

Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura

A. N. S. Braga*, J. F. Duarte-Neto, R. R. Menezes, H. L. Lira, G. A. Neves

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasi

(Recebido em 16/06/2014; aceito em 07/07/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Mulita é um material que alcançou notável importância tanto no ramo da cerâmica tradicional como na cerâmica avançada, devido as suas excelentes propriedades. Com isso, sua síntese vem sendo extensivamente estudada. Entre os métodos mais usados na sua síntese, destaca-se o sol-gel, devido a possibilidade de obtenção de materiais com elevado grau de pureza, em baixas temperaturas de síntese. Logo, um grande número de pesquisas vem focando seus estudos na obtenção de mulita derivada deste processo. Desta forma, o enfoque deste artigo de revisão é abordar os parâmetros envolvidos na síntese usando a tecnologia sol-gel, de modo à melhor compreender a influência de variáveis de processo na síntese de mulita..

Palavras-chave: Mulita; sol-gel; síntese.

Abstract:

Mullite is a material that has achieved considerable importance both in the field of traditional ceramics as in advanced ceramics, due to their excellent properties. Thus, their synthesis has been extensively studied. Among the methods most used in their synthesis, highlights the sol-gel, due to the possibility of obtaining materials with high purity, low temperature synthesis. Therefore, a large number of research has focused his studies in obtaining mullite derived from this process. Thus, the focus of this review article is to discuss the parameters involved in the synthesis using the sol-gel technology in order to better understand the influence of process variables in the synthesis of mullite.

Keywords: Mullite; sol-gel; synthesis.

1. Introdução

Mulita é um aluminossilicato com vastas aplicações tecnológicas, devido suas excelentes propriedades químicas e físicas. A literatura reporta vários métodos para a obtenção de mulita [1], porém o método sol-gel tem sido um dos mais estudados por gerar produtos com elevada pureza e homogeneidade, além de sua versatilidade e boa reprodutibilidade [2].

No entanto, dependendo dos materiais utilizados e da rota sol-gel utilizada, os precursores têm propriedades diferentes, que por sua vez afetam as propriedades finais da cerâmica obtida [3]. Em geral, o desempenho da mulita é extremamente dependente da sua microestrutura, o que é, por outro lado, dependente da homogeneidade dos precursores que levam à cristalização. Portanto, uma das atividades mais atraentes deste campo de pesquisa é a obtenção de precursores de mulita com elevado nível de homogeneidade. A homogeneidade do precursor mulita é frequentemente avaliado pela temperatura de cristalização e a presença de fases secundárias, durante o processo de cristalização [4-12].

Diante da relevância deste método na obtenção da fase mulita, e levando em consideração a raridade de trabalhos

envolvendo a influência de diversos solventes, da concentração da solução, de diferentes rotas, etc; se faz necessário uma revisão bibliográfica abordando os parâmetros envolvidos na síntese usando a tecnologia sol-gel, de modo à melhor compreender a influência de variáveis de processo na síntese de mulita. Assim, este trabalho apresentará uma revisão agrupando os principais artigos da literatura, sobre a síntese de mulita pelo processo sol-gel.

2. Mulita

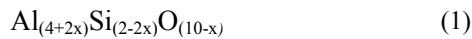
Mulita é a única fase cristalina estável no diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 . SiO_2 , sob pressão atmosférica [13,14].

O primeiro diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 . SiO_2 foi publicado em 1909 por Shepherd et al. [15]. Até o momento (1909), acreditava-se que esse composto binário estável se referia à fase silimanita, cuja fórmula molecular é Al_2O_3 . SiO_2 . Em 1924, Bowen & Greig [16] mostraram que o aluminossilicato estável presente no sistema Al_2O_3 . SiO_2 tem composição $3Al_2O_3$. $2SiO_2$ (3/2) ao invés de Al_2O_3 . 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,

*Email: alluskynha@hotmail.com (A. N. S. Braga)

que propiciaram o contato entre o magma superaquecido com sedimentos rochosos ricos em Al_2O_3 , produzindo assim o mineral a altas temperaturas [13,18]. Bowen & Greig [16] então propuseram denominar este mineral de mulita.

