

## EFEITO DA ATIVAÇÃO MECÂNICA DE UMA FORMULAÇÃO DE TALCO/CAULIM/ALUMINA SOBRE O MECANISMO E A CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE CORDIERITA

João Batista Rodrigues Neto<sup>a</sup>, Dachamir Hotza<sup>b,\*</sup> e Rodrigo Moreno<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, 88900-000 Araranguá – SC, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970 Florianópolis – SC, Brasil

<sup>c</sup>Instituto de Cerâmica y Vidrio (ICV/CSIC), c/ Kelsen, 5, 28049, Madri, Espanha

Recebido em 05/03/2013; aceito em 02/10/2013; publicado na web em 01/11/2013

EFFECT OF THE MECHANICAL ACTIVATION OF A TALC/KAOLIN/ALUMINA MIXTURE ON THE MECHANISM AND KINETICS OF CORDIERITE FORMATION. In this study, the influence of mechanical activation by intensive ball milling of a stoichiometric mixture of talc, kaolin, and alumina on the mechanism and kinetics of cordierite ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) formation was evaluated. The raw materials were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), laser diffraction, and helium pycnometry. The kinetics and mechanism of cordierite formation were studied by XRD, differential thermal analysis, and dilatometry in order to describe the phase formation as a function of temperature (1000–1400 °C), time of thermochemical treatment (0–4 h), and grinding time of the mixture (0–45 min). Finally, the optimal conditions of the thermochemical treatment that ensured the formation of cordierite were determined: milling time of 45 min and thermal treatment at 1280 °C for 1 h.

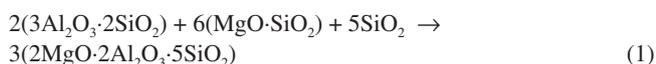
Keywords: mechanical activation; cordierite; high energy milling.

### INTRODUÇÃO

A cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) é uma fase cerâmica do sistema  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , empregada em uma série de aplicações, em temperaturas moderadas, que exigem materiais com baixo coeficiente de dilatação térmica e elevada resistência ao choque térmico. Além disso, a cordierita se caracteriza por apresentar uma pequena constante dielétrica e elevada estabilidade química. Materiais a base de cordierita são utilizados na produção de componentes para suporte de catalisadores, filtros, placas para circuitos integrados, refratários de fornos e isolantes térmicos.<sup>1-5</sup>

O método mais comum para a síntese da fase cordierita envolve a reação no estado sólido, à alta temperatura, de misturas de componentes puros e/ou de minerais naturais. As substâncias puras mais comumente empregadas são  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Vários trabalhos na literatura descrevem a obtenção de cordierita por meio da utilização de minerais como talco e sepiolita como fontes de  $\text{MgO}$ ; argilas, caulins, diatomitas, feldspatos, quartzo e cinzas volantes como fontes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .<sup>6-10</sup>

Aza e Monteros<sup>11</sup> propuseram que a formação da cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) ocorre mediante duas etapas bem definidas. Primeiramente, a cordierita começa a formar-se a 1100 °C por meio de uma reação no estado sólido, conforme Equação 1, entre mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), enstatita ( $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$ ) e cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). A reação apresenta um ápice em sua cinética a 1275 °C.



Em uma segunda etapa, à medida que a temperatura se eleva, a cordierita previamente formada reage, por um mecanismo de fusão diferencial, com a enstatita e a cristobalita, formando um líquido em torno de 1330 a 1355 °C. Essa reação depende dos teores de óxidos de metais alcalinos contaminantes das matérias-primas. O líquido

formado tem a composição do eutético cordierita–enstatita–sílica. Com o aumento da temperatura, o líquido começa a reagir com a mulita remanescente alterando sua composição para aquela típica da cordierita. A temperatura de máxima cinética desta reação de formação de cordierita é de ~1357 °C.

A cinética das reações no estado sólido é dependente da distribuição de tamanho de partículas dos seus reagentes. Um dos problemas derivados da utilização de matérias-primas naturais em reações para formação de cordierita é a presença de partículas grosseiras que são limitantes de sua reatividade. Vários estudos têm sido feitos no sentido de determinar o efeito de alguns processos de moagem de argilominerais, caulim e talco,<sup>7-9,12-15</sup> sobre suas estruturas cristalinas e sua reatividade. Tais estudos concluem que os processos de moagem de alta energia, geralmente a seco, produzem efeitos físico-químicos intensos nos argilominerais, incluindo a completa amorfização de sua estrutura cristalina lamelar e uma extrema redução de tamanho de suas partículas. Por consequência, a moagem aumenta substancialmente a reatividade dos pós cerâmicos por aumentar suas áreas superficiais específicas, além de reduzir as temperaturas necessárias à sua sinterização.

