

## **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TAXA DE AQUECIMENTO SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES E MICROESTRUTURAS DE ARGILAS ESMECTITAS**

W. P. Gonçalves <sup>(1)\*</sup>; V. J. Silva <sup>(1)</sup>; J. Gomes <sup>(1)</sup>; G. A. Neves <sup>(1)</sup>; R. R. Menezes <sup>(1)</sup>; L. N. L. Santana <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970

\* wherllyson@yahoo.com.br

### Resumo

Argilas são as matérias primas de fundamental importância na composição de produtos da cerâmica tradicional. O objetivo desse trabalho foi estudar as transformações de fases de esmectitas submetidas a tratamento térmico em forno convencional, aplicando-se ciclo lento e rápido. Foram utilizadas três argilas, duas nacionais e uma importada, as amostras foram submetidas ao processo de beneficiamento e caracterizadas através de análise térmica e mineralógica. Posteriormente, foram submetidas a tratamento térmico à 1100, 1200 e 1250°C, com taxa de aquecimento de 5 e 30°C/min, com tempo de permanência na temperatura máxima de 60 minutos. Foi observado a presença de picos de mulita a partir de 1100°C para todas as amostras. Constatou-se que a amostra que apresentou maior relação alumina/sílica apresentou picos de mulita de maior intensidade e a amostra com maior teor de MgO além da fase mulita também formou a cordierita.

Palavras-chave: Esmectita; transformações de fases; mulita.

## INTRODUÇÃO

Argilas são sistemas cerâmicos complexos, devido à diversidade de argilominerais e impurezas presentes nas mesmas. No entanto, são materiais de grande interesse não somente na comunidade científica, mas também no setor industrial, por suas potenciais aplicações na construção civil e em áreas novas e avançadas. Contudo, a correta aplicação desses materiais requer um minucioso conhecimento das propriedades químicas, físicas, mineralógicas e granulométricas (BRIGATTI, 2013), assim como, em alguns casos as transformações de fases quando submetidas a aquecimento. As novas fases cristalinas são muitas vezes agrupadas como novos minerais (SERRA et al., 2013).

As esmectitas são as argilas mais heterogêneas do grupo dos argilominerais 2:1, a sua diversidade química e estrutural é constantemente analisada em função das mudanças nos sistemas naturais e aplicações técnicas (EMMERICH, 2013). Segundo Pardo (2011) as modificações químicas e estruturais transformam profundamente os minerais originais da argila, acarretando no surgimento de novas fases mineralógicas.

A temperatura de queima é uma das mais importantes variáveis no processo de fabricação de peças cerâmicas. Na verdade, em alguns casos, ela define o custo final do produto (SERRA et al., 2014). Logo, vê-se a grande importância que há na compreensão do comportamento térmico de materiais cerâmicos.

Durante o aquecimento diferentes reações termoquímicas ocorrem e a sequência de transição de fase e a composição das fases dependem do tipo, da composição das argilas e dos parâmetros estabelecidos para o tratamento térmico (LI et al., 2009; PTÁČEK, 2013; SANTANA et al., 2014).

Quando estas são submetidas a temperaturas acima de 1000°C, normalmente, a microestrutura final contém diferentes formas de cristais de mulita e grãos de quartzo, os quais estão dispersos na matriz vítrea.

Os cristais de mulita obtidos a partir de aluminossilicatos apresentam morfologia acicular, em formato de agulhas, para composições ricas em sílica, enquanto nas composições ricas em alumina tendem a ser mais equiaxiais (GANESH e FERREIRA, 2009).

Dentro deste contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar as transformações de fases de esmectitas submetidas a tratamento térmico em forno convencional, aplicando-se ciclo lento e rápido.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas três amostras de bentonitas, sendo duas naturais e uma industrializada. As argilas naturais foram denominadas de Branca (A) e Cinza (B), proveniente do município de Cubati, Paraíba. A terceira proveniente da empresa Southern Clay, localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos, a qual foi denominada de amostra C.

A caracterização das amostras foi efetuada por meio das seguintes técnicas: análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, temperatura máxima de 1000°C, com taxa de aquecimento de 12,5°C/min sob atmosfera de ar (aparelhagem de análises térmicas RB – 300, da BP Engenharia); difração de raios X (D6000 Shimadzu), com radiação Cuka (40 KV/30 mA) e rotação do goniômetro de 2°/min e passo 0,02°, com faixa de 5° a 60°.

