

SÍNTESE DE MULITA NANOMÉTRICA POR MICROONDAS A PARTIR BENTONITAS DELAMINADAS

J. Gomes (1); N. A. Azevedo (1); D. A. Vieira (1); G. A. Neves (1); L. N. L. Santana (1); R. R. Menezes (2).

¹ Universidade Federal de Campina Grande, .

² Universidade Federal da Paraíba.

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970
josileido@yahoo.com.br

RESUMO

As argilas esmectitas apresentam-se como lamelas, estrutura formada por duas camadas de tetraedros de sílica e uma camada de octaedros alumínio, as quais podem ser delaminadas individualmente, atingindo-se espessura de aproximadamente 1nm. A mulita é a única fase cristalina termodinamicamente estável do sistema SiO_2 e Al_2O_3 e pode ser sintetizada a partir de minerais que apresentam esses óxidos em sua composição. A síntese por microondas oferece vantagens sobre os métodos convencionais, o aquecimento é rápido e uniforme, evitando-se um crescimento de grão indesejável. Esse trabalho tem como objetivo obter mulita nanométrica a partir de argilas bentoníticas delaminadas submetidas a aquecimento em microondas. As amostras inicialmente foram beneficiadas, em seguida hidratadas, congeladas e desaglomeradas em moinho de bolas durante 4 e 8 horas. Posteriormente submetidas à centrifugação, secagem e a aquecimento em microondas. Os resultados mostraram que mulita nanométrica foi obtida para as amostras submetidas ao maior tempo de desaglomeração e aquecimento.

Palavras chaves: mulita nanométrica, delaminação, bentonita, microondas

INTRODUÇÃO

Argilas são materiais de grande interesse científico e tecnológico tendo aplicações em vários campos industriais, como cerâmica, fabricação de papel, absorção de poluente ambientais, trocadores de íons, catálise, etc.⁽¹⁾ As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas. Cada lâmina mede 1nm, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Com relação à microestrutura cada partícula lamelar da bentonita pode ser vista como uma

estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1nm de largura, sendo considerada por isso um material nanoparticulado ⁽²⁾.

A delaminação da bentonita é um processo onde as lamelas são completamente separadas ⁽³⁾. Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas, esse processo pode ser aprimorado à medida que essas argilas são submetidas à hidratação e congelamento, de acordo com os estudos feitos por outros autores ⁽⁴⁾. Pós finos são extremamente interessantes em termos de aplicações tecnológicas, principalmente quando obtidos em escala nanométrica e submicrométrica, entre estas aplicações pode-se destacar a obtenção de mulita ⁽⁴⁾.

A mulita é um argilomineral de composição química $Al_6Si_2O_{13}$. Possui ponto de fusão por volta de 1800°C, baixa densidade, pequeno coeficiente de expansão térmica, elevada resistência mecânica e ao choque térmico, bom comportamento dielétrico e várias outras propriedades que a tornam um dos principais materiais cerâmicos ⁽⁵⁾. Devidos às propriedades que a mulita apresenta pesquisas voltadas para a obtenção desse material vêm ganhando cada vez mais importância. A formação de mulita por métodos convencionais requer temperaturas em torno de 1600°C, entretanto essa temperatura depende do grau de mistura da sílica e da alumina ⁽⁶⁾. Precursores naturais como minerais de aluminossilicatos são vantajosos para a produção de mulita, pois a alumina e a sílica estão misturadas em escalar molecular. Desse modo, diversos estudos ⁽⁷⁾ foram realizados para a produção de mulita nanométrica a partir de sistemas aluminossilicatos, entre eles a bentonita.

A utilização de microondas como um método de processamento em elevadas temperaturas oferece muitos benefícios ⁽⁸⁾, entre estes produtos de menor tamanho de grão. Estudos feitos por ⁽⁹⁾, envolvendo a síntese rápida em microondas, indicaram que, aparentemente, quanto mais rápido o aquecimento menor a aglomeração das partículas e menores os tamanhos das partículas obtidas.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi obter pós de mulita nanométrica via aquecimento rápido em microondas, a partir de argilas bentoníticas delaminadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas duas amostras de argilas bentonitas naturais de Campos Novos, Cubati-PB, denominadas amostra A e

B. As argilas foram secas em estufa a 60°C, em seguida moídas em moinho tipo galga e passadas em malha ABNT nº 200. As amostras foram submetidas às seguintes caracterizações: química, granulométrica e mineralógica.

