

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MULITA A PARTIR DE COMPOSIÇÕES CONTENDO CAULIM

M. F. da Silva¹, V.J da Silva¹, R. R. Menezes¹, L. N. L. Santana¹, G. A. Neves¹,
¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de
Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB
58429-900, mifelixsilva@hotmail.com

A mulita é uma fase do sistema sílica-alumina ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que vem sendo extensivamente estudada devido as suas excelentes propriedades, no entanto, é um mineral de ocorrência rara. Várias rotas de síntese estão sendo pesquisadas, com predominância de precursores de sílica e alumina submetidos a aquecimento em temperaturas elevadas. Este trabalho tem por objetivo analisar a influência da composição e da temperatura no processo de síntese da mulita. Foram utilizadas composições contendo caulim-alumina e caulim-resíduo de alumina, submetidas a sinterização em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 2 horas. Os pós obtidos foram submetidos a caracterização microestrutural, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados evidenciaram que para todas as temperaturas e composições houve a formação da fase mulita com aumento da intensidade dos picos para temperaturas mais elevadas.

Palavras-chave: argila, alumina, mulita, síntese.

INTRODUÇÃO

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é o único composto estável no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido as suas boas propriedades físicas (baixo coeficiente de expansão térmico, boa estabilidade térmica, resistência à deformação), pode ser aplicado tanto em cerâmicas densas como em porosas.⁽¹⁾ É uma cerâmica geralmente usada em altas temperaturas, como componentes estruturais de infravermelhos, janelas transparentes e pacotes eletrônicos.⁽²⁾

Mulita pode ser obtida a partir de matérias-primas que apresentem em sua composição óxido de silício e óxido de alumínio, as argilas e os minerais são algumas das matérias-primas que são bastante utilizadas nas pesquisas buscando obter mulita, entre as argilas destaca-se a caulinita. Essa argila esta disponível na

natureza em todas as partes do mundo, fazendo dela uma matéria-prima adequada para a produção de produtos de alto valor agregado.

Argilas caulínicas são constituídas principalmente de caulinita, que é um mineral argiloso caracterizado por uma estrutura em camadas (filossilicato) onde a folha contém uma camada de silício tetraédrico em sobreposição com uma camada de alumínio octaédrica (1:1 - grupo filossilicato).⁽³⁾

A formação da mulita a partir da caulinita sofre uma série de reações, onde durante o processo de aquecimento a baixas temperaturas perde água de estrutura formando um composto amorfo, e em temperaturas mais elevada se transforma em mulita.⁽⁴⁾ Pode se formar a partir de duas maneiras: (i) por transformação polimórfica de mulita cúbica entre 1150 a 1250 °C e (ii) pela nucleação da mulita na fase aluminossilicato amorfo e crescimento acima de 1250 °C⁽⁵⁾. Além disso, a composição da mulita formada por diferentes materiais de partida é diferenciada pela mulita obtida a partir do óxido de alumínio com variações na temperatura de sinterização.⁽⁶⁾

Como as argilas apresentam um teor de sílica maior que o da composição da mulita faz-se necessário a adição do óxido de alumínio, a fim de se obter a estequiometria adequada.⁽¹⁾

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. O resíduo não satisfaz as especificações industriais para a sua utilização ou para a produção de alumínio. A quantidade produzida desse material é de cerca de 1 a 2% da produção total de alumina.⁽⁷⁾ Este resíduo é um produto heterogêneo composto de alumina- α , alumina de diferentes transições e hidróxidos, devido ao seu processo de calcinação não ter sido completado.⁽⁸⁾

Com isso, a proposta deste estudo é avaliar a potencialidade do caulim como matéria-prima formadora de mulita em conjunto com um resíduo rico em Al_2O_3 para a produção da cerâmica mulita.

MATERIAIS E METÓDOS

As matérias-primas utilizadas para a síntese de mulita foram: caulim, resíduo

de alumina e alumina. Todas as matérias-primas foram fornecidas por empresas produtoras destes insumos.

