



**CURITIBA**  
**37º CONGRESSO**  
**BRASILEIRO**  
**DE CERÂMICA**

**ANAI S**

---

**VOLUME II**

---

## ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DAS FASES CRISTALOGRÁFICAS DA MULITA EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Dorotéia F. Bozano, Maurício Simões e Michel A. Aegerter

Instituto de Física e Química de São Carlos - USP

Caixa Postal 369

13560 - 970 - São Carlos SP Brasil

### Resumo

Um modelo teórico para a obtenção das energias vibracionais baseado na subdivisão da estrutura cristalina da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) em unidades básicas de simetria  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_6$  é apresentado. A evolução das fases cristalográficas de géis polimérico e coloidal de mulita em função do tratamento térmico é estudada. As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho e seus deslocamentos indicam uma variação da coordenação dos átomos de Si e Al à medida que a estrutura ortorrômbica da mulita se estabelece.

### VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF THE CRYSTALLOGRAPHIC PHASES OF MULLITE AS A FUNCTION OF THE THERMAL TREATMENT

#### Abstract

A theoretic model to obtain the vibrational energies of mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) based on the subdivision of the crystalline structure in basic units of symmetry  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_6$  is presented. The crystallographic phase evolution of mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) prepared from polymeric and colloidal gels is studied as a function of the thermal treatment. Shifts and bands formation which occur in the infrared range of the absorption spectrum confirm the change in coordination of Si and Al atoms as the mullite orthorhombic structure is established.

#### 1. Introdução

As origens da formação da mulita tem sido objeto de investigações intensas e controversas. Muitos destes estudos têm se baseado na série de reações kaolinita/mulita via metakaolinita<sup>(1)</sup>. Os principais problemas têm se centrado na identificação da natureza da fases de baixas temperaturas (a metakaolinita quando o material precursor é a kaolinita), na maneira como surge a fase spinel intermediária, assim como a relação desta fase spinel com a mulita. Estes problemas ocorrem independentemente da natureza e história dos materiais precursores ou das técnicas de preparação utilizados<sup>(1, 2)</sup>. As origens e as transições de fase durante a formação de mulita do sistema aluminossilicato generalizado é apresentado na figura 1.

A detecção e estimativa das proporções das fases de alta temperatura, especialmente a mulita, é de grande importância nas pesquisas sobre cerâmicas. Um dos principais problemas na análise de mulita surge porque a transformação é cristalográfica ao invés de química, e portanto, as análises químicas convencionais são de pouco uso<sup>(3)</sup>. Um método analítico mais usual para a detecção da fase mulita em materiais cerâmicos é a difratometria quantitativa de raio-x onde um padrão interno conveniente é utilizado. Enquanto tal método é conveniente para a determinação absoluta das concentrações de mulita, este é preciso somente quando a mulita está presente em uma forma bem cristalizada. Contudo, nos primeiros estágios da cinética de transformação, por exemplo, há necessidade frequente de se determinar materiais pouco cristalizados e esta necessidade levou ao desenvolvimento do método de espectroscopia de infravermelho. Este método não depende da cristalinidade da amostra, mas somente dos estados de coordenação dos átomos na rede. O método espectroscópico também tem a vantagem de requerer somente pequenas quantidades de amostra (mg)<sup>(3)</sup>.

2. Energias Vibracionais da Mulita Ideal ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )

A caracterização da evolução estrutural dos géis de aluminossilicato em função do tratamento térmico via espectroscopia de infravermelho necessita de um modelo teórico que explique as características do espectro de uma mulita considerada padrão ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Tal modelo foi desenvolvido por MacKenzie<sup>(4)</sup> e se baseia em subdividir a estrutura cristalina do material em unidades de simetria que vibram independentes umas das outras, assim as frequências de vibração destas unidades são calculadas mais facilmente. Para tanto, utiliza-se o método padrão de resolução da equação secular obtida a partir da matriz GF onde são introduzidas as constantes de força e energia cinética para cada simetria<sup>(4)</sup>. Na prática, a simetria das unidades fundamentais podem ser alteradas por uma distorção na molécula, tal que vibrações ativas no infravermelho se tornem inativas e vice-versa<sup>(4)</sup>.