No processo de delaminação foram usados 87g de bentonita para 315 ml de água deionizada. A desaglomeração foi feita em moinho de alumina, com rotação de 30rpm, as amostras de argilas foram previamente hidratadas e congeladas por 24 horas em freezer doméstico marca CONSUL. Após o congelamento a mostra foi descongelada e em seguida submetida à desaglomeração em moinho de alumina por 4 e 8 horas.

Para o processo de separação das fases mais grosseiras e impurezas, foi utilizada uma centrífuga modelo NT 820 da Nova Técnica, com velocidade de rotação máxima de 3000 rpm. A rotação utilizada foi de 1500 rpm, por 6 minutos. De acordo com ⁽⁴⁾. As amostras que apresentaram os melhores resultados no processo de centrifugação amostras (A-H-G-D8-1500 rpm-6min.) e (B-H-G-D8-1500 rpm-6min.), foram secas em estufa de 60°. Após secagem o material foi moído em almofariz e passado em malha ABNT nº 200.

Para síntese em microondas foram usadas as amostras A e B submetidas apenas ao beneficiamento e as amostras que apresentaram melhor delaminação. A síntese foi realizada em forno de microondas doméstico, modelo NN-GD587SRU marca PANASONIC. O tempo de sintetização foi de 10 a 25 minutos usando potência alta. Os pós obtidos foram analisados por meio de difração de raios X, os percentuais de fases foram determinadas usando o usado o programa XDR-6000 da SHIMATZU, associado ao software CRISTALITO ⁽¹⁰⁾.

Todas as etapas do desenvolvimento desse trabalho foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais e no RESIDLAB, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

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	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Outros óxidos	Total (%)
A	12,04	51,47	27,94	4,13	2,49	0,00	0,73	0,55	0,99	0,65	100
B	10,52	54,64	25,51	3,50	3,48	0,76	0,62	0,60	0,81	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 ^(11,12). Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (MgO, CaO e K₂O) estão também dentro dos observados em bentonitas sul-americanas.

A Tabela 2 apresenta os valores dos tamanhos de partículas por difração a laser das argilas bentoníticas A e B. São mostrados os valores do diâmetro médio das partículas assim como as frações acumuladas abaixo de 2,0 µm entre 2,0 µm e 20 µm e superior a 20 µm.

Tabela 2 - Análise granulométrica das amostras de bentonitas após beneficiamento

Amostras	Diâmetro médio (µm)	Argila (%) (x<2µm)	Silte (%) (2µm< x <20µm)	Areia (%) (x>20µm)
A	7,66	16,73	74,61	8,66
B	7,75	12,86	80,08	7,06

As amostras A e B apresentaram diâmetro médio de 7,66 e 7,75 µm e fração acumulada abaixo de 2,0 µm (fração argila) de 16,73 e 12,86%, e entre 2,0 µm e 20 µm que corresponde à fração silte 74,61 e 80,08 % respectivamente. A fração acumulada acima de 20 µm, fração areia foi de 8,66 e 7,06% respectivamente.

Os difratogramas das amostras A e B estão apresentados na Figura 1. 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.

