



PRPG Pró-Reitoria de Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009

OBTENÇÃO DE PÓS DE MULITA - NANOMÉTRICOS E SUBMICROMÉTRICOS.

Alysson Israel Oliveira Rocha ⁽¹⁾; Josileido Gomes; Romualdo Rodrigues Menezes; Gelmires de Araújo Neves; Lisiane Navarro de Lima Santana ⁽²⁾.

RESUMO

Argilas bentoníticas são alumino-silicatos que quando aquecidos transformam-se em mulita. A síntese de mulita a partir destes argilominerais via aquecimento rápido por microondas surge como um processo alternativo com grande potencial para a síntese de pós de mulita. A utilização do aquecimento rápido na síntese de nanopós cerâmicos é uma tecnologia recente, que vem sendo utilizada com sucesso nas sínteses assistidas com microondas e em processos de síntese por combustão. O aquecimento rápido por microondas possibilita adicionar calor de forma rápida e uniforme acelerando a cinética de nucleação e desenvolvimento da fase mulita. Assim, esse trabalho tem por objetivo analisar o efeito das variáveis do processo de aquecimento em microondas, analisando a influência da potência aplicada e da taxa de aquecimento na obtenção de pós de mulita a partir de argilas bentoníticas. As argilas foram beneficiadas e submetidas às seguintes caracterizações: química, granulométrica e mineralogicamente. Posteriormente foram delaminadas visando a desaglomeração e separação das frações mais finas e submetidas a caracterização granulométrica e mineralógica. A síntese foi realizada em um forno de microondas doméstico. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X. Os resultados mostraram que a variação da potência aplicada e o tempo de síntese são fundamentais na obtenção de pós de mulita.

Palavras-chave: mulita, bentonita, aquecimento por microondas.

OBTAINING MULLITE NANOPOWDERS – NANOMETRICS AND SUBMICROMETRICS

ABSTRACT

Bentonite clays are aluminium-silicates that when heated turn into mullite. The sintering of mullite obtained from these mineral clays by quick microwaves heating comes up as an alternative process for mullite powders synthesis. The use of quick heating on ceramics nanopowders' synthesis is a recent technology that is being successfully used on synthesis with microwaves and synthesis process by combustion. The quick microwaves heating enables adding heat quickly and equally, accelerating the nucleation kinetics and the development of the mullite stage. Thus, the purpose of this work is to analyze the effect of the microwaves heating process variables, analyzing the influence of the applied power and of the heating rate on the mullite powders obtaining from bentonite clays. The clays have been favored and submitted to the following characterizations: chemical granulometric and mineralogically. Subsequently, the clays have been delaminated aiming deagglomeration and separation of the thinner fractions and submitted to granulometric and mineralogical characterization. The synthesis has been realized on a domestic microwaves oven. The obtained powders have been characterized by X-ray diffraction. The results showed that the applied power variation and the sintering time are fundamental on the obtaining of mullite powders.

Keywords: Mullite, bentonite, microwaves heating.

¹ Aluno de Curso de Engenharia de Materiais, Depto. de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: alysson_rocha@hotmail.com

¹ Engenheira de Materiais, Profa. Doutora, Depto. de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: lisiane@dema.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

A mulita natural ocorre muito raramente devido às suas condições de formação, alta temperatura e baixa pressão. Esse mineral possui boa resistência mecânica e tenacidade à fratura, pequena expansão térmica, o que implica em uma excelente resistência ao choque térmico, baixa condutividade térmica e elétrica, excelente resistência à fluência, transmitância no infravermelho e resistência à oxidação em altas temperaturas (TANG, 2004). Nas últimas décadas, muitos pesquisadores buscam sintetizá-la, principalmente através da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 , ou extraí-la de minerais que contêm Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (HERCULANO, 2007).

Segundo BERNARD (2006), uma grande variedade de métodos de síntese tem sido proposta para a preparação da mulita, reação entre pós-reativos, co-precipitação, "spray" pirólise e sol-gel. A maioria deles baseados no aquecimento de misturas de alumina e sílica na proporção estequiométrica, com a única diferença estando na fonte precursora particular para esses óxidos. Segundo QUATIB (2005), além do elevado custo, as técnicas utilizadas para síntese geralmente produzem pós com morfologia heterogênea no caso da mulita com formas de partículas que não favorecem a densificação durante a sinterização e com grande quantidade de aglomerados e/ou agregados.

