

## INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA MICROESTRUTURA DE MULITA OBTIDA A PARTIR DE ARGILAS BENTONÍTIICAS.

L. N. L. Santana<sup>(1)</sup>, J. Gomes<sup>(1)</sup>, R. R. Menezes<sup>(1)</sup>, G. A. Neves<sup>(1)</sup>, W. P.  
Goncalves<sup>(1)</sup>, A. M. Segadães<sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970

(2) Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica – Universidade de Aveiro (CICECO), 3810–193 Aveiro, Portugal  
[lisiane@dema.ufcg.edu.br](mailto:lisiane@dema.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*Argilas são componentes fundamentais das massas dos cerâmicos tradicionais, por garantirem a plasticidade necessária para a conformação a verde e simultaneamente promoverem o desenvolvimento de cristais de mulita durante a queima. Na microestrutura final, os cristais de mulita apresentam várias formas e tamanhos e são particularmente sensíveis à presença de fase líquida. O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da composição química de argilas bentoníticas sobre os cristais de mulita obtidos após tratamento térmico, com base em resultados de caracterização química, física, mineralógica e microestrutural. As argilas foram tratadas a 1400<sup>o</sup>C (taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup>C/min), permanecendo na temperatura máxima durante 1, 2 e 3 horas. Os resultados obtidos mostram o efeito pronunciado da presença, na fase líquida, de magnésio e de sódio sobre o tamanho dos cristais de mulita, de morfologia acicular, enquanto o ferro tende a ser incorporado em solução sólida na mulita.*

Palavras-chave: Argilas, impurezas, transformações de fases, morfologia.

### INTRODUÇÃO

As argilas são matérias-primas naturais e vários fatores como: composição química e mineralógica dos argilominerais, presença de defeitos estruturais e impurezas e tipo de tratamento térmico determinam a formação das fases cristalinas e líquida em altas temperaturas, as quais determinam as aplicações industriais <sup>(1)</sup>.

As características mineralógicas e microestruturais das argilas são afetadas quando estas são submetidas a aquecimento e novas fases surgem quando altas temperaturas são alcançadas. Em alguns casos, com o aumento da taxa de

aquecimento, as transformações térmicas seguem um caminho diferente do previsto nos diagramas de fases. Em muitos estudos, usando argilas, é difícil descrever os mecanismos que atuam durante o aquecimento, devido a presença de pequenas quantidades de diferentes componentes (impurezas ou não), a variabilidade do grau de cristalinidade e as diferentes interações ou reações que ocorrem entre os constituintes <sup>(2)</sup>.

Bentonitas são argilas com alto teor de montmorilonita, que é um filossilicato de estrutura do tipo 2:1, constituído por sucessivas camadas de três folhas, duas exteriores tetraédricas que envolvem uma folha central octaédrica. Em função de suas propriedades, possuem mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas industriais reunidas, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos de elevado valor agregado <sup>(3)</sup>.

Existem poucos estudos sobre a evolução microestrutural das argilas bentoníticas durante o aquecimento <sup>(4)</sup>. Wu et al. <sup>(5)</sup> analisaram as transformações microestruturais de argilas montmorilonitas submetidas a tratamentos térmicos, tendo observado que a estrutura da argila é completamente destruída a 900°C, surgindo uma nova fase, a cordierita, à 1200°C a cordierita é substituída por cristobalita e mulita e quando a temperatura alcança 1350°C aparecem as três fases, cordierita (contendo ferro), cristobalita e mulita.

Apesar da síntese da mulita a partir de argilominerais utilizando aquecimento convencional ter sido bastante estudada, ainda existem discrepâncias entre os resultados alcançados, principalmente devido a diferenças na composição química, distribuição granulométrica e condições de tratamento térmico. Este trabalho teve como objetivo analisar a influência da composição química de argilas bentoníticas sobre as características dos cristais de mulita, formados após tratamento térmico das argilas a 1400°C.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas duas argilas montmoriloníticas beneficiadas (A e B), provenientes de jazidas localizadas no município de Cubati - PB. Em termos de composição química <sup>(6)</sup>, as duas argilas são ricas em sílica (>50 % em peso) e apresentam teores comparáveis de K<sub>2</sub>O (~0,70 % em peso), enquanto que a argila B apresentou também óxido de sódio e maior quantidade de óxido de magnésio e de

ferro do que a argila A. As argilas foram submetidas a procedimentos de delaminação (AD e BD) e posteriormente caracterizadas química e granulometricamente. Detalhes da preparação podem ser encontrados em trabalho anterior <sup>(6)</sup>.

