

# USO DA ENERGIA DE MICROONDAS PARA A SÍNTESE DA MULITA

L.N.L. Santana<sup>1</sup>; M.I. Brasileiro<sup>2</sup>; G.A. Neves<sup>1</sup>; R.R. Menezes<sup>3</sup>; H.L. Lira<sup>1</sup>; W.P. Gonçalves<sup>4</sup>  
Rua Aprígio Veloso, 820 – CEP 58109-970 – Campina Grande, PB, Brasil.

[lisiane@dema.ufcg.edu.br](mailto:lisiane@dema.ufcg.edu.br)

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/DEMa

<sup>2</sup> Aluna de Doutorado – UFCG/DEP

<sup>3</sup> Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/DEProd

<sup>4</sup> Bolsista de Iniciação Científica – DEMa/UFCG/PIBIC/CNPq

## RESUMO

*A grande quantidade de resíduo gerado pelas indústrias que beneficiam o caulim no Estado da Paraíba tem despertado interesse por diversos pesquisadores com o intuito de aproveitá-lo nos diversos segmentos industriais da cerâmica. A mulita é um material que possui grande importância tecnológica e muitos estudos vêm sendo realizados buscando obtê-la a partir de resíduos. Assim, este trabalho tem por objetivo analisar a viabilidade de utilização da energia de microondas como forma alternativa de sintetizar mulita a partir do resíduo de caulim. As composições estudadas (contendo resíduo de caulim e alumina) foram estabelecidas de acordo com a estequiometria da mulita. No aquecimento foi utilizado um forno de microondas doméstico modificado, e as variáveis analisadas foram a potência e o tempo de permanência no forno. Observou-se que o aumento destas variáveis favoreceu a produção da mulita.*

Palavras-chave: resíduo de caulim, mulita, energia de microondas.

## INTRODUÇÃO

Em razão do elevado volume de produção, as indústrias beneficiadoras de caulim, instaladas no Estado da Paraíba, são responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente. Esses resíduos incorporam grande conteúdo energético e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a serem utilizados como matéria-prima pelas indústrias de cerâmica <sup>(1)</sup>.

Pesquisas<sup>(2,3,4)</sup> vêm sendo dedicadas à reciclagem do resíduo do beneficiamento do caulim através de sua incorporação em formulações cerâmicas para a obtenção de mulita, visto que o resíduo de caulim apresenta teores elevados de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sendo um mineral muito raro na natureza, e os depósitos atuais não serem suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas, a mulita é um produto comum da reação de muitos alumino-silicatos em elevadas temperaturas <sup>(5,6,7)</sup>, fazendo com que muitos pesquisadores procurem

sintetizá-la, principalmente através de misturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , ou a partir de minerais que apresentam  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  em suas composições <sup>(8)</sup>.

O envolvimento da difusão iônica nas reações que antecedem a formação da mulita a partir da caulinita sugere que poderá ser possível explorar a energia de microondas para a sua preparação <sup>(9)</sup>.

O aquecimento por microondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor <sup>(10)</sup>. O primeiro delas é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético <sup>(11)</sup>.

Desta maneira, no processamento com microondas a energia é depositada diretamente no interior do material através de processos de interação molecular e atômica com o campo eletromagnético. Essa diferença na forma de aquecimento propicia várias vantagens ao processamento de materiais usando microondas com relação às técnicas de aquecimento convencionais <sup>(12,13)</sup>.

A síntese de materiais cerâmicos pelo aquecimento direto com microondas se depara com alguns problemas fundamentais. Primeiramente, as características de muitas cerâmicas de pequena absorção de energia de microondas em baixas temperaturas, o que torna o aquecimento inicial difícil <sup>(13)</sup>. Segundo, instabilidades térmicas podem ocorrer durante o aquecimento, o que leva ao fenômeno de “thermal runaway” descontrolado, provocando o aumento exponencial da temperatura e o aquecimento catastrófico da amostra <sup>(14,15)</sup>. Isso fez com que fossem desenvolvidas técnicas de aquecimento chamado aquecimento híbrido, que combinam o aquecimento com microondas e fontes de aquecimento por infravermelho <sup>(16,17,18)</sup>.

