

Reações químicas aplicas ao processamento de materiais cerâmicos

Em vários casos, no processo de fabricação de peças cerâmicas, as reações entre os diferentes constituintes dos corpos cerâmicos são interrompidas antes do sistema entrar em equilíbrio. Dois corpos podem ter mesma composição química e se comportarem de maneiras distintas durante a queima, pois a velocidade das reações, sob mesmas condições, pode ser diferente caso as matérias primas forem diferentes ou mesmo se apresentarem tamanhos de partículas médios ou distribuição de tamanhos diferentes.

Muitas propriedades de vários produtos cerâmicos dependem da evolução das reações. Um exemplo típico é o caso dos corpos triaxiais, em que o quartzo reage apenas parcialmente com a fase líquida, sendo que a extensão dessa reação influi significativamente na viscosidade da fase líquida e no coeficiente de expansão térmica do produto final.

As propriedades do produto não dependem apenas da composição química total, mas também da cristalinidade, das fases cristalinas e do tamanho das partículas individuais das matérias primas, entre outros fatores. Assim, o estudo dos fatores que influem na velocidade das reações é fundamental para entendimento da estrutura e propriedades dos produtos cerâmicos.

1. REAÇÕES HETEROGÊNEAS

Muitas reações que ocorrem em sistemas cerâmicos são heterogêneas. Nessas reações, há uma interface de reação entre as fases reagentes. Assim, devem ocorrer os seguintes passos subsequentes:

- a) Transporte de material para a interface;
- b) Reação no contorno de fases;
- c) Em alguns casos, transporte do produto da reação para fora da interface.

Além disso, as reações nos contornos de fases liberam ou absorvem calor, mudando a temperatura do contorno, o que pode afetar a velocidade do processo. Como esses passos ocorrem em série, ou seja, para um passo ocorrer é necessário que o anterior tenha ocorrido, a velocidade de uma reação heterogênea é controlada pelo passo mais lento.

2. CONCEITOS GERAIS

Os conceitos básicos de cinética de reações geralmente se referem a reações homogêneas e não podem ser aplicados diretamente em muitos fenômenos de interesse em cerâmica, mas permitem um entendimento geral desses fenômenos. As velocidades de reações são frequentemente expressões de acordo com o número de moléculas ou átomos que tornam parte da reação total (ou seja, com a ordem da reação), da seguinte forma:

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot C_1^\alpha \cdot C_2^\beta \cdot C_3^\gamma \quad (\text{Eq.1})$$

Onde k é a constante de velocidade e $C_1^\alpha, C_2^\beta, \dots$ são as concentrações dos elementos envolvidos, elevados a uma potência determinada empiricamente. Para uma reação de primeira ordem,

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot C$$

que integrando, resulta em

$$\ln \frac{c}{c_0} = k \cdot (t-t_0) \quad (\text{Eq.2})$$

Para reações mais complexas que consistem de vários passos elementares consecutivos envolvendo diferentes elementos e para reações heterogêneas, essa caracterização pela ordem de reação é formal e empírica.

Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na velocidade da reação é importante. A base para seu entendimento é a equação de Arrhenius, em que a constante de velocidade de reação (k) específica de um processo, é relacionada com a temperatura como segue:

$$\log k \propto \frac{1}{T} \quad \text{ou} \quad k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (\text{Eq.3})$$

onde k_0 é uma constante e Q é a energia de ativação, determinada experimentalmente. Essa equação é aplicável a muitos processos. Estes são os processos termicamente ativados, em que uma energia de ativação é requerida para cada passo envolvido no processo total.

Duas considerações gerais são básicas para a interpretação da maioria dos dados de cinética. A primeira é que cada passo do processo deve ser relativamente simples e que o caminho da reação em cada passo, tais como o salto de um átomo na difusão, uma decomposição molecular ou a formação de uma nova molécula, passa por um estado de transição envolvendo um “complexo ativado” de máxima energia, antes de atingir o estado final de menor energia. A figura 1 mostra esquematicamente a energia ao longo do caminho de uma reação envolvendo dois passos consecutivos. Dos caminhos possíveis para que ocorra uma reação, aquele que envolve barreiras de energia menores é o mais rápido e o que mais contribui para o processo. A segunda consideração é que a velocidade total do processo que envolve uma série de passos consecutivos é fixada pela velocidade do passo individual mais lento.