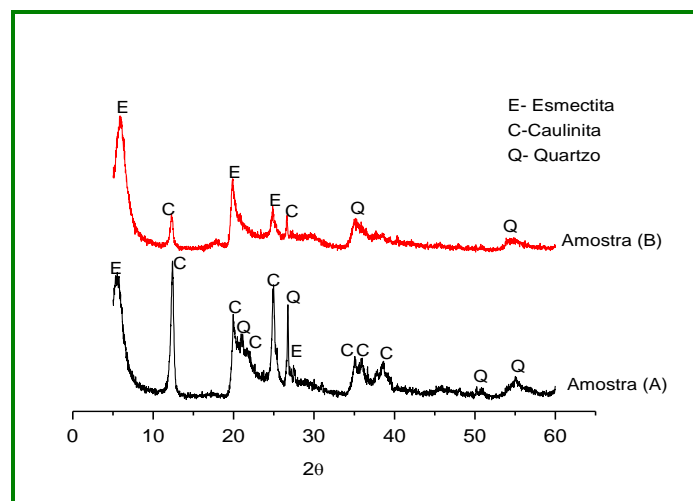
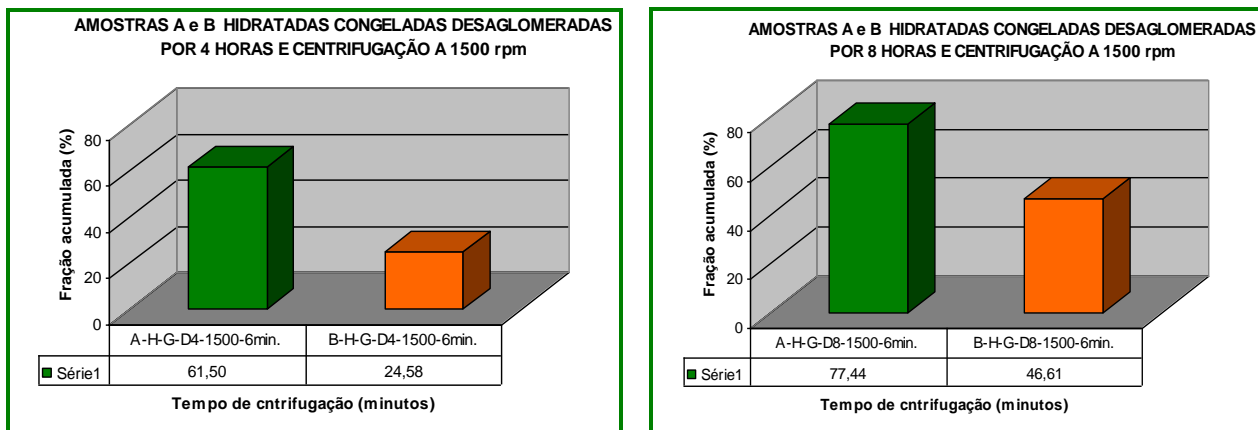


Figura 1 - Difração de raios X das amostras A e B.

Por meio dos difratogramas de raios X pode-se verificar que o Fe_2O_3 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.

A Figura 2 mostra os resultados das análises granulométricas das amostras estudadas que apresentaram melhor delaminação, ou seja, maior fração acumulada abaixo de $0,20 \mu\text{m}$.

Comparando as duas amostras para o tempo de desaglomeração de 4 horas e centrifugação de 1500 rpm, pode-se observar que a amostra (A-H-G-D4-1500 rpm-6min.) apresentou os melhores resultados 61,50%, Figura 2a. Os parâmetros utilizados no processo de delaminação e separação de fases atuaram de forma eficiente com aumento das frações acumuladas abaixo de $0,20 \mu\text{m}$. Para a amostra (B-H-G-D4-1500 rpm-6min.), o processo de delaminação mostrou-se menos eficiente 24,58%, isso provavelmente pode ter ocorrido devido à formação de aglomerados devido a presença do sódio presente na amostra.



(a)

(b)

Figura 2 - Análises granulométricas após centrifugação a 1500 rpm das amostras A e B que apresentaram melhores resultados de delaminação.

Quando submetidas às mesmas condições, alterando apenas o tempo de desaglomeração (8 horas) Figura 2b, observou-se que os resultados foram bem melhores quando comparados com os resultados mostrados na Figura 2a. Com relação à fração acumulada abaixo de $0,20\ \mu\text{m}$, os maiores valores encontrados foram para a amostra (A-H-G-D8-1500 rpm-6min.) que apresentou valor de 77,44% e 46,61% para a amostra (B-H-G-D8-1500 rpm-6min.). Pode-se concluir que a hidratação e o congelamento influenciaram positivamente no processo de esfoliamento das lamelas de bentonitas (delaminação) e que o tempo de desaglomeração foi essencial nesse processo, assim como a centrifugação no processo separação de fases mais grosseiras.

