

# CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE ARGILA CAULÍNICA DE QUEIMA CLARA

R. A. Silva; J. Medeiros; S. R. Teixeira

[ranilsonangelo@yahoo.com.br](mailto:ranilsonangelo@yahoo.com.br)

Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Rua Roberto Simonsen, 305

Presidente Prudente - SP

## RESUMO

*Foi estudada a cinética de cristalização de uma argila caulínica de queima clara, da região de Teodoro Sampaio – SP. Análise termo-diferencial (DTA), difratometria de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) foram empregadas no desenvolvimento do trabalho. Métodos não-isotérmicos foram utilizados para obtenção dos dados de cinética e na determinação dos mecanismos de cristalização. O pico exotérmico associado à cristalização está localizado entre 900 e 1000°C, variando de acordo com a velocidade de aquecimento da amostra. As energias de ativação foram obtidas usando os dados de análise térmica (DTA) e os métodos de Kissinger (700 kJ/mol) e de Ligeró (721 kJ/mol). A constante de Avrami  $n$ , obtida utilizando Ligeró, e o parâmetro  $m$ , obtido utilizando Matusita e os dados de Ligeró, apresentam valores (1,17) próximos de um, indicando crescimento em duas dimensões com morfologia de placas e nucleação de superfície como mecanismo dominante.*

Palavras-chaves: Avrami, cinética, cristalização, análise-térmica.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, propriedades importantes de materiais cerâmicos vêm sendo investigadas a partir de processos cinéticos onde envolve a cristalização de

material vítreo (vitro – cerâmico). Vários métodos foram desenvolvidos com base na teoria de mudança de fase, que descreve a nucleação e o crescimento dos cristais.

A teoria sobre a cinética da mudança de fase foi proposta por Melvin Avrami no fim dos anos 30 e ainda hoje ela é usada para descrever a nucleação e o crescimento de cristais das fases que cristalizaram. O modelo de Avrami juntamente com o conceito de energia de ativação proposto por Svante Arrhenius é fundamentado em parâmetros cinéticos que descrevem completamente o processo de cristalização, transformação de fase que ocorre estritamente sob circunstâncias do tratamento térmico [1-3]. Os parâmetros que se destacam, por estabelecerem as principais propriedades do material, é a energia de ativação para a cristalização, E, e o expoente de Avrami, n. Segundo Avrami, a energia de ativação e o expoente de Avrami são determinados através de um tratamento isotérmico imposto ao material. Com o passar dos anos novos modelos baseados nesta teoria foram sugeridas facilitando a interpretação do fenômeno de cristalização. Ligerio et al. [4] desenvolveu um método matemático para estudar cinética utilizando técnicas não-isotérmicas, pois muitas transformações de fase ocorrem demasiadamente rápidas para serem medidas sob circunstâncias isotérmicas. Outros métodos para análise não-isotérmica foram propostos por Kissinger e Matusita e são utilizados para determinar os parâmetros cinéticos [5,6].

Técnicas de análise térmica, incluindo Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), são consideradas as técnicas não-isotérmicas mais apropriadas e convenientes para a realização de um estudo cinético com base na teoria de Avrami. Esta teoria relaciona os parâmetros cinéticos com a fração cristalizada obtida do pico exotérmico observado durante o tratamento térmico da amostra [7].

Para o estudo da cinética, foi determinada a fração de cristalização utilizando a equação (A), que mostra a fração de cristalização do pico, x, em função do tempo, t:

$$x(t) = 1 - \exp\left[(-k \cdot t)^n\right] \quad (A)$$

Onde, n é o parâmetro de Avrami, associado ao mecanismo de cristalização e fornece informação qualitativa sobre a natureza dos processos de nucleação e

crescimento dos cristais. Esse parâmetro pode variar entre 1 e 4 [9]. O parâmetro k está relacionado com a equação de Arrhenius:

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (B)$$

Onde, E é a energia de ativação, T a temperatura (em Kelvin), R a constante dos gases (8,314 J/mol.K) e k<sub>o</sub> uma constante independente do tempo.

Relacionando, a velocidade de cristalização obtida pela equação (A) com a equação (B), tem-se a equação (C) que fornece os parâmetros E e n:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_o f(x)] - \frac{E}{R \cdot T} \quad (C)$$

Com a equação (C) tem-se uma relação linear entre ln(dx/dt) com o inverso da temperatura T, onde f(x) depende da fração de cristalização e do parâmetro de Avrami n. Esta função deve ser constante para o intervalo da fração de cristalização (x), para que a equação (C) seja linear. A inclinação da reta (E/R) fornecerá a energia de ativação da reação.