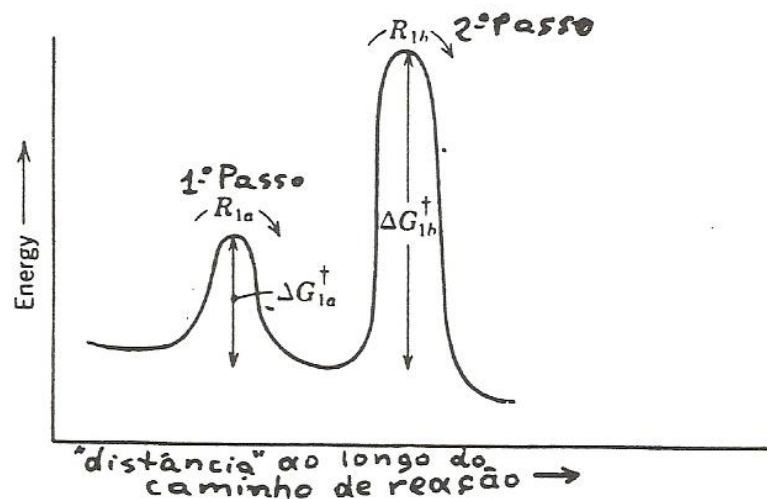
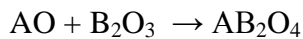


Figura 1 – Variação da energia em uma reação

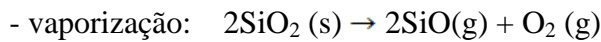
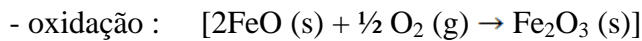
Os sistemas cerâmicos, constituídos por um compactado de partículas de matérias primas, quando aquecidos, no processo de sinterização, podem sofrer vários tipos de

transformações e reações que podem ser tratadas com base nas condições acima. As mais comuns podem ser divididas em 3 tipos:

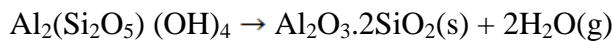
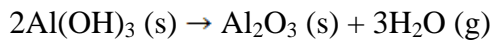
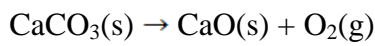
a) **Reações no estado sólido:** ocorrem quando a temperatura envolvida não é suficiente para o aparecimento de fase líquida. Essas reações ocorrem geralmente quando misturas de partículas de composições diferentes são aquecidas e envolvem a interdifusão de átomos para formar uma solução sólida ou outra fase



b) **Reações entre sólidos e gases:** geralmente envolvem o transporte de um ou mais reagentes através de um meio gasoso. Exemplos típicos são as reações de:



- reações de calcinação e desidratação



c) **Reações entre sólidos e líquidos:** ocorrem quando a temperatura envolvida é suficientemente alta para provocar o aparecimento de certa quantidade de fase líquida, que fica em contato com as partículas sólidas.

Ex: dissolução de partículas de quartzo (SiO_2) em uma fase líquida do sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

A seguir, vamos apresentar algumas considerações gerais sobre a cinética de duas reações muito comuns em cerâmica:

- a reação entre sólidos para formação de solução sólida e
- a reação de decomposição.

3. REAÇÕES ENTRE SÓLIDOS

Dentre as reações entre sólidos, um dos casos mais simples é a formação de solução sólida entre dois óxidos, AO e BO, de mesma estrutura cristalina e os íons metálicos com valores de raios atômicos próximos, tal que, na interface desses dois sólidos se forma uma solução sólida (A,B)O, como mostra a Figura 2.