As argilas foram aquecidas a 1400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo na temperatura máxima durante 1, 2 e 3 horas. Após o tratamento térmico, os pós foram desagregados e passados em peneira 200 *mesh* (0,074 mm), para serem submetidos a análise microestrutural e mineralógica. Os pós que permaneceram na temperatura máxima durante 2 horas também foram tratados com ácido fluorídrico a 40% durante 10 minutos, para remoção da fase vítrea, e caracterizados novamente. As fases cristalinas desenvolvidas após o tratamento térmico foram identificadas por difração de raios X (DRX), sendo utilizado um difratômetro Rigaku Geigerflex D/max Series com ampola de cobre, operando a 40 kV e 30 mA, e varredura entre 2 e 60° 2θ com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. Os pós também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Hitachi SU-70, com EDS acoplado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados referentes a caracterização mineralógica da amostra A (beneficiada e delaminada) após tratamento térmico.

Pode-se observar que, para todos os tempos de permanência à temperatura de 1400°C, as únicas fases cristalinas presentes foram a mulita e o quartzo. As impurezas alcalinas presentes nas argilas, nomeadamente os óxidos K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O, favorecem a formação da fase líquida, diminuindo a temperatura de formação da fase líquida, de 1587°C no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, para 983°C no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O <sup>(7)</sup>. Após resfriamento, esta fase líquida permanece nas amostras na forma de vidro. Para 2θ de 18 a 24° aparece em todos os difratogramas uma banda, de forma mais pronunciada para as amostras delaminadas, provavelmente relacionada a presença da fase vítrea.

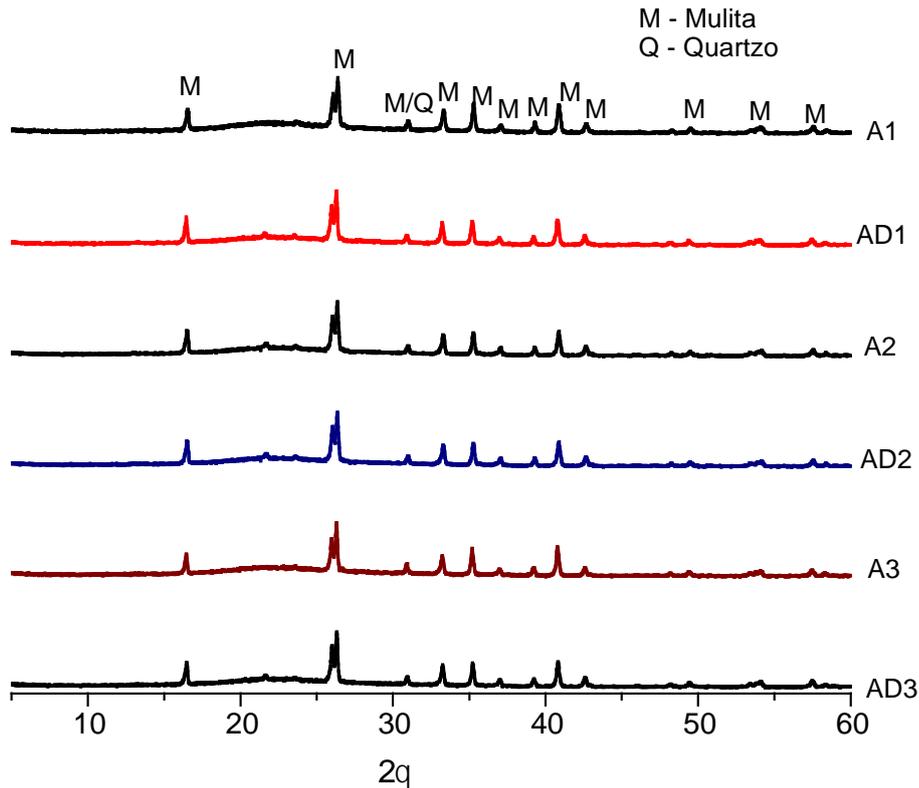


Figura 1 – Difratogramas de raios X da amostra A (beneficiada e delaminada) tratada a 1400°C (10 °C/min) durante 1 (A1 e AD1), 2 (A2 e AD2) e 3 (A3 e AD3) horas.

