

OBTENÇÃO DE MULITA A PARTIR DE ARGILAS BENTONÍICAS E RESÍDUO DE ALUMINA

V. J. Silva^{(1)*}, W. A. Borges⁽¹⁾, W. P. Gonsalves⁽¹⁾, J. Gomes⁽¹⁾, R. R. Menezes⁽¹⁾,
H. L. Lira⁽¹⁾, L. N. L. Santana⁽¹⁾

⁽¹⁾ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de
Campina Grande, 58.429-970, Campina Grande - PB, Brasil
e-mail: *valmir_jspb@yahoo.com.br

RESUMO

Entre as materiais-primas cerâmicas, a mulita destaca-se por apresentar características de grande interesse industrial. No entanto, o processo de obtenção deste material demanda reagentes puros, elevando os custos da produção. Assim, este trabalho tem como objetivo obter mulita a partir de argilas bentoníticas (fonte dos óxidos de silício e alumínio) e resíduo de alumina proveniente do processo Bayer, tornando-se um processo de interesse econômico e ambiental. Para esta finalidade utilizou-se o tratamento térmico em forno convencional, temperatura de 1500°C, taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência na temperatura máxima de 60 min. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelaram que mulita foi à fase majoritária produzida, porém, o coríndon surgiu como fase secundária.

Palavras-chave: mulita; argilas bentoníticas; resíduo de alumina

INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, mulita é produzida pela sinterização ou fusão de misturas que contenham matérias-primas adequadas, tais como: argilas, bauxita, alumina, silimanita e sílica⁽¹⁾. Esta é uma fase cerâmica cristalina obtida pela reação entre alumina e sílica em temperaturas elevadas, apresenta um conjunto de propriedades intrínsecas, que possibilitam sua utilização em aplicações diversas. Entre as propriedades mais importantes, destacam-se: elevado ponto de fusão (1830°C); boa resistência elétrica; elevada resistência mecânica (tanto para temperatura ambiente como a elevadas temperaturas); baixos coeficientes de expansão e condutividades térmicas; alta resistência à fluência; é quimicamente inerte e extremamente resistente ao choque térmico⁽²⁻⁸⁾.

A síntese convencional de mulita, que é realizada por meio da mistura de pós de alumina e sílica, ou precursores que apresentam os óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de silício (SiO_2), como os aluminossilicatos, requer temperaturas muito elevadas, acima de 1300°C e longos tempos para completar as reações^(9, 10, 4).

Alguns pesquisadores têm realizado trabalhos buscando obter mulita a partir de composições contendo alumina e resíduos ricos em sílica. Ribeiro et al. (2005)⁽¹¹⁾ estudaram composições contendo ball-clay, caulim, diatomito e resíduo de lodo, proveniente de uma unidade de tratamento de água de uma planta industrial de anodização de alumina, as quais foram submetidas a altas temperaturas, 1250 a 1650°C, e concluíram que é possível produzir cerâmicas refratárias de mulita a partir de resíduos industriais ricos em alumina. Park e colaboradores (2007)⁽¹²⁾ estudaram a obtenção de mulita a partir de uma mistura de cinzas volantes de carvão e sulfato hidratado de alumínio amônio. Os autores concluíram que a mistura apropriada destes precursores quando aquecida a 1300°C por 10 horas forma mulita com estrutura do tipo ortorrômbica. Sembiring et al. (2014)⁽⁷⁾ avaliaram a síntese e caracterização de mulita a partir de precursores derivados da sílica gel, obtida a partir da cinza da casca de arroz, aquecidos até a temperatura de 1350°C e taxa de aquecimento de 5°C/min, permanecendo na temperatura máxima por 6 horas. Segundo os autores a 1150°C houve a nucleação dos grãos de mulita, porém, com um aumento de 200°C na temperatura, observou-se a intensificação dos picos desta fase.

Os minerais, destacando-se as argilas, estão entre os precursores que apresentam quantidades significativas dos óxidos de Al_2O_3 e SiO_2 , além destes óxidos, possuem partículas de dimensões nanométricas, tornando-se, assim, um precursor interessante na produção de nanopós de mulita. No entanto, a utilização destas argilas, gera durante o processo de síntese, outras fases, por exemplo, a sílica vítrea e a cristobalita⁽¹³⁾.

Durante o processo de obtenção da alumina, processo Bayer, é gerado um resíduo constituído essencialmente por alumina (Al_2O_3), hidróxido de alumínio, carvão e óxido de ferro, onde o mesmo é, geralmente, descartado no meio ambiente ou armazenado em depósitos sem um tratamento prévio.