O material mulita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica [1] e teor variado de alumina, caracterizando-se como uma solução sólida. Essa solução sólida, de composição elementar, pode ser expressa pela fórmula abaixo:



onde x corresponde a quantidade de lacunas 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 [17]. 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 substituindo x na Equação 1, obtém-se a fórmula química da mulita [17].

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

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 [18]. A diferença nas estruturas se deve aos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício ou alumínio. Na silimanita esses sítios são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita esses 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 [19].

A mulita estequiométrica, ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) de estrutura 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 [13,14,18]. 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 1 é ilustrada a estrutura ortorrômbica da mulita.

Há um interesse considerável nas últimas décadas no estudo e aplicação da mulita, devido às suas propriedades, dentre elas: 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, entre outras [21,22]. Além do fato de que, as matérias-primas para sua produção (ex: alumina, sílica, silicatos de alumínio, folhas de silicatos ricos em Al_2O_3 , argilas, entre outros) são vastamente encontradas na natureza [14].

Por possuir essas 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) [1,23,24]. 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 [13,25,26].

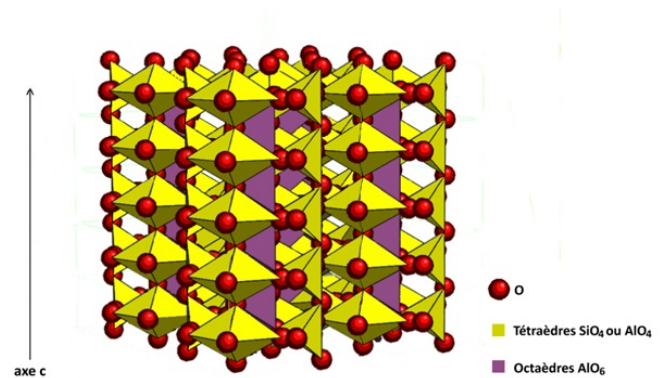


Figura 1. Estrutura da mulita [20]

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 atomizar a aplicação final da peça.

3. Síntese

Como conseqüência de sua raridade mineralógica e em função de suas excelentes propriedades físicas, os depósitos naturais de mulita não conseguem atender ao crescimento de 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 [27-30].

Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente, mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização reativa de pós de alumina e sílica [31], processo sol-gel [32], co-precipitação [33], processos hidrotérmicos [34] e processos de deposição química de vapor [35].

Os mecanismos das reações para a formação da mulita podem variar consideravelmente de acordo com os precursores e os métodos empregados [1]. 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 o precursor apresenta um alto grau de homogeneidade, a temperatura de início de formação da mulita é baixa [36], 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, cianita [37], em temperaturas superiores a 1000°C [38]. Porém, o produto final geralmente inclui impurezas, particularmente elevada quantidade de fase vítrea, que podem deteriorar suas propriedades [39]. Para minimizar esses 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 [40], o que diminui significativamente a cinética de reação e 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 [41].

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 & Pandolfelli [41] na faixa de temperatura de 1200°C 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 [42,43]. O composto mais utilizado para aplicações cerâmicas é o caulim, um argilomineral que possui Al e Si incorporados em escala atômica. Ao se aquecer 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 [42]. Nesses materiais, a mulitização ocorre por dois mecanismos: mulitização primária e secundária. Na mulitização primária, a mulita se forma em temperaturas em torno 960°C [1]. Essa primeira reação se dá devido à transformação de uma fase com estrutura similar ao espinélio em mulita. Nas regiões onde há presença de espinélio, tem-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 mulitização 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 [44].

Em se tratando dos métodos químicos utilizados na obtenção da mulita, todos consistem em se 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 partículas coloidais de alumina e sílica visando o contato em nível nanométrico das espécies, o mecanismo de mulitização para partículas coloidais não difere do proposto para mistura de partículas micrométricas.

Entretanto, diversos fatores fazem com que misturas coloidais apresentem maior facilidade de reação. 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 [45]. Outro fator relevante é que a quantidade estequiométrica para mulitização de íons alumínio e silício em grãos pequenos pode ser alcançada com a dissolução de menores quantidades de alumina [31]. O terceiro aspecto é que em partículas pequenas os íons não precisam difundir grandes distâncias [1].

Com base nas observações da literatura, verifica-se que o método químico mais utilizado para produção de mulita é o método sol-gel [46], que faz com que a temperatura mínima de formação de mulita seja inferior à temperatura utilizada pelos métodos convencionais descritos anteriormente.