Atendendo a que o único parâmetro modificado durante o tratamento térmico foi o tempo de permanência na temperatura máxima, o fato de não ter sido observada nenhuma diferença significativa nos difratogramas é indicativo que as reações para as argilas estudadas se estabilizaram após 1 hora a 1400°C.

A Figura 2 apresenta os resultados da caracterização mineralógica da amostra B (beneficiada e delaminada) após tratamento térmico. Tal como no caso da amostra A e de outros trabalhos reportados na literatura <sup>(8)</sup>, foram detectadas as mesmas fases cristalinas, mulita e quartzo, em picos de maior intensidade que os da amostra A. Observa-se também uma banda de fase vítrea, na faixa de 18 a 24° 2θ, neste caso mais intensa e bastante evidente, tanto para as amostras beneficiadas, como para as delaminadas.

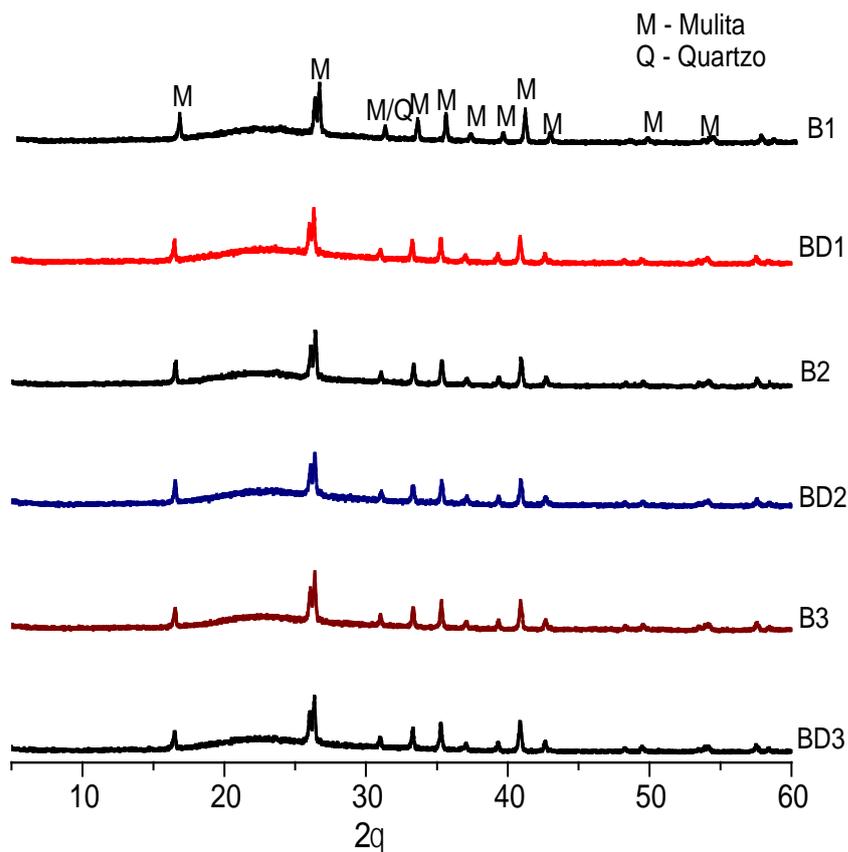


Figura 2 – Difratoogramas de raios X da amostra B (beneficiada e delaminada) tratada a 1400°C (10 °C/min) durante 1 (B1 e BD1), 2 B2 eBD2) e 3 B3 e BD3) horas.

A interpretação destes resultados pode ser feita com o auxílio do diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ , considerando o teor de óxido de potássio equivalente como sendo o teor conjunto dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ )<sup>(9, 10)</sup>. De acordo com a análise deste diagrama de fases para a composição química das argilas<sup>(6)</sup>, à temperatura de 1400°C ambas seriam constituídas apenas por mulita e fase líquida, sendo a quantidade de fase líquida 65% para a amostra A e 75% para a amostra B. A maior quantidade de fase líquida da amostra B explica a maior intensidade da banda de fase vítrea observada nos difratogramas correspondentes e a presença de mulita foi também confirmada com os resultados de DRX. Relativamente ao quartzo, deve-se notar que não só esta é uma fase cristalina muito persistente neste tipo de materiais, podendo permanecer na estrutura como fase residual de não-equilíbrio, como também seria formada a partir da fase líquida durante o resfriamento.

