



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NA SÍNTESE DE MULITA POR SOL-GEL

Aluska do Nascimento Simões Braga

CAMPINA GRANDE
NOVEMBRO/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NA SÍNTESE DE MULITA POR SOL-
GEL

Aluska do Nascimento Simões Braga

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de DOUTOR
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientadores: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande
NOVEMBRO/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B813i Braga, Aluska do Nascimento Simões.
Influência do tipo de solvente na síntese de mulita por sol-gel / Aluska do Nascimento Simões Braga. – Campina Grande, 2014.
138 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Prof. Dr. Hélio Lucena Lira".

Referências.

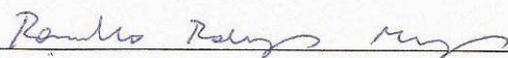
1. Mulita – Engenharia de Materiais. 2. Sol-Gel. 3. Pechini. 4. Síntese. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Lira, Hélio Lucena. III. Título.

CDU 620.1:666.762.14(043)

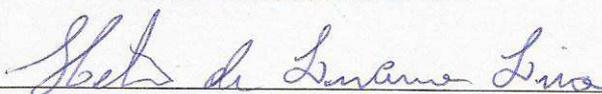
**INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NA SÍNTESE DE
MULITA POR SOL-GEL**

ALUSKA DO NASCIMENTO SIMÕES BRAGA

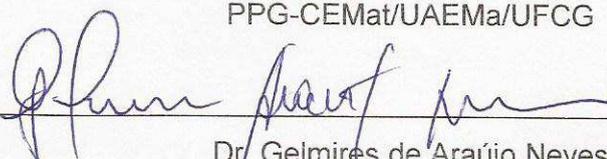
Tese Aprovada em 03/11/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



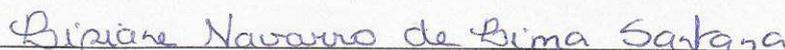
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



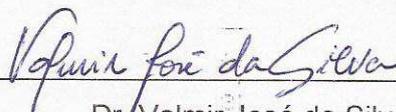
Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



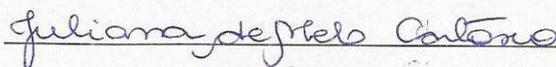
Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Valmir José da Silva
Examinador Externo
UFCG



Dr.^a Juliana de Melo Cartaxo
Examinadora Externa
UFCG

VITAE DA AUTORA

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Severino e Vitória.

♪ Por tudo o que tens feito
Por tudo o que vais fazer
Por tuas promessas e tudo o que és
Eu quero te agradecer
Com todo o meu ser

Te agradeço, meu Senhor
Te agradeço, meu Senhor

Te agradeço
Jesus, te agradeço
Eu te agradeço
Te agradeço ♪

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, Senhor da minha vida, por me abençoar tão grandemente, me proporcionando realizar grandes sonhos, como a realização desta tese.

Aos meus queridos pais, Severino e Vitória, por todo esforço, dedicação e incentivo, sem os quais jamais teria conseguido chegar até aqui.

Ao meu amado esposo, Pablo, por todo companheirismo, amor, paciência, torcida, enfim, por tudo o que fazes por mim. Seu amor é imprescindível e de importância única em minha vida.

As minhas queridas irmãs, Veruska, Adeluska e Aline, por sempre acreditarem e torcerem por mim.

Ao Professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, por toda orientação com extrema dedicação e disposição em ajudar e ensinar, sempre. Por tudo que aprendi com seu exemplo de educador.

Ao Professor Dr. Hélio de Lucena Lira, pela orientação e oportunidade de iniciar este trabalho.

Ao Professor Dr. Gelmires de Araújo Neves, por toda ajuda e por toda confiança deposita em mim.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A Professora Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodriguez do LabNov/UFCG, pela realização das análises de BET.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Tecnologia de Materiais, por toda ajuda, mas acima de tudo por toda amizade construída ao longo desta jornada.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Mulita sintética é um material que tem recebido atenção especial devido as suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, que estão correlacionadas com o método de síntese utilizado. O método sol-gel destaca-se frente aos outros métodos químicos devido a possibilidade de obtenção de materiais com elevado grau de pureza e baixas temperaturas de síntese. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo a análise da influência do solvente na obtenção de mulita por meio de diferentes rotas sol-gel: rota Pechini, rota por gelificação lenta e rota por gelificação rápida. Para cada rota estudada foi analisada a influência dos solventes água, álcool etílico, álcool isopropílico e tetrahidrofurano (THF), na obtenção da mulita. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise térmica (TG e ATD), adsorção por nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados mostraram a influência das diferentes rotas e solventes na obtenção da mulita. Através da Rota Pechini a fase mulita foi formada quando se usou apenas o álcool etílico como solvente. Na gelificação lenta e rápida todos os solventes estudados cristalizaram mulita dependendo do controle de outras variáveis do processo, tais como: solvente utilizado, concentração da solução, temperatura, etc. Comparativamente, a Rota Pechini obteve mulita com menor cristalinidade do que todas as demais rotas, possuindo a maior área superficial e a morfologia mais porosa. Na gelificação lenta a mulita foi sintetizada em praticamente todas as condições de síntese e com todos os solventes, porém, o uso dos alcoóis como solvente proporcionou a obtenção das amostras mais cristalinas, com elevada reatividade, possuindo as menores áreas de superfície, com uma morfologia formada por agregados e partículas individualizadas. Na gelificação rápida a baixa concentração da solução juntamente com o uso dos alcoóis como solvente, foi a condição mais indicada. Porém, esta rota apresentou mais heterogeneidades, possuindo menor cristalinidade, e com isso maiores áreas superficiais, em relação a gelificação lenta, sendo a morfologia formada por grandes agregados e considerável quantidade de fase vítrea.

Palavras Chave: Mulita; Sol-gel; Pechini, Síntese.

ABSTRACT

Mullite is a synthetic material that has received particular attention due to their chemical, physical and mechanical properties, which are correlated with the synthesis method used. The sol-gel method stands out compared to the other chemical methods due to the possibility of obtaining materials with high purity and low temperatures for synthesis. Therefore, this study aims to analyze the influence of the solvent to obtain mullite via different sol-gel routes: Pechini route, route by route by slow gelation and rapid gelation. Studied for each route was examined the influence of the solvents water, ethyl alcohol, isopropyl alcohol and tetrahydrofuran (THF), to obtain mullite. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG and DTA), nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed the influence of different routes and solvents in obtaining the mullite. By the Pechini Route mullite was formed when it used only ethanol as a solvent. In the slow and fast gelling all solvents studied crystallized mullite depending on the control of other process variables, such as solvent used, the solution concentration, temperature, etc. Comparatively, the Pechini Route mullite obtained with lower crystallinity than all other routes, has the largest surface area and a more porous morphology. In the slow gelation mullite was synthesized in almost all synthesis conditions and all solvents, however, the use of alcohols as solvent gave obtaining the most crystalline samples with high reactivity, having the smaller surface areas, with a morphology formed by aggregates and individual particles. In the fast gelation of the solution at low concentration with the use of alcohols as solvent, was indicated condition. However, this route showed more heterogeneities having lower crystallinity, and thus superficies larger areas, for the slow gelation morphology being formed by large aggregates and considerable amount of glassy phase.

Keyword: Mullite, Sol-gel, Pechini, Synthesis.

PUBLICAÇÕES DA TESE

BRAGA, A.N.S. ; FARIAS, R. M. C. ; CORDEIRO, V.V. ; NEVES, G.A. ; LIRA, H.L. ; MENEZES, R.R. Síntese de mulita pelo método Pechini. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014. v. 58. p. 644-654.

BRAGA, A.N.S. ; COSTA, D.L.; FARIAS, R. M. C. ; NEVES, G. A. ; LIRA, H.L. ; MENEZES, R.R. Influência da razão ácido cítrico/cátions metálicos na síntese de mulita pelo método Pechini. Aceito para 21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

BRAGA, A.N.S. ; DUARTE-NETO, J. F. ; MENEZES, R. ; LIRA, H. ; NEVES, G. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, v. 9, p. 60-73, 2014.

BRAGA, A.N.S. ; FARIAS, R. M. C.; COSTA, D.L.; NEVES, G. A. ; LIRA, H.L. ; MENEZES, R.R. Synthesis of mullite by the Pechini Method. Submetido para Materials Science Forum.

BRAGA, A.N.S. ; COSTA, D.L.; FARIAS, R. M. C. ; NEVES, G. A. ; LIRA, H.L. ; MENEZES, R.R. Influence of reason citric acid/ metal cations in the synthesis of mullite by Pechini method. Submetido para Materials Science Forum.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES	vi
SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xv
SIGLAS	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Mulita.....	4
3.2 Síntese	6
3.3 Sol gel	9
3.4 Síntese de mulita pelo método sol-gel	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Parte I: Rota Pechini	29
4.1.1 Materiais.....	29
4.1.2 Metodologia.....	29
4.2 Parte II: Rota por gelificação lenta e gelificação rápida.....	37
4.2.1 Materiais.....	37
4.2.2 Metodologia.....	37
4.3 Caracterizações	41
4.3.1 Análise por Difração de raios X.....	41
4.3.2 Análise térmica.....	42
4.3.3 Análise por adsorção de nitrogênio	42
4.3.4 Análise por Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Síntese utilizando a Rota Pechini.....	44

5.1.1	Análise por Difração de raios X	44
5.1.2	Análise térmica	57
5.1.3	Análise por adsorção de nitrogênio	59
5.1.4	Análise por Microscopia eletrônica de varredura.....	61
5.1.5	Análise por Microscopia eletrônica de transmissão.....	62
5.2	Síntese utilizando a gelificação lenta e a gelificação rápida.....	63
5.2.1	Gelificação lenta.....	63
5.2.1.1	Difração de raios X.....	63
5.2.1.2	Análise térmica.....	70
5.2.1.3	Análise por adsorção de nitrogênio	75
5.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	77
5.2.1.5	Microscopia eletrônica de transmissão.....	79
5.2.2	Gelificação rápida.....	81
5.2.2.1	Análise por Difração de raios X	81
5.2.2.2	Análise térmica.....	104
5.2.2.3	Análise por adsorção de nitrogênio	117
5.2.2.4	Análise por Microscopia eletrônica de varredura.....	119
6.	CONCLUSÕES.....	122
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
	Apêndice	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura da mulita	5
Figura 3.2. Representação esquemática da passagem de um sol para um gel..	11
Figura 3.3. Mecanismos de reação de hidrólise de alcóxidos de silício catalisado por (a) base e (b) ácido	13
Figura 3.4. Efeito das características dos precursores alcóxidos na homogeneidade de géis multicomponentes	14
Figura 3.5. Representação esquemática do método dos precursores poliméricos	17
Figura 4.1. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia A	31
Figura 4.2. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia B	32
Figura 4.3. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia C	33
Figura 4.4. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia D	35
Figura 4.5. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia E	36
Figura 4.6. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas por gelificação lenta.....	39
Figura 4.7. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas por gelificação rápida	40
Figura 5.1. Difratomogramas de raios X das amostras G1/1100 e G1/1200	45
Figura 5.2. Difratomogramas de raios X das amostras G2/1100 e G2/1200	47
Figura 5.3. Difratomogramas de raios X das amostras G3/1100 e G3/1200	48
Figura 5.4. Difratomogramas de raios X das amostras P1/1200 e 32/1200	50
Figura 5.5. Difratomogramas de raios X das amostras P1/1100 e P1/1200	52
Figura 5.6. Difratomogramas de raios X das amostras P2/1100 e P2/1200	53
Figura 5.7. Difratomogramas de raios X das amostras P3/1100 e P3/1200.....	54
Figura 5.8. Difratomogramas de raios X das amostras P4(a), que usou água acidificada e P5(b), que usou água basificada.	56

Figura 5.9. Curva de TG da amostra P1	57
Figura 5.10. Curva de ATD da amostra P1	57
Figura 5.11. Curva de ATD da amostra P1 pirolisada a 450°C	58
Figura 5.12. Isoterma de adsorção e dessorção da amostra P1, calcinada a 1200°C.	59
Figura 5.13. Micrografia eletrônica de varredura da amostra P1 calcinada a 1200°C, nas magnitudes de a)50000X e b)100000X	60
Figura 5.14. Micrografia eletrônica de transmissão da amostra P1 calcinada a 1200°C (a) e o se respectivo padrão de difração de elétrons (b)	61
Figura 5.15. Difratoogramas de raios X das amostras Et-BC-GL, Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL, AB-BC-GL que foram sintetizadas por gelificação lenta em baixa concentração, calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b).	63
Figura 5.16. Difratoogramas de raios X das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL, AB-AC-GL, que foram sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração, calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b), respectivamente	67
Figura 5.17. Curvas de TG e ATD das amostras a)Iso-BC-GL, b)THF-BC-GL, c)AC-BC-GL e d)AB-BC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em baixa concentração.	70
Figura 5.18. Curvas de TG e ATD das amostras a)Et-AC-GL, b)Iso-AC-GL, c)THF-AC-GL, d)AC-AC-GL e e)AB-AC-GL sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em alta concentração	72
Figura 5.19. Morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura das amostras a)Et-AC-GL, b)Iso-AC-GL, c)THF-AC-GL, d)AC-AC-GL e e)AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em alta concentração.....	77
Figura 5.20. Microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) Et-AC-GL e c) Iso-AC-GL e os respectivos padrões de difração das amostras b) Et-AC-GL e d) Iso-AC-GL, obtidas por gelificação lenta em alta concentração.....	79
Figura 5.21. Difratoogramas de raios X da amostra Et-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a)1100°C/2h e b)1200°C/2h	80
Figura 5.22. Difratoogramas de raios X da amostra Et-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.	83

Figura 5.23. Difrátogramas de raios X da amostra Iso-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	85
Figura 5.24. Difrátogramas de raios X da amostra Iso-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	87
Figura 5.25. Difrátogramas de raios X da amostra THF-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	89
Figura 5.26. Difrátogramas de raios X da amostra THF-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	91
Figura 5.27. Difrátogramas de raios X da amostra AC-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	93
Figura 5.28. Difrátogramas de raios X da amostra AC-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	96
Figura 5.29. Difrátogramas de raios X da amostra AB-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	98
Figura 5.30. Difrátogramas de raios X da amostra AB-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.....	100
Figura 5.31. Curvas de TG e ATD da amostra Et-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração	102
Figura 5.32. Curvas de TG e ATD da amostra Et-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração	103
Figura 5.33. Curvas de TG e ATD da amostra Iso-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.	105
Figura 5.34. Curvas de TG e ATD da amostra Iso-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração	106
Figura 5.35. Curvas de TG e ATD da amostra THF-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração	108

Figura 5.36. Curvas de TG e ATD da amostra THF-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração	109
Figura 5.37. Curvas de TG e ATD da amostra AC-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração	111
Figura 5.38. Curvas de TG e ATD da amostra AB-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração	112
Figura 5.39. Microscopia eletrônica de varredura das amostras a) Et-BC-GR-3D, b) Iso-BC-GR-1D, c) THF-BC-GR-1D, d) AC-BC-GR-3D e e) AB-BC-GR-3D, sintetizadas por gelificação rápida em baixa concentração	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) da amostra P1/1200, obtida pela rota Pechini	60
Tabela 5.2. Cristalinidade das amostras Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL, AB-BC-GL sintetizadas por gelificação lenta em baixa concentração.....	66
Tabela 5.3. Cristalinidade das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL, AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração.	69
Tabela 5.4. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL e AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta, em alta concentração.....	74
Tabela 5.5. Cristalinidade da amostra Et-BC-GR, que usou álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração	82
Tabela 5.6. Cristalinidade da amostra Et-AC-GR, que usou álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração	84
Tabela 5.7. Cristalinidade da amostra Iso-BC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração...	86
Tabela 5.8. Cristalinidade da amostra Iso-AC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.	88
Tabela 5.9. Cristalinidade da amostra THF-BC-GR, que usou THF como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração	90
Tabela 5.10. Cristalinidade da amostra THF-AC-GR, que usou THF como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração	92
Tabela 5.11. Cristalinidade da amostra AC-BC-GR, que usou água acidificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração...	95
Tabela 5.12. Cristalinidade da amostra AC-AC-GR, que usou água acidificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.	97
Tabela 5.13. Cristalinidade da amostra AB-BC-GR, que usou água basificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração...	99
Tabela 5.14. Cristalinidade da amostra AB-AC-GR, que usou água basificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.	101
Tabela 5.15. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) das amostras Et-BC-GR-3D, Iso-BC-GR-1D, THF-BC-GR-	

1D, AC-BC-GR-3D e AB-BC-GR-3D, sintetizadas por gelificação rápida, em baixa concentração, calcinadas a 1200°C	114
Tabela A1. Nomenclaturas das amostras sintetizadas por gelificação lenta, de acordo com o solvente, concentração e temperaturas utilizadas.	130
Tabela A2: Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando álcool etílico como solvente.....	133
Tabela A3. Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando álcool isopropílico como solvente.	133
Tabela A4. Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando THF como solvente.	135
Tabela A5. Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando água acidificada como solvente.	136
Tabela A6. Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando água basificada como solvente.	137

SIGLAS

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande.

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

LabNov – Laboratório de Novos Materiais.

DRX – Difração de Raios X.

TG – Análise Termogravimétrica.

ATD- Análise Térmica Diferencial .

BET – Sigla representativa do modelo matemático desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller. Método utilizado para determinar características texturais de materiais porosos por meio da adsorção e dessorção de um gás, normalmente N₂, nas partículas do material analisado. Esta teoria é particularmente adequada para a determinação do valor da área superficial das partículas.

BJH- Sigla representativa do modelo matemático desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda. Método utilizado para determinar características texturais de materiais porosos por meio da adsorção e dessorção de um gás, normalmente N₂, nas partículas do material analisado. Esta teoria é particularmente adequada para a determinação do diâmetro e volume de poros.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão.

LCM- Laboratório de Caracterização de Materiais.

LCE- Laboratório de Caracterização Estrutural.

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais.

UFSCar- Universidade Federal de São Carlos.

JCPDS - International Centre of Powder Diffraction Standards.

1. INTRODUÇÃO

Mulita é um aluminossilicato que alcançou extensa importância devido as suas excelentes propriedades, tendo uma vasta gama de aplicações, tanto no ramo da cerâmica tradicional como na cerâmica avançada. Assim, estudos voltados para a síntese de mulita têm uma grande importância científica e tecnológica, sendo presente em vários laboratórios de cerâmica em todo o mundo.

A síntese convencional de mulita requer temperaturas muito elevadas (1600-1700°C), os tempos de reação são longos e o produto final geralmente tem composições variáveis. A fim de minimizar estes problemas vários métodos químicos de síntese de mulita foram desenvolvidos. Dentre esses métodos, destaca-se o método sol-gel, que é o método químico mais utilizado na síntese de mulita e muito versátil na obtenção de materiais inorgânicos, uma vez que possui a vantagem de fornecer materiais com elevada pureza e homogeneidade química, além de boa reprodutibilidade.

A versatilidade deste método é uma de suas maiores vantagens, podendo obter os materiais, geralmente óxidos cerâmicos, através de diferentes soluções, sejam elas coloidais ou poliméricas, ou através de variações do método tradicional, como pelo método Pechini.

Sabe-se que na tecnologia sol-gel a escolha da rota e das variáveis de síntese afetam diretamente as propriedades do produto final obtido e que o tipo de solvente é outro fator de grande importância na obtenção de materiais através de síntese química, interferindo significativamente na homogeneidade química do sistema. Neste sentido, apesar das inúmeras pesquisas envolvendo a tecnologia sol-gel, ainda existem grandes lacunas no que tange a influência das variáveis e parâmetros do processo na produção da mulita. Dentre estes têm-se, por exemplo: a influência dos precursores, o tipo e a quantidade do solvente, a influência da quantidade de água, o pH, a concentração e presença de aditivos.

Neste contexto de lacuna tecnológica, apesar dos vários estudos que vêm sendo desenvolvidos, tem-se a inexistência de estudos utilizando a Rota Pechini para obtenção de mulita, bem como a necessidade de uma maior quantidade de pesquisas abordando a influência do tipo de solvente na síntese

de mulita por sol-gel, de modo a detalhar com maior propriedade a influência do tipo de solvente na síntese da mulita.

Assim, diante da relevância do método sol-gel na obtenção da fase mulita e levando em consideração a escassez de trabalhos envolvendo a síntese de mulita através da Rota Pechini e de pesquisas abordando a influência de diversos solventes, vê-se a necessidade de estudos que analisem esses fatores, de modo a melhor compreender a extensão dessas variáveis no processo de síntese de mulita. Assim, acredita-se que este estudo é uma tecnologia inovadora, com elevado potencial tecnológico, que pode contribuir para geração de novos conhecimentos, vindo ao encontro dos requisitos para execução de um trabalho de tese.

Desta maneira este trabalho de pesquisa teve por objetivo a produção de mulita, por diferentes rotas de síntese, estudando o efeito de diversos solventes.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho de tese tem como objetivo sintetizar a mulita por diferentes rotas sol-gel e estudar a influência de diversos solventes na sua cristalização.

2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar a mulita através da Rota Pechini;
2. Sintetizar a mulita através de rotas de gelificação lenta e de gelificação rápida;
3. Estudar a influência do tempo e da temperatura de gelificação, relação entre ácido cítrico e cátions metálicos, pH e tipo de solvente na síntese da mulita através da rota Pechini;
4. Estudar a influência do tempo e da temperatura de gelificação, concentração dos precursores, pH e do tipo de solvente na síntese da mulita através de rotas sol-gel de gelificação lenta e rápida;
5. Caracterizar física e microestruturalmente a mulita obtida pelas rotas estudadas;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mulita

Mulita é a única fase cristalina estável no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sob pressão atmosférica (AKSAY et al., 1991; SCHNEIDER et al., 2008).

O primeiro diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi publicado em 1909 por Shepherd e colaboradores. Neste período, acreditava-se que esse composto binário estável se referia à fase silimanita, cuja fórmula molecular é $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Em 1924, Bowen e Greig mostraram que o aluminossilicato estável presente no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tem composição $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (3/2) ao invés de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1/1). Eles descobriram cristais do mineral com fase 3/2 em rochas naturais da ilha de Mull, na Escócia. A sua ocorrência nesta ilha foi o resultado de atividades vulcânicas, que propiciaram o contato entre o magma superaquecido com sedimentos rochosos ricos em Al_2O_3 , produzindo, assim, o mineral a altas temperaturas (AKSAY et al., 1991; SCHNEIDER et al., 2008). Bowen e Greig (1924) então propuseram denominar este mineral de mulita. Este mineral apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (SCHNEIDER et al., 1994) e teor variado de alumina, caracterizando-se como uma solução sólida. Esta solução sólida, de composição elementar, pode ser expressa pela seguinte fórmula molecular (Equação 1):



onde x corresponde a quantidade de lacunas de oxigênio por célula unitária. O valor de x pode variar de 0,2 a 0,9 satisfazendo aproximadamente 55-90% em mol de Al_2O_3 . O valor de x pode ser calculado por meio da Equação 2, onde m representa a concentração molar de Al_2O_3 . Obtendo o valor de x, então, substituí-se x na Equação 1 e obtém-se a fórmula química da mulita (FISCHER et al., 1996).

$$x = 10 - 6[(m + 200)/(m + 100)](2)$$

A estrutura cristalina da mulita é uma estrutura similar a da silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) modificada por defeitos (ANGEL e PREWITT, 1986). A diferença nas estruturas se deve aos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício ou alumínio. Na silimanita estes sítios são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita estes sítios são desordenados, podendo cada sítio tetraédrico de SiO_4 ser coordenado tanto por um sítio tetraédrico de SiO_4 e dois tetraédricos de AlO_4 , ou dois sítios de SiO_4 e um de AlO_4 , ou ainda, por três sítios tetraédricos de AlO_4 (SCHMUCKER et al., 2005).

A mulita estequiométrica, ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), de estrutura do tipo ortorrômbica é formada por cadeias octaédricas de AlO_6 que compartilham seus vértices entre si e são interligados por tetraedros de AlO_4 ou SiO_4 formando cadeias duplas paralelamente ao eixo c (AKSAY, et al., 1991; SCHNEIDER, et al., 2008; ANGEL e PREWITT, 1986). A mulita estequiométrica é obtida pela substituição dos íons Si^{+4} por íons Al^{+3} dentro dos sítios tetraédricos e para compensação na carga positiva é criada uma lacuna de oxigênio. Na Figura 3.1 é ilustrada a estrutura ortorrômbica da mulita.

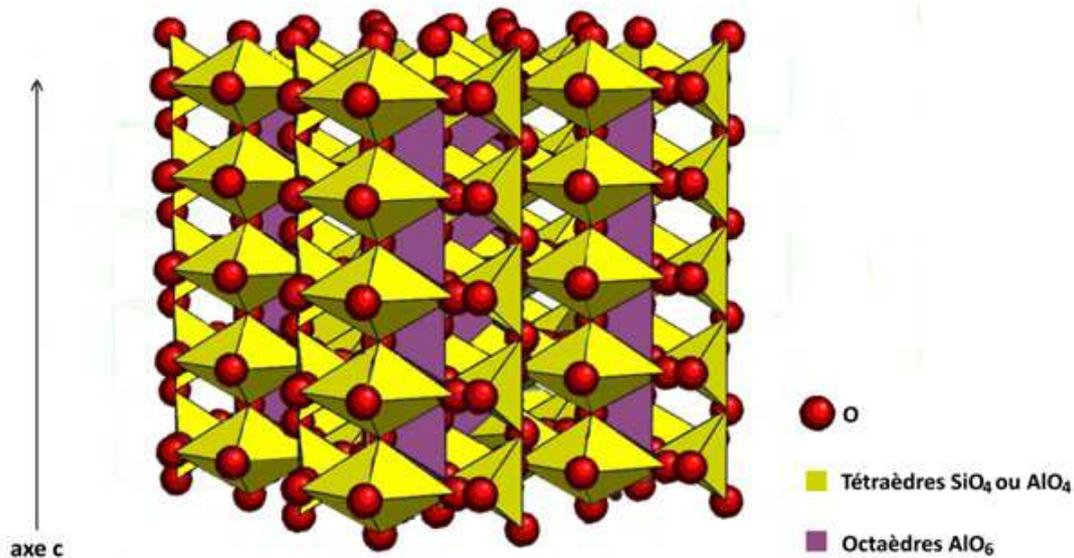


Figura 3.1. Estrutura da mulita.

Fonte: Wikimedia Commons, 2013.

Há um interesse considerável nas últimas décadas no estudo e aplicação da mulita, devido às suas propriedades, dentre elas pode-se citar: baixa expansão térmica ($20/200^{\circ}\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), alta estabilidade térmica, baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), boa resistência mecânica e resistência à fluência, boa estabilidade em ambientes químicos severos (DOKKO et al., 1977; JAYMES et al., 1996). Além do fato de que, as matérias primas para sua produção (alumina, sílica, silicatos de alumínio, folhas de silicatos ricos em Al_2O_3 , argilas, entre outras) são vastamente encontradas na natureza (SCHNEIDER et al., 2008).

Diante dessas propriedades, a mulita é muito utilizada em aplicações em altas temperaturas, como filtros para gases aquecidos, trocadores de calor, turbinas a gás, motores de combustão interna, em compósitos cerâmicos nos motores de aeronaves, na fabricação de tijolos e cadinhos, e ainda como janelas ópticas em uma faixa de comprimento de onda no infravermelho (3 a 5 μm) (SCHNEIDER et al., 1994; OSENDI e BAUDIN, 1996; IWAHIRO et al. 2001). Essas aplicações em altas temperaturas se devem a sua alta resistência a fluência, ao choque térmico e a sua estabilidade térmica intrínseca em condições de oxidação (AKSAY et al., 1991; MONTANARO et al., 1997; KANKA e SCHNEIDER, 1994).

As propriedades das cerâmicas de mulita dependem, por sua vez, principalmente, da composição, pureza dos reagentes, da homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a mulita e do processo de síntese utilizado. Nesse sentido, muitos métodos de síntese vêm sendo estudados a fim de atingir melhores propriedades estruturais e morfológicas e atimizar a aplicação final da peça.

3.2 Síntese

Como consequência de sua raridade mineralógica e em função de suas excelentes propriedades físicas, os depósitos naturais de mulita não conseguem atender ao crescimento da demanda, tornando, assim, a síntese desse material a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2 cada vez mais importantes tecnologicamente nas

áreas de cerâmica tradicional e avançada (MAZDIYASNI e BROWN, 1972; TUAN e CHEN, 2001; KONG et al., 2004; LEE e RAINFORTH, 1994).

Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente, mulita sintética é produzida por vários métodos, como na sinterização reativa de pós de alumina e sílica (SACKS et al., 1997), processo sol-gel (AMUTHARANI e GNANAM, 1999), co-precipitação (CHAUDHURI e PATRA, 1997), processos hidrotérmicos (SOMIYA et al., 1990) e processos de deposição química de vapor (HIRATA et al., 1990).

Os mecanismos das reações para a formação da mulita podem variar consideravelmente de acordo com os precursores e os métodos empregados (SCHNEIDER et al., 1994). Precursores quimicamente sintetizados se convertem em mulita em uma faixa de temperatura entre 850 e 1350°C, sendo que, a sua escala de homogeneidade química é quem determina o mecanismo de formação da mulita e, conseqüentemente, a sua temperatura de cristalização. Quando há um alto grau de homogeneidade, a temperatura de início de formação da mulita é baixa (OSAWA, 2004), no entanto, quando há heterogeneidade ou segregações, mesmo utilizando precursores químicos, a temperatura de formação da mulita é consideravelmente aumentada, podendo atingir temperaturas superiores a 1400°C.

Geralmente, mulita é produzida por sinterização reativa de aluminossilicatos, tais como: silimanita, caulinita, andalusita e cianita (MAZEL et al., 2002), em temperaturas superiores a 1000°C (JAIN, 1997). Porém, o produto final, geralmente, inclui impurezas, elevada quantidade de fase vítrea, que podem deteriorar suas propriedades (KIM et al., 2003). Para minimizar estes problemas de contaminação, a síntese pode ser feita partindo-se de misturas de pós fontes de alumina, constituídos por óxidos ou hidróxidos de alumínio e por fontes de sílica com maior pureza. Porém, são necessárias temperaturas superiores a 1650°C, pois misturas de pós apresentam domínios da ordem de micrômetros (KANSAL et al., 1997), o que diminui significativamente a cinética de reação e a síntese.

A mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um

líquido silico-aluminoso. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

A dissolução dos íons da alumina no líquido silicoso e a difusão dos mesmos são as duas etapas essenciais para que ocorra a mulitização. Segundo Magliano e Pandolfelli (2010) na faixa de temperatura de 1200 a 1500°C a cinética da reação não é determinada pela difusão dos íons provenientes da alumina, mas sim, pela dissolução da alumina no líquido, favorecida com o aumento da temperatura. Porém, a difusão é o passo controlador da reação de mulitização em temperaturas superiores a 1600°C.

Nas matérias primas tradicionais (caulinita, pirofilita, silimanita), os óxidos se encontram atômica e dispersos e ligações do tipo Al-O-Si são frequentes (REZAIE et al., 1997; YAMUNA et al., 2002). O composto mais utilizado para aplicações cerâmicas é o caulim, um argilomineral que possui Al e Si incorporados em escala atômica. Aquecendo-se o caulim a 550°C uma mudança estrutural ocorre devido à perda da água quimicamente ligada, levando a uma reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas, formando o composto conhecido por metacaulim (REZAIE et al., 1997). Nestes materiais, a mulitização ocorre por dois mecanismos: mulitização primária e secundária.

Na mulitização primária, a mulita se forma em temperaturas em torno 960°C (SCHNEIDER et al., 1994). Esta primeira reação se dá devido à transformação de uma fase com estrutura similar ao espinélio em mulita. Nas regiões onde há presença de espinélio, têm-se a estrutura Al-O-Si em proporção próxima à estequiométrica da mulita. Neste caso, com o aumento da temperatura, há uma reestruturação rápida dos íons por difusão de curto alcance e a nucleação ocorre. Como consequência, o metacaulim torna-se rico em sílica, já que a reação consome mais os íons de alumínio que os de silício.

A mulitização secundária se dá pela reação da sílica restante do metacaulim com a alumina proveniente da α -Al₂O₃. Foi observado por análises de DRX que para composições contendo caulim e α -Al₂O₃ são detectados

pequenos picos de mulita quando a temperatura de 1200°C foi utilizada (devido à multização primária), um pequeno aumento dos picos foi observado quando a temperatura foi elevada a 1300°C e para temperatura de 1400°C verificou-se grande aumento dos picos de mulita e grande redução nos de alumina (LIU e THOMAS, 1994).

Em se tratando dos métodos químicos utilizados na obtenção da mulita, todos consistem em colocar íons alumínio e silício em contato íntimo, de preferência com a estrutura Al-O-Si já formada. Para isso, utilizam-se reações químicas entre diversos tipos de compostos. Por exemplo, no método sol-gel, que se baseia na mistura de íons de Al e Si, visando o contato em nível nanométrico das espécies através de processos de gelificação, o mecanismo de multização para partículas coloidais não difere do proposto para mistura de partículas micrométricas.

A homogeneidade em nível atômico dos precursores favorece a reação de multização em virtude de diversos fatores. Primeiramente, compostos nanométricos são mais reativos facilitando a dissolução das partículas de alumina que ocorre na interface entre as partículas de sílica e alumina. O aumento da área superficial acelera a reação (ISMAEL, 2006). Outro fator relevante é que a quantidade estequiométrica para multização de íons alumínio e silício em grãos pequenos pode ser alcançada com a dissolução de menores quantidades de alumina (SACKS et al., 1997). O terceiro aspecto está relacionado com as partículas pequenas, uma vez que estas não precisam difundir grandes dimensões (SCHNEIDER et al., 1994).

Com base nas observações da literatura, verifica-se que o método químico mais utilizado para produção de mulita é o método sol-gel (CHU et al., 1997), que faz com que a temperatura mínima de formação de mulita seja inferior à temperatura utilizada pelos métodos convencionais descritos anteriormente.

3.3 Sol-Gel

O interesse pelo processamento sol-gel começou no século XIX com estudos de Ebelman (1846) e Graham (1864) em géis de sílica. Estes primeiros investigadores observaram que a hidrólise de tetraortossilicato (TEOS), sob

condições ácidas, produziu SiO_2 na forma de um “material vítreo” (EBELMEN, 1846).

Em 1950, Roy e colaboradores (ROY & ROY, 1954; MCCARTHY et al., 1971) reconheceram o potencial para atingir níveis muito elevados de homogeneidade química em géis coloidais utilizando o método sol-gel e para sintetizar um grande número de novas cerâmicas com composições de óxido, envolvendo Al, Si, Ti, Zr, que não poderiam ser produzidas utilizando os métodos tradicionais da época.

Desde então, o interesse pelo método sol-gel tem crescido no meio da comunidade científica. A maior motivação para tal interesse é o fato desta técnica proporcionar a obtenção de pós com elevada pureza e homogeneidade química e também as baixas temperaturas de processamento.

Sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolve uma solução, ou um sol que passa por uma transição chamada sol-gel. Nesta transição, a solução ou sol transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional (HIRATSUKA et al., 1995). Assim, o método sol-gel inclui uma variedade de técnicas que permitem a obtenção de composições de elevada pureza química com homogeneidade em nível molecular.

Existem essencialmente três diferentes tipos de tecnologias sol-gel: a) sol-gel coloidal, b) sol-gel polimérico e c) sol-gel envolvendo a formação de uma resina polimérica. O primeiro objetivo em todos os processos sol-gel é a preparação de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel semi-rígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica (KAKIHANA e YOSHIMUDA, 1996).

- Sol-gel coloidal

Na técnica de sol-gel coloidal os sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados (ILER, 1979).

A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. A Figura 3.2 representa esquematicamente este processo (ILER, 1979). Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão e, portanto, não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e-f) (ILER, 1979).

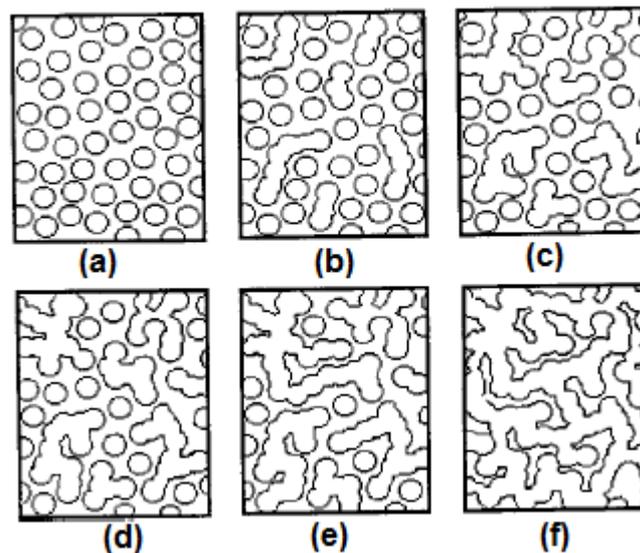


Figura 3.2. Representação esquemática da passagem de um sol para um Gel.

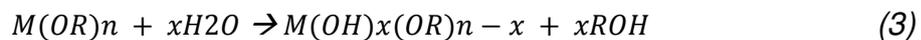
Fonte: ILER, 1979.

- Sol-gel polimérico

No processo sol-gel polimérico o processo envolve a dissolução de compostos organometálicos em solvente adequado, seguido de uma série de

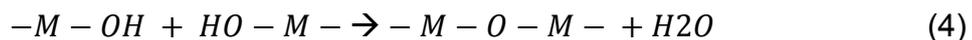
reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Estes géis são feitos basicamente de duas formas: a partir de alcóxidos metálicos estabilizados apenas em meio orgânico isento de água ou a partir de metal quelatado estabilizado mesmo em soluções aquosas. A hidrólise é rapidamente iniciada mediante a adição de água, no primeiro caso, enquanto que no último, o processo de hidrólise, que é muito mais lento do que aqueles para os alcóxidos metálicos, é promovido com a evaporação da água (KAKIHANA, 1996).

Alcóxidos metálicos têm a fórmula geral $M(OR)_n$ onde M é um íon metálico e R é um grupo alquila. Por adição de água, os alcóxidos metálicos facilmente hidrolisam, como representado pela Equação (3):

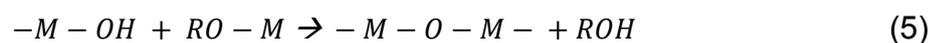


A hidrólise é seguida por condensação para formação de ligações $-M-O-M-$, através de desidratação ou desalcolização, conforme descrito nas Equações (4) e (5), respectivamente:

(a) Desidratação:



(b) Desalcolização:



Deste modo, as redes de polímeros de óxidos inorgânicos são construídas progressivamente. O tipo de solvente, a concentração dos alcóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e dependendo do ajuste destes fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado (DISLICH, 1985; YOLDAS, 1982).

A hidrólise pode ocorrer tanto sob condições básicas ou condições ácidas, como mostrado na Figura 3.3, para o tetraetilortossilicato (TEOS).

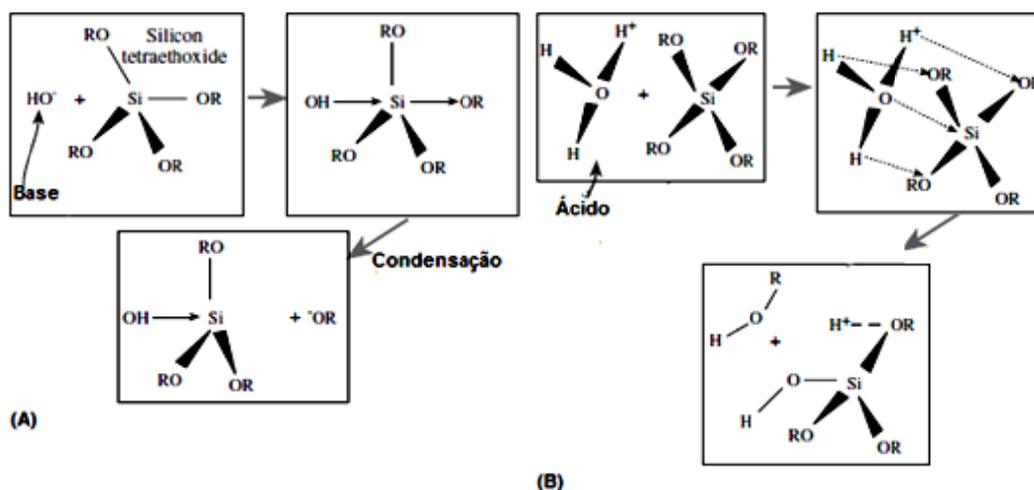


Figura 3.3. Mecanismos de reação de hidrólise de alcóxidos de silício catalisado por (a) base e (b) ácido.

Fonte: Adaptado de Carter e Norton, 2007.

No entanto, na preparação de géis multicomponentes a partir de misturas de alcóxidos, as interações entre os monômeros e a velocidade da hidrólise de cada um deles é determinante para o tipo de cadeia polimérica. A Figura 3.4 mostra, esquematicamente, as diversas possibilidades de formação de cadeias poliméricas: em (1) não ocorre nenhuma reação entre $\text{A}(\text{OR})_2$ e $\text{B}(\text{OR}')_4$, mas a velocidade de hidrólise e condensação é muito maior para $\text{B}(\text{OR}')_4$, resultando na segregação do componente B; em (2) há a formação de um alcóxido heterometálico, resultando no gel homogêneo $-\text{A}-\text{O}-\text{B}-$, e em (3) ocorre uma variedade de reações com a formação de uma mistura de espécies moleculares de diferentes estequiometrias, causando heterogeneidade no gel resultante (KAKIHANA, 1996).