4. Sol-gel

O interesse pelo processamento sol-gel começou em meados de 1900 com estudos de Ebelman [47] e Graham [48] em géis de sílica. Estes primeiros investigadores observaram que a hidrólise de tetraortossilicato (TEOS), sob condições ácidas, produziu SiO₂ na forma de um “material vítreo” [47].

Em 1950, Roy e colaboradores [49,50] 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 feitas utilizando métodos tradicionais.

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. Nessa 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 [51]. 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 3 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 preparação de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel semi-rígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica [52].

• Sol gel coloidal

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 [53].

A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. A Figura 2 representa esquematicamente este processo [53]. 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).

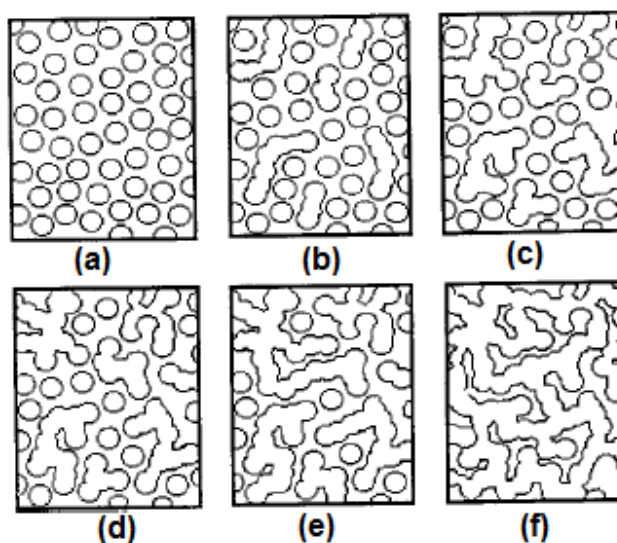
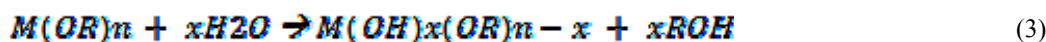


Figura 2. Representação esquemática da passagem de um sol para um gel [54]

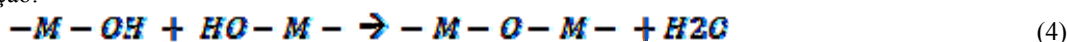
• Sol gel polimérico

Este tipo de processo sol-gel 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. Esses 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 [52].

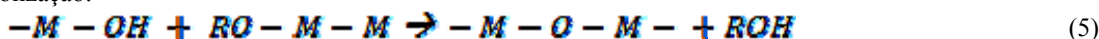
Alcóxidos metálicos, têm a fórmula geral $M(OR)_n$ onde M é um íon metálico e R é um grupo alquila. Por adição de água, os alcóxidos metálicos facilmente hidrolisam, como representado pela equação (3).



(a) Desidratação:



(b) Desalcolização:



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

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 desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado [55,56].

A hidrólise pode ocorrer tanto sob condições básicas ou condições ácidas, como mostrado na Figura 3, para o TEOS.

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 4 mostra, esquematicamente, as diversas possibilidades de

formação de cadeias poliméricas: Em (1) não ocorre nenhuma reação entre $A(OR)_2$ e $B(OR')_4$, mas a velocidade de hidrólise e condensação é muito maior para $B(OR')_4$, resultando na segregação do componente B. Em (2) há a formação de um alcóxido heterometálico, resultando no gel homogêneo -A-O-

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 [52].

