

## ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS NA FORMAÇÃO DE NOVAS FASES CRISTALINAS EM MATERIAIS CERÂMICOS

L. K. S. Lima<sup>1,a</sup>, W. P. Gonçalves<sup>1</sup>, V. J. Silva<sup>1</sup>, G. Dias<sup>1</sup>, G. A. Neves<sup>1</sup>,  
L. N. L. Santana<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de  
Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>a</sup>lizandralima15@gmail.com, <sup>b</sup>lisiane@dema.ufcg.edu.br

*Resumo: O objetivo deste trabalho foi estudar as transformações de fases de argilas submetidas a diferentes tratamentos térmicos utilizando forno convencional. Foram utilizadas duas argilas oriundas do município de Cubati – PB e um caulim proveniente de uma indústria do Nordeste. As amostras foram submetidas ao processo de beneficiamento e posteriormente submetidas as seguintes caracterizações: análises química, granulométrica e térmica. Para o tratamento térmico foram empregadas as temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C, com taxa de aquecimento 5°C/min e tempo de permanência de 60min. Após essa etapa, foi realizada a caracterização mineralógica, por meio da técnica de difração de raios x. As argilas com maior fração granulométrica abaixo de 2µm e maior quantidade de óxidos fundentes apresentaram maior quantidade de mulita para as temperaturas estudadas. Os resultados também evidenciaram a nucleação da fase mulita a partir de 1100°C e com o aumento da temperatura observou-se intensificação das fases cristalinas.*

Palavras Chaves: Argilas, composição química, transformações de fases, mulita.

### INTRODUÇÃO

Existem diversos tipos de argilas presentes na natureza e cada uma delas possui características individuais que provém da sua origem geológica,

resultando assim numa vasta aplicabilidade das mesmas, dependendo da propriedade final desejada ao produto. As argilas mais utilizadas amplamente pelas indústrias são as esmectitas e caulinitas.

O conhecimento da qualidade, características da matéria-prima e comportamento durante o tratamento térmico é de fundamental importância antes de iniciar qualquer processo de fabricação de produtos à base de argila. Neste contexto, muitos estudos enfatizando caracterização de argilas têm sido realizados nos últimos anos (GARCÍA et al., 2009; MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010; LECOMTE-NANA et al., 2011; PARDO et al., 2011; SANTANA et al., 2014; ESCARELA et al., 2014, BENNOUR et al, 2015).

Durante o aquecimento, os minerais presentes na argila excedem o seu limite de estabilidade e são parcialmente decompostos, enquanto nesse tempo outras fases estão se formando. Pode-se considerar então que, através do tratamento térmico de argilas podem ocorrer processos de transformações de fases, fusões e recristalizações. O produto desses processos pode ser amorfo e também apresentar determinado grau de cristalinidade (CONCONI et al., 2014). A grande diversidade de novas fases formadas ocorre devido às condições de aquecimento e depende do tipo e da composição das argilas (GONÇALVES et al., 2014).

As transformações durante o tratamento térmico de argilas são influenciadas pela presença de diferentes componentes, variabilidade do grau de cristalinidade e as diferentes interações ou reações que ocorrem entre os seus constituintes (LEE et al., 2008, SANTANA et al., 2014).

McConville e Lee (2005) observaram que em argilas esmectíticas, a estrutura da esmectita é decomposta a uma temperatura de 800°C, onde posteriormente, por volta de 1100°C surgem novas fases, como espinélio e pequenos grãos de mulita. Na temperatura de 1300°C os pesquisadores observaram a presença da fase mulita e grande quantidade de fase vítrea.

Segundo Shoal et al. (2011), que realizaram tratamento térmico em argilas caulínicas, a desidroxilação ocorre a cerca de 500°C e posteriormente ocorre a formação de metacaulinita ordenada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Em aproximadamente 950°C surgiu a fase espinélio e acima de 1000°C foi observada a presença da fase mulita, quartzo, fase vítrea e cristobalita.

A mulita, única fase cristalina termodinamicamente estável do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , é bastante utilizada para aplicações refratárias, devido à baixa condutividade térmica, excelente resistência ao choque térmico, boa resistência química, mecânica e apresenta estabilidade em altas temperaturas (BARTONICKOVAN et al., 2015).