A Figura 3 mostra os DRX das amostras que apresentaram maior fração acumulada abaixo de $0,20\ \mu\text{m}$ após delaminação, amostras (A-H-G-D8-1500 rpm-6min.) e (B-H-G-D8-1500 rpm-6min.).

Comparando os DRX das amostras beneficiadas e delaminadas, Figuras 1 e 3, pode -se observar que ocorreu a redução dos picos mais intensos da caulinita, isso é bem visível na amostra (A-H-G-D8-1500 rpm-6min.). Nessa mesma amostra predominam a presença de picos de esmectita, caulinita e quartzo.

Na amostra (B-H-G-D8-1500 rpm-6min.), o processo de centrifugação empregados reduziu parcialmente as frações mais densas e as impurezas presentes

na amostra. Observou-se também a redução parcial do quartzo além da presença esmectita e caulinita.

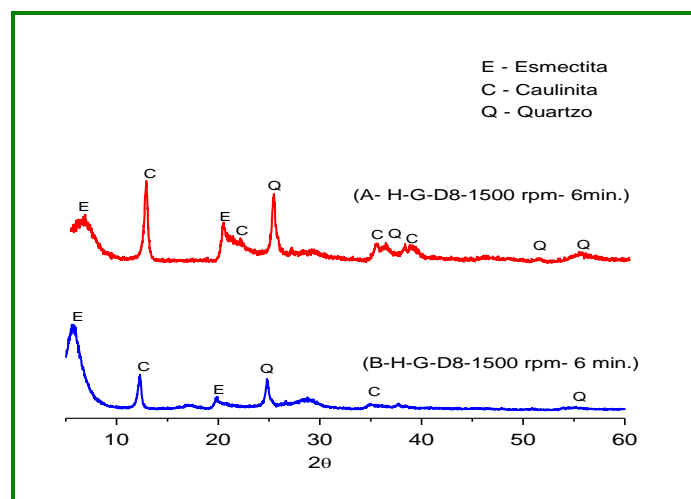
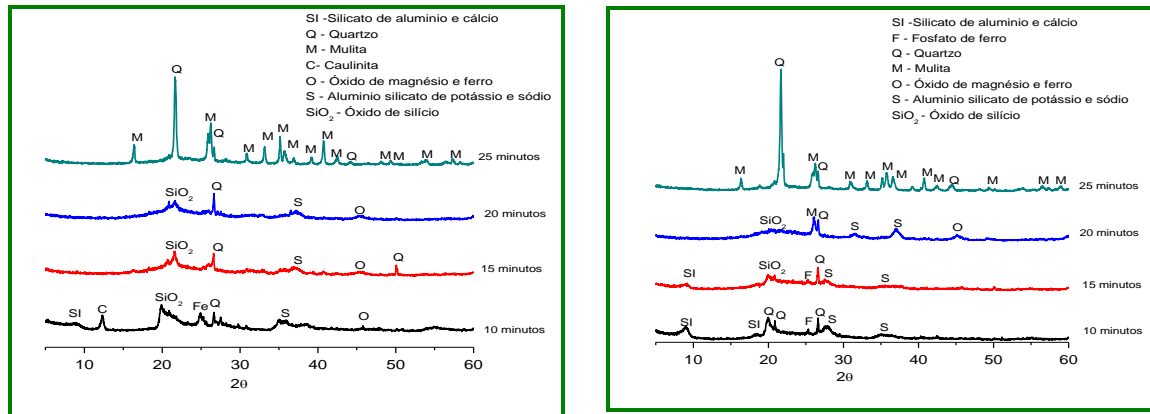


Figura 3 - DRX das amostras que apresentaram melhores delaminação e separação de fases.

A Figura 4 apresenta os difratogramas das amostras A(a) e B(b) , após o processo de beneficiamento e síntese em microondas aplicando potência alta e tempos de 10, 15, 20, e 25 minutos.

As amostras estudadas apresentaram praticamente o mesmo comportamento quando submetidas a aquecimento em microondas. Foram identificados picos característicos das seguintes fases: silicato de alumínio e cálcio, quartzo na forma de cristobalita, óxido de magnésio e ferro, alumino silicato de potássio e sódio, óxido de silício para os tempos de 10, 15 e 20 minutos. Uma grande quantidade de picos característicos da fase mulita só foi observada para o tempo de síntese de 25 minutos.

