Avaliação da influência da adição de Cu²⁺ como agente mineralizador na síntese de Al₆Si₂O₁₃ e de MgAl₂O₄

Evaluation of the influence of the addition of Cu^{2+} as a mineralization agent in the synthesis of $Al_{5}Si_{1,2}O_{1,3}$ and $MgAl_{2,0}O_{4}$

Fernando Vernilli¹ Bruno Vidal Almeida² Edson Oliveira de Souza³ Luiza Corrêa Boa Nova³

Palavras chave:

Resumo

Mulita

Espinélio

Tratamento térmico

Abstract

This study evaluated the mineralization effect of transition metal salts on the phase formation temperature of mullite synthesized from mixtures of colloidal silica with micronized particles of alumina and aluminum and magnesium spinel synthesized from mixtures of aluminum and magnesium salts. The formation and evolution of the mineralogical phases of mullite and spinel as a function of thermal treatment and amount of mineralization agents were monitored via the technique of X-ray diffraction of powders.

difratometria de raios X de pós.

Key words:

Mullite

Este estudo avaliou o efeito mineralizador de sais de metais de transição na temperatura de formação da fase mulita sintetizada a partir de mistu-

ras de sílica coloidal com partículas de alumina micronizada e do espinélio de alumínio e magnésio sintetizado a partir de misturas de sais de

aluminio e magnésio. A formação e evolução das fases mineralógicas da mulita e do espinélio em função da temperatura de tratamento térmico e do teor de agentes mineralizador foram acompanhados via a técnica de

Spinel

Thermal treatment

Artigo Original

59

Original Paper

¹ Docente do Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda

² Aluno de doutorado em Engenharia de Materiais - EEL/USP e pesquisador da Thermojet do Brasil

³ Alunos de Engenharia de Produção e bolsistas de Iniciação Científica do Centro Universitário de Volta Redonda

1. Introdução

1.1 Espinélio

O espinélio de alumínio magnésio é um material com diversas aplicações industriais devido às suas propriedades: alto ponto de fusão, baixa expansão térmica, alta resistência a ataques químicos, boa resistência mecânica, baixa constante dielétrica e excelentes propriedades ópticas [BEHERA]. O uso deste material como suporte para catalisadores metálicos é recente e sua aplicação tem dado bons resultados. Nesses casos, o espinélio possui propriedades interessantes como caráter químico de baixa acidez, caráter hidrofóbico, alta resistência térmica e boa interação com a fase metálica [JUSTUS, VATCHA]. O espinélio de alumínio magnésio (MA) tem uma combinação de desejáveis propriedades físico-químicas desejáveis aos refratários siderúrgicos de alto desempenho, tais como: elevado ponto de fusão (2135°C), elevada resistência contra o ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a elevadas temperaturas. Cerâmicas com espinélio poderiam ser largamente utilizados em diversos campos da engenharia, porém a sua fabricação é complexa via técnicas de sinterização convencionais [NEVES]. Este material também tem sido usado como suporte para catalisadores em processos de desidrogenação e outros tipos de reação [SAKO].

O espinélio é uma mistura de óxidos com formulação geral de RO-R', O, (onde R e R' são um largo range de elementos metálicos divalentes e trivalentes) a célula unitária do MA pode ser expressa como $Mg_8Al_{16}O_{32}$ em que 32 íons de oxigênio fazem uma estrutura cúbica compacta [NEVES]. As complexas técnicas convencionais de preparação de espinélios são baseadas em reações do estado solido em altas temperaturas misturas de óxidos simples e/ou hidróxidos numa faixa de temperatura entre 1450-1750°C. A reação entre o oxido de alumínio e o oxido de magnésio é um processo controlado por difusão, o qual depende principalmente da temperatura e do tamanho de partículas da misturas dos pós. A difusão é suficientemente rápida na faixa de temperatura entre 1500-1800°C [ÁNGELES]. A formação do espinelio de Al-Mg a partir de uma mistura de alumina e magnesia, é acompanhada de uma grande expansão volumétrica, teoricamente de 8% [ALVAREZ].