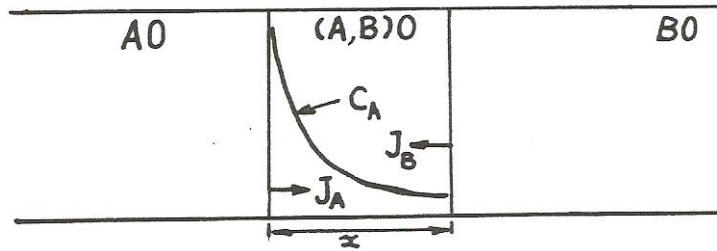


Figura 2. Interface de formação de solução sólida

Esse processo se dá pela interdifusão dos cátions, com fluxo de A (J_A) e fluxo de B (J_B) ocorrendo em sentidos contrários e formação de uma camada de solução sólida de espessura x . Vamos considerar que o passo que controla a velocidade de formação da camada é a difusão dos cátions. O coeficiente de difusão (D) está relacionado com o fluxo como segue:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{ou} \quad J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Eq.4}),$$

onde dc/dx é o gradiente de concentração ao longo da camada. Mas o fluxo também pode ser colocado em função da velocidade de formação da camada:

$$J = k \cdot \frac{dx}{dt} = -D \frac{\Delta c}{x} \quad (\text{Eq.5})$$

Integrando-se a equação 5, obtemos uma lei parabólica para a velocidade de formação da camada:

$$x = (k' t)^{\frac{1}{2}}, \quad k' \propto D \quad (\text{Eq.6})$$

Sendo que o coeficiente de difusão D é termicamente ativado:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (\text{Eq.7})$$

Temos assim, a equação cinética (parabólica) para a formação de uma camada plana de solução sólida, eq. 6, e sua dependência com a temperatura.

Porém, na maioria dos casos de interesse em cerâmica, de mistura de partículas, a geometria da interface não é plana. Considerando uma partícula esférica, figura 3, a espessura (x) da camada, pode ser relacionada com a fração volumétrica de solução sólida formada (a), como segue:

O volume de material não reagido é dado por $V = \frac{4}{3}\pi (r - x)^3$, que é igual ao volume total da esfera ($\frac{4}{3}\pi.r^3$) multiplicado pela fração volumétrica não reagida ($1 - a$), então:

$$V = \frac{4}{3}\pi (r - x)^3 = \frac{4}{3}\pi r^3(1 - a) \quad (\text{Eq.8})$$

Dessa igualdade temos:

$$x = r (1 - \sqrt[3]{1 - a}) \quad (\text{Eq.9})$$

Substituindo a eq. (7) na eq. (5) temos:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - a})^2 = \frac{k'}{r^2} \cdot t \quad (\text{Eq.10})$$

Na Equação 10, observamos o efeito adicional do tamanho das partículas, sobre a velocidade de reação.

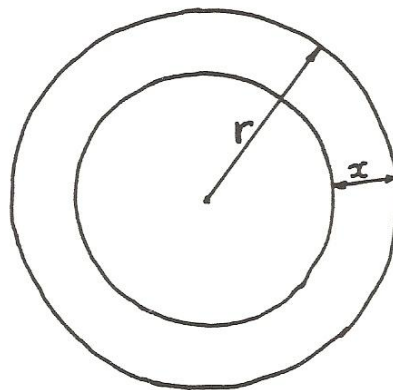


Figura 3. Camada reagida em partícula esférica

No estudo de reações desse tipo, é possível determinar-se α em função do tempo, para várias temperaturas e levantar curvas como as mostradas na Figura 4 experimentalmente. Para um tamanho de partículas constante, k' pode ser calculado para cada temperatura, o que permite determinar a energia de ativação experimental para o processo.