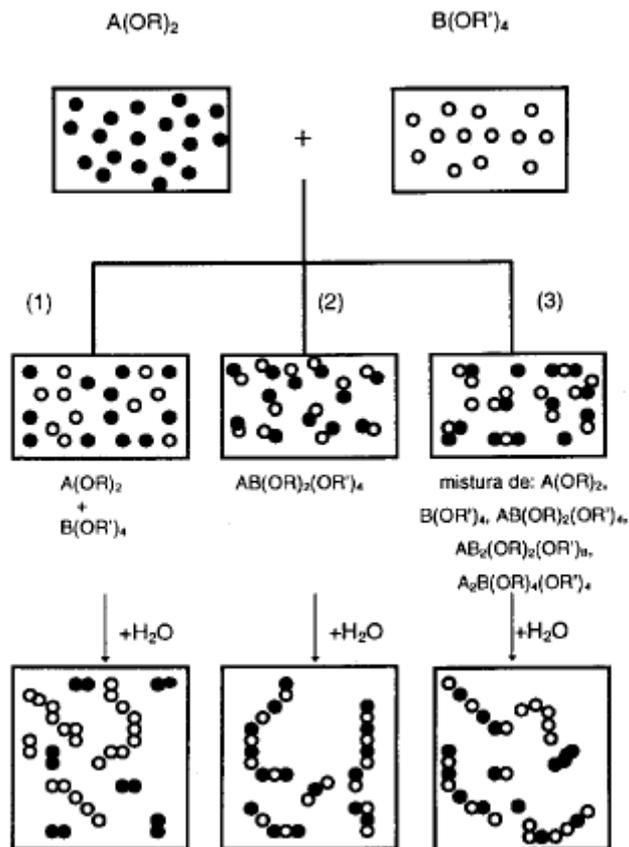


Figura 3.4. Efeito das características dos precursores alcóxidos na homogeneidade de géis multicomponentes.

Fonte: Lima e Bertran, 1998.

Assim, as diferenças de velocidade de hidrólise entre os componentes da mistura precursora do gel podem formar géis com diferentes graus de homogeneidade e diferentes relações estequiométricas entre os oxi-hidróxidos que irão constituir as cadeias poliméricas (KAKIHANA, 1996; YOLDAS, 1982). Ou seja, as taxas de hidrólise e condensação são parâmetros importantes que afetam as propriedades do produto final. Hidrólise mais lenta e controlada conduz tipicamente a tamanhos de partículas menores e propriedades únicas. Taxas de hidrólise e de condensação dependem da eletronegatividade do átomo do metal, do grupo alcoxi, do sistema de solvente e da estrutura molecular do alcóxido metálico. Aqueles metais com eletronegatividades superiores sofrem hidrólise mais lentamente do que aqueles com eletronegatividades inferiores. Por exemplo, a taxa de hidrólise de $Ti(OEt)_4$ é de cerca de cinco ordens de magnitude maior do que a de $Si(OEt)_4$. Assim, os

tempos de gelificação de alcóxidos de silício são muito mais longos (na ordem de dias) do que aqueles de titânio alcóxidos (segundos ou minutos) (RODRIGUEZ e GARCIA, 2007).

Devido às diferenças de velocidades de hidrólise e policondensação dos alcóxidos de silício, alumínio e magnésio nas sínteses de mulita, têm-se substituído os alcóxidos mais reativos por sais hidratados em combinação com TEOS (LI e THOMSON, 1990; HULING e MESSING, 1991). Por meio do controle da velocidade de hidrólise e de condensação das espécies hidroxiladas tem sido possível a obtenção de géis e precursores cerâmicos com grau de homogeneidade elevado.

A outra maneira de se formar géis a partir do método polimérico é a utilização de soluções precursoras que podem ser convertidas para um estado vítreo amorfo, quando o solvente é removido. Porém, a concentração de soluções contendo sais de metais inorgânicos simples, como nitratos, sem complexantes orgânicos não permite a obtenção de uma boa homogeneidade em escala atômica. Uma mistura heterogênea de precipitados, como o sal de forma original ou como hidróxidos coloidais é, geralmente, obtida a partir de tais sistemas de soluções depois da evaporação do solvente.

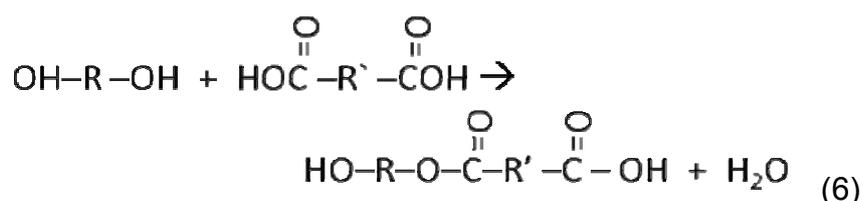
A dificuldade na construção de uma rede de gel a partir destes sais de metais inorgânicos opõe-se, desta maneira, a sua classificação dentro do método sol-gel. A utilização de adequados ácidos orgânicos quelantes de íons metálicos pode resolver este problema. A idéia básica por trás do método para formação do gel por metais quelatados é reduzir a concentração de íons metálicos livres (principalmente hidratados em soluções aquosas) na solução precursora através da formação de quelatos solúveis. Deste ponto de vista, fortes agentes quelantes, tais como o ácido cítrico, são preferencialmente utilizados na síntese dos materiais, o que expande a gama de condições experimentais, por exemplo, o pH da solução, a temperatura e as concentrações dos metais, onde a gelificação pode ocorrer após a evaporação do solvente (KAKIHANA, 1996).

- Sol-gel envolvendo a formação de uma resina polimérica

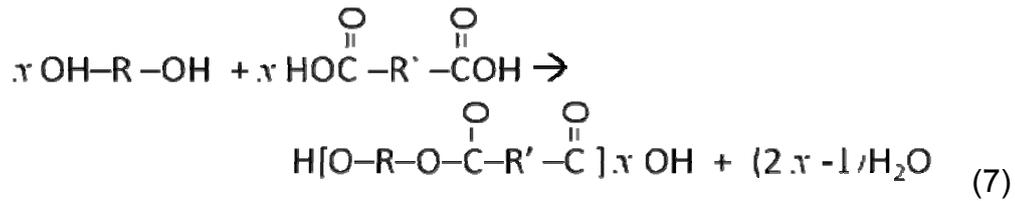
O terceiro método é uma rota que envolve a formação de uma rede orgânica polimérica. Isto pode ser realizado basicamente em duas formas. A primeira é a polimerização "in situ", em que a rede de gel é feita por polimerização de monômeros orgânicos. Esta é realizada na presença de íons metálicos, onde todos estes íons podem ser homogeneamente distribuídos na rede do polímero orgânico. A segunda via envolve a preparação de um sistema de solução viscosa contendo íons metálicos, polímeros e um solvente adequado (KAKIHANA, 1996).

O princípio da polimerização "in situ", é reduzir individualidades de diferentes íons metálicos, que podem ser alcançados circundando complexos estáveis de metais quelatado sem uma rede de polímero em crescimento. A imobilização dos complexos de metais quelatados, de tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir as segregações dos metais durante o processo de decomposição do polímero a temperaturas elevadas (KAKIHANA, 1996).

Um exemplo representativo desta abordagem é a Rota Pechini (LI e THOMSON, 1990). A química básica deste processo é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool, além da esterificação. Um exemplo da reação de esterificação entre um ácido di-carboxílico e um di-álcool pode ser escrito como (Equação 6):



O produto resultante do éster contém um grupo hidroxilo alcoólico, (HO-) em uma de suas extremidades, e um ácido carboxílico (-COOH) na outra extremidade, de modo que o primeiro pode reagir com outro ácido di-carboxílico e o último com um outrodidi-álcool, para formar um tetrâmero. Este tipo de reação ocorre, em sequência, o que leva a uma molécula de polímero, como representado pela Equação 7:



Essa rota de síntese denominada método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido em 1967 (PECHINI, 1967). Resumidamente, esta rota consiste na quelatação de cátions metálicos, formando complexos metálicos estáveis ao reagir com ácido cítrico. Na sequência ocorre, uma reação de poliesterificação, a partir do etileno glicol (reação de polimerização), resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado, como é representado na Figura 3.5. Assim, o processo consiste em formar um sol, e em seguida um gel, cuja rigidez aumentará com o aumento do grau de polimerização do sistema.

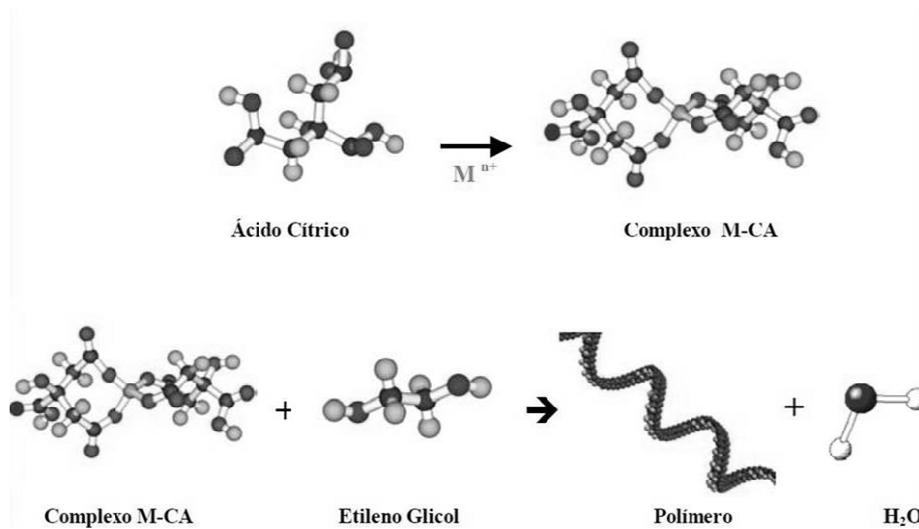


Figura 3.5: Representação esquemática do método dos Precursores Poliméricos. Onde: M representa cátions metálicos

A presença de três grupos carboxila no ácido cítrico leva à formação de polímeros ramificados randomicamente, fazendo com que a resina possua uma elevada viscosidade, impedindo a segregação dos cátions (KAKIHANA & YOSHIMURA, 1999).

O aquecimento da resina, a aproximadamente 300 °C, provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação do pó precursor, um material semi-carbonizado de cor escura. Em seguida, um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada (TADOKORO e MUCCILO, 2000).

O etileno glicol proporciona uma imobilização do complexo metal-ácido cítrico (quelato) em uma rígida rede polimérica altamente ramificada, reduzindo a segregação dos metais durante o processo de pirólise a altas temperaturas, garantindo uma composição final estequiométrica (POPA et al., 2002). Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complexa (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

A idéia principal da rota é manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, ou seja, que os íons metálicos estejam distribuídos atomisticamente por toda a estrutura polimérica, de forma que a ruptura da rede do polímero não comprometa a distribuição homogênea destes íons metálicos, uma vez que esta distribuição determina a homogeneidade do óxido final (KAKIHANA, 1996).

O método dos precursores poliméricos, em relação a outras técnicas, apresenta vantagens, tais como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinações relativamente baixas, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos, pós-cerâmicos com partículas muito finas, simplicidade de processamento e maior reprodutibilidade (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Devido as muitas vantagens desta rota, o Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multicomponentes. Porém, deve-se destacar que não se observou estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando a rota Pechini.

A segunda via, é basicamente semelhante ao método de polimerização "in-situ" acima mencionado. Nessa rota, a primeira etapa consiste em preparar uma solução aquosa de precursor contendo sais de metal, seguida pela adição de um polímero solúvel em água. Ao contrário do método de polimerização "in situ", esse método não envolve reações ativas de polimerização. Os íons metálicos são capazes de desempenhar o papel de agentes de reticulação entre polímeros. Reticulações aleatórias através das cadeias poliméricas

prendem a água em crescentes redes tridimensionais, que convertem o sistema em um gel (KAKIHANA, 1996).

3.4 Síntese de Mulita pelo Método Sol-Gel

Os géis obtidos no processamento sol-gel têm sido divididos em dois tipos: monofásicos e difásicos (LI e THOMSON, 1990; WEI e HALLORAN, 1988), dependendo da escolha dos reagentes e das condições de síntese.

Géis monofásicos são formados quando alumínio e silício são misturados em nível atômico. Estes géis são formados pela substituição do silício, da rede tridimensional de sílica, por átomos e/ou moléculas hidrolisadas de alumínio, originando ligações Al-O-Si similares aquelas formadas durante a etapa de cristalização da mulita (SCHNEIDER et al., 1994; SUNDARESAN e AKSAY, 1991). Os géis monofásicos cristalizam mulita sem a cristalização de fases intermediárias, a uma temperatura de aproximadamente 980°C (SCHNEIDER et al., 1994; LIM e JANG, 1991). Uma mistura de sílica e alumina em escala atômica pode ser originada por hidrólises lentas de uma mistura de alcóxidos e soluções salinas. O processo de cristalização da mulita é controlado pela etapa de nucleação, uma vez que a velocidade deste processo depende da presença de agentes nucleantes. A energia de ativação para cristalizar mulita a partir de géis monofásicos está no intervalo de 290 a 400 KJ/mol (SCHNEIDER et al., 1994).

Já os géis difásicos são formados quando a escala de homogeneidade encontra-se entre 1 e 100 nm. Para este tipo de precursor normalmente há formação de fases transientes anteriormente à cristalização da mulita, que em geral ocorre em temperaturas próximas a 1300°C. Géis difásicos podem ser formados através de hidrólise rápida de soluções alcóxidas ou salinas. Para este tipo de gel, a energia de ativação para a cristalização da mulita é da ordem de 1000KJ/mol (SCHNEIDER et al., 1994).

Nos estudos de Yuet al. (2000), por exemplo, foi analisado a variação da composição dos precursores no processo de formação da mulita. Os autores prepararam mulita pelo processo sol-gel, e estudaram géis difásicos com razão de alumina/sílica de 68/32; 71,8/28,2; 74/26 e 76/24. O cloreto de alumínio e o TEOS foram usados como fontes de alumínio e sílica, respectivamente. Foi

visto que, a formação da mulita ocorre na temperatura de 1300°C, para todas as composições estudadas.

A diferença de reatividade dos precursores utilizados no processo sol-gel pode ocasionar uma segregação de fases. Entretanto, o nível de homogeneidade pode ser controlado pela ação de aditivos químicos, tais como a uréia, o ácido cítrico, entre outros. Estes aditivos atuam no processo de síntese através do controle das etapas de complexação, hidrólise e condensação dos materiais de partida, alterando a cinética de cristalização dos materiais que se busca sintetizar.

Nesse sentido, Ge et al. (1992) sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando tetraetóxido de silício e nitrato de alumínio. Os autores estudaram o efeito da adição do ácido nítrico, acetato de amônio e hidróxido de amônio na formação da mulita. Os géis sintetizados foram secos em um forno a 100°C durante 24 horas e depois tratados termicamente a 980°C, 1200°C e 1300°C, durante 6 horas. Os resultados de difração de raios X mostraram que foi obtida a fase mulita pura nas três temperaturas estudadas, quando utilizado o ácido nítrico, hidróxido de amônio e acetato de amônio, respectivamente.

De uma forma geral, a adição de aditivos ao sol é normalmente empregada para se obter uma boa homogeneidade do precursor. Isto porque a presença destas substâncias reduz a concentração de íons metálicos livres na solução aquosa, através da formação de complexos solúveis e estáveis com íons metálicos. Sendo assim, estes aditivos químicos proporcionam a distribuição uniforme dos íons presentes no sol (SOUZA, 2003).

A uréia, por exemplo, exerce um controle na hidrólise e condensação de íons Al^{3+} ao atuar como um agente quelante para o íon Al^{3+} , reduzindo a fração de íons Al^{3+} hidratados em solução. Deste modo, o emprego de íons Al^{3+} e uréia pode ser uma alternativa aos alcóxidos de alumínio, frequentemente utilizados na síntese de mulita pelo método sol-gel, pois estes alcóxidos apresentam hidrólise rápida e de difícil controle, o que possibilita uma segregação de fases (FISHER et al., 2001).

Thim et al. (2001) estudaram o papel da uréia na síntese de mulita pelo processo sol-gel, empregando uma solução aquosa de ácido silícico, nitrato de alumínio e uma elevada concentração de uréia. O gel formado foi aquecido em um forno à 50°C durante 20 dias para obtenção de xerogéis, que, após obtidos,

foram levados para um forno inicialmente estabilizado a 1050°C por 50 horas para obtenção da mulita. O difratograma de raios X mostrou que a formação de mulita pseudo-tetragonal cristalizou a partir da calcinação dos xerogéis, sendo esta a fase majoritária. Além da baixa temperatura de cristalização da mulita (1050°C), obteve-se uma pequena fração de espinélio e uma baixa energia de ativação (770 KJ. mol⁻¹). Devido a isto, os autores concluíram que os xerogéis preparados com a uréia apresentaram um grau de homogeneidade muito maior do que os relatados na literatura anteriormente.

Cividanes et al. (2009) sintetizaram mulita a partir de sóis poliméricos e coloidais, utilizando uréia como aditivo. Na obtenção do gel polimérico foram usados como precursores TEOS, nitrato de alumínio, etanol e uréia. Já na obtenção do gel coloidal os precursores usados foram ácido silícico, nitrato de alumínio, água e uréia. Foi visto que a uréia tem um efeito positivo na cristalização da mulita quando o precursor é coloidal e um efeito negativo quando o precursor é polimérico. A adição de uréia no sistema coloidal aumentou a quantidade de mulita cristalizada, além de formar a fase mulita em temperaturas relativamente baixas (1100°C). Já a adição da uréia, no sistema polimérico, provoca a formação de apenas a fase espinélio. Os autores acreditam que o efeito positivo da uréia em géis coloidais está relacionado a sua participação na hidrólise e condensação do alumínio e silício, evitando a segregação da fase. Enquanto o efeito negativo observado nas amostras poliméricas pode ter ocorrido devido a competição entre o nitrato de alumínio, silanol e uréia, pelas poucas moléculas de água presente no precursor polimérico, já que as únicas moléculas de água presentes no gel polimérico são aquelas que fazem parte do nitrato de alumínio.

Estudos mostram que o etileno glicol também influencia a cinética de cristalização da mulita, uma vez que uma molécula de etileno glicol pode ser ligada ao alumínio e ao silício, simultaneamente. Isto foi proposto inicialmente por Mizukami et al. (1997), que obtiveram mulita a partir de TEOS, nitrato de alumínio, etileno glicol e água na temperatura de 1000°C. Eles correlacionaram a influência do etileno glicol na cristalização da mulita com a presença de dois grupos químicos na molécula de etileno glicol. Estes grupos foram considerados capazes de conectar ambos os átomos de alumínio e silício, sugerindo a existência da estrutura Al-OCH₂CH₂O-Si. O precursor de mulita

constituído de tal estrutura tem homogeneidade suficiente para cristalizar mulita a 1000°C.

Campos et al. (2012) estudaram o efeito do etileno glicol na cristalização da mulita pelo processo sol-gel. Neste trabalho os reagentes utilizados foram: metassilicato de sódio, água, nitrato de alumínio e etileno glicol. As amostras foram preparadas com uma razão de volume de etileno glicol/água igual a 0/1, 1/1, 2/1 e 3/1. Através da difração de raios X, os autores observaram que as amostras contendo etileno glicol, tratadas a 900°C foram todas amorfas, enquanto que a presença de picos referentes a fase espinélio foram observados para a amostra sem etileno glicol. Após calcinação a 1000°C a amostra sem etileno cristalizou a fase espinélio e α -alumina, enquanto as amostras com etileno cristalizaram apenas mulita. As amostras sem etileno glicol só desenvolveram mulita após calcinação a 1200°C. Deste modo, concluiu-se que o etileno glicol influencia a cinética de cristalização da mulita.

Já os estudos de Leivoet al. (2008) não apresentaram resultados positivos quanto ao uso de aditivos. Os autores estudaram a influência dos aditivos polietileno glicol (PEG) e polivinilpirrolidona (PVP) na cristalização da mulita, sintetizada pelo método sol-gel. Como precursores na síntese foram utilizados nitrato de alumínio, isopropóxido de alumínio e TEOS. Os autores sintetizaram os géis de mulita sem os aditivos, apenas com o aditivo PEG, apenas com o aditivo PVP e com a mistura dos dois aditivos. Os difratogramas de raios X mostraram que todas as amostras calcinadas a 700 e 800°C foram amorfas. Para as amostras calcinadas a 900°C, a mulita foi detectada apenas na amostra sem os aditivos, enquanto todas as outras foram amorfas. Na temperatura de 1000°C, os difratogramas expressam a formação da mulita para todas as amostras. Segundo os autores, parece indicar que a adição dos aditivos impediu a formação dos núcleos de mulita nas temperaturas abaixo de 1000°C, devido a carência de sítios de nucleação inicial.

Chen e Wei (2001) sintetizaram um gel de mulita pelo método sol-gel que posteriormente revestiu um substrato de sílica por centrifugação, formando um filme. Para critério de comparação os autores preparam dois géis de mulita, o primeiro utilizando como matérias primas o TEOS e a boemita; e o segundo acrescentando o PVP como aditivo. O resultado da difração de raios X para as ambas as amostras mostraram que na temperatura de 1280°C a fase mulita foi

identificada como uma fase secundária de Al_2O_3 . Em 1300°C a mulita foi a principal fase cristalina. Para a preparação dos filmes de mulita, os géis formados com e sem o PVP foram revertidos sobre a placa de sílica e depois sintetizados a 1280°C . Os resultados da microscopia eletrônica de varredura para o filme sem o PVP apresentou fissuras como um mosaico, enquanto que o filme com o PVP apresentou algumas fissuras perto da aresta do substrato de SiO_2 , porém, o resto do filme foi livre de fissuras.

Deve-se destacar que o uso de aditivos também tem influência física na síntese de xerogéis de mulita. Géis sintetizados a partir do método sol-gel apresentam, geralmente, problemas de fratura e quebra da amostra durante a conversão de gel para xerogel. Esta quebra ocorre devido às forças capilares que aparecem durante a secagem. O uso de aditivos produz géis com distribuição uniformes de poros e com menores tensões capilares, prevenindo posteriores fraturas.

Aditivos inorgânicos também podem ser adicionados para reduzir a temperatura de cristalização. Zhang et al. (2010) analisaram a influência do boro na cinética de formação da mulita pelo método sol-gel, a partir de géis monofásicos. Como precursores foram utilizados o nitrato de alumínio, ácido bórico e TEOS. Os padrões de DRX mostraram que todas as amostras são transformadas em mulita após o tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/4$ horas, porém, na amostra sem boro uma pequena quantidade de espinélio coexistiu com a mulita. Em todas as outras amostras dopadas com boro, a fase espinélio não foi detectada. Os autores concluíram que o boro facilita a transformação direta do precursor em mulita e suprime a formação de espinélio. Isto ocorre porque não há a aglomeração da fase rica em alumina, sendo esta suprimida em géis monofásicos dopados com boro, levando, então, ao desaparecimento da fase espinélio, resultando em um gel com alta homogeneidade química, como foi conseguido neste estudo.

Bennadjiet al. (2010) sintetizaram mulita dopada com bismuto pelo processo sol-gel. Foram usados TEOS, nitrato de alumínio e nitrato de bismuto como reagentes. Sete amostras foram sintetizadas, variando os teores de bismuto de 0 a 88%. Foi visto que, com baixos teores de bismuto a fase mulita é cristalizada em temperaturas acima de 1000°C . Porém, quando o teor de bismuto excede 5%, a mulita já não é mais obtida.

Kurajica et al. (2011) estudaram a cinética de cristalização da mulita sintetizada por sol-gel, sendo esta dopada com lantânio. Os precursores utilizados na preparação do gel foram o TEOS, nitrato de alumínio e nitrato de lantânio, dissolvidos em etanol. A solução obtida foi agitada sob condições de refluxo em 60°C por 8 dias, em seguida, seca a 110°C por 3 dias, e então, pirolisada a 700°C por 2 horas para decomposição das fases orgânicas, enfim, calcinada a 1000°C. Através dos patamares de DRX, foi observado que a mulita é a única fase cristalina formada na amostra não dopada. Enquanto que, todas as amostras dopadas com lantânio, apresentaram a formação da fase espinélio juntamente com a fase mulita. Também foi observado que, a quantidade da fase mulita formada diminuiu com o aumento do teor de lantânio.

Roy et al. (2013) sintetizaram mulita dopada com os metais cobalto, níquel e cobre via sol-gel, na temperatura de 1000°C. Através da análise de DRX foi visto que todas as amostras dopadas apresentam maior formação de fase mulita comparadas com as amostras não dopadas. Porém, as amostras com teores mais elevados de dopantes, acima de 0,1% em mol, diminuíram ligeiramente a formação de mulita, levando à formação de outras fases.

Liu et al. (2013) investigaram o efeito da boemita sobre o comportamento de cristalização da mulita, formada a partir do método sol-gel. Como precursores na síntese da mulita foram usados o isopropóxido de alumínio, nitrato de alumínio, TEOS e ácido nítrico. Após a preparação do sol de mulita, foi adicionada a boemita em 1%, 2,5%, 5% e 10%, formando xerogéis híbridos. Os patamares de DRX dos xerogéis híbridos sintetizados a 1200°C, mostraram que com o aumento do teor de boemita os picos do espinélio Al-Si tornaram-se mais intensos, e os picos da mulita menores, mostrando que a adição da boemita suprime a formação da mulita. Os resultados de DRX também mostraram que a adição da boemita aumentou a temperatura de formação da fase mulita.

A adição de solventes no processo sol-gel é necessária para aumentar o contato entre as fontes de alumínio e silício. A maioria dos processos sol-gel reportados na literatura, para síntese de mulita, usam etanol como solvente, mas outros solventes também são usados. A escolha dos solventes, tal como já observado para os precursores, é de extrema importância no processo de

síntese, podendo gerar produtos diferentes ou características finais diferentes nos materiais obtidos.

Amutharani e Gnanam (1999) sintetizaram mulita pelo processo sol gel. Foram utilizados como precursores o nitrato de alumínio e o TEOS. Os reagentes foram misturados com álcool isopropílico à temperatura ambiente, e agitados por 3 horas. O pH da solução foi mantido em 3,5. A solução obtida formou um gel a 65°C, que em seguida foi seco a 110°C e, posteriormente, calcinado nas temperaturas de 900 à 1300°C durante 1 hora. Os resultados de ATD mostraram que o processo de mulitização começou em 971°C e a partir da análise de DRX, foi visto que a fase cristalina mulita ortorrômbica foi formada a 1100°C e a mulitização do sistema se completou a 1300°C.

Janackovicet al. (1999) em seus estudos produziram xerogéis e aerogéis de mulita pelo processo sol-gel, utilizando como precursores cloreto de alumínio, éter dietílico, tetracloreto de carbono e TEOS. A síntese foi realizada dissolvendo o cloreto de alumínio em uma mistura de éter dietílico e de tetracloreto de carbono e, em seguida adicionado o TEOS. A gelificação ocorreu em autoclave à 110°C. Para a obtenção dos xerogéis, o gel obtido foi seco em estufa à 130°C por 8 horas, numa corrente de N₂. Para a obtenção dos aerogéis, o gel foi seco a 40°C e 200bar por 8 horas em autoclave. Os xerogéis e aerogéis obtidos foram calcinados nas temperaturas de 900°C a 1400°C durante 2 horas. De acordo com os patamares de DRX, tanto os xerogéis como os aerogéis formam mulita a 900°C, porém, a cristalinidade dos xerogéis foi superior a dos aerogéis. Além do que, nos xerogéis esta cristalinidade é aumentada com a temperatura, e se mantém inalterada para os aerogéis.

Padmajaet al. (2001) também sintetizaram mulita pelo método sol gel. Os autores utilizaram boemita e TEOS como precursores na síntese e como solvente água em pH básico. O gel obtido foi calcinado a várias temperaturas (200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1250, 1300 e 1400°C). Os padrões de DRX mostraram que a 1200°C é formada apenas a fase espinélio, e à medida que a temperatura é elevada para 1250°C ocorre a formação da mulita ortorrômbica.

Sola et al. (2006) prepararam géis monofásicos de mulita, também pelo processo sol-gel. Foram usados como reagentes o nitrato de alumínio e o TEOS. Para a síntese da mulita, primeiramente o nitrato de alumínio foi

dissolvido em etanol, sob refluxo. Em seguida, foi adicionado o TEOS. A solução obtida foi mantida sob refluxo durante 7 dias e, então, envelhecida por 1 mês. O gel obtido foi finalmente seco e calcinado nas temperaturas de 900 à 1600°C por 2 horas. A partir dos difratogramas de raios X foi observado a formação da fase mulita já a 900°C e, a medida que a temperatura aumenta a fase mulita torna-se mais rica em SiO₂.

Chen e Gu (2009) também sintetizaram um gel de mulita através do método sol-gel. Como precursores da síntese foram utilizados isopropóxi de alumínio, nitrato de alumínio e TEOS. Uma solução aquosa, com a seguinte proporção [Al]:[Si]:[H₂O] = 3:1:50, foi preparada a partir do nitrato de alumínio e água, em seguida o isopropóxi de alumínio e o TEOS foram adicionados a esta solução e agitados a temperatura ambiente durante 20 horas até que o isopropóxi de alumínio se dissolve-se totalmente. Não foi indicado o pH da solução. O gel obtido por eles foi posteriormente fiado, obtendo-se fibras, que foram calcinadas da temperatura ambiente até 1400°C, com intervalos de 100°C. Os resultados de DRX mostraram a cristalização da mulita a partir da temperatura de 900°C.

Yoshida et al. (2010) sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando como materiais precursores o isopropóxido de alumínio e o TEOS, adicionados a 50 ml de etanol. Esta solução inicial foi agitada a 35°C durante 24 horas, em seguida aquecida a 60°C e agitada por mais 2 horas. Logo após foi adicionado 20 ml de água. O gel obtido foi então tratado termicamente de 1000 a 1300°C por 4 horas. Os resultados de DRX mostraram que a fase mulita foi formada na temperatura de 1200°C. A microscopia eletrônica de varredura revelou que os pós de mulita apresentaram uma morfologia fibrosa. Foi visto, também, que a área superficial das amostras diminuiu com a elevação da temperatura. Os autores atribuíram esta diminuição da área superficial ao fato de que, durante o tratamento térmico, ocorre desidratação, decomposição, queima de componentes orgânicos, cristalização e crescimento de grãos. Em seguida, o número e o tamanho dos poros diminuem, resultando numa diminuição da área superficial.

O valor do pH de um sol constituído por partículas dispersas de um ou mais tipos de óxidos metálicos influencia a estabilidade da dispersão, podendo levar à peptização, ao crescimento, à coagulação, à aglomeração e a

interações específicas entre as partículas (CHU et al., 1997). Desta forma, o pH tem influência na fase formada. Isto foi estudado por Lee et al. (2002), que analisaram o efeito do pH e da temperatura sobre o comportamento de sinterização e morfologia da mulita obtida pelo processo sol-gel. Foram sintetizadas duas amostras, a primeira com $\text{pH} < 2$ (forma ácida), e a segunda com $\text{pH} > 8$ (forma básica). Tais amostras foram calcinadas de 1000 à 1600°C. Os resultados mostraram que a fase mulita para a amostra ácida é formada em 1200°C, enquanto foi necessário temperaturas superiores para a formação da mulita na amostra básica. O pH afetou, também, a morfologia das amostras, onde a amostra ácida teve uma morfologia em forma de agulhas, enquanto a amostra básica teve uma morfologia do tipo bastonete.

Huang et al. (1997) também estudaram a influência do pH na cinética de cristalização da mulita. O TEOS e o cloreto de alumínio foram usados como precursores, e o solvente usado foi a água. Os autores observaram que sob condições fortemente ácidas ($\text{pH}=1,5$) foi melhorada a escala de mistura dos componentes Si e Al, levando a formação da mulita em 1200°C. Já em condições fortemente básicas ($\text{pH}=11,5$) provavelmente ocorreu heterogeneidades na escala de misturas dos componentes Si e Al, levando a formação da mulita em apenas 1350°C.

A quantidade de água presente na reação também é um parâmetro de fundamental importância na cinética de cristalização da mulita. Como mostrado nos estudos de Oliveira et al. (2010), que analisaram a influência do teor de água na cinética de cristalização da mulita sintetizada a partir do método sol gel. Os precursores utilizados neste estudo foram o nitrato de alumínio e TEOS, onde foi variado a relação água/álcool no sistema de 0 a 1. Os sóis preparados foram secos a 60°C até a formação dos xerogéis, que ocorreu em quatro semanas. Os resultados de DRX para os xerogéis calcinados a 900°C revelaram que todas as amostras são amorfas. Na temperatura de 1000°C verificou-se que a amostra obtida em meio puramente aquoso continuou amorfa enquanto, a amostra cujo solvente foi apenas álcool, cristalizou apenas a fase mulita. Concluindo-se, então, que a variação do teor de água durante a síntese, interfere no processo de cristalização, tendo um efeito negativo, já que os níveis de homogeneidade dos precursores mulita foram reduzidos nas amostras que foi adicionado água. Oliveira et al. (2010) relacionaram este

efeito negativo da água com o produto químico da reação de hidrólise rápida entre a água e as moléculas de TEOS, onde as moléculas de água reagem com o TEOS formando moléculas de etanol e silanol ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Silanol é muito mais instável na presença de água e reage por uma reação de condensação formando pequenas moléculas de oligômeros, que também reagem entre si formando oligômeros maiores. O tamanho dos oligômeros depende da quantidade de água presente no meio, e os efeitos negativos relacionados com a presença de água no precursor mulita é mais intenso quanto maior o tamanho dos oligômeros.

Recentemente vários pesquisadores vêm estudando a síntese da mulita (ZHANG et al. 2014; SEMBIRING et al. 2014; KHATIM et al. 2014; YU et al. 2014; ILÍC et al. 2014), enfocando principalmente a síntese por sol-gel, abordando a produção de nano fibras, do uso de diferentes precursores, da proporção de Si e Al e a influência de dopantes. O que destaca a importância da mulita em pesquisas da atualidade.

Diante de tudo que foi exposto até aqui, destaca-se o elevado potencial do método sol-gel, como também a importância dos parâmetros escolhidos na síntese da mulita pelo método sol-gel. Através desta revisão foi possível observar que a temperatura de cristalização e as fases cristalizadas são influenciadas significativamente pelo tipo de solvente, fontes de silício e alumínio usados, a presença ou ausência de aditivos, etc. Assim, percebe-se a necessidade de mais estudos envolvendo a síntese de mulita pelo método sol-gel analisando a influência dos tipos de solventes e de pesquisas abordando o método Pechini na obtenção da mulita, devido a escassez de trabalhos nesses pontos específicos na literatura mundial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia para a realização desta pesquisa foi dividida em duas partes. A primeira parte refere-se a preparação das amostras pela Rota Pechini, e a segunda parte é referente as amostras preparadas pelas rotas de gelificação lenta e gelificação rápida.

4.1 Parte I: Rota Pechini

4.1.1 Materiais

Nesta primeira etapa da pesquisa foram utilizados os seguintes reagentes:

- Água destilada;
- Álcool etílico, PA (Santa cruz);
- Álcool isopropílico, PA (Cinética);
- THF, 99% (Nuclear);
- Ácido clorídrico (Fmaia);
- Hidróxido de amônio (Vetec);
- Ácido cítrico monohidratado, 99% (Neon);
- Etileno glicol, 99% (Synth);
- Nitrato de alumínio, 98% (Neon);
- TEOS, 99% (Fluka).

4.1.2 Metodologia

A síntese de mulita pela Rota Pechini foi realizada por 5 metodologias distintas, denominadas de metodologias A, B, C, D e E.

Metodologia A

Nesta metodologia, a síntese foi realizada da seguinte maneira: foi adicionado 50 ml de água destilada e 50 ml de álcool etílico em um becker a

uma temperatura de aproximadamente 70°C (temperatura controlada por termômetro) em uma placa de aquecimento. O ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente. A relação usada entre o ácido cítrico e os cátions metálicos foi de 3:1. O sistema foi mantido sob agitação constante auxiliado por um agitador magnético. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados, também de forma fracionada para melhor homogeneização, cujo procedimento ocorreu em torno de 20 minutos.

O agente polimerizante, etileno glicol, foi adicionado após homogeneização desta mistura prévia, sob agitação contínua, aumentando-se a temperatura da placa até 120°C de forma a dar início às reações de esterificação e poliesterificação, formando o gel. Este gel, foi então calcinado à 450°C/2 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz, passado em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e calcinado nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção da fase desejada. As amostras foram denominadas G1/1100 e G1/1200, respectivamente.

O processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia A, está apresentado de forma simplificada na Figura 4.1.

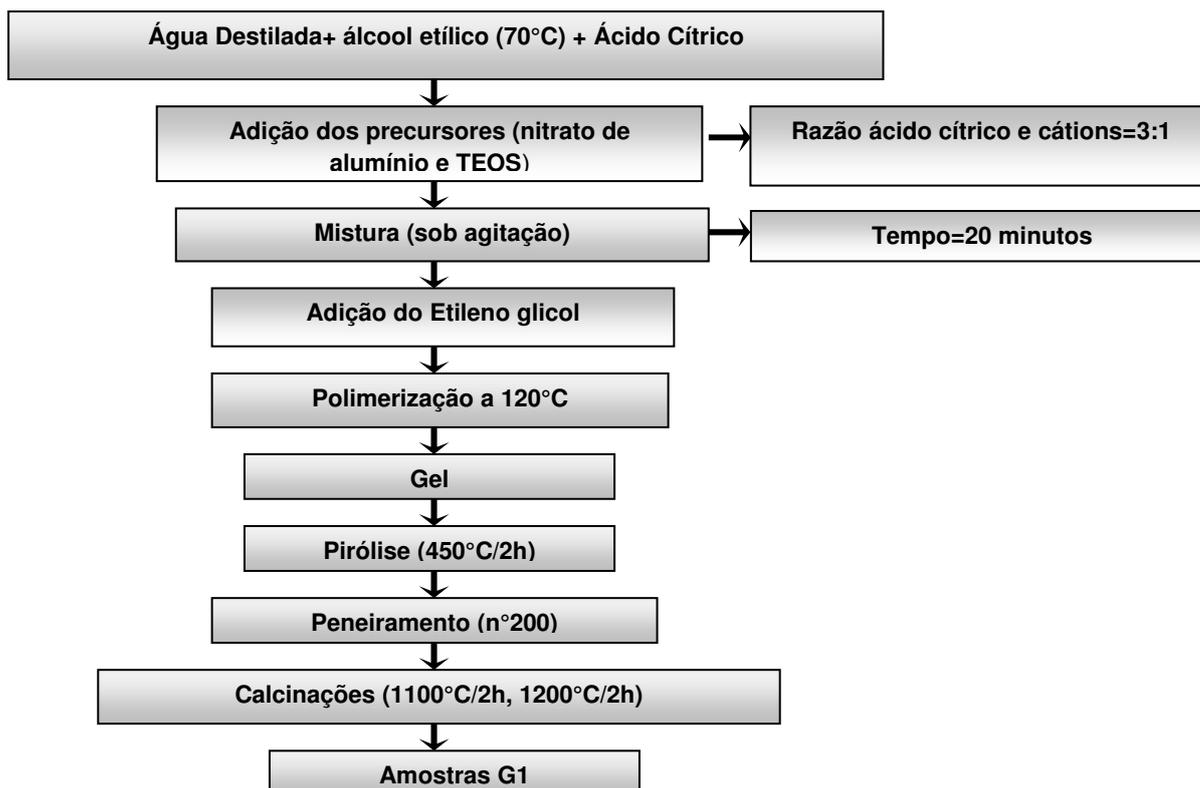


Figura 4.1. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia A.

Metodologia B

Nesta metodologia, a síntese se deu da seguinte maneira: foi adicionado 25 ml de água destilada e 25 ml de álcool etílico em um becker, e em seguida adicionou-se o TEOS, esta solução foi aquecida utilizando uma placa aquecedora, a uma temperatura de 70°C, a qual permaneceu em agitação para total dissolução. Ao mesmo tempo, em outro becker, sob as mesmas condições, foi adicionado o nitrato de alumínio, que também permaneceu em agitação para total dissolução dos precursores. Após este procedimento, os mesmos foram misturados, e permaneceram sob agitação e aquecimento constantes (70°C), para total homogeneidade do sistema, durante 20 minutos. Logo após, foi adicionado o ácido cítrico, de forma fracionada, e em seguida adicionado o etileno glicol.

A relação usada entre o ácido cítrico e os cátions metálicos também foi de 3:1. A temperatura da placa foi aumentada para 120°C iniciando às reações de esterificação e poliesterificação, formando o gel. O gel formado também foi calcinado à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/ min, para

eliminação da matéria orgânica. Em seguida, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz e passados em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e calcinado nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras denominadas G2/1100 e G2/1200, respectivamente.

O processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia B está apresentado de forma simplificada na Figura 4.2.