Devido os altos custos de processo para se obter espinélio, se torna viável estudos predicativos de elementos que facilitem ou viabilizem a formação deste composto em temperaturas reduzidas, uma rota viável é por meio da utilização de agentes mineralizadores. A incorporação de agentes mineralizadores em reações no estado sólido é utilizada no sentido de acelerar os mecanismos de difusão e neste sentido diminuir as temperaturas de síntese.

1.2. Mulita

A mulita é um slicato-aluminoso (3Al₂O₃.2SiO₂), corresponde a 71,8 %p Al₂O₃ de e 28,2 %p de SiO₂, existe na natureza apenas como uma raridade mineralógica (ilha de Mull). É um importante constituinte para refratário, para cerâmicas brancas e para cerâmicas estruturais, devido às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas a altas temperaturas como alto ponto de fusão [DJURC], baixa expansão e condutividade térmica, boa resistência à fratura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, excelente estabilidade térmica, baixa densidade e baixa constante dielétrica, tem tido um uso cada vez mais crescente em corpos cerâmicos. A mulita possui também um alto potencial para o uso em aeronaves e em motores de turbinas a gás, bem como material protetor de calor para veículos de reentrada no espaço [SOUTO].

A mulita e as matrizes deste composto possuem grandes importâncias por causa de suas excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas, boa estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, o qual o faz aplicável como material estrutural e eletrônico [ANGGONO].

A formação da mulita é dependente da reação dos reagentes combinada com baixo teor de impurezas. Por ser um alumino-silicato, silica e alumina necessitam estar presentes em quantidades suficientes e com alta reatividade para ter as condições termodinâmicas necessárias à mulitização [MIHRE]. O tipo do precursor da mulita determina a sequencia de transformações e bem como as temperaturas de formação da mulita durante o tratamento térmico. Nos processo de mulitização polimérica e por gél coloidal, a mulita começa a ser formada por volta das temperaturas de 980°C e 1250-1350°C, respectivamente. A mulita também pode ser formada por meio de reação do estádo sólido entre alumina fina (1-2μm) e pó de silica, sem agentes mineralizadores, apresentando formação de mulita por volta de 1600°C. Entretanto, aumentando a homogeneidade do sistema, pode-se reduzir a temperatura de mulitização [VOI'KHIN].

Segundo a literatura somente a partir de 981°C é que a energia livre de formação da mulita a partir da mistura de óxidos se torna negativa, tornando a reação termodinamicamente favoravel, desconsiderante a cinética da reação [MYHRE].

A síntese de mulita via reações de estado sólido, depende de algumas variáveis, tais como: similaridade entre as estruturas dos reagentes, relaxamento das estruturas dos reagentes por ativação térmica nas temperaturas das transformações polimórficas e mundaça estrutural causada pela incorporação de substancias mineralizadoras [SAITO].

A literatura reporta diversos estudos que vizam reduzir a temperatura de formação da mulita pela utilização de agentes mineralizadores, geralmente compostos de metais de transição como o cobre. Estes trabalhos apresentaram formação de mulita a partir de 800°C [SAITO].

1.3 Efeito Mineralizador

A reatividade de sólidos em transformações físicas no estado sólido ou reações catalíticas heterogêneas depende de vários fatores relacionados com a sua estrutura. Entre elas estão: semelhança da estrutura cristalina dos reagentes (efeito Topotactical) relaxamento da estrutura dos reagentes na temperatura de sua transformação polimorfica (efeito Hedvall) e as mudanças estruturais causadas pela incorporação de substâncias conhecidas como mineralizadores (efeito mineralizante). Um caso especial no campo é o efeito Jahn-Teller, que se refere à distorção da simetria do ligante locais, devido à distribuição dos elétrons 3d em campos vários do cristal [ERNO].

A distorção da simetria do ligante local em casos extremos conduz em transformações cooperativas des fases macroscópicas nos substratos. Muito poucos dados sobre os efeitos mineralizante de íons de metais de transição têm sido reportados.

