refractory, white ceramic, tiles and advanced ceramics. This is because this material presents high resistance mechanical and high resistance in high temperatures, beyond low expansion coefficients and thermal conductivity. On the other hand, the mullite production needs high temperatures. This work had as objective the production of mullite from natural raw materials, using mechanical activation. Bauxite and quartz had been mixed in the stoichiometric composition and the mixture was submitted to high energy milling for different times. Then non milled powders and milled powders had been sintered in different temperatures. The characterization was made by X Ray diffraction and scanning electronic microscopy. The results demonstrated that the high energy milling affects the mullite formation, decreasing the temperature in that it is formed. .

Key-Words: Mullite, bauxite, high energy milling