Para sintetizar a fase cordierita via reação no estado sólido usualmente são empregados tratamentos térmicos entre 1250 e 1350 °C. Outra opção utilizada no sentido de aumentar a reatividade de formulações para obtenção de cordierita é o emprego de alguns aditivos que reduzem sua temperatura de síntese. Entretanto, esses aditivos reduzem a temperatura de trabalho da cordierita produzida. O efeito combinado da moagem e dos aditivos torna possível um decréscimo da temperatura de síntese na ordem de 300 °C.

Em trabalhos anteriores,<sup>8,9</sup> foram publicados resultados relativos à otimização do comportamento reológico de suspensões de caulim, talco e alumina para o posterior processamento coloidal de componentes de cordierita, densos ou porosos. Além disso, foi avaliada também a influência do processo de moagem de alta energia sobre o comportamento reológico de tais suspensões, bem como as alterações microestruturais produzidas, tanto do ponto de vista da porosidade quanto das fases formadas durante sinterização.

\*e-mail: dhotza@gmail.com

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do processo de moagem intensiva de uma suspensão concentrada de talco, caulim e alumina, dando enfoque sobre a cinética e os mecanismos de formação de cordierita quando comparado aos resultados obtidos com as mesmas matérias-primas utilizadas *in natura*.

## PARTE EXPERIMENTAL

A cordierita é constituída por 13,8% de MgO, 34,9% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 51,4% de SiO<sub>2</sub>, em massa. As matérias primas empregadas neste trabalho foram: caulim e talco (ambos fornecidos por Colorminas, Brasil) e alumina (uma mistura de 85% em massa de 1000SG, como alumina fina, e 15% em massa de CL3000FG, como alumina grosseira, ambas fornecidas por Alcoa, EUA). Para se obter uma formulação estequiométrica da fase cordierita os componentes foram misturados nas proporções em massa de 40,0% caulim, 43,8% talco e 16,2% alumina. As matérias-primas foram caracterizadas por meio de análise granulométrica (Mastersizer S, Malvern, Inglaterra) e de medidas de densidade em picnômetro de He (Accupyc 1330, Micromeritics, EUA). As análises químicas foram obtidas por meio de fluorescência de raios X (Philips PW 2400, Holanda). Algumas propriedades físicas e a composição química das matérias-primas são apresentadas na Tabela 1.

Seguindo os critérios estabelecidos em um trabalho prévio,<sup>8</sup> foram preparadas suspensões aquosas com a formulação das matérias-primas. As condições ótimas de dispersão foram estabelecidas para uma concentração de sólidos de 40% em volume, 1,5% (em relação aos sólidos) de defloculante de base poliacrílica (Dolapix PCN, Zschimmer-Schwarz, Alemanha) e para um valor de pH = 11, ajustado com solução de KOH (concentração 5 N). As suspensões foram homogêneas em um agitador a hélice por 15 min e em seguida em um agitador de alto cisalhamento (Silverson L2R, Inglaterra) por 3 min.

As suspensões foram submetidas a moagens utilizando-se um moinho de bolas planetário de alta velocidade, com jarro de porcelana e bolas de alumina. Os tempos de moagem foram de 15, 30 e 45 min e ao final de cada ensaio o pH das suspensões foi ajustado novamente para 11.<sup>9</sup> Após cada moagem, os pós foram caracterizados por meio de análise granulométrica por difração laser (Mastersizer S, Malvern, Inglaterra).