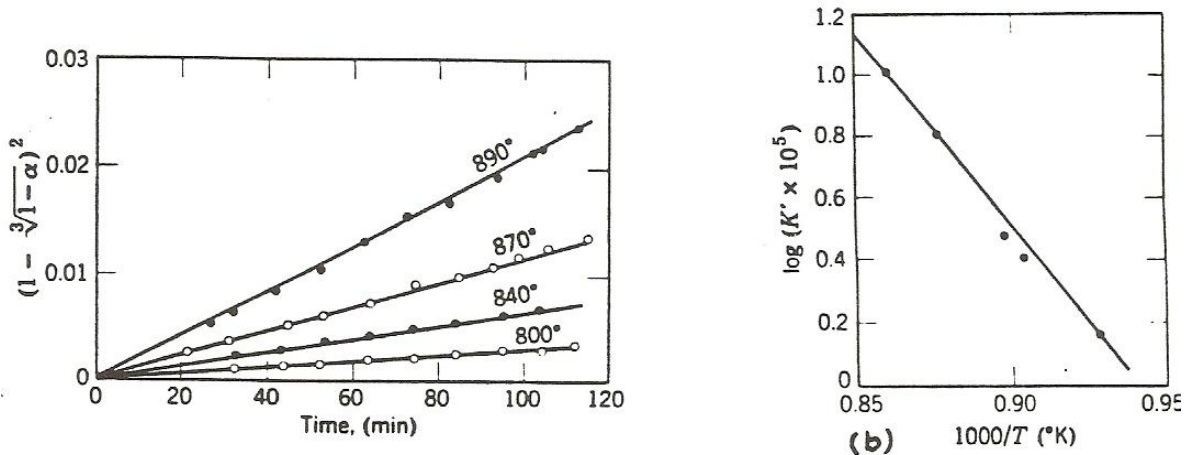
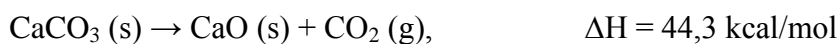


Figura 4. Variação da fração volumétrica reagida (α) em uma partícula esférica, em função do tempo e da temperatura, em (a) e do parâmetro termicamente ativado com a temperatura, em (b).

4. REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO

As reações mais comuns em processamento cerâmica são as reações de calcinação e desidratação, como nos casos de produção de muitos óxidos a partir de carbonatos, hidróxidos, sulfatos, nitratos, oxalatos e outros. Dessas, as mais extensivamente estudadas são as decomposições de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 e CaCO_3 . Dependendo das condições particulares de temperatura, tempo, pressão ambiente, tamanho de partículas, etc, o processo pode ser controlado: (1) pela velocidade de reação na superfície de reação; (2) pela difusão ou penetração (pelos poros) do produto gasoso através da camada de óxido formada ou (3) pela transferência de calor.

Tomando como exemplo a decomposição do CaCO_3 , temos:



Observa-se que a reação é fortemente endotérmica. Isso significa que calor deve ser suprido para que a decomposição ocorra.

As variações de valores de energia livre em função da temperatura para as decomposições do CaCO_3 , MgCO_3 e do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são mostradas na Figura 5. A P_{CO_2} normalmente encontrada no ar e a faixa de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (umidade) no ar, também são mostradas. A partir das retas, podemos determinar a temperatura em que esses sais se tornam instáveis, quando aquecidos ao ar. Por exemplo, CaCO_3 torna-se instável acima de 810 K e o MgCO_3 , acima de 480 K. Dependendo da umidade do ar, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ torna-se instável acima de 445 a 465 K. Como acetatos, sulfatos e nitratos têm pressão parcial de seus produtos gasosos essencialmente zero na atmosfera ambiental, é claro que eles são instáveis, termodinamicamente, a temperatura ambiente. O fato de que estes existem como sais até a temperatura de decomposição de ~ 450 K, indica que a decomposição é governada por outros fatores de cinética e não pela termodinâmica.

