

Influência da temperatura e do método de mistura na formação do $ZrSiO_4$ via reação em estado sólido

(Influence of the temperature and the mixture method in the $ZrSiO_4$ formation through solid state reaction)

M. D. Cabrelon¹, R. T. Zauberger¹, A. O. Boschi¹

¹Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905
marcelodezena@uol.com.br

Resumo

O silicato de zircônio apresenta uma elevada importância tecnológica devido as suas propriedades físico-químicas, tendo aplicações em indústrias de esmalte e vidrados cerâmicos, além de ser considerada uma das mais importantes estruturas geradoras de pigmentos cerâmicos, por ter enorme capacidade de agrupar íons dopantes. No entanto, por utilizarem matérias-primas pouco reativas, a cinética de reação em estado sólido fica extremamente comprometida, o que impulsiona os estudos pela otimização de parâmetros de processo com objetivo de extrair a maior eficiência deste método, considerado extremamente barato e simples. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar a influência da temperatura e do método de mistura na cinética de reação de formação da zirconita ($ZrSiO_4$) a partir das matérias primas individuais, ZrO_2 e SiO_2 . Para isso, os precursores foram dosados na equivalência molar, misturados por dois métodos de mistura distintos, moinho de martelos e moinho de bolas a seco, e calcinados a 1300, 1400 e 1500 °C. A efetividade da mistura foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura e a evolução mineralógica por difração de raios X. Os resultados indicaram uma relação exponencial entre a velocidade de reação e a temperatura, e também uma dependência entre a efetividade da mistura e a cinética de formação da zirconita.

Palavras-chave: zirconita, método de mistura, reação via estado sólido, cinética de reação.

Abstract

The zirconium silicate presents a high technological importance due to its physico-chemical properties, having applications in glaze and enamel ceramic industries, besides being considered one of the most important structure for ceramic pigments due to its ability to group dopants. However, for using substances with low reactivity, the kinetics of the solid state reaction is slow, stimulating the studies for the optimization of processing parameters reach an improved efficiency of this method, considered very cheap and simple. This work had as objective to study the influence of the temperature and the method of mixture in the kinetics of zircon ($ZrSiO_4$) reaction formation from ZrO_2 and SiO_2 . The precursors were determined, mixed by two methods: hammer mill and dry ball mill and calcined at 1300, 1400 and 1500 °C. The effectiveness of the mixture was characterized by scanning electron microscopy and the mineralogical evolution by X-ray diffraction. The results indicated an exponential relation between the rate of the reaction and the temperature, and also a dependence between the effectiveness of the mixture and the kinetics of zircon formation.

Keywords: zircon, method of mixture, solid state reaction, reaction kinetics.

INTRODUÇÃO

O silicato de zircônio é uma matéria-prima mineral que tem atraído considerável interesse no campo da ciência dos materiais devido a suas propriedades físico-químicas, como alto índice de refração, inércia química e por acomodar um número grande de íons dopantes, atuando como cristal hospedeiro. Estas características possibilitam a sua aplicação em diversos ramos industriais, desde a produção de esmaltes e vidrados onde ele atua como opacificador [1] formando um composto heterogêneo de dimensões nanométricas com o vidrado, até em indústrias de pigmentos cerâmicos, atuando

como cristal hospedeiro, tendo a cor amarela quando dopada com íons Pr^{4+} , azul turquesa com V^{4+} e rosa-coral com o encapsulamento da hematita (Fe_2O_3) [2].

As indústrias de vidrados e esmaltes cerâmicos utilizam o silicato de zircônio de origem natural ou somente beneficiado, porém a obtenção de pigmentos cerâmicos se dá através da reação de formação da zirconita ($ZrSiO_4$) a partir dos minerais individuais, badeleíta (ZrO_2) e quartzo (SiO_2) [3], tendo o mecanismo cinético um fator fundamental, devido as reações se processarem via estado sólido.

Diversos fatores são responsáveis por modificar a reatividade dos sólidos e das reações em estado sólido.