A mulitização intensiva ocorre em uma faixa de temperatura entre 1600 °C a 1700 °C, temperaturas essas que provavelmente só tenham sido atingidas quando as amostras foram submetidas ao aquecimento por 25 minutos ⁽¹³⁾. A mulitização ocorre por meio de interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio através da fase líquida formada. A difusão do Al^{+3} na fase líquida ocorre de forma mais rápida para temperaturas bastante elevada (>1700°C). A formação da mulita pode ser aumentada através do uso de pós finos, com grande área superficial e uma adequada distribuição de partículas ⁽¹⁴⁾.



(a)

(b)

Figura 4 - Difração de raios X das amostras (A e B) após sintetização em utilizando tempo variando de 10 a 25 minutos.

A amostra A(a) apresentou um percentual de fase mulita de 69,26% e 30,74% quartzo na forma de cristobalita, o tamanho médio do cristalito formado de 43,83 nm. A formação da cristobalita pode estar associada à cinética de reação usando microondas que diferentemente do processo de sinterização convencional, a relação sílica alumina elevada 1,84 pode também ter contribuído para a formação dessa fase.

Na amostra B(b), assim como na amostra A(a), observou-se à formação quartzo na forma de cristobalita e um percentual da fase mulita 73,33% e 26,67% de cristobalita. O percentual de mulita superior à amostra A, pode estar relacionado à presença do oxido de sódio e potássio presente que atuam como fundentes formando um maior percentual de fase líquida, favorecendo a difusão dos íons de alumínio, e conseqüentemente cristalização da mulita. Já o tamanho do cristalito formado foi de 40,05 nm. Em ambas as amostras o tempo de síntese foi essencial no percentual das fases formadas, assim como, no tamanho médio do cristalito.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X das amostras que apresentaram melhor processo de delaminação e separação de fases, amostras: (A-H-G-D8-1500 rpm-6min.) e (B-H-G-D8-1500 rpm-6min.). Para as duas amostras observou-se a presença de picos característicos da mulita. Com relação ao percentual de fase formada e tamanho de cristalito, a amostra (A-H-G-D8-1500 rpm-6min.) apresentou 68,54% de fase mulita e tamanho de cristalito de 35,71 nm. Para a amostra (B-H-G-

D8-1500 rpm-6min.) o percentual da fase mulita foi de 84,71% e tamanho de cristalito de 34,31nm.

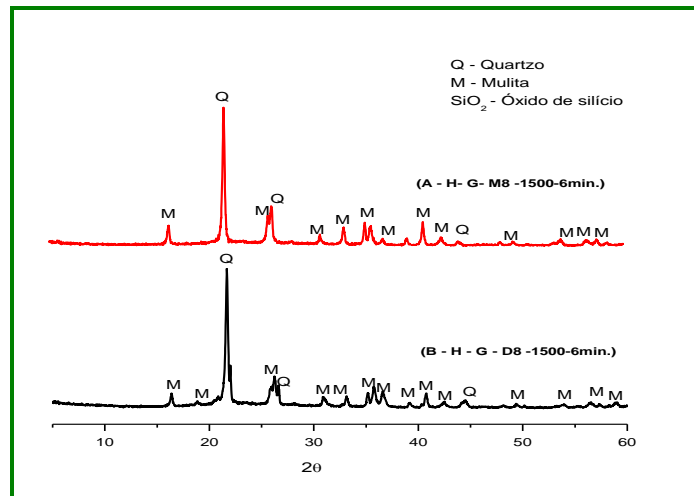


Figura 5 - Difração de raios X da amostras que apresentaram melhor delaminação e síntese por 25 minutos.

De acordo com ⁽¹⁵⁾, a composição química, a relação sílica/alumina, assim como, os óxidos fundentes podem ter influenciado sobre a formação da fase líquida, processo de difusão e formação da mulita. Outros fatores que podem ter contribuído foram os processos de delaminação, tamanho de partículas que favorecem os mecanismos de cinética da reação, assim como, o tempo de síntese ⁽¹⁶⁾.