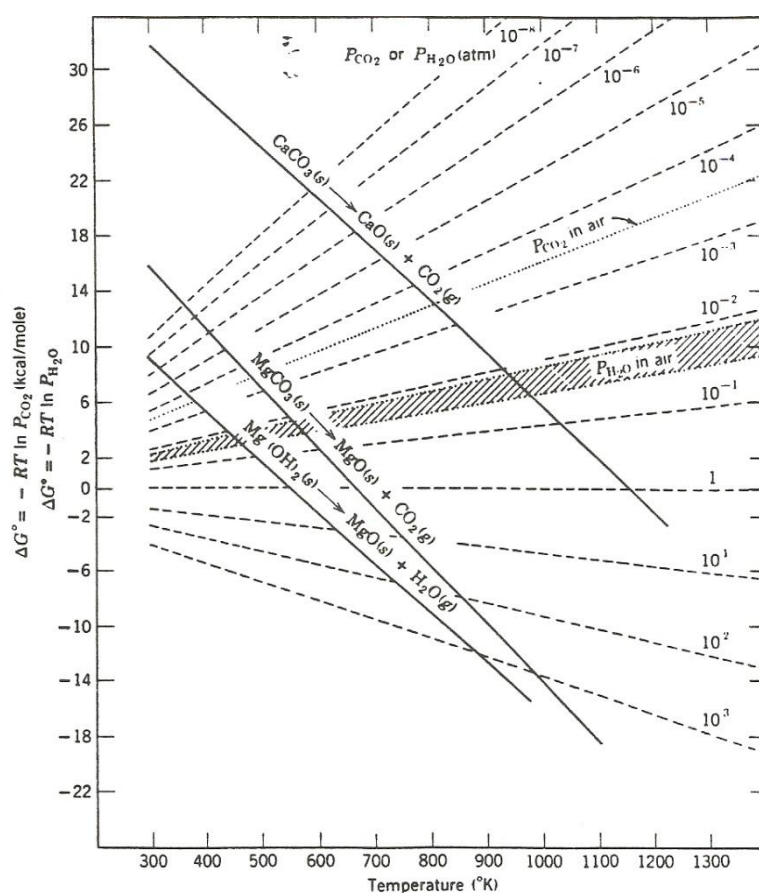


Figura 5. Energia livre padrão de reações de decomposição em função da temperatura. As linhas tracejadas indicam a pressão de gás em equilíbrio.

A cinética pode ser limitada pela reação na superfície, pelo fluxo de calor do forno para a superfície de reação ou pela saída (por difusão ou pela penetração pelos poros) do produto gasoso da reação para a atmosfera do forno. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 6.

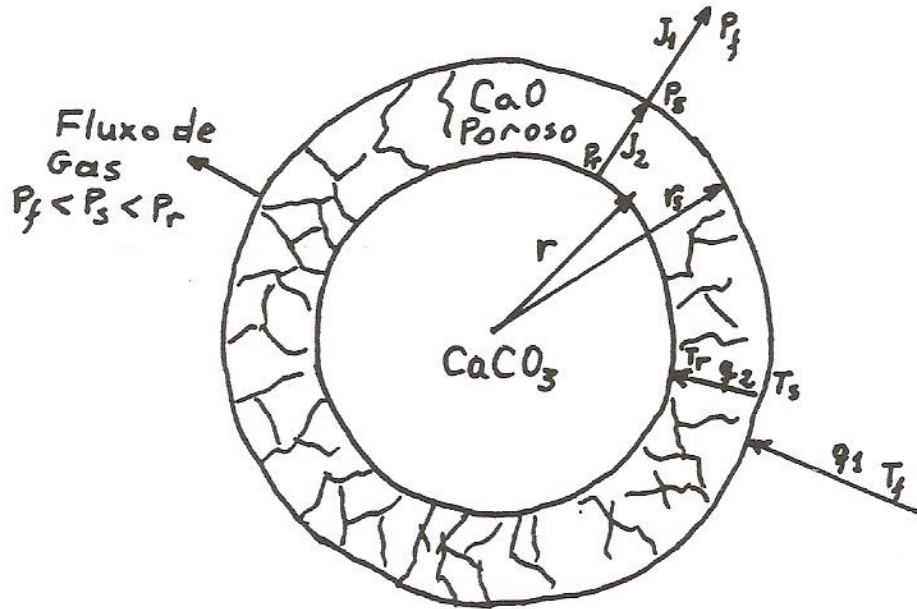


Figura 6. Representação esquemática da reação de decomposição em uma partícula esférica.

Assim, se a camada de óxido formada apresenta uma baixa porosidade, a pressão parcial do produto gasoso na interface de reação (P_r), torna-se tão alta que a reação atinge um estado de quase equilíbrio, continuando com uma velocidade limitada pelo fluxo de gás para fora dessa interface.

A reação da figura acima é heterogênea, isto é, ocorre numa interface definida. A cinética de decomposição para uma geometria cilíndrica é

$$(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = 1 - (kt)^{1/2} / r_0 \quad (\text{Eq.11})$$

onde α é a fração decomposta, dada por $\alpha = \frac{(V_0 - V_n)}{V_0}$, onde V_0 é o volume original e V_n é o volume não-reagido; k é uma constante termicamente ativada e r_0 é o raio inicial da partícula.