Na maioria dos casos estas reações se dão a partir de pós pouco reativos, e fatores como: temperatura, distribuição de tamanho de partícula (DTP) das matérias primas e a efetividade das misturas utilizadas ocupam lugar de destaque, podendo modificar consideravelmente a cinética da reação.

A temperatura é um fator de extrema relevância para um processo em estado sólido, pelo fato de a energia de ativação necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produto ser exponencialmente proporcional à temperatura. Esta relação, conhecida como equação de Arrhenius [4-6], mostra a relação entre a velocidade da reação e a temperatura e está expressa na equação A abaixo.

$$k_c = A \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \text{ ou } \ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{A})$$

na qual: k_c é a constante da reação, A o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação empírica, R a constante dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta.

Outro fator importante é a influencia de distribuição de tamanhos de partículas na reatividade dos sólidos, e este é de fácil intuição, já que as partículas menores de um conjunto devem, a princípio, ser consumidas mais rapidamente que as partículas maiores. Portanto a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente ligada ao raio das partículas individuais e, do ponto de vista físico, está associada aos parâmetros: área e energia superficial das

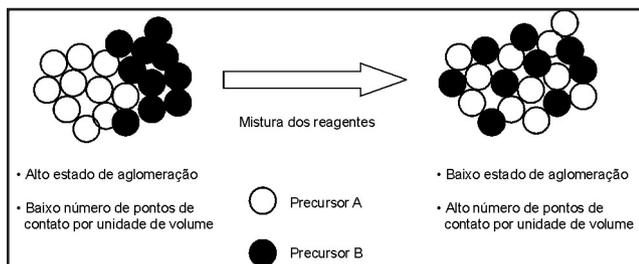


Figura 1: Efeito do método de mistura no estado de aglomeração de partículas.

[Figure 1: Effect of the mixture method on the state of particle agglomeration.]

partículas; velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies; e espessura da camada de produto formado durante o processo de reação, que influencia a velocidade de difusão através delas.

O terceiro e último fator aborda a natureza e o número de pontos de contato entre as partículas das espécies que participam da reação, e essa é a característica que diferencia este tipo de reação heterogênea das reações sólido-líquido e sólido-gasoso. Pelo fato de, neste tipo de reação, as partículas estarem fixas, o processo dependerá da extensão do contato inicial entre os reagentes, e isso depende enormemente do processo de mistura ao qual

foram submetidos os componentes. Na Fig. 1 é mostrado um esquema exemplificando o comentário acima.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado pode ser dividido em três etapas: 1° - Preparo das composições; 2° - Caracterização da intimidade de mistura; 3° - Caracterização da cinética de reação.

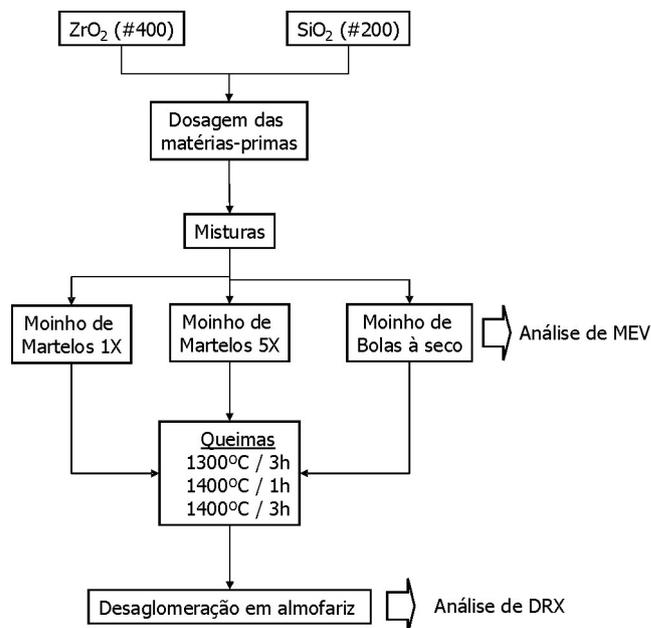


Figura 2: Fluxograma da parte experimental.

