

ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE RESÍDUO DE ALUMINA EM COMPOSIÇÕES CONTENDO ARGILAS DESTINADAS À SÍNTESE DE MULITA

*¹SILVA, V. J., ¹DIAS, G., ¹GONÇALVES, W. P., ¹SANTANA, L. N. L

⁽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

O reaproveitamento do resíduo de alumina além de diminuir impactos ambientais, pode ser usado como matéria-prima em massas cerâmicas para produzir mulita. Este trabalho tem como objetivo obter mulita a partir de composições contendo argilas e resíduo de alumina utilizado aquecimento em forno convencional. As matérias-primas foram beneficiadas e caracterizadas. Posteriormente, foram formuladas composições contendo estes precursores nas proporções adequadas com base na estequiometria da mulita 3:2. Em seguida, foi realizado o tratamento térmico nas temperaturas de 1300 e 1400°C e taxa de 5°C/min. Os produtos obtidos foram caracterizados por DRX, analisando qualitativamente e quantitativamente as fases formadas. Os resultados mostraram que é possível, a partir de composições contendo argilas e resíduo de alumina, obter mulita como fase majoritária (> 70%) e elevada cristalinidade (> 80%). Os percentuais de mulita se aproximaram dos valores obtidos com as composições contendo argilas e alumina.

Palavras-chave: resíduo de alumina, argilas, mulita.

INTRODUÇÃO

Há décadas estudos vêm sendo feitos utilizando-se resíduos industriais como fonte de matéria-prima para indústria cerâmica. O reaproveitamento do resíduo é uma forma alternativa de baratear custos, agredir menos o meio ambiente, uma vez que evitaria uma nova extração de matéria-prima e, também, solucionaria o grande problema do descarte inadequado (BORRA et al., 2015; DA SILVA et al., 2016; SERRA et al., 2016).

Durante o processo de produção da alumina (Al_2O_3), processo Bayer, é gerado um resíduo que contém um elevado teor de alumina, aproximadamente 90%, podendo ser inserido como matéria-prima em formulações de massas cerâmicas destinadas a produção de mulita. A mulita que tem em suas propriedades elétrica, óptica, mecânica e térmica a ampliação dos seus usos, é um dos minerais mais pesquisados atualmente, por conferir características como: boas propriedades mecânicas, elevado ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade química, excelente resistência ao desgaste mecânico e térmico e elevada resistência à corrosão (ARIPIN et al., 2015; MALAISKIENE et al., 2016; ZHU et al., 2016). Atualmente, precursores naturais que apresentam em suas composições óxidos de silício (SiO_2) e de alumina (Al_2O_3), por exemplo, as argilas, têm sido utilizados como uma alternativa na síntese de mulita. No entanto, quando argilas são submetidas a tratamentos térmicos acima de $1000^\circ C$, geram, além da mulita, outras como a cristobalita e fase vítrea. Um método alternativo e economicamente viável que possibilita aumentar a quantidade de mulita formada é adicionar precursores ricos em alumina à massa contendo argilas, buscando, desta forma, alcançar as devidas proporções dos óxidos de Al_2O_3 e SiO_2 , obedecendo, sobretudo, a estequiometria da mulita (SANTANA et al., 2014; ARIPIN et al., 2015).

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo produzir massas cerâmicas contendo argilas, resíduo de alumina (proveniente do processo Bayer) e alumina, destinadas a produção de mulita, utilizando tratamento térmico em forno convencional.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas duas argilas naturais, denominadas argila verde (AV) e argila cinza (AC), provenientes do município de Cubatí – Paraíba. Estas argilas

foram submetidas aos seguintes procedimentos: secagem em estufa a 60°C, moagem em moinho de discos, peneiramento em peneira vibratória ABNT nº 80. Foi utilizado também resíduo de alumina (*RA*), adquirido de uma empresa que desenvolve o processo de obtenção de alumina (processo Bayer), e a alumina (*A*) da Almatris Premium Alumina – CT 3000 LS SG.