A bentonita é um material que apresenta dimensões de partículas nanométricas, ao contrário da caulinita, o que pode colocá-la como um precursor em potencial para a produção de nanopós de mulita. Experiências anteriores (SANTANA, 1988 e SILVA, 1990) demonstraram a excelente potencialidade desta argila para a produção de mulita, apesar do elevado teor de óxido de ferro. Na natureza esta estrutura contém partículas primárias formadas por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm . (LIRA, 2004). Segundo LEBARON, (2006), as argilas lamelares podem ser delaminadas em cristaltos de dezenas de nanômetros de espessura (tactóides) ou até mesmo em lamelas individuais, com espessura de aproximadamente 1 nm.

De acordo com MENEZES (2007a) a utilização de microondas como um método de processamento em elevadas temperaturas possui muitos benefícios. A sinterização rápida é uma técnica em que ocorre o rápido aquecimento seguido por sua sinterização em elevada temperatura, em curto período de tempo, podendo resultar em produtos de menor tamanho de grão, comparativamente à sinterização convencional.

A diferença na forma de aquecimento propicia várias vantagens ao processamento de materiais usando microondas com relação às técnicas de aquecimento convencionais. Como o aquecimento se dá por interação com o campo eletromagnético, ocorre um aquecimento volumétrico do material, o que permite se trabalhar com altas taxas de aquecimento e reduzir os ciclos de processamento (MENEZES, 2007b).

SALES (1996) e SACKS (1995) evidenciaram que a utilização de aquecimento rápido em forno convencional possibilitava a obtenção de cristais de mulita. Enquanto outros trabalhos (ZHOU, 1996), envolvendo a síntese rápida em microondas de compósitos alumina/SiC, indicaram que, aparentemente, quanto mais rápido o aquecimento menor a aglomeração das partículas e menores os tamanhos das partículas obtidas.

Com base nessas observações e em resultados recentes da literatura, verificou-se um enorme potencial de aplicação da tecnologia de queima rápida com microondas, aliada a utilização de precursores naturais (bentonitas regionais), surge como um processo alternativo com grande potencial para a síntese de pós de mulita com elevado grau de finura que permitam seu uso com sucesso na obtenção de corpos com elevadas densificações após sinterização e com microestrutura refinada. Dentro deste contexto, este trabalho teve por objetivo a síntese de pós de mulita nanométricos e submicrométricos, utilizando a argila bentonita como material precursor e ciclos de aquecimento rápido em microondas, de modo a produzir pós com características que permitam atingir-se altas densificações em processos de queima.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas duas amostras de argilas bentonitas naturais de Campos Novos, Cubati, denominadas argila Branca e argila Cinza, provenientes da jazida localizada no município de Cubati – PB. Essas amostras serão denominadas a partir das próximas discussões de amostra A e amostra B, respectivamente.

As amostras de argilas bentoníticas foram secas em estufa a 60°C, em seguida moídas em moinho tipo galga e peneiradas através de malha 200 (abertura de 74 μm) em mesa vibratória. Após o beneficiamento

das argilas foram submetidas as seguintes caracterizações: química, granulométrica e mineralógica. Posteriormente iniciou-se o processo de delaminação através de um processo de desaglomeração a úmido. Foram usados 87g de bentonita para 315 ml de água deionizada. A desaglomeração foi feita em moinho de alumina, a rotação usada foi de 30rpm durante 4 e 8 horas. Após a desaglomeração foram preparadas soluções com concentrações de 15g/l e em seguida vertida em provetas com capacidade para um litro.

Após 24 horas foi feita a primeira coleta e em seguida foi realizada a análise granulométrica da fração coletada. O volume coletado foi seco em estufa a 60°C, após secagem o material foi moído em almofariz e passado em malha ABNT nº 200. O material desaglomerado e seco foi então submetido a sintetização em forno de microondas doméstico, modelo NN-GD587SRU marca PANASONIC. Os tempos de sintetização foram de 10, 15, 20 e 25 minutos usando potência alta. Após o aquecimento em microondas os pós foram analisados através de difração de raios X.