1.4 A Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). A condição de difração de raios X é expressa pela lei de Bragg, Equação 1.

$$n\lambda = 2dsen\theta$$
 (1)

Onde,

 λ: corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente;

n: a um número inteiro (ordem de difração);

d: à distancia interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina ;

 θ : angulo de incidencia dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos)

A intensidade da difração é dependente da intensidade de elétrons em um dado plano cristalino[BISH]. Além deste fator, outras variáveis devem também ser consideradas, Equação 2.

$$I_{(hkl)J} = K_e P_{(hkl)} (1/V_J^2) (F_{(hkl)})^2 L P_{(hkl)} f_f / \mu$$
(2)

Onde:

$I_{(hkl)J}$: intensidade integrada;
K_{e} : constante do equipamento particular;
$P_{(hkl)}$: fator de multiplicidade;
V_{I}^{\square} : volume da célula unitária;

$F_{(hkl)}$: fator de estrutura;
$LP_{(hkl)}$: fator de Lorentz-polarização;
f_J : fração vol. da fase J na amostra;
μ : coeficiente de absorção linear ;

O fator P refere-se a proporção relativa de planos que contribuem para um pico difratado. O fator LP, refere-se a um fator geométrico que diminiu as intensidades integradas dos picos difratados em angulos intermediários, uma vez que a quantidade de polarização depende do angulo através do qual a radiação é espalhada [BISH].

Partículas com dimensões inferiores a 1 μ m podem apresentar intensidades difratadas em valores de 2 θ pouco superiores ou inferiores ao valor do angulo de Bragg devido ao efeito de alargamento de picos face ao tamanho das partículas. Tal fato deve-se ao menor numero de planos que difratam os raios X, em função das pequenas dimensões dos cristalitos, permitindo a difração para valores de comprimento de onda um pouco superiores e inferiores ao velor de λ [CULLITY].

2. Materiais e Métodos

2.1. Espinélio

Foram preparadas soluções aquosas saturadas de nitrato de alumínio nonahidratado e nitrato de magnésio hexahidratado. Posteriormente as soluções foram misturadas obedecendo a razão estequiométrica de 2 mols de Al para 1 mol de Mg, a fim de obter a após tratamento térmico a fase MgAl2O4. A solução resultante foi seca em estufa à 110°C antes dos tratamentos térmicos. As amostras foram divididas em três grupos comparativos, sendo eles: amostra pura, amostra com 20 ppm do íon Cu2+ e amostra com 200 ppm de Cu2+.

A solução obtida foi transferida para um cadinho de alumina e mantida em estufa à 110°C até que houvesse a evaporação total da água de solução. Isso garantiu a obtenção de uma mistura de nitratos sólidos semi-hidratados ao final da secagem. Em seguida, o cadinho foi levado a forno a fim de promover a formação do espinélio. Primeiramente, o material foi mantido por 30 min a 400°C, permitindo a decomposição dos nitratos em óxidos. Depois, o forno foi aquecido numa razão de 10°C/min até alcançar as temperaturas de tratamento térmico desejados, sendo elas de: 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1200°C. As amostras obtidas após tratamento térmico foram caracterizadas por difratometria de raios X.

2.2. Mulita

Foram preparadas suspensões de sílica colidal e alumina na composição estequiométrica da fase mulita, e foram adicionados sais de metais de transição nos teores de 20 ppm e 200ppm de Cu²⁺. As amostras obtidas foram submetidas a tratamentos térmicos de 120 minutos nas temperaturas de 600, 800, 1000 e 1200°C. Em cada temperatura foram utilizadas três amostras, sendo: pura, com 20 ppm e com 200ppm de Cu²⁺.