Qualquer tentativa para calcular as energias de vibração da mulita deve ser baseada em uma suposta estrutura cristalina de mesma. Uma discussão mais abrangente sobre a estrutura real da mulita foge ao objetivo deste artigo, uma revisão simplificada sobre o assunto podendo ser encontrada em Bozano<sup>(1)</sup>. Para os cálculos desenvolvidos por MacKenzie<sup>(4)</sup> foi assumido que a estrutura cristalina da mulita é composta por tetraedros  $AlO_4$  e  $SiO_4$  e octaedros  $AlO_6$ . A teoria de grupo foi utilizada para prever o número de vibrações ativas no infravermelho para cada simetria. Segundo esta teoria as unidades  $AlO_4$  e  $SiO_4$  pertencem ao grupo  $T_d$

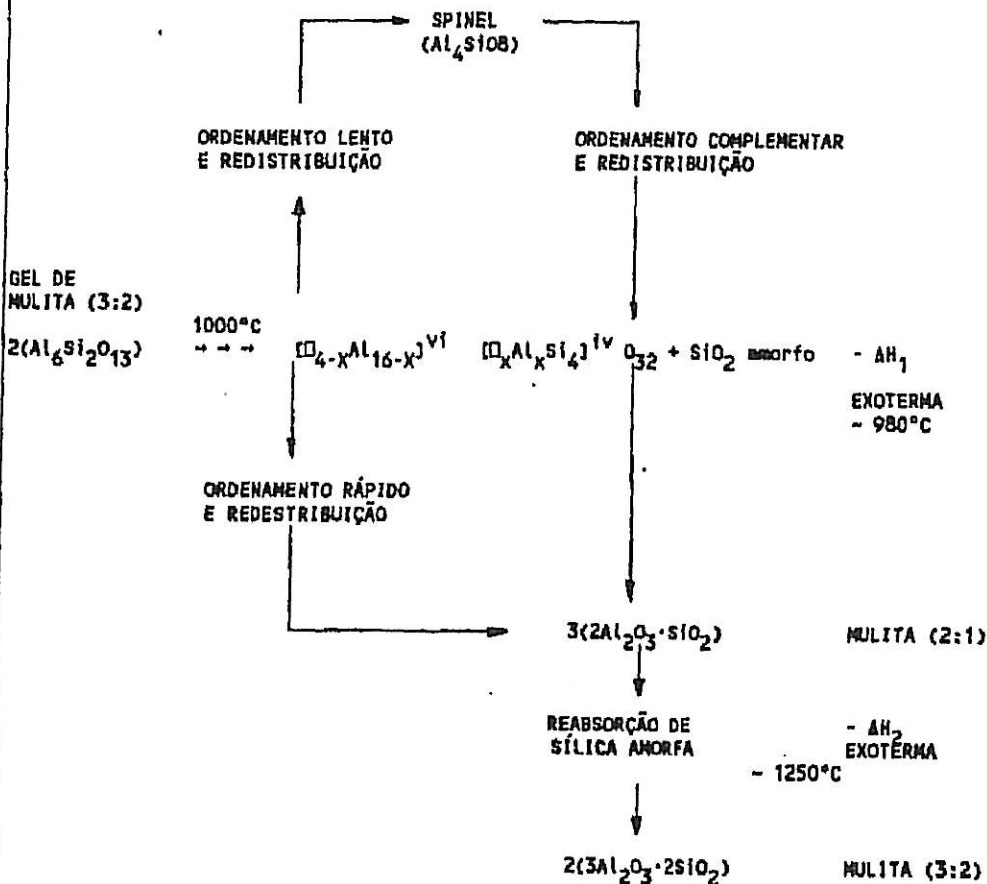


Figura 1 - Vias esquemáticas para as transformações de fase para a evolução de formação de mulita<sup>(2)</sup>.