As caracterizações das amostras foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Os equipamentos utilizados foram os seguintes: CILAS modelo 1064 LD para determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração de laser, Shimadzu modelo EDX-720 para a análise química e Shimadzu XRD-6000 para a análise mineralógica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química semi-quantitativa das amostras das bentonitas estudadas. A perda ao fogo das argilas foi determinada paralelamente, sendo as porcentagens expressas na Tabela 1 referentes à massa total da amostra após secagem a 110°C. Verifica-se que as amostras apresentaram perda de massa 12,04; 10,52 e 6,82% o que está relacionada à perda de água livre e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica.

Tabela 1 – Composição química das amostras

Amostras	PF^a	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	Na₂O	K₂O	CaO	Outros óxidos	Total (%)
A	12,04	46,30	24,96	3,74	0,00	0,00	0,66	0,43	11,84	100
B	10,52	54,64	25,51	3,50	3,48	0,76	0,62	0,60	0,34	100

Observa-se que o teor de Fe₂O₃ nas amostras foi de aproximadamente 4,0%, estando, dentro da faixa observada na literatura para argilas bentoníticas sul-americanas (AMORIM, 2004 e MENEZES, 2008). Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (MgO, CaO e K₂O) estão também dentro dos observados em bentonitas sul-americanas.

Os difratogramas das amostras de bentonitas A e B beneficiadas e delaminadas estão apresentados nas Figuras 1 e 2. Observa-se, qualitativamente, que as amostras A e B apresentam teores do argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a presença de caulinita e quartzo nestas amostras. Através dos difratogramas de raios X pode-se verificar que o Fe₂O₃ presente nas amostras está provavelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita, já que não foi observada a presença de goetita, ilita ou outras fases que poderiam ser fontes de óxidos e hidróxidos de ferro. Verificou-se também que, após moagem e delaminação, os mesmos argilominerais encontrados na amostra inicial permaneceram na fração coletada.

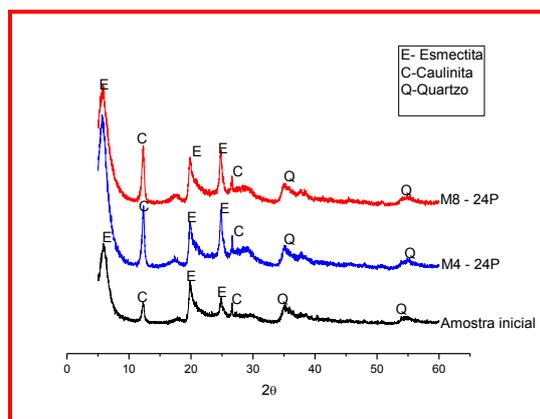
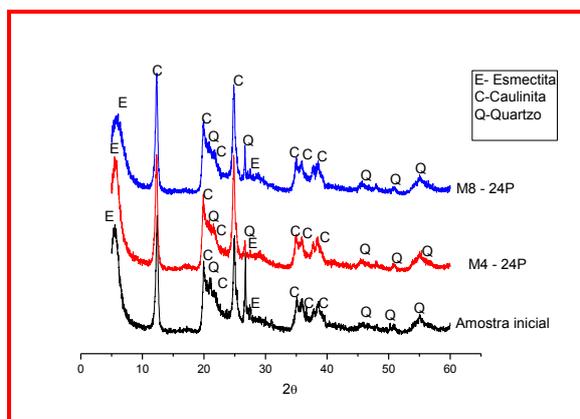


Figura 1 - Difração de raios X da amostra (A)

Figura 2 - Difração de raios X da amostra (B)

A Tabela 2 apresenta dados da distribuição de tamanho de partículas para frações acumuladas abaixo de 0,10; 0,20; 0,75; 1,00 e 2,0 μm das argilas bentoníticas. As amostras A e B apresentaram fração acumulada abaixo de 2,0 μm de 16,73 e 12,86% respectivamente. Observou-se que, para a faixa de interesse, partículas com dimensões abaixo de 0,20 μm , o percentual da fração acumulada é muito baixo. Fato este que pode estar relacionado aos aglomerados formados pelas partículas primárias.

Tabela 2 - Análise granulométrica Inicial das amostras de bentonitas.