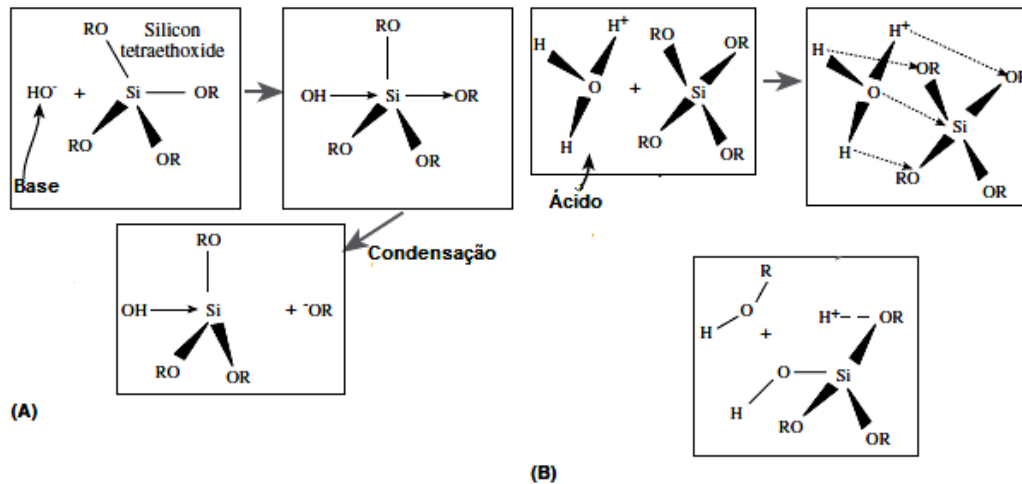


Figura 3. Mecanismos de reação de hidrólise de alcóxidos de silício catalisado por (a) base e (b) ácido. (adaptado de [57])

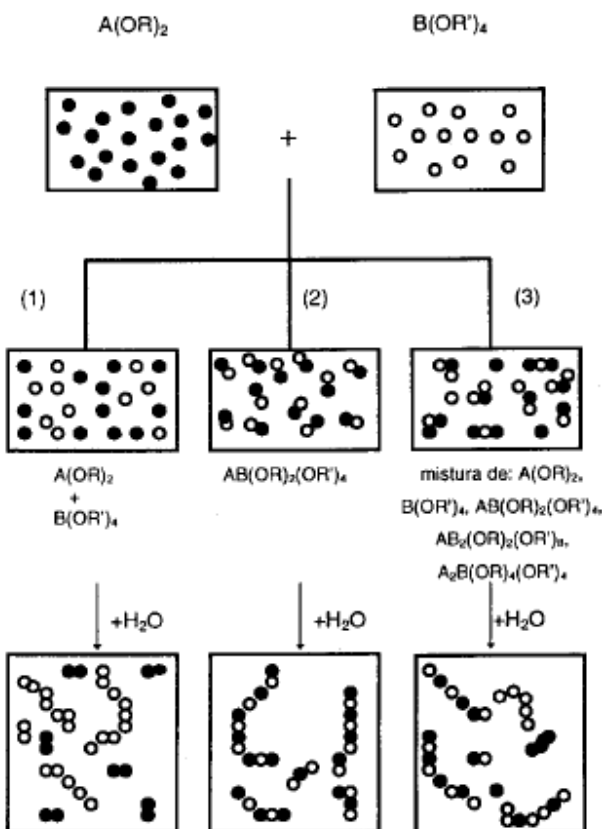


Figura 4. Efeito das características dos precursores alcóxidos na homogeneidade de géis multicomponentes [54]

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 [52,56]. 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) [58].

Devido às diferenças de velocidades de hidrólise e policondensação dos alcóxidos de silício, alumínio e magnésio nas sínteses de multa, têm-se substituído os alcóxidos mais reativos por sais hidratados em combinação com tetraetilortossilicato (TEOS) [59,60]. 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,

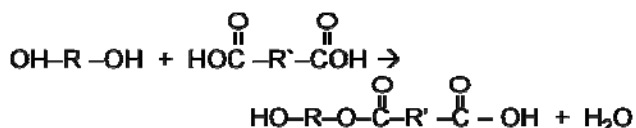
sem complexantes orgânicos não permite a obtenção de uma boa homogeneidade em escala atômica. Uma mistura heterogênea de precipitados, como o sal de forma original ou como hidróxidos coloidais, é geralmente obtida a partir de tais sistemas de soluções depois da evaporação do solvente. A dificuldade na 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 detrás 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 ácido cítrico, são preferencialmente utilizados na síntese dos materiais, o que expande a gama de condições experimentais, tais como o pH da solução, temperatura, e as concentrações dos metais, onde a gelificação pode ocorrer após a evaporação do solvente [52].

- 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 feito por polimerização de monômeros orgânicos. Esta é realizada na presença de íons metálicos, onde todos esses 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 [52].

