OBTENÇÃO DE MULITA UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO-ONDAS - CAULIM E RESÍDUO DE ALUMINA

M. F. da Silva[1], V.J da Silva[1], R. R. Menezes[1], L. N. L. Santana[1], G. A. Neves[1], W.P.Gonçalves[1]
[1]Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB 58429-900,
mifelixsilva@hotmail.com

Mulita é uma fase cerâmica cristalina que apresenta excelentes propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, ópticas, despertando interesse em obtê-la sinteticamente, principalmente, através da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de minerais que apresentem esses óxidos, sendo o caulim um dos minerais de maior interesse. Na síntese com minerais, normalmente a adição do óxido de alumínio é uma das alternativas empregadas para se atingir a proporção da mulita. Este trabalho tem por objetivo obter mulita a partir de composições contendo caulim e um resíduo rico em alumina, utilizando a energia de micro-ondas. As matérias-primas foram caracterizadas (DRX e EDX) e formuladas composições de acordo com estequiometria da mulita. Após sinterização, os pós foram caracterizados por difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que o resíduo como fonte de Al_2O_3 em conjunto com caulim produz mulita em taxas de aquecimento rápido a partir da energia de micro-ondas.

Palavra-chave: mulita, micro-ondas, resíduo de alumina, caulim.

INTRODUÇÃO

O aquecimento com energia de micro-ondas é um processo na qual os materiais absorvem a energia eletromagnética volumetricamente e transformam em calor dentro da peça. Essa é a grande diferença entre o método convencional, pois nesse, caso o calor é transferido entre os objetos por mecanismos de condução, radiação e convecção, onde primeiramente a superfície dos materiais é aquecida e em seguida o calor é transferido para o interior da peça, formando, assim, um gradiente de temperatura. No entanto, o aquecimento por micro-ondas gera calor no primeiro no interior do material e, em seguida, aquece todo o volume. (1)

Observando essas características importantes ocorridas na peça, foi que a partir de 1988 ocorreu uma intensificação nos estudos voltados ao processamento de cerâmicas em micro-ondas.(2)

Dentre estes materiais cerâmicos surge a mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), um material de engenharia com alto potencial devido as suas excelentes propriedades, entre estas encontra-se sua alta resistência mecânica a baixas e altas temperaturas, baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade química e térmica.(3)

Na maioria dos processos de obtenção da fase mulita são utilizados precursores que possuem óxidos de silício e de alumina na composição, o caulim é atualmente um dos constituintes principais para se formar mulita, no entanto, apresenta uma quantidade reduzida de alumina(4), e quando submetido a aquecimento forma-se mulita e observar-se também a presença de fase vítrea.

Na indústria de extração de alumínio em uma das etapas do processo é obtido um resíduo que é um pó fino, proveniente de filtros eletrostáticos, que é descartado junto à lama vermelha em barragens e aterros industriais. A quantidade produzida desse material é de cerca de 1 a 2% da produção total de alumina.(5) Este resíduo é um produto heterogêneo composto de alumina-α, alumina de diferentes transições e hidróxidos.(6)

Várias pesquisas estão sendo desenvolvidas buscando reaproveitar resíduos, tanto na composição de massas cerâmicas como na síntese de minerais, como mulita. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo principal a síntese de mulita utilizando caulim e um resíduo proveniente da indústria de alumina para a síntese de mulita a partir da energia de micro-ondas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas para a síntese de mulita foram: caulim, resíduo de alumina e alumina. Todas foram fornecidas por empresas produtoras destes insumos.

A composição química dos precursores foi determinada por fluorescência de raios X (EDX-900 – Shimadzu), a caracterização mineralógica foi realizado em um difratômetro de Raios X (DRX-6000 – Shimadzu) operando com radiação Kα do Cu, 40KV, 30mA e faixa de varredura 2θ entre 5-60° e por fim foi obtida a análise microestrutural (SSX-550 – Shimadzu).