O *RA* foi submetido às etapas de calcinação na temperatura de 600°C/1h e taxa de aquecimento de 5°C/min e, posteriormente, moído em moinho do tipo periquito durante 45 minutos. As argilas *AV*, *AC* e o *RA* foram caracterizados por fluorescência de raios X; difração de raio X (DRX) e análise granulométrica. Foram formuladas composições contendo as argilas *AV* e *AC*, alumina (*A*) e o *RA*, cujos percentuais foram definidos de acordo com a estequiometria da mulita 3:2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Os percentuais de *A* e do *RA* adicionados às argilas para obter a relação estequiométrica da mulita 3:2, foram os seguintes: para *AV* 47,2% de *A*, e para *AC* 45,5% de *A*; para *AV* 48,4% de *RA*, e para *AC* 46,6% de *RA*. Após as formulações das composições, estas foram denominadas de argila com adição de alumina: *AVA* e *ACA*; e as argilas com adição de resíduo de alumina: *AVR* e *ACR*. As composições foram tratadas termicamente em forno convencional, nas temperaturas de 1300 e 1400°C, taxa de aquecimento de 5°C/min e permanecendo na temperatura máxima por 1 hora. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX, quantificação de fases por DRX utilizando o programa Search match: Untitled-XRD: Análise qualitativa e cristalográfica e as fichas cristalográficas JCPDS contidas no banco de dados PCPDFWIN do programa XRD6000 do difratômetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1 apresenta a composição química dos precursores: argilas *AV* e *AC*, alumina (*A*) e resíduo de alumina (*RA*). É possível observar que as argilas apresentam teores de óxidos de silício (SiO_2) superiores aos dos óxidos de alumínio (Al_2O_3), cujas diferenças variam de aproximadamente 56% e 57% para *AV* e *AC*, respectivamente. O teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) na amostra *AV* foi bem superior ao da amostra *AC*, uma diferença de aproximadamente 47%, cujos valores estão dentro da faixa observada na literatura para bentonitas sul-americanas (SANTOS, 1992).

Tabela 1. Composição química dos precursores (% em massa).

Precursores	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Outros Óxidos
AV	20,31	44,05	19,49	2,72	1,84	9,97	-----	0,69	-----	0,93
AC	21,14	47,67	20,66	2,64	0,36	5,26	-----	0,73	-----	1,54
A	-----	-----	99,81	-----	0,02	0,03	-----	-----	-----	0,14
RA	-----	0,29	97,50	-----	-----	-----	0,73	-----	1,42	0,06

* PF – Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C, após secagem a 110°C.

A Figura 1 apresenta as análises granulométricas dos precursores: argilas AV e AC, alumina (A) e resíduo de alumina (RA).

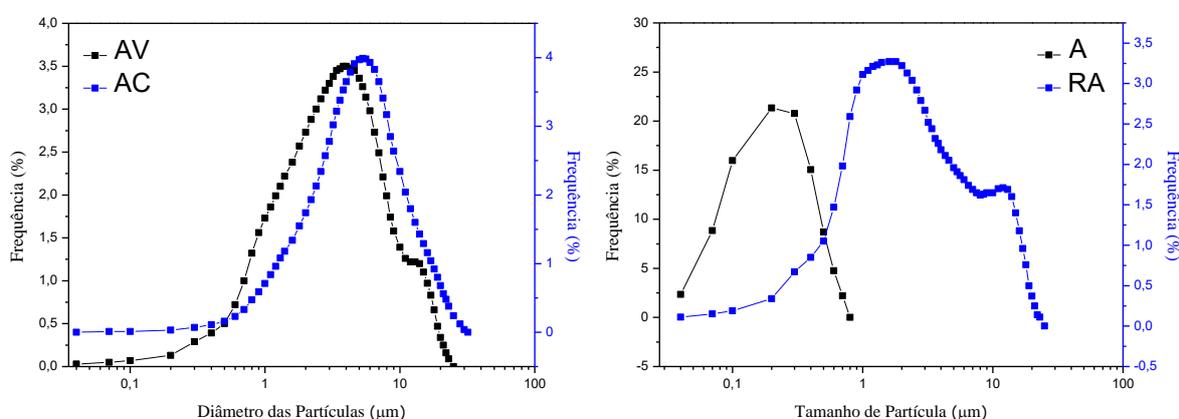


Figura 1. Análise granulométrica das argilas AV, AC, da alumina (A) e do resíduo de alumina (RA).