Para os ensaios de tratamentos térmicos para obtenção de cordierita foram preparados corpos de prova utilizando a suspensão sem moagem, como também cada uma das suspensões de cada um dos testes de moagem (15, 30 e 45 min). Os corpos de prova foram conformados pelo processo de colagem de barbotina utilizando um molde de gesso cilíndrico (10 mm de diâmetro). Os tratamentos térmicos para síntese/sinterização dos compactados foram realizados em temperaturas entre 1000 e 1400 °C com tempos de tratamento de zero (*quenching*) a 4 h e com taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Foram realizados ensaios dinâmicos de sinterização, utilizando um dilatômetro diferencial (Setsys 16/18, Setaram, França), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1400 °C. O processo de evolução das fases formadas durante o aquecimento da formulação foi

estudado com auxílio da técnica de análise térmica diferencial (ATD, Netzsch STA 409, Alemanha). Os ensaios de análise térmica foram realizados nas mesmas condições daquele de dilatométrie. Ensaios de difratometria de raios X (D5000, Siemens, Alemanha) foram empregados para determinar as fases presentes na formulação e em amostras obtidas de cada um dos tratamentos térmicos realizados. Todas as amostras para os ensaios de difratometria foram preparadas via moagem em almofariz de ágata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises de difratometria de raios X obtidas das formulações *in natura* e daquela moída por 45 min em moinho de bolas planetário demonstraram que o processo de moagem não produziu nenhuma alteração aparente sobre a estrutura cristalina dos minerais. Ambos os difratogramas confirmam a presença das fases argilominerais caulim e talco, além da alumina- $\alpha$ . Ressalta-se a presença do mineral acessório quartzo- $\alpha$ , que é típica em matérias primas de origem natural.

A Figura 1 mostra o efeito do tempo de moagem sobre as distribuições granulométricas da formulação moída em moinho planetário de alta energia. Pode-se observar que já nos primeiros 15 min a moagem foi muito efetiva, pois produziu uma grande redução do tamanho das partículas mais grosseiras dos componentes da formulação (entre 5 e 70  $\mu$ m). A partir dos 45 min de moagem, nota-se que o aumento do tempo não produziria ganhos significativos de redução de tamanho de partículas. A formulação antes da moagem apresentou uma distribuição com partículas com até 100  $\mu$ m e um diâmetro médio de ~5,5  $\mu$ m. Ao final dos 45 min de moagem, a formulação passou a ter partículas com diâmetros inferiores a 56  $\mu$ m e com um diâmetro médio da ordem de 4  $\mu$ m.

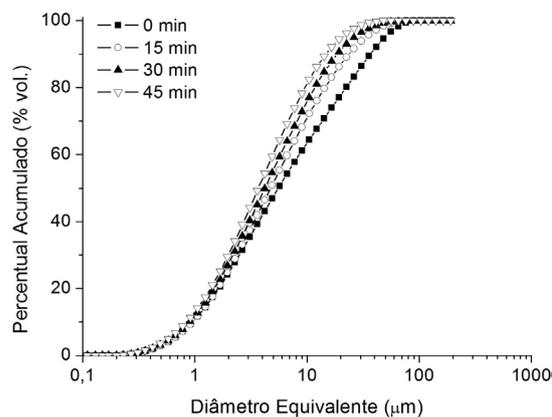


Figura 1. Distribuições granulométricas acumuladas das formulações para os diversos tempos de moagem e para a formulação sem moagem

Os resultados dos ensaios de ATD (sem moagem e com 45 min de moagem) e dilatométrie (45 min de moagem) da formulação são apresentados na Figura 2. Comparando as curvas de ATD, observa-se que as mesmas são praticamente coincidentes até a temperatura de 1200 °C. Ambas mostram um pico endotérmico amplo entre 200 e

Tabela 1. Composição química e propriedades físicas das matérias-primas

Matérias-Primas	D <sub>50</sub> (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Composição Química (%)										
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
Caulim	9,5	2,58	46,68	38,66	0,15	0,04	0,06	0,71	0,44	0,05	0,01	0,08	13,12
Talco	10,2	2,76	64,69	0,58	28,65	0,55	0,01	0,01	0,21	0,01	0,01	0,03	5,25
Alumina A100SG	0,6	3,89	0,01	99,84	0,03	0,04	0,06	-	0,02	-	-	-	-
Alumina CL3000FG	5,2	3,89	0,01	99,80	0,002	0,03	0,05	-	0,02	-	-	-	-

300 °C, referente à perda de água estrutural dos aluminossilicatos, um pico endotérmico intenso em torno de 550 °C devido à desidroxilação do caulim e outro menos intenso a 885 °C referente à desidroxilação do talco, que promove a formação de enstatita ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Observa-se um pico exotérmico intenso a 1000 °C que indica a transformação da estrutura não-cristalina da caulinita em pré-mulita. A partir de 1200 °C pode-se observar que o processo de moagem produziu uma alteração importante nos resultados de ATD.