Com o valor de E e a equação (C) pode-se calcular o valor n, para cada fração cristalizada (x) para cada taxa de aquecimento. Para isso serão utilizados os pares de valores de (x<sub>i</sub>) para os quais [ln(k<sub>o</sub>f(x<sub>1</sub>))] seja igual a [ln(k<sub>o</sub>f(x<sub>2</sub>))] e a equação (D):

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2) \cdot \ln(1-x_2)/(1-x_1) \ln(1-x_1)]} \quad (D)$$

Obtidos os valores do parâmetro n, para cada taxa de aquecimento, o valor do fator de frequência, k<sub>o</sub>, pode ser determinado.

Embora o método matemático mostrado acima tenha sido obtido para processos de cristalização isotérmicos, ele foi adaptado por Ligerio para técnicas não-isotérmicas.

Kissinger propôs um método, dado pela equação (E), que utiliza a temperatura da posição de máximo do pico de cristalização (T<sub>p</sub>) e a taxa de aquecimento (ϕ):

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R \cdot T_p} + const. \quad (E)$$

A energia de ativação é obtida do gráfico de  $\ln(\phi/T_p^2)$  pelo inverso da temperatura ( $1/T$ ). Matusita e colaboradores propuseram uma forma modificada da equação de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{m \cdot E_a}{R \cdot T_p} + const. \quad (F)$$

Onde **m** é um fator numérico que depende da dimensionalidade (ou morfologia) do crescimento dos cristais. Para obtenção do valor de **m** é usado o valor **n** e a energia de ativação fornecida pelo método de Liger (ou a E fornecida pelo método de Kissinger) [3].

Os métodos de Kissinger e Matusita também foram utilizados para determinar a energia de ativação E e outras informações sobre o mecanismo de reação.

A argila estudada pertence ao grupo da caulinita e é formado pelo empilhamento regular de camadas (1:1) de uma folha de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , também chamada folha de gibsitita, ligadas entre si em uma única camada, através de um oxigênio.

Micrografias eletrônicas mostram que a caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da caulinita, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio. A espessura das placas é geralmente muito menor que o diâmetro das faces hexagonais (0,1  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ ), daí resulta a morfologia anisométrica das partículas de caulinita[8].

Para o estudo da cinética de cristalização neste trabalho, foi aplicada a análise termo-diferencial (DTA, em inglês) a uma argila caulinitica, usada como matéria prima pela indústria cerâmica da região de Teodoro Sampaio – SP.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra estudada (argila) foi coletada no pátio de uma indústria cerâmica de Teodoro Sampaio-SP. Depois de seca a argila foi passada em um moinho de facas (MARCONI - MA880). A argila foi submetida à análise textural, para determinar as

concentrações das frações argila, silte e areia; e a análise por fluorescência de raios-X (FRX) para determinar sua composição química.

Para o estudo de cinética foi utilizado um Equipamento de Análise Térmica Diferencial (DTA), marca NETZCH (STA 409C). A amostra foi colocada em um cadinho de alumina e como referência foi utilizado outro cadinho vazio. Os dados de cinética foram coletados na faixa de temperatura de 25 a 1200 °C, utilizando taxas de aquecimento de 10, 20, 30, 40 e 50 °C por minuto. Os cálculos foram efetuados usando a planilha Excel e os gráficos elaborados e analisados através do software ORIGIN, que fornece as temperaturas e área dos picos de cristalização e outras informações importantes sobre o comportamento das curvas de cristalização e cinética.

Para determinação da fase cristalizada, uma amostra de argila foi umedecida, prensada e queimada a 1000 °C, por duas horas. Após a sinterização a amostra foi moída e submetida à análise difratométrica (DRX).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados da análise química (por Fluorescência de Raios-X (FRX)) e da análise textural (concentração das frações, argila, silte e areia).