Para a argila AV foram obtidos valores de diâmetro a 10, 50 e 90% de 0,72 μm; 2,95 μm e 9,19 μm, respectivamente, com diâmetro médio de 4,10 μm e curva de distribuição granulométrica do tipo bimodal. A argila AC apresentou valores de diâmetro a 10, 50 e 90% de 1,38 μm; 4,57 μm e 11,69 μm, respectivamente, com diâmetro médio de 5,71 μm e curva de distribuição granulométrica do tipo monomodal. Com relação à alumina (A) e ao resíduo de alumina (RA) a análise revelou os seguintes dados: a alumina (A) apresentou valores de diâmetros a 10, 50 e 90% de 0,06 μm; 0,21 μm e 1,61 μm, respectivamente, com diâmetro médio de 0,47 μm e curva de distribuição granulométrica do tipo monomodal. O resíduo de alumina (RA) apresentou valores de diâmetros a 10, 50 e 90% de 0,42 μm; 1,86 μm e 10,29 μm, respectivamente, com diâmetro médio de 3,61 μm e curva de distribuição granulométrica do tipo bimodal. Segundo a literatura, a fração argila é aquela contida entre as partículas com diâmetros abaixo de 2 μm, classificadas como argilominerais. Por outro lado, as que apresentam diâmetros entre 2 a 20 μm

correspondem às argilas arenosas, por ter uma maior quantidade de quartzo(SANTOS et al., 1992).

A Figura 2 apresenta os espectros de difração de raios X dos precursores: argilas AV e AC, alumina (A) e resíduo de alumina (RA).

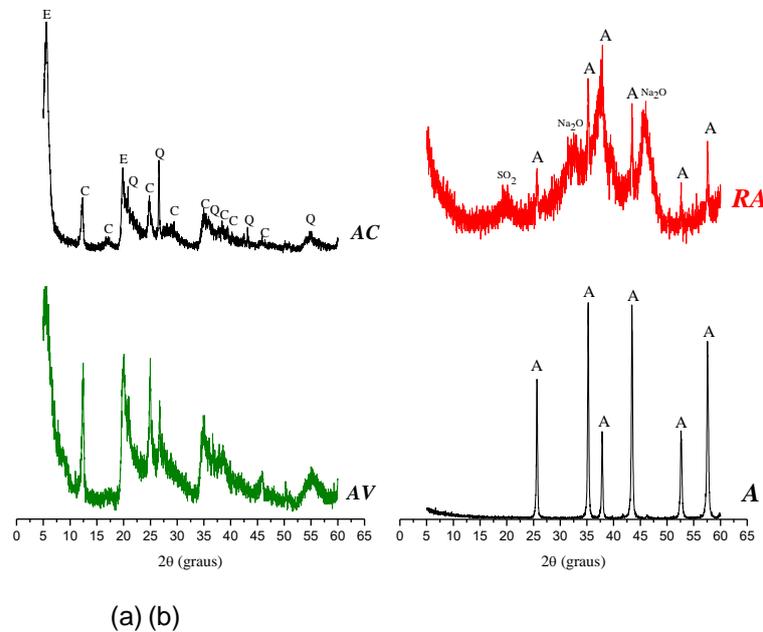


Figura 2. Espectros de difração de raios X dos precursores: a) argilas AV e AC; b) alumina (A) e resíduo de alumina (RA). C = Caulinita; E = esmectita; Q = quartzo; A = alumina; SO₂ = Óxido de enxofre; Na₂O = Óxido de sódio.

Os espectros de difração de raios X das argilas AV e AC, revelaram picos característicos de esmectita (JCPDS: 13-0135), caulinita (JCPDS: 79-1570) e quartzo (JCPDS: 46-1045), para a alumina (A) observa-se apenas picos referentes à fase A (JCPDS: 46-1212) demonstrando ser um material de alta pureza. Para o RA observa-se picos referentes à fase A e a presença de outras fases, tais como: o óxido de enxofre (JCPDS: 73-2169) e o óxido de sódio (JCPDS: 3-1074).