O aquecimento híbrido possibilita o aquecimento rápido de materiais transparentes às microondas em baixas temperaturas, bem como suaviza os gradientes térmicos em altas temperaturas, sendo aplicado no processamento de cerâmicas com altas e baixas perdas dielétricas <sup>(12)</sup>.

Assim, esse trabalho tem por objetivo a utilização da sintetização híbrida com microondas, usando material susceptor, na avaliação da obtenção da mulita a partir do resíduo do caulim.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: resíduo do processamento do caulim, proveniente da segunda etapa do beneficiamento (cedido pela empresa Caulisa Indústria S/A, Juazeirinho, PB) e alumina A1000SG (Alcoa Industrial, Chemicals Division, EUA). O resíduo do beneficiamento do caulim foi caracterizado em trabalhos anteriores<sup>(19)</sup>, sendo observado que o resíduo é composto por caulinita, mica e quartzo. A Tabela I apresenta as composições químicas do resíduo de caulim determinada por fluorescência de raios X (Shimadzu EDX-90) e da alumina (fornecida pelo fabricante).

Tabela I – Composição química das matérias-primas.

Matérias-Primas	P.F. <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
Resíduo de Caulim	6,75	52,68	33,57	0,93	55,72	0,12	-	-	0,08
Alumina <sup>b</sup>	-	0,03	99,80	0,02	-	-	0,02	0,03	0,06

<sup>a</sup> Perda ao Fogo, <sup>b</sup> Composição segundo o fabricante

A Tabela II apresenta as composições estudadas, formuladas com base na estequiométrica da mulita, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>. As composições 1M e 2M apresentam um excesso de sílica em relação à estequiometria.

Tabela II - Composições com resíduo de caulim e alumina.

Matérias-primas	Formulações (proporções em % massa)	
	Composição 1	Composição 2
Resíduo de Caulim	54	50
Alumina	46	50

As composições selecionadas foram misturadas a úmido em moinho de bolas por 2h, usando álcool etílico como meio de dispersão (tal como indicado na literatura)<sup>(20)</sup>, logo depois foram desaglomeradas suavemente em um almofariz. Após a desaglomeração o material foi umidificado (6,5 %, base seca) e granulado.

As amostras (50mm x 8mm x 6mm) foram obtidas por prensagem uniaxial (35MPa) e foram sinterizadas em um forno de microondas doméstico adaptado para

queimas rápidas utilizando material susceptor como agente auxiliar de aquecimento para a sinterização híbrida. As amostras foram submetidas a potências de 80 e 90% (potência de saída de 1,44kW e 1,62kW) em tempos que variaram de 10, 15 e 20 minutos, seguidas de resfriamento natural. A Figura 1 mostra o forno de microondas utilizado para a sinterização.



Figura 1 – Forno de microondas, em pleno funcionamento na sinterização das amostras.

As amostras também foram sinterizadas em forno convencional (Forno Maitec FE 50rp) com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 h nas temperaturas de 1400, 1450, 1500 e 1550 e 1600 °C.

Após a sinterização os corpos de prova foram submetidos a ensaios de caracterização física. Foi determinada a absorção de água, porosidade e densidade aparente pelo método de Arquimedes, com imersão em água. Os módulos de resistência à flexão (a três pontos) foram determinados à temperatura ambiente e com velocidade de 5 mm/min. Foi realizada a caracterização microestrutural dos corpos de prova através de difração de raios X, visando à determinação das fases cristalinas presentes nas amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela III apresenta as propriedades físicas e mecânica dos corpos-de-prova submetidos à sinterização híbrida em forno de microondas. Com base na Tabela III, pode-se verificar que, de forma geral, tanto para composição CM1 quanto para CM2, sinterizadas em forno de microondas, a absorção de água e a porosidade aparente diminuem e que a densidade aparente e a retração de queima aumentam com o aumento do tempo de queima e com o aumento da potência utilizada. Isto provavelmente se deve a formação da fase vítrea que age preenchendo os poros. Verifica-se que todas as composições tiveram acréscimo no módulo de ruptura com o aumento do tempo de sinterização e que a potência de 90% foi a que propiciou os

maiores módulos de ruptura, provavelmente em virtude das maiores temperaturas atingidas durante a queima e conseqüentemente menores porosidades e maiores teores de mulita.