Na Figura 3 mostra-se um detalhe dos resultados de ATD e dilatometria para temperaturas entre 1180 e 1380 °C. Observando os resultados da formulação sem moagem, na Figura 3, constata-se a presença de 3 picos exotérmicos a 1230, 1305 e 1335 °C. Segundo a literatura,<sup>11</sup> pode-se afirmar que o primeiro pico é característico da formação da mulita e que os dois seguintes indicam a formação da cordierita. No caso da formulação moída, o pico referente à formação de mulita mostra-se mais intenso e antecipado de 3 °C daquele obtido para a condição sem moagem. As alterações mais pronunciadas ocorrem a partir desta transformação. O pico endotérmico a 1280 °C observado na formulação sem moagem desaparece para o caso da formulação moída, indicando que o processo de formação de fase líquida após a cristalização da mulita é substituído pelo início imediato da reação de formação de cordierita. No caso da formulação moída, nota-se um efeito exotérmico de 1275 a 1280 °C, ou seja, pode-se afirmar que o processo de moagem antecipou o início da formação da cordierita em aproximadamente 30 °C e que este acontece em um único evento.

Os resultados de dilatometria da amostra moída por 45 min, Figuras 2 e 3, mostram-se muito coerentes com aqueles de sua análise térmica. Constata-se que todas as transformações que envolvem perda de hidroxilas são confirmadas pelas retrações dilatométricas observadas nos mesmos intervalos de temperatura obtidos na análise térmica. O início do pico endotérmico intenso mostrado nos resultados de ATD a 1100 °C coincide com o início do processo de sinterização apontado na dilatometria. Tal efeito é típico de sinterização com fase líquida transiente. A Figura 3 mostra ainda que a maior taxa de sinterização é observada a 1190 °C e que a densificação é interrompida a 1280 °C, justamente na temperatura em torno da máxima taxa de formação da cordierita.

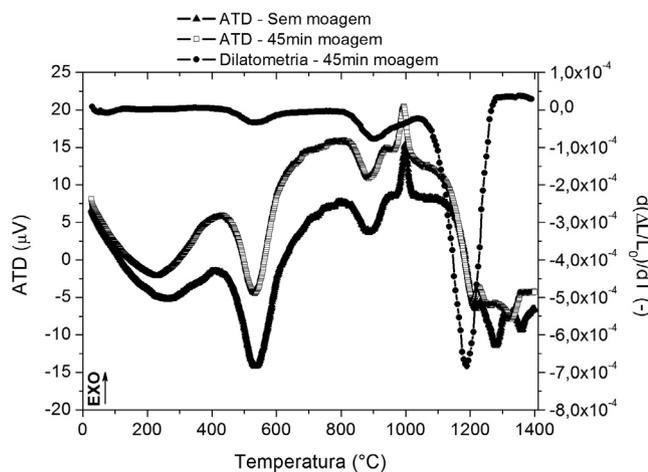


Figura 2. Resultados de ATD da formulação in natura e curvas de ATD e dilatometria após 45 min de moagem

Na Figura 4 são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de difratometria de raios X realizados nas amostras, da formulação *in natura*, tratadas termicamente. Nela estão colocadas as variações de intensidade dos picos de difração tomados como característicos das diferentes fases obtidas em função das temperaturas

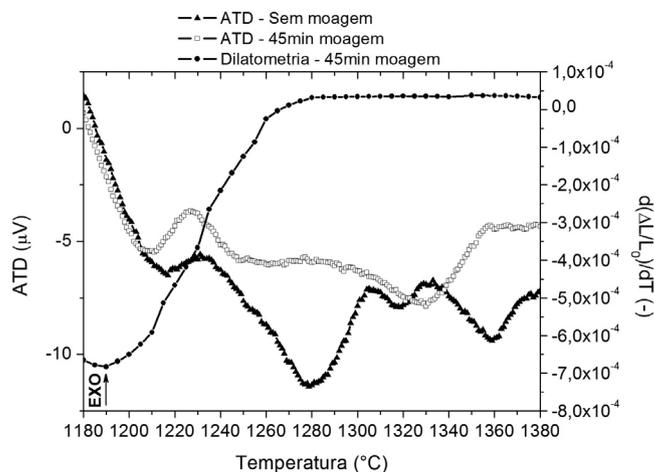
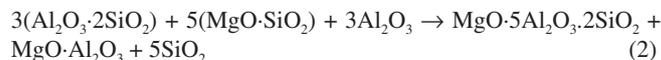