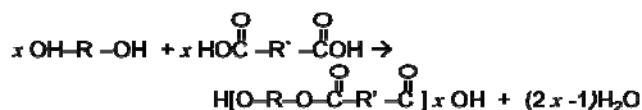
A idéia básica por trás da polimerização "in situ", é reduzir individualidades de diferentes íons metálicos, que podem ser alcançados circundando complexos estáveis de metais quelatados constantemente por uma rede de polímero em crescimento. A imobilização dos complexos de metais quelatados, de tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir as segregações dos metais durante o processo de decomposição do polímero a temperaturas elevadas [52].

Um exemplo representativo desta abordagem é o método de Pechini [59]. A química básica deste processo é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool; e esterificação. Um exemplo da reação de esterificação entre um ácido di-carboxílico e um di-álcool é escrito como:



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 outro di-álcool, para formar um tetrâmero.

Este tipo de reação ocorre, em sequência, o que leva a uma molécula de polímero:



Essa técnica de síntese denominada método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido em 1967 [61]. Resumidamente, esse método 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 etilenoglicol (reação de polimerização), resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado, como é exemplificado na Figura 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.

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 [62].

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 [63].

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 [64]. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complexa [62].

A idéia principal do método 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 essa distribuição determina a homogeneidade do óxido final [52].

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 [62].

Devido as muitas vantagens deste método, o Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multi-componentes, Porém, pouco se observou na literatura [90] estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando o método 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 [52].

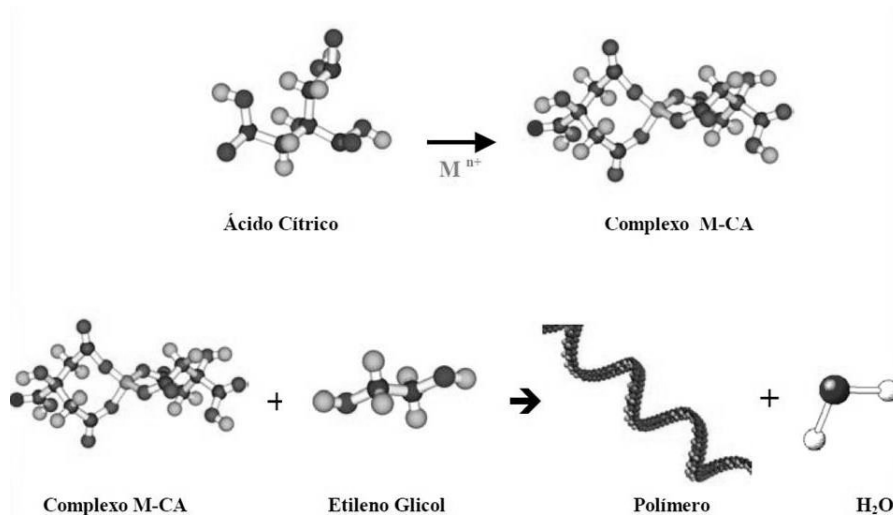


Figura 5. Representação Esquemática do Método dos Precursores Poliméricos. onde: M representa cátions metálicos

5. Síntese de mulita pelo método sol-gel

Os géis obtidos no processamento sol-gel têm sido divididos em dois tipos: monofásicos e difásicos [59,65], dependendo da escolha dos reagentes e das condições de síntese.

Géis monofásicos são formados quando alumínio e silício são misturados em nível atômico. Esses 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 [1,66]. Os géis monofásicos cristalizam mulita sem a cristalização de fases intermediárias, a uma temperatura de aproximadamente 980°C [1,67]. 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 [1].

Já géis difásicos são formados quando a escala de homogeneidade encontra-se entre 1 e 100 nm. Para este tipo de precursor normalmente há a formação de fases transitentes 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 [1].

Diante de tudo que foi exposto até aqui, percebe-se a importância dos parâmetros escolhidos na síntese da mulita pelo método sol-gel. Através desta revisão é possível observar que a temperatura de cristalização e as fases cristalizadas interferem grandemente de acordo com o tipo de solvente, fontes de silício e alumínio usados, a presença ou ausência de aditivos, etc.

A diferença de reatividade dos materiais de partida utilizados no processo sol-gel pode ocasionar uma segregação de fases. Entretanto, o nível de homogeneidade pode ser controlado pela ação de aditivos químicos, 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.