Tabela III – Propriedades físicas e mecânica dos corpos sinterizados em forno de microondas

Amostra	Potência(%)	Tempo(min)	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	RQ (%)	MR (MPa)
C1M	80	10	31,11±0,3	14,65±0,2	2,13±0,006	0,033±0,01	2,02±0,3
C1M	80	15	15,03±0,8	6,01±0,34	2,5±0,015	0,067±0,04	39,28±0,3
C1M	80	20	9,73±0,2	3,86±0,09	2,52±0,01	0,2±0,01	43,93±1,9
C1M	90	10	33,03±1,4	15,75±0,7	2,1±0,04	0,05±0,02	2,6±0,1
C1M	90	15	10,39±1,4	4,13±0,53	2,51±0,01	2,3±0,01	42,2±2,7
C1M	90	20	3,07±0,3	1,18±0,12	2,67±0,02	3,30±0,33	48,5±2,1
C2M	80	10	32,56±0,7	15,35±0,43	2,12±0,01	0,03±0,01	1,33±0,01
C2M	80	15	21,57±0,8	9,61±0,6	2,16±0,33	0,23±0,33	31,74±0,5
C2M	80	20	11,19±0,8	4,25±0,3	2,63±0,01	1,63±0,06	46,14±3,3
C2M	90	10	31,44±0,54	14,76±0,31	2,13±0,01	0,03±0,01	1,62±0,15
C2M	90	15	21,83±0,75	9,07±0,36	2,41±0,03	2,33±0,07	36,3±1,04
C2M	90	20	1,43±0,02	0,53±0,41	2,68±0,02	3,62±0,3	52,11±3,6

A Tabela IV apresenta os valores das propriedades físicas e mecânica dos corpos-de-prova sinterizados em forno convencional. Pode-se observar que tanto a porosidade aparente quanto a absorção de água, das duas composições, diminuem com o aumento da temperatura. Isto se deve provavelmente, a quantidade de sílica presente na amostra, que forma em altas temperaturas uma grande quantidade de fase vítrea encobrendo desta maneira, os poros. Foi observado também que os valores da densidade aparente das duas composições diminuem com o aumento da temperatura. De acordo com Chen et al., <sup>(23)</sup> a densificação na mulitização na faixa de temperatura de 1300 – 1600 °C é relativamente baixa devido à formação da mulita secundária a partir da reação entre a fase vítrea e a alumina. Analisando os valores do módulo de ruptura pode-se observar que de 1400 a 1500 °C houve um aumento com a temperatura e para 1550 e 1600 °C, houve um decréscimo. Provavelmente, para as temperaturas superiores houve maior formação da fase líquida e a quantidade de alumina foi insuficiente para reagir com a mesma e formar mulita. A fase vítrea também pode ter prejudicado o comportamento mecânico do material estudado.

Tabela IV – Propriedades físicas e mecânica dos corpos sinterizados em forno convencional