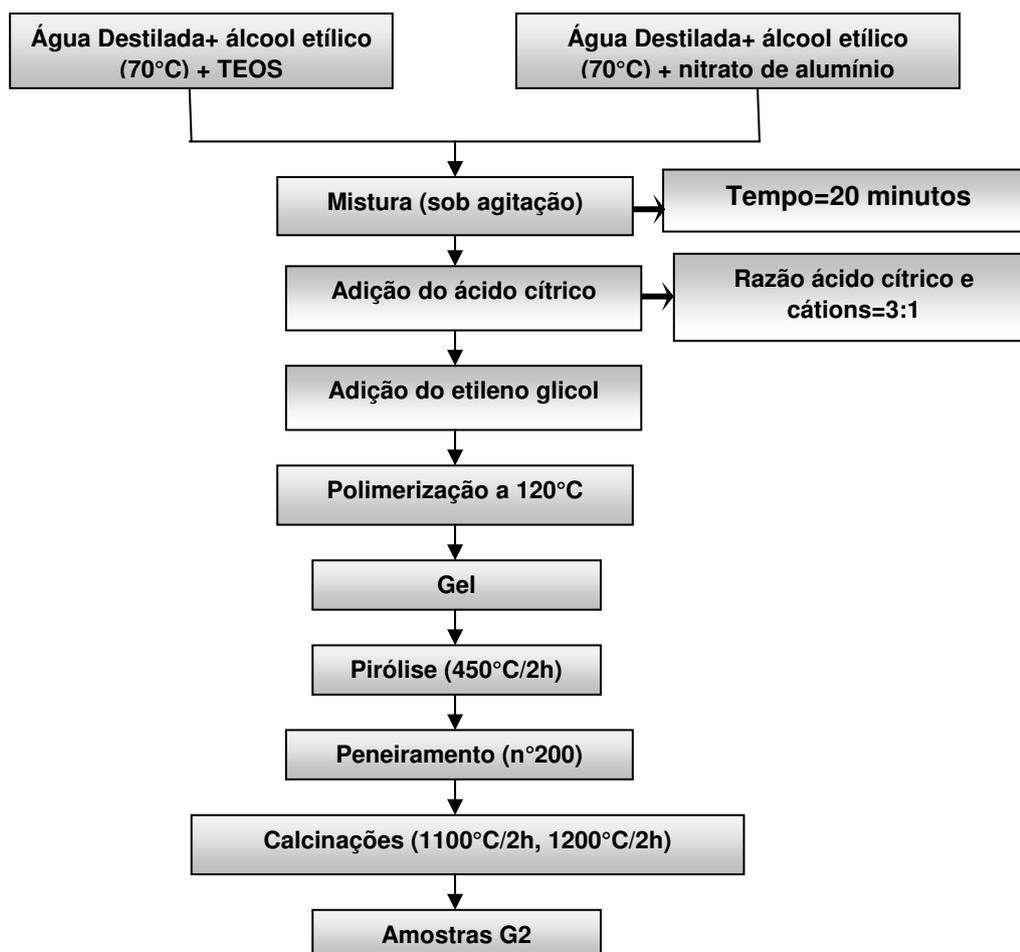


Figura 4.2. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia B.

Metodologia C

Nesta metodologia, o tempo de interação entre o ácido cítrico e os precursores metálicos foi aumentado para 8 horas, e a proporção usada entre o ácido cítrico e cátions metálicos foi alterada para 1:1. A síntese se deu da seguinte maneira: foi adicionado 50 ml de água destilada e 50 ml de álcool etílico em um becker a uma temperatura de 70°C em uma placa de aquecimento. Em seguida o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada

para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados, também, de forma fracionada para melhor homogeneização. Esta mistura prévia permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada durante 8 horas. Após este tempo, o etileno glicol foi adicionado ao sistema. Neste momento a temperatura da placa foi aumentando até 120°C, formando-se, assim, o gel.

O gel foicalcinado à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Em seguida, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz e passado em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e, posteriormente calcinado nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo as amostras denominadas G3/1100 e G3/1200, respectivamente.

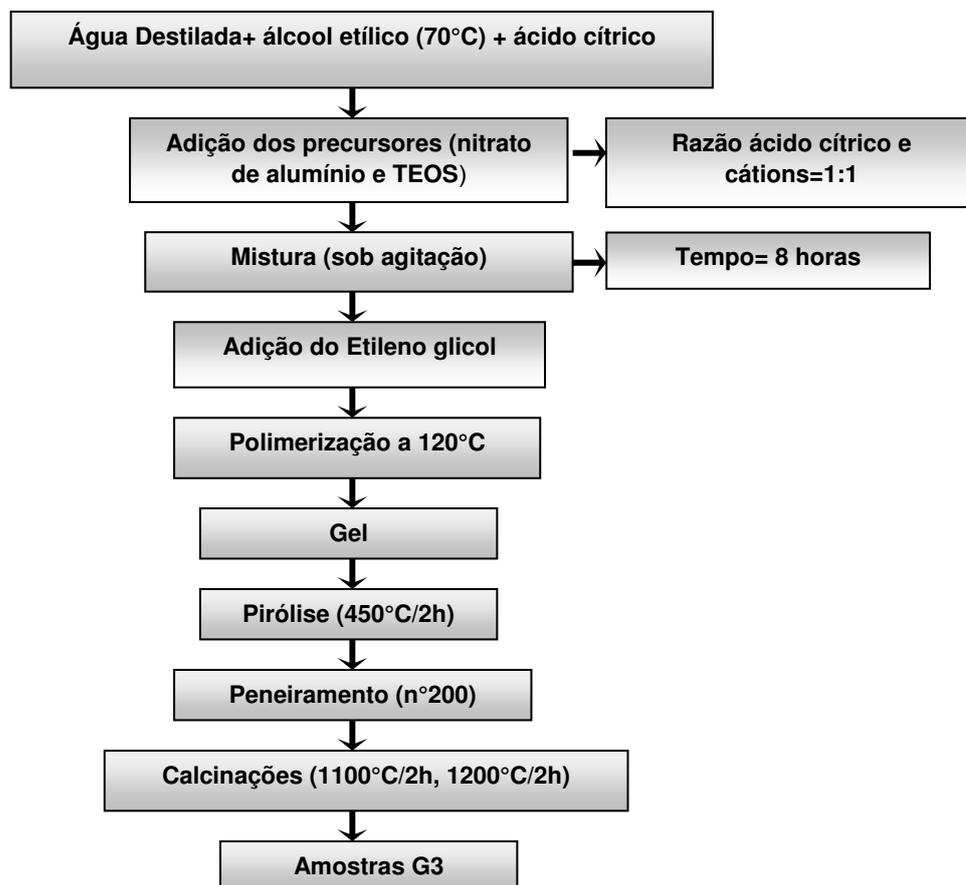


Figura 4.3: Fluxograma do processo de síntese das amostras obtida metodologia C.

O processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia C está apresentado de forma simplificada na Figura 4.3.

Metodologia D

Nesta metodologia, o tempo de interação entre o ácido cítrico e os precursores metálicos permaneceu em 8 horas, porém, o solvente utilizado foi apenas o álcool etílico, variando as proporções usadas entre o ácido cítrico e cátions metálicos de 1:1 e 3:1. A síntese se deu da seguinte maneira: foi adicionado 100 ml de álcool etílico em um becker a uma temperatura de 70°C sobre uma placa de aquecimento. Em seguida o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados, também de forma fracionada para melhor homogeneização. Esta mistura prévia permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada durante 8 horas.

Após este tempo, o etileno glicol foi adicionado ao sistema, em seguida, aumentou-se a temperatura da placa até 120°C, formando o gel. O gel foi calcinado à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/ min. Posteriormente, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz e passado em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e calcinado na temperatura de 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo as amostras denominadas P1/1200, quando a proporção ácido cítrico/cátions foi 1:1, e 32/1200 quando a proporção ácido cítrico/cátions foi de 3:1.

O processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia D está apresentado de forma simplificada na Figura 4.4.

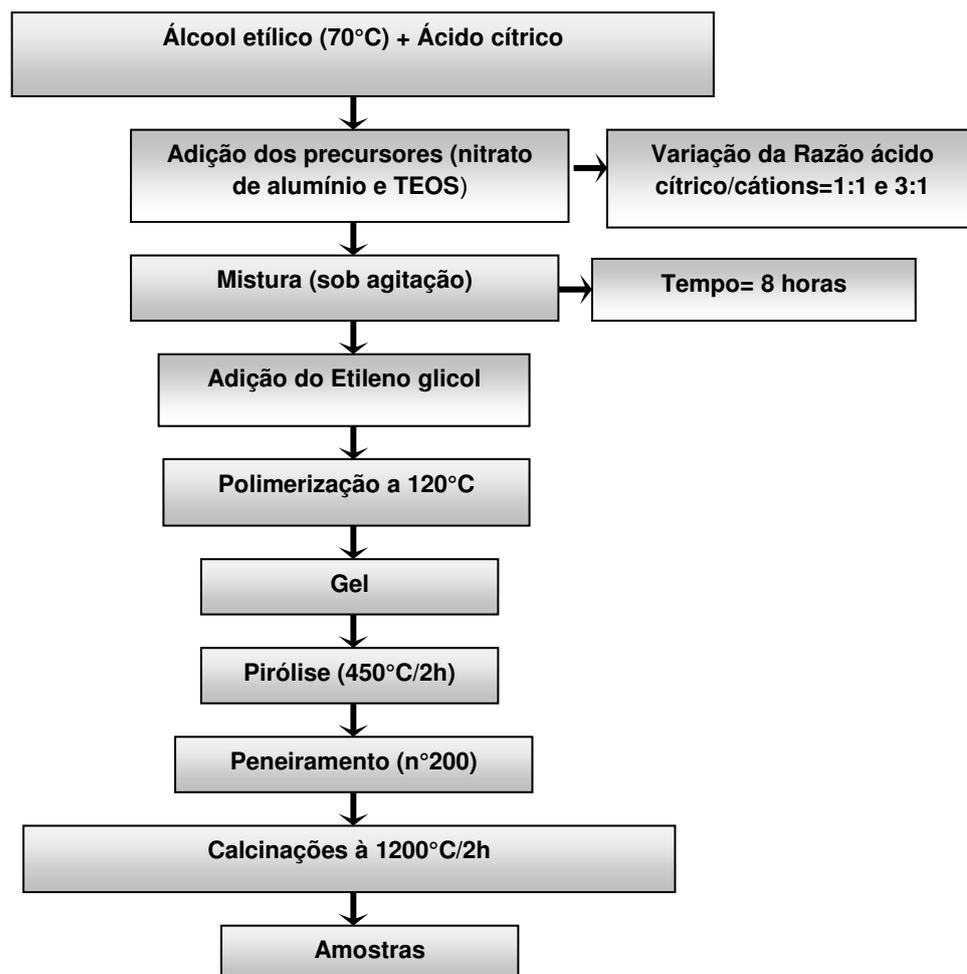


Figura 4.4. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia D.

Metodologia E

Nesta metodologia, o tempo de interação entre os precursores metálicos foi mantido em 8 horas, e a proporção usada entre o ácido cítrico e cátions metálicos também permaneceu em 1:1. Foram realizadas sínteses distintas variando os solventes utilizados. Como solventes utilizou-se álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada (foi usado ácido clorídrico, deixando-a com $\text{pH} \cong 2$) e água basificada (foi usado hidróxido de amônio, deixando-a com $\text{pH} \cong 12$), sendo as amostras denominadas P1, P2, P3, P4 e P5, respectivamente. A síntese foi feita adicionando 100 ml do solvente em um becker a uma temperatura de 70°C , sobre uma placa de aquecimento. Em

seguida, o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação.

Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados, também, de forma fracionada para melhor homogeneização. Esta mistura prévia permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada durante 8 horas. O etileno glicol foi então adicionado ao sistema, e a temperatura da placa foi aumentada até 120°C, formando o gel. Este procedimento foi repetido para cada solvente estudado. Os géis formados foram pirolisados à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados em um almofariz e passados em peneira ABNT n°200 (0,074mm). As amostras foram calcinadas a 1100 e 1200°C, tendo recebido a denominação PX/1100 e PX/1200 (sendo X igual a 1, 2, 3, 4 ou 5, quando do uso de álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada como solvente, respectivamente).

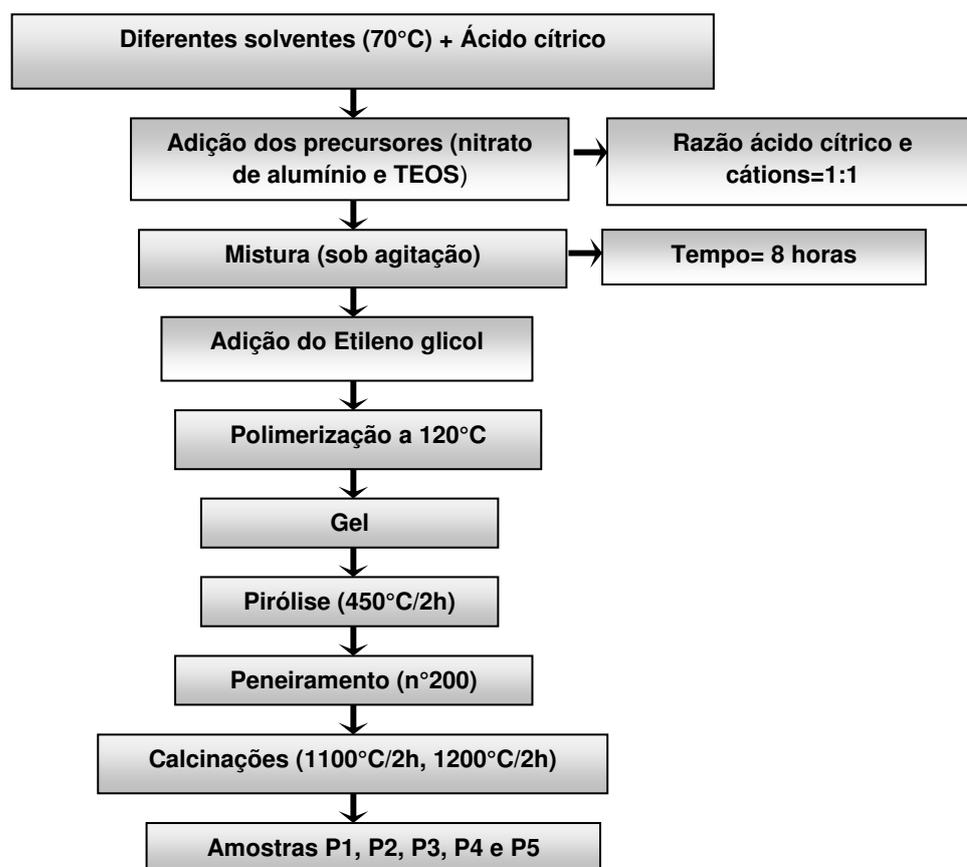


Figura 4.5: Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pela metodologia E.

O processo de síntese dos pós obtidos pela metodologia E, está apresentado de forma simplificada na Figura 4.5.

4.2 Parte II: Rota por gelificação lenta e gelificação rápida

4.2.1 Materiais

Nesta segunda etapa da pesquisa foram utilizados os seguintes reagentes:

- Água destilada;
- Álcool etílico, PA (Santa cruz);
- Álcool isopropílico, PA (Cinética);
- THF, 99% (Nuclear);
- Ácido clorídrico (Fmaia);
- Hidróxido de amônio (Vetec);
- Nitrato de alumínio, 98% (Neon);
- TEOS, 99% (Fluka).

4.2.2 Metodologia

A síntese de mulita nesta segunda etapa foi realizada por duas metodologias distintas, denominadas gelificação lenta (refluxo) e gelificação rápida.

Gelificação lenta (Refluxo)

Para a preparação da mulita usando gelificação lenta (refluxo), foi estudado as influências dos solventes utilizados e da concentração das soluções. Foram analisados cinco solventes distintos, sendo estes: álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada (foi usado ácido clorídrico, deixando-a com $\text{pH} \cong 2$) e água basificada (foi usado hidróxido de amônio, deixando-a com $\text{pH} \cong 12$). Foram estudados dados da literatura (YOSHIDA et al., 2010; ZHANG et al., 2009; KURAJICA et al., 2011) e analisado as

quantidades dos reagentes usados na síntese de mulita pelo método sol gel. Comparando-se valores da literatura com os valores usados nesse trabalho, classificou-se as soluções como de baixa e alta concentração.

As soluções com baixa concentração foram realizadas da seguinte maneira: 100 ml do solvente em um balão volumétrico de 3 bocas, a uma temperatura de 60°C (temperatura controlada por termômetro) sobre uma placa de aquecimento. Então, foi adicionado à solução 5,21 ml de TEOS e 28,17 g de nitrato de alumínio. Este sistema foi mantido sob refluxo durante 5 dias com agitação constante e temperatura controlada em 60°C. Passados os 5 dias, a solução obtida foi mantida em estufa por mais 4 dias, também com temperatura controlada em 60°C, formando um gel.

Para a preparação das soluções com alta concentração, foi realizado o mesmo procedimento descrito acima para a solução com baixa concentração, porém os valores dos reagentes utilizados foram alterados, sendo estes: 100ml do solvente, 19,51 ml de TEOS e 105,52 g de nitrato de alumínio.

Passados os 4 dias na estufa, usando os diferentes solventes e concentrações, os géis obtidos foram calcinados a 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados em um almofariz, passados em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e calcinados nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção da fase mulita.

O processo de síntese dos pós obtidos, por meio da gelificação lenta (refluxo), está apresentado de forma simplificada na Figura 4.6

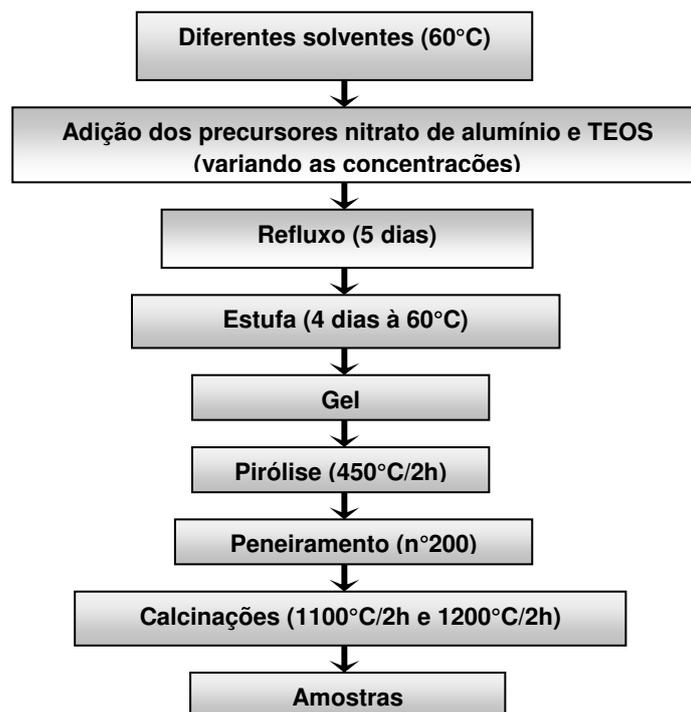


Figura 4.6. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas por gelificação lenta .

A nomenclatura adotada para descrever as amostras sintetizadas foi a seguinte:

X-Y-Z-Temperatura,

onde, X representa o solvente utilizado (Et, álcool etílico; Iso, álcool isopropílico; THF, THF; AC, água acidificada; AB, água básica); Y representa a concentração (BC, baixa concentração; AC, alta concentração); Z representa a rota (GL, gelificação lenta; GR, gelificação rápida); Temperatura, representa a temperatura de calcinação. A Tabela A.1, em apêndice, apresenta todas as codificações utilizadas para a identificação das amostras sintetizadas por gelificação lenta.

Gelificação Rápida

Para a preparação da mulita usando gelificação rápida foram usados álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada (foi usado ácido clorídrico, deixando-a com $\text{pH} \cong 2$) e água basificada (foi usado hidróxido de amônio, deixando-a com $\text{pH} \cong 12$), como solventes. As soluções foram

preparadas com baixa e alta concentração, variando o tempo de permanência em estufa em 1 e 3 dias, e em 1, 2, 3 e 4 semanas.

A síntese com baixa concentração foi realizada da seguinte maneira para cada solvente: 100 ml do solvente em um becker, a uma temperatura de 60°C (temperatura controlada por termômetro) sobre uma placa de aquecimento. Adicionou-se à solução 5,21 ml de TEOS e 28,17 g de nitrato de alumínio. Este sistema foi agitado durante 5 minutos, com temperatura controlada em 60°C e, em seguida colocado em estufa durante 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas. A temperatura foi controlada em 60°C.

Para a preparação das soluções com alta concentração, foi realizado o mesmo procedimento descrito acima para a solução com baixa concentração, porém, os valores dos reagentes utilizados foram alterados, sendo estes: 100ml do solvente, 19,51 ml de TEOS e 105,52 g de nitrato de alumínio.

As amostras obtidas foram calcinadas a 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados em almofariz, passados em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e calcinados nas temperaturas de 1100 e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção da fase mulita.

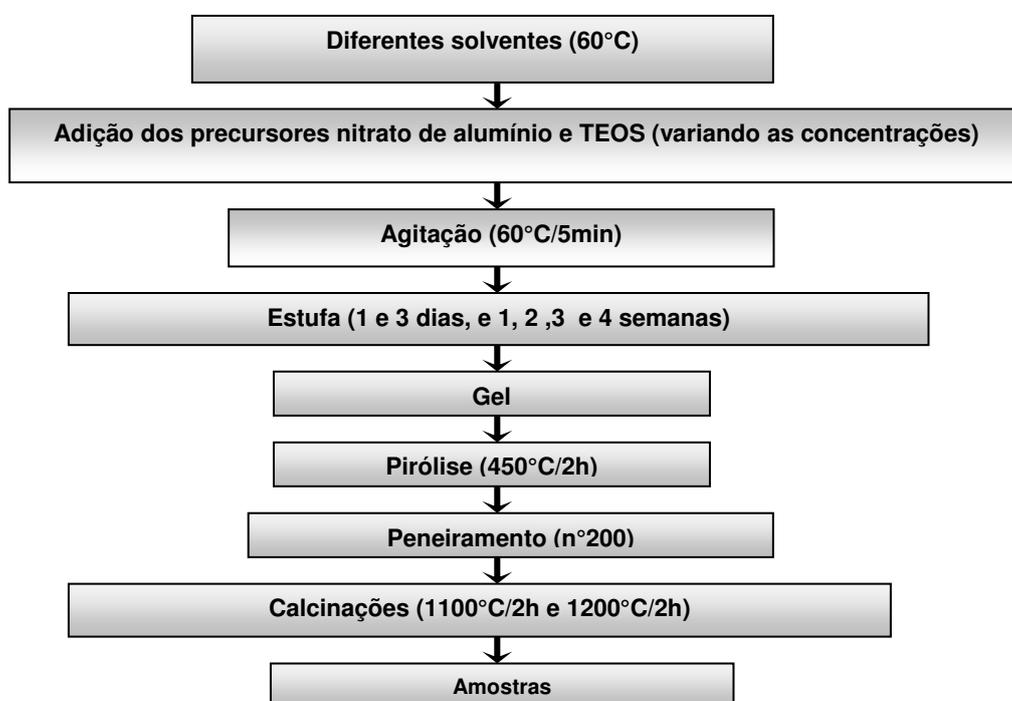


Figura 4.7. Fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas por gelificação rápida.

O processo de síntese dos pós obtidos, por meio da gelificação rápida, está apresentado de forma simplificada na Figura 4.7.

A nomenclatura adotada para descrever as amostras sintetizadas nesta metodologia foi a seguinte:

X-Y-Z-P-Temperatura,

onde, X representa o solvente utilizado (Et, álcool etílico; Iso, álcool isopropílico; THF, THF; AC, água acidificada; AB, água básica); Y representa a concentração (BC, baixa concentração; AC alta concentração); Z representa a rota (GL, gelificação lenta; GR, gelificação rápida); P representa o período de cura em estufa (1D, um dia; 3D, três dias; 1S, uma semana; 2S, duas semanas; 3S, três semanas; 4S, quatro semanas); Temperatura representa a temperatura de calcinação. As Tabelas A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6, em anexo, apresentam todas as codificações utilizadas para a identificação das amostras, sintetizadas por gelificação rápida. Esta nomenclatura foi usada tanto nesta rota como na rota de gelificação lenta.

4.3 Caracterizações

As amostras sintetizadas pelas diferentes rotas foram caracterizadas estruturalmente por meio da difração de raios X (DRX). Foi realizada a caracterização das amostras na forma de géis (antes das calcinações) e de pó (após calcinação) obtidas através das análises térmicas (TG e ATD). As amostras também foram caracterizadas fisicamente por adsorção de nitrogênio-N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.3.1 Difração de raios X

As amostras sintetizadas pelo método sol-gel, pelas diferentes rotas, foram caracterizadas por difração de raios X, para identificação das fases formadas e do percentual de cristalinidade.

Para esta finalidade utilizou-se um difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação α do cobre e varredura de 10 a 70°,

localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

Para identificação das fases utilizou-se o programa da Shimadzu (Pmgr) e o banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida no programa da Shimadzu Crystallinity, o qual utilizou-se o coeficiente de correção de Lorentz, onde foi possível calcular o percentual de fase cristalina.

4.3.2 Análise térmica

Das amostras obtidas pelas diferentes rotas sol-gel, apenas as que cristalizaram mulita foram caracterizadas por análise térmica diferencial e gravimétrica, a fim de avaliar as perdas de massa ocorridas durante o aquecimento do material.

A amostra P1 sintetizada por Pechini (usando o álcool etílico como solvente) foi caracterizada por análise térmica tanto na forma de gel (antes da calcinação) como na forma de pó (após calcinação).

Para esta finalidade utilizou-se um analisador térmico da Shimadzu, modelo TA-60, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1200°C.

4.3.3 Análise por adsorção de nitrogênio

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Anteriormente a obtenção das isotermas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de 200°C/6h com massa de aproximadamente 2g. As isotermas foram obtidas em um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics, com corrida de 40 pontos. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Foi obtida a isoterma apenas da amostra P1/1200 sintetizada pela Rota Pechini, juntamente com a medida da área específica. Na gelificação lenta apenas as amostras sintetizadas em alta concentração, calcinadas a 1200°C, foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio. Na gelificação rápida foram realizadas a medida da área superficial apenas das amostras sintetizadas em baixa concentração e com menor tempo em estufa, todas calcinadas a 1200°C.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

Os aspectos morfológicos, das amostras obtidas por todas as rotas de síntese estudadas foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras na forma de pó cerâmico foram dispersas em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão obtida, bem diluída, foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com uma fina camada de ouro, utilizando um metalizador modelo SC-701 da Sanyu Electron, com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para análise.

Pela rota Pechini, apenas a amostra P1/1200 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Na gelificação lenta apenas as amostras sintetizadas em alta concentração, calcinadas a 1200°C, foram analisadas. Na gelificação rápida apenas as amostras sintetizadas em baixa concentração e com menor tempo em estufa, todas calcinadas a 1200°C, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura.

As seguintes amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura: a amostra P1/1200 pela Rota Pechini; as amostras sintetizadas em alta concentração pela gelificação lenta e calcinadas a 1200°C; as amostras sintetizadas em baixa concentração e com menor tempo na estufa utilizando a gelificação rápida, calcinadas a 1200°C. Para esta finalidade utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG) e também foi utilizado um microscopia eletrônico de varredura da Philips modelo XL-30 FEG, localizado no Laboratório de

Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio da marca Philips modelo CM-120, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar). Apenas a amostra P1, sintetizada pela rota Pechini, e as amostras Et-AC-GL e Iso-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração, foram analisadas por esta técnica, ambas calcinadas a 1200°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese Utilizando a Rota Pechini

5.1.1 Difração de raios X

A Figura 5.1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras G1/1100 e G1/1200, sintetizadas pela metodologia A, nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, respectivamente.

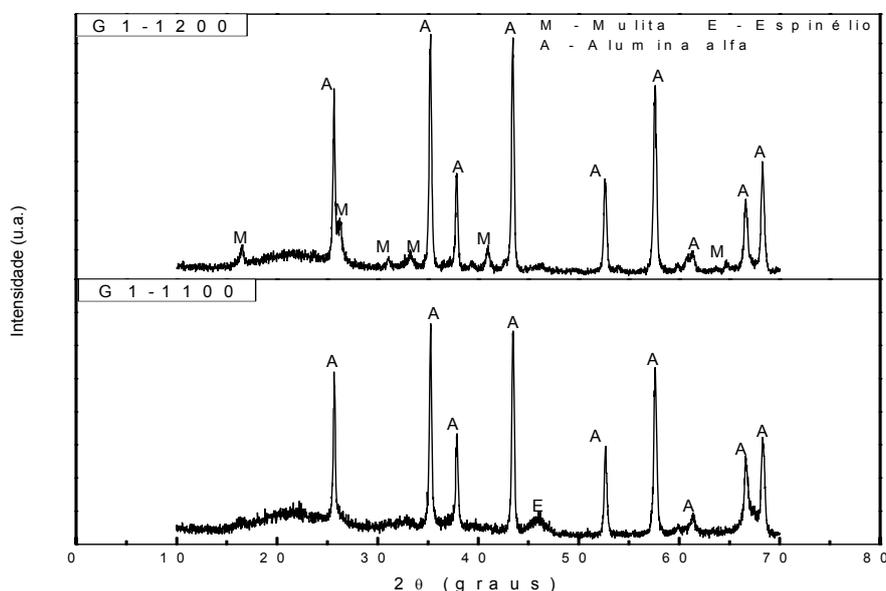


Figura 5.1. Difratogramas de raios X das amostras G1/1100 e G1/1200.

Pode-se observar na Figura 5.1, que a amostra calcinada a 1100°C, apresenta picos característicos da fase α -alumina (JCPDS 46-1212), e um discreto pico de espinélio $\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$ (JCPDS 37-1483), indicando que a temperatura de 1100°C não foi suficiente para a formação da fase mulita. Esta amostra apresentou uma cristalinidade de 58,5%. O desenvolvimento da fase espinélio durante a síntese de mulita é bem conhecida na literatura, sendo caracterizada como uma fase intermediária, precursora, que se desenvolve em alguns sistemas (dependendo das matérias primas utilizadas e das condições de aquecimento) durante a síntese da mulita. No presente estudo o seu aparecimento em temperatura da ordem de 1100°C indica que, provavelmente,

os átomos de Al e Si não estão intimamente associados em um nível atômico, sendo necessário o aquecimento em temperaturas mais elevadas para a formação da mulita.

Com a elevação da temperatura para 1200°C, já é possível identificar a fase mulita (JCPDS 15-0776), porém, observa-se picos referentes à fase α -alumina, tendo a amostra uma cristalinidade de 71,6%. Com o aumento da temperatura o processo de difusão dos íons metálicos aumenta, favorecendo a formação da fase desejada, no entanto, a amostra G1-1200, ainda possui a α -alumina como fase majoritária. Isto, provavelmente, pode estar relacionado aos íons metálicos em solução que interagem com o ácido cítrico em maior ou menor grau., cujo grau de interação é medido pela relação entre os íons quelatados e os íons livres, denominada constante de estabilidade (WALCO, 1997). Como o alumínio possui elevado índice de estabilidade, apresenta, também, alta interação com o ácido cítrico, enquanto o silício apresenta baixo índice de estabilidade e, conseqüentemente, baixa interação com o ácido cítrico. Desta forma, o que possivelmente pode estar ocorrendo nesta reação é que o íon alumínio formou o quelante com o ácido cítrico, enquanto o íon silício permaneceu na solução, com isso, os íons de silício e alumínio foram separados durante a síntese, quando da adição do etileno glicol e formação da rede polimérica tridimensional, características do método Pechini, ao invés de serem unidos (em um nível atômico), dificultando a formação da mulita.

Uma maior intimidade, em nível atômico, entre os íons metálicos, favorece o desenvolvimento da mulita, no entanto, não é isso que se observa, pois há formação de grande quantidade de alumina, reforçando a hipótese que o Al ficou isolado do Si no sistema, favorecendo, assim, a formação da alumina em detrimento à mulita.

Ademais, não se pode descartar a possível segregação da sílica, devido o TEOS ser facilmente hidrolisado na presença de água. Esta diferença nas taxas de hidrólise dos precursores gera falta de homogeneidade subsequente no gel.

Apesar disto, vários estudos (THIM et al., 2001; CIVIDANES et al., 2009; CAMPOS et al., 2012) utilizam soluções aquosas para síntese de mulita pelo método sol-gel, porém, utilizando agentes quelantes, retardando a hidrólise do

alcóxido mais facilmente hidrolisado, de modo a melhorar a homogeneidade química do gel.

Desta forma, a síntese de mulita por Pechini deveria ter boa homogeneidade, devido a presença do ácido cítrico que age como quelante dos íons metálicos.

Tentando solucionar tal problema, foi utilizado a metodologia B para a síntese da mulita, onde os precursores da alumina e da sílica (nitrato de alumínio e TEOS) foram mantidos em solução aquosa sob agitação, antes da adição do ácido cítrico, visando à formação da ligação Si-O-Al, antes da gelificação, a fim de facilitar a formação da mulita.

A Figura 5.2 ilustra os difratogramas de raios X das amostras G2/1100 e G2/1200, sintetizadas pela metodologia B, nas temperaturas de 1100°C e 1200°C/2h, respectivamente.

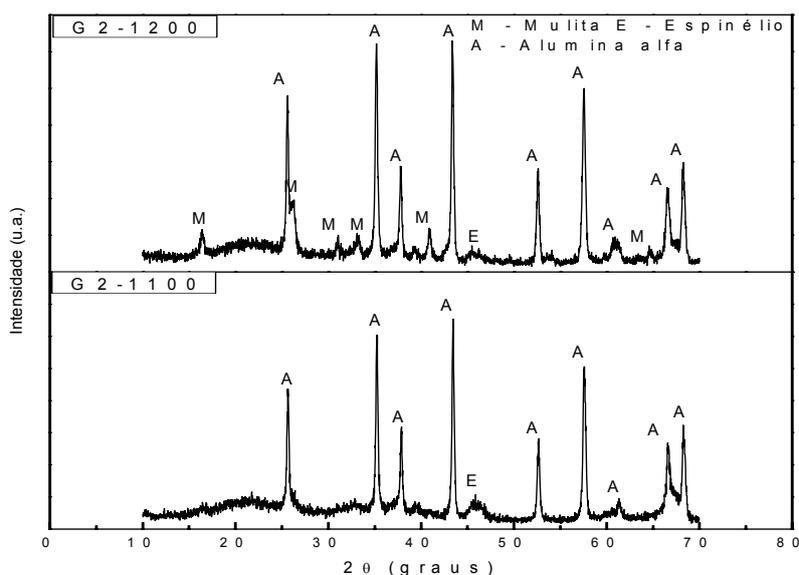


Figura 5.2. Difratogramas de raios X das amostras G2/1100 e G2/1200.

Observando os difratogramas da Figura 5.2, percebe-se que estes apresentam o mesmo perfil dos difratogramas das amostras sintetizadas pela metodologia A, ilustrando exatamente as mesmas fases formadas, para cada temperatura estudada. Ou seja, para a amostra calcinada a 1100°C, G2/1100, houve a formação apenas da α -alumina com discreta formação de espinélio. Com a elevação da temperatura para 1200°C ocorreu a formação da fase mulita, porém, ainda com formação da α -alumina. Não ocorrendo também

variações significativas na cristalinidade, com valores de 58,2% e 68,4%, para as amostras sintetizadas a 1100°C e 1200°C, respectivamente. Isto mostra que a variação dessas rotas de síntese não interferiu na formação das fases, apesar dos íons terem sido adicionados antes da adição de ácido cítrico a solução, isso não foi suficiente para formação da ligação Si-O-Al, possivelmente, o tempo usado neste trabalho (20 minutos) para interação desses íons foi insuficiente para o desenvolvimento de ligações Si-O-Al.

Outro fator que, provavelmente colaborou para tais resultados, foi o fato de que neste trabalho usou-se a relação entre o ácido cítrico e os cátions metálicos de 3:1, o que favoreceu o aumento da rede polimérica em relação aos íons metálicos Si e Al, dificultando a formação da fase desejada.

Assim, a síntese foi realizada pela metodologia C, onde a relação ácido cítrico e cátions metálicos foi alterada para 1:1, e aumentou-se o tempo de interação entre os precursores metálicos e o ácido cítrico que foi de 20 minutos (metodologia A e B) para 8 horas (metodologia C), de modo a aumentar a interação do silício com o ácido cítrico, para que este, juntamente com o alumínio, forme o quelante com o ácido cítrico, facilitando a formação da mulita.

A Figura 5.3 ilustra os difratogramas de raios X das amostras G3/1100 e G3/1200, sintetizadas pela metodologia C, nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, respectivamente.

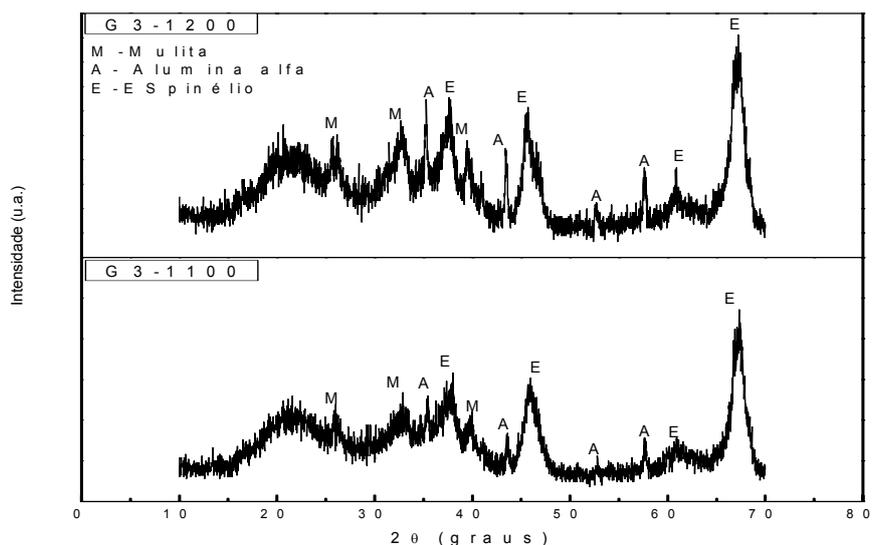


Figura 5.3. Difratogramas de raios X das amostras G3/1100 e G3/1200.

Analisando os difratogramas de raios X obtidos pela metodologia C, percebe-se que, com a diminuição da relação ácido cítrico/cátions metálicos para 1:1, ambas as amostras G3/1100 e G3/1200, apresentam a formação de bandas amorfas, picos de espinélio, e discretos picos referentes ao início da cristalização da mulita juntamente com a alumina, independente da temperatura de calcinação. A cristalinidade diminuiu para 31,3% e 41,1%, para as amostras calcinadas a 1100°C e 1200°C, respectivamente. Provavelmente, isto ocorreu, pois ao diminuir a proporção ácido cítrico/cátions metálicos, os íons alumínio continuaram formando o quelante com o ácido cítrico, porém como a quantidade de ácido foi diminuída, o alumínio não foi totalmente quelatado, possuindo sítios reativos que reagiram com pequenas cadeias de TEOS hidrolisado e com grandes oligômeros de sílica, formando, assim, muito espinélio e bandas amorfas, cristalizando alguns núcleos de mulita, e o alumínio quelatado cristalizou alguns núcleos de alumina.

Como o solvente utilizado foi a água, o TEOS é rapidamente hidrolisado, formando oligômeros de sílica, que a segregam, dificultando sua interação com o alumínio. Com o aumento do tempo houve maior segregação da sílica, que não entrou na rede, dificultando a cristalização da mulita, formando essas grandes bandas amorfas.

Estudos da literatura, Rahaman (2006), observaram que se o teor de água exceder um determinado valor, a homogeneidade da solução é perdida, devido a precipitação. Para menores teores de água, as espécies moleculares parcialmente hidrolisadas são solúveis. As reações de condensação entre as espécies parcialmente hidrolisadas levam a produção de um gel homogêneo. Outras pesquisas (Chakraborty (1994) e Oliveira et al. (2010)) reforçam que, quanto maior a quantidade de água no sistema reacional da síntese, menor a sua homogeneidade e maior a temperatura de cristalização da mulita.

Desta forma, é possível que o maior problema encontrado nesta rota para a formação da mulita, seja o solvente usado, e não a relação ácido/cátions. Então, de modo a verificar se a impossibilidade da formação da mulita provém da razão entre o ácido cítrico/cátions ou se é decorrente do solvente utilizado, a síntese foi realizada pela metodologia D, onde foi usado apenas o álcool etílico como solvente, variando a proporção entre ácido cítrico e os cátions em 1:1 e 3:1.

A Figura 5.4 ilustra os difratogramas de raios X das amostras P1/1200 e 32/1200, sintetizadas usando apenas álcool etílico como solvente, variando a proporção entre ácido cítrico e os cátions em 1:1 e 3:1, respectivamente, na temperatura de 1200°C.

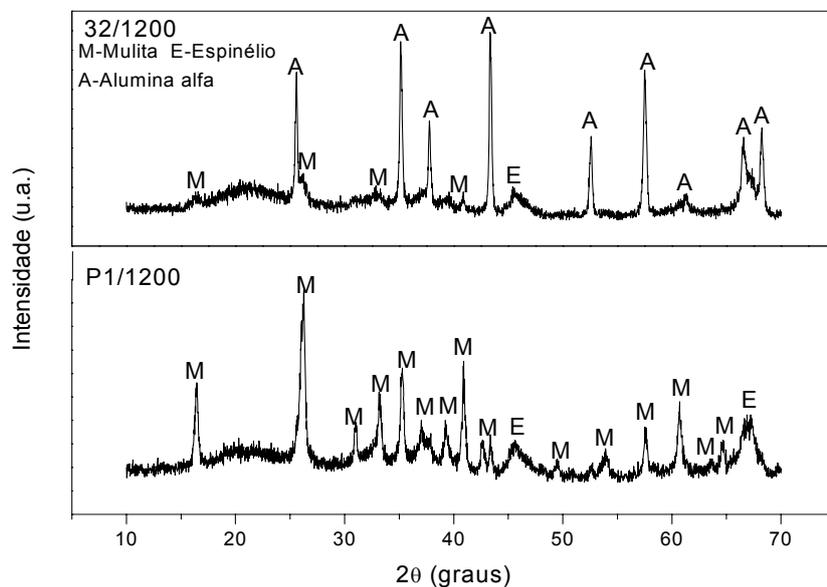


Figura 5.4. Difratogramas de raios X das amostras P1/1200 e 32/1200.