Amostras	Fração acumulada (%) (diâmetro < 0,10 μm)	Fração acumulada (%) (diâmetro < 0,20 μm)	Fração acumulada (%) (diâmetro < 0,75 μm)	Fração acumulada (%) (diâmetro < 1,00 μm)	Fração acumulada (%) (diâmetro < 2,00 μm)
A	0,39	1,06	2,80	4,77	16,73
B	0,15	0,44	1,94	3,55	12,86

A Figura 3 apresenta dados da distribuição de tamanho de partículas para frações acumuladas abaixo de 0,10; 0,20; 0,75 e 2,0 μm da argila bentonítica A após beneficiamento e delaminação. Analisando a Figura 3 observou-se que houve uma redução significativa do diâmetro da argila após desaglomeração por 4 e 8 horas e após decantação por 24 horas. Após a desaglomeração a úmido por 4 e 8 horas, o diâmetro médio das partículas da amostra que era de 7,66 μm passou para 4,56 e 3,33 μm respectivamente, quando a amostra foi submetida a decantação em proveta esses valores mostraram-se mais significativos, pois o diâmetro médio que inicialmente era 7,66 μm passou para 1,62 e 1,48 μm respectivamente.

Para a fração acumulada abaixo de 2,0 μm a amostra apresentava fração acumulada de 16,73%, após moagem por 4 horas esse valor passou 22,63%, essa mesma argila após o processo de decantação por 24 horas em proveta, a fração acumulada foi mais expressiva passando para 69,90%. Quando a amostra foi submetida a 8 horas de moagem, a fração de partículas com esse diâmetro passou para 35,85%, após desaglomeração a úmido, seguido de decantação em proveta por 24 horas de decantação, a fase coletada apresentou 77,54% das partículas abaixo de 2,0 μm , isso mostra que houve uma redução com relação à granulometria inicial.

A desaglomeração a úmido mostrou-se bastante eficiente na redução do diâmetro médio das partículas para a fração abaixo de 2,0 μm , no entanto, para fração abaixo de 0,20 μm que corresponde a 200nm, os dados mostraram que não há uma redução significativa após as 4 e 8 horas de desaglomeração. Segundo OLIVEIRA et al. (2000), pós finos entre 1 μm e 0,001 μm , apresentam forte tendência à aglomeração, permanecendo unidos por atrações de origem eletrostática, que são acentuadas em meio líquido, afetando diretamente o estado de dispersão. Um outro fator que pode ter contribuído para a aglomeração das partículas é a presença da matéria orgânica presente na mostra, Tabela 1, já que a mesma apresentou uma elevada perda ao fogo.

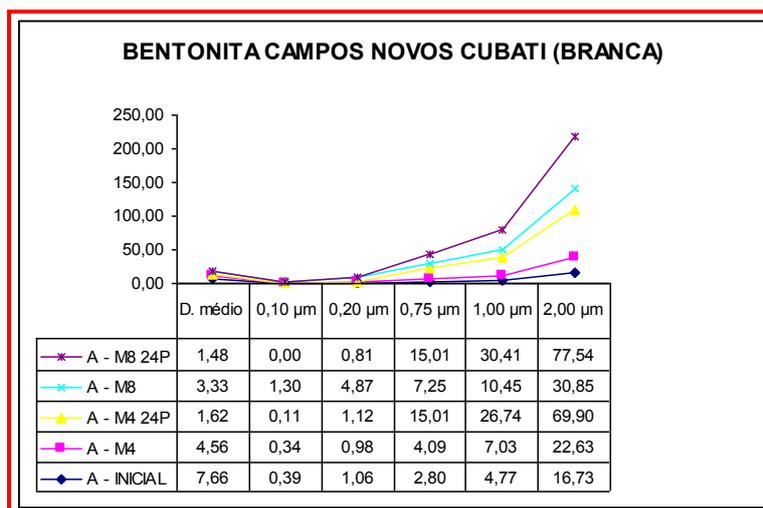


Figura 3 - Análise granulométrica amostra A.

A - M8 - 24P - Desaglomeração por 8 horas e 24 horas de decantação em provetas.
 A - M8 - Desaglomeração por 8 horas.
 A - M4 - 24P - Desaglomeração por 8 horas e 24 horas de decantação em provetas
 A - M4 - Desaglomeração por 4 horas
 A - INICIAL - Amostra inicial

A Figura 4 mostra os resultados da análise granulométrica da amostra B, após desaglomeração por quatro e oito horas seguido de decantação por vinte e quatro horas em provetas.