A Tabela 2 apresenta os dados da análise química das composições AVR, AVA, ACR e ACA, antes de submetidas a tratamento térmico. Pode-se observar que os valores dos óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) aumentaram quando comparados com os dados da Tabela 1. Isto era de se esperar, uma vez que foi adicionado a alumina e o resíduo de alumina como fonte de Al₂O₃ durante a formulação das composições, com o objetivo de suprir a deficiência deste óxido na composição das argilas e, conseqüentemente, aproximar-se da estequiometria da mulita 3:2.

Tabela 2. Dados da análise química das composições (% em massa).

Composições	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Outros Óxidos
AVA	4,92	21,87	63,11	2,50	0,98	5,61	0,36	0,65
ACA	4,71	21,80	66,82	2,55	0,18	2,69	0,36	0,89
AVR	5,96	26,71	57,04	2,05	0,97	5,57	0,38	1,32
ACR	5,36	26,60	61,12	2,08	0,17	2,73	0,45	1,49

* PF – Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C, após secagem a 110°C.

A Figura 3 apresenta as análises granulométricas das composições *AVA*, *ACA*, *AVR* e *ACR*.

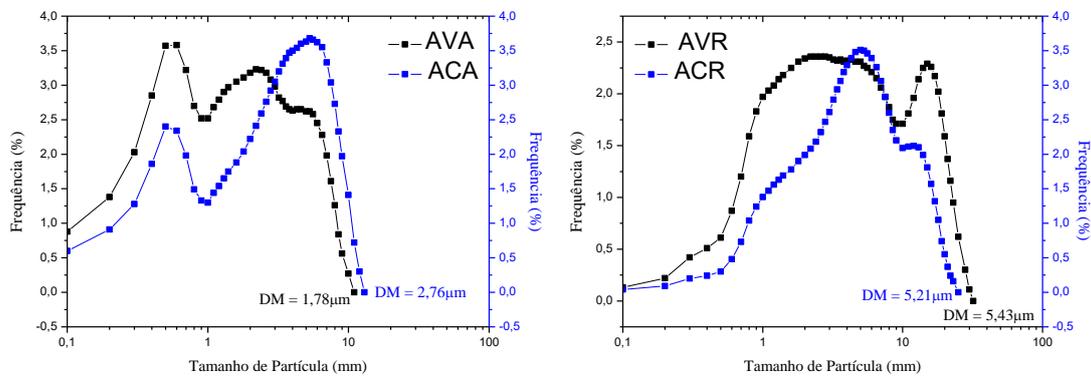


Figura 3. Análise granulométrica das composições.

De acordo com os dados obtidos para as composições contendo alumina, os gráficos apresentaram comportamentos do tipo trimodal para a mistura *AVA* e bimodal para a composição *ACA*. Os diâmetros a 10, 50 e 90% para a mistura *AVA* variaram de 0,16 µm; 0,96 µm e 4,84 µm, com diâmetro médio de 1,78 µm. Para a composição *ACA* os diâmetros a 10, 50 e 90% corresponderam a 0,20 µm; 1,94 µm e 6,75 µm, com diâmetro médio de 2,76 µm. Por outro lado, nas composições contendo resíduo pode-se observar que o comportamento de ambos os gráficos é característico de uma distribuição granulométrica do tipo bimodal. A composição *AVR*, apresentou diâmetros a 10, 50 e 90% variaram de 0,56 µm; 3,01 µm e 14,90 µm, cujo diâmetro médio foi de 5,46 µm. Para a composição *ACR* os diâmetros a 10, 50 e 90% variaram de 0,89 µm; 3,97 µm e 12,00 µm, respectivamente, com diâmetro médio de 5,21 µm.

A Figura 4 apresenta os espectros de difração de raios X das composições *AVA*, *ACA*, *AVR* e *ACR* após submetidas a tratamento térmico de 1300°C/1h.