e cada uma apresenta duas frequências fundamentais ativas no infravermelho (espécie  $F_2$ ). A unidade  $AlO_6$  pertence ao grupo  $O_h$  e também apresenta duas frequências fundamentais (espécie  $F_{1u}$ ), resultando em seis frequências fundamentais (duas a menos que o número observado experimentalmente). Além disso, MacKenzie<sup>(4)</sup> afirma que a espécie  $A_1$  do grupo  $T_d$  que é Raman ativa se torna ativa no infravermelho, contribuindo com uma vibração fundamental para cada tetraedro, perfazendo um total de oito frequências fundamentais que é o número

observado experimentalmente. Tem-se ainda que a espécie  $E_g$  do grupo  $O_c$  pode, às vezes, tornar-se ativa no infravermelho, e neste caso haveria mais uma banda no espectro. Estas mudanças na atividade das espécies dos grupos de simetria se devem ao fato de que os comprimentos de ligação da mulita diferem levemente nas direções x e z de sua célula unitária, pois a unidade octaédrica é alongada na direção do eixo z da célula<sup>(1, 4)</sup>.

A tabela I apresenta os valores das frequências calculadas a partir deste modelo. Maiores detalhes sobre os parâmetros utilizados para os cálculos das frequências são encontrados nos trabalhos de Mackenzie<sup>(4)</sup>, Matossi<sup>(5)</sup> e Saskena<sup>(6)</sup>. A tabela I também apresenta os valores das frequências observadas no espectro de infravermelho de uma mulita denominada padrão (figura 2) e que foi obtida a partir do tratamento térmico em alta temperatura do mineral argiloso denominado moloquita<sup>(4)</sup>.

As frequências calculadas para o modelo simplificado concorda bem com os valores do espectro experimental apresentado por Mackenzie<sup>(4)</sup> (tabela I). Algumas das designações para as frequências são suportadas nos trabalhos de Saskena<sup>(6)</sup> e Matossi<sup>(5)</sup>, que calcularam que a frequência de estiramento assimétrico para a ligação Si-O ocorre em todas as redes de silicato de 980 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Poucos dados sobre as frequências características da banda Al-O tetraédrica estão disponíveis, embora Matossi<sup>(5)</sup> tenha sugerido que estas frequências podem ser bem similares aquelas dos  $\text{SiO}_4$ , e Saskena<sup>(6)</sup> propondo que a banda característica dos aluminossilicatos em torno de 1180  $\text{cm}^{-1}$  seja causada pela ligação Al-O. Dentro da distinção que Tarte<sup>(7)</sup> faz entre grupos condensados (grupos coordenados idênticos X são interligados por oxigênios, X-O-X, de maneira a formar cadeias, camadas ou redes tridimensionais) e isolados (grupos coordenados idênticos não ligados diretamente entre si via oxigênio, mas formando ligações com outros grupos coordenados Y, do tipo X-O-Y), as frequências dos tetraedros "isolados"  $\text{AlO}_4$  (650 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ) e dos octaedros  $\text{AlO}_6$  "condensados" (400 - 680  $\text{cm}^{-1}$ ) concordam com os resultados dos cálculos realizados (tabela I). Tarte não discutiu as bandas de 1000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  em detalhe, mas, sugeriu que elas podem ser o resultado da mistura íntima de vibrações Si-O-Al. Embora tal mistura não tenha sido considerada no presente modelo, tal possibilidade não pode ser excluída com base nestes cálculos simples<sup>(4)</sup>. Os presentes resultados também concordam com aqueles de Kolesova<sup>(8)</sup>, que designou a banda característica dos aluminatos de 720 a 780  $\text{cm}^{-1}$  para a vibração tetraédrica do Al-O.

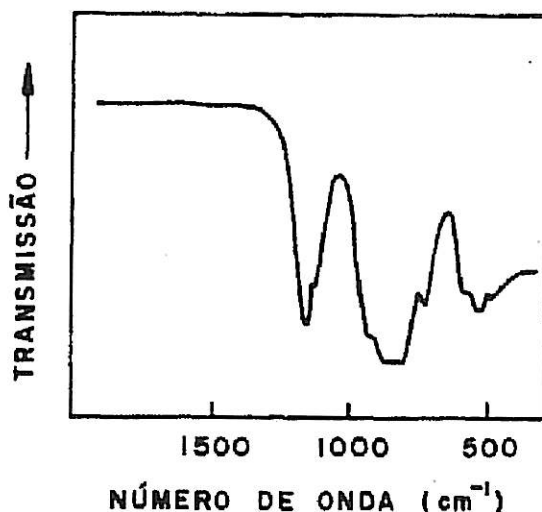


Figura 2 - Espectro de infravermelho para a mulita padrão segundo Mackenzie<sup>(4)</sup>.