Analisando os resultados, os mesmos mostram que houve uma desaglomeração e separação por sedimentação significativa na granulometria da amostra B, após desaglomeração a úmido e posterior sedimentação em provetas por 24 horas.

Os resultados mostraram que houve uma redução no diâmetro médio das partículas, assim como um aumento nas frações acumuladas abaixo de 0,10 µm, 0,20 µm, 0,75 µm e 2,0 µm. O diâmetro médio das partículas que era de 7,75 µm passou para 5,87 e 5,61 µm, essa redução foi observada para a moagem após 4 e 8 horas, e após suas respectivas decantações em provetas por 24 horas, onde essa redução passou a ser ainda maior apresentando valores de 1,57 e 1,85 µm respectivamente.

Para a fração acumulada abaixo de 2,0 µm, a redução foi significativa, a amostra inicialmente apresentava fração acumulada 12,86%, após desaglomeração por 4 horas, a fração acumulada passou para 16,43% e 65,43% após decantação da amostra em proveta.

Quando a amostra foi submetida a 8 horas de desaglomeração e 24 h de decantação a fração acumulada foi de 50,99%. No entanto, para a amostra desaglomerada por 8 horas e decantada, obteve-se um maior valor para frações acumuladas abaixo de 0,20 µm, que corresponde a fração nanométrica da amostra, a fração acumulada passou de 0,44% para 13,51%.

A amostra A apresentou menor diâmetro médio para todos os processos realizados, este comportamento deve-se provavelmente ao quartzo e a caulinita presentes na amostra, Figura 1 e Tabela 1, que podem ter sedimentado, favorecendo a separação das fases. A fração que ficou em suspensão provavelmente é da argila bentonita, que apresenta um tamanho de partícula menor, no entanto foi observada a presença de quartzo e caulinita. A argila bentonita cinza (amostra B) apresenta maior teor de óxido de sódio (Tabela 1), o qual pode ter favorecido a maior interação entre as partículas, formando aglomerados.

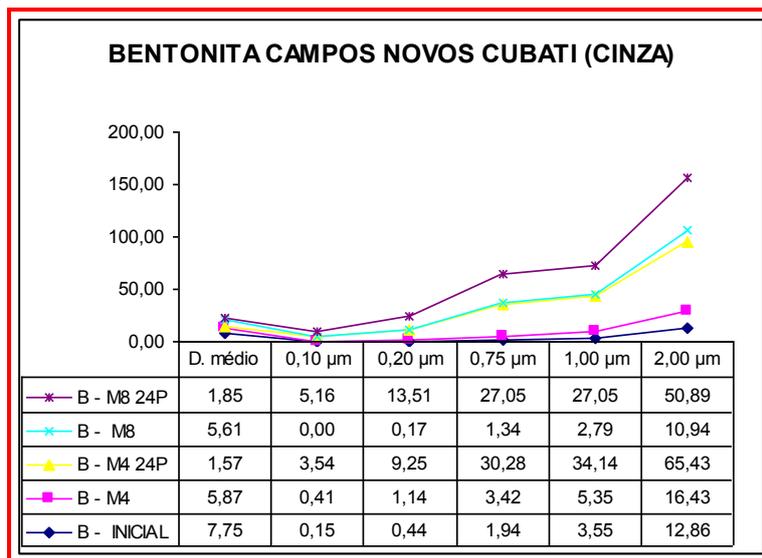


Figura 4 - Análise granulométrica amostra B.

- B - M8 - 24P - Desaglomeração por 8 horas e 24 horas de decantação em provetas.
- B - M8 - Desaglomeração por 8 horas.
- B - M4 - 24P - Desaglomeração por 8 horas e 24 horas de decantação em provetas.
- B - M4 - Desaglomeração por 4 horas.
- B - INICIAL - Amostra inicial.

As Figuras de 5 e 6 apresentam os difratogramas da amostra A submetidas aos processos de delaminação e aquecimento em microondas durante 10, 15, 20, e 25 minutos, aplicando potencia alta.