A composição química dos precursores foi obtido 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 $K\alpha$ do Cu, 40KV, 30 mA e faixa de varredura 2θ entre 5-60°.

O caulim foi seco em estufa a 60 °C por dois dias e levado a moinho de bolas por 40 minutos e passado em peneira ABNT N° 200. O resíduo de alumina foi submetido a temperatura de 600 °C por 2 horas em forno convencional. Obedecendo a estequiometria da mulita, foram preparadas composições contendo caulim-resíduo de alumina (CR) e caulim-alumina (CA), em seguida os materiais foram levados ao misturador de bolas por 30 minutos para uma melhor homogeneização. A utilização da alumina como uma composição serve como comparativo para avaliar as características do resíduo. As composições preparadas foram submetidas a tratamento térmico em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 2 horas. Posteriormente os pós foram submetidos a caracterização mineralógica e microestrutural. A caracterização mineralógica foi realizada em um difratômetro de Raios X (DRX-6000 – Shimadzu) e a microestrutural em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu modelo SSX-550, equipamentos pertencentes ao laboratório de caracterização da UAEMa/UFCG.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

Tabela 1: Composições químicas das matérias-primas (%)

ÓXIDOS	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	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 por meio dos dados apresentados na Tabela 1 que o resíduo de alumina apresenta 55,6 % a mais de óxido de alumínio em relação ao caulim e 54,73 % a menos de sílica, observa-se também a ausência de vários óxidos que estão presentes no caulim e que não encontram-se no resíduo, por exemplo o óxido de ferro. Em relação a alumina P, observa-se que este material apresenta 8,93 % a mais de óxido de alumina em sua composição em comparação ao resíduo, e apresenta uma pequena quantidade de óxido de ferro, óxidos estes que não participam da composição química do resíduo. Já o caulim apresenta em sua composição aproximadamente 55 % de SiO_2 a mais e 55 % de Al_2O_3 a menos que o encontrado no resíduo, portanto, o resíduo em conjunto com o caulim supre a falta de óxido de alumínio necessário para a formação de mulita, devido a sua alta quantidade de Al_2O_3 presente em sua composição..

A análise mineralógica do resíduo de alumina, alumina e caulim pode ser observado com base na Figura 1.

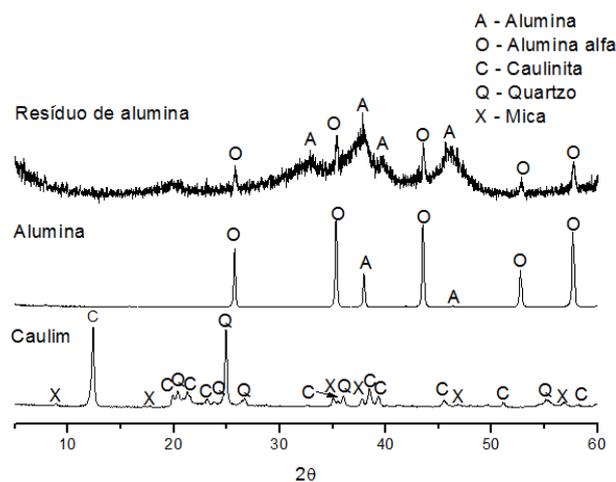


Figura 1 - Difratograma das matérias-primas: resíduo de alumina, alumina e caulim.

Os picos característicos das fases contidas nas matérias-primas foram obtidos em fichas catalográficas contidas no arquivo do difratômetro. Com isso, pode-se identificar pelo difratograma da Figura 1 as seguintes fases cristalinas: caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,07 e 3,56Å (14-0164), mica com a distância de 9,93Å (34-0175) e o quartzo caracterizado por 4,22 e 3,32Å (46-1045). Para o resíduo de alumina e alumina obteve-se os picos característicos da Al_2O_3 - α e alumina(10-0173 e 35-0121), respectivamente.