O caulim foi seco em estufa a 60 °C por dois dias e levado a moinho de bolas por 40 minutos e passado peneira ABNT N° 200. O resíduo de alumina foi submetido a temperatura de 600 ºC por 2 horas em forno convencional. Obedecendo a

estequiometria da mulita, $3Al_2O_3.2SiO_2$, foram preparadas composições contendo caulim + resíduo de alumina (CR) e caulim + alumina P (CA), em seguida os materiais foram levados ao misturador de bolas por 30 minutos para uma melhor homogeneização. Para uma das composições se adicionou a alumina, essa foi utilizada como padrão, com o objetivo de se avaliar as características do resíduo. As composições preparadas foram submetidas a tratamento térmico em forno micro-ondas, nas potências de 80 e 90 % e tempos de 10, 15 e 20 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 fornece as composições químicas das matérias-primas:

Tabela 1**.** Composições químicas das matérias-primas (%)

ÓXIDOS	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**SO_3**	**K_2O**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**P_2O_5**	**Na_2O**	**Outros**
Caulim	35,25	56,1	4,08	1,94	1,68	0,45	-----	----	0,5
Resíduo de alumina	90,85	1,37	6,96	-----	-----	-----	0,65	----	0,17
Alumina P	99,78	0,11	-----	-----	0,02	-----	-----	-----	0,09

(----) Ausência destes óxidos na composição química

Pode-se observar que, o caulim apresenta uma relação alumina/sílica de 0,57, o resíduo de alumina apresenta 55,6 % a mais de óxido de alumínio em relação ao caulim e 54,73 % a menos de sílica. O resíduo por ser uma matéria-prima que possui uma quantidade elevada de óxido de alumínio, pode vir a ser utilizado como fonte de Al_2O_3. Em relação a alumina P, observa-se que este material apresenta 99,78% de alumina.

A Figura 1 apresenta o difratograma do resíduo de alumina, alumina e caulim. Os picos característicos das fases contidas nas matérias-primas foram analisados com o auxílio de fichas catalográficas contidas no arquivo do difratômetro. Segue referências relacionadas as fichas para a caulim, 14-0164, resíduo de alumina e alumina, 10-0173 e 35-0121.

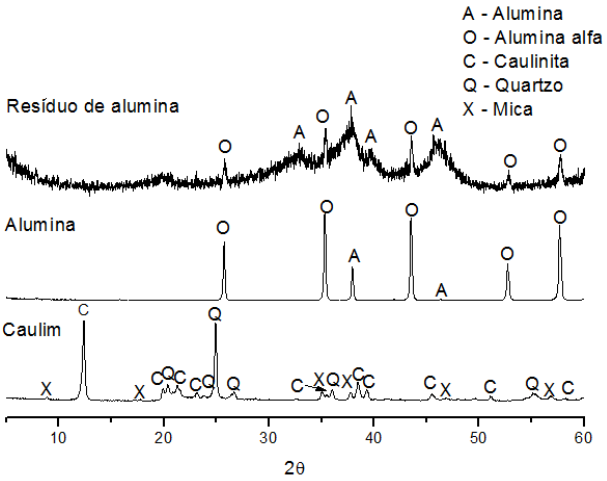


Figura 1 - Difratograma das matérias-primas: resíduo de alumina, alumina e caulim

A partir do difratograma das matérias-primas pode-se observar para o resíduo de alumina e alumina a presença dos picos característicos da Al_2O_3-α e alumina, e para o caulim picos característicos da caulinita, mica e quartzo.

A partir dos resultados da análise de química foram analisadas várias formulações buscando-se atingir quantidades de alumina e sílica mais próximas da estequiometria da mulita, $3Al_2O_3.2SiO_2$. A Tabela 2 apresenta a composição química de duas das formulações estudadas.

Tabela 2. Composição química das amostras CR e CA

	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	SO_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MnO	Outros
CR	54,72	42,71	0,57	0,37	0,35	0,05	0,02	0,01	1,2
CA	65,92	33,48	0,28	0,02	0,18	0,03	0,03	0,005	0,06

A Figura 2 mostra o difratograma da amostra CR, sinterizada na potência de (a) 80 % e (b) 90 %, ambas com tempos de 10, 15 e 20 minutos. Foram observadas as seguintes fases mineralógicas: mica, alumina, quartzo e mulita, no entanto, para o tempo de exposição de 10 minutos nas duas potências não houve formação de mulita. Provavelmente, o tempo de exposição não foi suficiente para que a reação de mulitização se completasse, ocorrendo a formação da fase com 15 minutos de exposição e continuando o comportamento com 20 minutos. Observa-se que no difratograma com a potência de 90 % e tempos de 15 e 20 minutos os picos de quartzo a aproximadamente 20 e 50° não foram identificados, ou seja, nessa

potência houve uma maior interação entre a sílica e alumina, favorecendo com isso uma aumento na formação da fase líquida e interação entre os íons alumínio.