Dentro deste contexto, com a realização deste trabalho serão analisadas as transformações mineralógicas que ocorrem durante o tratamento térmico de argilas, enfatizando como a composição química influencia na formação das fases.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas duas argilas bentoníticas e um caulim, provenientes do estado da Paraíba. Os materiais foram denominados da seguinte forma: Argila Verde Superior (AVS), Argila Verde Inferior (AVI) e Caulim (CA). O processo de beneficiamento das argilas consistiu-se na secagem em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , moagem em moinho de discos, peneiramento em peneira vibratória ABNT nº 200 e posterior caracterização química, granulométrica e térmica. Os corpos de prova foram conformados pelo método de prensagem uniaxial, utilizando uma prensa da marca Servitech 30 toneladas, modelo CT-335, molde retangular de dimensões 50mm x 15mm x 15mm. A força aplicada nos corpos de prova foi de 13,8MPa por 10 segundos e 20,7MPa por 20 segundos. Foram confeccionados 10 corpos de prova para cada formulação de massa cerâmica. Após conformação os corpos de prova foram secos em estufa na temperatura de  $110^\circ\text{C}$  por 24h. Após secagem os comprimentos dos corpos de prova foram verificados e queimados em forno de laboratório tipo mufla da marca Fortelab, modelo ME-1700, em temperaturas de 1000, 1100 e  $1200^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo na temperatura máxima durante e 60min. Após tratamento térmico, foi realizada a análise mineralógica e também foram determinadas as seguintes propriedades mecânicas: absorção de água, retração linear e resistência mecânica à flexão em três pontos.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela 01 está apresentada a análise química das matérias primas. As amostras apresentaram perda de massa de 14,14 a 21,27%, que está relacionada à perda de água adsorvida e das hidroxilas dos argilominerais, bem como, queima de matéria orgânica. A maior perda ao fogo, dentre as argilas estudadas, foi a da amostra AVI (21,27%). Observou-se que o teor de SiO<sub>2</sub>, para as argilas, variou de 43,64 a 44,61%, estando entre os encontrados para as bentonitas brasileiras e americanas (GOMES, 2012).

Tabela 01: Composição química das matérias primas.

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Outros Óxidos	PF
AVS	44,05	19,49	2,72	1,84	9,97	0,40	0,69	0,53	20,31
AVI	43,64	24,00	2,36	0,61	6,46	0,59	0,71	0,36	21,27
CA	44,61	38,80	1,04	0,80	0,49	-----	-----	0,12	14,14

O material que possui maior relação alumina/sílica é a amostra de CA (0,87), sendo a amostra AVS a que teve menor relação (0,44), este é um parâmetro significativo para o processo de obtenção de mulita. A argila com maior quantidade de óxido de ferro é a AVS (9,97%), e o material com menor percentual desse óxido é a amostra de caulim (0,49%). A quantidade de óxidos fundentes presentes nas amostras foi maior na amostra AVS, sendo estes óxidos também significativos para o processo de síntese da mulita, pois irão favorecer o processo de difusão devido a formação da fase líquida.

Com base na Figura 01 observou-se que as amostras AVS e CA apresentaram curva de distribuição granulométrica bimodal com tamanho de partículas distribuído de forma homogênea e diâmetro médio de 4,10 e 4,44µm, respectivamente. O percentual de partículas abaixo de 2µm, fração argila, ficou aproximadamente em 37% para as duas argilas. A curva de frequência da amostra AVI apresentou comportamento monomodal e diâmetro médio 4,13µm, a fração argila dessa amostra foi de aproximadamente 30%. Entre as amostras estudadas, as amostras AVS e CA obtiveram maior percentual de partículas finas, o que proporcionará uma maior energia para o sistema, e isso provavelmente influenciará na formação de fases importantes como a mulita.