A solução obtida foi transferida para um cadinho de alumina e mantida em estufa a 110°C até que houvesse a evaporação total da água de solução. Em seguida, o cadinho foi levado a forno a fim de ocorrer a formação da mulita. O forno foi aquecido numa razão de 10°C/min até alcançar as temperaturas de tratamento térmico desejados, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1200°C. Após os tratamentos térmicos as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, a fim de determinar a formação da fase mulita.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espinélio

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de misturas de nitratos tratadas a 600°C, os quais apresentam uma tendência ao inicio da formação do espinélio (picos marcados com estrela), pois apresenta baixa intensidade de contagem, esse comportamento pode ser atribuído a não formação efetiva do composto de interesse devido a baixa ativação térmica. Em adição, as três amostras possuem alto nível de ruído em função da baixa cristalinidade das fases presentes.



a) Amostra pura

b) Amostra com 20ppm de Cu2+





Figura 1. Difratogramas de raios X das misturas de nitratos após tratamento térmico a 600°C. Os conjuntos de picos marcados com estrela representam a fase espinelio, os triângulos representam magnésia e os círculos representam alumina.

Ao compararmos os difratogramas das amostra de 200ppm de Cu²⁺ com a de 20ppm de Cu²⁺ na Figura 1, nota-se que há perda de intensidade nos picos de espinélio formados e também observamos a presença de alumina e de magnésia.

Nos difratogramas das amostras tratadas a 800°C, Figura 2, houve a mesma tendência de retardo na formação do espinélio e da redução na intensidade dos picos cristalinos, sendo que na amostra pura nota-se que o pico mais intenso possui cerca de 1000cps, enquanto que na amostra com 200ppm a contagem foi reduzida de 400 cps e apenas a amostra com 20ppm de Cu²⁺ apresentou magnésia livre. A alteração dos parâmetros da Equação (2), P, LP, F_j pode ter contribuído para a redução da intensidade dos picos, outro fator que gera este efeito é a presença de partículas finas, com tamanho inferior a 1µm que além de reduzir a intensidade dos picos, causam também o alargamento destes.



a) Amostra pura



b) Amostra com 20ppm de Cu2+





Amostra com 200ppm de Cu2+.

Figura 2. Difratogramas de raios X das misturas de nitratos após tratamento térmico a 800°C. Os conjuntos de picos marcados com estrela representam a fase espinelio, os triângulos representam magnésia e os círculos representam alumina.

Nos difratogramas das amostras tratadas a 1000°C, Figura 3, houve a mesma tendência das anteriores, o mesmo efeito deletério foi observado. A amostra tratada termicamente a 1000°C com 20ppm de Cu^{2+} não pode ser analisada, devido a problemas experimentais durante o tratamento térmico.



Figura 3. Difratogramas de raios X das misturas de nitratos após tratamento térmico a 1000°C. Os conjuntos de picos marcados com estrela representam a fase espinelio, os triângulos representam magnésia e os círculos representam alumina.

Nas amostras tratadas a 1200°C, houve similaridade na formação da fase espinelio, sendo que a amostra pura foi a que apresentou menor intensidade nos picos cristalinos gerados, em contrapartida, a amostra com 200ppm de Cu²⁺ foi a que apresentou maior cristalinidade, com 4.000cps. Na amostra pura a maior intensidade foi de 1.000cps. Todas as apresentaram boa cristalinidade com picos bem definidos, porem em todas as amostras houve a presença de alumina e magnésia livres, Figura 4. Comparando a evolução da formação do espinélio de alumina-magnésio sob diferentes tratamentos térmicos e também sob diferentes concentrações de inon cobre, pode-se notar que o efeito mineralizador do inon cobre não foi eficaz. As amostras tratadas sem solução de cobre mostraram formação de espinélio igual ou superior do que as amostras tratadas com solução de cobre, desta forma pode-se inferir a inviabilidade da utilização de solução de cobre como agente precursor do espinélio.





Figura 4. Difratogramas de raios X das misturas de nitratos após tratamento térmico a 1200°C. Os conjuntos de picos marcados com estrela representam a fase espinélio, os triângulos representam magnésia e os círculos representam alumina.