Para melhor observar a morfologia da fase mulita, as amostras que permaneceram por 2 horas a 1400°C foram tratadas com ácido fluorídrico (40%) durante 10 minutos. A Figura 3 apresenta os difratogramas destas amostras tratadas, verificando-se que a fase vítrea foi preferencialmente eliminada, o que torna mais nítidos os picos característicos da mulita e do quartzo e, aparentemente, mais intensos na amostra B.

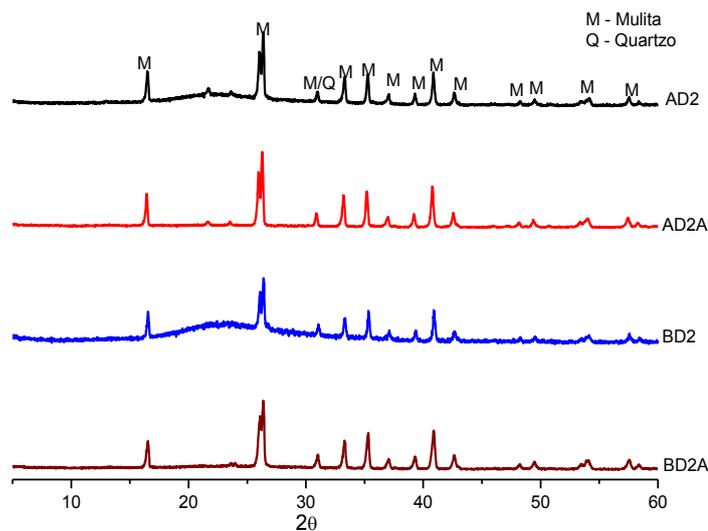
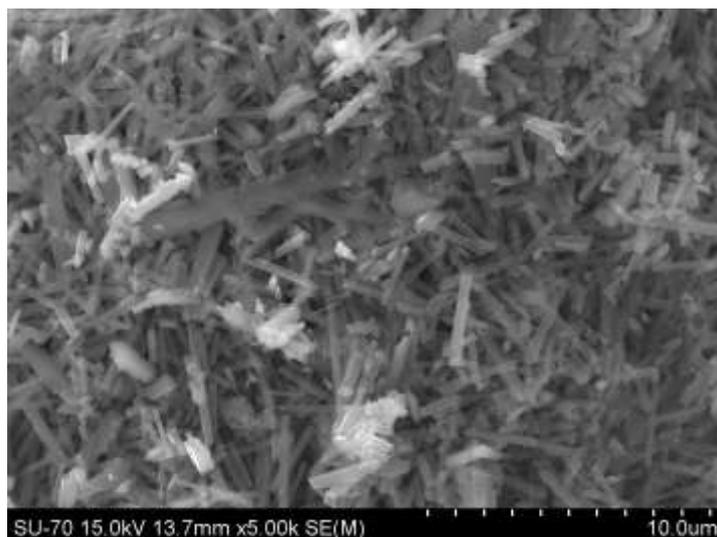
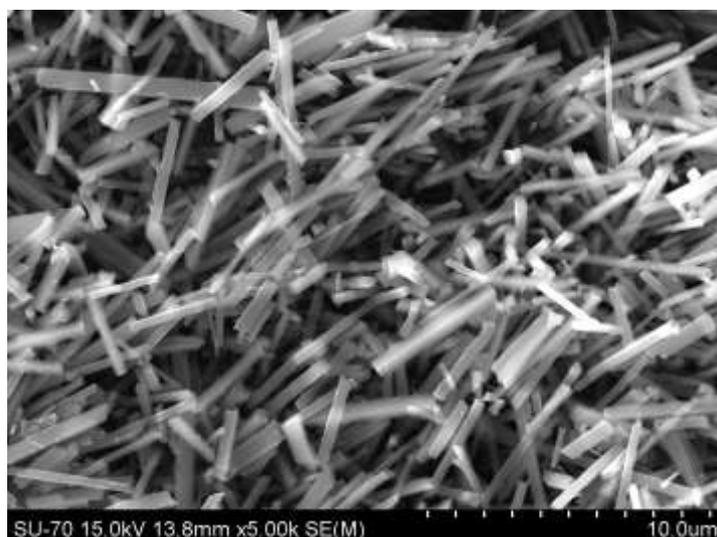


Figura 3 – Comparação dos difratogramas de raios X das amostras A e B, beneficiadas, delaminadas e tratadas a 1400°C (10 °C/min) durante 2 horas (AD2 e BD2), e posteriormente atacadas com ácido fluorídrico a 40% para remoção da fase vítrea (AD2A e BD2A).