Figura 3. Detalhe da curva de ATD da formulação in natura e das curvas de ATD e dilatometria após 45 min de moagem

de tratamento térmico realizados com corpos de prova da formulação que não sofreram o processo de moagem. Ressalta-se que os picos selecionados para identificação das várias fases, por problemas de sobreposição dos mesmos em algumas fases, não são aqueles mais intensos de cada uma delas: cordierita- $\alpha$  ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), 3,00 Å; quartzo- $\alpha$  ( $\text{SiO}_2$ ), 4,25 Å; cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), 3,14 Å; safirina ( $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), 2,01 Å; espinélio ( $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), 2,44 Å; mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), 1,60 Å; alumina- $\alpha$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 2,08 Å. Portanto, os resultados apresentados são qualitativos, indicando a evolução das fases no material em função da temperatura. Nota-se que a 1250 °C a amostra é composta basicamente por sílica (nas formas alotrópicas quartzo- $\alpha$  e cristobalita), safirina, espinélio, mulita, alumina não-reagida e pouca cordierita. Confirmando os resultados de ATD, observa-se que a cordierita- $\alpha$  só aparece de forma majoritária para os tratamentos acima de 1300 °C. Analisando os resultados de ATD (Figura 2) e de DRX pode-se concluir que as fases reagentes oriundas das matérias-primas para temperaturas superiores a 1230 °C são enstatita proveniente do talco, mulita cristalizada a partir da pré-mulita do caulim, sílica e alumina. Um dos mecanismos de formação de cordierita- $\alpha$  a baixa temperatura (1275 °C) envolve a reação entre estas fases. Os resultados da Figura 4 mostram que estes reagentes não reagem completamente já que se observa a presença de quartzo- $\alpha$ , cristobalita e alumina- $\alpha$  até 1400 °C. Outro fato a se ressaltar é o de que existem reações concorrentes à formação de cordierita- $\alpha$ , coerentes com o diagrama de equilíbrio  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , pois a safirina e o espinélio permanecem na composição do material em toda a gama de tratamentos. A partir dos resultados apresentados, pode-se propor que inicialmente (1250 °C) a enstatita e a mulita reagem preferencialmente com a alumina- $\alpha$  extremamente fina ( $D_{50} = 0,6$  mm) utilizada como matéria prima formando fases mais ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , como a safirina e o espinélio.

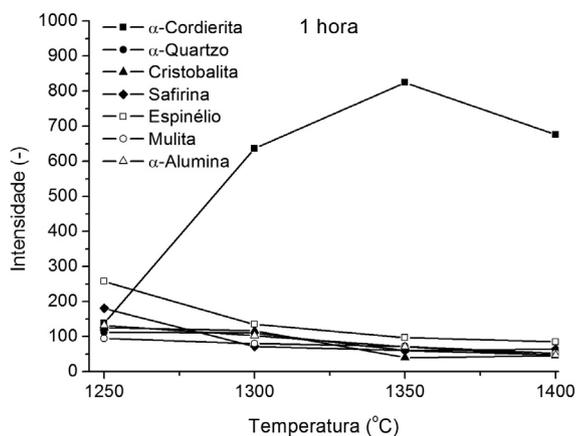
A Equação 2 apresenta uma proposta da reação concorrente à formação de cordierita- $\alpha$ , em baixas temperaturas (até 1250 °C), que aconteceria no caso da formulação em estudo. Nesta reação, a mulita proveniente do caulim, juntamente com a enstatita formada a partir do talco, reage preferencialmente com a alumina- $\alpha$ , formando como produtos de reação a safirina, o espinélio e a cristobalita (forma alotrópica da sílica estável a altas temperaturas).



O fator preponderante que facilitaria a formação destas fases ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safirina e espinélio) é a existência de partículas

grosseiras de quartzo- $\alpha$  contaminando as matérias-primas (talco e caulim), como comprovam as análises granulométricas da Figura 1. Partículas grosseiras dificultam a formação de fases mais ricas em  $\text{SiO}_2$  como a cordierita- $\alpha$  e, como mostra a Figura 4, nota-se a presença significativa de sílica (quartzo- $\alpha$  e cristobalita) em todo o intervalo de temperaturas de tratamento da formulação sem moagem.