Ge et al. [68] sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando tetraóxido 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 num 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 DRX mostraram que foi obtida a fase mulita pura à 980°C, 1200°C e 1300°C, quando utilizado o ácido nítrico, hidróxido de amônio e acetato de amônio, respectivamente.

De uma forma geral, a adição destas substâncias ao sol é normalmente empregada para se obter uma boa homogeneidade do precursor. Isso 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 [69].

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. Desse 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 esses alcóxidos apresentam hidrólise rápida e de difícil controle, o que possibilita uma segregação de fases [70].

Thim et al. [71] 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 num forno à 50°C durante 20 dias para obtenção de xerogéis, que, após obtidos, foram levados para um forno inicialmente estabilizado em 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 formado 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. [72] sintetizaram mulita a partir de sois 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 inferiores (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. É que 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. Isso foi proposto inicialmente por Mizukami et al. [73], 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. [74] 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, sendo estas denominadas SP-0, SP-1, SP-2 e SP-3, respectivamente. Estas amostras foram calcinadas a 900, 1000, 1100, 1200 e 1250°C durante 5 horas. Através do DRX, os autores observaram que as amostras SP-1, SP-2 e SP-3, tratadas a 900°C foram todas amorfas, enquanto que a presença de picos referentes a fase espinélio foram observados para a amostra SP-0. Para a calcinação a 1000°C, a amostra SP-0 cristalizou a fase espinélio e α -alumina, enquanto as amostras SP-1, SP-2 e SP-3 cristalizaram apenas mulita. Nenhuma alteração foi observada nos DRX das amostras SP-1, SP-2 e SP-3 calcinadas a 1100°C, quando comparados com os DRX das mesmas amostras calcinadas a 1000°C. Já a amostra SP-0 apresentou picos bem definidos de α -alumina. A única diferença dos DRX das amostras calcinadas a 1200°C foi a formação da mulita na amostra SP-0. Desse modo, a mulita foi formada nas amostras sem etileno glicol, a uma temperatura 200°C mais elevada do que aquela formada a partir de mulita preparada com etileno glicol, concluindo-se então, que o etileno glicol influencia a cinética de cristalização da mulita.

Já os estudos de Leivo et al. [75] 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 (MO), apenas com o aditivo PEG (MG), apenas com o aditivo PVP (MV) e com a mistura dos dois aditivos (MVG). Os géis preparados foram submetidos a tratamento térmico de 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, durante uma hora. O difratograma de raios X mostrou 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 (MO), enquanto todas as outras foram amorfas. E na temperatura de 1000°C, os difratogramas expressam a formação da mulita para todas as amostras. O que, segundo os autores, parece indicar que a adição dos aditivos impediu a formação dos núcleos de mulita nas temperaturas abaixo de 1000°C, conforme os autores, devido a carência de sítios de nucleação inicial.

Chen & Wei [76] 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 prepararam dois géis de mulita, o primeiro utilizando como matérias-primas o TEOS e a boemita; e o segundo acrescentando o PVP (polivinilpirrolidona) como aditivo. O resultado de DRX 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 . E que em 1300°C a mulita é 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 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, prevenindo posteriores fraturas.

Aditivos inorgânicos também podem ser adicionados para reduzir a temperatura de cristalização. Zhang et al. [77] 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. Seis tipo de precursores com diferentes quantidades de boro foram sintetizados e nomeados B000, B005, B010, B020, B030 e B040, de acordo com a razão molar de B/Al igual a 0; 0,05/3; 0,1/3; 0,15/3; 0,2/3; 0,3/3 e 0,4/3, respectivamente. 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 B000 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.

Bennadji et al. [78] sintetizaram mulita dopada com bismuto pelo processo sol-gel. O efeito do bismuto na formação da fase mulita foi investigado. Foram usados TEOS, nitrato de alumínio e nitrato de bismuto como reagentes. Sete amostras foram sintetizadas, variando os teores de bismuto, sendo estes de 0%, 2,69%, 3,4%, 4%, 5,15%, 14,34%, 30% e 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%, mulita já não é mais obtida.