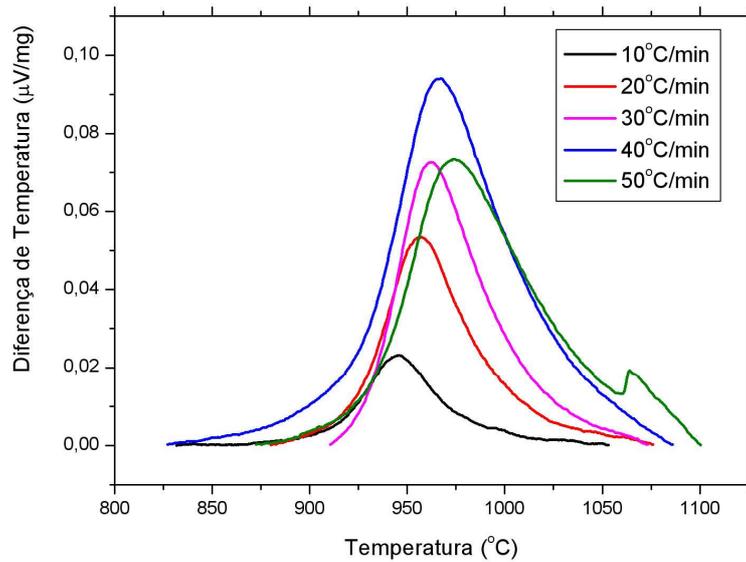
**Tabela 1:** Composição química (FRX) da argila (% em massa de óxido).

P.F.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6,29	72,14	13,52	3,87	3,34	0,04	0,20	0,01	0,82	0,02	0,04

**Tabela 2:** Resultados da análise textural.

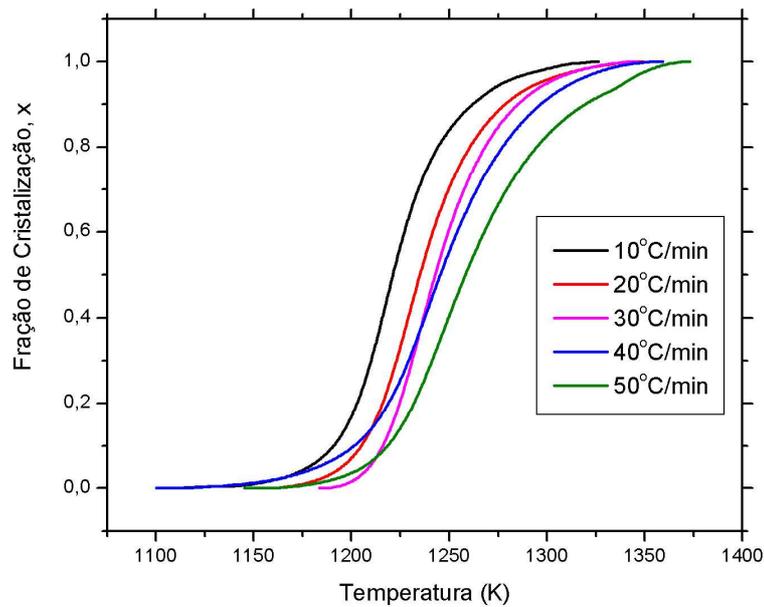
Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)
18,09	45,00	36,91

Os picos obtidos por DTA para as três velocidades de aquecimento (10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min) até uma temperatura de 1200°C estão mostrados na Figura 1. Como eram esperados, com o aumento da taxa de aquecimento os picos se deslocam para temperaturas maiores.



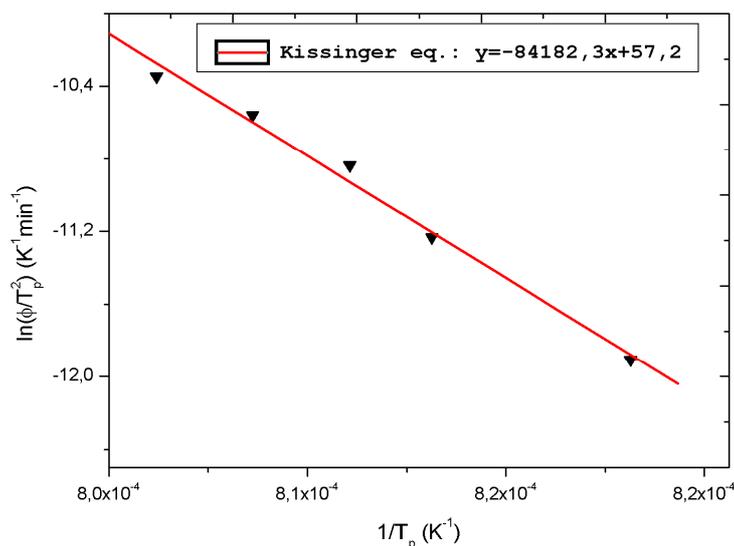
**Figura 1:** Picos de cristalização obtidos usando DTA para cinco velocidades de aquecimento.