[Figure 2: Flowchart of the experimental part.]

No fluxograma abaixo (Fig. 2) esta uma representação esquemática do procedimento experimental adotado, e seguir têm-se a descrição detalhada do mesmo.

As matérias-primas foram pesadas em balança analítica com incerteza de $\pm 0,001$ g, na proporção de igualdade molar ($\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$), o que representa fração mássica: 32,8% de SiO_2 e 67,2% de ZrO_2 , de acordo com o diagrama de fases exposto na Fig. 3.

As composições foram misturadas por meio de duas técnicas, moinho de martelos uma (MM1X) e cinco vezes (MM5X), e moinho de bolas a seco (MBseco) por 15 min. Estas amostras foram inicialmente caracterizadas quanto à efetividade de mistura dos reagentes, que constituiu, na análise de mapeamento dos componentes das misturas a cru, em uma amostra representativa. Para isto foram preparadas pastilhas, com diâmetro 1,2 cm, através de prensagem uniaxial, as quais foram colocadas sobre um porta-amostra metálico, efetivando-se o contato elétrico com tinta de prata, sendo posteriormente recoberto com ouro. Estas amostras foram submetidas às análises de mapeamento com o microscópio eletrônico de varredura (Leica S440). Esta análise nos possibilita visualizar como e qual é o grau de distribuição dos componentes na mistura.

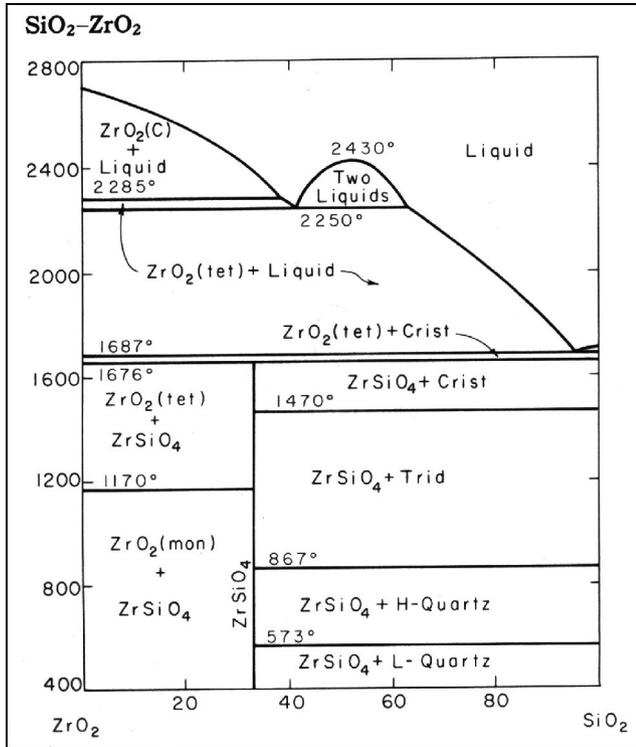


Figura 3: Diagrama de fases ZrO_2 - SiO_2 [7].
[Figure 3: Phase diagram of ZrO_2 - SiO_2 [7].]

Concomitantemente à etapa anterior, realizaram-se tratamentos térmicos em três temperaturas, em um forno elétrico EDGCON 5P, nas seguintes condições: 1300 °C/ 3 h; 1400 °C/ 3 h; 1500 °C/ 3 h. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram desagregadas em almofariz, para análise mineralógica por difração de raios X, visando à identificação das fases cristalinas nos diversos estágios da reação. Para isso utilizou-se um equipamento Siemens D5005, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), intervalo de varredura (2θ) de 19° a 32°, passo de 0,025° e 3 s por passo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 4 estão agrupadas as micrografias em modo BSE (Base Scattered Electron) das amostras misturadas pelos três métodos descritos anteriormente.