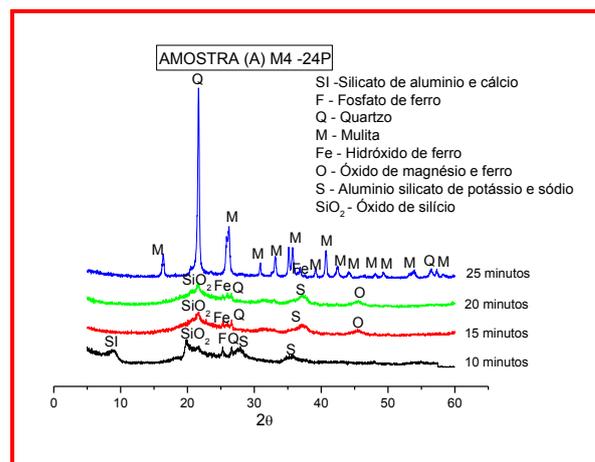
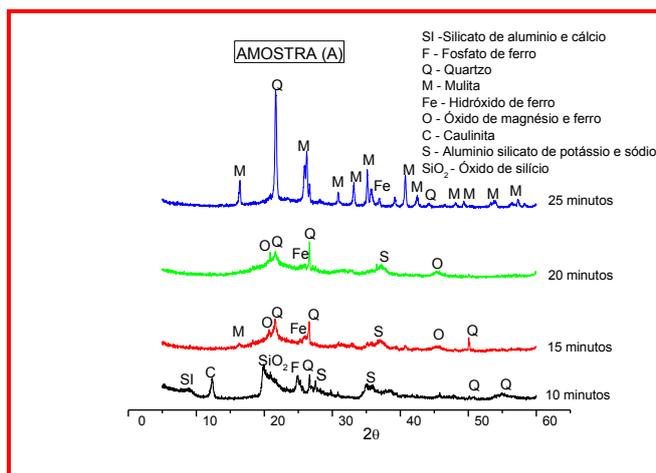


Figura 5 - Difração de raios X da amostra A após sintetização em microondas.

Figura 6 - Difração de raios X da amostra (A M4-24P) após sintetização em microondas)

As amostras estudadas apresentaram praticamente o mesmo comportamento mineralógico (surgimento de novas fases) quando submetidas a aquecimento. Foram identificados picos característicos das seguintes fases: alumino silicato de cálcio, quartzo, hidróxido de ferro, óxido de magnésio e ferro, alumino silicato de potássio e sódio, oxido de silício e mullita. Observou-se a formação da fase mullita de forma mais intensa para o tempo de 25 minutos, provavelmente durante este tempo houve maior reação entre o SiO₂ e Al₂O₃ formando cristais de mullita.

As Figuras 7 e 8 apresentam os difratogramas da amostra B submetida aos processos e condições que a amostra anterior foi submetida. Observou-se comportamento bastante similar ao da amostra A, os picos de mulita apareceram após o aquecimento durante 25 minutos, o que pode estar relacionado com a maior cristalização dessa fase.

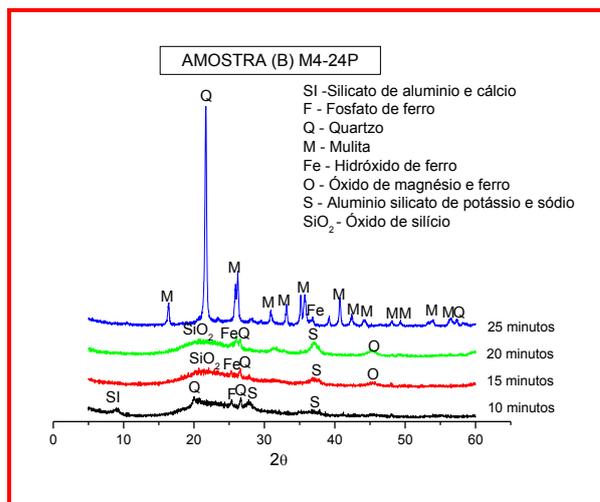
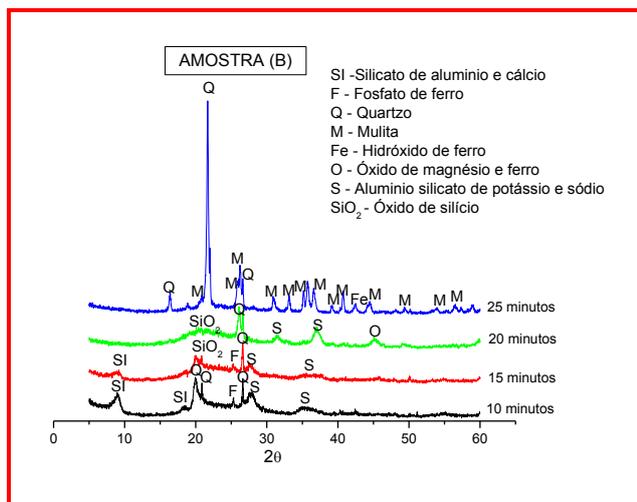