Na distinção entre os sítios octaédricos e tetraédricos com base nas frequências de infravermelho, deve ser notado que as simplificações adotadas nos cálculos torna impossível diferenciar os graus de distorção presentes nas mulitas de composição variável ou em vários estágios do tratamento térmico. Na prática, portanto, a distinção entre os modos de vibração octaédricos e tetraédricos não é tão clara como pode parecer a partir

do modelo simplificado; ao contrário, uma dada vibração pode meramente se aproximar de um modo octaédrico mais que de um modo tetraédrico ou vice-versa. Quando as fases precursoras são muito distorcidas, o modelo

Tabela I - Frequências do infravermelho observadas experimentalmente e calculadas para a mulita padrão<sup>(4)</sup>.

$\bar{\nu}$ obs (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ calc (cm <sup>-1</sup> )	Espécies	Designação
1165	1175	F <sub>2</sub> (AlO <sub>4</sub> )	estiramento degenerado Al-O
1125	1110	F <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	estiramento degenerado Si-O
950	932	A <sub>1</sub> (SiO <sub>4</sub> )	estiramento simétrico Si-O
850	860	A <sub>1</sub> (AlO <sub>4</sub> )	estiramento simétrico Al-O
	814	F <sub>1U</sub> (AlO <sub>6</sub> )	flexão degen. O-Al-O
730	725	F <sub>2</sub> (AlO <sub>4</sub> )	flexão degen. O-Al-O
598	597	E <sub>g</sub> (AlO <sub>6</sub> )	estiramento O-Al-O
548	550	F <sub>3U</sub> (AlO <sub>6</sub> )	estiramento Al-O
498	485	F <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	flexão degen. O-Si-O

simplificado serve somente como um guia para a interpretação do espectro; contudo, os cálculos apresentados mostram que o modelo explica satisfatoriamente todas as observações experimentais para uma mulita ideal e está de acordo com outros dados da literatura<sup>(4)</sup>.

### 3. Evolução Estrutural em Função do Tratamento Térmico

Conhecendo-se os valores das frequências da mulita ideal (Tabela I), ou seja, a fase que se espera encontrar para uma mulita independente de sua origem quando sinterizada; os intervalos de frequências das unidades SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> e AlO<sub>6</sub> que se encontraram presentes em maior ou menor proporção dependendo da fase cristalográfica em que se encontre o material após um dado tratamento térmico e, com base no modelo de evolução estrutural apresentado na figura 1, pode-se seguir as diferentes etapas desta evolução para os materiais obtidos por métodos e/ou precursores distintos e observar a influência destes parâmetros sobre as diversas etapas de transformação material precursor/mulita.

As figuras 3 e 4 apresentam os espectros de infravermelho em função da temperatura de tratamento térmico para géis de mulita obtidos por dois métodos distintos. O primeiro leva à formação de um material altamente polimérico de alta homogeneidade e o segundo leva a formação de um material difásico onde a homogeneidade das fases é bem inferior aquela obtida pelo método polimérico. O método de preparação para obtenção do gel polimérico é descrito por Bozano et al.<sup>(1, 9)</sup>, enquanto que o método utilizado para obtenção do gel difásico (ou coloidal) é descrito por Simões et al.<sup>(10)</sup>. Uma discussão mais abrangente sobre as diferenças das características entre géis poliméricos e coloidais é feita por Bozano<sup>(1)</sup>.

Os diversos espectros ópticos foram obtidos com um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bomem MB 102, utilizando-se o método de pastilha de KBr, onde as concentrações dos pós dos materiais a serem estudados foi fixada em 0,2%.