Através do difratograma de raios X da amostra P1/1200, percebe-se que ocorreu a cristalização da mulita em 1200°C, cuja amostra apresentou uma cristalinidade de 51,6%, usando a proporção ácido cítrico/cátions metálicos de 1:1, com formação de discretos picos de espinélio. Diferente do que ocorreu com a amostra G3/1200, que formou grande quantidade de espinélio e bandas amorfas, com apenas discretos picos referentes ao início da cristalização da mulita juntamente com a alumina, e que foi obtida sob as mesmas condições da amostra P1 (1200°C e razão ácido cítrico/cátions metálicos igual a 1:1), porém utilizando como solvente água e álcool. Isto evidencia que a maior dificuldade encontrada para obtenção da mulita pela metodologia C (Figura 5.3) foi devido aos solventes álcool etílico e água utilizados e não a proporção ácido/cátions.

Sabe-se que para obtenção de mulita com homogeneidade, algumas condições devem ser controladas, como: a quantidade de água e o solvente utilizado. Os resultados obtidos neste trabalho comprovam que a água não é adequada para ser usada como solvente na síntese de mulita pela rota Pechini,

e que ela deve ser usada em uma quantidade mínima, apenas para a fase da hidrólise. Estudos (SOLA et al. 2006; CHAKRABORTY, 2005) em sol-gel sintetizando mulita indicam que quando utilizando esta técnica a água no próprio nitrato de alumínio hidratado (precursor do Al) é suficiente para a hidrólise do TEOS.

Com base nos resultados da metodologia D, verifica-se que também na Rota Pechini, a água necessária para hidrólise do TEOS já estaria presente no nitrato de alumínio usado na reação. Diante destes resultados, percebe-se que a água dificultou a formação da mulita em todas as metodologias estudadas até aqui (A, B, C e D), diminuindo, provavelmente, os níveis de homogeneidade dos precursores e impedindo a formação da fase desejada em baixas temperaturas. Quando a quantidade de água foi diminuída, os íons alumínio quelatados pelo ácido cítrico, que possuem sítios reativos, reagem agora com a sílica não mais segregada, formando a mulita (amostra P1/1200).

Por outro lado, ao se analisar a influência do teor de ácido cítrico, utilizando como solvente o álcool etílico, verifica-se que ao se alterar a proporção ácido/cátions para 3:1, ocorreu a formação predominantemente da α -alumina, com uma cristalinidade de 58%, como pode ser visto através do difratograma da amostra 32/1200, Figura 5.4, remetendo ao mesmo problema encontrado nas metodologias A e B. Comprovando que a cristalização da mulita por Pechini também é dificultada pelo aumento da proporção ácido cítrico/cátions metálicos, devido ao aumento da rede polimérica, que aumentaria a distância entre os íons Al e Si, como discutido anteriormente. Assim, os íons alumínio ficam totalmente envoltos pelo ácido, impossibilitando sua interação com os íons silício que estão em solução, já que estes últimos apresentam dificuldade em formar o quelante com o ácido cítrico, como consequência apenas a alumina é formada (amostra 32/1200).

Percebendo a forte influência dos solventes na cristalização da mulita, novas sínteses foram realizadas, pela metodologia E, onde nesta rota foi fixada a proporção ácido cítrico/cátions metálicos em 1:1 e variado os solventes utilizados.

Assim, visando dar prosseguimento aos estudos envolvendo o álcool etílico como solvente, a síntese da amostra P1 foi repetida (metodologia E), porém, calcinando o material em outras temperaturas (1100°C e 1200°C). A

Figura 5.5 exibe os difratogramas de raios X da amostra P1, sintetizada pela metodologia E, variando as temperaturas de calcinações em 1100°C e 1200°C, sendo estas denominadas de P1/1100 e P1/1200, respectivamente.

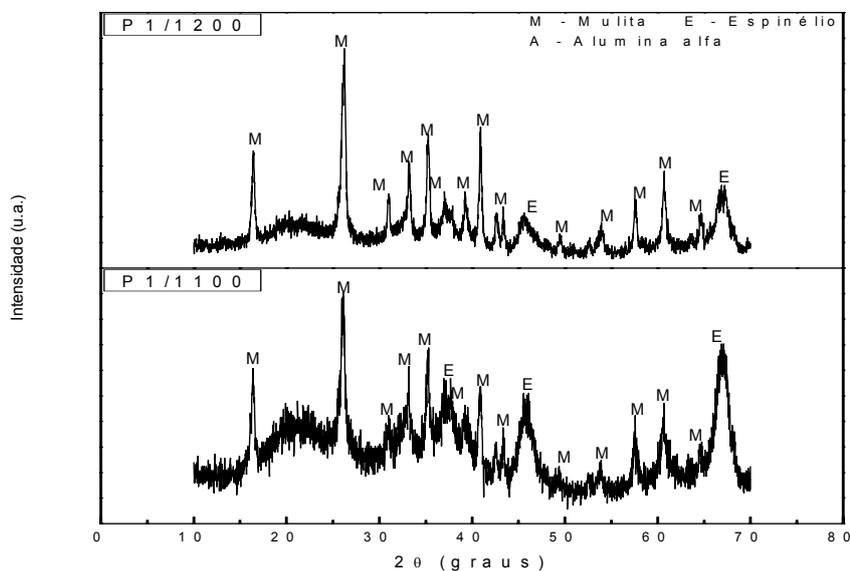


Figura 5.5. Difratogramas de raios X das amostras P1/1100 e P1/1200.

Observando os difratogramas da Figura 5.5, de modo a analisar a cristalização da mulita nas demais temperaturas, quando se utiliza apenas o álcool etílico como solvente, é possível notar que na temperatura de 1100°C há o desenvolvimento da fase mulita, mesmo com a presença de grandes bandas, referentes ao material amorfo. Esta amostra apresentou uma cristalinidade de 38%. Com a elevação da temperatura para 1200°C, a cristalização da mulita é acentuada para 51,6%, como também já foi mostrado no difratograma da Figura 5.4.

Nesta reação, onde o excesso de água foi eliminado e o solvente usado foi apenas o álcool, as reações químicas foram facilitadas, dificultando a segregação de fases, melhorando, assim, a homogeneidade do sistema, possibilitando a formação da mulita já em 1100°C.

A Figura 5.6 exibe os difratogramas de raios X da amostra P2, sintetizada pela metodologia E, usando o álcool isopropílico como solvente, e calcinada nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, denominadas P2/1100 e P2/1200, respectivamente.

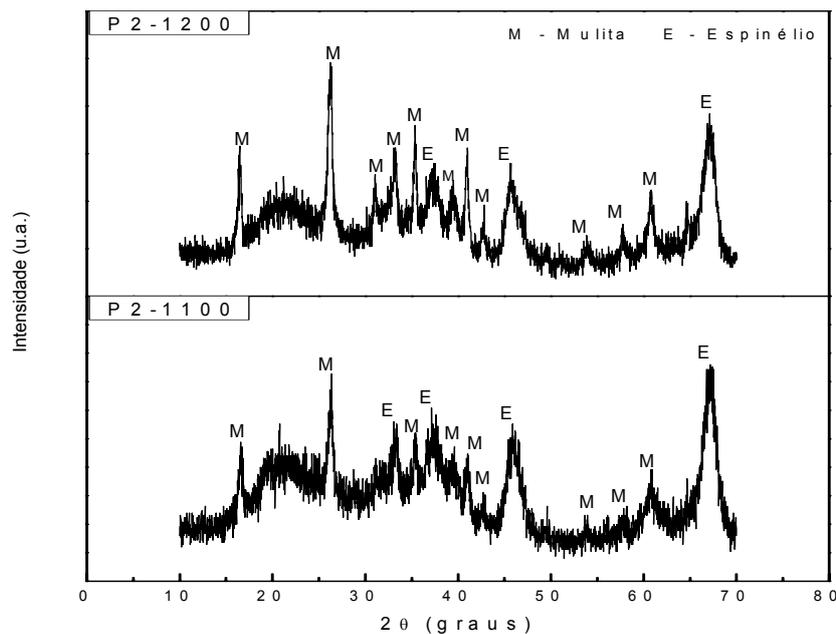


Figura 5.6. Difratogramas de raios X das amostras P2/1100 e P2/1200.

Analisando os difratogramas das amostras P2/1100 e P2/1200, percebe-se que ambas possuem o mesmo padrão, sendo este bastante amorfo, com formação de picos que são referentes a fase mulita e ao espinélio. A cristalinidade das amostras variaram de 30,6% e 37,4% para 1100°C e 1200°C, respectivamente.

Comparando esta síntese que usou álcool isopropílico (amostra P2) com a síntese que usou álcool etílico (amostra P1), têm-se padrões de difração semelhantes, onde ambas formaram as mesmas fases (mulita e espinélio), porém, a amostra sintetizada com álcool etílico (amostra P1) apresentou-se mais cristalina. Os dois alcoóis utilizados apresentam os mesmos tipos de átomos em suas moléculas, porém, suas estruturas são diferentes, e a molécula do álcool isopropílico é levemente maior do que a do álcool etílico. O álcool etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) é um álcool primário, ou seja, a hidroxila contida em sua estrutura está ligada a apenas um carbono. Enquanto o álcool isopropílico ($\text{CH}_3\text{-HCOH-CH}_3$) é um álcool secundário, ou seja, a hidroxila está ligada a dois átomos de carbono.

Desta forma, a possível diferença de cristalinidade quando se usa os alcoóis etílico e isopropílico, pode estar associada ao fato do álcool isopropílico dificultar de certa maneira, mas que o álcool etílico, a interação entre o

alumínio quelado e a sílica hidrolisada. Verifica-se, também, que o ácido cítrico dissolve no álcool isopropílico com um pouco mais de dificuldade comparado ao álcool etílico, tendo assim suas reações mais lentas.

A Figura 5.7 exibe os difratogramas de raios X da amostra P3, sintetizada pela rota E, usando THF como solvente e calcinada nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, denominadas P3/1100 e P3/1200, respectivamente.

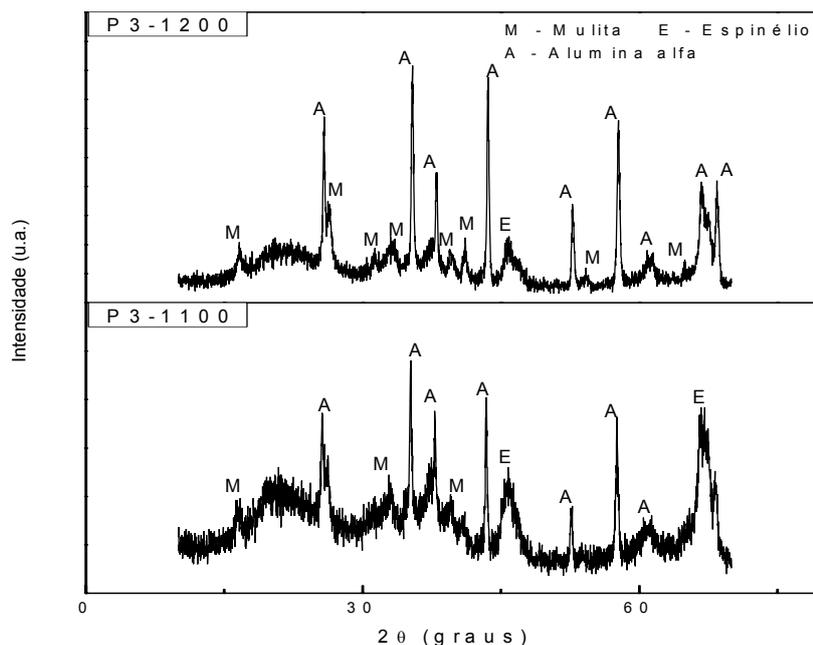


Figura 5.7. Difratogramas de raios X das amostras P3/1100 e P3/1200.

De acordo com os difratogramas da Figura 5.7, percebe-se que a amostra P3/1100 calcinada a 1100°C possui bandas amorfas, formação de espinélio e picos referente a cristalização da mulita, mas também, da fase α -alumina, com 40,3% de cristalinidade. Com a elevação da temperatura para 1200°C (amostra P3/1200) ocorreu a diminuição das bandas amorfas e da fase espinélio e um maior desenvolvimento de mulita, com aumento da cristalinidade para 50,8%, mas com a existência da α -alumina como fase cristalina predominante.

Fica ainda mais evidente a forte influência dos solventes na cristalização da mulita, onde o uso de diferentes solventes produz padrões totalmente diferentes, levando a formação de fases distintas.

Nesta reação, verifica-se, diferentemente do observado anteriormente, quando se usou os alcoóis etílico e isopropílico, que ocorreu a cristalização da α -alumina. Isto, possivelmente, aconteceu, pois a molécula do THF é formada por um anel benzeno, tendo, assim, um grupo bem mais volumoso comparado com os alcoóis etílico e isopropílico, apresentando um caráter básico muito mais fraco que os alcoóis usados e conseqüentemente uma menor solubilidade para o ácido cítrico, o que provocaria segregações dos íons Al e Si, dificultando o processo de difusão e reação, e estando de acordo com a formação de alumina e com as bandas amorfas, referentes a segregações dos íons de silício.

Outro fator que provavelmente colaborou para estes resultados foi o fato do THF possuir uma baixa temperatura de ebulição (66°C), com isto a solução rapidamente aumentou sua viscosidade, devido a evaporação do solvente, dificultando ainda mais a interação dos íons de Al e Si, acentuando as heterogeneidades do sistema.

Nas sínteses onde se usou o álcool etílico (Figura 5.5) e o álcool isopropílico (Figura 5.6) como solventes, a influência da taxa de evaporação não foi considerada, pois os dois alcoóis apresentam pontos de ebulição muito próximos, sendo estes $78,4^{\circ}\text{C}$ para o álcool etílico e $82,5^{\circ}\text{C}$ para o álcool isopropílico, onde acredita-se que esta diferença de 4°C não influenciou nos resultados obtidos.

Continuando a estudar a influência dos solventes, levando em consideração a influência do pH das soluções, realizou-se a síntese, pela metodologia E, onde foi usado como solvente água acidificada e basificada, sendo as amostras denominadas P4/1100 e P5/1100 quando calcinadas a 1100°C , e P4/1200 e P5/1200 quando calcinadas a 1200°C .

As Figuras 5.8 (a) e 5.8(b) exibem os difratogramas de raios X das amostras P4 e P5, sintetizada pela metodologia E, usando água acidificada e basificada como solvente, e calcinadas nas temperaturas de 1100°C e 1200°C .

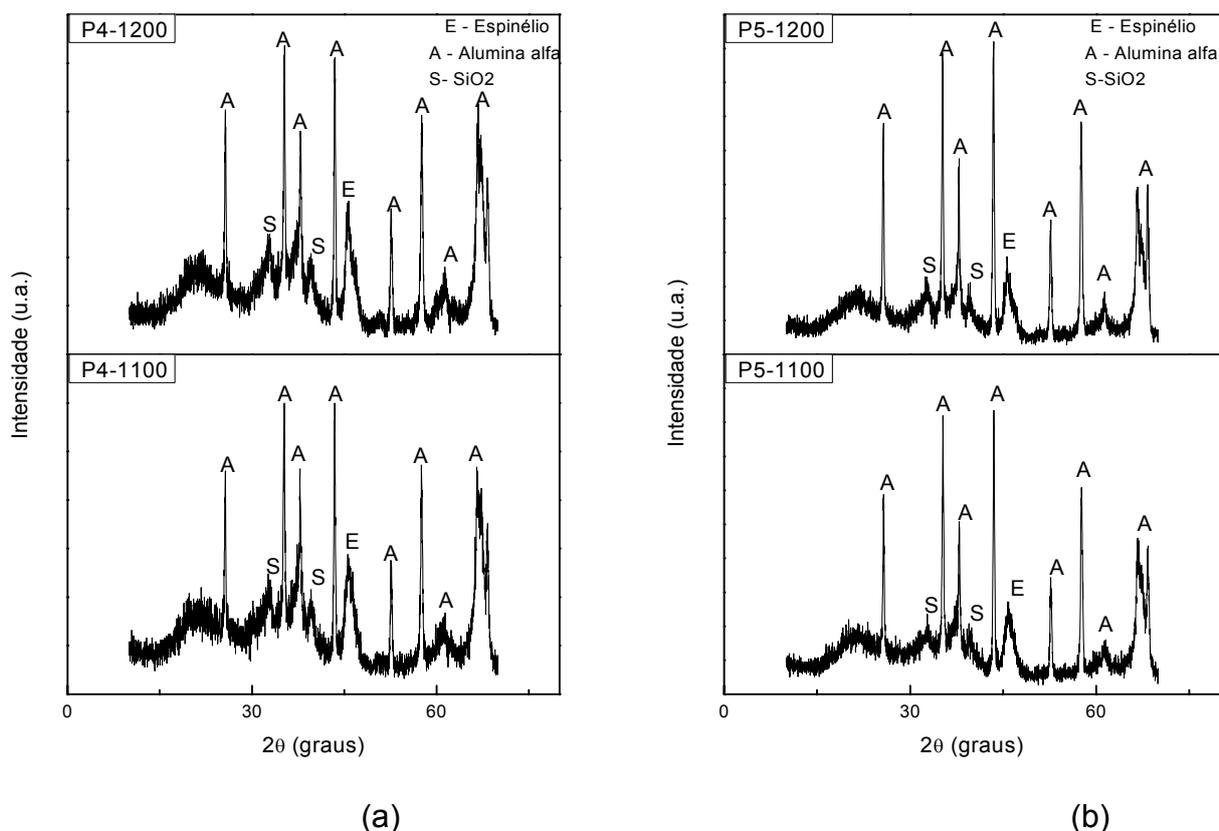


Figura 5.8. Difratomogramas de raios X das amostras P4(a), com água acidificada e P5(b), com água basificada.

Observando os difratogramas das amostras P4/1100 e P4/1200, sintetizadas em meio ácido, e das amostras P5/1100 e P5/1200, sintetizadas em meio básico, percebe-se que ambas apresentam um perfil semelhante, ou seja, a formação de picos característicos da fase alumina e formação de SiO_2 (JCPDS 89-7499), bandas referentes ao material amorfo e reflexões associadas a formação de espinélio. Com cristalinidade de 41,9%, 49,6%, 42,4% e 51,0% para as amostras P4/1100, P5/1100, P4/1200 e P5/1200, respectivamente. Nesta síntese, provavelmente, o fato do solvente ser a água influenciou muito mais a cinética de cristalização do que o fator pH.

Os motivos para a formação da alumina e de SiO_2 são os mesmos relatados anteriormente: elevada quantidade de água, que acelera a taxa de hidrólise do TEOS, provocando a segregação dos íons e diminuindo a homogeneidade do sistema. Esta segregação dos íons também foi facilitada pelo uso do ácido cítrico, pois o quelante foi formado apenas com o alumínio, já

que a sílica se manteve segregada devido a formação de grandes oligômeros. Como a quantidade de água usada nesta reação foi muito maior do que a usada nas metodologias anteriores (A e B), maior foi a segregação dos íons, formando picos característicos do SiO_2 cristalino e mais espinélio, além da alumina.

5.1.2 Análise térmica

De acordo com os difratogramas de raios X de todas as amostras obtidas por Pechini, apenas a amostra P1 obteve mulita cristalina como fase majoritária. Desta forma, apenas esta amostra dará prosseguimento as demais caracterizações.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam as curvas de TG e ATD, respectivamente, da amostra P1.

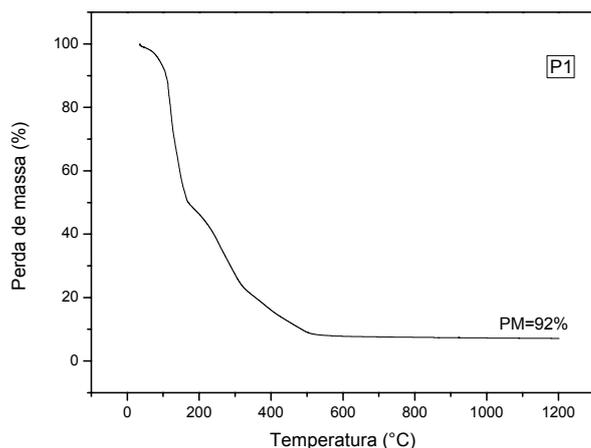


Figura 5.9. Curva de TG da amostra P1.

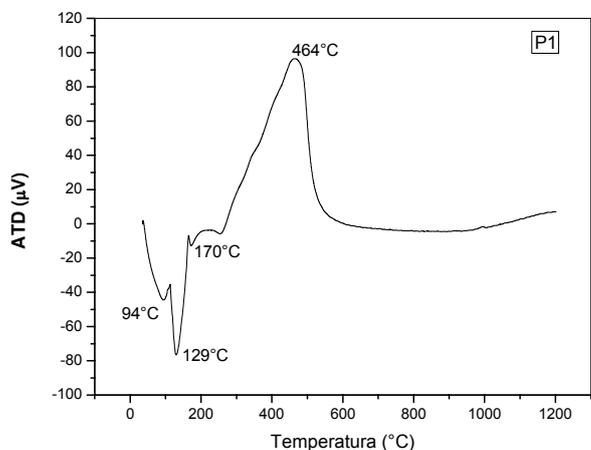


Figura 5.10. Curva de ATD da amostra P1.

Pode-se observar por meio da Figura 5.9, que a amostra P1, apresenta três eventos de perda de massa distintos totalizando uma perda de aproximadamente 92%.

A curva de ATD do gel (Figura 5.10) apresenta dois picos endotérmicos de maior intensidade em 94°C e 129°C, e outro de menor intensidade em 170°C, referentes a perda de água residual do gel e do álcool ainda presente no material. Observa-se ainda um intenso pico exotérmico em aproximadamente 464°C, relacionado a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico liberando óxidos de carbono e nitrogênio na forma de gás (a matéria orgânica presente no material esta relacionada ao ácido cítrico e ao etileno glicol adicionados ao sistema, além do material advindo do TEOS), o que evidencia que a grande perda de material ocorre até aproximadamente 450°C. Dessa forma, o gel sintetizado foi calcinado na temperatura de 450°C, visando a eliminação da matéria orgânica antes das queimas.

A Figura 5.11 apresenta a curva de ATD da amostra P1 pirolisada a 450°C.

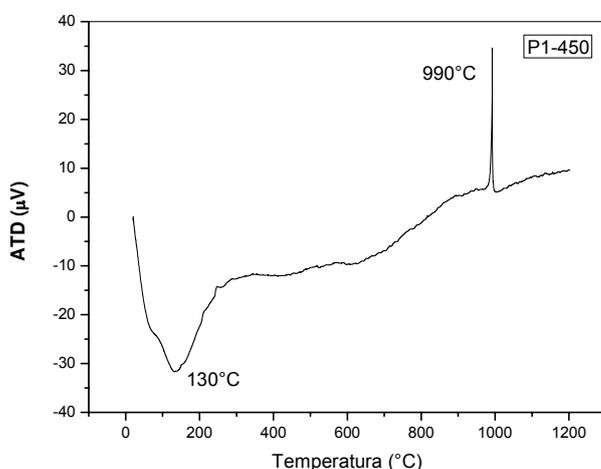


Figura 5.11. Curva de ATD da amostra P1 calcinada a 450°C.

Através da Figura 5.11, percebe-se pico endotérmico em aproximadamente 130°C, referentes à perda de água, devido à umidade que amostra, provavelmente, absorveu, e a resquícios de matéria orgânica. A curva apresenta também um pico exotérmico em 990°C referente ao início da cristalização da mulita nesta temperatura.

5.1.3 Análise por adsorção de nitrogênio

O resultado da caracterização textural da amostra P1, calcinada a 1200°C, está representado pela isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio exibida na Figura 5.12.

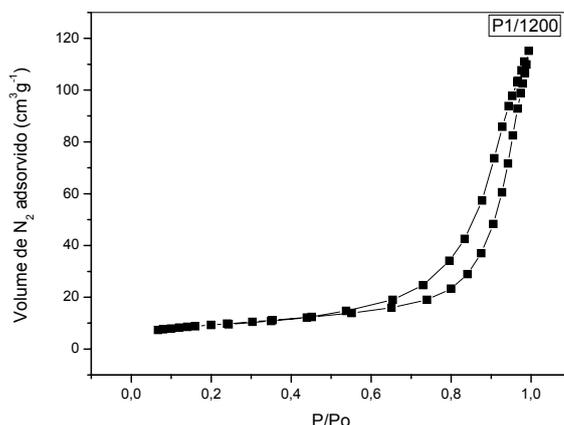


Figura 5.12: Isotherma de adsorção e dessorção da amostra P1, calcinada a 1200°C

De acordo com a Figura 5.12, percebe-se que a isoterma obtida é do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (SING et al., 1985). Sendo característica de materiais mesoporosos (diâmetro médio dos poros entre 20 e 500Å). O *loop* de histerese apresentado na isoterma, ocorrendo entre 0,46 e 0,99 P/Po, é do tipo H3. Isto indica a presença de poros de dimensões meso, que estão associados, em geral, a agregados não rígidos de partículas (FINDENEGG, 1984; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987),

A Tabela 5.1 apresenta os valores das propriedades textuais da amostra P1/1200. Onde S_{BET} corresponde ao valor da área superficial específica determinada pelo método BET e V_p ao volume de poro e D_p ao diâmetro médio de poros, calculados pelo método BJH.

Analisando a Tabela 5.1, percebe-se que a amostra P1 sintetizada pela Rota Pechini, apresentou um elevado valor de área superficial específica (33,44 m²/g) quando comparado com outros trabalhos que obtiveram muita por sol-gel (LEIVO et al., 2008; GUO et al., 2013). Provavelmente, este maior valor de área superficial específica obtida pela Rota Pechini é resultado da maior quantidade de matéria orgânica usada nesta rota, conduzindo a uma estrutura

mais porosa, após o processo de decomposição. Os valores médios de diâmetro dos poros são de dimensões mesoporosas, como anteriormente constatado pela isoterma.

Tabela 5.1. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) da amostra P1/1200, obtida pela Rota Pechini.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p (\text{cm}^3/\text{g})$	$D_p (\text{Å})$
P1/1200	33,44	0,1789	209

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 5.13(a) e 5.13(b) exibem a morfologia da amostra P1 calcinada a 1200°C (P1/1200), obtida por microscopia eletrônica de varredura.

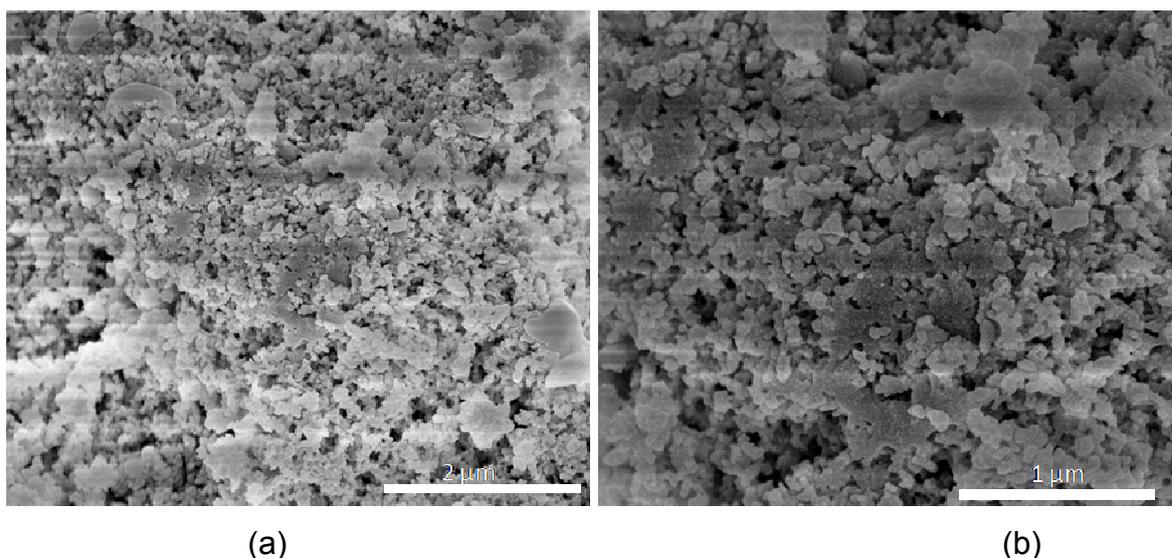


Figura 5.13: Micrografia eletrônica de varredura da amostra P1 calcinada a 1200°C, nas magnitudes de a)50000X e b)100000X.

Por meio das micrografias, verifica-se que as partículas estão agregadas como consequência da sua reatividade, relacionada ao caráter nanométrico das partículas produzidas. As partículas agregadas possuem uma morfologia aparentemente esférica, porém, não bem definida. Percebe-se que após calcinação a 1200°C ocorre uma pré sinterização das partículas, evidenciando a alta reatividade do pó de mulita obtido pela Rota Pechini. Os agregados

apresentam certa porosidade, com tamanhos de poros, aparentemente, da ordem de dezenas de nanômetros. A microestrutura obtida consiste de uma grande quantidade de grãos equiaxiais, como também observado por outros autores que sintetizaram mulita por sol-gel (SOLA et al., 2006; ZHANG et al., 2010).

5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As Figuras 5.14(a) 5.14(b) exibem a micrografia eletrônica de transmissão e o padrão de difração de elétrons da amostra P1, respectivamente, calcinada a 1200°C obtida pela Rota Pechini.

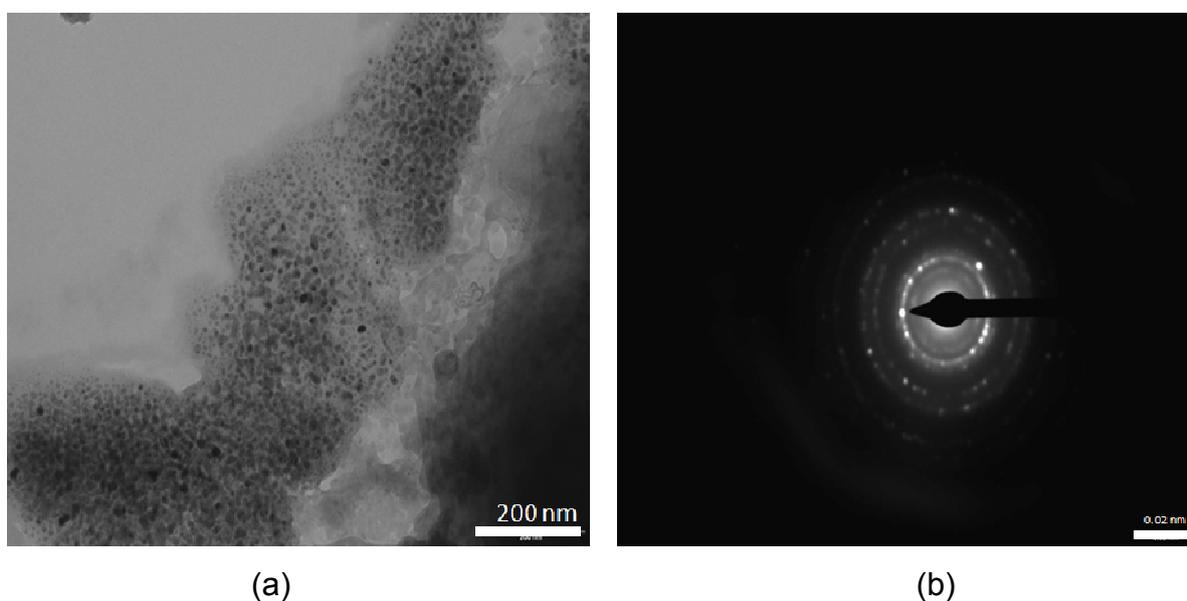


Figura 5.14: Micrografia eletrônica de transmissão da amostra P1 calcinada a 1200°C (a) e o seu respectivo padrão de difração de elétrons (b).

Através da Figura 5.14 observa-se que a amostra é constituída de numerosos nanocristais de formato esférico bem definido, com tamanho estimado de cerca de 20 nm, volumetricamente bem distribuídos, apresentando certa porosidade, e estão parcialmente cobertos por uma fase amorfa. O padrão de difração de elétrons apresenta pontos de difração relacionados com a difração da região cristalina, mulita, além dos anéis difusos referentes a fase amorfa. Estes resultados estão em concordância com a difração de raios X e

com o valor de cristalinidade, onde se obteve um padrão cristalino porém com grande quantidade de material amorfo.

5.2 Síntese Utilizando a Gelificação Lenta e a Gelificação Rápida

5.2.1 Gelificação lenta

5.2.1.1 Difração de raios X

As Figuras 5.15(a) e 5.15(b) ilustram os difratogramas de raios X das amostras Et-BC-GL, Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL, AB-BC-GL, que foram sintetizadas por gelificação lenta (refluxo) em baixa concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

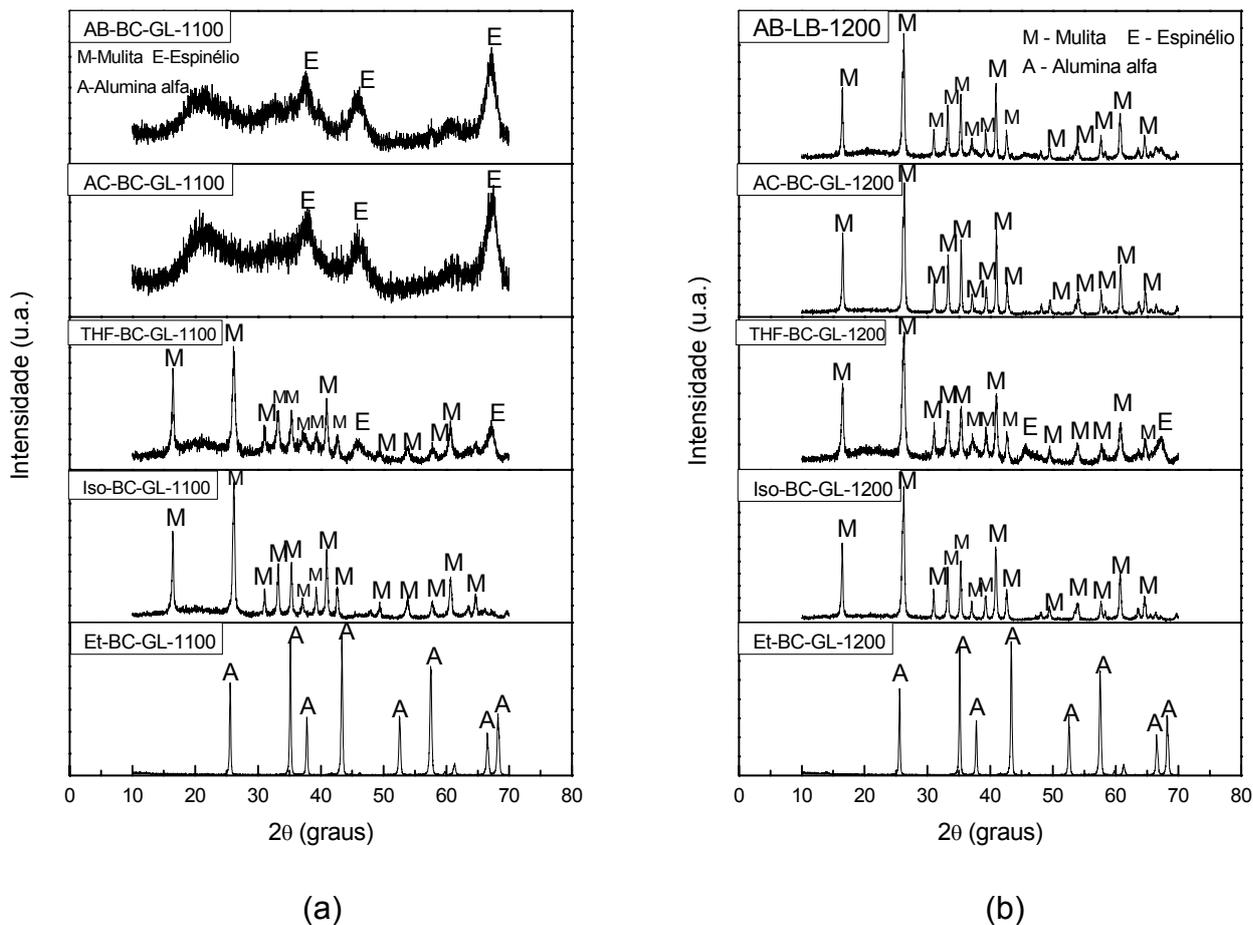


Figura 5.15. Difratoigramas de raios X das amostras Et-BC-GL, Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL, AB-BC-GL que foram sintetizadas por gelificação lenta em baixa concentração, calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b).

De acordo com os difratogramas da Figura 5.15, analisando primeiramente a amostra Et-BC-GL, que foi sintetizada usando álcool etílico como solvente, percebe-se que para ambas as temperaturas de calcinação, 1100°C e 1200°C, ocorreu a formação apenas da alumina. Provavelmente, isto se deu devido a elevada constante dielétrica do etanol (24,3), favorecendo uma maior dissolução dos íons, evitando a formação de núcleos de mulita, impedindo sua cristalização.

Ao se usar o álcool isopropílico (amostra Iso-BC-GL) ocorreu a formação da mulita para ambas as temperaturas de calcinação, sem a formação de espinélio, cujas amostras apresentaram uma cristalinidade de 72,0% e 81,6% (Tabela 5.2) para as temperaturas 1100°C e 1200°C, respectivamente,

constatando alta homogeneidade do sistema. Apesar dos alcoóis etílico e isopropílico terem moléculas muito parecidas, apresentaram padrões de difrações totalmente diferentes. Esta diferença nas fases obtidas pode ser explicada pelos diferentes valores da constante dielétrica dos alcoóis. Onde o álcool isopropílico apresenta um valor de constante dielétrica (18,3) menor do que a do álcool etílico, o que propicia a formação de pequenos núcleos de mulita ou mesmo dos precursores (nanométricos), que durante a secagem serviram como pontos para nucleação heterogênea e crescimento da mulita.

Amutharani e Gnanam (1999) também sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando álcool isopropílico como solvente, e nitrato de alumínio e TEOS como precursores. Os pesquisadores obtiveram resultados em consonância parcial com os obtidos nesta tese, observando-se a presença de mulita após calcinação a 1100°C, porém, estes pesquisadores não detectaram a presença de fase espinélio após calcinação a 1200°C. O que reforça a necessidade de uma maior quantidade de estudos relacionados a influência do tipo de solvente na síntese de mulita por sol-gel.

Quando o THF é usado como solvente (amostra THF-BC-GL) também se observa a cristalização da mulita, juntamente com uma discreta formação de espinélio, para ambas as temperaturas de calcinação. Estas amostras apresentaram cristalinidade de 50,9% para 1100°C e de 61,3% para 1200°C, conforme observado na Tabela 5.2 que apresenta os dados de cristalinidade. Comparando os padrões de raios X e os valores de cristalinidade obtidos quando do uso do álcool isopropílico e do THF, percebe-se que a amostra sintetizada com o álcool é mais cristalina. Acredita-se que isto possa estar relacionado a capacidade de dissolução do THF que é menor que do álcool isopropílico, devido a seu baixo valor de constante dielétrica (7,5), e ao fato do THF possuir alta volatilidade. Essas características podem fazer com que ocorra a formação de núcleos rapidamente, mas fora da composição estequiométrica da mulita (em virtude da rapidez), o que provocaria a formação de espinélio, além da mulita, durante a secagem em estufa.

Analisando os difratogramas das amostras quando se utiliza a água acidificada (AC-BC-GL) como solvente, percebe-se que na temperatura de 1100°C há bandas de material amorfo e picos relacionadas a fase espinélio, com uma cristalinidade de 30,7%. Com a elevação da temperatura para 1200°C

a fase mulita é cristalizada, sem a formação de espinélio, com cristalinidade de 82,5%. Nesta reação, objetivava-se reduzir os problemas do uso da água como solvente foram suprimidos pelo pH, tal como evidenciado na literatura (HUANG et al. 1997). Isto por que em condições ácidas, o grupamento silanol (SiOH) que é o resultado da hidrólise do TEOS, sofre desidratação dos íons OH^- ($\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}_2\text{O}$) diminuindo a aglomeração das partículas de sílica. Dessa forma as ligações Si-O-Al são facilitadas, formando a mulita.

Provavelmente, isto não ocorreu na Rota Pechini, devido a presença do ácido cítrico. Pois como a sílica não tem facilidade de se ligar com o quelante (ácido cítrico), ela segregou, formando a alumina (parte I dos resultados); e porque a quantidade de água utilizada foi muito grande, o que aparenta ter feito com que a reação de hidrólise ocorresse, mesmo em ambiente ácido, que reduz a cinética do processo. No que tange a este segundo ponto, pesquisadores (OLIVEIRA et al. 2010) observaram que o uso de água retarda a mulitização do sistema, vindo ao encontro dos dados obtidos.

Quando se utiliza a água basificada (AB-BC-GL) como solvente os padrões são semelhantes aos da água acidificada. Ou seja, em 1100°C a amostra ainda é praticamente amorfa, com cristalinidade de 32,1%, e com a elevação da temperatura para 1200°C a mulita é formada, sem a presença de espinélio, com aumento da cristalinidade para 75,5%. Estes resultados são explicados pelo fato do grupamento silanol ser anfótero, isto é, sofre tanto protonação em meio ácido, formando complexos catiônicos (positivos), quanto desprotonação em meio básico, formando complexos aniônicos. Então, nesta reação onde a água basificada foi usada, os grupos hidroxilas reagiram facilmente com os silanois ($\text{SiOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}_2\text{O}$), promovendo a dissolução da sílica, facilitando, também, as ligações Si-O-Al, e formando a mulita.