Com os dados obtidos a partir da análise química das matérias-primas foram formuladas composições buscando atingir quantidades de alumina e sílica que

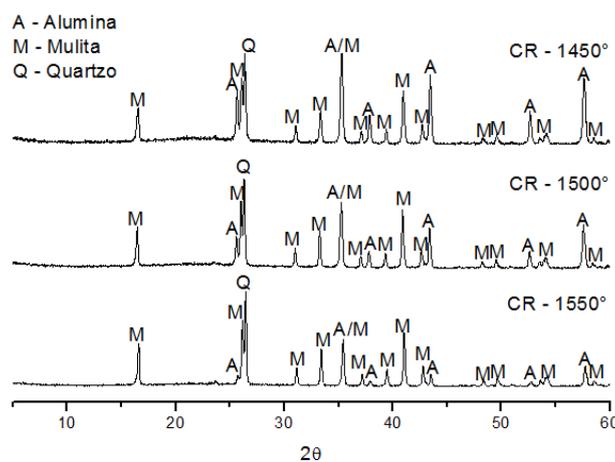
propiciassem a formação da fase mulita. As composições químicas das formulações estudadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das amostras CR e CA

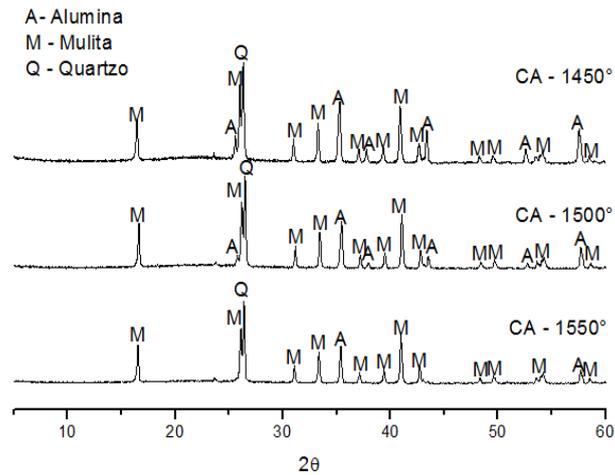
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO	MnO	Outros
CR	54,72	42,71	0,57	0,37	0,35	0,05	0,02	0,01	1,2
CA	65,92	33,48	0,28	0,02	0,18	0,03	0,03	0,005	0,06

Analisando-se os dados obtidos na Tabela 2, pode-se observar que a estequiometria da mulita 3:2 não foi satisfeita. A composição CA após análise química apresentou uma quantidade superior de Al₂O₃ em relação a composição CR. Tendo uma relação Al/Si para a amostra CR de 1,28 % e para a CA de 1,97 %. Sendo favorecido para a amostra CA uma maior interação entre os íons alumina e sílica para a formação da fase mulita. Partículas de Al₂O₃ atuam como um núcleo para a formação de mulita e altas concentração de óxido de alumínio podem afetar a nucleação da mulita na fase rica em SiO₂.⁽⁹⁾

A Figura 2 mostra os difratogramas das amostras submetidas a tratamento térmico em forno convencional nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de queima de 2 horas.



(a)



(b)

Figura 2 - Difrátogramas das amostras CR (a) e CA (b) tratadas termicamente nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C.