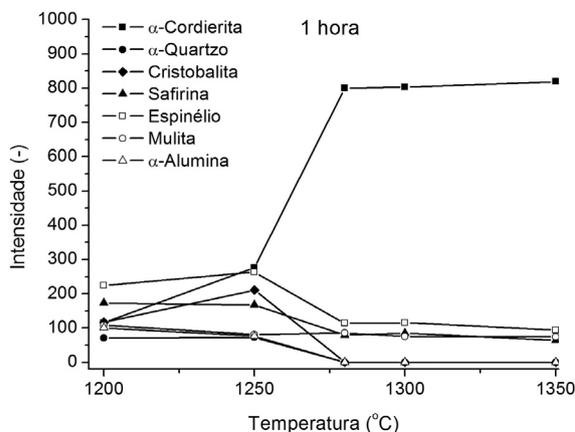
Em temperaturas mais elevadas (1300 a 1350 °C), a cordierita- $\alpha$  passa a ser a fase prioritária da reação comprovando os resultados de ATD (Figura 3). Nesse ponto, a reação da enstatita com mulita e sílica passa a ser a majoritária em detrimento da formação de safirina e espinélio. Pode-se notar na Figura 4 que o crescimento da intensidade do pico de cordierita- $\alpha$  está associado à diminuição das intensidades dos picos de safirina e espinélio, bem com o do quartzo- $\alpha$  e da cristobalita. A redução da intensidade do pico de cordierita- $\alpha$  a 1400 °C pode vir a confirmar a formação de uma fase líquida eutética a 1355 °C com a composição do eutético de enstatita-sílica-cordierita, que quando formada consome uma parcela da cordierita- $\alpha$  anteriormente produzida. Observando os resultados de ATD para a formulação sem moagem (Figura 3), nota-se a presença de um pico endotérmico a 1360 °C que deve estar associado à formação dessa fase líquida.



**Figura 4.** Intensidades dos picos de raios X das fases presentes nas amostras da formulação *in natura* tratadas por 1 h em função da temperatura de tratamento

A Figura 5 mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios de difratometria de raios X realizados nas amostras tratadas termicamente para o caso da formulação moída por 45 min. Os resultados demonstram o efeito que o processo de moagem produziu sobre a cinética e o mecanismo de formação da cordierita- $\alpha$ . Comparando as Figuras 4 e 5 pode-se observar que a redução do tamanho das partículas mais grosseiras da formulação fez acelerar a cinética de formação de cordierita- $\alpha$ , pois, no caso da formulação moída, já se nota a presença da fase a 1200 °C. Além disso, a cordierita- $\alpha$  já é a fase majoritária a 1280 °C, enquanto que para o caso da formulação sem moagem isso só ocorria a 1300 °C. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos nos ensaios de análise térmica (Figura 3). Nota-se também que a intensidade máxima do pico de cordierita- $\alpha$  é atingida a 1280 °C, enquanto que para a formulação *in natura* isso só ocorria a 1350 °C. A partir de 1280 °C, ao contrário do caso onde não foi feita a moagem, a mulita, a enstatita, a sílica e a alumina- $\alpha$  reagentes são consumidas para a formação preferencial de cordierita- $\alpha$ . O pequeno aumento de intensidade do pico de cordierita- $\alpha$  a 1350 °C pode vir a confirmar plenamente o mecanismo de formação desta fase a alta temperatura proposto por Aza e Monteros.<sup>11</sup> Diferentemente do caso da formulação sem moagem, o resultado de análise térmica da formulação moída (Figura 3) mostra um pico endotérmico a 1330 °C, enquanto no primeiro caso este pico aparecia a 1360 °C. Segundo a

referida literatura, tal efeito (citado 1330 °C) é devido à formação de uma fase líquida com a composição do eutético cordierita-enstatita-sílica. Segundo o mecanismo proposto, esta fase líquida reage com a mulita remanescente, a 1357 °C, formando cordierita- $\mu$ . Como pode ser observado nos resultados de ATD, existe um pico exotérmico em torno de 1360 °C que confirma a tese sugerida.