O maior tempo de exposição pode ter proporcionado um aumento na temperatura, favorecendo a difusão dos íons, a fase líquida rica em sílica se enriquece gradativamente de íons de alumínio, aumenta-se as quantidades dos íons de silício e alumínio, a proporção estequiométrica Al_2O_3/SiO_2 aumenta. Ocorre assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu aumento que ocorre por difusão e precipitação dos íons.(7)

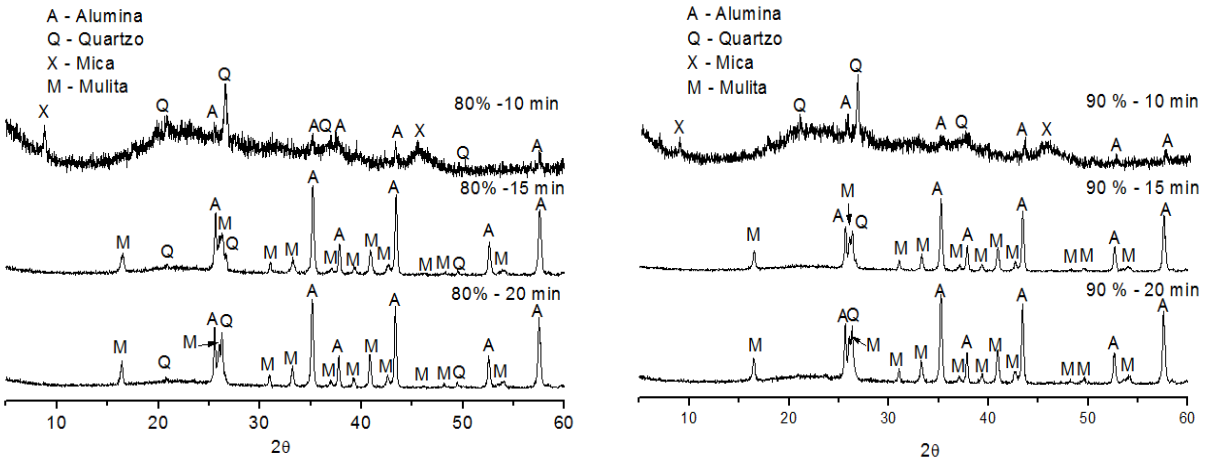


Figura 2 - Difratograma da amostra CR sinterizada na potência (a) 80 % e (b) 90 % e tempos de 10, 15 e 20 minutos