Porém, o aumento do pH, visando suprimir segregações e aglomerações, favorece o crescimento das partículas. Segundo Brinker e Scherer (1989) isto ocorre porque em condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros muito ramificados, aumentando-se o tamanho das partículas. Enquanto em meio ácido, a condensação ocorre preferencialmente entre monômeros hidrolisados que reagem formando cadeias poliméricas lineares, pouco contribuindo para o aumento das

dimensões das partículas. Estes comportamentos são reforçados por outras pesquisas (ILER, 1979; LEE et al., 2002) e indica que, provavelmente, o tamanho de partícula da mulita obtida nessa última condição de síntese será maior que nas demais condições analisadas.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de cristalinidade das amostras Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL, AB-BC-GL sintetizadas por gelificação lenta em baixa concentração, calcinadas a 1100°C e a 1200°C. Com exceção da amostra que usou o álcool etílico como solvente (Et-BC-GL), pois não cristalizou a mulita. Onde, os melhores valores de cristalinidade são obtidos pelas amostras sintetizadas com o álcool isopropílico e com água acidificada, e a amostra sintetizada com THF apresentou o menor valor, como constatado anteriormente pelos difratogramas.

Tabela 5.2. Cristalinidade das amostras Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL, AB-BC-GL sintetizadas por gelificação lenta em baixa concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Iso-BC-GL	72,0	81,6
THF-BC-GL	50,9	61,3
AC-BC-GL	30,7	82,5
AB-BC-GL	32,1	75,5

De forma a estudar o efeito da concentração novas sínteses foram realizadas também em condições de gelificação lenta (refluxo), porém com alta concentração das soluções, utilizando os solventes estudados (álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada).

As Figuras 5.16a e 5.16b ilustram os difratogramas de raios X das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL, AB-AC-GL, que foram sintetizadas em condições de gelificação lenta em alta concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

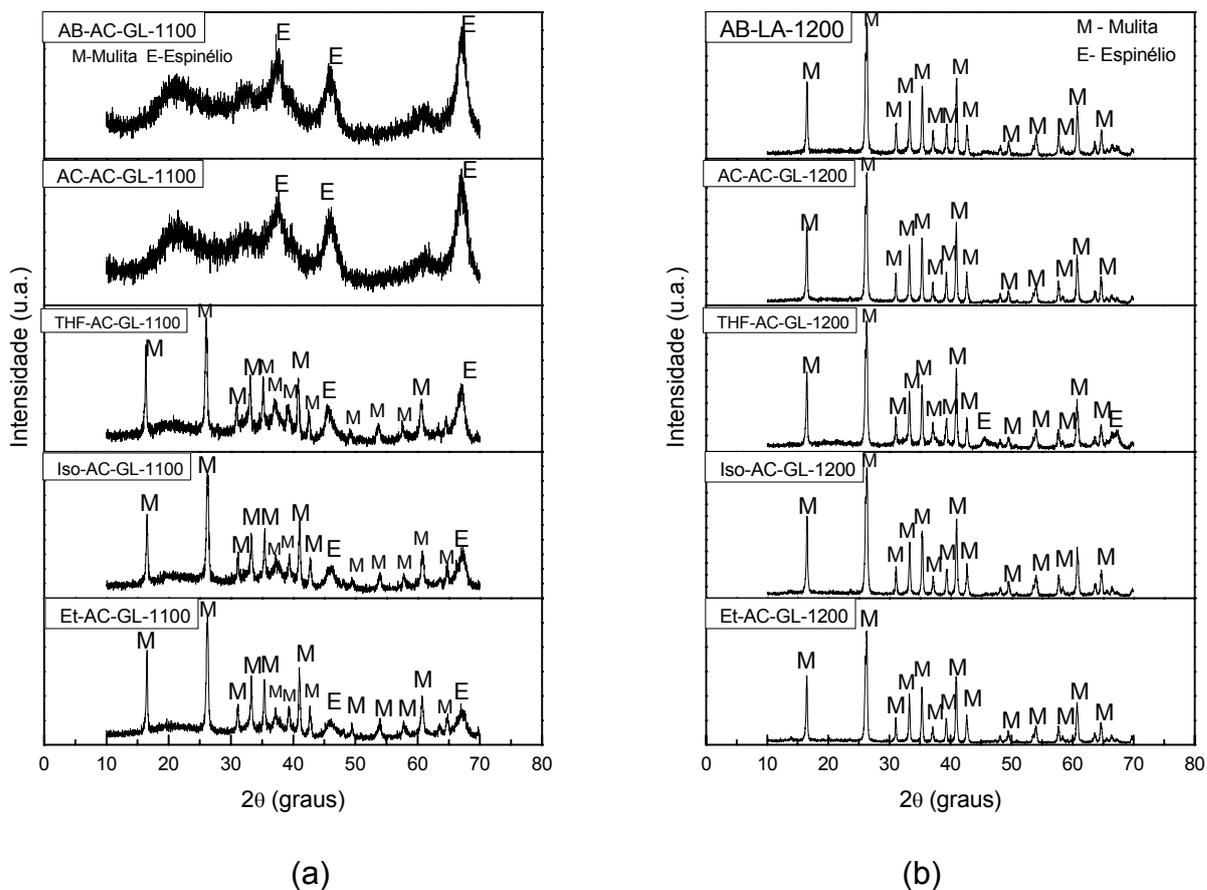


Figura 5.16: Difratogramas de raios X das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL, AB-AC-GL, que foram sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração, calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b), respectivamente.

Analisando os difratogramas da Figura 5.16, quando se utiliza o álcool etílico como solvente (amostra Et-AC-GL) percebe-se a cristalização da mulita já na temperatura de 1100°C, com discreta formação de espinélio, cuja amostra apresenta uma cristalinidade de 58,2% (Tabela 5.3). Ao aumentar a temperatura para 1200°C a fase mulita formada apresenta um padrão mais cristalino, com cristalinidade de 91,7%, e sem a formação de espinélio, diferentemente do que ocorreu quando da síntese em baixa concentração, onde apenas a alumina foi formada. Isto ocorreu, pois ao aumentar a concentração da solução, aumenta-se também a quantidade dos íons de Al e Si, diminuindo o espaço entre eles, facilitando a formação das ligações Al-O-Si, e assim cristalizando a mulita.

Sola et al. (2006) também prepararam géis de mulita sob condições de refluxo durante 7 dias, também usando o álcool etílico, o nitrato de alumínio e o TEOS, como reagentes. A formação da fase mulita é observada em baixas temperaturas, 900°C. Porém elevados tempos de envelhecimento, 1 mês, foram necessários, o que vem de encontro as condições de síntese praticadas neste estudo, que indicam que o envelhecimento de no máximo 4 dias é suficiente para a formação da mulita, mas que temperaturas de calcinação mais elevadas são necessárias. Isso, novamente destaca divergências na literatura e reforça a necessidade de estudos a cerca da influência dos solventes na síntese.

Outras pesquisas (ZHANG et al., 2010; KURAJICA et al., 2011) sintetizando mulita em condições semelhantes de síntese ao desta tese também destacaram a obtenção de mulita a 1000°C, divergindo dos resultados obtidos.

Para as demais amostras, onde se usou o álcool isopropílico (Iso-AC-GL), o THF (THF-AC-GL), água acidificada (AC-AC-GL) e basificada (AB-AC-GL) como solventes, a concentração não influenciou na formação das fases, já que os padrões de difração para ambas as temperaturas de síntese (1100°C e 1200°C) são semelhantes aos das amostras que foram sintetizadas em baixa concentração (Figura 5.15). Porém, em geral, houve aumento na cristalinidade de todas as amostras quando sintetizadas em alta concentração, comparadas com as amostras sintetizadas em baixa concentração, onde observa-se que as amostras sintetizadas com os alcoóis etílico e isopropílico apresentam os maiores valores de cristalinidade, sendo estes bem próximos, independente do álcool usado. Assim, como a amostra sintetizada com o THF novamente apresentou o menor valor de cristalinidade, corroborando com os difratogramas de raios X, como pode ser constatado a partir da Tabela 5.3, que apresenta os dados de cristalinidade das amostras. No entanto, verificou-se uma pequena diferença no processo de surgimento da mulita ao se utilizar álcool isopropílico, em virtude da formação da fase espinélio após calcinação a 1100°C na condição de alta concentração. O que não foi observado na condição de baixa concentração.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de cristalinidade das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL, AB-AC-GL, calcinadas a 1100°C e a 1200°C, sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração.

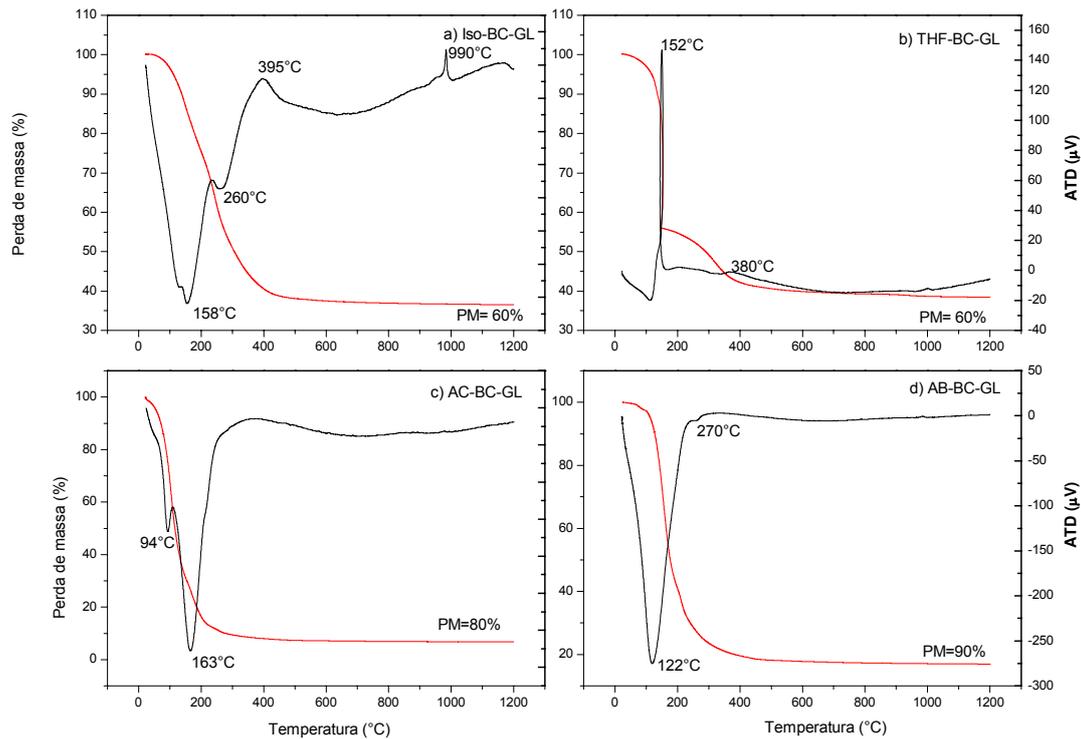
Tabela 5.3. Cristalinidade das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL, AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Et-AC-GL	58,2	91,7
Iso-AC-GL	52,3	90,2
THF-AC-GL	47,5	73,7
AC-AC-GL	31,2	87,6
AB-AC-GL	32,6	85,2

5.2.1.2 Análise térmica

De acordo com os difratogramas de raios X de todas as amostras obtidas por refluxo, apenas as amostras que cristalizaram a fase mulita serão analisadas quanto ao seu comportamento térmico, por TG e ATD. Desta forma, na síntese com baixa concentração, apenas a amostra Et-BC-GL não formou a fase mulita. Portanto tal amostra não fez parte dessa caracterização. Assim, apenas as amostras Iso-BC-GL, THF-BC-GL, AC-BC-GL e AB-BC-GL foram analisadas termicamente.

A Figura 5.17 apresenta as curvas de TG e ATD das amostras a) Iso-BC-GL, b) THF-BC-GL, c) AC-BC-GL e d) AB-BC-GL, que foram sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em baixa concentração, utilizando como solventes o álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, em função da temperatura, respectivamente.



Figuras 5.17. Curvas de TG e ATD das amostras a) Iso-BC-GL, b) THF-BC-GL, c) AC-BC-GL e d) AB-BC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo) em baixa concentração.

Analisando as curvas de TG das amostras percebe-se uma similaridade, onde o processo de decomposição ocorre em faixas de temperaturas semelhantes.

Para a amostra Iso-BC-GL, Figura 5.17a, que foi sintetizada usando o álcool isopropílico, a decomposição ocorre em duas etapas. A primeira etapa inicia-se em aproximadamente 50°C até 200°C, correspondendo a perda de água e do álcool. A segunda etapa que ocorre em aproximadamente 200°C até 500°C, é referente a combustão de matéria orgânica e da decomposição dos precursores metálicos (TEOS e nitrato). Esta amostra apresentou uma perda de massa de 60%. A curva de ATD da amostra Iso-BC-GL apresenta um grande pico endotérmico em 161°C e outro de menor intensidade em 262°C, referentes a eliminação da água e do álcool e a decomposição dos precursores. Com uma pequena banda exotérmica em aproximadamente 400°C, referente à formação dos óxidos de alumínio e de silício. Apresenta também outro pico exotérmico em 985°C, que corresponde ao início da

cristalização da mulita. Apenas esta amostra Iso-BC-GL, apresenta esse pico em 985°C, devido a maior cristalinidade dessa amostra, evidenciada na Tabela 5.2.

Para a amostra THF-BC-GL, que foi sintetizada usando THF como solvente, a primeira etapa ocorre no intervalo de 50°C até 140°C, e a segunda etapa no intervalo de 140°C até 500°C. Ambas as etapas correspondem às mesmas perdas que ocorreu com a amostra Iso-BC-GL. Porém, percebe-se que a primeira etapa de decomposição desta amostra ocorreu mais rapidamente, comparada com as demais amostras, isto é indicativo da cinética do processo de decomposição térmica, que na amostra THF-BC-GL ocorreu de forma bem mais rápida, devido a baixa temperatura de evaporação do solvente THF. A perda de massa dessa amostra também foi de 60%. A curva de ATD da amostra THF-BC-GL apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 140°C. Este pico é referente a formação da rede de ligações Si-O-Si e Al-O-Al, devido a rápida liberação do solvente THF. Este comportamento também foi observado por Kansal (1997) ao sintetizar mulita, onde a perda do solvente ocasionou as reações das espécies, formando a rede de ligações Si-O-Al, em baixas temperaturas, fornecendo liberação de calor, interpretado por um pico exotérmico. A amostra THF-BC-GL também apresenta um discreto ombro exotérmico, em aproximadamente 400°C, atribuído a formação dos óxidos.

A perda de massa das amostras Iso-BC-GL e THF-BC-GL foi bem menor, comparada com as amostras sintetizadas por Pechini que tiveram 92% de perda de massa. Isso ocorre, pois no Pechini as reações possuem mais matéria orgânica, devido à presença do ácido cítrico e do etileno glicol, e como consequência a perda de massa é maior.

As amostras AC-BC-GL e AB-BC-GL, que usaram água acidificada e basificada como solventes, respectivamente, apresentam uma maior similaridade, com perdas de massa na mesma faixa de temperatura, em uma única etapa, iniciando em 60°C até 500°C, referentes às mesmas perdas que ocorreu nas amostras Iso-BC-GL e THF-BC-GL. Estas amostras apresentam perdas de massa de 80% a 90%, respectivamente. Ocorre essa maior perda de massa, comparada com as amostras Iso-BC-GL e THF-BC-GL, pois como o solvente foi a água, mais grupos silanóis foram formados, devido a maior taxa de hidrólise da sílica, e com isso uma maior desidratação ocorre. A curva de

ATD da amostra AC-BC-GL apresenta dois picos endotérmicos em 90,5°C e 162°C, e a amostra AB-BC-GL também apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 121°C, ambos associados a eliminação da água e a decomposição dos precursores.

Na síntese com alta concentração, todas as amostras formaram a fase mulita. Assim, todas as amostras, Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL e AB-AC-GL, serão analisadas por TG e ATD.

A Figura 5.18 apresenta as curvas de TG e ATD das amostras a) Et-AC-GL, b) Iso-AC-GL, c) THF-AC-GL, d) AC-AC-GL e e) AB-AC-GL, que foram sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em alta concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, em função da temperatura, respectivamente.

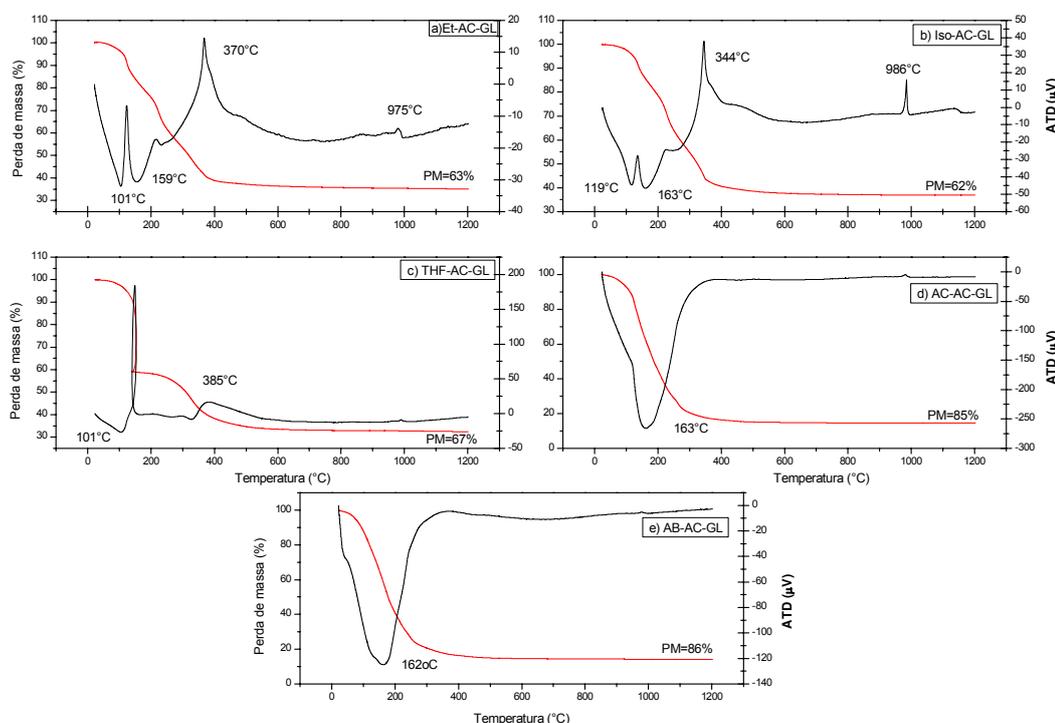


Figura 5.18. Curvas de TG e ATD das amostras a) Et-AC-GL, b) Iso-AC-GL, c) THF-AC-GL, d) AC-AC-GL e e) AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo) em alta concentração.

Analisando as curvas de TG e ATD das amostras, percebe-se que a concentração não influenciou nos resultados, onde ao se usar o álcool isopropílico, por exemplo, a temperatura de início da cristalização da mulita é a

mesma tanto para baixa como alta concentração, sendo de aproximadamente 990°C, corroborando com os resultados de difração de raios X. As amostras apresentam perdas de massa que variaram entre 62-86%. Para as curvas de ATD observa-se picos endotérmicos referentes as mesmas decomposições e faixas de temperaturas que se observou na síntese com baixa concentração (Figura 5.17). Apenas com a diferença nas curvas de ATD das amostras Iso-AC-GL e THF-AC-GL, onde os picos exotérmicos em torno de 344°C e 385°C são mais intensos possivelmente relacionados a maior quantidade dos íons Al e Si, formando assim, mais óxidos. Nas amostras AC-AC-GL e AB-AC-GL, estes picos exotérmicos não aparecem devido a maior capacidade de dissolução da água, o que retarda as ligações. Corroborando com os resultados de difração de raios X, onde as amostras sintetizadas com água formam a mulita em temperaturas mais elevadas comparando com os demais solventes.

Exceto a amostra Et-AC-GL, que usou álcool etílico como solvente, e não foi analisada termicamente quando sintetizada em baixa concentração, devido a não formação da fase desejada. Percebe-se que esta amostra apresenta um perfil bem similar a amostra Iso-AC-GL, a qual apresentou uma perda de massa de aproximadamente 63%, que ocorreu em duas etapas. Já para a curva de ATD observa-se picos endotérmicos entre 101-163°C correspondendo a perda de água e do álcool e referente à combustão da matéria orgânica e a decomposição dos precursores metálicos. Apresenta ainda pico exotérmico em 370°C, referente à formação dos óxidos de alumínio e silício, e outro pequeno pico exotérmico em 986°C, que corresponde ao inicio da cristalização da mulita.

Assim como ocorreu na Rota Pechini, a partir de 450°C, praticamente todo matéria orgânica foi eliminada. Dessa forma, todas as amostras sintetizadas por gelificação lenta também foram tratadas a 450°C, antes das calcinações.

5.2.1.3 Análise por adsorção de nitrogênio

Como a concentração não influenciou na formação da fase mulita para a maioria dos solventes estudados (exceto o álcool etílico) por gelificação lenta, e

todas as amostras formaram mulita em alta concentração com maior cristalinidade, então, apenas as amostras sintetizadas em alta concentração foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio (BET).

A Tabela 5.4 apresenta os valores das propriedades textuais das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL e AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em alta concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas a 1200°C, respectivamente. Onde S_{BET} corresponde ao valor da área superficial determinada pelo método BET e V_p ao volume de poro e D_p ao diâmetro médio de poros, calculados pelo método BJH.

Tabela 5.4. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL e AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta, em alta concentração.

Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(\text{Å})$
Et-AC-GL	2,8	0,0138	211
Iso-AC-GL	4,8	0,0162	173
THF-AC-GL	1,5	0,0052	217
AC-AC-GL	4,8	0,0158	138
AB-AC-GL	7,5	0,0174	99

De acordo com a Tabela 5.4, nota-se que todas as amostras sintetizadas por gelificação lenta em alta concentração, apresentaram um baixo valor de área superficial específica, quando comparado com a amostra obtida pela Rota Pechini (Parte I dos resultados). Isto, provavelmente, ocorreu devido a maior agregação que as partículas sofreram quando sintetizadas pela gelificação lenta, consequência da menor quantidade de matéria orgânica usada nesta rota, bem como do maior grau de multização/cristalização do sistema, aumento, por exemplo, de 37,4% para 90,2% quando da síntese com álcool isopropílico comparativamente a síntese com Pechini.

Para todas as amostras, os dados contidos na Tabela 5.4 não apresentaram variações significativas, onde os valores de área superficial estão em acordo com dados da literatura, para amostras sintetizadas por outras rotas sol-gel (LEIVO et al., 2008; GUO et al., 2013), que obtiveram áreas

superficiais de $5,4\text{m}^2/\text{g}$ a valores menores que $2\text{m}^2/\text{g}$, com temperaturas de calcinação variando de 900°C a 1400°C . Os valores médios de diâmetro dos poros são todos de dimensões mesoporosas.

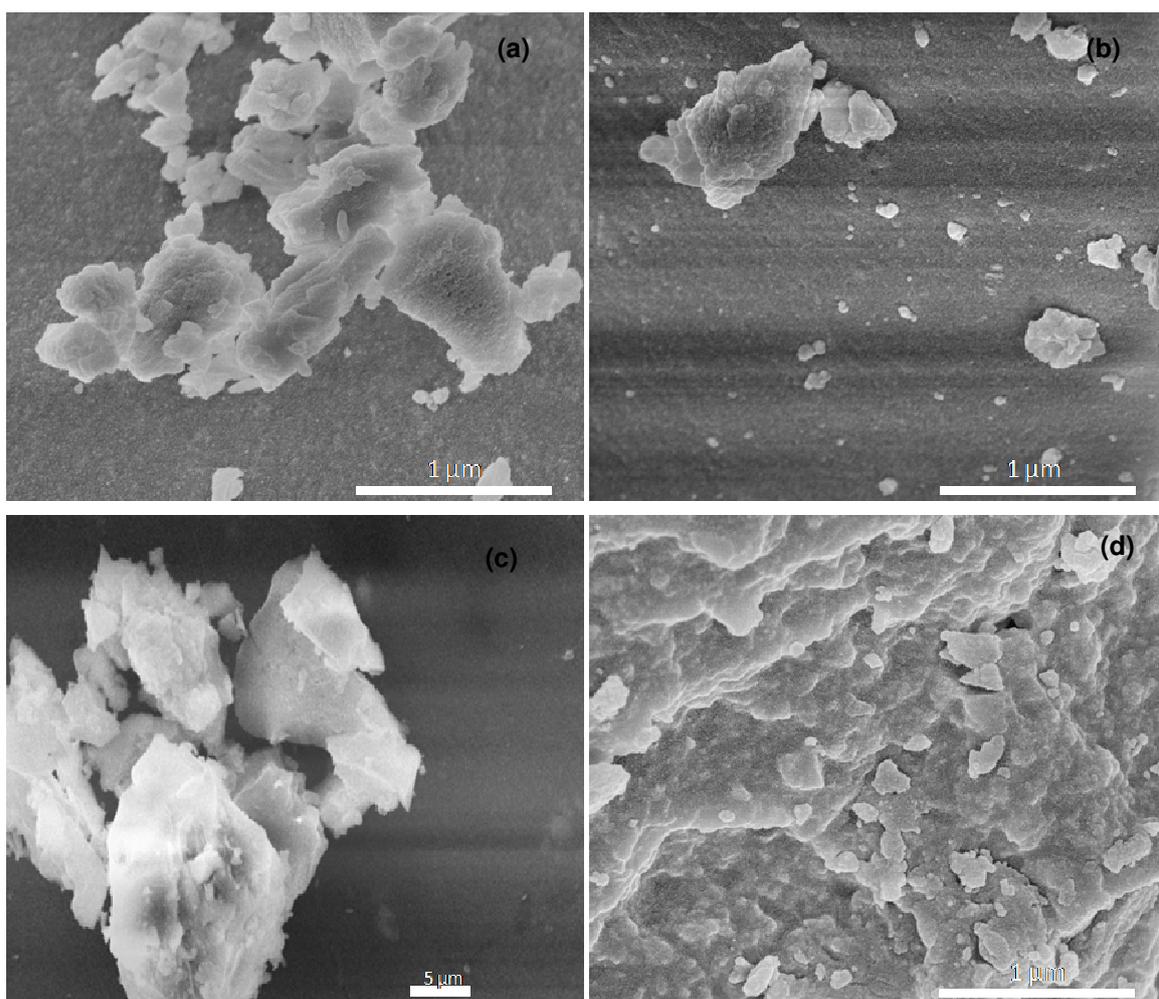
As amostras sintetizadas com os alcoóis etílicos e isopropílicos apresentaram, de acordo com a Tabela 5.3, os maiores valores de cristalinidade, porém possuem valores de área superficial igual e/ou mais baixos quando comparadas com as amostras sintetizadas usando água como solvente (tanto em meio ácido como em meio básico). Provavelmente isto ocorreu, pois as amostras que usaram os alcoóis como solventes foram mais reativas, e com isso o material agregou, baixando as áreas superficiais.

A amostra sintetizada com o THF é a que apresentou o menor valor de área superficial, possivelmente devido a maior quantidade de fase amorfa presente nesta amostra, como mostrado na Tabela 5.3, que transformou-se em fase vítrea durante o aquecimento, baixando o valor da área superficial. Isto também pode ser constatado pela diminuição do volume total de poros desta amostra, o que implica em um maior processo de densificação, causado pela fase vítrea. A segregação observada anteriormente quando do uso do THF implica em segregação de sílica, que em altas temperaturas, da ordem de 1100°C a 1200°C , transforma-se em fase líquida ou com comportamento viscoelástico suficiente para agregar as partículas menores, resultando na diminuição da área superficial.

As amostras sintetizadas usando água como solvente (tanto em meio ácido como em meio básico) apresentaram os maiores valores de área superficial. Isto é explicado, provavelmente, por uma menor agregação das partículas durante a queima, que pode ter ocorrido por apresentarem tamanhos de partículas maiores (quando da síntese) que as obtidas com outras condições de síntese; ou porque são constituídas por maior quantidade de fase espinélio (fase com elevado teor de alumina), sendo esta de microestrutura nanométrica, o que eleva o valor da área superficial específica. Este elevado valor de área superficial da fase espinélio foi constatada por outros autores (KOSUGE e OGATA, 2010; KIYOHARA et al., 2000) o que corrobora com os resultados obtidos.

5.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras sintetizadas em alta concentração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 5.19(a), 5.19(b), 5.19(c), 5.19(d) e 5.19(e) exibem a morfologia obtida das amostras Et-AC-GL, Iso-AC-GL, THF-AC-GL, AC-AC-GL e AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em alta concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas a 1200°C, respectivamente.



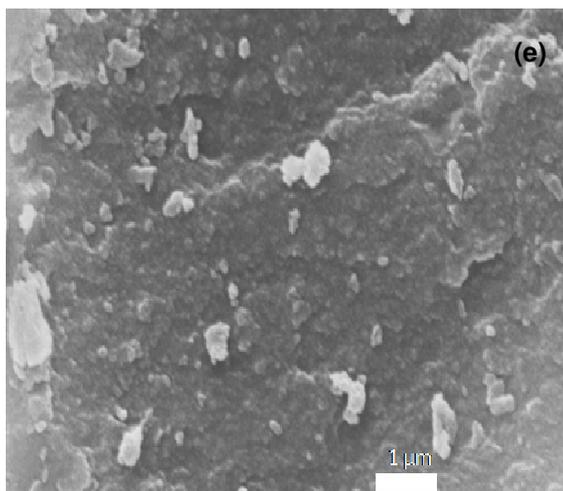


Figura 5.19. Morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura das amostras a)Et-AC-GL, b)Iso-AC-GL, c)THF-AC-GL, d)AC-AC-GL e e)AB-AC-GL, sintetizadas por gelificação lenta (refluxo), em alta concentração.

Analisando as micrografias da Figura 5.19, percebe-se que as amostras sintetizadas com os alcoóis etílico (a) e isopropílico (b) possuem morfologias semelhantes, formada por agregados e, também, observa-se algumas partículas individualizadas. Os agregados possuem formato irregular e são constituídos de partículas nanométricas, também com formato irregular, com dimensões da ordem de 100 a 500nm.

Quando se usa o THF (c) como solvente, os agregados formados são irregulares possuindo um tamanho aparentemente maior, comparado com os aglomerados obtidos quando se usa os alcoóis, e não se observa as partículas individualizadas, corroborando com os dados obtidos por adsorção de nitrogênio. Provavelmente, as heterogeneidades que ocorrem no gel quando do uso do THF, favorece a segregação das fases, por isso, as partículas individualizadas não são observadas. De acordo com os resultados de difração de raios X e com os dados de cristalinidade, as amostras sintetizadas com THF são menos cristalinas comparadas com as amostras sintetizadas com os alcoóis, desta forma, a formação de uma fase vítrea possivelmente também ajudou a agregar as partículas por capilaridade.

Quando utilizou-se a água acidificada (d) e basificada (e) como solvente a morfologia das amostras é semelhante, possuindo agregados de formato irregular e os grãos observados possuem morfologia esférica. No entanto, o

tamanho dos agregados é maior que no caso das amostras sintetizadas usando álcool etílico e isopropílico. Ambas as amostras, acidificada e basificada, apresentam aparentemente a presença de uma fase vítrea, resultando em um aspecto de maior densificação, provocado pelo maior tamanho do agregado que não pode ser observado individualizado. Segundo Moritz et al. (2009) essa densificação é consequência do uso de elevado teor de água que promove a reação de hidrólise, atingindo um maior grau de condensação. Através dos resultados de cristalinidade foi visto a formação de uma razoável quantidade de material amorfo (Tabela 5.3), isso possivelmente contribuiu para aglomerar as partículas por capilaridade, do mesmo modo que ocorreu com o THF.

Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se afirmar que independente do solvente usado, todos os pós produzidos são altamente reativos, sendo isto comprovado pela formação desses agregados já a 1200°C.

5.2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão

De acordo com os resultados obtidos das amostras sintetizadas por gelificação lenta, que usaram álcool etílico e isopropílico, em alta concentração, obtiveram muita mais cristalina. Portanto, apenas estas amostras, Et-AC-GL e Iso-AC-GL, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão.

As Figuras 5.20(a) e 5.20(b) exibem a micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão e o padrão de difração de elétrons, respectivamente, da amostra Et-AC-GL, que usou álcool etílico como solvente. Enquanto as Figuras 5.20(c) e 5.20(d) exibem a micrografia eletrônica de transmissão e o padrão de difração de elétrons, respectivamente, da amostra Iso-AC-GL, que usou álcool isopropílico como solvente. Ambas obtidas por gelificação lenta em alta concentração, calcinadas a 1200°C.

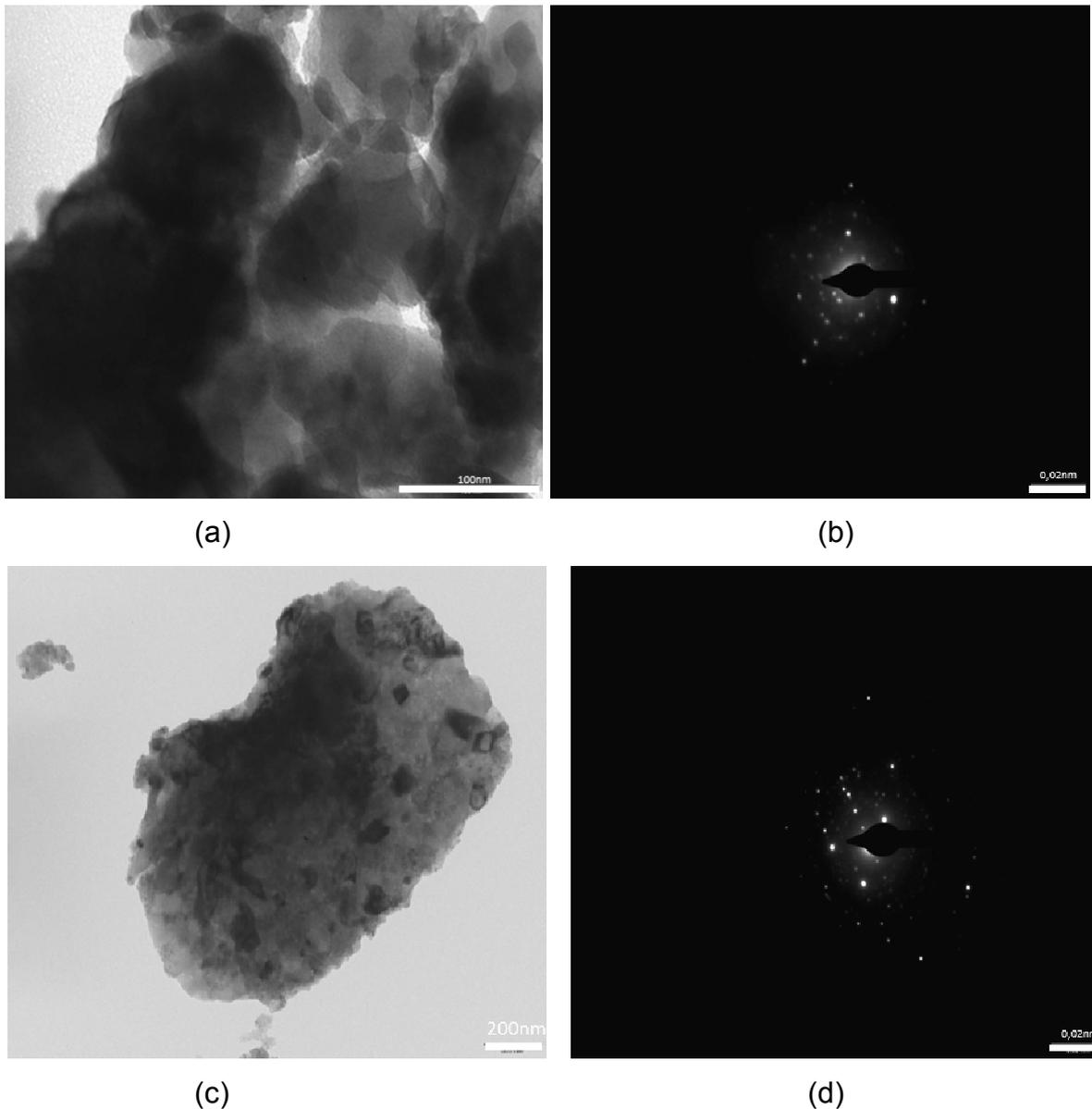


Figura 5.20. Microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) Et-AC-GL e c) Iso-AC-GL e os respectivos padrões de difração das amostras b) Et-AC-GL e d) Iso-AC-GL, obtidas por gelificação lenta em alta concentração.

Analisando as micrografias da Figura 5.20, percebe-se que ambas as amostras apresentam um perfil semelhante, formadas por partículas primárias, da ordem de 100 nm, que aglomeraram, formando partículas secundárias, relativamente compactas e de formato irregular. Comparando os padrões de difração de elétrons, nota-se que a amostra sintetizada com álcool isopropílico apresenta maior cristalinidade, possuindo mais pontos de difração, relacionados com a fase mulita, enquanto a amostra sintetizada com álcool etílico apresenta uma maior quantidade de halos difusos, referente a fase

amorfa. Porém, os padrões de difração de ambas as amostras são bem mais cristalinos quando comparados com a amostra obtida pela Rota Pechini. Corroborando com os padrões de raios X e com os dados de cristalinidade obtidos.

5.2.2 Gelificação Rápida

5.2.2.1 Difração de raios X

As Figuras 5.21(a) e 5.21(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra Et-BC-GR, que usou álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias, 1,2,3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. A amostra que permaneceu 1 dia na estufa, não gelificou, impossibilitando sua análise.

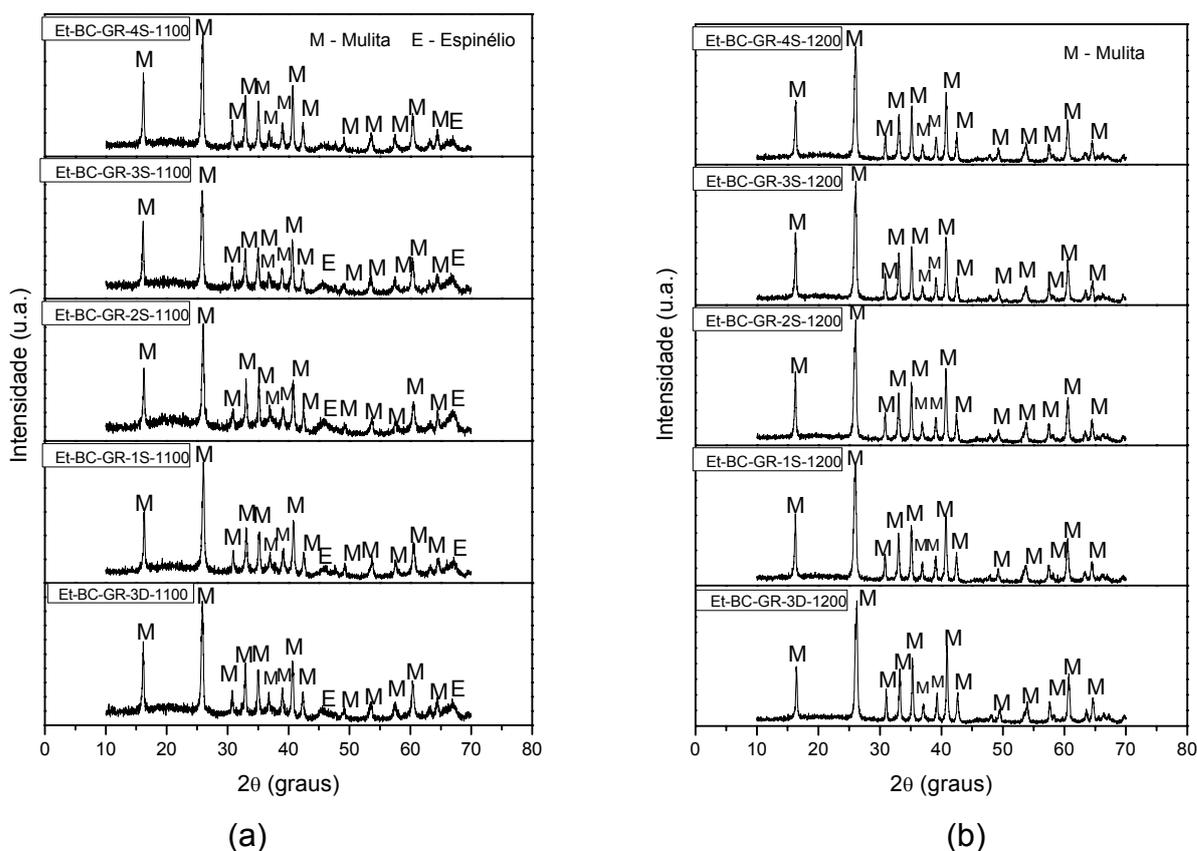


Figura 5.21: Difratogramas de raios X da amostra Et-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a)1100°C/2h e b)1200°C/2h.

Analisando os difratogramas de raios X da amostra Et-BC-GR, que usou álcool etílico em gelificação rápida, percebe-se que independente da temperatura de queima (1100°C e 1200°C), em apenas 3 dias de permanência em estufa a mulita foi formada. Com o aumento da temperatura de queima de 1100°C para 1200°C observou-se um aparente aumento da cristalinidade, como constatado na Tabela 5.5, que apresenta os valores de cristalinidade da amostra Et-BC-GR. No entanto, o aumento do tempo de gelificação, de 1 dia para 4 semanas, aparentemente não alterou a cristalinidade das amostras após queima 1200°C.