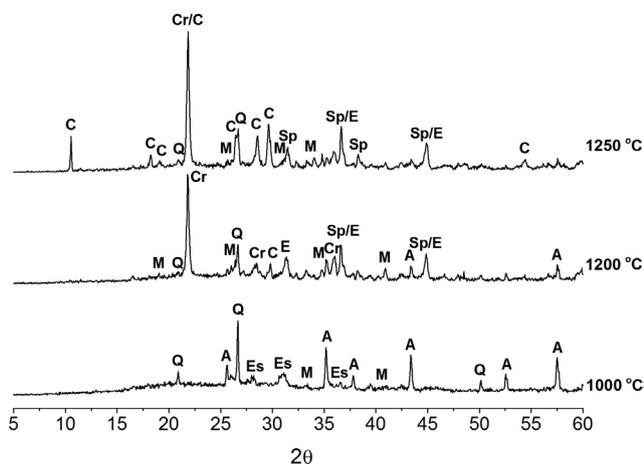


**Figura 5.** Intensidades dos picos de raios X das fases presentes nas amostras da formulação moída por 45 min, tratadas por 1 hora, em função da temperatura de tratamento

Resultados não apresentados, relativos à influência do tempo na temperatura de tratamento sobre a evolução das fases formadas a 1280 °C a partir da formulação moída por 45 min, demonstraram que para tempos de tratamento superiores a 1 h, não são observadas alterações significativas na composição de fases presentes nas amostras. Os resultados observados para o caso do *quenching* (aquecimento a 1280 °C, seguido de resfriamento rápido à temperatura ambiente) mostram já a presença de cordierita- $\alpha$  coexistindo com os produtos ricos em  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safirina e espinélio) e com os reagentes (quartzo- $\alpha$ , alumina- $\alpha$  e mulita) da reação de formação de cordierita- $\alpha$ . O difratograma de raios X para a amostra de *quenching* a 1280 °C mostra ainda que além dos reagentes citados anteriormente, nota-se a presença de enstatita na composição da amostra. Logo, durante a primeira hora de reação o espinélio, a safirina e a enstatita reagem com o quartzo- $\alpha$  e a alumina- $\alpha$  formando finalmente a cordierita- $\alpha$ .

A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios X de amostras da formulação moída tratadas termicamente, por 1 h, para temperaturas inferiores à máxima cinética de formação da cordierita (1000, 1200 e 1250 °C). O difratograma da amostra tratada a 1000 °C ratifica os resultados de ATD (Figura 2), já que é observada a presença de enstatita na amostra na temperatura de pico de formação do composto. Além disso, nota-se que a amostra ainda apresenta quartzo- $\alpha$  e alumina- $\alpha$  e que já se inicia, nesta temperatura, a formação de mulita. Quanto ao mecanismo de reação proposto anteriormente (Equação 2), os dados da Figura 6 só vem a corroborar com o exposto. Mais uma vez, nota-se que, a 1200 °C, a reação concorrente de formação de fases ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  é a preferencial. Observa-se na Figura 5 que as fases majoritárias a 1200 °C são espinélio e safirina, além da cristobalita, que são os produtos da reação proposta. Os resultados da Figura 6 confirmam que a reação prioritária nesses níveis de temperatura tem validade. O difratograma para 1200 °C indica que as fases presentes são: sílica (quartzo- $\alpha$  e cristobalita); alumina- $\alpha$ ; mulita; safirina; espinélio; e uma pequena quantidade de cordierita- $\alpha$ . Esses resultados demonstram que o mecanismo da reação proposto segue uma sequência onde a enstatita formada a temperaturas mais baixas reage preferencialmente com a mulita formada a 1200 °C e com a alumina produzindo safirina, espinélio e cristobalita. Nessa

temperatura, observa-se uma redução significativa na intensidade dos picos de alumina- $\alpha$  que está sendo consumida na reação e desaparecem também os picos de enstatita que é também outro reagente. Outro indicativo importante da validade da reação proposta é o aparecimento do pico muito intenso de cristobalita. A Equação 2 evidencia que para cada mol formado de safirina e de espinélio formam-se 5 moles de  $\text{SiO}_2$ . Por fim, como os resultados de distribuição de tamanho de partículas (Figura 1) propõem que a moagem produziu uma redução no tamanho das partículas de quartzo- $\alpha$  da formulação, pode-se observar que já a 1250 °C a reação de formação da fase rica em  $\text{SiO}_2$ , ou seja, cordierita- $\alpha$  (Equação 1) é mais representativa, apesar de se observar ainda teores significativos de safirina, espinélio, cristobalita e pequena quantidade de mulita.