A partir da Figura 2 foram observadas para as duas amostras as seguintes fases mineralógicas: alumina, quartzo e mullita. Nota-se que alguns picos de alumina diminuíram com o aumento da temperatura, favorecendo nesse caso a formação da mullita. Comparando os difratogramas da Figura 2, pode-se observar que as amostras apresentaram picos semelhantes em relação a fase mullita, com diferenças observadas nas intensidades dos picos de alumina, onde amostra CA (b) em aproximadamente 25, 37, 44 e 54° não houve a presença da alumina para a temperatura de 1550°C, provavelmente com o aumento da temperatura os íons de alumínio se difundiram, proporcionando maior formação da fase mullita. Na faixa de temperatura (1200° a 1500 °C), a cinética da reação não é determinada pela difusão dos íons provenientes da alumina, mas sim pela dissolução da alumina no líquido, favorecida com o aumento da temperatura.⁽¹⁰⁾ Vale ressaltar que, mesmo a composição CR apresentando uma porcentagem inferior de alumina, quando comparada com a composição CA, esta favoreceu a formação de mullita, sendo este um resultado que comprova a possibilidade da utilização deste resíduo em composições que tem como objetivo a formação da fase mullita.

A Figura 3 mostra a microestrutura obtida para a amostra CR (a) e CA (b) para a temperatura de 1450°, com ampliação de 5000 e 10.000 vezes.