Amostra	Temperatura (°C)	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	RQ (%)	MR (MPa)
C1	1400	6,57±0,06	2,62±0,02	2,51±0,001	3,91±0,11	51,47±1,2
C1	1450	3,88±0,3	1,57±0,11	2,47±0,02	3,21±0,06	59,54±1,2
C1	1500	0,93±0,01	0,38±0,0	2,44±0,01	3,01±0,12	70,72±2,2
C1	1550	0,90±0,01	0,38±0,0	2,38±0,02	2,24±0,09	57,93±1,7
C1	1600	1,30±0,43	0,57±0,2	2,29±0,01	0,95±0,12	47,14±1,9
C2	1400	6,74±1,2	2,65±0,51	2,55±0,04	4,6±0,0	46,65±1,4
C2	1450	3,23±0,001	1,27±0,001	2,53±0,001	3,6±0,01	51,4±1,5
C2	1500	0,59±0,3	0,24±0,12	2,50±0,02	3,5±0,2	73,2±0,6
C2	1550	0,7±0,23	0,29±0,1	2,42±0,02	2,52±0,21	56,04±0,7
C2	1600	2,93±0,01	1,28±0,01	2,28±0,01	0,83±0,13	56,01±0,5

Analisando as Tabelas III e IV, pode-se observar que os valores alcançados das propriedades físico-mecânicas, quando as amostras foram submetidas a sinterização em microondas com uma potência de 90% e tempo de 20 minutos, foram praticamente compatíveis com os valores das amostras submetidas a sinterização em forno convencional na temperatura entre 1400 e 1450°C. Provavelmente, as amostras sinterizadas em forno de microondas com potência de 90% e em tempo de 20 minutos, chegaram a temperaturas em torno de 1450°C. Ficou evidente a eficácia do microondas e da sinterização híbrida com material suscepto no que diz respeito a formação da mulita a partir do resíduo do caulim.

O padrão de DRX das amostras irradiadas por 10, 15 e 20 min são mostradas nas Figuras de 1(a e b) e 2 (a e b) com as composições 1M e 2M, respectivamente. Esses padrões de DRX fornecem mais informações sobre a natureza da síntese no microondas.

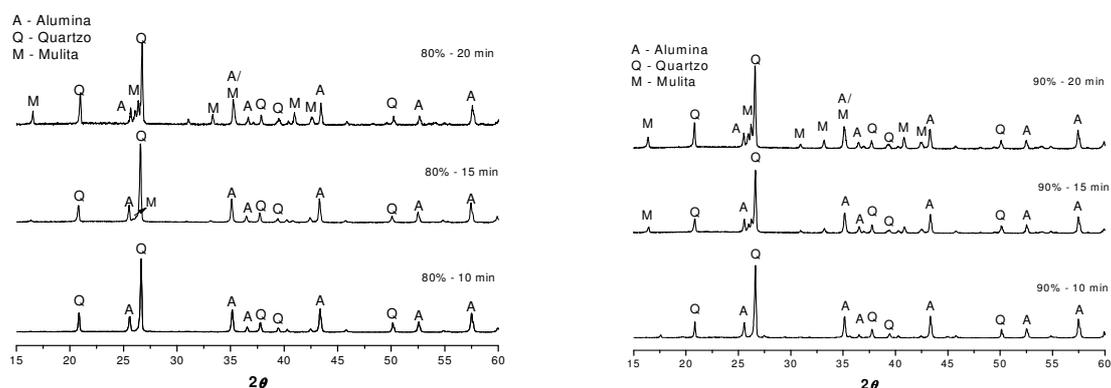


Figura 1a e 1b – Padrão do DRX para as amostras da composição 1 sinterizadas em forno de microondas com tempos de 10, 15 e 20 minutos nas potências de 80 e 90%, respectivamente.