Inicialmente pode-se observar um contraste grande entre as partículas. Utilizou-se o MEV em sistema BSE o que atua salientando diferenças químicas entre os elementos. Assim, os elementos com maior número atômico vão refletir maior quantidade de elétrons emitidos pelo MEV, adquirindo uma cor mais clara, enquanto que os de menor número atômico atuam de forma inversa adquirindo cor mais escura. O óxido de zircônio possui massa molecular $107,22 \text{ g.mol}^{-1}$ e o óxido de silício $44,09 \text{ g.mol}^{-1}$; conclui-se, então, que as partículas claras são de ZrO_2 e as escuras são de SiO_2 , o que foi confirmado através de análise semi-quantitativa localizada por EDS em cada tipo de partícula.

O aumento da eficácia do método de mistura, se observarmos com critério, quando passamos de MM1X para MM5X e depois

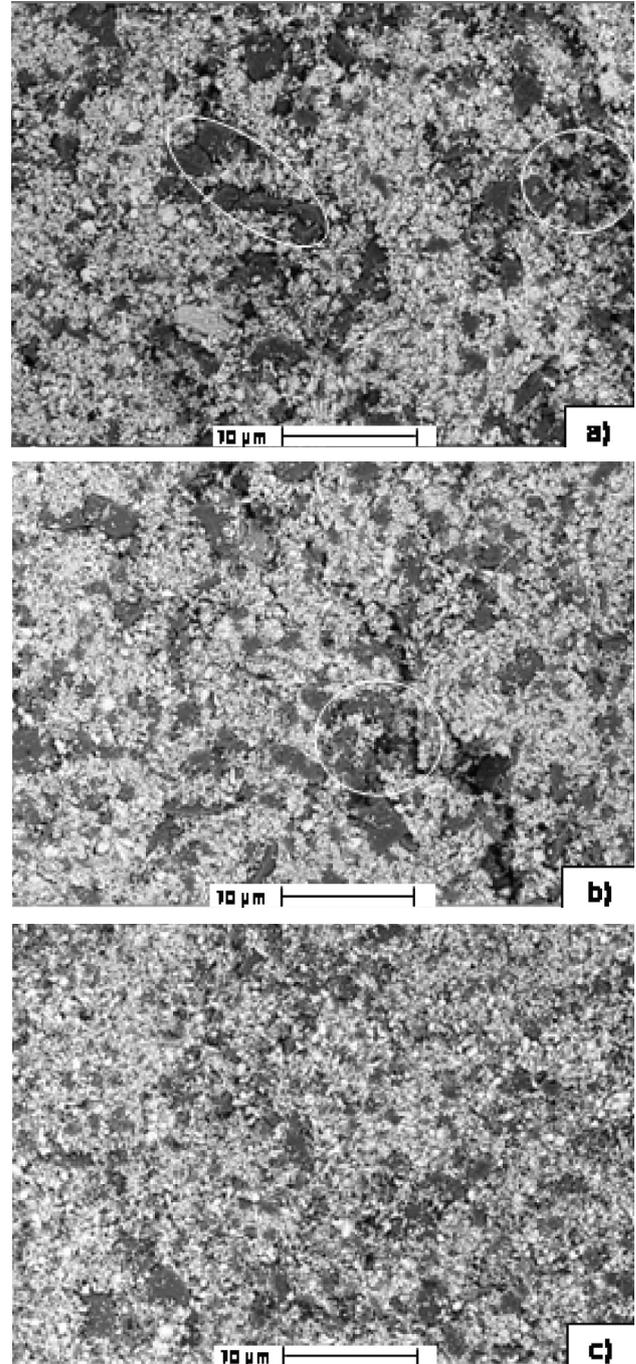


Figura 4: Micrografias em BSE com aumento de 1000X das amostras misturadas pelos métodos a) MM1X, b) MM5X e c) MBa seco.
[Figure 4: BSE micrographs (1000X) of the samples mixed by the methods a) MM1X, b) MM5X and c) MBa seco.]

para MBa seco, ocasiona uma maior homogeneidade das partículas na área analisada, refletindo no aumento do número de pontos de contato por unidade de volume, fato essencial para o bom desempenho das reações via estado sólido. Nas figuras ressaltaram-se pequenos aglomerados de partículas de SiO_2 , que prejudicam as reações durante a etapa de queima, na qual as reações em estado sólido se processam, afetando diretamente a cinética de formação do cristal de $ZrSiO_4$. Vale ressaltar que os tamanhos das partículas, a princípio não mudaram durante

os processos de mistura, o que torna as amostras totalmente comparáveis.