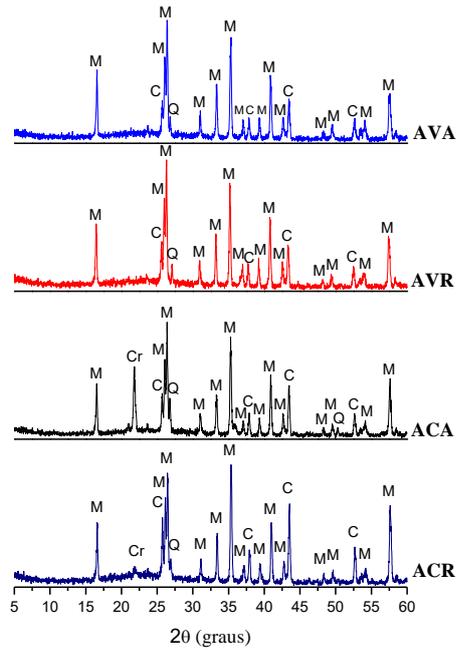


Figura 4. Espectros de difração de raios X das composições a 1300°C/1h. *M* = mulita; *C* = coríndon; *Cr* = cristobalita; *Q* = quartzo.

Os espectros de difração de raios X das composições apresentam picos referentes à fase mulita (JCPDS: 79-1276) como fase majoritária, porém, observa-se picos de coríndon (α -alumina - JCPDS: 10-0173), quartzo (JCPDS: 46-1045) e cristobalita (JCPDS: 82-0512), sendo esta última nas composições *ACR* e, com maior intensidade, em *ACA*. Além disso, é possível observar em todas as composições a presença de uma banda na região de 2θ variando entre 17 e 30° característico de material amorfo. Segundo a literatura, devido ao excesso de sílica amorfa na fase vítrea surge a cristobalita como condição de restabelecer o equilíbrio termodinâmico do sistema, que depende, sobretudo, da temperatura, cuja fase é observada com maior intensidade nas temperaturas variando de 1200 e 1300°C (MAGLIANA e PANDOLFELLI, 2010).

A Tabela 4 apresenta os dados das quantificações de fases em porcentagem das composições *ACA*, *AVA*, *ACR* e *AVR*, sinterizadas a 1300°C/1h, obtidos a partir dos espectros de difração de raios X da Figura 4. Os percentuais de mulita formada para todas as composições foram bem significativos, com destaque para as composições *AVA* (66%) e *AVR* (68,63%). Observa-se que as composições *ACA* e *ACR* apresentam além do quartzo, a cristobalita e o coríndon (α -alumina). Com relação à cristobalita, a composição *ACR* apresentou uma quantidade bem pequeno desta fase (0,40%), corroborando com o seu espectro de DRX (Figura 4). O

coríndon foi detectado em todas as composições, sendo que, os menores percentuais foram observados nas composições *AVA* e *AVR*. Isto pode ser atribuído a uma maior reação entre a α -alumina e a sílica proveniente da fase vítrea, uma vez que nestas composições não foi detectado a presença de cristobalita, um indicativo de que esta fase, neste caso, encontra-se amorfizada que, reagindo com α -alumina, formou mais mulita (YU et al., 2015). Os dados de cristalinidade para todas as composições não sofreram variações significativas.

Tabela 3. Dados das quantificações de fases em porcentagem das composições a 1300°C/1h.

Composições	Mulita	Quartzo	Cristobalita	Coríndon	Cristalinidade
AVA	66,00	2,62	-	20,00	87,84
ACA	50,63	5,03	5,70	27,38	88,74
AVR	68,63	2,92	-	17,96	88,90
ACR	40,36	12,54	0,40	34,38	87,64

*Coríndon = α -alumina

A Figura 5 apresenta os espectros de difração de raios X das composições *AVA*, *ACA*, *AVR* e *ACR*, após submetidas a tratamento térmico de 1400°C/1h. Para todas as composições observa-se picos característicos de mulita (JCPDS: 79-1276) como fase majoritária e de coríndon (JCPDS: 10-0173). No entanto, a fase cristobalita aparece apenas na composição *ACA*. Comparando-se com os espectros de difração das composições sintetizadas a 1300°C (Figura 4), percebe-se nitidamente que os picos de cristobalita e de coríndon diminuíram, além disso, na composição *ACR* não mais se observa este pico. Isto pode ser explicado levando em consideração que, à medida que se eleva a temperatura de sinterização, favorece o aumento da cinética de reação do sistema, contribuindo para a formação de mais fase vítrea. Com o aumento da temperatura os picos de cristobalita (presentes nas composições *ACA* e *ACR*) diminuíram devido à amorfização desta fase, com isso mais α -alumina reagiu com a cristobalita amorfizada, diminuindo, desta forma, os picos de α -alumina e, conseqüentemente, aumentando os de mulita.