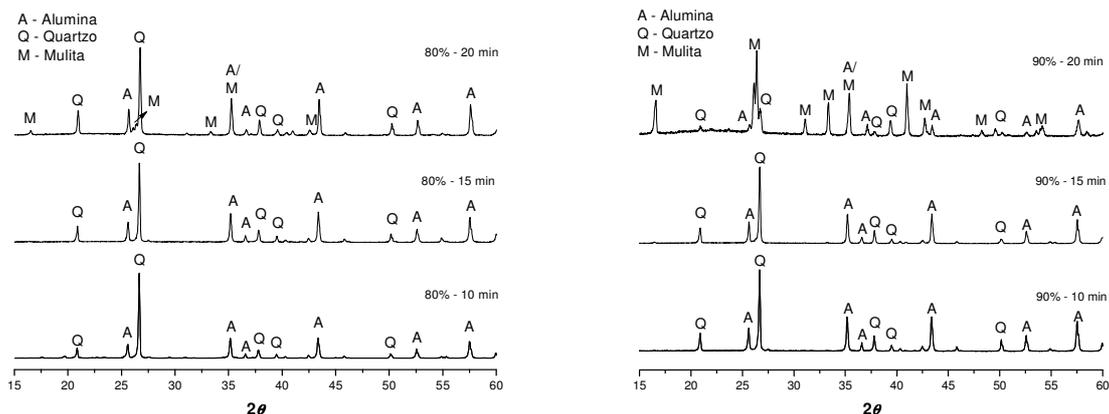


Figura 2a e 2b – Padrão do DRX para as amostras da composição 2 sinterizadas em forno de microondas com tempos de 10, 15 e 20 minutos nas potências de 80 e 90%, respectivamente.

A partir dos difratogramas, pode-se observar que ao final de 10 min a formação da mulita já pode ser vista. Os picos também mostram a presença de quartzo e da alumina. Segundo Liu <sup>(21)</sup>, em seus estudos, os picos mulíticos observados usando a energia de microondas e no tempo de 20 minutos, são provavelmente devido à formação da mulita primária.

Ainda observando os difratogramas, a intensidade dos picos de alumina diminui e os da mulita aumentam nas amostras com tempo de sinterização de 15 e 20 minutos. Segundo Ebadzadeh <sup>(22)</sup>, a quantidade de sílica na fase vítrea pode ser consumida pela adição de alumina. Além do mais, o produto da reação da sílica contida na fase vítrea e alumina é também uma fase mulita. A adição de alumina pode, desta maneira, reduzir a quantidade de fase vítrea e aumentar a quantidade de mulita, com o aumento da temperatura e/ou do tempo <sup>(23)</sup>, e neste caso, o aumento da potência provavelmente também favoreceria a formação da mulita. Como as formulações foram baseadas na estequiometria da mulita, a probabilidade da reação ocorrer é determinada pela concentração de um dos componentes presentes.

Analisando as potências utilizadas, pode-se dizer que a potência de 90% e tempo de 20 minutos, favoreceram a formação e crescimento dos picos da mulita em ambas as composições. E ainda, a composição 2M a qual contém uma quantidade maior de alumina, favoreceu a formação de maior quantidade de mulita.

## CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo analisar a viabilidade de utilização da energia de microondas como forma alternativa de sintetizar mulita a partir do resíduo de caulim. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- é possível a produção de corpos mulíticos a partir do resíduo do beneficiamento do caulim, utilizando a sinterização híbrida em forno de microondas;
- a evolução microestrutural das composições estudadas evidencia a eficácia do microondas para obter corpos mulíticos, sendo que ainda é necessário um ajuste adequado da potência com o tempo de processamento;
- os corpos sinterizados na maior potência e no maior tempo apresentaram melhores comportamentos das propriedades físicas que os demais
- a composição contendo mais alumina e sinterizada na potência de 90% e tempo de 20 minutos apresentou maior quantidade de mulita.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa de Pós-graduação e ao CNPq, processo nº479674/2007/8 pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BARATA, M. S., DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação Preliminar do Resíduo Caulínico das Indústrias de Beneficiamento de Caulim como Matéria-prima na Produção de uma Metacaulinita Altamente Reativa. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Janeiro / Março, 2002, Porto Alegre, Vol. 2, n. 1, p. 669-70.
- (2) BRASILEIRO, M.I. et.al. Mullite Preparation from Kaolin Residue. **Materials Science Fórum**, v.530-531, p. 625-630, 2006.
- (3) BRASILEIRO, M.I. et.al. Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. **Materials Science Forum** v.591-593, p. 799-804, 2008.
- (4) SANTANA, L. N. L. et.al. Influência das matérias-primas em corpos cerâmicos contendo resíduo de caulim. **Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. 2007, p. 1-12.
- (5) SCHNEIDER, H., SCHREUER, J., HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **Journal of the European Ceramic Society**, V.28, p.329-344, 2008.
- (6) SCHNEIDER, H., KOMANERNI, S. **Mullite**. Federal Republic of Germany, 2005.
- (7) VIEIRA, S.C., RAMOS, A.S., VIEIRA, M.T. Mullitization kinetics from silica and alumina-rich wastes. **Ceramics International**, v. 33, p. 59-66, 2007.
- (8) MONTEIRO, R.R., SABIONI, A.C.S., da COSTA, G.M. Preparação de mulita a partir do mineral topázio. **Cerâmica** 50 (2004), P.318-323.