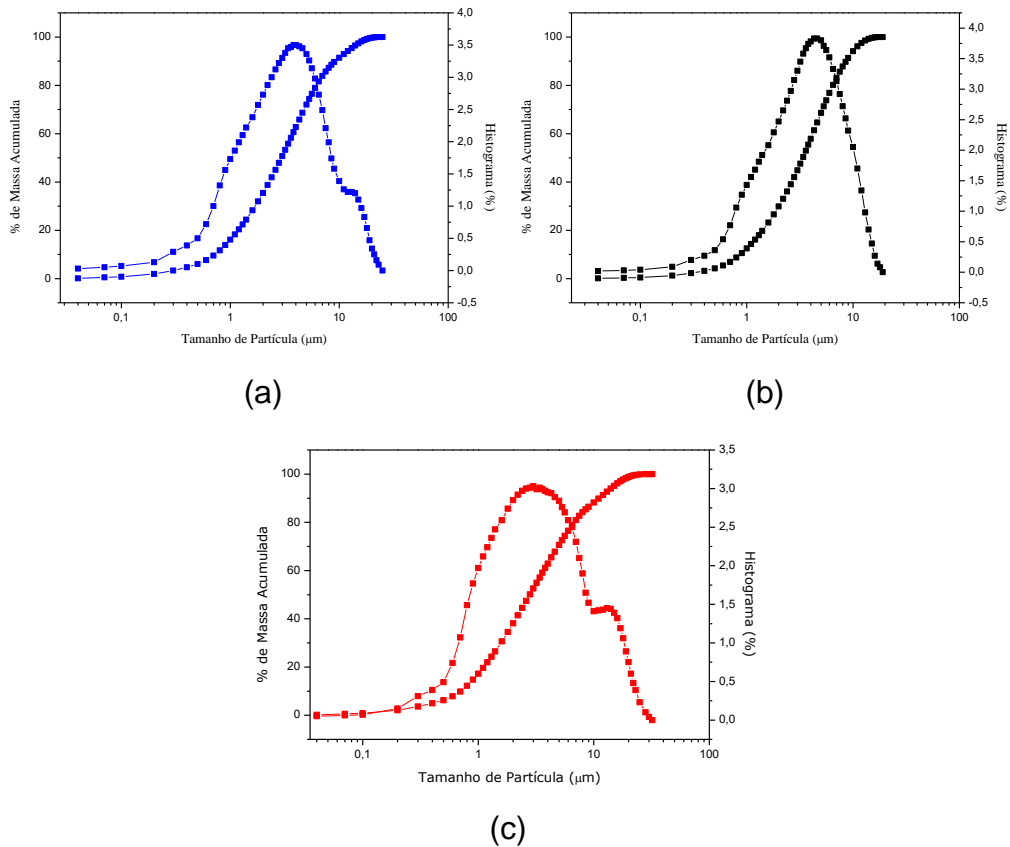


Figura 01: Análises Granulométricas (a) AVS, (b) AVI e (c) CA.

Na Figura 02 estão apresentadas as curvas de análises térmicas das argilas. Nas curvas de ATD das argilas AVS, AVI e CA (Figura 02a), observam-se as seguintes reações: um grande pico endotérmico com temperatura máxima em 93,6°C para a amostra AVS, e 95,3°C para a amostra AVI, característico da presença de água livre e da água adsorvida na superfície das partículas. A profundidade e a área desses picos são proporcionais à capacidade de adsorção de água da montmorilonita, ou seja, quanto maior a quantidade de água da montmorilonita mais largo e profundo será este pico (GONÇALVES et al., 2014). Em temperaturas maiores se observa picos endotérmicos relacionados à desidroxilação das argilas, estes picos se encontram nas temperaturas de 501,9°C para a amostra AVS, 504,0°C para a amostra AVI e 519,4°C para a amostra CA, onde esta última se diferencia por um pico mais largo. A temperatura de desidroxilação da caulinita também está de acordo com outros estudos referentes ao mesmo tipo de argila (LECOMTE-NANA et al., 2011, XU et al., 2015). Observam-se também picos exotérmicos com temperaturas máximas em 925,2°C para a amostra AVS, 927,3°C para a

amostra AVI e 996,2°C para a amostra CA. Para as argilas bentoníticas esse pico exotérmico é referente à nucleação da mulita. No caso do caulim, o pico corresponde à recristalização da metacaulinita para a fase cristalina espínélio, ou nucleação de mulita.