Figura 7 - Difração de raios X da amostra B após sintetização em microondas.

Figura 8 - Difração de raios X da amostra (B M4-24P) após sintetização em microondas).

CONCLUSÕES

Foram estudadas duas amostras de bentonitas do município de Cubati – PB, objetivando-se a obtenção de mulita por queima rápida em microondas. Após a realização de experimentos preliminares pode-se chegar as seguintes conclusões: todas as amostras apresentaram teores de óxido de ferro e de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (MgO, CaO e K₂O) dentro dos observados para bentonitas sul-americanas; as amostras apresentaram fração acumulada abaixo de 2,0 μm entre 12,86 e 16,73%. A amostra que não apresentou óxido de sódio na sua composição apresentou maior fração acumulada para quase todas as frações granulométricas avaliadas. Quanto ao processo de delaminação observou-se que o maior tempo de moagem favoreceu a desaglomeração. Através dos difratogramas das amostras sintetizadas pode-se observar que a formação da fase mulita foi evidenciada quando o tempo de permanência no forno de microondas foi de 25 minutos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, L. V., GOMES, C. M., LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B., FERREIRA, H. C.. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. **Materials Research**, v.7,n. 4, p.583-593, 2004.
- BERNARD, E., COLOMBO, P.,PIPPEL, E. , WOLTERS DORF, J.. Mullite synthesis based on alumina nanoparticles and a preceramic polymer. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 5, p. 1577-1583, 2006.
- HERCULANO, G. E. G. C; **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**, REDEMAT REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS UFOP – CETEC – UEMG, Dissertação de

Mestrado, Julho de 2007.

LEBARON, P.; PINNAVAIA, J. Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer. **Chemistry Materials** v.13, p.3760-3765, 2000.

LIRA, L. M; CABRAL, L. M, **Avaliação de Sistemas Nanoparticulados Baseados em Bentonita Sódica Purificada Como Incrementadores de Dissolução em Comprimidos Preparados por Granulação Úmida e Compressão Direta**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, dissertação de mestrado, Faculdade de Farmácia , Rio de Janeiro, Julho de 2004.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**. v. 54 n. 330, 2008.

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

MENEZES, R.R., SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A.. Sinterização de cerâmicas em microondas.Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. **Cerâmica**. v. 53, p. 218-226, 2007.

OLIVEIRA, R.; STUDART, A. R.; PILEGGI R. G., PANDOLFELLI,V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000.

QUATIB, R., et al. Reactivity of aluminum sulfate and silica in molten alkali-metal sulfates in order to prepare mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 73-80, 2005.

SACKS, M. D., et al. Effect of seeding on phase development, densification behavior, and microstructure evolution in mullite fabricated from microcomposite particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 11, p. 2897-2906, 1995.

SALES, M., ALARCH, J.. Synthesis obtained and phase transformations of mullites from SiO₂-Al₂O₃ Gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 781-789, 1996.

SANTANA, L. N. L ; KIMINAMI, R. H. G. A. . Obtenção de Mulita Sintética a Partir de Argilas Esmectíticas. **Anais do 8 CBECIMAT** , Campinas, 1988.

SILVA, M. C. **Obtenção de mulita e cordierita a partir de argilas esmectíticas do distrito de Boa Vista - PB e soluções concentradas de sais**.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. 1990

TANG, Y., et al. Fabrication of fine mullite powders by heterogeneous nucleation growth processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 3, p. 520-522, 2004.

ZHOU, M., et al. Coprecipitation and processing of mullite precursor phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1756-1760, 1996.