Após a etapa de caracterização as argilas foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 1100, 1200 e 1250°C, aplicando-se taxa de aquecimento de 5 e 30°C/min com patamar de 60 min, para tanto foi utilizado forno de laboratório tipo mufla da marca Maitec Inti.

Para analisar as transformações de fases ocorridas nos diferentes tratamentos térmicos foi utilizada a técnica de difração de raios X, aplicando-se os mesmos parâmetros citados acima para a identificação das fases presentes na argila. Para a identificação das fases cristalinas formadas foram utilizadas as fichas contidas no banco de dados PCPDFWIN do difratômetro.

A caracterização microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, Phillips, modelo XL30FEG. Foi analisada a superfície de fratura das amostras atacadas com HF (40%) para observar a morfologia dos grãos de mulita.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras A, B e C. A partir dos difratogramas foram detectadas as seguintes fases mineralógicas: esmectita com distância interplanar basal de 16,26 e 3,24Å para a amostra A; Para a

amostra B 14,74; 4,50 e 3,50Å. e para a amostra C, 12,33; 4,47 e 3,12Å. A presença do quartzo foi identificada nas amostras A, B e C com distâncias interplanares basais de 4,21; 3,56; 2,48 e 1,66Å para a amostra A. Para amostra B, distâncias interplanares basais de 4,21; 3,56; 2,46; 1,66Å. Para amostra C, 4,02; 3,32 e 1,66Å. Os picos característicos da fase esmectita foram analisados (JCPDS: 10-0357).

Também foram encontrados picos característicos de caulinita (JCPDS: 14-0081) nas amostras A e B, com distâncias interplanares basais 7,09 e 7,21Å. Enquanto na amostra C não foi encontrada a presença da mesma.

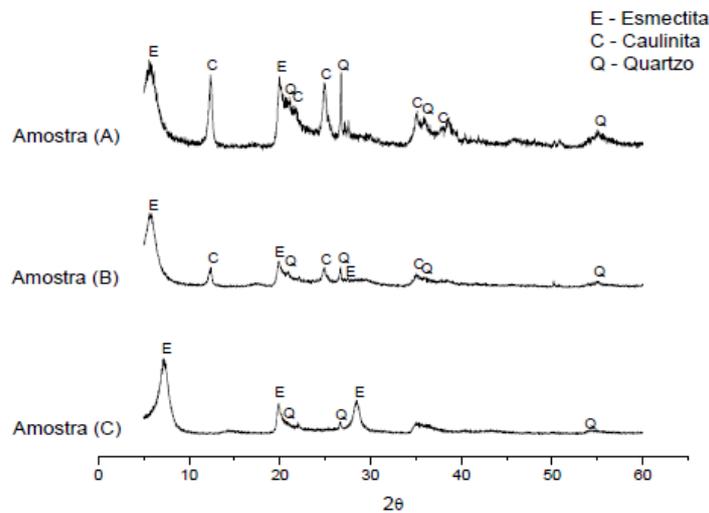
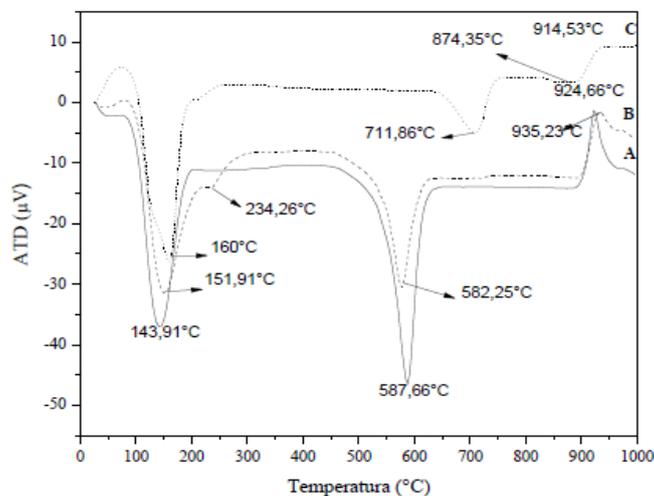
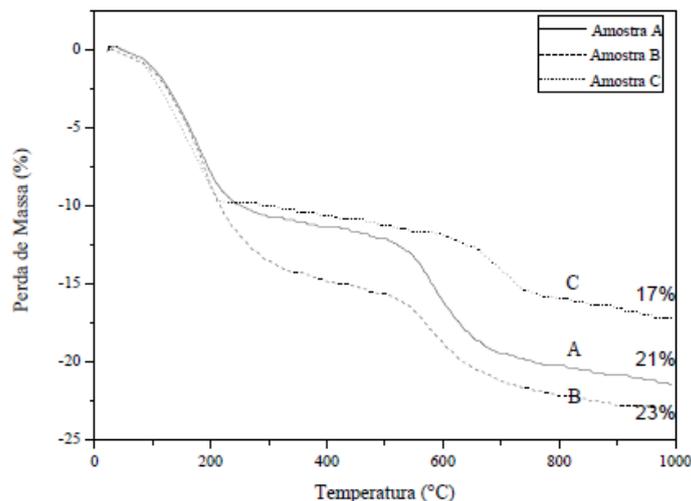