Com relação à análise termogravimétrica (Figura 02b), observou-se que ocorreu nas temperaturas de 35,9 a 189,7°C (amostra AVS), 42,6 a 183°C (amostra AVI) uma perda de massa de 13,6 e 12,8%, respectivamente, característica da perda de água livre e adsorvida. Para a amostra CA nota-se que a perda de massa nessa faixa de temperatura foi mínima, sendo esse comportamento devido à amostra de caulim ter sido beneficiada na indústria.

Observa-se que em todas as amostras estudadas, entre 400 e 600°C, houve perda de massa de 4,3% (amostra AVS), 4,0% (amostra AVI) e 11,5% (amostra CA) referente à perda de hidroxilas estruturais. Pode-se observar, portanto, uma perda de massa total das argilas de 15,8% (CA), 20,1% (AVI) e 22,2% (AVS).

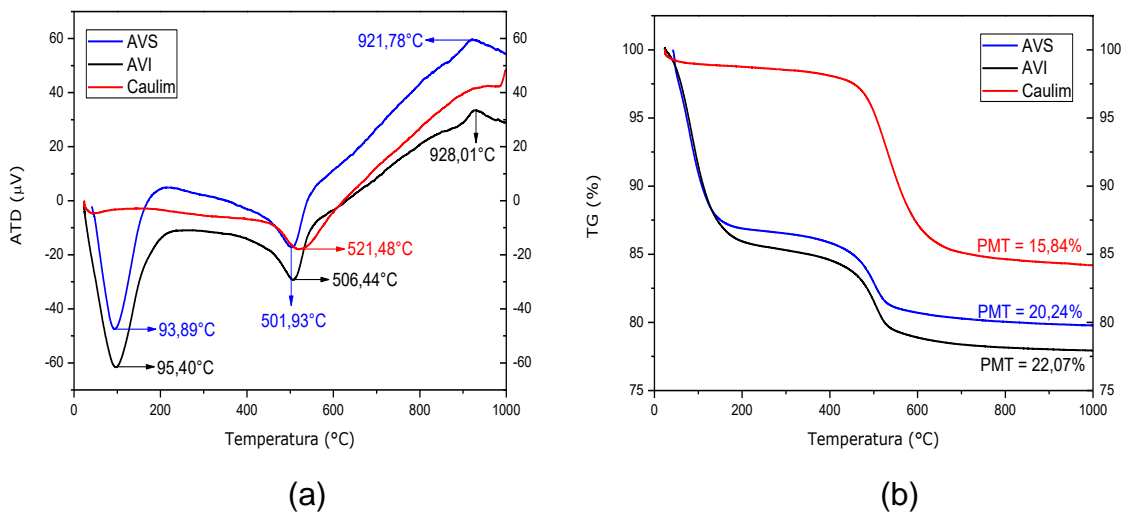


Figura 02: Análises Térmicas (a) ATD e (b) TG.

Na Figura 03 estão apresentados os espectros de raios x das amostras estudadas.