**Figura 6.** Difratomogramas de raios X das amostras da formulação moída por 45 min, tratadas por uma hora, em função da temperatura de tratamento. A:  $\alpha$ -alumina; C:  $\alpha$ -cordierita; Cr: cristobalita; E: Espinélio; Es: enstatita; M: mulita; Q:  $\alpha$ -quartzo; Sp: safirina

## CONCLUSÕES

O processo de ativação mecânica de matérias primas utilizadas no trabalho, apesar de não produzir modificações na estrutura cristalina dos minerais, atuou de forma significativa na alteração da cinética e do mecanismo de formação da fase cordierita- $\alpha$ . A redução do tamanho das partículas dos reagentes produzida pela moagem de alta energia, principalmente do quartzo- $\alpha$  contaminante, antecipou a temperatura de início da formação de cordierita- $\alpha$  em até 30 °C (de 1305 °C para 1275 a 1280 °C). Além disso, a temperatura de máxima taxa de produção de cordierita- $\alpha$  foi reduzida em ~70 °C (de 1350 °C para 1280 °C). O tempo de tratamento termoquímico demonstrou pouca influência sobre a cinética de formação das fases produzidas pela reação das matérias primas, e para tempos de tratamento superiores a 1 h, não foram observadas alterações substanciais na composição das fases presentes.

O mecanismo de formação de cordierita- $\alpha$  quando se utiliza caulim, talco e alumina como reagentes depende, além da temperatura

de tratamento, também da distribuição de tamanho de partículas das matérias primas empregadas. Quando as matérias-primas naturais (talco e caulim) foram empregadas *in natura*, a reação de obtenção de cordierita- $\alpha$ , por meio da reação entre enstatita, mulita e quartzo, é dificultada pela presença de partículas grosseiras de  $\text{SiO}_2$  como reagente. Neste caso, a reação só passa a ser majoritária a temperatura de tratamento da ordem de 1300 °C.

A opção do emprego de alumina- $\alpha$  fina ( $D_{50} = 0,6$  mm) na formulação dos reagentes possibilitou a proposta da hipótese de uma reação concorrente à formação de cordierita- $\alpha$  que se mostrou prioritária em tratamentos termoquímicos realizados a baixa temperatura (1200 a 1250 °C). Nesta reação, a enstatita formada a partir do talco, a temperaturas da ordem de 885 °C reage preferencialmente com a mulita proveniente do caulim (1200 °C) e com a alumina produzindo fases ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safirina e espinélio) e cristobalita. No caso da formulação que sofreu o processo de ativação mecânica, a reação de formação de cordierita- $\alpha$  já é significativa a 1250 °C, impedindo que o mecanismo de formação caminhe na direção da geração de fases ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safirina e espinélio).

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Brasil (CNPq) e do Ministério da Educação e Ciência/Espanha (MEC, Projeto MAT2003-00836). Os autores agradecem a Empresa Colorminas Colorifício e Mineração pela doação das matérias primas utilizadas no trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Lima, P. T.; Bertran, C. A.; Thim, G. P.; *Quim. Nova.* **1998**, *21*, 608.
- Camerucci, M. A.; Urretavizcaya, G.; Cavalieri, A. L.; *Mater. Res.* **2000**, *3*, 124.
- Silva, F. A.; Lira, H. L.; *Cerâmica* **2006**, *52*, 276.
- Silva, R. A.; Viana, M. M.; Mohallem, N. D. S.; *Cerâmica* **2009**, *55*, 170.
- Montedo, O. R. K.; Pereira, Y. S.; Floriano, F. J.; Filho, J. O.; Angioletto, E.; Bernardin, A. M.; *Matéria* **2011**, *16*, 583.
- Acimovic, Z.; Pavlovic, L.; Trumbulovic, L.; Andric, L.; Stamatovic, M.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2651.
- Goren, R.; Gocmez, H.; Ozgur, C.; *Ceram. Int.* **2006**, *32*, 407.
- Rodrigues Neto, J. B.; Moreno, R.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, *37*, 157.
- Rodrigues Neto, J. B.; Moreno, R.; *Appl. Clay Sci.* **2008**, *38*, 209.
- Zhou, J.; Dong, Y.; Hampshire, S.; Meng, G.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, *52*, 328.
- Aza, S.; Monteros, J. E.; *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **1972**, *11*, 315.
- Aglietti, E. F.; Porto López, J. M.; *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1205.
- Aglietti, E. F.; *Appl. Clay Sci.* **1994**, *9*, 139.
- Yalamaç, E.; Akkurt, S.; *Ceram. Int.* **2006**, *32*, 825.
- Fotoohi, B.; Blackburn, S.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2267.