### 4. Discussão

As figuras 3 e 4 apresentam comportamentos característicos semelhantes. Após os tratamentos a 500°C e

- 980°C aparecem bandas largas mais intensas no intervalo de 650 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . A partir de 1250°C quando, segundo a literatura, uma mulita ortorrômbica começa a se formar a banda relacionada aos octaedros  $\text{AlO}_6$  ( $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ ) se torna bastante intensa indicando um aumento do

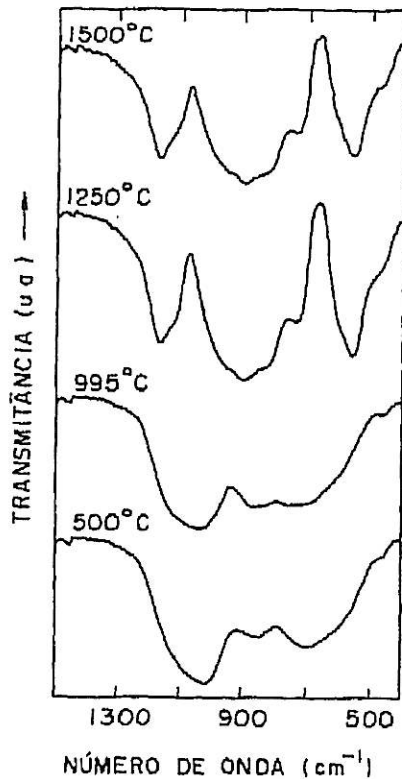


Figura 3 - Espectros de absorção de infravermelho em função do tratamento térmico para gel polimérico de mulita.

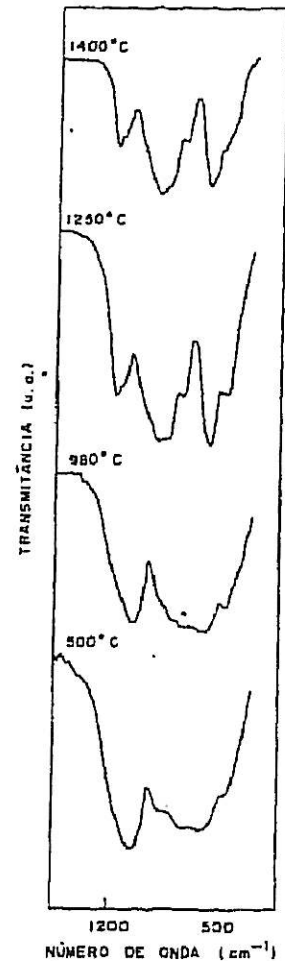


Figura 4 - Espectros de absorção de infravermelho em função do tratamento térmico para o gel coloidal de mulita.

conteúdo de alumínio com coordenação octaédrica, resultado esperado para uma estrutura ortorrômbica. Além disso, temos que, para ambos os materiais, a banda larga centrada em 875  $\text{cm}^{-1}$  para os tratamentos - 980°C se alarga muito e seu centro se desloca para  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ . Este tipo de comportamento foi observado Mackenzie<sup>(4)</sup> no trabalho com argilas minerais.

Segundo Mackenzie<sup>(4)</sup> a largura da banda da mulita observada em torno de 850  $\text{cm}^{-1}$  é explicada segundo o modelo discutido acima, como uma mistura íntima das frequências tetraédricas e octaédricas Al-O; esta sugestão é suportada pela separação parcial da banda que aparece ocasionalmente em espectros de argilas minerais tratadas termicamente. Estas designações também fornecem uma explicação para o deslocamento da banda a  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  durante o tratamento térmico<sup>(4)</sup>. Esta frequência, que na luz dos presentes cálculos pode ser associada à vibração octaédrica, desloca-se para números de onda mais alto e se alarga com o centro da banda se deslocando para  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamento necessita de um aumento do número dos Al com coordenação tetraédrica as custas dos

Al com coordenação octaédrica durante a formação de mulita e também sugere que as fases precedentes à mulita contém alguns Al em sítios de simetria quase octaédrica. Esta suposição está de acordo como os estudos recentes de fluorescência de raio-x<sup>(4)</sup>.