Dentro desse contexto, este trabalho tem como objetivo obter mulita a partir de misturas de argilas bentoníticas (fonte dos óxidos de silício e alumínio) e resíduo de alumina proveniente do processo Bayer, submetidas à temperatura de 1500°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas argilas bentoníticas naturais, denominadas cinza e verde, provenientes de jazidas localizadas no município de Pedra Lavrada – Paraíba. Além destas, uma terceira argila foi utilizada, sendo esta uma argila comercial conhecida como closite, oriunda da empresa Southern Clay – González-TX – Estados Unidos. As argilas cinza e verde foram submetidas a beneficiamento a úmido e peneiradas em peneira ABNT 200 *mesh* (0,074 mm), com o objetivo de remover parte das impurezas (quartzo) presentes e em seguida secas em estufa a 60°C . Os dados referentes às caracterizações químicas, granulométrica, mineralógicas e térmicas dessas argilas já foram publicados por Gomes (2011)⁽¹⁴⁾.

Utilizou-se também resíduo proveniente do processo (Bayer) de obtenção da alumina, onde o mesmo foi peneirado em malha 200 *mesh* e submetido ao tratamento térmico em forno convencional a 600°C por 2 horas, com o objetivo de remover as impurezas presentes. Para definir as formulações foram analisados os teores de óxidos dos precursores, assim como, foi feita uma correlação com a estequiometria da mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Utilizou-se para cada tipo de argila

os seguintes percentuais (em peso): para a argila cinza 56%, para a verde 60,8% e para a closite 63%.

As composições foram misturadas em moinho de bolas, e, posteriormente, submetidas a tratamento térmico à temperatura de 1500°C, em forno convencional com taxa de aquecimento de 5°C/min e permanecendo por 1 hora na temperatura máxima. Após o tratamento térmico os pós foram denominados: C (cinza); V (verde) e CL (closite). Estes foram desaglomerados e peneirados em malha 200 *mesh*, e submetidos às caracterizações química, mineralógica e microestrutural. Determinou-se também a quantidade de fases presentes nas amostras.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X, utilizado um espectrômetro da marca *Shimadzu*, modelo EDX-720, onde para esta finalidade adotou-se o método do pó. A análise mineralógica foi realizada em um difratômetro de raios X, da marca *Shimadzu* e modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2º por minuto, com ângulo 2θ variando de 5 a 60º.

Para a identificação e quantificação dos percentuais de fases foram utilizados os patamares de DRX (Figura 1) e as fichas cristalográficas JCPDS contidas no banco de dados PCPDFWIN do programa XRD6000 do difratômetro. A caracterização microestrutural foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura *Shimadzu* SSX-550.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a análise química das amostras sintetizadas a 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Tabela 1. Dados da análise química amostras sintetizadas a 1500°C

Amostras	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{K}_2\text{O}\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{TiO}_2\%$	Outros Óxidos
C	77,30	18,72	1,14	2,14	0,21	0,11	0,30	0,11
V	65,00	29,00	2,51	2,20	0,87	0,04	0,20	0,25
CL	70,00	26,05	1,31	2,24	0,22	0,16	0,04	0,10

Por meio dos dados da Tabela 1, é possível observar uma relação alumina/sílica (em peso) de aproximadamente 4,0; 2,0 e 3,0 para as amostras cinza, verde e closite, respectivamente. O mineral mulita, solução sólida de alumina e silicato de alumínio, tem fórmula geral $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$, com $0,18 \leq x \leq 0,82$. A mulita estequiométrica 3:2, com 72% de Al_2O_3 , corresponde a $x = 0,25$, e mulita 2:1, 78% de Al_2O_3 , corresponde a $x = 0,4$ ⁽¹⁾. Fazendo uma correlação com a análise química das amostras estudadas é possível observar que a amostra C apresenta um percentual de 80,5% de Al_2O_3 , que é característico de mulita 2:1. Por outro lado, as amostras V e CL apresentam um percentual de 69 e 73% de Al_2O_3 , respectivamente, que corresponde a estequiometria da mulita 3:2.

A Figura 1 apresenta os patamares de difração de raios X (DRX) das amostras sintetizadas a 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