Na Figura 2 é mostrada a variação da fração de cristalização da amostra pela temperatura, para diferentes taxas de aquecimento. A fração de cristalização da amostra,  $x$ , é determinada a partir da área do pico de cristalização (DTA) observado na Figura 1.



**Figura 2:** Fração de cristalização ( $x$ ) em função da temperatura, para as cinco taxas de aquecimento.

Utilizando o método de Kissinger (tratamento não-isotérmico), a energia de ativação  $E_a$  é calculada através do coeficiente angular da reta obtido do gráfico  $\ln(\phi/T_p^2)$  em relação a  $1/T_p$  (Figura 3). Para, a energia de ativação obtida foi de 700 (+/- 43) kJ/mol.

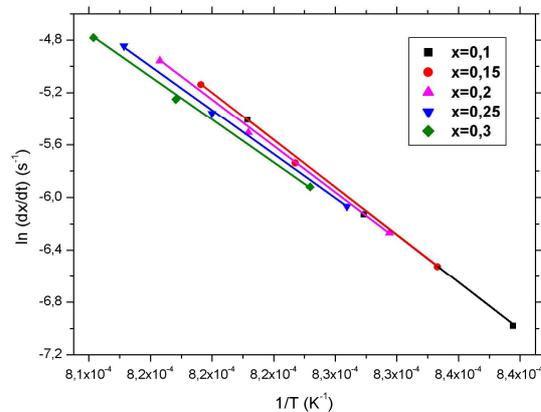


**Figura 3:** Função linear do gráfico de  $\ln(\phi/T_p^2)$  pelo inverso da temperatura ( $1/T_p$ ), obtido pelo método de Kissinger.

As figuras 1 e 2 mostram que esta ocorrendo a formação de uma nova fase, observada principalmente nas duas taxas de aquecimento maiores. Esta fase pode ser a mulita cuja formação aumenta em temperaturas maiores que  $1000^\circ\text{C}$  e, neste caso, a taxa de aquecimento maior favorece o aparecimento do pico nos dados de análise térmica (picos mais largos e um segundo pico para a velocidade maior. Embora, este problema pareça não ter interferido nos resultados usando Kissinger, ele interferiu nos cálculos utilizando o método de Ligeró, que depende da área dos picos. Portanto, não foram utilizados os dados para as duas velocidades de aquecimento maiores para os cálculos utilizando Ligeró.

A Figura 4 mostra a relação  $\ln(dx/dt)$  vs.  $1/T$  para as três taxas de aquecimento e para alguns valores da fração de cristalização ( $x$ ), conforme proposto por R. A. Ligeró. O valor da energia de ativação  $E$  é obtido a partir do coeficiente angular da reta para as diferentes frações de cristalização. A Tabela 3 lista os respectivos

valores da energia de ativação para valores das frações de cristalização. Nela é observado que a energia de ativação cresce com a fração de cristalização (X).



**Figura 4:** Gráfico de  $\ln(dx/dt)$  vs.  $1/T$  (Método de Liger) indicando a fração de cristalização (x).

**Tabela 3:** Valores da energia de ativação, E, para diferentes frações de cristalização.

x	r	E (kJ/mol.K)
0,10	0,9997	758
0,15	0,9993	748
0,20	0,9992	727
0,25	0,9995	700
0,30	0,9994	670

A energia média obtida para valores de, x entre 0,10 e 0,30 foi de  $721 \pm 32 kJ/mol$ . A partir dessa energia de ativação, foram calculados os valores de  $\ln[k_0 f(x)]$ . A Figura 5,  $\ln[k_0 f(x)]$  em relação à fração de cristalização, obtida para uma taxa de aquecimento de  $30^\circ C/min$ , mostra que a região onde o logaritmo é constante é bem pequena. Curvas semelhantes são obtidas para outras velocidades de aquecimento usadas neste trabalho.

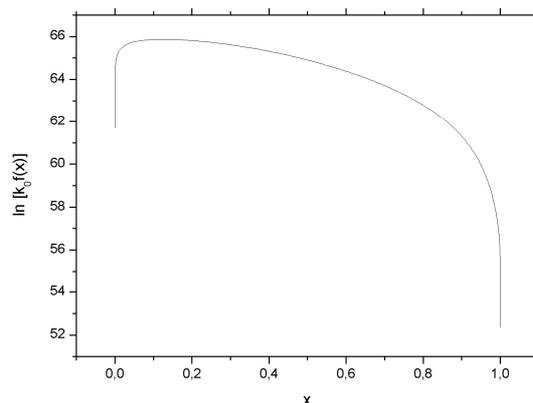
O parâmetro de Avrami, n, foi determinado, selecionando valores da fração de cristalização  $x_1$  e  $x_2$  dos extremos da curva da Figura 5 satisfazendo a condição  $\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)]$ . A Tabela 4 mostra os valores de n obtidos para diferentes taxas de aquecimento.