Diferente do que ocorreu no processo de gelificação lenta (refluxo), usando álcool etílico como solvente, e apenas a alumina foi formada, nesta condição há o desenvolvimento de mulita. Provavelmente, o rápido aquecimento em estufa, com evaporação do álcool (solvente) foi suficiente para a formação/desenvolvimento de núcleos de mulita que permitiram sua cristalização e crescimento com o decorrer do aquecimento, enquanto que no processo de gelificação lenta os núcleos aparentemente formados foram de alfa alumina, ocorrendo seu crescimento preferencial, em detrimento de formação de espinélio ou mulita.

Deve-se destacar também o fato da solução ter sido agitada por apenas 5 minutos, e em seguida ser levada a estufa, o que provavelmente não provocou a total dissolução dos reagentes e sua mistura em nível atômico, deixando pequenas partículas que podem agir como núcleos heterogêneos de nucleação, e com isso a concentração foi elevada mais rapidamente, aumentando a cinética da reação, e assim, possibilitando a formação da mulita em apenas 3 dias. No caso do refluxo, o fato da amostra ter permanecido sob agitação por 5 dias, antes de ser levada à estufa, provou uma dissolução bem mais eficaz, o que por sua vez diminuiu alterações de concentrações pontuais, retardando processos de nucleação e crescimento.

Neste contexto, observou-se que Oliveira et al. (2010) também sintetizaram mulita sob um processo de gelificação rápida, com agitação da solução por também 5 minutos. Os precursores da síntese foram álcool etílico, nitrato de alumínio e TEOS. A fase mulita pura foi obtida em 1000°C, porém, com 4 semanas de permanência do gel em estufa.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de cristalinidade da amostra Et-BC-GR, quando utilizou-se álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Percebe-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa tende a aumentar a cristalinidade da amostra. Enquanto que a 1200°C, a cristalinidade não tem variações significativas com o aumento do tempo em estufa.

Tabela 5.5. Cristalinidade da amostra Et-BC-GR, que usou álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Et-BC-GR-3D	60,7	82,4
Et-BC-GR-1S	69,5	77,8
Et-BC-GR-2S	58,3	82,8
Et-BC-GR-3S	85,2	76,0
Et-BC-GR-4S	77,3	81,6

Continuando a estudar o efeito da concentração, essa síntese usando álcool etílico como solvente em condição de gelificação rápida, foi repetida, porém com alta concentração da solução. As Figuras 5.22(a) e 5.22(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra Et-AC-GR, quando utilizou-se álcool etílico como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

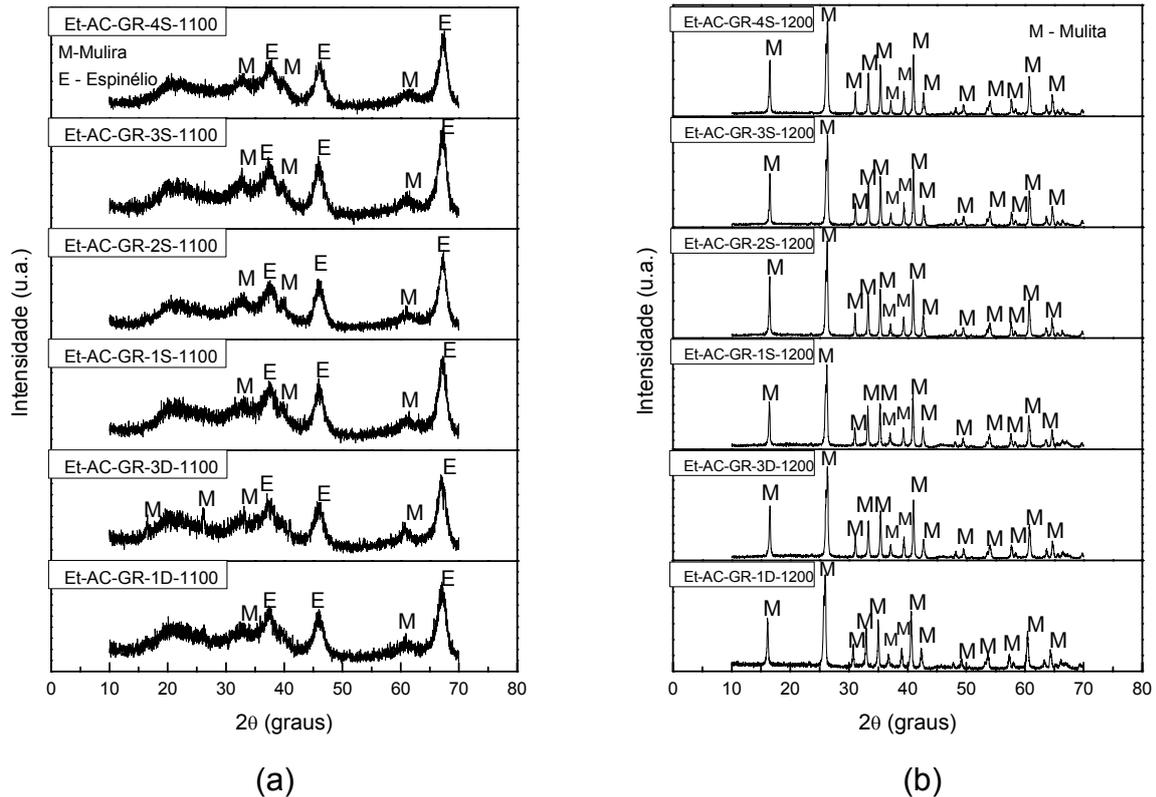


Figura 5.22. Difratogramas de raios X da amostra Et-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 5.22 (a), percebe-se a formação de alguns picos referentes ao início da cristalização da mulita, de espinélio e bandas amorfas, quando a amostra é calcinada a 1100°C. Diferente do que ocorreu sob as mesmas condições, porém em baixa concentração (Figura 5.21a), onde mulita foi formada. Isto, provavelmente, ocorreu por que a quantidade de solvente foi diminuída e, assim, a dissolução de todo o material é muito menos eficiente que no processo anterior, deixando partes significativas dos precursores sem dissolver ou sem se misturar intimamente (em nível atômico), o que aparentemente favoreceu o desenvolvimento de espinélio (fase rica em alumina em relação a mulita), em detrimento de núcleos/sítios que desenvolveriam mulita com o aquecimento, tal como observado anteriormente. Assim, quando se trabalha com sistemas muito concentrados e gelificação rápida aparentemente há maior heterogeneidade química no sistema, o que se refletirá em uma cinética de reação mais lenta.

A gelificação da solução, nestas condições, ocorreu rapidamente, sendo necessário apenas 1 dia para a transformação sol-gel, diferentemente do ocorrido ao se usar baixa concentração, onde foram necessários 3 dias para gelificação. Com a alta concentração, a viscosidade, provavelmente, aumentou rapidamente com a evaporação do solvente, prendendo os íons numa rede rígida tridimensional, dificultando, assim, sua interação e a formação da mulita. Com o aumento da temperatura para 1200°C (Figura 5.22b), há o aumento da energia cinética do sistema, possibilitando a interação entre os íons, e formando a mulita.

A Tabela 5.6 apresenta os valores de cristalinidade da amostra Et-AC-GR, quando utilizou-se álcool etílico como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Onde não observou-se alterações significativas na cristalinidade das amostras com o tempo de permanência em estufa (1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas), para ambas as temperaturas de calcinação. Observou-se que para a temperatura de 1100°C a cristalinidade é bem menor comparada com as amostras sintetizadas em baixa concentração, como pode ser visualizado pelos difratogramas, e na temperatura de 1200°C, as amostras sintetizadas em alta concentração tendem a ser mais cristalinas do que as sintetizadas em baixa concentração.

Tabela 5.6: Cristalinidade da amostra Et-AC-GR, que usou álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Et-AC-GR-1D	31,1	88,9
Et-AC-GR-3D	34,5	84,5
Et-AC-GR-1S	29,0	88,0
Et-AC-GR-2S	29,5	91,4
Et-AC-GR-3S	30,6	90,6
Et-AC-GR-4S	28,2	90,6

As Figuras 5.23(a) e 5.23(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra Iso-BC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e por 1,2,3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

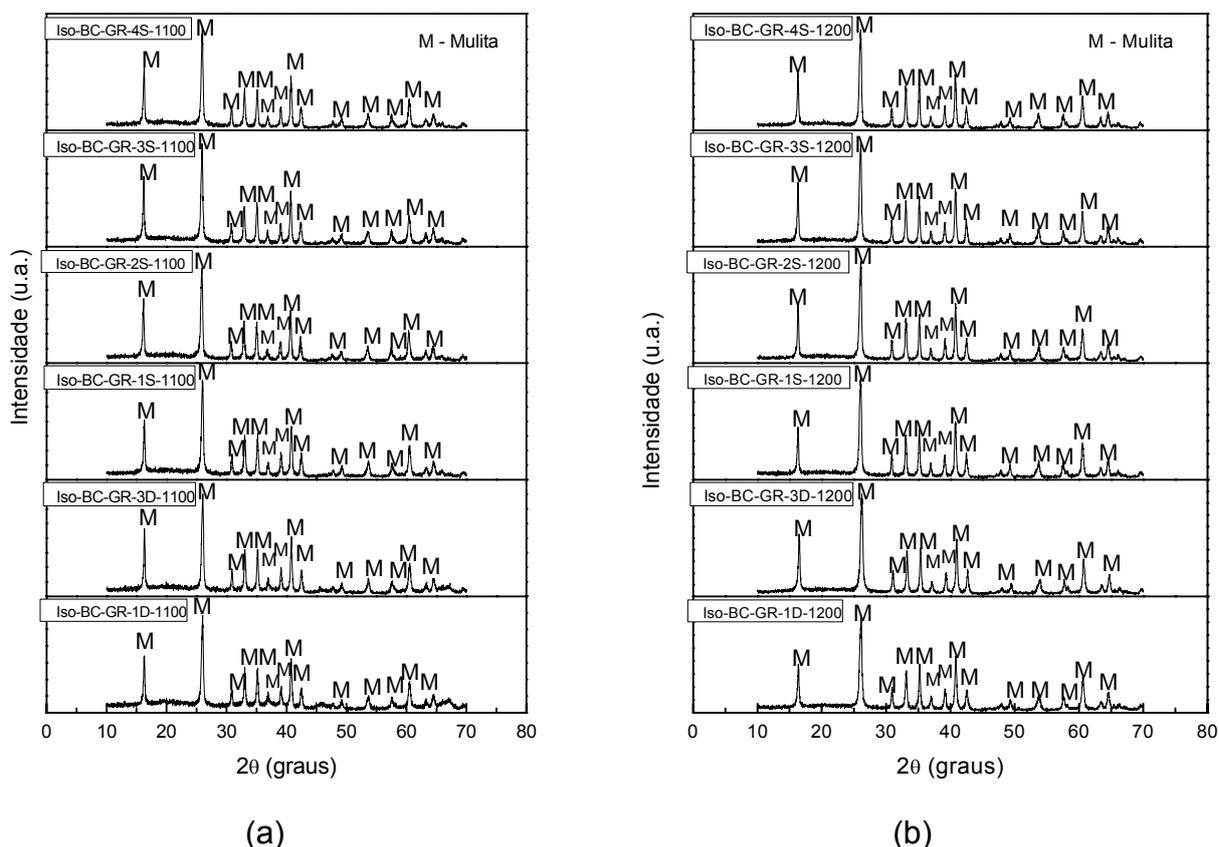


Figura 5.23. Difratogramas de raios X da amostra Iso-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 5.23, percebe-se que a mulita é formada já em 1100°C, com apenas 1 dia de permanência em estufa. Diferente do que ocorreu quando se usou o álcool etílico (Figura 5.21), onde foram necessários 3 dias para a formação da mulita. Como o álcool etílico apresenta maior constante dielétrica que o álcool isopropílico, pode ter ocorrido uma melhor dissolução dos precursores, o que dificulta (retarda) a formação de ligações cruzadas no sistema e conseqüentemente retardem a gelificação, sendo, assim, necessário mais tempo para evaporação do solvente e formação

do gel. Com o aumento da temperatura para 1200°C os padrões são levemente mais cristalinos.

A Tabela 5.7 apresenta os valores de cristalinidade da amostra Iso-BC-GR, quando utilizou-se álcool isopropílico como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Também não observou-se alterações significativas na cristalinidade das amostras, apresentando apenas um leve aumento com o tempo de permanência em estufa, para ambas as temperaturas de calcinação.

Tabela 5.7. Cristalinidade da amostra Iso-BC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Iso-BC-GR-1D	69,8	75,6
Iso-BC-GR-3D	78,0	80,8
Iso-BC-GR-1S	77,5	85,7
Iso-BC-GR-2S	84,2	79,7
Iso-BC-GR-3S	85,9	84,1
Iso-BC-GR-4S	82,0	87,2

As Figuras 5.24(a) e 5.24(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra Iso-AC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1,2,3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

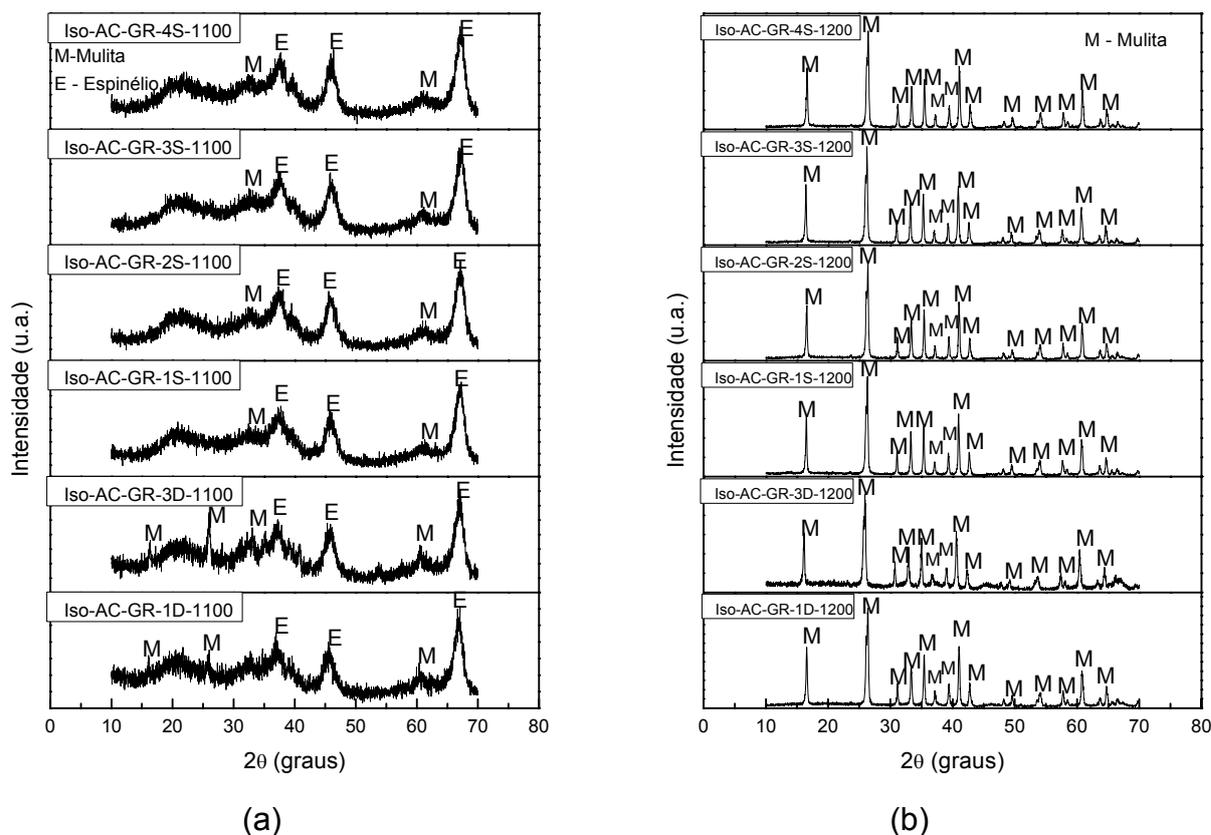


Figura 5.24: Difratogramas de raios X da amostra Iso-AC-GR, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 5.24, percebe-se que ocorreu comportamento similar de quando se usou o álcool etílico (Figura 5.22) como solvente e alta concentração, ou seja, em 1100°C a amostra é praticamente amorfa, com formação de alguns picos referentes ao início da cristalização da mulita e de espinélio, e a 1200°C a mulita é formada. Isto ocorreu pelos mesmos fatores anteriormente citados: com a elevação da concentração, a quantidade de solvente foi diminuída, aumentando a viscosidade da solução, dificultando a dissolução e posterior interação dos íons e, conseqüentemente, a formação da fase mulita. Com a elevação da temperatura para 1200°C, a cinética da reação é aumentada, favorecendo a formação da fase.

A Tabela 5.8 apresenta os valores de cristalinidade da amostra Iso-AC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3

dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa tende a diminuir a cristalinidade da amostra, como pode ser visto através dos padrões de difração, que apresentaram mais picos referentes ao início da cristalização da mulita, para 1 e 3 dias. Este comportamento não está bem claro e pode estar associado a decomposição do espinélio para formação da mulita com o decorrer das semanas, mas que não se completou formando mulita, em virtude da elevada viscosidade do gel, fazendo com que após 4 semanas diminuísse a quantidade de espinélio, mas não ocorresse um aumento significativa de mulita (possivelmente apenas alguns núcleos nanométricos).

Para a temperatura de 1200°C não se observou alterações significativas na cristalinidade das amostras. Percebe-se também que para a temperatura de 1100°C a cristalinidade é bem menor comparada com as amostras sintetizadas em baixa concentração, como pode ser visualizado pelos difratogramas. Porém na temperatura de 1200°C, as amostras sintetizadas em alta concentração tendem a ser mais cristalinas do que as sintetizadas em baixa concentração, do mesmo modo que ocorreu quando utilizou-se o álcool etílico como solvente.

Tabela 5.8: Cristalinidade da amostra Iso-AC-GR, que usou álcool isopropílico como solvente, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Iso-AC-GR-1D	40,9	88,9
Iso-AC-GR-3D	37,5	86,0
Iso-AC-GR-1S	29,1	89,4
Iso-AC-GR-2S	28,1	90,2
Iso-AC-GR-3S	25,9	90,4
Iso-AC-GR-4S	32,4	90,1

As Figuras 5.25(a) e 5.25(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra THF-BC-GR, que usou THF como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em

estufa de 1 e 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

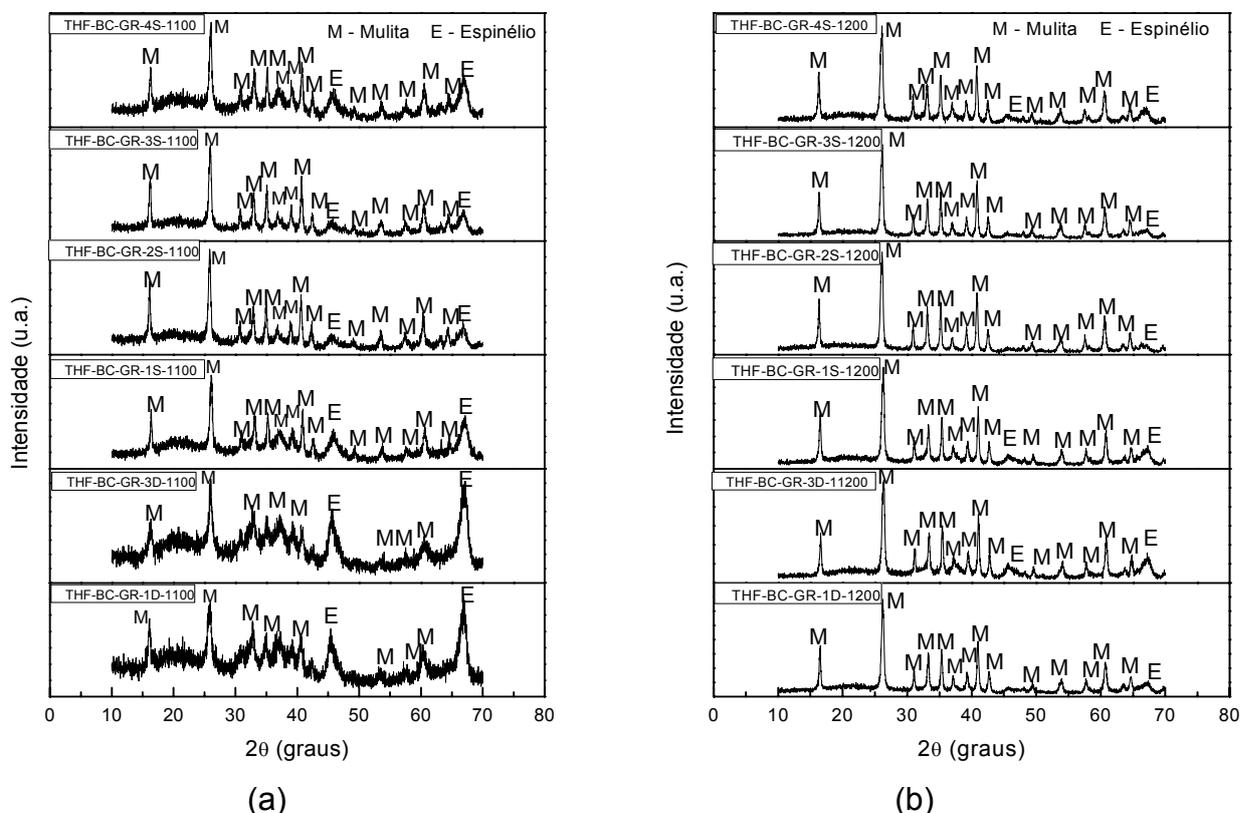


Figura 5.25. Difratogramas de raios X da amostra THF-BC-GR, sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.

De acordo com os difratogramas da Figura 5.25(a), que é referente as amostras calcinadas a 1100°C, usando o THF como solvente, com apenas 1 dia de permanência em estufa, o difratograma apresenta picos característicos da mulita, porém também apresenta picos de espinélio e bandas características de material amorfo. Este comportamento pode estar relacionado a sua rápida evaporação, baixa temperatura de evaporação e baixa constante dielétrica. Estas características fazem com que este solvente dissolva menos eficientemente (mais demoradamente) os precursores e que, com a maior evaporação, haja precipitação de fases ainda durante a dissolução. Após o desenvolvimento de núcleos associados a heterogeneidades químicas na amostra, haverá dificuldade na formação da mulita com o aquecimento

posterior, sendo assim, observado o desenvolvimento de fases amorfas e espinélio após calcinação a 1100°C.

Todas as amostras calcinadas a 1200°C, Figura 5.25(b), formaram mulita com maior cristalinidade, como observado na Tabela 5.9, independente do tempo de permanência em estufa. Em maior temperatura há uma maior cinética de difusão dos íons, o que permite se atingir uma maior homogeneidade química no sistema e a cristalização da fase termodinamicamente mais indicada para tal composição, a mulita.

A Tabela 5.9 apresenta os valores de cristalinidade da amostra THF-BC-GR, quando utilizou-se THF como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa tende a aumentar levemente a cristalinidade da amostra, como pode ser visto através dos padrões de difração. Para a temperatura de 1200°C não observou-se alterações significativas na cristalinidade das amostras.

Tabela 5.9: Cristalinidade da amostra THF-BC-GR, que usou THF como solvente, sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
THF-BC-GR-1D	48,4	77,1
THF-BC-GR-3D	36,2	63,3
THF-BC-GR-1S	41,7	64,1
THF-BC-GR-2S	71,2	76,2
THF-BC-GR-3S	68,0	71,2
THF-BC-GR-4S	52,2	69,3

As Figuras 5.26(a) e 5.26(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra THF-AC-GR, que usou THF como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

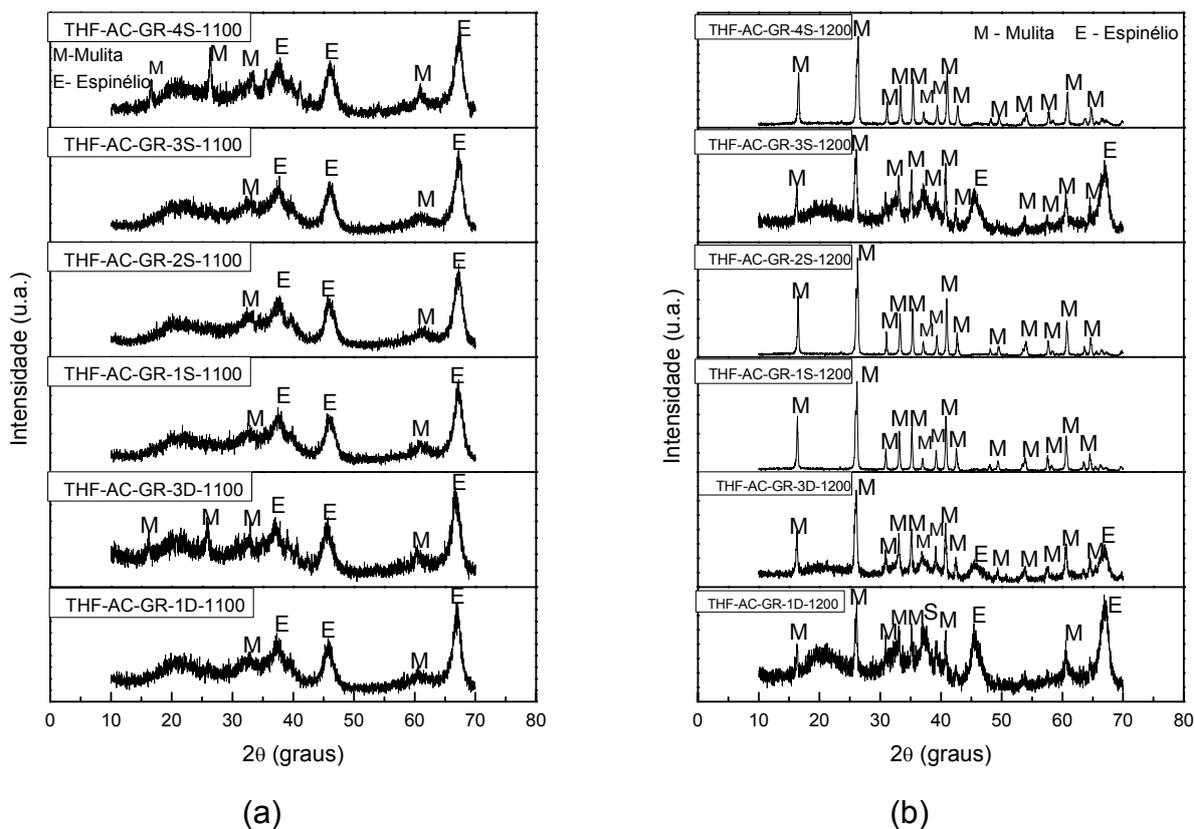


Figura 5.26. Difratogramas de raios X da amostra THF-AC-GR, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 5.26(a), que usou o THF em alta concentração calcinado a 1100°C, percebe-se que estes são semelhantes aos difratogramas obtidos quando se usou o álcool etílico (Figura 5.22a) e álcool isopropílico (Figura 5.24a), também em alta concentração, calcinados na mesma temperatura, ou seja, padrões praticamente amorfos, com formação de picos referentes ao início da cristalização da mulita e formação de espinélio. Isto mostra que o efeito da alta concentração é o mesmo, independente do solvente usado, se o álcool etílico, isopropílico ou o THF. Por outro lado, ao se aumentar a temperatura para 1200°C apenas as amostras curadas a partir de 1 semana apresentam difratogramas semelhantes aos obtidos após calcinação das amostras sintetizadas com os alcoóis e calcinadas a 1200°C. O que pode estar relacionado a elevada heterogeneidade química no gel quando do uso do THF, comparativamente aos outros solventes.

A Tabela 5.10 apresenta os valores de cristalinidade da amostra THF-AC-GR, quando utilizou-se THF como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa não alterou significativamente a cristalinidade da amostra, enquanto para a temperatura de 1200°C o aumento do tempo em estufa aumentou a cristalinidade das amostras, com exceção da amostra THF-AC-GR-3S, onde verificou-se uma anomalia na cristalinidade ao se passar da segunda para a terceira semana, após queima 1200°C, com diminuição significativa da cristalinidade. Este comportamento não foi compreendido até o momento, tendo sido feita uma nova síntese que demonstrou o mesmo comportamento.

Tabela 5.10: Cristalinidade da amostra THF-AC-GR, que usou THF como solvente, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
THF-AC-GR-1D	31,2	37,8
THF-AC-GR-3D	39,5	54,2
THF-AC-GR-1S	24,6	89,2
THF-AC-GR-2S	28,7	90,6
THF-AC-GR-3S	27,7	47,3
THF-AC-GR-4S	30,6	88,8

Dando continuidade ao estudo dos solventes, a água acidificada foi usada como solvente na gelificação rápida, também em baixa e alta concentração.

As Figuras 5.27(a) e 5.27(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra AC-BC-GR, que usou água acidificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente. A amostra que permaneceu 1 dia na estufa, não gelificou, impossibilitando sua análise.

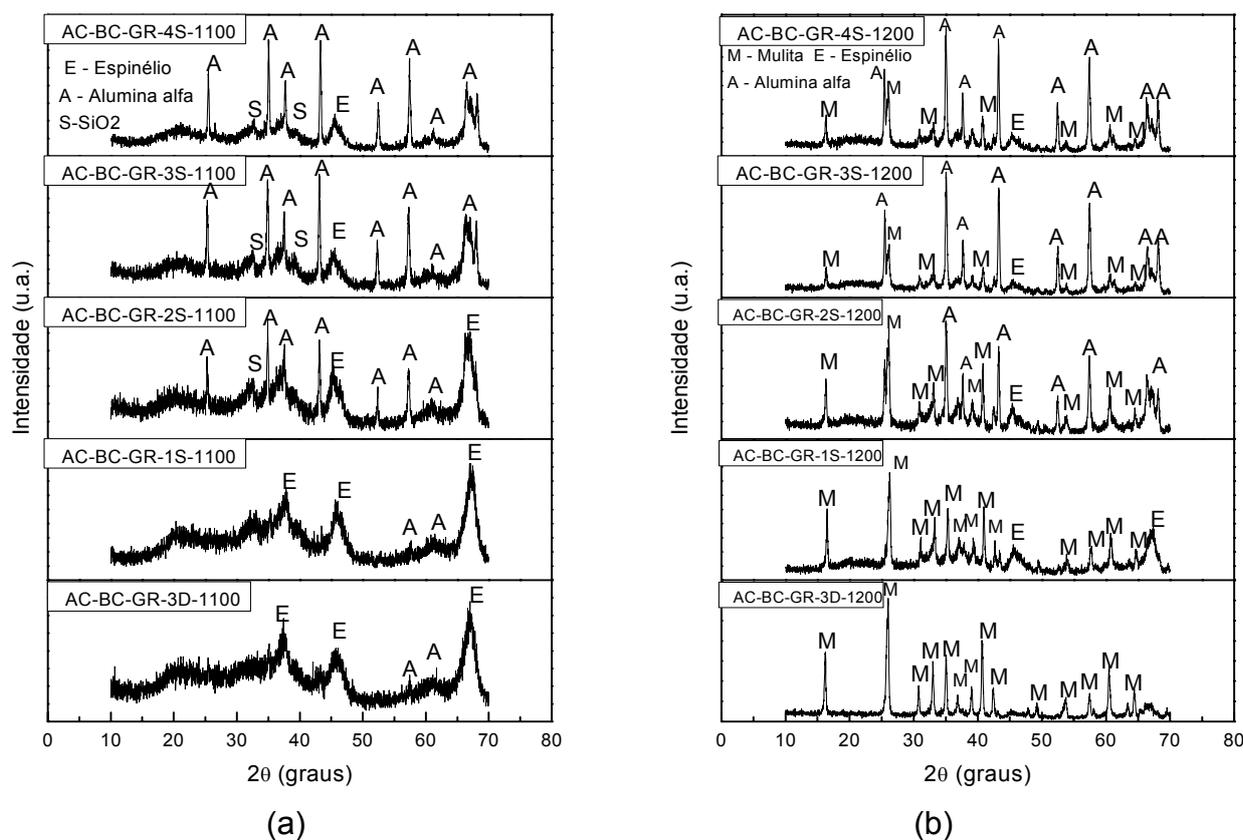


Figura 5.27. Difratogramas de raios X da amostra AC-BC-GR, sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a)1100°C/2h e b)1200°C/2h.

Analisando os difratogramas das amostras quando utilizou-se a água acidificada como solvente, calcinadas a 1100°C (a), percebe-se a formação de espinélio, com grande quantidade de material amorfo e alguns picos referentes à fase alumina e a sílica cristalina. Nota-se que todos os solventes estudados até aqui formaram mulita em baixa concentração, na temperatura de 1100°C, e isto não ocorreu com a água acidificada. Isto ocorre, pois ao se utilizar água como solvente, como a sua evaporação é lenta, ela vai hidrolisando o TEOS e as partículas de sílica, que vão crescendo com o tempo e isto dificulta a posterior formação da mulita, é um processo de segregação. O que não ocorreu com os outros solventes porque eles não hidrolisam as partículas de sílica. Com isto as partículas de sílica grandes não reagem totalmente com os íons de alumínio (tamanho para difusão grande), restando sílica e alumina após calcinação. Desta forma, as partículas de sílica que reagiram com a alumina

formaram espinélio, enquanto a sílica segregada formou as bandas amorfas e a sílica cristalina, e a alumina cristalizou em α -alumina.

Foram necessários 3 dias de permanência em estufa para gelificação da amostra, diferente do que ocorreu com o álcool isopropílico e com o THF, onde apenas 1 dia foi o necessário. Essa dificuldade em gelificar após 1 dia foi a mesma encontrada no álcool etílico (Figura 5.21), devido a elevada constante dielétrica. No caso da água, o valor da constante dielétrica (80) é ainda maior do que de todos os solventes usados nesta pesquisa, sendo assim, o solvente com maior dificuldade em formar as ligações entre os precursores, para obtenção da rede tridimensional, o gel. Ademais, a água evapora mais dificilmente então a aproximação entre os precursores também é mais lenta.

Com a elevação da temperatura para 1200°C (b), aumenta-se a mobilidade dos íons, aumentando a cinética de cristalização, formando a mulita como fase pura na amostra que permaneceu 3 dias em estufa. Com o aumento do tempo em estufa, formou-se além da mulita, espinélio e alumina, devido a maior hidrólise do TEOS com o aumento do tempo, o que ocasionou segregação.

A Tabela 5.11 apresenta os valores de cristalinidade da amostra AC-BC-GR, quando utilizou-se água acidificada como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa tende a aumentar a cristalinidade da amostra, enquanto para a temperatura de 1200°C a amostra apresenta maior cristalinidade apenas com 3 dias em estufa, com o aumento do tempo em estufa a cristalinidade diminuiu, devido a segregação, e se manteve praticamente constante.

Tabela 5.11: Cristalinidade da amostra AC-BC-GR, que usou água acidificada, sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
AC-BC-GR-3D	27,1	80,4
AC-BC-GR-1S	28,7	45,1
AC-BC-GR-2S	36,5	62,8
AC-BC-GR-3S	54,5	66,9
AC-BC-GR-4S	48,1	69,3

As Figuras 5.28(a) e 5.28(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra AC-AC-GR, quando utilizou-se água acidificada como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente. As amostras que permaneceram 1 e 3 dias na estufa, não gelificaram, impossibilitando sua análise.

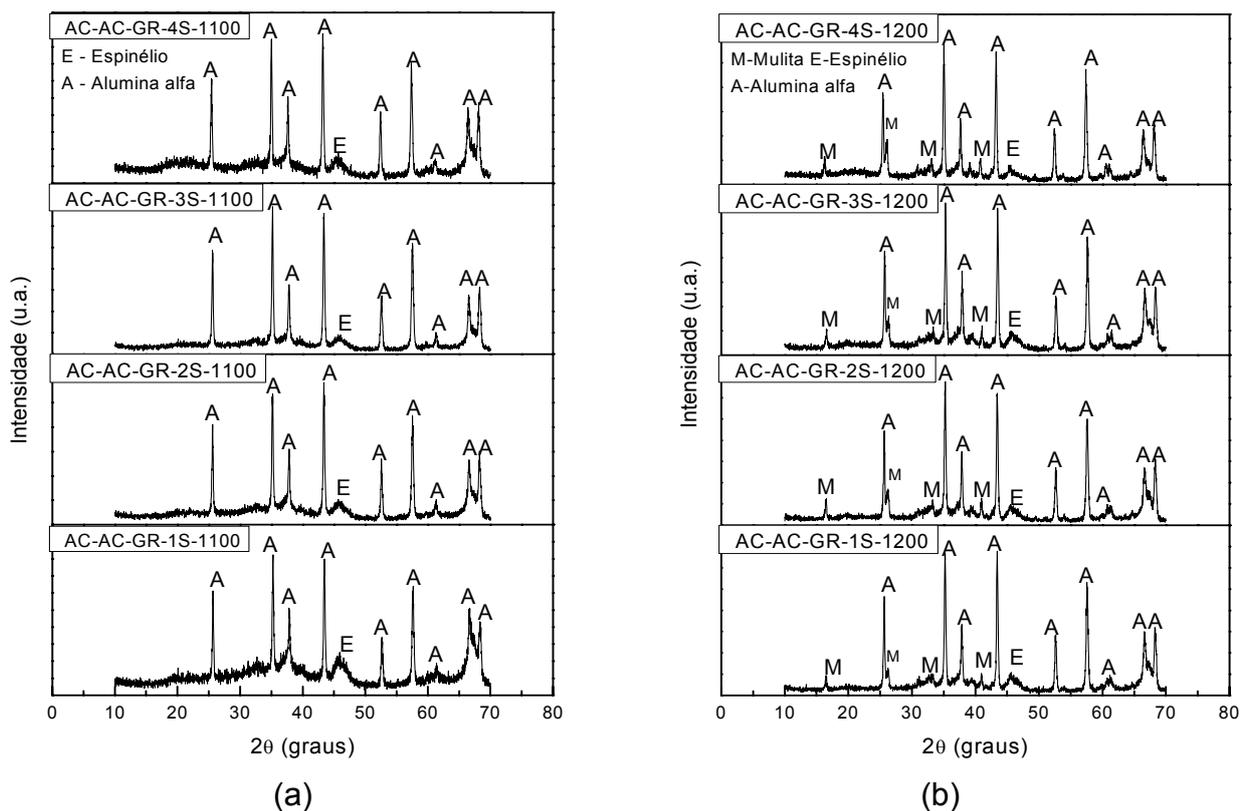


Figura 5.28. Difratogramas de raios X da amostra AC-AC-GR, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b)1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 5.28, percebe-se que quando se utiliza água acidificada em alta concentração, a amostra demora 1 semana para gelificar, diferentemente do que ocorreu em baixa concentração que gelificou em 3 dias. Isto ocorreu, pois ao aumentar a concentração, aumentou-se a quantidade de reagentes, aumentando, assim, a quantidade de nitrato de alumínio. Ao adicionar mais nitrato de alumínio na solução, adiciona-se por consequência, mais água, dificultando ainda mais a formação de ligações entre os precursores e a formação da rede tridimensional, devido a elevada constante dielétrica e a lenta evaporação da água.

As amostras sintetizadas a 1100°C (a) formam a alumina, com pequena quantidade de espinélio. Isto ocorre, pois em alta concentração o processo de segregação da sílica piora, formando ainda mais alumina. Exatamente porque não foi possível dissolver tudo adequadamente em apenas 5 minutos e manter homogeneidade química no sistema. Como o solvente foi a água, não ocorreu

os picos de espinélio (que precisa de certa mistura entre Al e Si, mesmo que não seja a adequada para produzir mulita), mas sim de alumina porque a segregação foi muito severa. Semelhante ao que ocorreu quando a amostra foi sintetizada pelo método Pechini (Parte I dos resultados) usando água como solvente, onde apenas a alumina foi formada.

Ao se elevar a temperatura para 1200°C (b), os íons conseguem uma maior mobilidade, diminuindo um pouco a segregação, formando uma pequena quantidade de mulita e espinélio, sendo a alumina a fase majoritária. Diferente do que ocorreu na baixa concentração, onde nesta temperatura para o tempo de 1 semana a mulita foi formada como fase majoritária, apenas com pequena quantidade de espinélio e a partir de 2 semanas uma maior quantidade de mulita é cristalizada. Esta diferença foi causada, exatamente pela diferença na concentração das soluções, pois o aumento da quantidade de reagentes decresce o coeficiente de difusão em géis, como foi observado nesta reação. Diante disto, maiores temperaturas de calcinação são necessárias para a formação da mulita como fase majoritária.

A Tabela 5.12 apresenta os valores de cristalinidade da amostra AC-AC-GR, quando utilizou-se água acidificada como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa tende a aumentar a cristalinidade da amostra, enquanto para a temperatura de 1200°C não ocorre alterações significativas na cristalinidade com o aumento do tempo em estufa.

Tabela 5.12: Cristalinidade da amostra AC-AC-GR, que usou água acidificada como solvente e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
AC-AC-GR-1S	44,5	64,1
AC-AC-GR-2S	49,8	55,0
AC-AC-GR-3S	56,7	63,2
AC-AC-GR-4S	63,2	65,2

As Figuras 5.29(a) e 5.29(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra AB-BC-GR, que usou água basificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente. A amostra que permaneceu 1 dia na estufa, não gelificou, impossibilitando sua análise.