A importância da superfície na velocidade de decomposição pode ser exemplificada pela decomposição da calcita, que na forma de um cristal clivado, a 700°C se decompõe em 60hs, enquanto que uma massa equivalente desse material na forma de pó, se decompõe em 4hs.

A baixas temperaturas, o tamanho dos cristalitos afeta fortemente a velocidade de decomposição, mas a altas temperaturas, como o potencial químico aumenta e a energia térmica para o processo de difusão e para a cinética de reação aumentam, outros passos podem passar a controlar o processo, como por exemplo, a taxa de transferência de calor.

Reações de decomposição exigem uma grande quantidade de calor (ou seja, alto valor de entalpia ΔH). Porém, isso é compensado pelo aumento considerável da entropia devido à formação de produtos gasosos. Portanto, a variação total de energia livre ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) é negativo em reações de decomposição térmicas espontâneas.

Pós bastante ativos podem ser produzidos por reações de decomposição, com altos valores de área superficial. Pós muito finos apresentam problemas de aglomeração e dificuldade na prensagem. A vantagem é que esse pós são altamente reativos e apresentam altas taxas de densificação, durante a sinterização.

Alguns argilo minerais, em particular a caulinita, não se decompõe da maneira mostrada acima. Elas não têm uma interface heterogênea de reação. Acima de 500°C a água de cristalização, ou melhor, os íons hidroxila, são liberados de suas porções na estrutura cristalina, deixando uma estrutura pseudomórfica, como uma matriz da estrutura cristalina original, contendo grande concentração de posições aniônicas vacantes. Acima de 980°C, essa estrutura entra em colapso irreversível, ocorrendo um rearranjo para as estruturas cristalinas da mulita e da sílica, liberando calor. A cinética dessa decomposição é controlada pela difusão dos íons hidroxila através da rede cristalina, não aparecendo uma superfície de decomposição heterogênea. Assim, a cinética é homogênea e controlada pela difusão na rede, o que segue a lei parabólica.

Como o calor de reação envolvido nessas reações, é considerável, estas podem ser facilmente detectadas pela análise térmica diferencial, como mostrado na Figura 7.

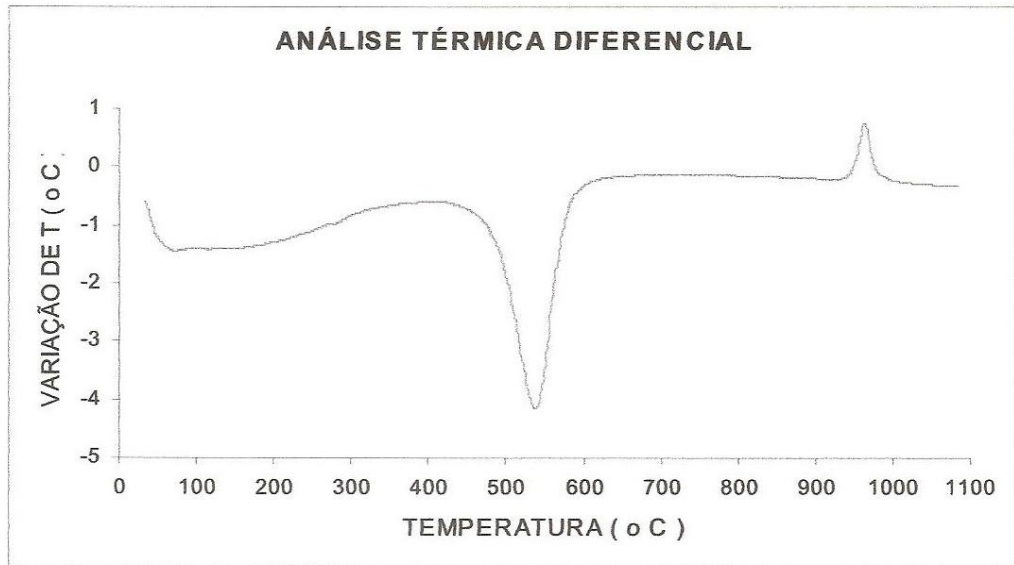


Figura 7 – Curva de análise térmica diferencial de uma argila do município de Santa Bárbara, estado do Pará.