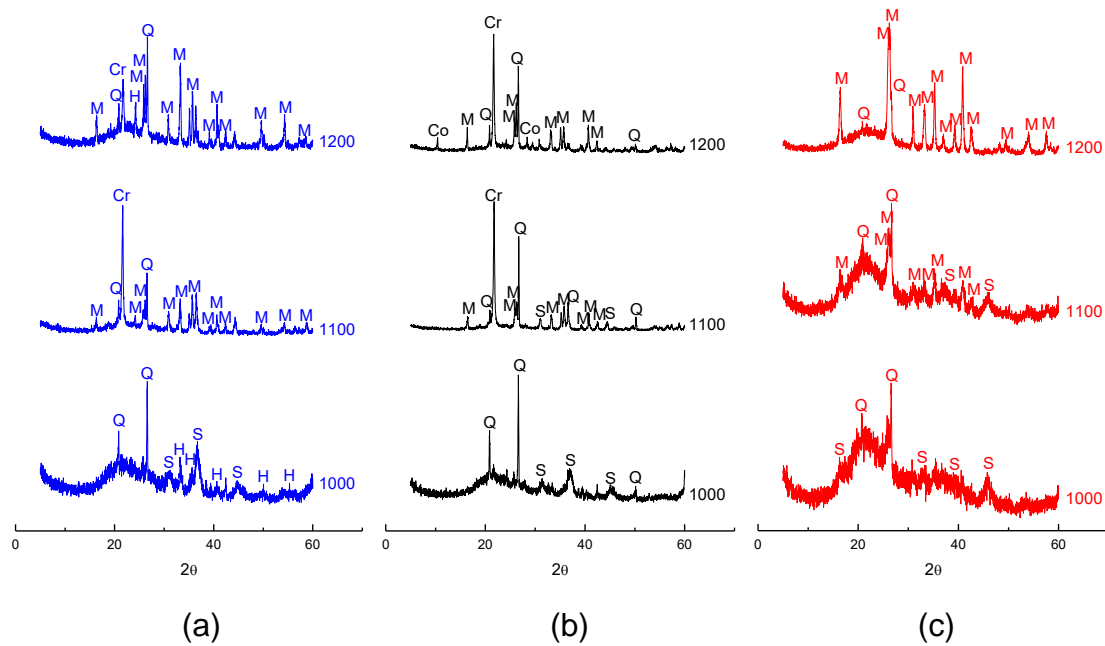


Figura 03: Espectros de Raios X das Amostras AVS (a), AVI (b) e Caulim (c).

(Q: Quartzo; S: Espinélio; H: Hematita; M: Mulita; Cr: Cristobalita;  
Co: Cordierita)

Observa-se que a amostra AVS a 1000°C apresentou como fases: quartzo (JCPDS: 46-1045), espinélio (JCPDS: 21-1152) e hematita (JCPDS: 87-1164). Deve-se destacar que, essa foi a amostra que apresentou maior percentual de óxido de ferro. Com o aumento da temperatura para 1100°C observa-se que há formação de novas fases como mulita (JCPDS: 79-1276) e cristobalita (JCPDS: 76-0940). Com o aquecimento da amostra para 1200°C observa-se que, o pico de cristobalita diminuiu de intensidade, demonstrando que a cristobalita se decompôs e houve formação de fase amorfa. A fase predominante para temperatura de 1200°C foi mulita, com picos bem definidos e com maiores intensidades. Provavelmente, a fase amorfa, rica em óxido de silício, reagiu com o óxido de alumínio formando mais mulita.

Na amostra AVI a 1000°C observa-se que as fases presentes foram quartzo (JCPDS: 46-1045) e espinélio (21-1152). Com o aumento da temperatura para 1100°C nota-se a formação de fases como mulita (JCPDS: 79-1276) e cristobalita (JCPDS: 76-0940). Observa-se que a banda antes presente no espectro de raio x a 1000°C entre 15 e 30° não está mais presente na temperatura de 1100°C, demonstrando que a fase amorfa (rica em óxido de silício) reagiu formando mulita. Para a temperatura para 1200°C observa-se

que houve formação de nova fase cordierita (JCPDS: 89-1487), mas houve predominância da fase mulita.

Para a amostra de caulim observa-se a 1000°C a presença de fases como quartzo (JCPDS: 46-1045) e espinélio (21-1152). Para 1100°C observa-se a formação de nova fase como mulita (JCPDS: 79-1276). Nota-se também que há uma banda entre 15 e 30° referente a sílica amorfa presente na amostra. Com o aumento da temperatura para 1200°C observa-se uma diminuição da banda, referente a fase amorfa, e uma intensificação dos picos de mulita.

A Tabela 02 ilustra a absorção de água das amostras estudadas.

Tabela 02: Absorção de Água das Amostras Estudadas.

	AVS	AVI	CAULIM
1000°C-5°C/min-60min	7,88±0,38	8,38±0,35	26,26±0,33
1100°C-5°C/min-60min	3,87±0,24	7,00±0,89	25,16±0,29
1200°C-5°C/min-60min	2,07±0,85	3,62±0,61	17,27±0,92

Observa-se que para todas as amostras estudadas o aumento da temperatura resultou em uma diminuição da absorção de água. Em todas as temperaturas analisadas observa-se que as menores absorções de água foram para a amostra AVS (variando entre 8 e 2,5%) e a amostra de caulim apresentou maiores absorções de água (variando entre 26 e 17%). A amostra AVI teve percentuais de absorção de água semelhantes aos da amostra AVS. As amostras AVS e AVI apresentaram porosidade menores que a amostra de caulim, isso está provavelmente relacionado a composição química das amostras estudadas. O caulim por possuir percentuais mínimos de óxidos fundentes, não teve durante o aquecimento formação de fase líquida suficiente para preenchimento dos poros. Contudo, as amostras AVS e AVI, por possuírem entre 6 e 10% de óxido de ferro houve maior formação de fase líquida e preenchimento dos espaços vazios da amostra.