- (9) PANNEERSELVAM, M. & RAO, K.J. Novel Microwave Method for the Synthesis and Sintering of Mullite from Kaolinite. **Chem. Mater**, v.15, p.2247-2252, 2003.
- (10) SANSEVERINO, A.M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25,4, p. 660-667, 2002.
- (11) HIRATA, Y., SAKEDA, K., MATSUSHITS, Y., SHIMADA, K., ISHIHARA, Y. **Journal American Ceramic Society**, v.72, p. 995,1989.
- (12) MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mullita e alumina. **Cerâmica**, v. 53. p. 218-226, 2007.
- (13) 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.
- (14) SPOTZ, M.S., SKAMSER, D.J., JOHNSON, D.L. Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating. **Journal American Ceramic Society**, v.78, p.1041-1048, 1995.
- (15) ROUSSY, G., BENNANI, A., THIEBAUT, J.M. Temperature runaway of microwave irradiated materials. **Journal Applied Physics**, v.62, p. 1167, 1987.
- (16) DÉ, A., AHMAD, I., WHITNEY, D., CLARK, D.E. Ceramic Transactions, Microwave: Theory and applications in materials processing, Eds: Clark, D.E., Gac, F.D., Sutton, W.H. **American Ceramic Society**, Westerville, v.21, p.319, 1991.
- (17) JANNEY, M.A., CALHON, C.L., KIMREY, H.D. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: I, zircônia – 8% mol yttria. **Journal American Ceramic Society**, v.75, 2, p. 341-346, 1992.
- (18) DÉ, A., AHMAD, I., WHITNEY, D., CLARK, D.E. Ceramic Transactions, Microwave: Theory and applications in materials processing, Eds: Clark, D.E., Gac, F.D., Sutton, W.H. **American Ceramic Society**, Westerville, v.21, p.329, 1991.
- (19) ALMEIDA, R. R. **Reciclagem de resíduo de caulim e granito para a produção de blocos e telhas**. 2006. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- (20) CHEN, C. Y.,TUAN W. H. The processing of kaolin powder compact. **Ceramics International** v.27, p. 795-800, 2001.
- (21) LIU, K.C., THOMAS, G. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- $\alpha$ -alumina. In: **J. Am. Ceram. Soc.** 77 (6), p.1545-1552, 1994.
- (22) EBADZADEH, T. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties. In: **Materials Science and Engineering A** 355, p.56-61, 2003.
- (23) CHEN, C. Y.,TUAN, W. H.,LAN, G.S. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. In: **Journal of the European Ceramic Society** v. 20, p. 2519-2525, 2000.

## USE OF MICROWAVE ENERGY FOR SYNTHESIS OF MULLITE

### ABSTRACT

The large amount of waste generated by industries that benefit the kaolin in the state of Paraíba has attracted attention by various researchers in order to make use of it in various segments of industrial ceramics. The mullite is a material that has great technological importance and many studies have been conducted trying to get it from

waste. This study aims to examine the feasibility of the use of microwave energy as an alternative to synthesize mullite from the residue of kaolin. The studied compositions (containing residue of kaolin and alumina) were established according to the stoichiometry of the mullite. Sintering was used in a modified domestic microwave oven, and the variables analyzed were the power and residence time in the oven. It was observed that the increase of these variables favored the production of the mullite.

Key-words: kaolin residue, mullite, microwave energy