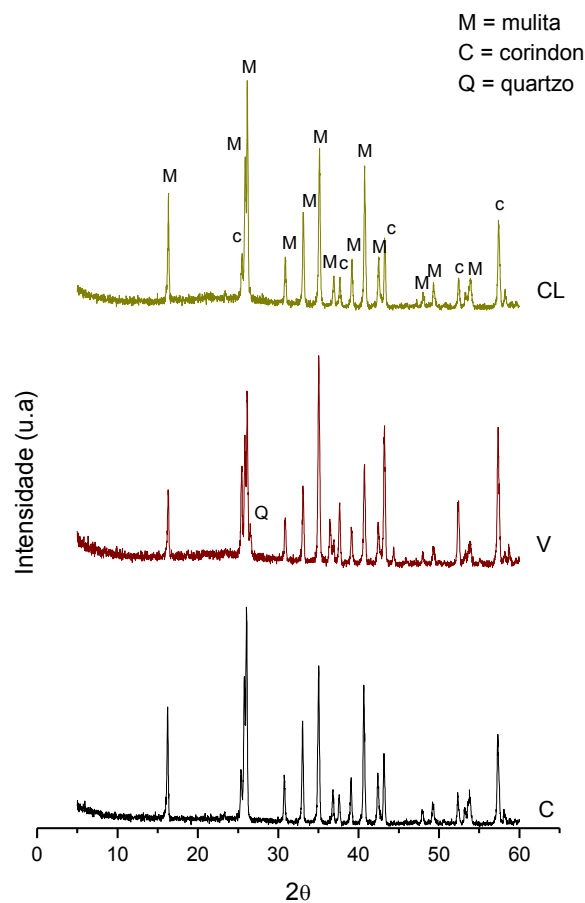


Figura 1. Patamares de DRX das amostras sintetizadas a 1500°C

Os patamares de DRX das três amostras revelaram a fase majoritária da mulita (JCPDS: 79-1275), além de picos característicos de coríndon (α -alumina) (JCPDS: 89-3072). A amostra V além de apresentar a fase mulita e os picos mais intensos de coríndon, apresentou também um pico em 2θ aproximadamente 27° característico do quartzo (JCPDS: 46-1045). É possível observar ainda que a amostra C apresentou picos mais intensos de mulita, o que pode ser correlacionado com os dados da Tabela 1, maior percentual de alumina.

A Tabela 2 apresenta os resultados de quantificação de fases das amostras sintetizadas a 1500°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 2. Quantificação de fases das amostras sintetizadas a 1500°C

Amostras	Mulita (%)	Quartzo (%)	α -alumina (coríndon) (%)	Cristalinidade (%)
C	80,08	-	19,92	96,61
V	83,73	3,16	13,10	95,18
CL	93,82	1,00	5,30	94,12

De acordo com os dados da Tabela 2 observa-se que a amostra CL foi a que apresentou o maior percentual de mulita 93,82%. As amostras V e C apresentaram percentuais de mulita e graus de cristalinidade numericamente iguais, com a amostra C apresentando um percentual de coríndon 34% maior do que na amostra V. Estes dados corroboram com os resultados da análise química das amostras, Tabela 1.

É possível observar que nas amostras C e V foi revelado como fases secundárias, o coríndon e o quartzo. Porém, a quantidade de quartzo detectada na amostra C foi pequena, abaixo de 1%, provavelmente, devido à limitação do equipamento (difratômetro), os picos não apareceram.

O coríndon, por sua vez, surgiu como a principal fase residual, em maior quantidade para a amostra C, a qual apresentou o maior percentual de óxido de alumina (Al_2O_3) e o menor de óxido de silício (SiO_2), como revelado pela análise química (Tabela 1). Provavelmente, seria necessário mais sílica para reagir com a alumina remanescente, estabelecendo o equilíbrio químico do sistema, a estequiometria da mulita.

Segundo Ribeiro et al. (2005)⁽¹¹⁾ a composição de partida e especialmente a razão alumina/sílica, determina a evolução dos cristais de mulita. Por outro lado, se a quantidade de alumina é demasiado elevada, o excesso de alumina pode sofrer rearranjos estruturais e dar origem à formação de coríndon, uma vez que no sistema alumina-sílica a mulita é termodinamicamente mais estável do que o coríndon, dado que não se espera que o crescimento desta fase ocorra em detrimento da mulita já formada.

A Figura 2 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), referente à amostra CL sintetizada a 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