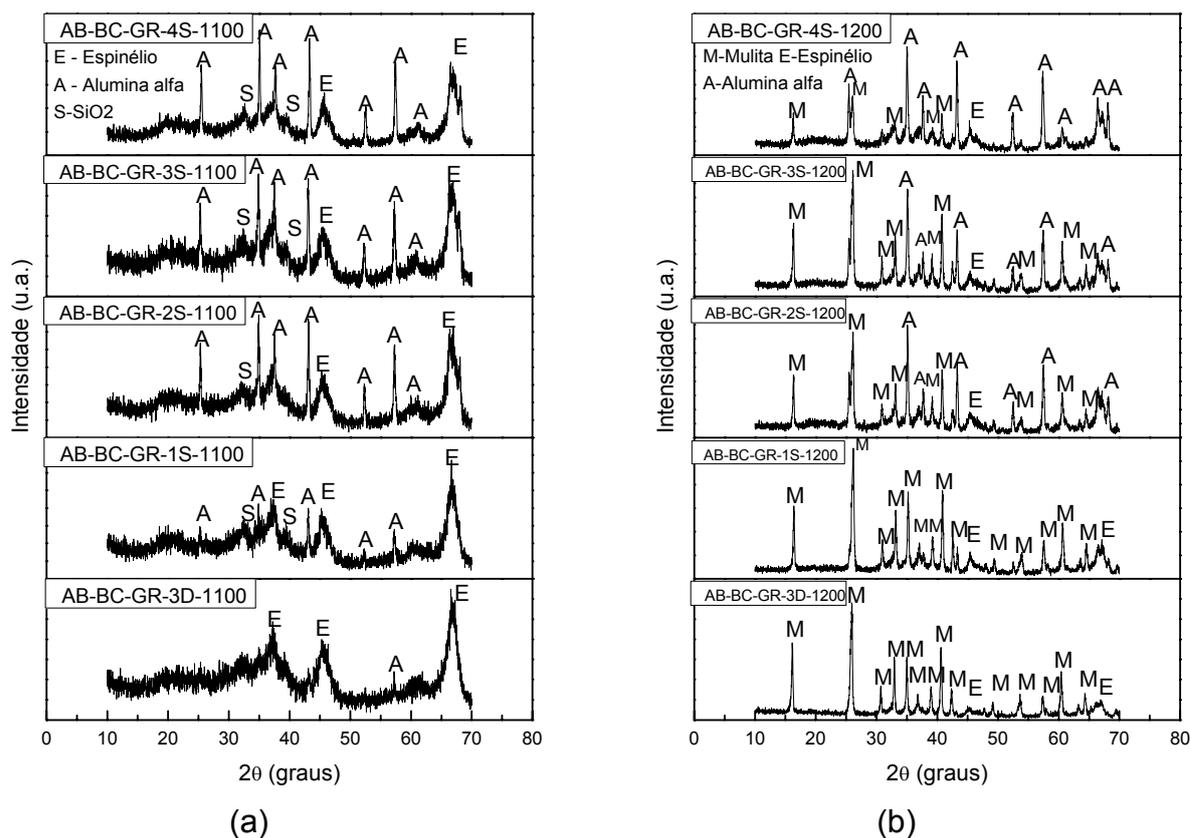


Figura 5.29. Difratogramas de raios X da amostra AB-BC-GR, sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 5.29, percebe-se que esta apresenta os mesmos padrões da amostra acidificada (Figura 5.27), ou seja, na temperatura de 1100°C, as amostras apresentaram grande quantidade de material amorfo e de espinélio, com alguns picos característicos da fase alumina e da sílica cristalina. Com a elevação da temperatura para 1200°C (b), a mulita é formada. Isto ocorre pelos mesmos motivos relatados para o meio ácido.

A Tabela 5.13 apresenta os valores de cristalinidade da amostra AB-BC-GR, quando utilizou-se água basificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa praticamente não altera a cristalinidade da amostra, enquanto para a temperatura de 1200°C a amostra apresenta maior cristalinidade apenas com 3 dias em estufa, com o aumento do tempo em estufa a cristalinidade diminui, devido a segregação, e se mantém praticamente constante, do mesmo modo que ocorreu para a amostra em meio ácido em baixa concentração.

Tabela 5.13: Cristalinidade da amostra AB-BC-GR, quando usou água basificada como solvente e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
AB-BC-GR-3D	37,0	82,6
AB-BC-GR-1S	44,3	65,8
AB-BC-GR-2S	40,7	63,9
AB-BC-GR-3S	44,5	63,4
AB-BC-GR-4S	44,5	59,7

As Figuras 5.30(a) e 5.30(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra AB-AC-GR, que usou água basificada como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente. As amostras que permaneceram 1 e 3 dias na estufa, não gelificaram, impossibilitando sua análise.

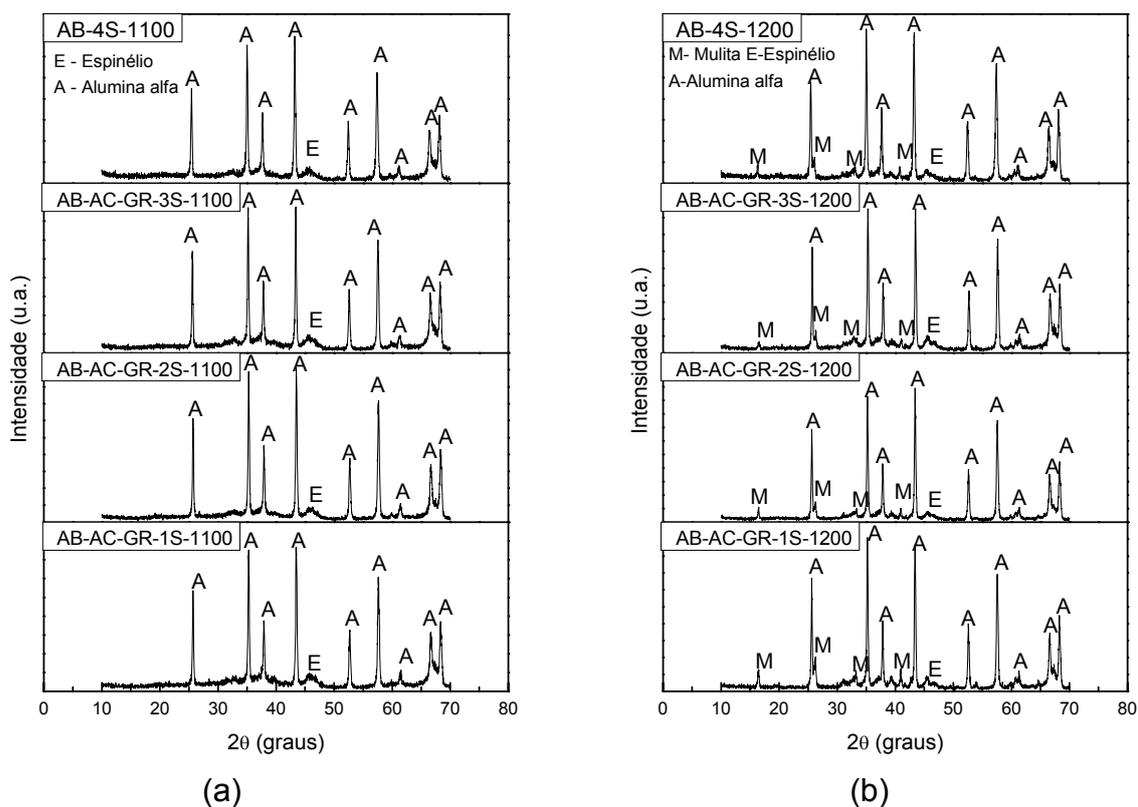


Figura 5.30. Difratogramas de raios X da amostra AB-AC-GR, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.

De acordo com os difratogramas da Figura 5.30, observa-se que ocorreu o mesmo comportamento que quando do uso da água foi acidificada como solvente, em alta concentração (Figura 5.28). Com formação de alumina para as temperaturas de calcinação, com discretíssima formação de mulita na temperatura de 1200°C (b), ou seja, em alta concentração, nem mesmo a maior solubilidade em meio básico resolve, ocorrendo segregação e formação praticamente apenas da alumina.

Diferente do que ocorreu na síntese por refluxo, onde a mulita foi formada como única fase (Figura 5.15b e 5.16b), tanto em baixa como em alta concentração. Provavelmente, o fato da amostra ter permanecido sob agitação por 5 dias, em atmosfera ambiente, propiciou mais tempo para que as ligações ocorressem. No caso do uso do álcool etílico no refluxo em baixa concentração (Figura 5.15), a fase mulita não foi formada, justamente pelo fato do álcool não

hidrolisar o TEOS na mesma velocidade da água, sendo a síntese retardada, neste caso.

A Tabela 5.14 apresenta os valores de cristalinidade da amostra AB-AC-GR, quando utilizou-se água basificada como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. Observou-se que para a temperatura de 1100°C, o aumento do tempo em estufa tende a aumentar a cristalinidade da amostra, enquanto para a temperatura de 1200°C não ocorre alterações significativas na cristalinidade com o aumento do tempo em estufa. Concluindo-se então, que independente do pH da solução, seja este ácido ou básico, quando se usa a água como solvente, os resultados são os mesmos.

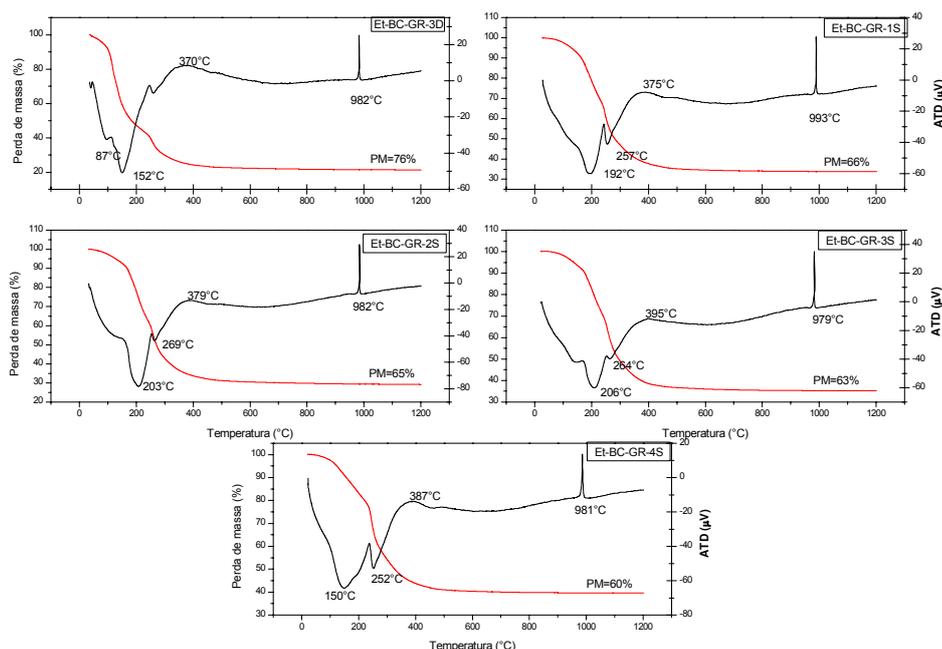
Tabela 5.14. Cristalinidade da amostra AB-AC-GR, quando usou água basificada como solvente e foi sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
AB-AC-GR-1S	59,7	72,2
AB-AC-GR-2S	66,4	75,6
AB-AC-GR-3S	66,4	66,0
AB-AC-GR-4S	71,7	75,8

5.2.2.2 Análise térmica

O comportamento térmico das amostras, sintetizadas por gelificação rápida com baixa e alta concentração, foi estudado. Exceto das amostras AC e AB, sintetizadas em alta concentração, com água acidificada e basificada, respectivamente, pois praticamente não formaram a fase mulita.

Desta forma, a Figura 5.31 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra Et-BC-GR, que usou álcool etílico como solvente, e foi sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas.



Figuras 5.31. Curvas de TG e ATD da amostra Et-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Analisando as curvas de TG das amostras, observa-se um padrão semelhante ao obtido pelas amostras sintetizadas por refluxo, quando também utilizou-se o álcool etílico (Figura 5.18). Independente do tempo de permanência em estufa a faixa de temperatura que ocorreram os processos de decomposição foi a mesma. Ocorrendo em duas etapas. A primeira etapa ocorre no intervalo de 60 à 255°C para 3 dias em estufa, 70 à 242°C para 1 semana em estufa, 77 à 250°C para 2 semanas, 65 à 250°C para 3 semanas, e de 67 à 240°C para 4 semanas, correspondendo a eliminação da água e do álcool. Posteriormente, a segunda etapa ocorre no intervalo de 255 à 440°C para 3 dias em estufa, 242 à 455°C para 1 semana em estufa, 250 à 470°C para 2 semanas em estufa, 250 à 470°C para 3 semanas em estufa e de 240 à 480°C para 4 semanas em estufa. Correspondendo a combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos.

Percebe-se que a primeira etapa de decomposição da amostra que permaneceu apenas 3 dias em estufa (Et-BC-GR-3D), é ligeiramente maior comparada com as demais amostras, o que indica uma maior quantidade de água e álcool nesta amostra. A medida que as amostras permanecem mais

tempo em estufa (1, 2, 3 e 4 semanas) essa primeira etapa vai diminuindo. Mostrando que com 4 semanas na estufa praticamente toda água e álcool foram eliminados, acelerando o processo de decomposição. Observa-se que as amostras apresentam perda de massa entre 60-76%.

Analisando as curvas de ATD observa-se picos endotérmicos em cerca de 87°C e 152°C para 3 dias em estufa, 192°C e 257°C para 1 semana em estufa, 203°C e 269°C para 2 semanas, 206°C e 264°C para 3 semanas, e de 150°C e 252°C para 4 semanas, correspondendo a eliminação da água e do álcool, combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos. Observa-se também picos exotérmicos entre 370°C-395°C referente a formação dos óxidos e entre 979°C-993°C referente a cristalização da mulita.

A Figura 5.32 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra Et-AC-GR, quando utilizou-se álcool etílico como solvente, sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas.

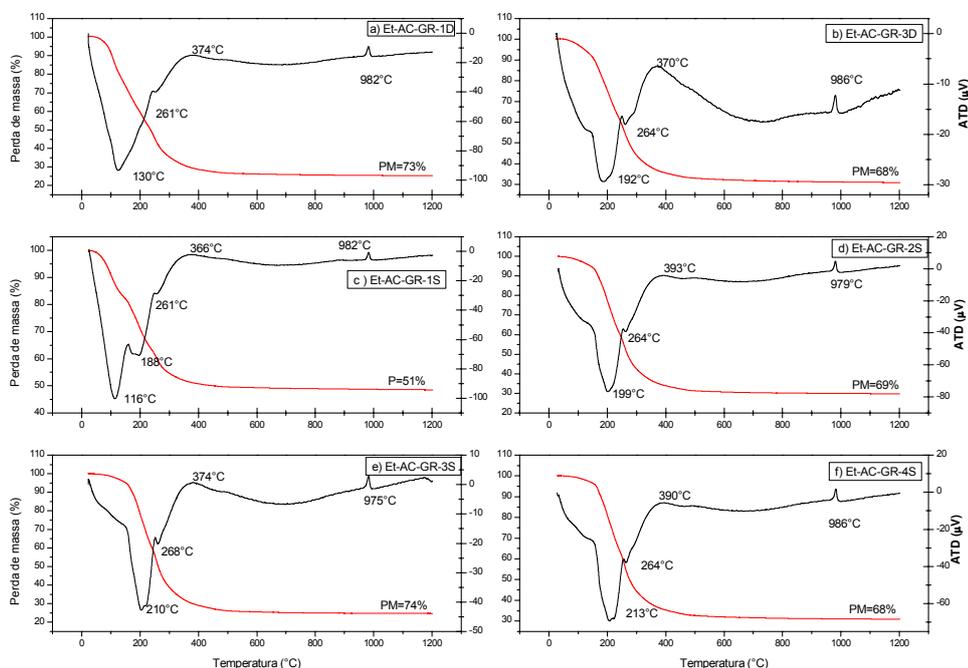


Figura 5.32. Curvas de TG e ATD da amostra Et-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

De acordo com as curvas de TG, as amostras apresentam um comportamento térmico que ocorre em duas etapas, com faixas de temperaturas semelhantes, independente do tempo de permanência em estufa. Sendo a primeira etapa de 40 à 255°C para 1 dia em estufa, de 60 à 255°C para 3 dias, de 50 à 252°C para 1 semana, de 67 à 255°C para 2 semanas, de 70 à 252°C para 3 semanas e de 85 à 252°C para 4 semanas em estufa. A segunda etapa ocorre de 255 à 475°C para 1 dia, de 255 à 475°C para 3 dias, 252 à 470°C para 1 semana, de 255 à 487°C para 2 semanas, de 252 à 495°C para 3 semanas e de 252 à 500°C para 4 semanas em estufa. Correspondendo as mesmas perdas obtidas na baixa concentração.

Percebe-se que as decomposições ocorrem em maiores faixas de temperatura comparadas com as amostras obtidas em baixa concentração (Figura 5.31). Devido a maior quantidade dos precursores metálicos em alta concentração, requerendo assim, maior tempo para decomposição. O que corrobora com os resultados da difração de raios X, onde as amostras sintetizadas em baixa concentração obtiveram mulita em 1100°C, enquanto as amostras sintetizadas em alta concentração só obtiveram mulita em 1200°C. As amostras apresentaram perda de massa entre 51-74%.

Para as curvas de ATD observa-se o mesmo das amostras obtidas em baixa concentração, apresentando picos endotérmicos em aproximadamente de 130°C e 261°C para 1 dia em estufa, de 192°C e 264°C para 3 dias, de 116°C e 261°C para 1 semana, de 199°C e 264°C para 2 semanas, de 210°C e 268°C para 3 semanas e de 213°C à 252°C para 4 semanas em estufa, referentes a eliminação da água e do álcool, combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos. Observa-se ainda picos exotérmicos entre 366-393°C relacionados a formação dos óxidos de alumínio e silício e entre 975°C-986°C referentes a cristalização da mulita.

A Figura 5.33 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra Iso-BC-GR, quando utilizou-se álcool isopropílico como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1,2,3 e 4 semanas.

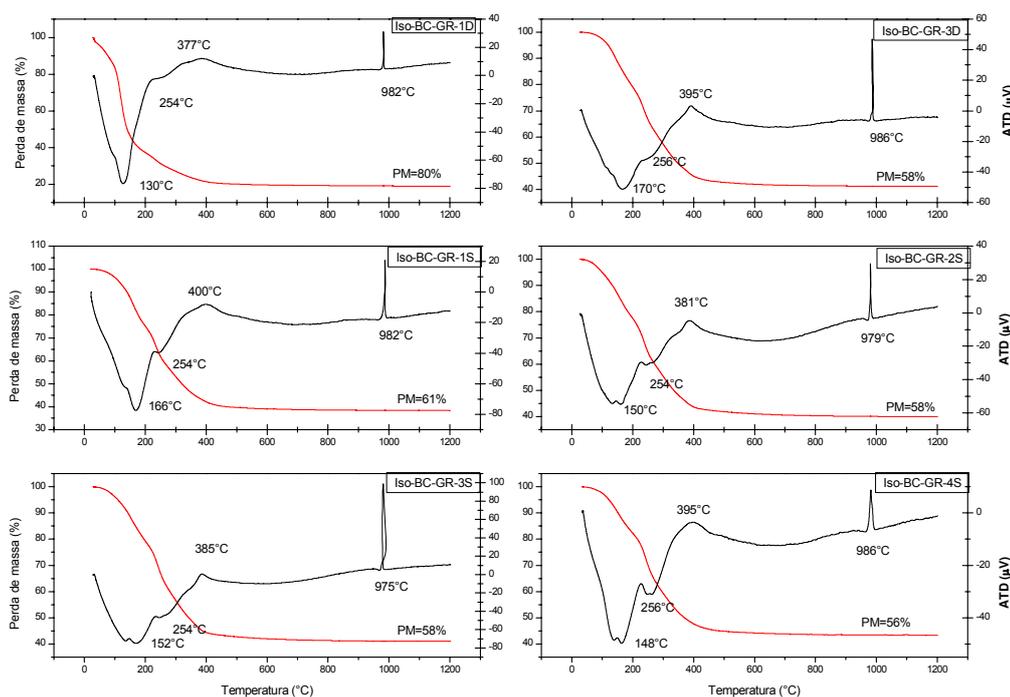


Figura 5.33. Curvas de TG e ATD da amostra Iso-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

De acordo com as curvas de TG exibidas na Figura 5.33, percebe-se que estas apresentam duas etapas de decomposição, assim como ocorreu para todas as amostras anteriormente estudadas. Onde a primeira etapa ocorreu no intervalo de 40 à 150°C para 1 dia em estufa, de 70 à 227°C para 3 dias, de 60 à 223°C para 1 semana, de 60 à 227°C para 2 semanas, de 55 à 235°C para 3 semanas e de 60 à 225°C para 4 semanas. A segunda etapa ocorre no intervalo de 150 à 435°C para 1 dia em estufa, de 227 à 486°C para 3 dias, de 223 à 457°C para 1 semana, de 227 à 480°C para 2 semanas, de 235 à 482°C para 3 semanas e de 225 à 489°C para 4 semanas. Referentes a perda de água, do álcool, da matéria orgânica e decomposição dos precursores.

Percebe-se que a faixa de temperatura em que ocorrem as decomposições são maiores a medida que se aumenta o tempo de permanência em estufa. O que significa que foi necessário mais tempo para que ocorresse a decomposição. Pois com o aumento do tempo em estufa, grande parte da água e do álcool foram eliminados e algumas ligações

químicas estabelecidas entre as espécies. Já que o álcool isopropílico possui menor constante dielétrica, proporcionando uma maior formação de núcleos, comparado com o álcool etílico, sendo necessário mais tempo para sua decomposição. As amostras apresentaram perdas de massa entre 56%-80%.

Para as curvas de ATD observa-se picos endotérmicos em aproximadamente 130°C e 254°C para 1 dia em estufa, de 170°C e 256°C para 3 dias, de 166°C e 254°C para 1 semana, de 150°C e 254°C para 2 semanas, de 152°C e 254°C para 3 semanas e de 148°C e 256°C para 4 semanas referentes a eliminação da água e do álcool, combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos. Observa-se picos exotérmicos em 377°C e 982°C para 1 dia em estufa, de 395°C e 986°C para 3 dias, de 400°C e 982°C para 1 semana, de 381°C e 979°C para 2 semanas, de 385°C e 975°C para 3 semanas e de 395°C e 986°C para 4 semanas, referentes formação dos óxidos de alumínio e silício e a cristalização da mulita.

A Figura 5.34 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra Iso-AC-GR, quando utilizou-se álcool isopropílico como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas.

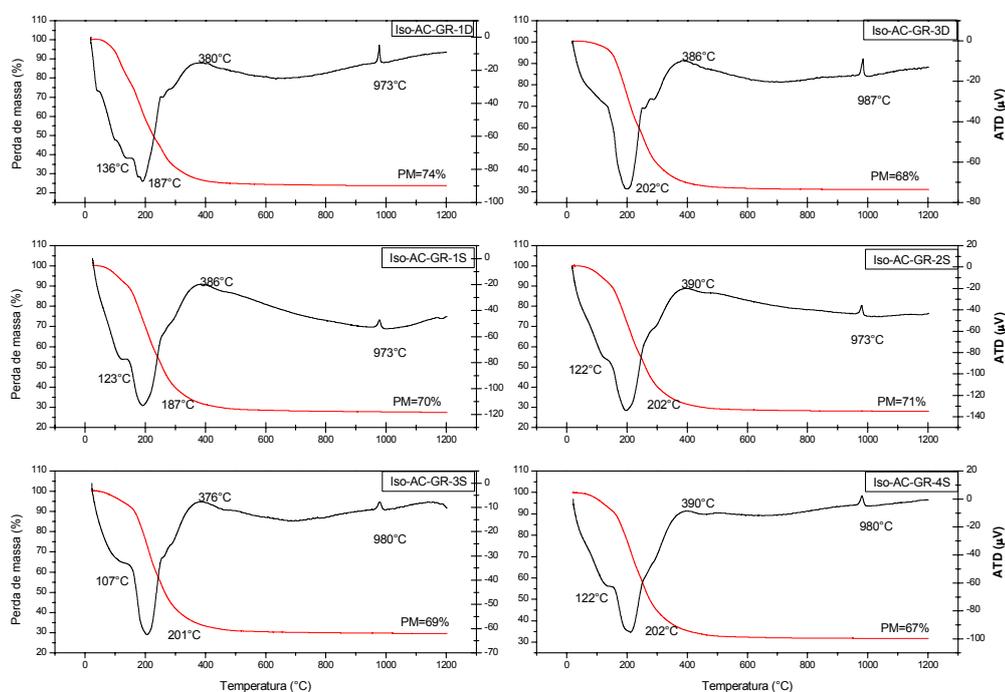


Figura 5.34. Curvas de TG e ATD da amostra Iso-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

De acordo com a Figura 5.34, percebe-se que as amostras apresentam curvas de TG similares, independente do tempo de permanência em estufa. Com etapas de decomposição de 50 à 167°C e de 167 à 466°C para 1 dia em estufa, de 66 à 237°C e 237 à 472°C para 3 dias, de 60 à 247°C e de 247 à 475°C para 1 semana, de 55 à 255°C e de 255 à 484°C para 2 semanas, de 65 à 253°C e de 253 à 488°C para 3 semana, de 57 à 254°C e de 254 à 500°C para 4 semanas. Referentes as mesmas perdas relatadas para as amostras anteriormente estudadas.

As decomposições ocorrem em maiores faixas de temperatura comparadas com as amostras obtidas em baixa concentração (Figura 5.33), do mesmo modo que ocorreu com as amostras sintetizadas com álcool etílico, ou seja, a maior quantidade dos precursores metálicos em alta concentração, requer maiores tempos para decomposição. As perdas de massa variaram entre 67%-74%.

Percebe-se que as curvas de DTA praticamente não diferem em todas as amostras estudadas até aqui. Apresentando picos endotérmicos em aproximadamente 136°C e 187°C para 1 dia em estufa, de 202°C para 3 dias, de 123°C e 187°C para 1 semana, de 122°C e 202°C para 2 semanas, de 107°C e 201°C para 3 semana, de 122°C e 202°C para 4 semanas, referentes as mesmas decomposições relatadas para as amostras anteriormente estudadas. Apresentam ainda picos exotérmicos entre 376-390°C referente a formação dos óxidos e entre 973-980°C relacionadas a cristalização da mulita.

A Figura 5.35 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra THF-BC-GR, quando utilizou-se THF como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas.

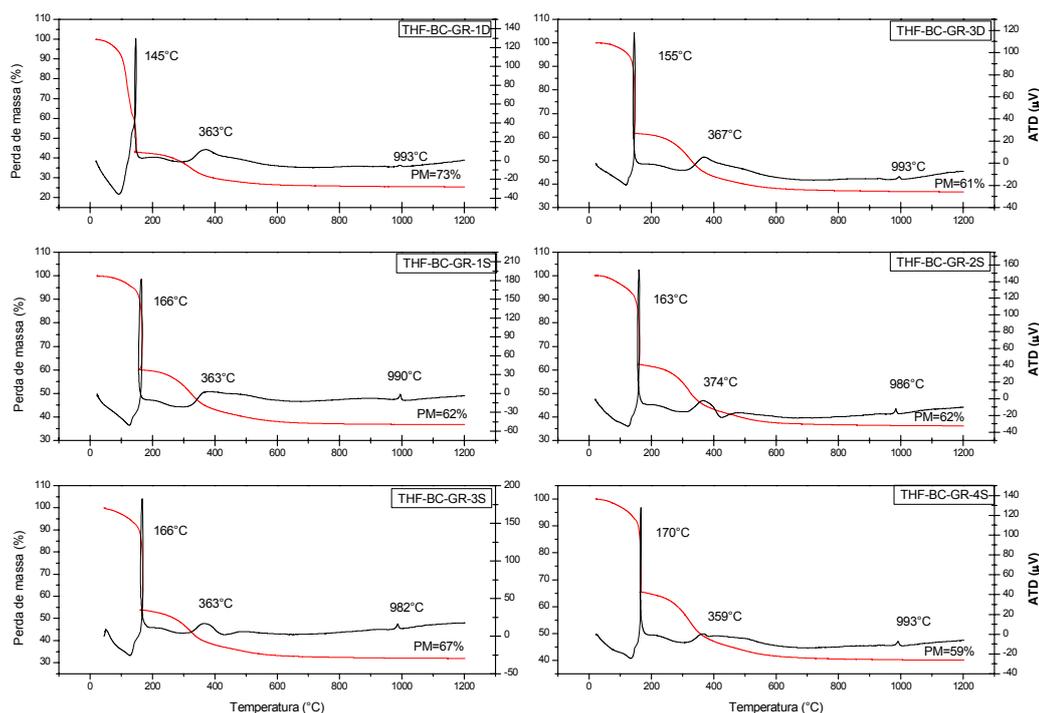


Figura 5.35. Curvas de TG e ATD da amostra THF-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

De acordo com a Figura 5.35, as amostras sintetizadas com THF em baixa concentração, apresentam o mesmo comportamento térmico, independente do tempo de permanência em estufa. Onde as decomposições ocorreram nas mesmas faixas de temperaturas (de 55°C-148°C e de 148°C-432°C para 1 dia em estufa, de 55°C-150°C e de 150°C-534°C para 3 dias, de 55°C-160°C e de 160°C-516°C para 1 semana, de 44°C-160°C e de 160°C-540°C para 2 semanas, de 56°C-165°C e de 165°C-500°C para 3 semanas, de 47°C-166°C e de 166°C-528°C para 4 semanas) para todas as amostras, referentes a evaporação da água, do THF e a decomposição da matéria orgânica e dos precursores. De acordo com as curvas de TG observa-se que as amostras apresentaram perdas de massa entre 59%-73%.

Percebe-se que a primeira etapa de decomposição ocorre em uma menor faixa de temperatura, comparada com os demais solventes, como também observado na amostra sintetizada com THF por refluxo em baixa concentração (Figura 5.17). Isto é indicativo da cinética do processo de

decomposição térmica, que é bem mais rápido quando se usa o THF como solvente, devido a sua baixa temperatura de evaporação e baixa constante dielétrica.

Para as curvas de ATD observa-se picos exotérmicos em aproximadamente 145°C, 363°C e 993°C para 1 dia em estufa, de 155°C, 367°C e 993°C para 3 dias, de 166°C, 363°C e 990°C para 1 semana, de 163°C, 374°C e 986°C para 2 semanas, de 166°C, 363°C e 982°C para 3 semanas, de 170°C, 359°C e 993°C para 4 semanas. O primeiro pico exotérmico refere-se a formação da rede de ligações Si-O-Si e Al-O-Al, devido a rápida liberação do solvente THF, sugerindo que a formação desta rede é responsável pela liberação de calor, fornecendo este pico exotérmico na ATD; o segundo é referente a formação dos óxidos e o terceiro a cristalização da mulita.

A Figura 5.36 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra THF-AC-GR, quando utilizou-se THF como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em alta concentração, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas.

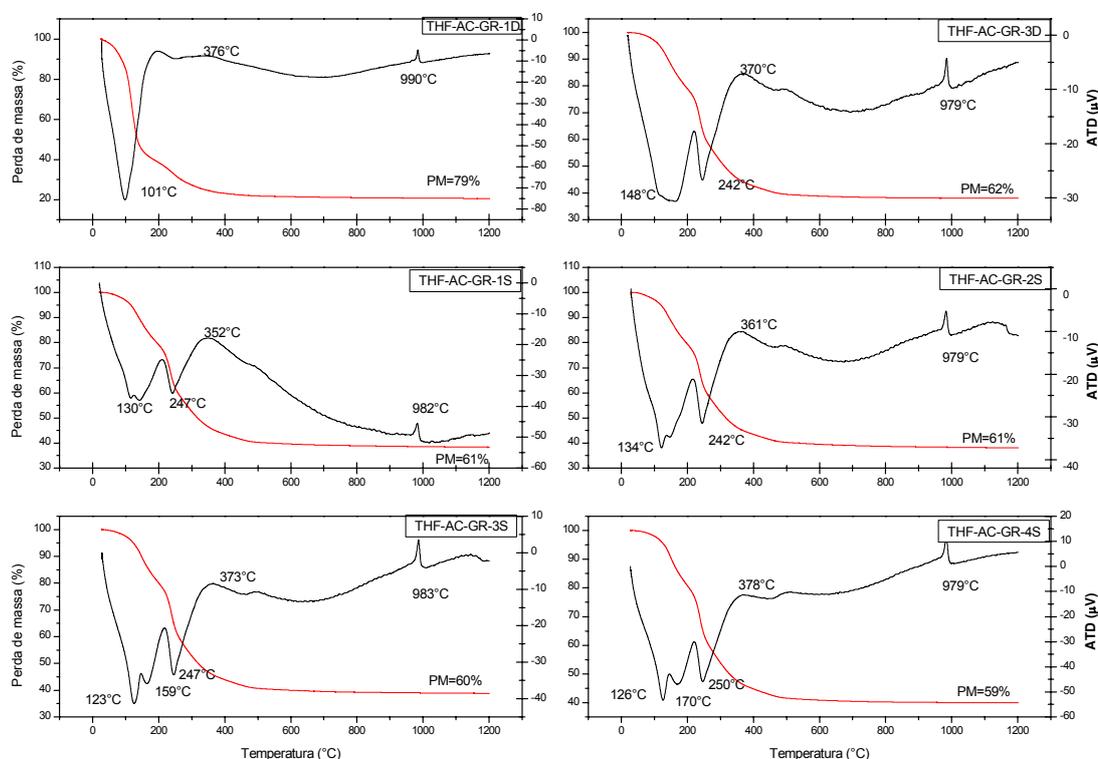


Figura 5.36. Curvas de TG e ATD da amostra THF-AC-GR sintetizada por gelificação rápida em alta concentração.

De acordo com a Figura 5.36, as amostras sintetizadas com THF em alta concentração, apresentam comportamento térmico similar, independente do tempo de permanência em estufa. Onde as decomposições ocorrem nas mesmas faixas de temperaturas (de 51°C-149°C e de 149°C-440°C para 1 dia em estufa, de 55°C-223°C e de 223°C-536°C para 3 dias, de 43°C-252°C e de 252°C-535°C para 1 semana, de 50°C-248°C e de 248°C-559°C para 2 semanas, de 50°C-260°C e de 260°C-527°C para 3 semanas, de 53°C-253°C e de 253°C-528°C para 4 semanas) para todas as amostras, referentes a evaporação da água, do THF e a decomposição da matéria orgânica e dos precursores.

Percebe-se que as decomposições ocorrem em maiores faixas de temperaturas, comparadas com a baixa concentração, do mesmo modo que ocorreu com os alcoóis. Evidenciando mais uma vez, o maior tempo necessário para a decomposição das amostras sintetizadas em alta concentração, devido a maior quantidade de matéria orgânica e dos precursores. Estes resultados corroboram com os resultados de difração de raios X, onde a amostra sintetizada com THF em baixa concentração (Figura 5.25) forma a mulita em 1100°C, enquanto na alta concentração (Figura 5.26) a fase só é formada em 1200°C.

A amostra que permaneceu apenas 1 dia em estufa (THF-AC-GR-1D) apresenta uma menor faixa de temperatura para decomposição, comparada com as demais amostras. Isso ocorre devido a maior quantidade de água e de solvente, ainda presente na amostra, o que retarda a interação entre as espécies químicas, facilitando o processo de decomposição.

De acordo com as curvas de TG observa-se que as amostras apresentam perdas de massa entre 59%-79%.

Para as curvas de ATD observa-se picos endotérmicos em aproximadamente 101°C para 1 dia em estufa, de 148°C e 242°C para 3 dias, de 130°C e 247°C para 1 semana, de 134°C e 242°C para 2 semanas, de 123°C, 159°C e 247°C para 3 semanas, de 126°C, 170°C e 250°C para 4 semanas, referentes a evaporação da água, do THF e a decomposição da matéria orgânica e dos precursores. Um pico exotérmico variando entre 352-378°C, indicando a formação dos óxidos de silício e alumínio, e o pico um

exotérmico em aproximadamente 980°C, referente ao início da cristalização da mulita.

Foi visto que em baixa concentração, as curvas de ATD apresentavam um pico exotérmico em aproximadamente 150°C (Figura 5.35), referente a formação de uma rede rígida. Como nesta reação, as reações foram retardadas devido a maior quantidade de matéria orgânica e dos precursores, não se observou este pico exotérmico.

A Figura 5.37 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra AC-BC-GR, quando utilizou-se água acidificada como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas.

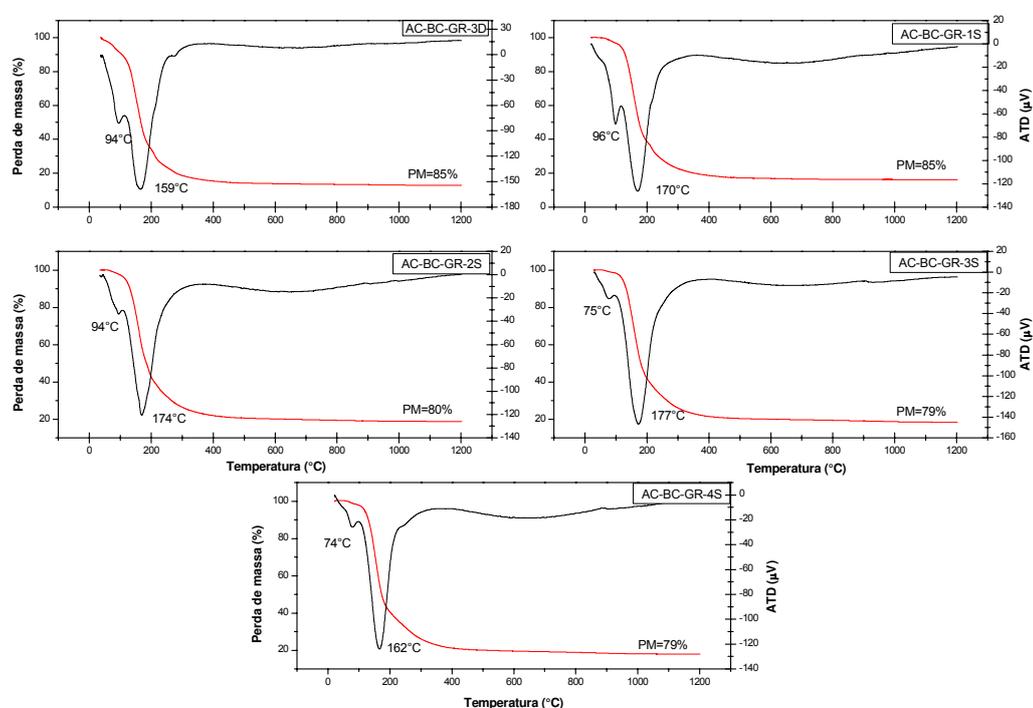


Figura 5.37. Curvas de TG e ATD da amostra AC-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

De acordo com a Figura 5.37, as perdas de massa ocorreram em uma única etapa, de 66-422°C para 3 dias em estufa, de 70-457°C para 1 semana, de 68-463°C para 2 semanas, de 65-435°C para 3 semanas e de 60-459°C para 4 semanas. Essa perda de massa é referente a evaporação da água, e da decomposição da matéria orgânica e dos precursores.

É observado também que o tempo de permanência das amostras em estufa, pouco altera as curvas de TG. As perdas de massa variaram entre 79%-85%.

Observa-se nas curvas de ATD que as amostras apresentam picos endotérmicos em aproximadamente 94°C e 159°C para 3 dias em estufa, de 96°C e 170°C para 1 semana, de 94°C e 174°C para 2 semanas, de 75°C e 177°C para 3 semanas e de 74°C e 162°C para 4 semanas, referentes a evaporação da água e da decomposição da matéria orgânica e dos precursores.

A Figura 5.38 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra AB-BC-GR, quando utilizou-se água basificada como solvente, e sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração, com tempo de permanência em estufa de 3 dias e 1,2,3 e 4 semanas.

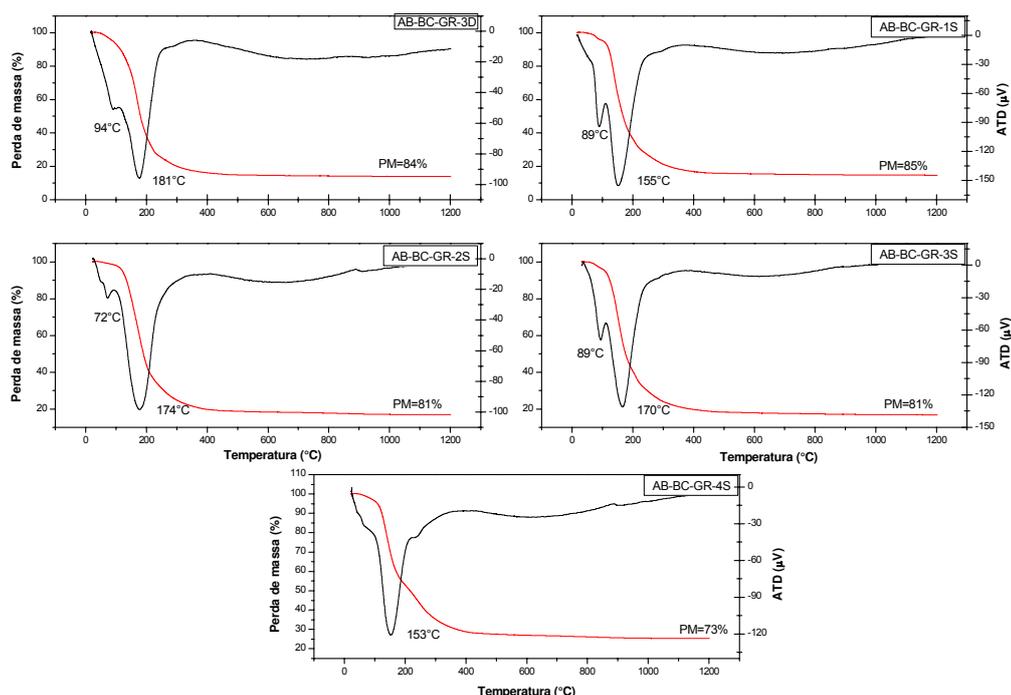


Figura 5.38. Curvas de TG e ATD da amostra AB-BC-GR sintetizada por gelificação rápida em baixa concentração.