5.1 Mulita

As mostras de mulita receberam tratamentos térmicos nas temperaturas de 600, 1000 e 1200°C com a finalidade de aviliar a evolução da fase mulita e avaliar a influência das soluções de cobre sobre a temperatura de ram tratamento térmico a 600°C, Figura 5, não apresentaram formação de fases cristalinas, o espectro de difração de raios X apresenta fases mineralógicas de baixa cristalinidade. A amostra tratada com a solução de 200ppm de Cu, não foi indexada devido ao alto nível de ruído de background da amostra.



a) Amostra Pura b) Amostra com 20ppm de Cu Figura 5. Difratogramas de raios X das misturas de alumina e sílica coloidal após tratamento térmico a 600°C.

Nos difratograms de raios X das amostras após tratamento térmico realizado a 1000°C, Figura 6, não houve formação de mulita. Nesta faixa de tratamento térmico foi detectado apenas a presença dos reagentes, as fases alumina e sílica sob suas formas livres. Ambas apresentaram picos alargados e de baixa intensidade. Este fato pode estar associado a baixa fração volumétrica destas fases na amostra causando assim redução na intensidade dos picos gerados, redução do fator f_j da Equação (2). Como a silíca de partida era uma solução coloidal, a amostra ainda pode apresentar particulas com tamanho inferior a 1µm, gerando como efeito o alargamento dos picos.



Figura 6. Difratogramas de raios X das misturas de alumina e sílica coloidal após tratamento térmico a 1000°C.

A Figura 7 ilustra os espectros de difração de raios X das amostras tratadas a 1200°C, sendo possível verificar a formação da fase mulita (picos com triângulo invertido) tanto na amostra pura e como na amostra com 200ppm de íons cobre. Na amostra pura foi identificado o início da formação da fase mulita, porém ainda ha sílica e alumina livre. Na amostra com 20ppm de íons de cobre, não houve formação de mulita, havia apenas silica e alumina sob suas formas livres. Na amostra com 200ppm de solução de cobre houve reação entre a sílica e a alumina formando a fase andalusita que é um pseudoespinélio de sílica-alumina. A nucleação desta fase é um dado predicativo para a formação de mulita, caso o sistema receba ativação térmica suficiente para nuclear e crescer a fase mulita. Nesta amostra também foram identificados picos de mulita, porém em menor quantidade de fase presente do que na amostra pura.



a) Amostra Pura

b) Amostra com 20ppm de Cu



c) Amostra com 200ppm de Cu



De acordo com os dados termodinâmicos, somente em temperaturas acima de 980°C é possível haver nucleação da mulita uma vez que o ΔG da reação será negativo [APUD SAITO], Figura 8. Acima desta temperatura haverá as condições termodinâmicas necessárias, porém a cinética em temperaturas próximas a 980 °C ainda é relativamente baixa para que ocorra a reação em curtos tempos, sendo que na pratica tem-se observado que somente em temperaturas acima de 1300 °C é que a cinética torna-se eficaz [SAITO].



Figura 8. Energia livre de formação da fase Mulita em função da temperatura

O efeito do cobre como agente mineralizador da fase mulita se mostrou ineficaz, uma vez que retardou os mecanismos de formação da mulita, quando comparado com a amostra pura. O cobre pode ter atuado de forma a interferir na cinética da reação de formação da mulita, fazendo com que o sistema necessite de uma maior ativação térmica para haver a formação de mulita, enquanto que na amostra pura tratada a 1200°C houve formação de mulita sem a presença de agente nucleante. Ou seja, as distorções geradas nas estruturas cristalinos do Al_2O_3 e do SiO_2 inibiram a mobilidade atômica, desta forma diminuindo a cinética de reação.

4. Conclusões

Os resultados obtidos tanto para a síntese de espinélio quanto da mulita foram similares, sendo que a adição do íons Cu2+ atuou de forma a reduzir a cinética de reação da formação das fases desejadas. Desta forma pode-se concluir que a íons cobre quando adicionados na faixa de 20 a 200 ppm não atua como agente mineralizador, não produzindo o efeito desejado de redução da temperatura de reação de formação, mas causa uma redução na cinética do sistema fazendo com que as reações desejadas aconteçam frente a uma ativação térmica superior à necessária as amostras puras, inviabilizando a utilização do cobre para este fim. Em adição, em casos que se deseje reduzir a reatividade dos reagentes, então a adição de íons cobre será indicada.