Figura 1 - DRX das amostras A, B e C

A Figura 2 apresenta as curvas das análises térmica diferencial e gravimétrica das argilas estudadas.



(a)



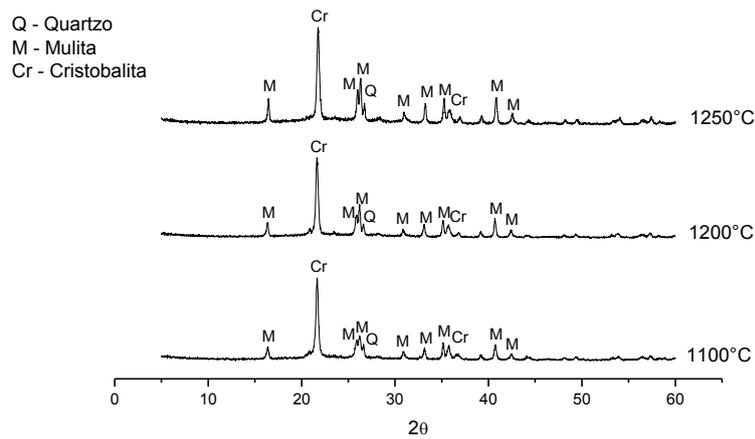
(b)

Figura 2 - Análise térmica diferencial das amostras A, B e C (a) e análise termogravimétrica das amostras A, B e C (b)

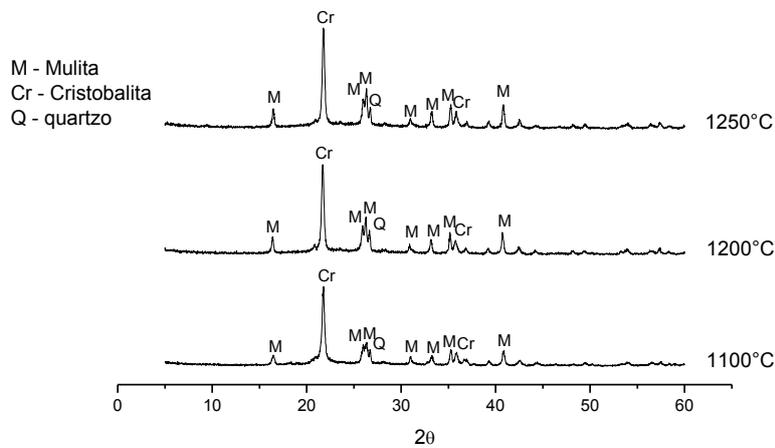
Comparando-se as curvas de análise térmica diferencial das três amostras pode-se constatar que, a temperatura de desidroxilação das amostras A e B são bem aproximadas, sendo diferenciada para a amostra C, a qual apresenta uma temperatura bem maior que as demais. Segundo Wu et. al., (2005) essa temperatura depende dos íons que fazem parte da camada octaédrica da estrutura do argilomineral, em função das substituições do alumínio (Al). Com o aumento das substituições isomórficas haverá redução da temperatura de desidroxilação, e este comportamento é fortemente influenciada pelo  $Fe^{3+}$ , as montmorilonitas com mais  $Fe^{3+}$  têm temperatura de desidroxilação menor.

Fazendo uma correlação com a análise mineralógica (Figura 1) das amostras pode-se constatar que a amostra C apresentou picos apenas do argilomineral esmectita, já as amostras A e B apresentaram além de esmectita, picos característicos da caulinita. Portanto, a menor temperatura de desidroxilação detectada para estas amostras pode está relacionada com a presença da caulinita, que apresenta a transformação para metacaulinita na faixa de 500 a 600°C, proveniente da desidroxilação.