Efeito da temperatura na cinética de reação via estado sólido

Na Fig. 5 têm-se os difratogramas variando-se a temperatura em 1300, 1400 e 1500 °C por 3 h de patamar misturado por moinho de bolas (MB). No lado direito tem-se o gráfico da conseqüente evolução da área do pico principal da zirconita com aumento da temperatura.

Analisando-se o resultado exposto acima se pode perceber a forte influência que a temperatura tem no processo de reações em estado sólido. Nos difratogramas tem-se, com o aumento da temperatura, o aparecimento de picos relativos ao silicato de zircônio a partir de 1300 °C que se intensifica o aumento da temperatura para 1400 e 1500 °C, até ser consumida ou amorfizada toda sílica inserida na composição inicial. Verifica-

se também o aparecimento de um pico de cristobalita, um polimorfo do quartzo. Concomitantemente ao aumento dos picos dos reagentes, tem-se um decréscimo dos picos dos produtos, que sofrem reações e formam a fase zirconita, de interesse. A influência da temperatura tem o comportamento evidenciando analisando-se a variação da área do pico principal do silicato de zircônio ($2\theta=26,9^\circ$), no gráfico à direita. Ocorre um crescimento exponencial, seguido a equação de Arrhenius, na qual a velocidade de reação se relaciona com a temperatura de forma exponencial, sendo $\ln K$ inversamente proporcional a T . Isso significa que, quanto maior a temperatura, maior será a velocidade da reação e, portanto, indo diretamente ao encontro dos resultados experimentais obtidos.

Efeito do método de mistura na cinética de reação via estado sólido

Na Fig. 6 têm-se os difratogramas variando-se o método

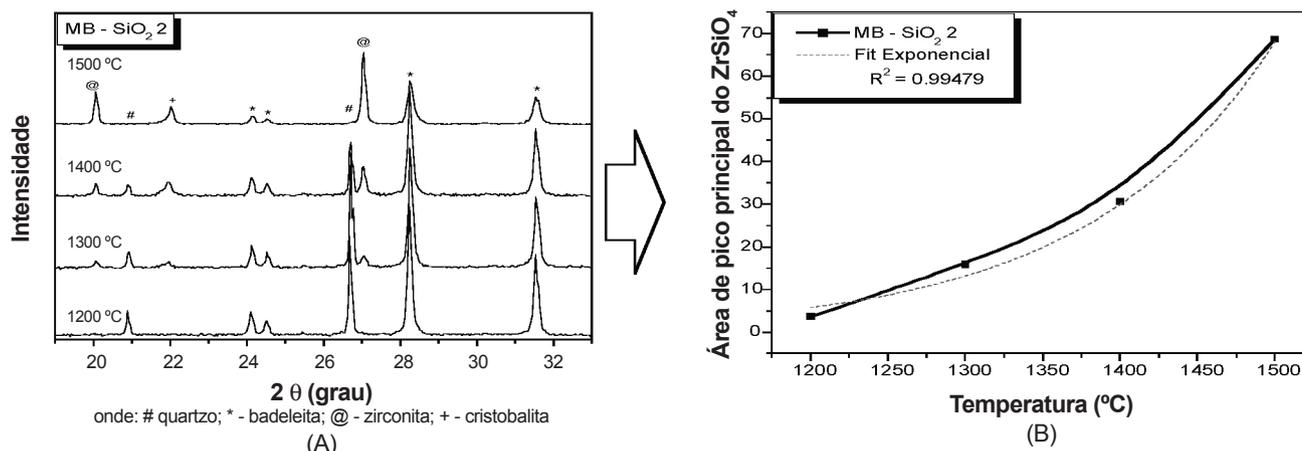


Figura 5: Resultados de DRX para diferentes temperaturas (A) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ($2\theta=26,9^\circ$) (B) para as amostra misturada por moinho de bolas (MB).