Analisando as curvas exibidas pela Figura 5.38, percebe-se que estas apresentam o mesmo perfil térmico das amostras sintetizadas com água acidificada (Figura 5.37), apresentando perdas de massa em uma única etapa de

decomposição, em faixas de temperatura de 50-450°C para 3 dias em estufa, de 45-437°C para 1 semana, de 50-420°C para 2 semanas, de 56-460°C para 3 semanas e de 50-439°C para 4 semanas. A perda de massa é referente a evaporação da água, e da decomposição da matéria orgânica e dos precursores. Percebe-se que as apresentaram valores de perdas de massa variando entre 73%-85%.

Nas curvas de ATD observa-se picos endotérmicos em aproximadamente 94°C e 181°C para 3 dias em estufa, de 89°C e 155°C para 1 semana, de 72°C e 174°C para 2 semanas, de 89°C e 170°C para 3 semanas e de 153°C para 4 semanas, referentes a evaporação da água, decomposição da matéria orgânica e dos precursores.

Foi visto que para todas as amostras sintetizadas por gelificação rápida, que foram analisadas por TG, a perda de massa permaneceu praticamente constante após 450°C. Portanto, esta foi a temperatura escolhida para queima das amostras, antes das posteriores calcinações, visando a eliminação da matéria orgânica.

5.2.2.3 Análise por adsorção de nitrogênio

De acordo com os difratogramas de raios X foi visto que na gelificação rápida o processo de cristalização da mulita é acelerado na baixa concentração, sendo a mulita formada para todos os solventes estudados. Desta forma, foram realizadas as análises de adsorção de nitrogênio apenas das amostras sintetizadas em baixa concentração e com menor tempo em estufa, todas calcinadas a 1200°C.

A Tabela 5.15 apresenta os valores das propriedades textuais das amostras Et-BC-GR-3D, Iso-BC-GR-1D, THF-BC-GR-1D, AC-BC-GR-3D e AB-BC-GR-3D, sintetizadas por gelificação rápida, em baixa concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, com menor tempo em estufa, calcinadas a 1200°C, respectivamente. Onde S_{BET} corresponde ao valor da área superficial determinada pelo método BET e V_p ao volume de poro e D_p ao diâmetro médio de poros, calculados pelo método BJH.

Tabela 5.15. Valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) das amostras Et-BC-GR-3D, Iso-BC-GR-1D, THF-BC-GR-1D, AC-BC-GR-3D e AB-BC-GR-3D, sintetizadas por gelificação rápida, em baixa concentração, calcinadas a 1200°C.

Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(\text{Å})$
Et-BC-GR-3D	3,5	0,0093	126,0
Iso-BC-GR-1D	10,6	0,0365	140,3
THF-BC-GR-1D	6,1	0,0268	181,5
AC-BC-GR-3D	8,8	0,0238	112,7
AB-BC-GR-3D	6,7	0,0246	150,1

De acordo com a Tabela 5.15, nota-se que todas as amostras sintetizadas por gelificação rápida em baixa concentração, também apresentam um baixo valor de área superficial, quando comparadas com a amostra obtida pela rota Pechini (Parte I dos resultados), do mesmo modo que ocorreu com as amostras sintetizadas por gelificação lenta. Também devido a maior agregação que as partículas sofrem quando sintetizadas pela gelificação rápida, consequência da menor quantidade de matéria orgânica usada nesta rota. Os valores médios de diâmetro dos poros são todos de dimensões mesoporosas.

A amostra sintetizada com álcool etílico apresentou o menor valor de área superficial, apesar de ter a maior cristalinidade. Isto é indicativo de que o material é altamente reativo, e com isso houve agregação da amostra, do mesmo modo que ocorreu na gelificação lenta.

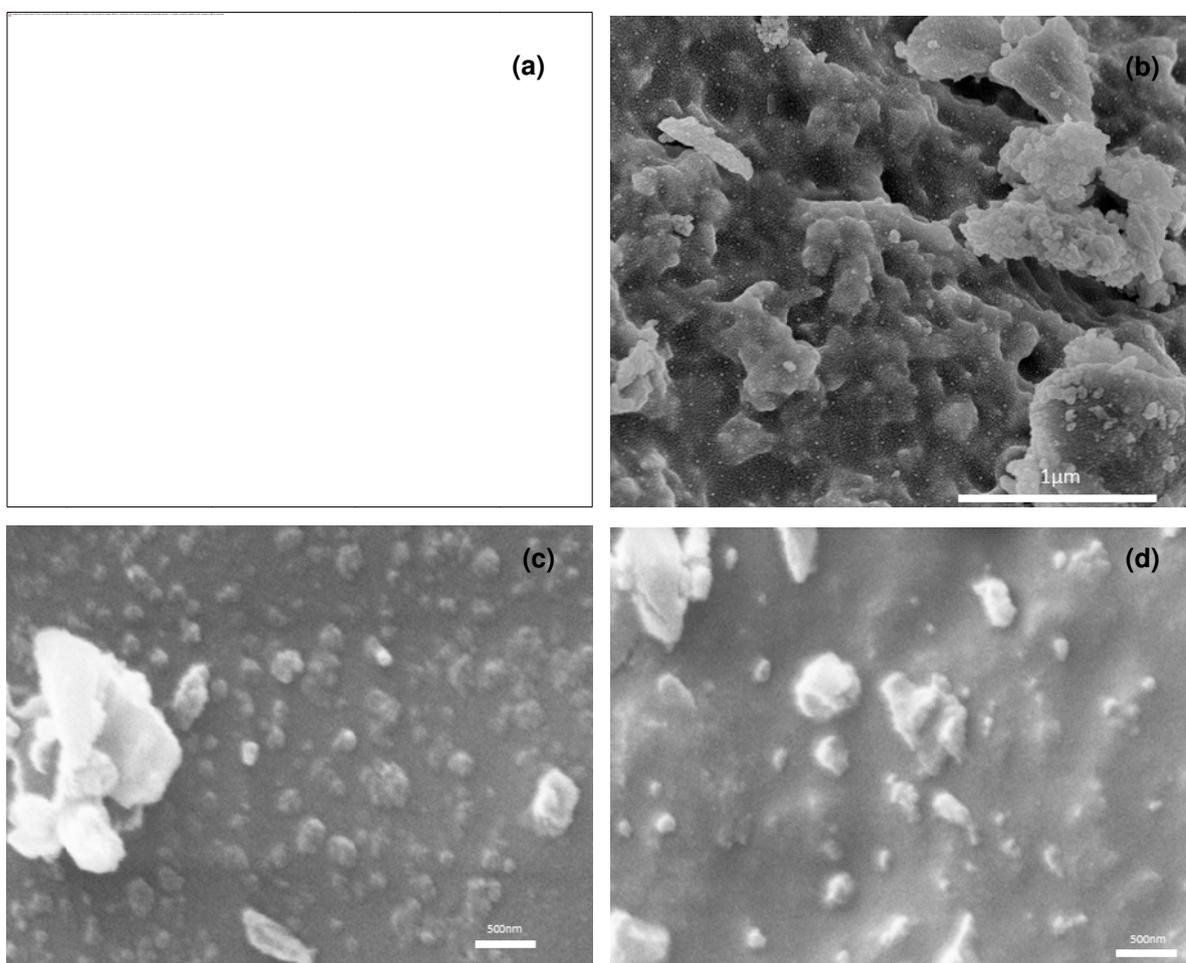
A amostra sintetizada com álcool isopropílico apresentou o maior valor de área superficial. Provavelmente, isto ocorreu, provavelmente pelo fato desta amostra apresentar uma maior quantidade de fase espinélio, aumentando assim o valor da área superficial específica.

As amostras sintetizadas com THF, água acidificada e água basificada apresentaram valores bem próximos de área superficial, sendo, em geral, maiores do que os valores obtidos na gelificação lenta. Provavelmente, devido as maiores heterogeneidades químicas que ocorrem na gelificação rápida, possuindo, assim, maiores quantidades da fase rica em alumina, espinélio, que é constituída de pequenas partículas, aumentando a área superficial, como ocorreu com o álcool isopropílico.

5.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura apenas das amostras sintetizadas em baixa concentração e com menor tempo em estufa, todas calcinadas a 1200°C.

As Figuras 5.39(a), 5.39(b), 5.39(c), 5.39(d) e 5.39(e) exibem a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura das amostras Et-BC-GR-3D, Iso-BC-GR-1D, THF-BC-GR-1D, AC-BC-GR-3D e AB-BC-GR-3D, sintetizadas por gelificação rápida em baixa concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas a 1200°C, respectivamente.



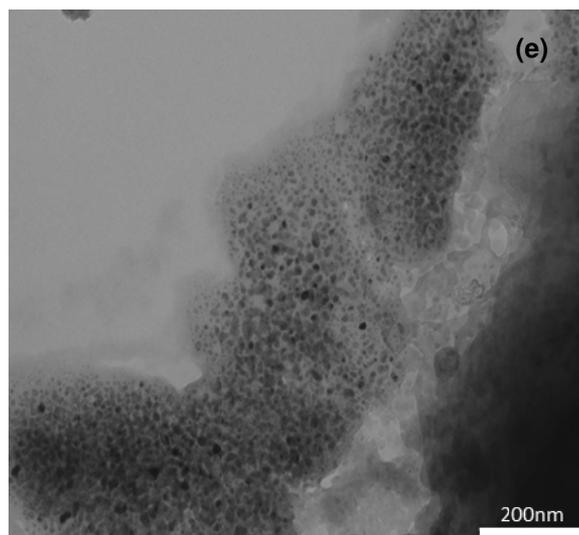


Figura 5.39. Microscopia eletrônica de varredura das amostras a) Et-BC-GR-3D, b) Iso-BC-GR-1D, c) THF-BC-GR-1D, d) AC-BC-GR-3D e e) AB-BC-GR-3D, sintetizadas por gelificação rápida em baixa concentração.

Analisando as micrografias das amostras percebe-se uma similaridade na morfologia de todas, sendo estas uniformes, formadas por partículas nanométricas na ordem de 100 a 500 nm, imersas em uma aparente matriz. Todas as amostras sintetizadas por gelificação rápida apresentam-se, aparentemente, mais agregadas (compostas por grandes agregados) que as amostras sintetizadas por refluxo, em virtude, possivelmente da presença de uma fase matriz que agregou as partículas, possivelmente uma fase vítrea. Provavelmente, isto ocorre devido a rápida reação e menor homogeneidade que ocorre na gelificação rápida, como foi visto na difração de raios X, formando, assim, uma maior quantidade de fase vítrea, comparado com a síntese por refluxo (devido a segregação de sílica que desenvolverá fase líquida durante o aquecimento). Já a rota Pechini (parte I dos resultados), por exemplo, também é uma rota de reação que pode ser considerada rápida, apresentando uma similaridade na morfologia comparada com a gelificação rápida, no que tange a uma considerável quantidade de fase vítrea, diferindo pelo fato de que no Pechini a morfologia obtida é mais porosa, devido a maior quantidade de matéria orgânica que se usa nesta rota, que é eliminada na sinterização provocando maior porosidade. Diante disto, pode-se dizer que a melhor morfologia obtida foi através da rota de gelificação lenta, onde, de

maneira geral, foi possível observar as partículas de maneira individualizada, além da menor quantidade de fase vítrea.

6. CONCLUSÕES

Mediante os resultados obtidos, conclui-se que o método sol-gel é eficaz na obtenção da mulita, sendo esta obtida pelas diversas rotas estudadas, dependendo das variáveis do processo, onde:

- Na rota Pechini a mulita só é formada ao se usar uma proporção ácido cítrico/cátions metálicos menor (1:1) do que o normalmente indicado na literatura e álcool etílico como solvente.
- A rota Pechini produz mulita de menor cristalinidade que a obtida através da rota sol-gel tradicional;
- O tipo de solvente tem influência nas fases formadas durante a cristalização da mulita;
- A água não foi adequada para ser usada como solvente na maioria das rotas estudadas, com exceção da rota de gelificação lenta, onde a mulita foi formada utilizando-se a água (acidificada ou basificada) como solvente.
- Na gelificação lenta, todas as amostras cristalizam mulita, quando sintetizadas em alta concentração, possuindo também maior cristalinidade quando comparadas com as amostras sintetizadas com baixa concentração da solução.
- Na gelificação rápida, ao se usar os solventes álcool etílico, isopropílico e THF a mulita é formada, tanto em baixa como em alta concentração da solução, porém o uso da baixa concentração acelera a cinética de cristalização, obtendo a fase mulita em 1100°C. O uso da água acidificada e basificada, como solvente, só favorece a cristalização da mulita em baixa concentração; a baixa concentração foi a mais indicada para a síntese de mulita por gelificação rápida;

- A gelificação lenta (refluxo) é a rota mais adequada para a síntese de mulita com boa homogeneidade química, para todos os solventes estudados.
- De todos os solventes estudados, conclui-se que os alcoóis, etílico e isopropílico, são os melhores solventes para síntese de mulita por sol-gel. Obtendo-se resultados similares quando do uso de ambos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSAY, L. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for structure, electronic, and optical applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, p.2343-2358, 1991.

AMUTHARANI, D. e GNANAM, F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. **Materials Science and Engineering**, v.264, p.254-261, 1999.

ANGEL, R.J. e PREWITT, C.T. Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure. **American Mineralogist**, v.71, p.1476-1482, 1986.

BENNADJI, F.G.; ZIMOVA, J.; LAVAL, J.P.; BLANCHART, P. Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol-gel processes. **Ceramics International**, v.36, p.129-134, 2010.

BOWEN, N.L. e GREIG, J.W. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. **Journal of the American Ceramic Society**, v.7, p.238-410, 1924.

BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W., **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press, San Diego, Calif, USA, 1990.

CAMPOS, T.M.B.; CIVIDANES, L.S.; BRUNELLI, D.D.; SAKANE, K.K.; THIM, G. P. Effect of ethylene glycol on the mullite crystallization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p.835-842, 2012.

CARTER, C. B. e NORTON, M. G. **Ceramic Materials/ Science and Engineering**. USA, 2007.

CHAKRABORTY, A. K. Role of hydrolysis water-alcohol mixture on mullitization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ monophasic gels. **Journal of Materials Science**, v.29, p.6131-6138, 1994.

CHAKRABORTY, A. K. Aluminosilicate formation in various mixtures of tetra ethyl orthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate (ANN). **Termachim Acta**, v.427, p.109-116, 2005.

CHAUDHURI, S.P. e PATRA, S.K. Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.97, p.105-111, 1997.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, USA, 1986.

CHEN, Y.Y. e WEI, W.C.J. Formation of mullite thin film via a sol-gel process with polyvinylpyrrolidone additive. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.2535-2540, 2001.

CHEN, X. e GU, L. Sol-gel dry spinning of mullite fibers from AN/TEOS/AIP system. **Materials Research Bulletin**, v.44, p.865-873, 2009.

CHU, L.; TEJEDOR-TEJEDOR, M.I.; ANDERSON, M.A. Particulate sol-gel route for microporous silica gels, **Microporous materials**, v.8, p.207-213, 1997.

CIVIDANES, L.S., CAMPOS, T.M.B., BERTRAN, C.A., THIM, G.P. Effect of urea on the mullite crystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, p.3013-3018, 2009.

DISLICH, H., Sol gel 1984 → 2004 (?). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.73, 599-612, 1985.

DOKKO, P. C.; PASK, J. A.; MAZDIYASNI, K. S. High-temperature mechanical properties of mullite under compression. **Journal American Ceramic Society**, v.60, p.150-155, 1977.

EBELMEN, M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. **Annales de Chimie et de Physique**, v.16, 129-166, 1846.

FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FINDENEGG, G. H. **Fundamentals of Adsorption**. New York: Engineering Foundation, p. 207-218, 1984.

FISHER, M. L., COLIC, M., RAO, M.P., LANGE, F.F. Effect of sílica nanoparticle size on the stability of alumina/sílica suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, p.712-718, 2001.

FISCHER, R. X.; SCHNEIDER, H.; VOLL, D. Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v.16, p.109-113, 1996.

GE, M.; YANG, H.; JIANG, Z.; WANG, Y.; ZHANG, F. Ultrafine pure mullite powder prepared by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p.565-568, 1992.

GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, v.17, p.318-327, 1864.

GUO, X.; LI, W.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; ZHU, Y.; YANG, H. Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, p. 1967–1974, 2013.

HIRATA, Y.; AKSAY, I.A.; KURITA, HORI, S.; KAJI, H. Processing of mullite powders processed by Chemical Vapor Deposition. In Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. **American Ceramic Society**, Westerville, Ohio, 323-38, 1990.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, p.171-180, 1995.

HUANG, Y. X.; SENOS, A.M.; ROCHA, J.; BAPTISTA, J. L. gel formation in mullite precursors obtained via tetraethylorthosilicate (TEOS) pré-hydrolysis. **Journal of Materials Science**, v.3, p.105-110, 1997.

HULING, J. C. e MESSING, G. L., Epitactic nucleation of spinel in aluminum silicate gels and effect on mullite crystallization, **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, 2374–2381, 1991.

ILER, R. K., **The Chemistry of Silica**, Wiley, New York, p.365, 1979.

ILÍĆ, S.; ZEC, S.; MILJKOVIC, M.; POLETI D.; MARKOVIC, M. P.; JANAC'KOVIC, DJ.; MATOVIC, B. Sol–gel synthesis and characterization of iron doped mullite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, p. 259-264, 2014.

ISMAEL, M. R. **Sílica Coloidal como Agente Ligante Para Concretos Refratários**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

IWAHIRO, T.; NAKAMURA, Y.; KOMATSU, R.; IKEDA, K. Crystallization behavior and characteristics of mullites formed from alumina-silica gels prepared by the geopolymer technique acidic conditions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.2515-2519, 2001.

JAIN, D. C. Mullite. **American Ceramic Society Bulletin**, v.76 (6), p. 118-118, 1997.

JANACKOVIC, DJ., ORLOVIC, A., SKALA, D., DRMANIC, S., KOSTIC-GVOZDENOVIC, LJ., JOKANOVIC, V., USKOKOVIC, D. Synthesis of nanostructured mullite from xerogel and aerogel obtained by the nonhydrolytic sol-gel method. **Nano Structured Materials**, v.12, p.147-150, 1999.

JAYMES, I.; DOUY, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, J.P. Characterization of mono and diphasic mullite precursor powders prepared by aqueous routes, Al and Si MAS-NMR spectroscopy investigations. **Journal of Materials Science**, v.31, p.4581-4589, 1996.

KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

KAKIHANA, M. e YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristic of complex multicomponent oxides prepared by polimer complex method, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, p.1427-1443, 1999.

KANKA, B. e SCHNEIDER, H. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite. **Journal of Materials Science**, v.29, p.1239-1249, 1994.

KANSAL, P.; LAINE, R. M.; BABONNEAU, F. A processable mullite precursor prepared by reacting silica and aluminum hydroxide with triethanolamine in ethylene glycol: structural evolution on pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, p. 2597–2606, 1997.

KHATIM, O.; NGUYEN, T.H.N.; AMAMRA, M.; MUSEUR, L.; KHODAN, A.; KANAIEV, A. Synthesis and photoluminescence properties of nanostructured mullite/ α -Al₂O₃. **Acta Materialia**, v. 71, p. 108-116, 2014.

KIM, J. W.; LEE, J. E.; JUNG, Y. G.; JO, C. Y.; LEE, J. H.; PAIK, U. Synthesis behavior and grain morphology in mullite ceramics with precursor pH and sintering temperature. **Journal of Materials Research**, v.18, p.81-87, 2003.

KIYOHARA, P. K.; SANTOS, H. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH₃COO)₂ Crystals. **Anais da Academia Brasileira de Ciência**. V. 72, p. 471-495, 2000.

KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z.; MA, J.; BOEY, F.; HUANG, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process. **Ceramics International**, v. 30, p. 1313-1317, 2004.

KOSUGE, K. e OGATA, A. Effect of SiO₂ addition on thermal stability of mesoporous α -alumina composed of nanocrystallites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 135, p. 60-66, 2010.

KURAJICA, S.; TKALCEC, E.; MANDIC, V.; SCHMAUCH, J. Mullite crystallization kinetics of lanthanum doped sol-gel derived precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.31, p.377-383, 2011.

LEE, W.E. e RAINFORTH, W. M. Structural oxides I: Al₂O₃ and mullite. In: Ceramic microstructure property control by processing, **Chapman & Hall**, London, UK, 1994.

LEE, J.E.; KIM, J.W.; JUNG, Y.G.; JO, C.Y.; PAIK, U. Effects of precursor pH and sintering temperature on synthesizing and morphology of sol-gel processed mullite. **Ceramics International**, v.28, p.935-940, 2002.

LEIVO, J.; LINDEN, M.; ROSENHOLM, J.M; RITOLA, M.; TEIXEIRA, C.V.; LEVANEN, E.; MANTYLA, T.A. Evolution of aluminosilicate structure and mullite crystallization from homogeneous nanoparticulate sol-gel precursor with organic additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.1749-1762, 2008.

LI, D. X. e THOMSON, W. J. Kinetic mechanisms for the mullite formation from sol-gel precursors. **Journal of Materials Research**, v.5, 1963-1969, 1990.

LIM, B. C. e JANG, H. M., Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel. **Journal of Materials Research**, v.6, p.2427-2433, 1991.

LIMA, P. T. e BERTRAN, C. A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, 21, 1998.

LIU, K. C. e THOMAS, G. Time–Temperature–Transformation Curves for Kaolinite α -Alumina, **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, p.1545-1552, 1994.

LIU, P.; ZHU, Y.; MA, J.; YANG, S.; GONG, J.; Xu, J. Effect of boehmite sol on the crystallization behavior and densification of mullite formed from a sol-gel precursor. **Progress in Natural Science: Materials International**, v.23, p.145-151, 2013.

MAGLIANO, M.V.M. e PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras-revisão. **Cerâmica**, v. 56, p.368-375, 2010.

MAZDIYASNI, K. S. e BROWN, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate. **Journal American Ceramic Society**, v.55, p.548-552, 1972.

MAZEL, F.; GONON, M.; FANTOZZI, G. Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.453-461, 2002.

MCCARTHY, G. J.; ROY, R.; MCKAY, J. M. Preliminary study of low-temperature “glass” fabrication from noncrystalline silicas. **Journal of the American Ceramic Society**, v.54, 637-638, 1971.

MIZUKAMI, F.; MAEDA, K.; TOBA, M.; SANO, T. Effect of organic ligands used in sol–gel process on the formation of mullite. **Journal of Sol–Gel Science and Technology**, v.8, p.101-106, 1997.

MONTANARO, L.; TULLIANI, M.; PERROT, C.; NEGRO, A. Sintering of industrial mullites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p.1715-1723, 1997.

MORITZ, K.; HERBIG, R.; DAMJANOVIĆ, T.; ARGIRUSIS, C.; GÜNTHER, B. Development of mullite and mullite/Al₂O₃ precursor sols for electrophoretic deposition of oxidation protection coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.350, p.13-21, 2009.

OLIVEIRA, T.C.; RIBEIRO, C.A.; BRUNELLI, D.D.; RODRIGUES, L.A.; THIM, G.P. The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, p.2980-2985, 2010.

OSAWA, C.C. **Efeito do pH e da ureia na síntese de mullita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e de alumina**. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Físico-Química. Universidade Estadual de Campinas, 2004.

OSENDI, M.I. e BAUDIN, C. Mechanical properties of mullite materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v.16, p.217-224, 1996.

PADMAJA, P.; ANILKUMAR, G.M.; MUKUNDAN, P.; ARULDHAS, G.; WARRIER, K.G.K. Characterization of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. **International Journal of Inorganic Materials**, v.3. p.693-698, 2001.

PECHINI, M. P., **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, U.S. Patent 3.330.697, 1967.

POPA M., FRANTTI, J., KAKIHANA, M. Characterization of LaMeO₃(Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v.154- 155, p.437-445, 2002.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2006.

REZAIE, H. R.; RAINFORTH, W. M.; LEE, W. E. Mullite Evolution in Ceramics Derived from Kaolinite, Kaolinite with Added α -Alumina, and Sol–Gel Precursor, **British Ceramic Transactions**, v.96, p.181-187,1997.

RODRIGUEZ, J.A. e GARCIA, M.F. **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**.John Wiley & Sons, 2007.

ROY, D.; BAGCHI, B.; DAS, S.; NANDY, P. Electrical and dielectric properties of sol-gel derived mullite doped with transition metals. **Materials Chemistry and Physics**, v.138, p.375-383, 2013.

ROY, D. M. e ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals.**American Mineral**.v.39, 957-975, 1954.

SACKS, M. D.; WANG, K.; SCHEIFFLE, G.W.; BOZKURT, N. Effect of composition on mullitisation behavior of α -alumina/silica micro composite powders.**Journal of the American Ceramic Society**, v.80, p.663-672, 1997.

SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H.; MACKENZIE, K.J.D.; SMITH, M.E.; CARROL, D.L. Al_2O_4/SiO_4 Distribution in tetrahedral double chains of mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, p.2935-2937, 2005.

SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. **Mullite and mullite ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1994.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite- A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p. 329-344, 2008.

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W.; MANURUNG, P.; ASMI, D.; LOW I.M. Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica. **Ceramics International**, v.40, p. 7067-7072, 2014.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, W. The binary system of alumina and silica, lime and magnesia. **American Journal of Science**, v.28, p.301, 1909.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Pure and Applied Chemistry**. IUPAC Recommendations. v. 57, n. 4, p. 603, 1985.

SOLA, E. R.; TORRES, F. J.; ALARCON, J. Thermal evolution and structural study of 2:1 mullite from monophasic gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p.2279-2284, 2006.

SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M., YANAGUCHI, T. Mullite powder from hydrothermal processing. In Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. **American Ceramic Society**, Westerville, Ohio, 287-297, 1990.

SOUZA JR, A.V. **Sínteses de Cordierita por sol-gel utilizando TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico na cristalização**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas – SP – Brasil, 2003.

SUNDARESAN, S. e AKSAY, I. A., Mullitization of difhasic aluminosilicate gel. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, p.2338-2392, 1991.

TADOKORO, S. K.; MUCCILO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte 1: Síntese e caracterização, **Cerâmica**, v. 46, p.230, 2000.

THIM, G.P.; BERTRAN, C.A.; BARLETTE, V.E.; MACEDO, M.I.F.; OLIVEIRA, M.A.S. Experimental and Monte Carlo simulation: the role of urea in mullite synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.759-763, 2001.

TUAN, W.H., CHEN, C.Y. The processing of kaolin powder compact. **Ceramics International**, v.27, p.795-800, 2001.

WALCO, S.A. **Todo sobre los Quelatos**, Cartilla-Quelatos. Colombia, v.10, 1997.

WEI, W. C. e HALLORAN, J. W. Transformation kinetics of difhasic aluminosilicate gels. **Journal of the American Ceramic Society**, v.71, 581-587, 1988.

Wikimedia Commons. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mullite-representation_3D.png?uselang=pt-br#globalusage>. Acesso em: 17 de março de 2013.

YAMUNA, A.; DEVANARAYANAN, S.; LALITHAMBIKA, M. Phase-Pure Mullite from Kaolinite, **Journal of the American Ceramic Society**, v.85, p.1409-1413, 2002.

YOLDAS, B. E. Effect of variations in polymerized oxides on sintering and crystalline transformations. **Journal of the American Ceramic Society**, v.65, 387-393, 1982.

YOSHIDA, K.; HYUGA, H.; KONDO, N.; KITA, H. Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method. **Materials Science and Engineering B**, v.173, p.66-71, 2010.

YU, J.; SHI, J.L.; YUAN, Q.M.; YANG, Z.F.; CHEN, Y.R. Effect of composition on the sintering and microstructure of diphasic mullite gels, **Ceramics International**, v.26, p.255-263, 2000.

YU, P. C.; TSAI, Y. W.; YEN, F.S.; HUANG, C.L. Thermal Reaction of Cristobalite in Nano-SiO₂/α-Al₂O₃ Powder Systems for Mullite Synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 2431-2438, 2014.

ZHANG, G.; FU, Z.; WANG, Y.; WANG, H.; WANG, W.; ZHANG, J.; LEE, S.W.; NIIHARA, K. Boron-doped mullite derived from single-phase gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, p.2435-2441, 2010.

ZHANG, Y.; DING, Y.; GAO, J.; YANG, J. Mullite fibres prepared by sol gel method using polyvinyl butyral. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.1101-1107, 2009.

ZHANG, H.; HANG, Y.; QIN, Y.; YANG, J.; BO W. Synthesis and characterization of sol–gel derived continuous spinning alumina based fibers with silica nano-powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v.34, p. 465-473, 2014.

APÊNDICE

Na Tabela A.1, estão apresentadas as nomenclaturas adotadas para cada amostra sintetizada por gelificação lenta, de acordo com o solvente, concentração e temperaturas utilizadas.

Tabela A.1: Nomenclaturas das amostras sintetizadas por gelificação lenta, de acordo com o solvente, concentração e temperaturas utilizadas.

Amostra	Solvente	Concentração	Temperatura
Et-BC-GL-1100	Álcool etílico	Baixa	1100°C
Et-BC-GL-1200	Álcool etílico	Baixa	1200°C
Et-AC-GL-1100	Álcool etílico	Alta	1100°C
Et-AC-GL-1200	Álcool etílico	Alta	1200°C
Iso-BC-GL-1100	Álcool isopropílico	Baixa	1100°C
Iso-BC-GL-1200	Álcool isopropílico	Baixa	1200°C
Iso-AC-GL-1100	Álcool isopropílico	Alta	1100°C
Iso-AC-GL-1200	Álcool isopropílico	Alta	1200°C
THF-BC-GL-1100	THF	Baixa	1100°C
THF-BC-GL-1200	THF	Baixa	1200°C
THF-AC-GL-1100	THF	Alta	1100°C
THF-AC-GL-1200	THF	Alta	1200°C
AC-BC-GL-1100	Água acidificada	Baixa	1100°C
AC-BC-GL-1200	Água acidificada	Baixa	1200°C
AC-AC-GL-1100	Água acidificada	Alta	1100°C
AC-AC-GL-1200	Água acidificada	Alta	1200°C
AB-BC-GL-1100	Água basificada	Baixa	1100°C
AB-BC-GL-1200	Água basificada	Baixa	1200°C
AB-AC-GL-1100	Água basificada	Alta	1100°C
AB-AC-GL-1200	Água basificada	Alta	1200°C

Nas Tabelas A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6 estão apresentadas as nomenclaturas adotadas para cada amostra sintetizada por gelificação rápida, de acordo com o solvente, tempo de permanência em estufa, concentração da solução e temperatura utilizadas.

Tabela A.2: Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando álcool etílico como solvente.

Amostra	Solvente	Tempo de permanência em estufa	Concentração	Temperatura (°C)
Et-BC-GR-1D-1100	Álcool etílico	1 dia	Baixa	1100°C
Et-BC-GR-1D-1200	Álcool etílico	1 dia	Baixa	1200°C
Et-BC-GR-3D-1100	Álcool etílico	3 dias	Baixa	1100°C
Et-BC-GR-3D-1200	Álcool etílico	3 dias	Baixa	1200°C
Et-BC-GR-1S-1100	Álcool etílico	1 semana	Baixa	1100°C
Et-BC-GR-1S-1200	Álcool etílico	1 semana	Baixa	1200°C
Et-BC-GR-2S-1100	Álcool etílico	2 semanas	Baixa	1100°C
Et-BC-GR-2S-1200	Álcool etílico	2 semanas	Baixa	1200°C
Et-BC-GR-3S-1100	Álcool etílico	3 semanas	Baixa	1100°C
Et-BC-GR-3S-1200	Álcool etílico	3 semanas	Baixa	1200°C
Et-BC-GR-4S-1100	Álcool etílico	4 semanas	Baixa	1100°C
Et-BC-GR-4S-1200	Álcool etílico	4 semanas	Baixa	1200°C
Et-AC-GR-1D-1100	Álcool etílico	1 dia	Alta	1100°C
Et-AC-GR-1D-1200	Álcool etílico	1 dia	Alta	1200°C
Et-AC-GR-3D-1100	Álcool etílico	3 dias	Alta	1100°C
Et-AC-GR-3D-1200	Álcool etílico	3 dias	Alta	1200°C
Et-AC-GR-1S-1100	Álcool etílico	1 semana	Alta	1100°C
Et-AC-GR-1S-1200	Álcool etílico	1 semana	Alta	1200°C
Et-AC-GR-2S-1100	Álcool etílico	2 semanas	Alta	1100°C
Et-AC-GR-2S-1200	Álcool etílico	2 semanas	Alta	1200°C
Et-AC-GR-3S-1100	Álcool etílico	3 semanas	Alta	1100°C
Et-AC-GR-3S-1200	Álcool etílico	3 semanas	Alta	1200°C
Et-AC-GR-4S-1100	Álcool etílico	4 semanas	Alta	1100°C
Et-AC-GR-4S-1200	Álcool etílico	4 semanas	Alta	1200°C

Tabela A.3: Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando álcool isopropílico como solvente.

Amostra	Solvente	Tempo de permanência em estufa	Concentração	Temperatura (°C)
Iso-BC-GR-1D-1100	Álcool	1 dia	Baixa	1100°C

	isopropilico			
Iso-BC-GR-1D-1200	Álcool	1 dia	Baixa	1200°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-3D-1100	Álcool	3 dias	Baixa	1100°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-3D-1200	Álcool	3 dias	Baixa	1200°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-1S-1100	Álcool	1 semana	Baixa	1100°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-1S-1200	Álcool	1 semans	Baixa	1200°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-2S-1100	Álcool	2 semanas	Baixa	1100°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-2S-1200	Álcool	2 semanas	Baixa	1200°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-3S-1100	Álcool	3 semanas	Baixa	1100°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-3S-1200	Álcool	3 semanas	Baixa	1200°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-4S-1100	Álcool	4 semanas	Baixa	1100°C
	isopropilico			
Iso-BC-GR-4S-1200	Álcool	4 semanas	Baixa	1200°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-1D-1100	Álcool	1 dia	Alta	1100°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-1D-1200	Álcool	1 dia	Alta	1200°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-3D-1100	Álcool	3 dias	Alta	1100°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-3D-1200	Álcool	3dias	Alta	1200°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-1S-1100	Álcool	1 semana	Alta	1100°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-1S-1200	Álcool	1 semana	Alta	1200°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-2S-1100	Álcool	2 semanas	Alta	1100°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-2S-1200	Álcool	2 semanas	Alta	1200°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-3S-1100	Álcool	3 semanas	Alta	1100°C

	isopropilico			
Iso-AC-GR-3S-1200	Álcool	3 semanas	Alta	1200°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-4S-1100	Álcool	4 semanas	Alta	1100°C
	isopropilico			
Iso-AC-GR-4S-1200	Álcool	4 semanas	Alta	1200°C
	isopropilico			

Tabela A.4: Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando THF como solvente.

Amostra	Solvente	Tempo de permanência em estufa	Concentração	Temperatura (°C)
THF-BC-GR-1D-1100	THF	1 dia	Baixa	1100°C
THF-BC-GR-1D-1200	THF	1 dia	Baixa	1200°C
THF-BC-GR-3D-1100	THF	3 dias	Baixa	1100°C
THF-BC-GR-3D-1200	THF	3 dias	Baixa	1200°C
THF-BC-GR-1S-1100	THF	1 semana	Baixa	1100°C
THF-BC-GR-1S-1200	THF	1 semans	Baixa	1200°C
THF-BC-GR-2S-1100	THF	2 semanas	Baixa	1100°C
THF-BC-GR-2S-1200	THF	2 semanas	Baixa	1200°C
THF-BC-GR-3S-1100	THF	3 semanas	Baixa	1100°C
THF-BC-GR-3S-1200	THF	3 semanas	Baixa	1200°C
THF-BC-GR-4S-1100	THF	4 semanas	Baixa	1100°C
THF-BC-GR-4S-1200	THF	4 semanas	Baixa	1200°C
THF-AC-GR-1D-1100	THF	1 dia	Alta	1100°C
THF-AC-GR-1D-1200	THF	1 dia	Alta	1200°C
THF-AC-GR-3D-1100	THF	3 dias	Alta	1100°C
THF-AC-GR-3D-1200	THF	3dias	Alta	1200°C
THF-AC-GR-1S-1100	THF	1 semana	Alta	1100°C
THF-AC-GR-1S-1200	THF	1 semana	Alta	1200°C
THF-AC-GR-2S-1100	THF	2 semanas	Alta	1100°C
THF-AC-GR-2S-1200	THF	2 semanas	Alta	1200°C
THF-AC-GR-3S-1100	THF	3 semanas	Alta	1100°C
THF-AC-GR-3S-1200	THF	3 semanas	Alta	1200°C
THF-AC-GR-4S-1100	THF	4 semanas	Alta	1100°C
THF-AC-GR-4S-1200	THF	4 semanas	Alta	1200°C

Tabela A.5: Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando água acidificada como solvente.

Amostra	Solvente	Tempo de permanência em estufa	Concentração	Temperatura (°C)
AC-BC-GR-1D-1100	Água acidificada	1 dia	Baixa	1100°C
AC-BC-GR-1D-1200	Água acidificada	1 dia	Baixa	1200°C
AC-BC-GR-3D-1100	Água acidificada	3 dias	Baixa	1100°C
AC-BC-GR-3D-1200	Água acidificada	3 dias	Baixa	1200°C
AC-BC-GR-1S-1100	Água acidificada	1 semana	Baixa	1100°C
AC-BC-GR-1S-1200	Água acidificada	1 semana	Baixa	1200°C
AC-BC-GR-2S-1100	Água acidificada	2 semanas	Baixa	1100°C
AC-BC-GR-2S-1200	Água acidificada	2 semanas	Baixa	1200°C
AC-BC-GR-3S-1100	Água acidificada	3 semanas	Baixa	1100°C
AC-BC-GR-3S-1200	Água acidificada	3 semanas	Baixa	1200°C
AC-BC-GR-4S-1100	Água acidificada	4 semanas	Baixa	1100°C
AC-BC-GR-4S-1200	Água acidificada	4 semanas	Baixa	1200°C
AC-AC-GR-1D-1100	Água acidificada	1 dia	Alta	1100°C
AC-AC-GR-1D-1200	Água acidificada	1 dia	Alta	1200°C
AC-AC-GR-3D-1100	Água acidificada	3 dias	Alta	1100°C
AC-AC-GR-3D-1200	Água acidificada	3 dias	Alta	1200°C
AC-AC-GR-1S-1100	Água acidificada	1 semana	Alta	1100°C

	acidificada			
AC-AC-GR-1S-1200	Água	1 semana	Alta	1200°C
	acidificada			
AC-AC-GR-2S-1100	Água	2 semanas	Alta	1100°C
	acidificada			
AC-AC-GR-2S-1200	Água	2 semanas	Alta	1200°C
	acidificada			
AC-AC-GR-3S-1100	Água	3 semanas	Alta	1100°C
	acidificada			
AC-AC-GR-3S-1200	Água	3 semanas	Alta	1200°C
	acidificada			
AC-AC-GR-4S-1100	Água	4 semanas	Alta	1100°C
	acidificada			
AC-AC-GR-4S-1200	Água	4 semanas	Alta	1200°C
	acidificada			

Tabela A.6: Nomenclaturas das amostras obtidas por gelificação rápida, de acordo com o tempo de permanência em estufa, concentração e temperatura utilizadas, utilizando água basificada como solvente.

Amostra	Solvente	Tempo de permanência em estufa	Concentração	Temperatura (°C)
AB-BC-GR-1D-1100	Água basificada	1 dia	Baixa	1100°C
AB-BC-GR-1D-1200	Água basificada	1 dia	Baixa	1200°C
AB-BC-GR-3D-1100	Água basificada	3 dias	Baixa	1100°C
AB-BC-GR-3D-1200	Água basificada	3 dias	Baixa	1200°C
AB-BC-GR-1S-1100	Água basificada	1 semana	Baixa	1100°C
AB-BC-GR-1S-1200	Água basificada	1 semana	Baixa	1200°C
AB-BC-GR-2S-1100	Água basificada	2 semanas	Baixa	1100°C
AB-BC-GR-2S-1200	Água basificada	2 semanas	Baixa	1200°C
AB-BC-GR-3S-1100	Água	3 semanas	Baixa	1100°C

	basificada			
AB-BC-GR-3S-1200	Água	3 semanas	Baixa	1200°C
	basificada			
AB-BC-GR-4S-1100	Água	4 semanas	Baixa	1100°C
	basificada			
AB-BC-GR-4S-1200	Água	4 semanas	Baixa	1200°C
	basificada			
AB-AC-GR-1D-1100	Água	1 dia	Alta	1100°C
	basificada			
AB-AC-GR-1D-1200	Água	1 dia	Alta	1200°C
	basificada			
AB-AC-GR-3D-1100	Água	3 dias	Alta	1100°C
	basificada			
AB-AC-GR-3D-1200	Água	3 dias	Alta	1200°C
	basificada			
AB-AC-GR-1S-1100	Água	1 semana	Alta	1100°C
	basificada			
AB-AC-GR-1S-1200	Água	1 semana	Alta	1200°C
	basificada			
AB-AC-GR-2S-1100	Água	2 semanas	Alta	1100°C
	basificada			
AB-AC-GR-2S-1200	Água	2 semanas	Alta	1200°C
	basificada			
AB-AC-GR-3S-1100	Água	3 semanas	Alta	1100°C
	basificada			
AB-AC-GR-3S-1200	Água	3 semanas	Alta	1200°C
	basificada			
AB-AC-GR-4S-1100	Água	4 semanas	Alta	1100°C
	basificada			
AB-AC-GR-4S-1200	Água	4 semanas	Alta	1200°C
	basificada			