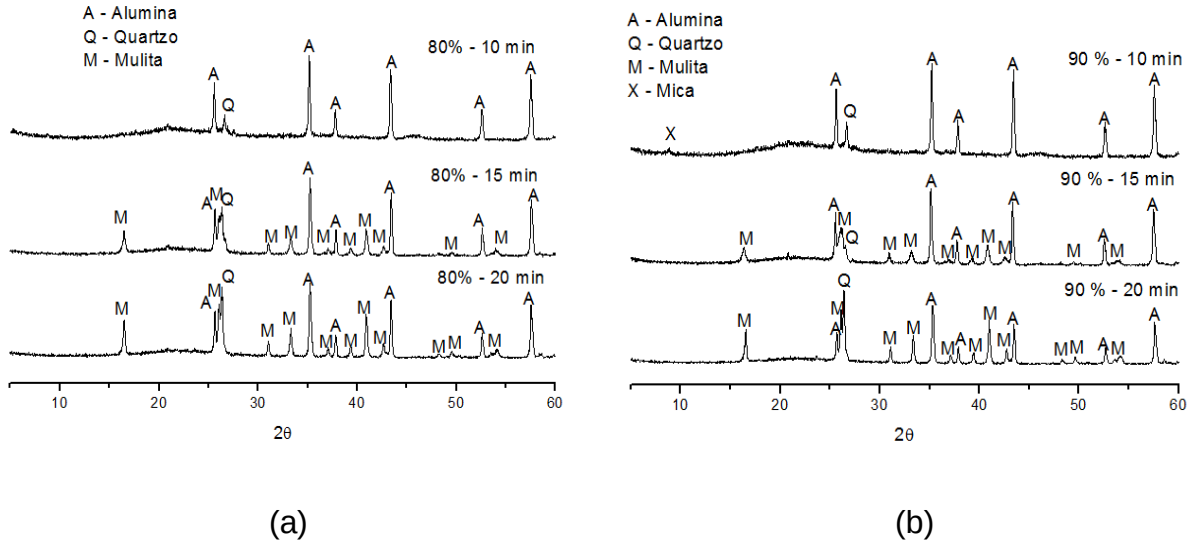


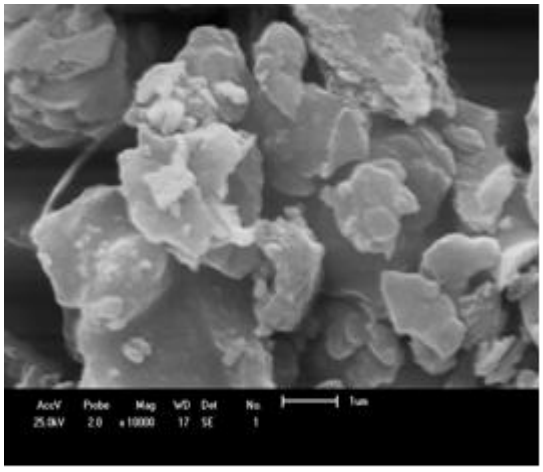
Figura 3 - Difratograma da amostra CA sinterizada na potência de (a) 80 % e (b) 90 % e tempos de 10, 15 e 20 minutos.

Na Figura 3 observa-se o mesmo comportamento do espectro de difração observado para a amostra CR (Figura 2), ou seja, não houve formação da fase mulita com tempo de exposição de 10 minutos, apenas picos característico da fase alumina, mica e quartzo, sendo mica, encontrada apenas na potência de 90 %. A partir de 15 minutos de exposição ocorreu reação de mulitização para as duas potências continuando o comportamento para o tempo de 20 minutos.

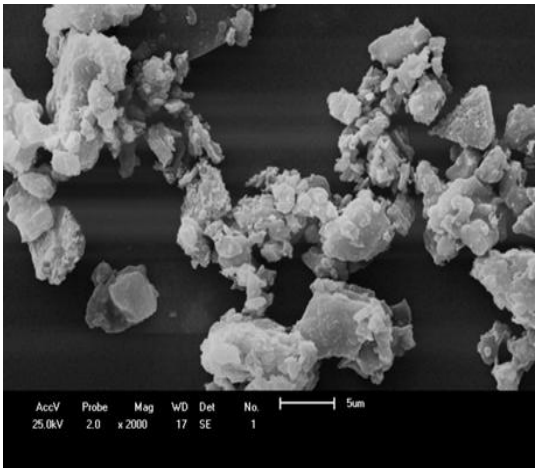
Comparando os resultados obtidos para a amostra CR e CA pode-se observar que o resíduo de alumina apresentou características semelhantes aos encontrados para a amostra CA, não ocorrendo

A reação de mulitização ($3Al_2O_3 + 2SiO_2$) e densificação de pós compactos pode ser acelerado utilizando a energia de micro-ondas em comparação ao aquecimento em forno convencional, estudos recentes mostram que a mulitização em pós compactos a partir da mistura de argila e alumina pode ser completada após 20 minutos de aquecimento em forno micro-ondas.[9]

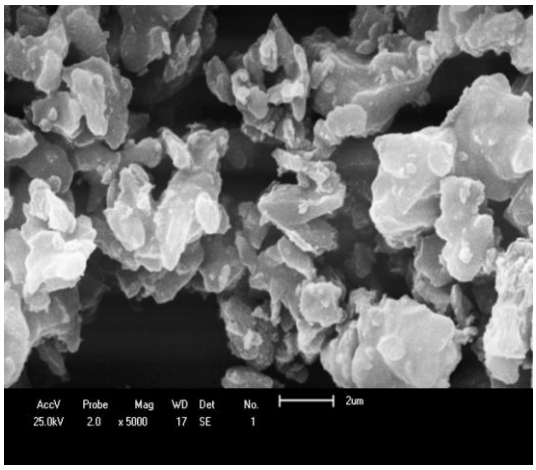
A Figura 4 apresenta a microestrutura obtida para a amostra CR sinterizada na potência de 90 % (a e b) e 80 % (c e d), tempos de 20 minutos e 15 minutos, respectivamente.