[Figure 5: XRD results for different temperatures (A) with respective evolution of the area of the zircon main peak ($2\theta=26,9^\circ$) (B) for the sample for ball mill (BM) mixed.]

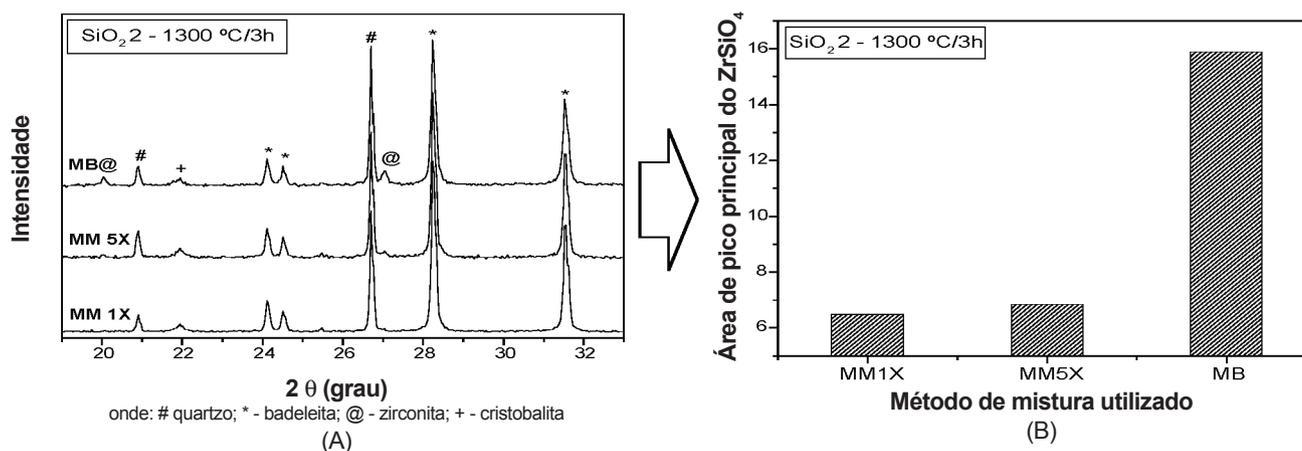


Figura 6: Resultados de DRX para diferentes métodos de misturas utilizados: (A) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ($2\theta=26,9^\circ$); (B) para a amostra calcinada a 1300 °C por 3 h.

[Figure 6: DRX results for different mixture methods: (A) with respective evolution of the area of the zircon main peak ($2\theta=26,9^\circ$); (B) for the sample calcined at 1300 °C for 3 h.]

de mistura para a amostra calcinada a 1300 °C por 3 h e, à direita, a conseqüente evolução da área do pico principal do silicato de zircônio.

Analisando-se a Fig. 6, nota-se a importância da efetividade de uma mistura para a cinética da reação em estado sólido. Conforme se aumenta a rigidez da mistura, tem-se o aparecimento dos picos relativos ao silicato de zircônio e à cristobalita, além da conseqüente diminuição dos picos dos precursores (ZrO_2 e SiO_2 -quartzo). Esse fato vai ao encontro do resultado obtido e na hipótese levantada na etapa de caracterização da homogeneidade de mistura por MEV. Retomando os resultados expostos na etapa citada, as amostras que tinham sido submetidas ao método de mistura por moinho de bolas apresentavam uma menor aglomeração e, como discutido, era fator fundamental para aumentar a velocidade de reação em estado sólido. O mesmo comportamento foi comprovado, aumentando-se os pontos de contato entre as partículas, que se faz com a eficiência

de mistura, maior é a cinética de reação, representada pela área do pico da fase de interesse, a zirconita. Ilustrando melhor o conceito apresentado, o aumento da efetividade de mistura atua de forma a ter uma maior homogeneidade entre os precursores, ou seja, cada partícula do reagente A estará em contato com o reagente B, causando um aumento do número de pontos de contato por unidade de volume, o que representa mais centros ativos para difusão atômica e conseqüentemente a formação dos produtos com maior velocidade, e menor gasto energético. Este comportamento foi apresentado por Rossi [8], para o processo de formação do espinélio de sílica e alumina, observando-se uma total relação entre o aumento do número dos pontos de contatos, promovido pela efetividade de mistura, com a formação da fase de interesse.