A Figura 4 mostra as microestruturas, tal como observadas por MEV, das amostras A (a) e B (b) delaminadas e tratadas a 1400°C por 2 h após ataque com ácido fluorídrico. A presença de fase vítrea não é visível nas micrografias, confirmando que o ataque ácido permitiu eliminá-la, limpando as microestruturas sem alterar a morfologia dos cristais de mulita. A quantidade e o tamanho dos cristais de mulita obtidos a partir de argilas dependem da composição dos argilominerais, quantidade e tipo de impurezas, da temperatura e do ciclo térmico. A presença de Na<sub>2</sub>O produz líquidos menos viscosos e as agulhas de mulita são maiores quando comparadas com as de composições contendo fundentes ricos em K<sub>2</sub>O submetidos a mesma temperatura <sup>(12)</sup>.



(a)



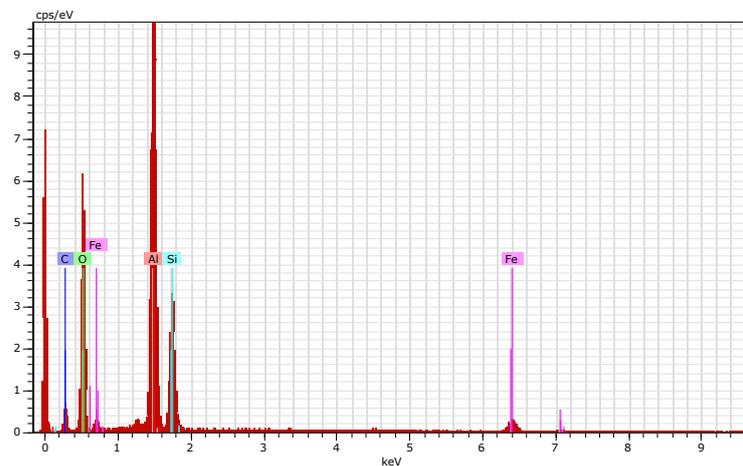
(b)

Figura 4 – Micrografias MEV das amostras A e B beneficiadas, delaminadas e tratadas a 1400°C por 2 horas, antes (a e c) e após (b e d) ataque com ácido fluorídrico a 40%.

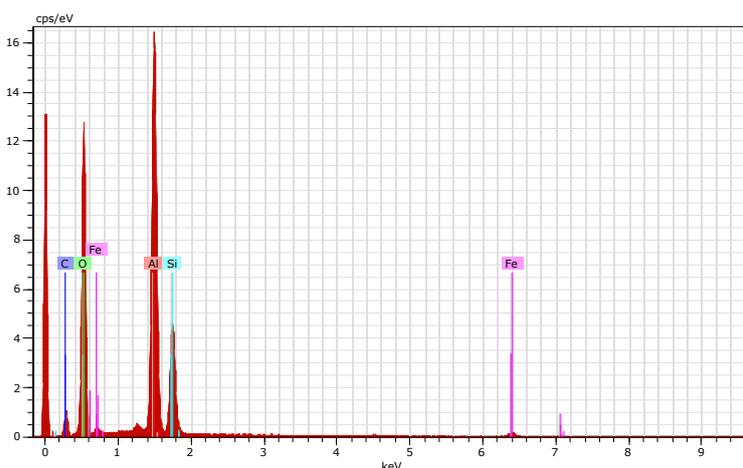
A morfologia e o tamanho dos cristais de mulita também dependem da quantidade de óxido de magnésio, tendo sido observado que a presença de MgO favorece o aumento no tamanho dos cristais de mulita <sup>(13)</sup>. Nas micrografias da Figura 4 pode-se observar que os cristais de mulita são aciculares, em formato de agulhas com alta razão de aspecto, como seria de esperar para composições ricas em sílica, enquanto nas composições ricas em alumina tendem a ser mais equiaxiais <sup>(11)</sup>. As agulhas da amostra A apresentam comprimento médio em torno de 5,0 µm,

enquanto que para a amostra B pode-se observar tamanho médio de 7,0  $\mu\text{m}$ , como seria esperado visto que a argila B possui maior teor óxido de magnésio e contém sódio.

A Figura 5 apresenta a análise composicional (EDS) das agulhas presentes nas microestruturas da Figura 4 (b) e (d). De acordo com os resultados, além do Si e Al, também se verifica a presença de Fe nas agulhas de mulita. Já foi observado por outros pesquisadores <sup>(14)</sup> que o ferro tende a formar solução sólida com a mulita, podendo a solubilidade atingir 12% em peso. A razão alumina/silica foi de 2,49 para a amostra A e 2,58 para a amostra B, em peso, que são valores próximos a estequiometria da mulita 3:2 molar. O ligeiro afastamento pode estar relacionado ao silicato que envolve os cristais de mulita <sup>(15)</sup>.