É possível perceber ainda para todas as amostras que existe uma banda em 2θ variando de 17 a 30° característico de fase vítrea rica em sílica amorfa, porém, com uma menor intensidade quando compara-se com as bandas observadas nas

composições sintetizadas até 1300°C. Provavelmente, esta fase seria consumida se a temperatura fosse elevada acima de 1400°C (LI et al., 2009).

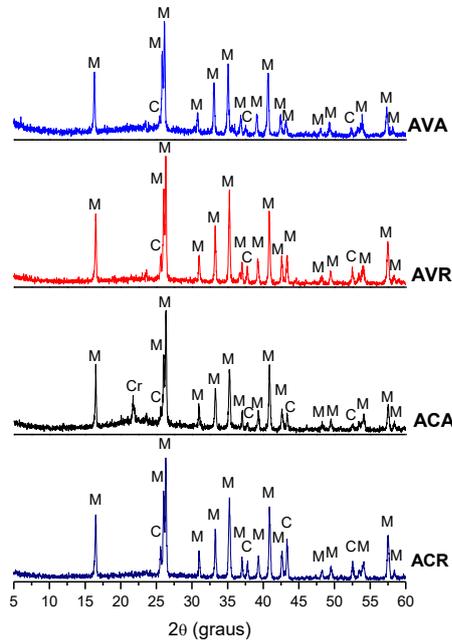


Figura 5. Espectros de difração de raios X das composições a 1400°C/1h. *M* = mulita; *C* = coríndon; *Cr* = cristobalita.

A Tabela 4 apresenta os dados das quantificações de fases em porcentagem das composições sinterizadas a 1400°C/1h, obtidos a partir dos espectros de difração de raios X da Figura 5. Observa-se que a composição AVA foi a que apresentou o maior percentual de mulita seguida da composição ACA, aproximadamente, 89% e 76%, respectivamente. Na composição ACA ainda foi detectada a presença da cristobalita (1,91%) e a menor cristalinidade, que por sua vez pode estar relacionada com a maior quantidade de fase vítrea rica em sílica amorfa, caracterizada no espectro de difração por uma banda em 2θ variando de 17 a 30° (Figura 5). O coríndon (α -alumina) está presente em todas as composições como fase residual. É possível observar que com o aumento de 100°C na temperatura diminuiu o teor de cristobalita nas composições ACA quando comparada com a mesma composição a 1300°C (Tabela 3) e uma redução significativa no teor de coríndon.

Os dados também revelaram que as composições contendo RA apresentaram teores de mulita bem próximos aos das composições com a adição da alumina. Isto pode ser atribuído a uma maior distribuição granulométrica que as composições

contendo *RA* apresentam (Figura 3), e isto pode ter contribuído para um melhor empacotamento das partículas do *RA* com as das argilas, que, provavelmente, contribuiu para uma maior interdifusão dos íons. Estudos mostrando o comportamento térmico resultante da redução do tamanho dos pós da α -alumina e de cristobalita na formação de mulita, constataram que, à medida que se aumentou a temperatura de 1400 para 1500°C, a quantidade de cristobalita e de α -alumina diminuíram, e isto foi atribuído à reação da α -alumina com a sílica amorfa proveniente da amorfização da cristobalita, conseqüentemente, formando mais mulita (YU et al., 2015).

Tabela 4. Dados das quantificações de fases em porcentagem das composições a 1400°C/1h.