5. REFERÊNCIAS

- De LA TORRE, A.G.; VALLE, F. J.; DE AZA, A.H.. Direct mineralogical composition of a MgO-C refractory material obtained by Rietveld methodology, Journal of the European Ceramic Society v.26 (2006) 2587–2592.
- ANGGONO, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. Journal Teknik Mesin v. 7, n. 1, April 2005.
- BAGCHI, B. Sukhen Das, Alakananda Bhattacharya, Ruma Basu, and Papiya Nandy. Nanocrystalline mullite synthesis at a low temperature: effect of copper ions. Journal American Ceramic Society, v.92 pp. 748-751 (2009)
- BEHERA, S.K., P. BARPANDA, S.K. PRATIHAR, S. BHATTACHARYYA. Synthesis of magnesium–aluminium spinel from autoignition of citrate–nitrate gel, Materials Letters, v.58 (2004) 1451–1455.
- BISH, D. L.; REYNOLDS R. C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, (1989) cap. 4, p. 73-97. v. 20.

- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, 2 ed. Addison-Wesley Publishing Company. INC., 1978. 555p.
- DJURC, M; MIHAJLOV, A. Thermodyamic analysis of the metastable regions for the Al₂O₃-SiO₂ system. Journal of American Ceramic Society, v.79, n5 ;1252-1256; 1996.
- F. J. ALVAREZ; D. M. PASQUEVICH;
 A. E. BOH'E. Formation of magnesium spinel in the presence of LiCl, Journal of Materials Science, v.40 (2005) 1193 – 1200
- G. BAUDIN, R. MARTINEZ, P. PENA, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1995) 1857.
- JUSTUS, S. M., et al., Post mortem study of Al₂O₃/SiC/C/MgAl₂O₄ ceramic lining used in torpedo cars. Ceramic International, v. 31 (2005) pp.897-904.
- M. D. and PASK, J. A., Sintering of Mullite-Containing Materials: Effect of Composition, Journal of American Ceramic Society, v.65 (1982), pp. 65-70
- MILANEZ H.; E. Y. SAKO; M. F. MAIA; M. A. L. BRAULIO; L. R. M. BITTENCOURT; V. C. PANDOLFELLI. Cimento aluminoso e seus efeitos em concretos refratários magnesianos espinelizados in situ.
- NEVES, E. S. Estudo a corrosão de refratários a base de Al₂O₃/SiC/MgAl₂O₄ incorporados por nano partículas de espinélio. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade São Paulo.
- SAKO, E. Y, D. H. MILANEZ, M. A. L. BRAULIO, L. R. M. BITTENCOURT, V. C. PANDOLFELLI. Formação insitu ou adição de espinélio pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos?, **Revista Cerâmica**, v.56 (2010) 23-27.
- SOUTO, P.M., R.R. MENEZESB, R.H.G.A. KIMINAMIA. Sintering of commercial mulite powder: Effect of MgO

dopant. Journal of materials processing technology, v.20 (2009) 548–553.

- V. V. VOI'KHIN, I. L. KAZAKOVA, P. PONGRATZ, and E. HALWAX. Mullite Formation from Highly Homogeneous Mixtures of A1₂0₃ and SiO₂, Inorganic Materials, v. 36, n. 4, (2000) pp. 375-379.
- VATCHA, S.R., F. TRIFIRO, F. CAVANI, Oxidative dehydrogenation and alternative dehydrogenation processes, Catalytic Study n. 4992 (1993).

Endereço para Correspondência: Fernando Vernilli

fernando.vernilli@usp.br Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, nº1325 Três Poços - Volta Redonda - RJ CEP: 27240-560