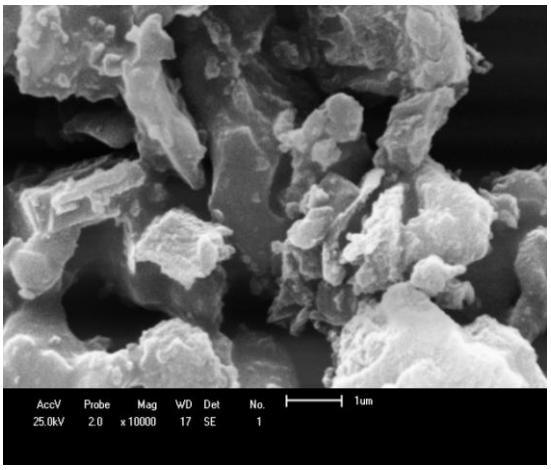
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4 - Difratograma da amostra CR sinterizada nas potências de 90 e 80 %, tempos de 20 minutos e 15 minutos.

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 4 é possível observar lâminas de partículas assimétricas e poucos grãos arredondados. Esta morfologia da mulita é comum quando a é obtida a partir de minerais argilosos, principalmente quando uma fase líquida se desenvolve durante a síntese, devido a presença de algumas impurezas como: CaO, Fe_2O_3 e Na_2O.[8]

CONCLUSÕES

Após análise dos resultados pode-se concluir que:

- O resíduo de alumina tem uma quantidade elevada de Al_2O_3, sendo um precursor adequado para ser adicionado ao caulim no processo de obtenção de mulita.
- A potência e o tempo de exposição durante o aquecimento em micro-ondas interferem sobre a cinética das reações, para as condições analisadas observou-se que os primeiros picos de mulita surgiram a partir de 15 minutos e que estes foram intensificados com o aumento da potência.
- A composição CR obteve características semelhantes a composição CA, sendo portanto, evidenciado que o resíduo de alumina em conjunto com o caulim favorece a formação da fase mulita.

REFERÊNCIAS

1. OGHBAEI, M., MIRZAEE, O., Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, Journal of Alloys and Compounds v. 494, p. 175–189, 2010.

2. MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas Cerâmica v. 53, p. 108-115, 2007.

3. KIM, B.M., CHO, Y.K., YOON, S.Y., STEVENS, R., PARK, H.C., Mullite whiskers derived from kaolin, Ceramics International v.35 , p. 579-583, 2009.

4. Esharghawi, A, Penot, C., Nardou, F., Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. Journal of the European Ceramic Society V. 29, p 31-38, 2009.

5. RUTZ, E.G., CARVALHO, C.F., PIRES, C.S., CURIEL, G.L., Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v.61(4), p. 443-448, 2008.

6. GUIMARAES I; LIRA H; GUIMARAES E; SILVA, S.K., Development and characterization of tubular ceramic membranes produced from an alumina residue, Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop, 2012.

7. MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C.. Mulitização em Refratários Utilizando diferentes Fontes Precursoras: Revisão; Cerâmica v.56 p. 368-375, 2010.

8. GANESH, I.; JOSE, M. F., Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, Ceramics International, no 35, p.2007–2015, 2009.

9. EBADZADEH, T., Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite. Journal of Alloys and Compounds v. 489, p. 125–129, 2010.

OBTAINMENT MULLITE USING MICROWAVE ENERGY - WASTE OF ALUMINA AND KAOLIN

Mullite is a crystalline ceramic phase that has excellent properties thermal, electrical, mechanical, optical, arousing interest in obtaining it synthetically, mainly by mixing Al_2O_3 and SiO_2 or from presenting these mineral oxides, being the kaolin minerals of interest. In the synthesis with minerals, usually the addition of the aluminum oxide employed is an alternative to achieving the proportion of mullite. This study aims to obtain mullite from kaolin and compositions containing a residue rich in alumina, using microwave energy. The raw materials were characterized (XRD and EDX) and formulated compositions according to the stoichiometry of the mullite. After sintering, the powders were characterized by x-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results indicated that the residue of alumina with kaolin produces mullite from microwave energy.

Keyword: mullite, microwave, waste alumina, kaolin