A Figura 3 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra A, após tratamento térmico de 1100 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 5 e 30°C/min e patamar de queima de 60 min.



(a)

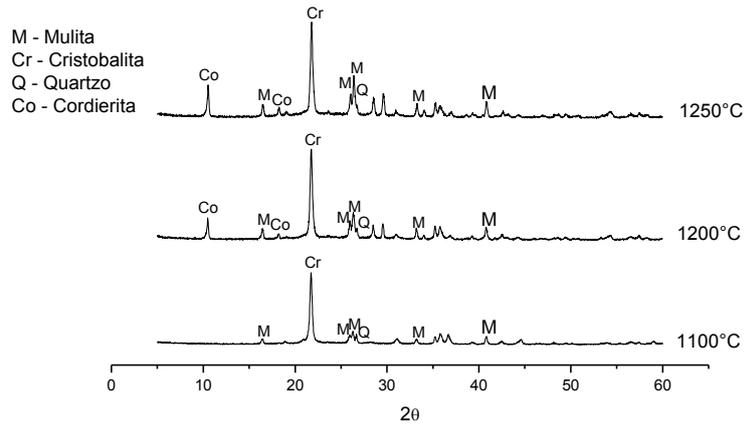


(b)

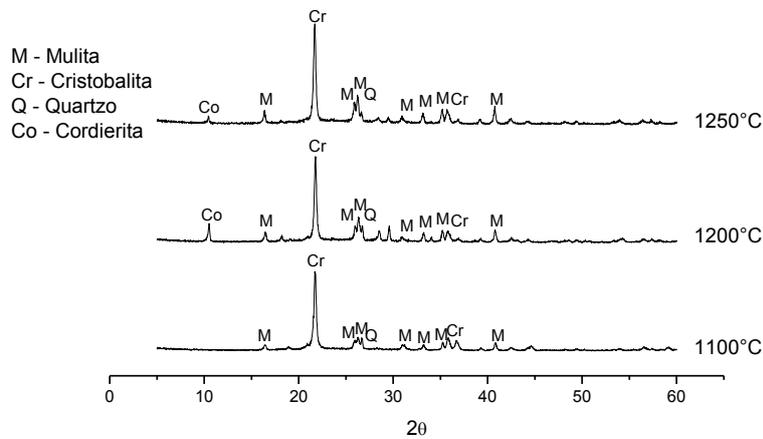
Figura 3 - DRX da amostra A após tratamento térmico (a) taxa 5 °C/min e patamar 60 min e (b) taxa 30 °C/min e patamar 60 min

Para a temperatura de 1100°C nas taxas de 5 e 30°C/min as fases presentes nas amostras foram quartzo (JCPDS: 46-1045), cristobalita (JCPDS: 89-3435) e mulita (JCPDS: 79-1276). Com o aumento da temperatura para 1200 e 1250°C observou-se uma intensificação dos picos de mulita e cristobalita, contudo esse comportamento foi mais pronunciado para a taxa de 5°C/min. A intensificação dos picos de cristobalita pode estar relacionada a dissolução de SiO<sub>2</sub>.

A Figura 4 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra B, após tratamento térmico de 1100 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 5 e 30°C/min e patamar de queima de 60 min.



(a)

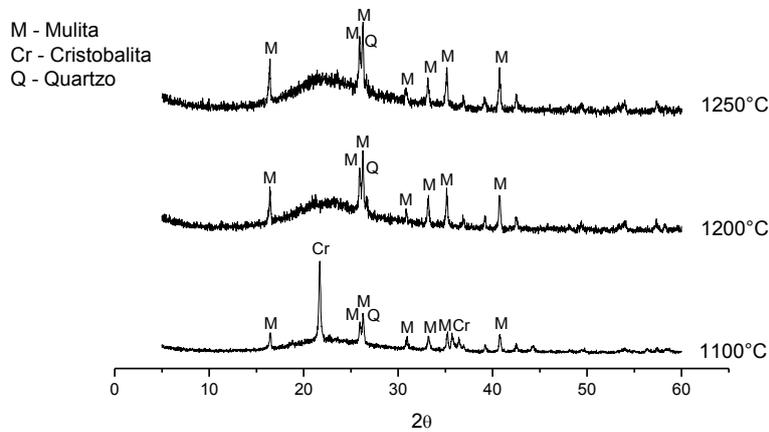


(b)