Nas Figs. 7 e 8 na seqüência, têm-se as amostras calcinadas a 1400 e 1500 °C por 3 h, mostrando-se a influência do método de mistura no processo de síntese, a

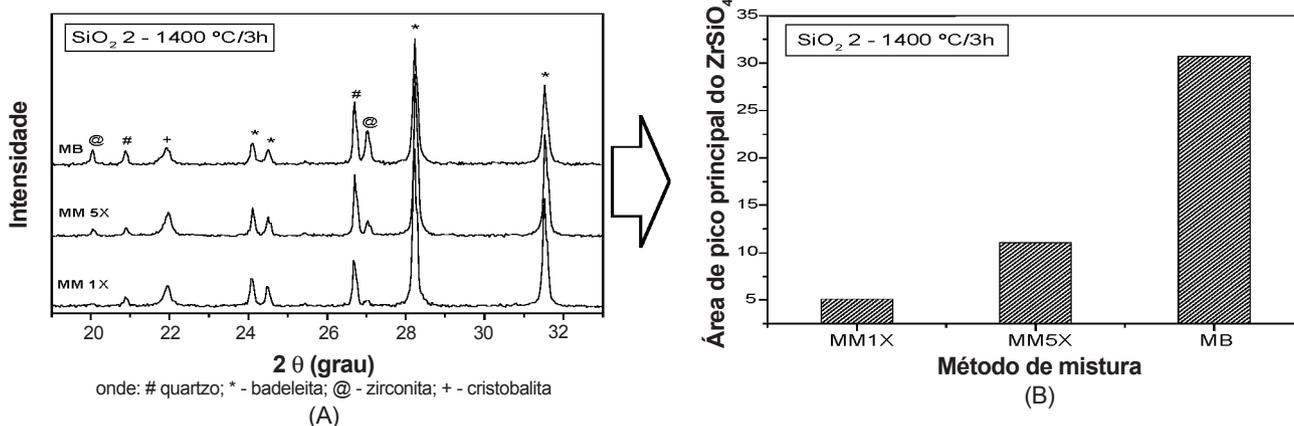


Figura 7: Resultados de DRX para diferentes métodos de mistura: (A) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ($2\theta=26,9^\circ$); (B) para a amostra calcinada a 1400 °C por 3 h.

[Figure 7: DRX results for different mixture methods: (A) with respective evolution of the area of the zircon main peak ($2\theta=26,9^\circ$); (B) for the sample calcined at 1400 °C for 3 h.]