CONCLUSÕES

Foram estudadas duas amostras de bentonitas naturais do município de Cubati – PB, objetivando-se delaminá-las e sintetizá-las, objetivando a obtenção de mulita nanométrica por queima rápida em microondas. Após a realização de experimentos pode-se chegar às 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; estas apresentaram as seguintes fases mineralógicas: caulinita, esmectita e quartzo. Os resultados mostraram que o tempo de desaglomeração favoreceu o processo de delaminação; a presença dos óxidos fundentes favoreceu a formação da fase líquida e conseqüentemente maior

percentual de mulita. A maior porcentagem de mulita nanométrica foi observada para o maior tempo de síntese.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro. Processos 479674/2007-8 e 507973/2010-0.

REFERÊNCIAS

- 1 PACUŁA A., BIELAŃSKA E., GAWEŁ A., BAHRANOWSKI K., SERWICKA E.M., Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. **Applied Clay Science**, 32, p.64-72, 2006
- 2 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**, 2004. Dissertação de mestrado (Ciências farmacêuticas), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- 3 POLI, A. L., BATISTA, T., GESSNER, C. C. F., NEUMANN .G. M., **Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays**, Journal of Colloid and Interface Science v. 325, p.386-390, 2008.
- 4 GOMES, J.; ROCHA, A. I. O., NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L., **Estudo do efeito da hidratação e do congelamento na delaminação de argilas bentoníticas**, in: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Foz do Iguaçu- PR, p. 1-12, 2010.
- 5 SOUTO, P.M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sintering of commercial mulite powder: Effect of MgO dopant, **Journal of materials processing technology**, v.209, p.548- 553, 2009.
- 6 BAGCHI, B.; DAS, S.; BHATTACHARYA, A.; BASU, R.; NANDY, P. Nanocrystalline Mullite Synthesis at a Low Temperature: Effect of Copper Ions. **Journal of the American Ceramic Society.**, v. 92, p. 748–751, 2009.

- 7 ROCHA, A. I. O.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L., Obtenção de Pós de Mullita - Nanométricos e Submicrométricos. Anais do VI **Congresso de Iniciação Científica da UFCG**, v.1, Campina Grande-PB, 2009.
- 8 MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., **Sinterização de Cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais**, Cerâmica v.53 p.1-10, 2007.
- 9 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.
- 10 BARROS, S. B., **Software cristalito**, 2006.
- 11 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, p. 583-593, 2004.
- 12 MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B., NEVES, G. A., Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil, SSN 1809-8797, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2 , 2008b.
- 13 HERCULANO, G. E. G. C., **Estudo de soluções sólidas da mullita: fabricação e propriedades**, Dissertação de mestrado apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais, da REDEMAT, UFOP-CETEC-UEMG, julho de 2007.
- 14 SCHNEIDER, H.; OKADA, K., PASK, J., Introduction. In: Mullite and Mullite Ceramics. Chichester: Editora John Wiley & Sons Ltda, 1994, p. 1-2, 1994.
- 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.
- 16 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.

SYNTHESIS OF MULLITE NANOMETERS MICROWAVE FROM BENTONITE DELAMINATED.

Abstract

The smectite clays present as lamellar structure is formed by two layers of silica tetrahedrons and one layer of aluminum octahedra, which can be individually delaminated, reaching a thickness of about 1nm. Mullite is the only thermodynamically stable crystalline phase of SiO_2 and Al_2O_3 system and can be synthesized from minerals that exhibit these oxides in its composition. The microwave synthesis offers advantages over conventional methods, the heating is rapid and uniform, avoiding an undesirable grain growth. This study aims to obtain nanometric mullite from bentonites delaminated subjected to microwave heating. The samples were initially treated, then rehydrated, frozen and deagglomeration in a ball mill for 4 and 8 hours. Subsequently subjected to centrifugation, drying and microwave heating. The results showed that nano-mullite was obtained for samples subjected to longer heating and dispersions.

Keywords: mullite nanometric, delamination, bentonite, microwave.