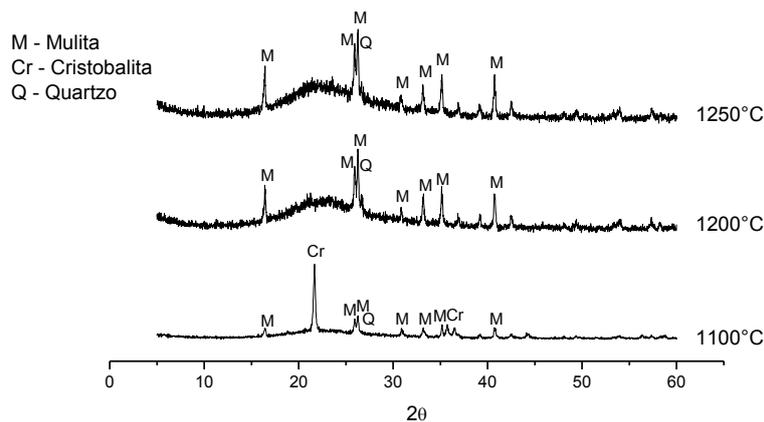
Figura 4 - DRX da amostra B após tratamento térmico (a) taxa 5°C/min e patamar 60 min e (b) taxa 30 °C/min e patamar 60 min

A 1100°C origina-se picos de mulita (JCPDS: 79-1276), cristobalita (JCPDS: 89-3435) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Para a temperatura de 1200°C nas taxas de 5 e 30°C/min surge à fase cordierita (JCPDS: 89-1487), característica dos argilominerais que contém Mg e Fe na sua estrutura. Nota-se que com o aumento da temperatura, de 1200 para 1250°C os picos de cordierita tornaram-se mais intensos sendo mais evidenciado para a taxa de 5°C/min, provavelmente devido à maior estabilidade das reações. Em trabalho realizado por Wu et al. (2005), analisando as mudanças microestruturais de montmorilonitas submetidas a tratamentos térmicos, estes observaram que à 900°C aparece uma fase metaestável de cordierita e acima de 1000°C os picos de cordierita se tornaram mais intensos, mas à 1200°C perdem estabilidade e se decompõem nas fases cristobalita e mulita.

A Figura 5 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica da amostra C, após tratamento térmico de 1100 a 1250°C, com taxa de aquecimento de 5 e 30°C/min e patamar de queima de 60 min.



(a)



(b)

Figura 5 - DRX da amostra C após tratamento térmico (a) taxa 5°C/min e patamar 60 min e (b) taxa 30 °C/min e patamar 60 min

Em 1100°C observa-se picos de mulita (JCPDS: 79-1276) e da cristobalita (JCPDS: 89-3435) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Para 1200 e 1250°C observa-se, que para ambas as taxas, a formação de uma fase vítrea rica em sílica, evidenciada pelo aparecimento de uma banda em 2θ entre 15 e 25°, provavelmente proveniente da decomposição da cristobalita. Observando-se também a intensificação dos picos de mulita.

A Figura 6 apresenta a micrografia da amostra A após tratamento térmico a 1250°C, 30°C/min e patamar de 60.

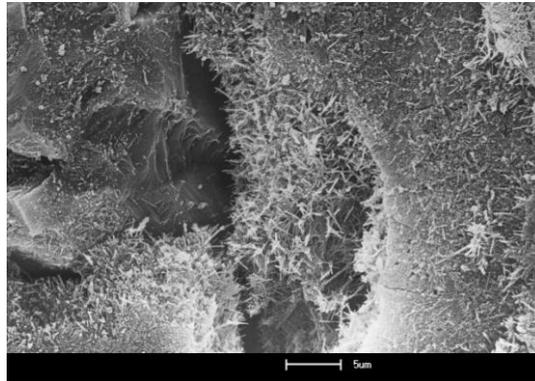


Figura 6 – Micrografia da amostra A após tratamento térmico a 1250°C, 30°C/min e patamar de 60 min

Pode-se observar por meio da micrografia a presença de cristais de mulita, apresentando característica acicular e formato de agulhas. Além disso, é perceptível a presença da fase vítrea e de algumas partículas dispersas, que provavelmente são de quartzo. Segundo Magliano e Pandolfelli (2010) as impurezas quando em solução na estrutura cristalina da mulita abaixam a energia de superfície em algumas direções do cristal, levando a um crescimento preferencial nas outras direções, resultando na formação de grãos alongados. Portanto, quanto maior a solubilidade da impureza na mulita, mais acicular será o formato do cristal.