(a)



(b)

Figura 5 – Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras A (a) e B (b) beneficiadas, delaminadas e tratadas a 1400°C (10°C/min) durante 2 horas, após ataque com ácido fluorídrico.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que o tipo e a quantidade de óxidos presentes nas argilas influenciaram o formato, tamanho e composição dos cristais de mulita. Os cristais apresentaram morfologia acicular, a amostra contendo óxido de sódio e maior porcentagem de óxido de magnésio apresentou cristais maiores, com maior razão de aspecto. A análise da composição das agulhas de mulita revelou a presença de Fe, evidenciando que este tende a ser incorporado na mulita na forma de solução sólida.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (306554/2010-0) and CAPES (bolsa de pós-doutorado- Processo BEX 9532/11-0) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) VOLZONE, C., GARRIDO, L. B. High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers. *Procedia Materials Science*, v. 1, p. 164–171, 2012.
- (2) LECOMTE-NANA, G. L., BONNET, J. P., BLANCHART, P. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. *Applied Clay Science*, v. 51, p. 445–451, 2011.
- (3) SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.2, p. 26–35, 2008.
- (4) LEE, W. E., SOUZA, G. P., MCCONVILLE, C. J., TARVORNPANICH, T., IQBAL, Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, pp. 465–471, 2008.
- (5) WU, P., WU, H., LI, R. The microstructural study of thermal treatment montmorillonite from Heping, China. *Spectrochimica Acta - Part A*, v. 61, p. 3020–3025, 2005.

- (6) GOMES, J., CARTAXO, J. M., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., BRASILEIRO, M. I., SANTANA, L. N. L. Synthesis of mullite nanometric from delaminated bentonite - Study of the percentage of stages and size of crystal. *Materials Science Forum*, v. 727–728, p. 781-786, 2012.
- (7) TOMBA, A., CAMERUCCI, M.A., URRETAVIZCAYA, G., CAVALIERI, A. L., SAINZ, M. A., CABALLERO, A. Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of sillimanite, *Ceramics International*, v. 25, p. 245–252, 1999.
- (8) MCCONVILLE, C. J., LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88(8), p. 2267–2276, 2005.
- (9) SEGADÃES, A.M. Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes. *Advances in Applied Ceramics*, v. 105, p. 46–54, 2006.
- (10) J.A. JUNKES, J. A., PRATES, P. B., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M. Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. *Applied Clay Science*, v. 69, p. 50–57, 2012.
- (11) GANESH, I.; FERREIRA, J. M. F. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates. *Ceramics International*, v. 35, p. 2007–2015, 2009.
- (12) LEE, W. E., IQBAL Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 2583–2586, 2001.
- (13) DONG, Y., HAMPSHIRE, S., ZHOU, J., JI, Z., WANG, J. MENG, G. Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, p. 687–695, 2011.
- (14) JOHNSON, S. M., PASK, J. A. Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Mixtures. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 61, p. 838-842, 1982.
- (15) DENIEL, S., TESSIER-DOYEN, N., DUBLANCHE-TIXIER, C., CHATEIGNER, D., BLANCHART, P. Processing and characterization of textured mullite ceramics from Phyllosilicates. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 2427–2434, 2010.

**INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION ON THE MICROSTRUCTURE OF MULLITE OBTAINED FROM BENTONITIC CLAYS.**

ABSTRACT

Clays are key components of traditional ceramic masses, to ensure the plasticity necessary for green forming and simultaneously promote the development of mullite crystals during firing. In the final microstructure, mullite crystals present various shapes and sizes, and are particularly sensitive to the presence of liquid phase. The objective of this study was to analyse the effect of the chemical composition of bentonite clays on the mullite crystals obtained after heat treatment, based on the results from chemical, physical, mineralogical and microstructural characterization. The clays were treated at 1400°C (heating rate of 10°C/min) and kept at the maximum temperature for 1, 2 and 3 hours. The results show the pronounced effect of the presence, in the liquid phase, of magnesium and sodium on the size of acicular mullite crystals, while iron tends to be incorporated as solid solution in mullite.

Key-words: Clay, impurities, phase transformations, morphology.