A Tabela 03 ilustra a retração linear das amostras estudadas.

Observa-se que a retração linear das amostras aumentou com o acréscimo da temperatura entre 1000 e 1200°C. Para a temperatura de 1200°C houve um aumento no percentual de retração linear da amostra de caulim, entretanto a amostra AVS foi a que teve maior retração linear. A composição



química provavelmente foi um fator fundamental na taxa de retração linear da amostra AVS.

Tabela 03: Retração Linear das Amostras Estudadas.

	AVS	AVI	CAULIM
1000°C-5°C/min-60min	9,39±0,14	6,57±0,13	4,04±0,24
1100°C-5°C/min-60min	12,01±0,11	8,01±0,10	4,66±0,18
1200°C-5°C/min-60min	12,47±0,59	9,40±0,37	8,39±0,33

A Figura 04 ilustra o gráfico do módulo de ruptura de flexão em três pontos das amostras estudadas.

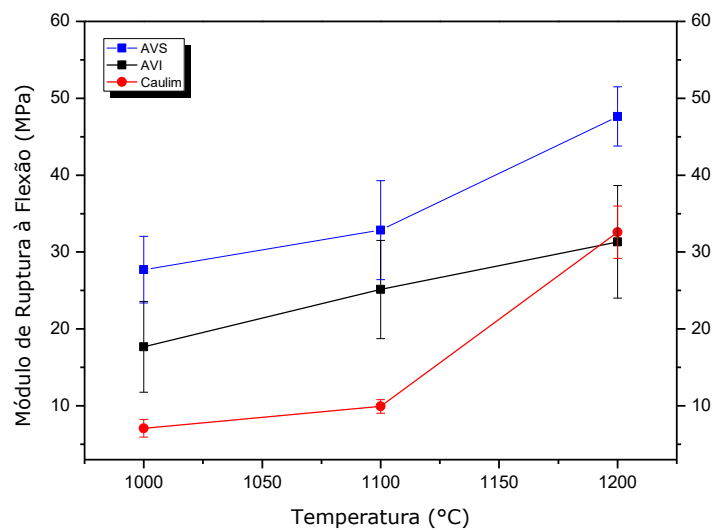


Figura 04: Gráfico do Módulo de Ruptura de Flexão em Três Pontos das Amostras Estudadas.

Observa-se que a amostra AVS teve maior módulo de ruptura à flexão para todas as temperaturas, provavelmente devido ao teor de óxidos fundentes, estes favorecem a formação da fase líquida, preenchendo os poros, que são defeitos concentradores de tensão. O aumento da resistência mecânica com a temperatura esta relacionado com a formação da fase mulita, pois segundo alguns pesquisadores autores (BOUSSOIS et al., 2013; JING et al., 2014; LIU et al., 2014; TALOU et al., 2015; YU et al., 2015), essa é a principal fase responsável pelas propriedades mecânicas de produtos cerâmicos obtidos a partir de argilas.

## CONCLUSÃO

A partir do estudo da influência da composição química de argilas na formação de novas fases cristalinas após aquecimento, pode-se concluir que: a composição química das argilas estudadas apresentou relação alumina/sílica maior para amostra de caulim, para a temperatura máxima estudada observa-se que em todas as amostras a fase majoritária formada foi mullita, porém também se destaca a formação da fase cordierita. A formação dessas fases é fundamental para as propriedades tecnológicas dos materiais cerâmicos, foi observado que a amostra com maior quantidade de óxidos fundentes apresentou as melhores propriedades.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido pelo programa CNPq/PIBIC/UFCEG, bolsa de iniciação científica, CNPq proc 309.646 / 2013-8 e a CAPES, bolsa de doutorado para Wherllyson P Gonçalves.