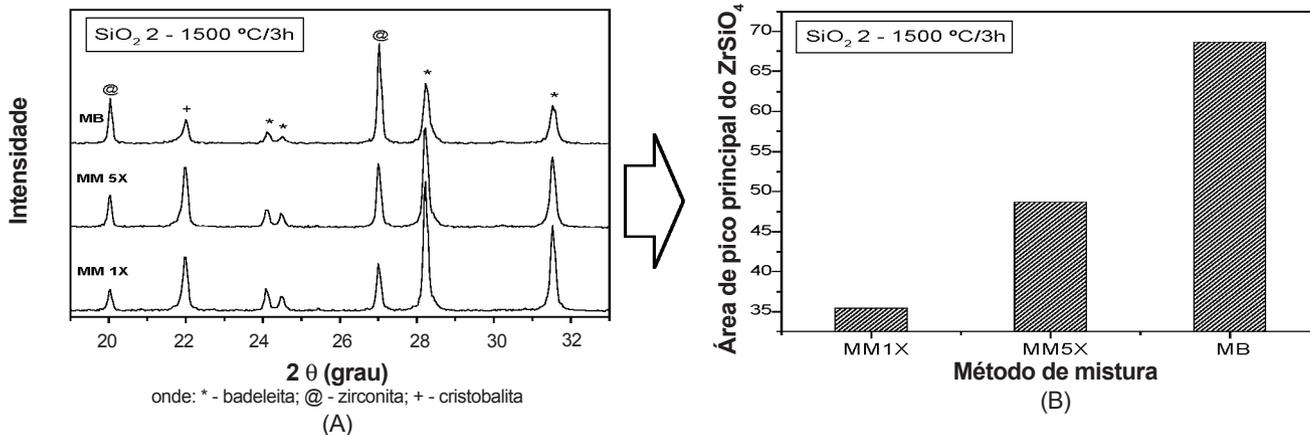


Figura 8: Resultados de DRX para diferentes métodos de mistura: (A) com respectiva evolução da área do pico principal da zirconita ($2\theta=26,9^\circ$); (B) para a amostra calcinada a 1500 °C por 3 h.

[Figure 8: DRX results for different mixture methods (A) with respective evolution of the area of the zircon main peak ($2\theta=26,9^\circ$); (B) for the sample calcined at 1500 °C for 3 h.]

fim de reforçar os resultados obtidos e discutidos na Fig. 6.

Analisando-se as figuras acima, nota-se que o comportamento apresentado por estas amostras reforça o que foi anteriormente discutido com a relação entre o aumento dos pontos de contato com uma maior cinética de reação de formação da zirconita. Ocorre uma diminuição dos picos dos precursores (ZrO_2 e SiO_2 -quartzo) e conseqüentemente um aumento dos picos dos produtos (zirconita e cristobalita), porém com maior intensidade, o que está relacionado à diferença de temperaturas entre as amostras.

CONCLUSÕES

Pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura pode-se caracterizar a efetividade das misturas utilizadas, a qual mostrou o aumento na homogeneidade dos precursores conforme utilizava-se um método de mistura mais eficiente, que reflete diretamente no aumento do número de pontos de contato por unidade de volume, sendo este um fator limitante para reações via estado sólido.

Os resultados de difração de raios X mostraram a importância da temperatura de calcinação para o desenvolvimento do cristal desejado, atuando de acordo com a literatura, na qual prevê que $\ln K_c$ é inversamente proporcional e exponencial a T, o que resulta no aumento exponencial da velocidade da reação conforme se aumenta a temperatura de queima. Também através de DRX observa-se a conseqüência do aumento da efetividade de uma mistura para a cinética de reação via estado sólido, na qual se tem um aumento da fase $ZrSiO_4$ formada com a utilização de

um método de mistura mais eficiente, sendo isto reflexo do aumento do número de centros ativos para que ocorra a difusão atômica.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] R. A. Eppler, D. R. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*, The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (2000).
- [2] C. A. Seabright, *Ceramic Pigments*. U.S. Patent n. 2.441.447, Maio de 1948.
- [3] B. L. Millikin, *Color Control in a Pigment Manufacturing Plant*, Am. Ceram. Soc. Bull. **62**, 2 (1963) 1338-1340.
- [4] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1973).
- [5] J. Gopalakrishna, C. N. R. Rao, *Reactivity of Solids: New Directions in Solid State Chemistry*, 2nd Ed. Indian Institute of Science, Bangalore, Cap. 8 (1997) 489-493.
- [6] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th Ed., Oxford University Press (1998).
- [7] W. C. Byttermann, W. R. Foster, *Am. Mineralogist* **52** (1998) 884.
- [8] R. C. Rossi, R. M. Fulrath, D. W. Fuerstenau, *Quantitative Analysis of the Mixing of Fine Powders*, Am. Ceram. Soc. Bull. **49**, 3 (1970) 289-293.
(*Rec. 01/08/2006, Ac. 22/09/2006*)