A morfologia de crescimento pode ser avaliada tomando a relação dos tempos de transformação para duas correspondentes frações de cristalização. Um índice

representativo conveniente é a relação do tempo para a transformação de 75 e de 25% de tal maneira que  $2,20 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 4,82$  para o crescimento Unidimensional (agulhas),  $1,69 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 2,20$  para o crescimento Bidimensional (placas) e  $1,48 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 1,69$  para crescimento Tridimensional (poliédrico) [3]. Através da Tabela 4 podemos observar que a morfologia de crescimento dos cristais formados, varia com da taxa de aquecimento de volumétrica para planar, a medida que a taxa de aquecimento aumenta.

**Tabela 4:** Valores do parâmetro de Avrami, n, e  $t_{0,75}/t_{0,25}$ .

Taxa de Aquecimento (°C/min)	n	$t_{0,75}/t_{0,25}$
10	1,20	1,31
20	1,15	1,53
30	1,15	1,78
Valor Médio	1,17	1,54



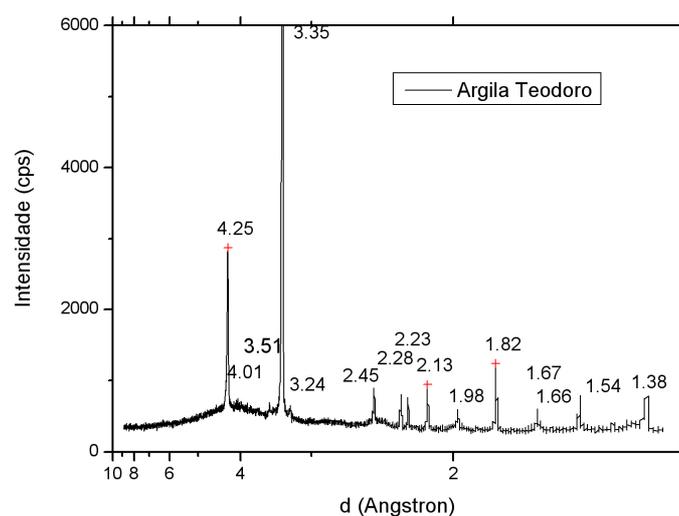
**Figura 5:** Curva de  $\ln[k_0 f(x)]$  vs. a fração de cristalização, x, usando uma taxa de aquecimento de 30°C/min.

Utilizando a equação de Matusita e os valores de n e E obtidos através do método de Ligeró, o parâmetro m (1,16) está próximo de 1, indicando uma morfologia de crescimento de placas controlada por difusão.

A energia de ativação, para a cristalização da mulita, encontrada na literatura varia 526 até 1182 kJ/mol, para diferentes materiais de partida (caulim para cerâmica, matéria prima para porcelana, géis com e sem semente), com diferentes composições químicas. A composição química e energia de ativação (622 kJ/mol) mais próximas da do material estudado neste trabalho é a do trabalho de Romero et al. (2006). Apesar disso, ela tem o dobro (28%) de alumina e menos (4/5) sílica

(58%) do que na amostra deste trabalho. Por outro lado, a amostra estudada neste trabalho tem cinco vezes mais óxido de titânio e mais que o dobro de óxido de ferro, que são aditivos que alteram os parâmetros e processo de nucleação e cristalização. Conseqüentemente, estas diferenças resultarão em diferentes energias de ativação e mecanismos de cristalização. Portanto, fica difícil comparar as energias de ativação destes trabalhos de pesquisa.

A Figura 6 mostra o difratograma de raios-X da amostra tratada a 1000°C, por duas horas. Embora fosse esperada a formação de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) nesta argila caulínica, como indicado pelo pico de cristalização nos dados de DTA e pela literatura, no difratograma da amostra tratada é identificado apenas o quartzo alfa (Ficha 05-490). A alta concentração de silte e areia (onde predomina o quartzo) esta compatível com a análise química da argila, ou seja, alta concentração de sílica. A baixa concentração de alumina implica na limitação do volume de mulita que será cristalizada. Também, a formação de mulita aumenta com o aumento da temperatura de aquecimento de 1050 a 1300 °C, como mostrado por Chen et al. [10]. Naquele trabalho, eles mencionam que, quando aquecida a 950 °C os grupos de  $\text{SiO}_4$  se combinam com o grupo de  $\text{AlO}_6$  para formar a fase “spinel” Al-Si com uma estrutura de curto alcance. Ela aparece em 920 °C e persiste até 1150 °C. Portanto, o que esta sendo observado no difratograma de raios-X é o quartzo presente na argila, não mostrando a fase cristalizada (indicada nos dados de DTA), pois se trata de fase espinélio com estrutura de ordem de curto alcance.