## REFERÊNCIAS

BARTONICKOVAN, E.; PTACEK, P.; OPRAVIL, T.; SOUKAL, F.; MASILKO, J.; NOVOTNY, R.; SVEC, J.; HAVLICA, J.; Mullite-based refractories fabricated by foam casting. *Ceram. Int.*, v.41, p.14116-14123, 2015.

BENNOUR, A.; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; BOUSSEN, S.; HATIRA, N. Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). *Appl. Clay Sci.*, v. 115, p. 30-38, 2015.

BOUSSOIS, K.; DENIEL, S.; TESSIER-DOYEN, N.; CHATEIGNER, D.; DUBLANCHE-TIXIER, C.; BLANCHART, P. Characterization of textured ceramics containing mullite from phyllosilicates. *Ceram. Int.*, v.39, p.5327–5333, 2013.

CONCONI, M. S.; GAUNA, M. R.; SERRA, M. F.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M.; Quantitative firing transformations of a triaxial ceramic by X-ray diffraction methods. *Cerâmica*, v.60, p.524-531, 2014.

ESCARELA, E.; TEGMAN, R.; ANTTI, M. L.; ODÉN, M.; High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic–illitic clays heated to 1250 °C. *Appl. Clay Sci.*, v.101, p.100-105, 2014.

GARCÍA R., A.; DOMÍNGUEZ-RÍOS, C.; BOCANEGRA-BERNAL, M. H.; AGUILAR-ELGUÉZABAL, A.; Use of thermally treated bentonitic clay in the formulation of ceramic tiles. *Appl. Clay Sci.*, v.46, p.271–276, 2009.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L.; Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. *Cerâmica*, v.60, p.316-322, 2014.

JING, Y.; DENG, X.; LI, J.; BAI, C.; JIANG, W. Fabrication and properties of SiC/mullite composite porous ceramics. *Ceram. Int.*, v.40, p.1329-1334, 2014.

LECOMTE-NANA, G. L., BONNET, J. P., BLANCHART, P. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. *Appl. Clay Sci.*, v.51, p.445–451, 2011.

LEE W. E.; SOUZA G. P.; McCONVILLE C. J.; TARVORNPANICH, T.; IQBAL Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.28, p.465-71, 2008.

LIU, S.; LIU, J.; ZHAO, Y.; HOU, F.; DU, H. Microstructure and properties of the inter-locked corundum/mullite structure. *Ceram. Int.*, v.40, p.16825–16828, 2014.

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

MCCONVILLE, C. J. AND LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.88, p. 2267–2276, 2005.

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

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.

SHOVAL, S.; BOUDEULLE, M.; PANCZER, G. Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting. *Opt. Mater.*, v.34, p.404–409, 2011.

TALOU, M. H.; CAMERUCCI, M. A. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.35, p.1021–1030, 2015.

YU, P-C.; TSAI, Y-W.; YEN, F-S.; YANG, W-P.; HUANG, C-L. Thermal characteristic difference between  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and cristobalite powders during

mullite synthesis induced by size reduction. J. Eur. Ceram. Soc., v.35, p.673–680, 2015.

## STUDY OF CLAY CHEMICAL COMPOSITION IN FORMATION OF NEW PHASES IN CRYSTALLINE MATERIALS CERAMIC

**Abstract:** The knowledge of the characteristics of raw materials and the behavior of these during the heat treatment is crucial before starting any manufacturing process of clay-based products. The objective of this work was to study phase transformations of clay under different heat treatments using conventional oven. To achieve the same were used two clays coming from the municipality of Cubati - PB and kaolin from an industry in the Northeast. The samples were subjected to beneficiation process, crushing, grinding and sieving and further characterized: chemical analysis, particle size, thermal and mineralogical. For heat treatment temperatures employed were 1000, 1100 and 1200 ° C, heating rate 5 ° C / min and residence time of 60min. After this step, the mineralogical characterization was performed by x-ray diffraction technique. Clays with larger particle size fraction below 2µm and greater amount of flux oxides showed higher amount of mullite for the temperatures studied. The results also showed nucleation of mullite phase from 1100 °C, a band 2theta in the range of between 20 and 25°, characteristic of amorphous silica and the temperature rise was observed intensification of crystalline phases.

**Keywords:** Clays, chemical composition, phase transformations, mullite.