Composições	Mulita	Quartzo	Cristobalita	*Coríndon	Cristalinidade
AVA	88,90	-	-	7,00	95,87
ACA	76,40	-	1,91	9,00	87,29
AVR	75,90	-	-	15,12	89,61
ACR	74,80	-	-	18,50	93,30

*Coríndon = α -alumina

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados pode-se concluir que os precursores (argilas e resíduo de alumina) foram adequados para sintetizar mulita. Os resultados mostraram que a inserção do resíduo de alumina nas formulações das massas cerâmicas possibilitou obtê-la como fase majoritária, cujos percentuais foram bem próximos as formulações contendo alumina. Portanto, a adição do resíduo nas formulações de massas cerâmicas destinadas a síntese de mulita, torna-se uma alternativa viável e ecologicamente correta, pois, evita o descarte inadequado deste material ao meio ambiente, gerando uma economia das matérias-primas, diminuindo os custos da produção, além de agregar valor ao produto final.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil. PIBIC/CNPq – UFCG e a CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (auxílio nº 2494/2011).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARIPIN, H.; MITSUDO, S.; PRIMA, E. S.; SUDIANA, I. N.; KIKUCHI, H.; SANO, S.; SABCHEVSKI, S. Crystalline mullite formation from mixtures of alumina and a novel material – Silica xerogel converted from sago waste ash. *Ceram. Inter.*, v. 41, p. 6488-6497, 2015.
- BORRA, C. R.; PONTIKES, Y.; BINNEMANS, K.; GERVEN, T. V. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Miner. Eng.*, v. 76, p. 20-27, 2015.
- DA SILVA, V.J.; DA SILVA, M.F.; GONSALVES, W.P.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; SANTANA, L.N.L.S. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. *Ceram. Inter.*, v. 42, p. 15471-15478, 2016.
- GUO, A.; LIU, J.; XU, R.; XU, H.; WANG, C. Preparation of mullite from desilication-fly ash. *Fuel*, v. 89, p. 3630-3636, 2010.
- LI, J.; MA, H.; HUANG, W. Effect of V₂O₅ on the properties of mullite ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite. *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 1535-1539, 2009.
- MAGLIANO, M. V. M. e PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. *Cerâmica*, v. 56, p. 368-375, 2010.
- MALAIKIENE, J.; SKRIPKIUNAS, G.; VAICIENE, M.; KIZINIEVIC, O. The influence of mullite wool waste on the properties of concrete and ceramics. *Const. Buil. Mater.*, v. 110, p. 8-16, 2016.
- 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. *Appl. Clay Sci.*, v. 87, p. 28-33, 2014.
- SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*, vol.1, 2ª Ed. S. Paulo: Edgar Blucher, 1992.
- SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; GAUNA, M. R.; SUÁREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. *J. Asian Ceram. Soc.*, v. 4, p. 61-67, 2016.

YU, P-C.; TSAI, Y-W.; YEN, F-S.; YANG, W-P.; HUANG, C-L. Thermal characteristic difference between α -Al₂O₃ and cristobalite powders during mullite synthesis induced by size reduction. J. Eur. Ceram. Soc., v. 35, p. 673-680, 2015.

ZHU, Z.; WEI, Z.; SUN, W.; HOU, J.; HE, B.; DONG, Y. Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via in-situ reaction method. Appl. Clay Sci., v.120, p. 135-141, 2016.

FEASIBILITY STUDY OF USE ALUMINA WASTE IN COMPOSITIONS CONTAINING CLAY FOR THE MULLITE SYNTHESIS

ABSTRACT

The reuse of alumina residue in addition to reducing environmental impacts can be used as raw material in ceramic masses to mullite produce. This study aims to obtain mullite from compositions containing clays and alumina residue used heating in a conventional oven. The raw materials were processed and characterized. Subsequently, these compositions were formulated containing precursors in appropriate proportions based on the stoichiometry of the mullite 3:2. Then, heat treatment was performed at temperatures of 1300 to 1400°C and 5°C rate/min. The products obtained were characterized by XRD, analyzing qualitatively and quantitatively the phases formed. The results showed that is possible, from compositions containing clays and alumina residue to obtain mullite as major phase (>70%) and high crystallinity (> 80%) The percentage of mullite approached the values obtained with the compositions containing alumina and clays.

Keyword: alumina waste, clay, mullite.