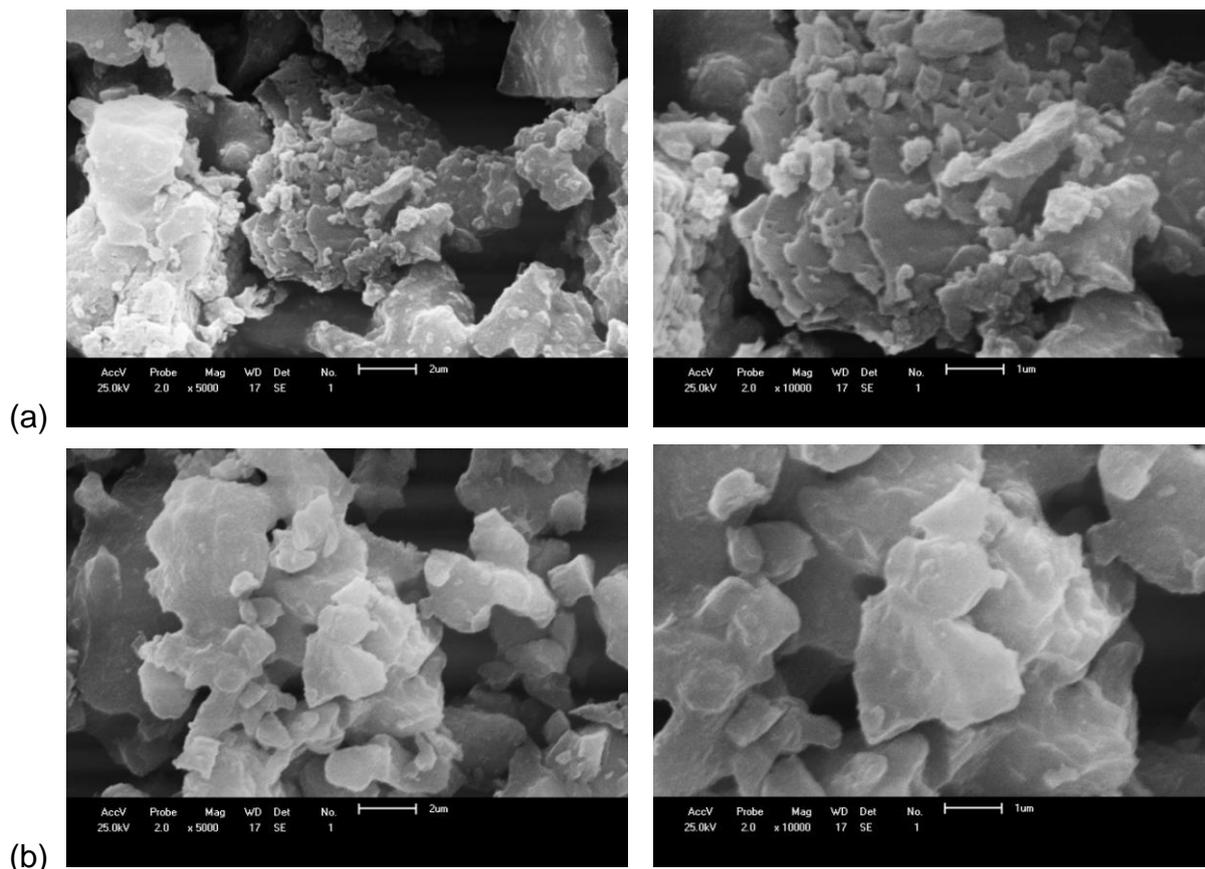


Figura 3 – Micrografias das amostras CR (a) e CA (b) sinterizadas na temperatura de 1450 °C.

A partir da Figura 3 pode-se observar de forma bastante nítida a presença de fase vítrea para as duas amostras, o que já era esperado, pois as duas composições apresentam teor de sílica elevado. Os cristais de mulita estão incorporados pela fase vítrea, no entanto, pode-se observar a formação de agregados de partículas de tamanhos irregulares para as duas amostras, aparentemente a amostra CR (a) apresenta grãos de tamanho bastante diferenciados, para a amostra CA (b) os grãos apresentaram tamanho maior e menos heterogêneos.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados observados podemos concluir que:

- A utilização do caulim como fonte de sílica juntamente com um resíduo proveniente da indústria de alumínio, são precursores favoráveis para a obtenção de mulita.

- Para as duas amostras observou-se a presença das fases mullita, quartzo e alumina, nas três temperaturas estudadas.
- A medida que se aumenta a temperatura de sinterização, nota-se uma redução nos picos de alumina, mostrando que houve uma maior interação entre os íons alumina e sílica favorecendo, deste modo, a reação de mullitização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq (306554/2010-0) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. 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.
2. SOUTO, P.M., CAMERUCCI, M.A., MARTINEZ, A.G.T., KIMINAMI, R.H.G.A., High-temperature diametral compression strength of microwave-sintered mullite. *Journal of the European Ceramic Society* v. 31, p. 2819–2826, 2011.
3. SAIKIA NJ, BHARALI DJ, SENGUPTA P, BORDOLOI D, GOSWAMEE RL, SAIKIA PC, BORTHAKUR, P.C., Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science*. Volume 24, p. 93–103, 2003.
4. 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.
5. CHAKRAVORTY, A. K. AND GHOSH, D. K., Kaolinite mullite reaction series: the development and significance of a binary aluminosilicate phase. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 1401–1406, 1991.

6. LI, J., LIN, H., LI, J, WU, J., Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite, *Journal of the European Ceramic Society* , v. 29, p. 2929–2936, 2009.
7. 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.
8. 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.
9. JAGANNATH ROY, NARAYAN BANDYOPADHYAY, SANTANU DAS, SAIKAT MAITRA. Role of Cr₂O₃ on the mullittization of di-phasic Al₂O₃-SiO₂ gel. *Cerâmica*, v. 56, p. 273-278, 2010.
10. MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C.. Multitização em Refratários Utilizando diferentes Fontes Precursoras: Revisão; *Cerâmica* v.56, p.368-375, 2010.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PROCESS OF OBTAINING MULLITE FROM COMPOSITIONS CONTAINING KAOLIN

The mullite phase system is a silica-alumina (3Al₂O₃·2SiO₂) that has been extensively studied because of its excellent property, however, is a rare mineral. Several synthesis routes are being researched, with predominance of precursor silica and alumina subjected to heating at elevated temperatures. This study aims to analyze the influence of composition and temperature on the synthesis process of mullite. Were used compositions containing kaolin-alumina and kaolin-alumina residue submitted to conventional sintering in a furnace at temperatures of 1450, 1500 and 1550 °C, with heating rate of 5 °C/min. The powders were subjected to microstructural characterization, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that for all temperatures and compositions was formed the phase mullite, with increasing intensity of peaks with higher temperatures.

Keywords: clay, alumina, mullite, synthesis.