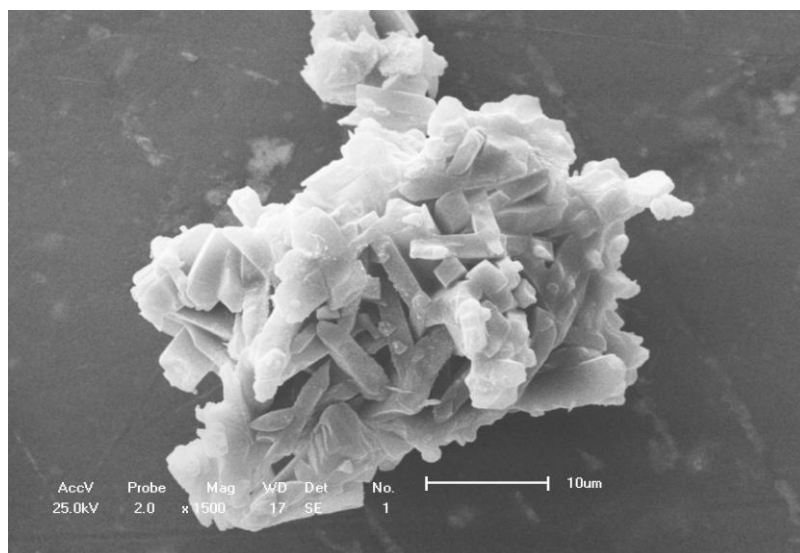


Figura 2. Micrografia da amostra CL sintetizada a 1500°C

É possível observar aglomerados de cristais, com formato de agulhas, característicos de mulita, além de grãos com formato arredondados, típicos da fase coríndon (α -alumina). Estas observações estão compatíveis com os patamares de DRX (Figura 1), os quais mostram a presença de mulita como fase majoritária e coríndon como fase secundária. Portanto, seria necessário, além do MEV e do DRX, uma análise de EDS para quantificar os teores de alumina e sílica presentes nos cristais de mulita. Estes resultados corroboram com os trabalhos de Naghizadeh et al. (2001)⁽¹⁾ quando estudaram a estabilidade e evolução de fase da mulita para temperaturas de 1600 a 1650°C.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados foi possível concluir que os precursores, argilas bentoníticas e resíduo de alumina, foram eficazes para sintetizar mullita como fase majoritária, porém, a definição da composição é de fundamental importância, pois além da mullita, o coríndon surgiu como fase secundária, devido ao excesso de alumina presente na mistura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (auxílio nº 2494/2011) e ao CNPq (auxílio nº 306554/2010-0) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) NAGHIZADEH, R.; GOLESTANI-FARD, F.; REZAIE, H. R. Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere. *Materials Characterization*, v. 62, p. 540-544.
- (2) AKPINAR, S.; KUSOGLU, I. M.; ERTUGRUL, O.; ONEL, K. In situ mullite foam fabrication using microwave energy. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 843-848, 2012.
- (3) CAMPOS, T. M. B.; CIVIDANES, L. S.; BRUMELLI, D. D.; SAKANE, K. K.; THIM, G. P. Effect of ethylene glycol on the mullite crystallization. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 835-842, 2012.
- (4) SANAD, M. M. S.; RASHAD, M. M.; ABDEL-AAL, E. A.; EI-SHAHAT, M. F. Synthesis and characterization of nanocrystalline mullite powders at low annealing temperature using a new technique. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 4249-4255, 2012.
- (5) ABDI, M. S. e EBADZADEH, T. Mullitization, microstructure and physical properties of mechanically activated andalusite sintered by microwave. *Ceramics International*, v. 39, p. 1451-1454, 2013.

- (6) ZHOU, H. M.; QIAO, X. C.; YU, J. G. Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. *Applied Clay Science*, v. 80-81, p. 176-181, 2013.
- (7) SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W.; MANURUNG, P.; ASMI, D.; LOW, I. M. Synthesis and characterization of gel-derived mullite precursors from rice husk sílica. *Ceramics International*, v. 40, p. 7067-7072, 2014.
- (8) SANTANA, L. N. L.; GOMES, J.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; MENEZES, R. R.; SEGADÃES A. M. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 28-33, 2014.
- (9) WANG, S.; SHEN, X-Q.; YAO, H-C.; LI, Z-J. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation. *Ceramics International*, v. 36, p. 761-766, 2010.
- (10) SOUTO, P. M.; CAMERUCCI, M. A.; TOMBA MARTINEZ, A. G.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, p. 2819-2826, 2011.
- (11) RIBEIRO, M. J.; TULYAGAVOV, D. U.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J. A. High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge. *Journal of the european Ceramic Society*, v. 25, p. 703-710, 2005.
- (12) PARK, Y. M.; YANG, T. Y.; YOON, S. Y.; STEVENS, R.; PARK, H. C. Mullite whiskers derived from coal fly ash. *Materials Science and Engineering A*, v. 454, p. 518-522, 2007.
- (13) MAGLIANO, M. V. M. e PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. *Cerâmica*, v. 56, p. 368-375, 2010.
- (14) GOMES, J. Obtenção de Mullita Nanométrica a Partir de Bentonitas Delaminadas. 2011, 103p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de

Materials) – Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Paraíba.

OBTAINING MULLITE FROM BENTONITE AND ALUMINA WASTE

ABSTRACT

Among the raw materials ceramics, mullite is notable for presenting characteristics of great industrial interest. However, the process of obtaining of this material from pure reagents demand increasing production costs. This research aimed to obtain mullite from bentonite clays (source of oxides of silicon and aluminum) and alumina waste, Bayer process, becoming a process of economic and environmental interests. In the heat treatment was used a conventional furnace, temperature of 1500oC, 5oC/min of the heating rate and 60 min was residence time at the maximum temperature. The synthesized samples were characterized by ray-X fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results revealed that mullite was majority phase produced, however, the corundum emerged as secondary phase.

Keywords: mullite; bentonite clays; alumina residue