A Figura 7 apresenta a micrografia da amostra C após tratamento térmico a 1100°C, 30°C/min e patamar de 60 min.

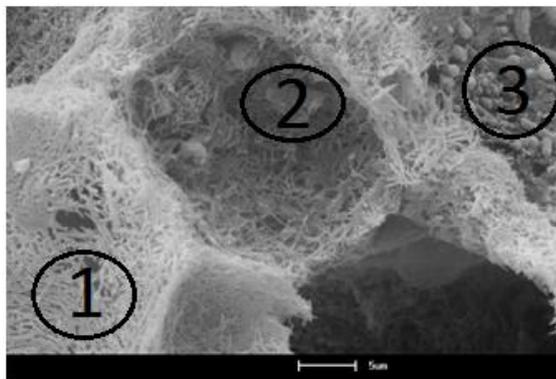


Figura 7 – Micrografia da amostra C após tratamento térmico a 1100°C, 30°C/min e patamar de 60 min

Pode-se observar a presença de cristais de mulita apresentando característica acicular (1) e grãos arredondados (3), de vários tamanhos e outros com morfologia irregular (2), provavelmente são provenientes do quartzo e cristobalita.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se chegar as seguintes conclusões: a análise mineralógica das amostras aponta que as argilas A e B são ricas em caulinita, enquanto que a C apresenta unicamente fase esmectita; quanto ao tratamento térmico observou-se para a taxa de aquecimento 5°C/min picos de mulita de maior intensidade, provavelmente houve uma maior estabilização das reações; através das morfologias das amostras pode-se observar cristais de mulita com características acicular e formato de agulhas, bem como, a presença da fase vítrea e de algumas partículas dispersas, provavelmente de quartzo.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 – Structure and mineralogy of clay minerals. **Developments in Clay Science**, v.5, p.21-81, 2013.

EMMERICH, K. Chapter 2.13 – Full characterization of smectites. **Developments in Clay Science**, v.5, p.381-404, 2013.

GANESH, I.; FERREIRA, J. M. F. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates. **Ceramics International**, v. 35, p.2007–2015, 2009.

LI, J.; LIN, H.; LI, J.; WU, J., Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, 29, p.2929–2936, 2009.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v.56, p.368-375, 2010.

PARDO, F.; MESEGUER, S.; JORDÁN, M. M.; SANFELIU, T.; GONZÁLEZ, I. Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies. **Applied Clay Science**, v.51, p.147-150, 2011.

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; SOUKAL, F.; WASSERBAUER, J.; MÁŠILKO, J.; BARÁČEK, J. The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p.2793–2799, 2013.

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.

SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; SUAREZ, G.; AGIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Firing transformations of an argentine an calcareous commercial clay, **Cerâmica**, v.59, p.254-261, 2013.

SERRA, M. F.; ACEBEDO, M. F.; CONCONI, M. S.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Thermal evolution of the mechanical properties of calcareous earthenware. **Ceramics International**, v. 40, p.1709-1716, 2014.

WU P.; WU H.; LI R. The microstructural study of thermal treatment montmorillonite from Heping, China. **Spectrochimica Acta Part A**, v.61, p.3020-3025, 2005.

#### Evaluation of the influence of the heating rate on phase transformations and microstructure of smectite clays

#### ABSTRACT

Clays are raw materials of fundamental importance in the composition of the traditional ceramic products. The aim of this work was to study the phase transformation of smectite heat treated in a conventional oven, applying slow and fast cycle. Three clays, two nationals and one imported were used, the samples were subjected to beneficiation process and characterized by thermal and mineralogical analysis. Subsequently, they were subjected to heat treatment at 1100, 1200 and 1250°C, with a heating rate of 5 and 30°C/min and kept at the maximum temperature for 60 minutes. The presence of peaks from the mullite 1100°C for all samples was observed. The sample that showed higher alumina/silica ratio showed mullite peaks

of greater intensity and the sample with higher content of MgO addition to the mullite phase also formed cordierite.

Keywords: smectite; phase transformations; mullite.