Ainda segundo MacKenzie, a formação de mulita ortorrômbica a partir de 1250°C também é comprovada pela formação de uma banda intensa centrada em  $- 1165 \text{ cm}^{-1}$  (tabela 1).

Através da figura 3, vemos que os espectros obtidos a 1250°C e 1500°C são praticamente idênticos, indicando que após a formação da mulita ortorrômbica a partir de géis poliméricos a 1250°C, não ocorre um rearranjo marcante da estrutura cristalina quando o material é tratado a temperaturas mais altas. Para a mulita formada a partir de géis difásicos temos que a banda centrada a  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  para os espectros a 1250°C e 1400°C sofre uma variação: tem um formato quadrado para o primeiro caso, resultado compatível com aquele obtido por MacKenzie<sup>(4)</sup> em argilas minerais (figura 2) indicando uma mistura íntima das vibrações das unidades  $\text{AlO}_4$  e  $\text{AlO}_6$ ; quando o material é submetido a uma temperatura mais alta (1400°C) ocorre um rearranjo da estrutura de forma que esta banda se torna mais aguda, indicando talvez uma superposição menos intensa das vibrações das unidades  $\text{AlO}_4$  e  $\text{AlO}_6$ . Devemos notar também que para o tratamento a 1400°C o espectro da mulita difásica é praticamente idêntico aquele obtido para a mulita polimérica a 1250°C ou 1500°C; entretanto, eles diferem na forma da banda centrada a  $- 870 \text{ cm}^{-1}$  daquele obtido por MacKenzie<sup>(4)</sup> apresentado na figura 2. No entanto, os valores das frequências de absorção obtidas para ambos os espectros nas temperaturas mais altas correspondem de maneira adequada dentro dos erros experimentais aos valores teóricos obtidos por MacKenzie (Tabela 1).

## 5. Conclusão

A diferença marcante entre os espectros ópticos para diferentes tratamentos térmicos torna possível identificar a evolução estrutural da mulita e com base nas energias vibracionais obtidas pelo modelo teórico pode-se determinar em que temperatura ocorre a formação de mulita ortorrômbica para diferentes métodos de preparação. Segundo os comportamentos apresentados nas figuras 3 e 4 métodos de preparação distintos levam a evoluções estruturais diferenciadas para estágios intermediários.

## 6. Bibliografia

- 1) Bozano, D. F.; "Preparação e Caracterização de Mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) Pelo Processo Sol-Gel", Dissertação de mestrado apresentada ao IFQSC/USP fevereiro de 1991.
- 2) Low, I. M. and McPherson, R.; "The Origins of Mullite Formation", *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 926-936.
- 3) MacKenzie, K. J. D.; "An Infrared Frequency Shift Method For The Determination of High-Temperature Phases of Aluminosilicate Minerals", *J. Appl. Chem.* 19 March (1969) 65-67.
- 4) MacKenzie, K. J. D.; "Infrared Frequency Calculations For Ideal Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )", *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 [2] (1972) 68-71.
- 5) Matossi, F.; "Vibration Frequency and Binding Forces in Some Silicates Groups", *J. Chem. Phys.* 17 [8] (1949) 679-685.
- 6) Saskena, B. D.; "Infrared Absorption Studies of Some Silicate Structures", *Trans. Faraday Soc.* 57 [2] (1961) 242-258.
- 7) Tarte, P.; "Infrared Spectra of Inorganic Aluminates and Characteristic Vibrational Frequencies of  $\text{AlO}_4$  Tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  Octahedra", *Spectrochimica Acta* 23A (1967) 2127-2143.
- 8) Kolesova, V. A.; "Infrared Absorption Spectra of The Silicates Containing Aluminum and of Certain Crystalline Aluminates", *Optics and Spectroscopy* VI Jan (1959) 20-24.
- 9) Bozano, D. F., Bonardi, C., Ito, J. H. e Aegerter, H. A.; "Preparação e Caracterização de Mulita Pelo Processo Sol-Gel", *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica, Vidro e Refratário* (1991) 273-281.
- 10) Simões, M. et al - a ser publicado nestes anais.

Apoio Financeiro: FAPES e CAPES.