**Figura 6:** Difratograma de raios-X da argila tratada a 1000°C, por duas horas, com velocidade de aquecimento de 20°C/min.

## CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a cristalização de placas é o mecanismo envolvido, com energias de ativação de  $721 \pm 32 \text{ kJ/mol}$  (método de R. A. Ligeró) e  $700 \pm 43 \text{ kJ/mol}$  (método de Kissinger). O valor do parâmetro  $t_{0,75}/t_{0,25}$ , sugere que a morfologia de crescimento da fase cristalizada, varia com da taxa de aquecimento entre volumétrica e planar, a medida que a taxa de aquecimento aumenta. De acordo com a literatura, valores de  $n$  e  $m$ , próximos de 1 indicam um crescimento controlado por difusão com crescimento de placas. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos utilizando o parâmetro  $t_{0,75}/t_{0,25}$ . O fator de frequência obtido é,  $k_0 = 3,12674 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ .

Diferente do que era esperado, o pico de cristalização observado usando o equipamento de análise térmica está associado ao espinélio Al-Si e não a cristalização da mullita.

## AGRADECIMENTOS

A Dra. *Dayse Iara dos Santos* (UNESP/FC/Bauru) e Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi (UNESP/FEIS/Ilha Solteira) pela colaboração e a **FAPESP** pelo auxílio concedido ao laboratório (**2008/04368-4**).

## REFERÊNCIAS

- [1] A. C. Faleiros, T.N.Rabelo, G.P.Thim, M.A.S.Oliveira. Kinetics of Phase Change. **Materials Research**, Vol. 3, No. 3, 51-60, 2000.
- [2] C. S. Ray, T. Zhang, S. T. Reis, and R. K. Brow. Determining Kinetic Parameters for Isothermal Crystallization of Glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, 90 [3] 769–773 (2007).
- [3] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society** 26 (2006) 1647–1652.
- [4] R. A. Ligeró, J. Vazquez, P. Villares, R. Jimenez-Garay. A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. **Journal of Materials Science** 26 (1991) 211-215.

- [5] Matusita, K., Sakka, S. and Matsui, Y., Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.*, 1975, 10, 961–966.
- [6] Matusita, K. and Sakka, S., Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry. *Phys. Chem. Glasses*, 1979, 20, 81–84.
- [7] L. Wondraczek, J. Deubener, S. T. Misture, R. Knitter. Crystallization Kinetics of Lithium Orthosilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [4] 1342–1346 (2006).
- [8] P.S. SANTOS. *Ciência e tecnologia das argilas*. Edgard Blücher Ltda, 2<sup>a</sup> ed., vol. 1, p. 58–60; 92; 136–38 (1989).
- [9] W.D. CALLISTER. *Materials science and engineering: an introduction*, 5.ed. New York: John Wiley & Sons, p.204-206 (1999).
- [10] Y. F. Chen, M. C. Wang, M. H. Hon. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397.

## CRYSTALLIZATION KINETIC OF CLEAR BURNING KAOLINITIC CLAY

### ABSTRACT

It was studied the crystallization kinetics of one caulinific clay of clear burning, from Teodoro Sampaio (SP) region. Differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) had been used in the development of the work. Non-isothermal methods had been used for attainment of the kinetic data and in the determination of the crystallization mechanisms. The exothermic peak associate to the crystallization is located between 900 and 1000°C, varying in accordance with the heating rate of the sample. The activation energies were taken using the data of thermal analysis (DTA) and the methods of Kissinger (700 kJ/mol) and Ligeró (721 kJ/mol). The Avrami constant  $n$  was calculated using Ligeró and the  $m$  parameter was obtained using Matusita method and the  $n$  and  $E$  of Ligeró. Both values (1.17) are close to 1, indicating growth in two dimensions with morphology of plates and nucleation of surface as dominant mechanism.

Key-words: Avrami, kinetics, crystallization, thermal analysis.