Kurajica et al. [79] 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 . As amostras foram rotuladas de acordo com a proporção de La/Al, sendo estas LMO (sem La), LM1 (La/Al=1/100), LM2

(La/Al= 2/100) e LM3 (La/Al= 3/100). Através do DRX, foi observado que a mulita é única fase 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. [80] sintetizaram mulita dopada com os metais cobalto, níquel e cobre via sol-gel, na temperatura de 1000°C . A razão Al:Si:x, (onde x é a concentração do metal dopado, em molaridade) foi variada em $x=0$ (G0), $x=0,002$ (G1), $x=0,02$ (G2), $x=0,1$ (G3), $x=0,15$ (G4) e $x=0,2$ (G5). 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, (G3, G4 e G5) diminuem ligeiramente a formação de mulita, levando à formação de outras fases.

Liu et al. [81] 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. O DRX dos xerogéis híbridos sintetizados a 1200°C , mostrou que com o aumento do teor de boemita os picos do espinélio Al-Si tornam-se mais intensos e os picos da mulita mais fracos. Mostrando que a adição da boemita suprime a formação da mulita metaestável. 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 precursores, incluindo os solventes, é de extrema importância, podendo gerar produtos diferentes ou características finais diferentes nos materiais obtidos.

Amutharani & Gnanam [32] sintetizaram mulita pelo processo sol-gel. Nitrato de alumínio e TEOS foram usados como materiais de partida. 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 DTA mostraram que o processo de mulitização começa em 971°C . E a partir do DRX, foi visto que a fase cristalina mulita ortorrômbica é formada a 1300°C .

Janackovic et al. [82] 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 a 110°C . Para a obtenção dos xerogéis, o gel obtido foi seco em estufa a 130°C por 8 horas, numa corrente de N_2 . 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 DRX, tanto os xerogéis como os aerogéis formam mulita a 900°C, porém a cristalinidade dos xerogéis foi superior a dos aerogéis. Além de que, nos xerogéis essa cristalinidade é aumentada com a temperatura, e se mantém inalterada para os aerogéis.

Padmaja et al. [83] também sintetizaram mulita pelo método sol-gel. Onde usaram a boemita e o TEOS como precursores na síntese. 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. [84] 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 é 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 & Gu [85] 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 foi preparada a partir do nitrato de alumínio e água, em seguida o isopropóxi de alumínio e o TEOS foram adicionados a essa solução e agitados a temperatura ambiente durante 20 horas até que o isopropóxi de alumínio se dissolve-se totalmente. 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. [86] sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando como materiais de partida o isopropóxido de alumínio e o TEOS, adicionados a 50 ml de etanol. Essa 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°C 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 diminui com a elevação da temperatura. Os autores atribuem essa diminuição da área específica ao fato de que durante o tratamento térmico ocorre desidratação, decomposição, queima de componentes orgânicos, cristalização e crescimento de grãos. E, em seguida, o número e o tamanho dos poros diminuí, resultando numa diminuição da área específica.

Yu et al. [87] prepararam mulita pelo processo sol-gel, e estudaram a variação da composição dos precursores no processo de formação da mulita. Géis difásicos com razão de alumina/sílica de 68/32; 71,8/28,2; 74/26 e 76/24 foram preparados. O cloreto de alumínio e o TEOS foram usados como fontes de alumínio e sílica, respectivamente. E foi visto que, a formação da mulita ocorre em 1300°C, para todas as composições estudadas.

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 [46]. Dessa forma, o pH tem influência na fase formada. Isso 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 pH < 2 (forma ácida), e a segunda com pH > 8 (forma básica). Tais amostras foram calcinadas de 1000°C à 1600°C. Os resultados mostram 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. [88] também estudaram a influência do pH na cinética de cristalização da mulita. O TEOS e o cloreto de alumínio foram usados como precursores. Os autores observaram que sob condições fortemente ácidas (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 (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. [89], 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 o teor de água/álcool no sistema. A primeira amostra, denominada de M(0), teve 0 ml de água e 40 ml de etanol; a segunda, M(6), teve 2,5 ml de água e 37,5 ml de etanol; e a terceira, M(100), com 40 ml de água e 0 ml de etanol. Os sóis preparados foram secos a 60°C até a formação dos xerogéis, que ocorreu em quatro semanas. Em seguida, os xerogéis foram calcinados a 900°C e 1000°C. Os resultados de DRX para os xerogéis calcinados a 900°C revela que todas as amostras são amorfas. Na temperatura de 1000°C verificou-se que a amostra M(100) continua amorfa; a amostra M(6) cristalizou mulita mais a fase espinélio; enquanto, a amostra M(0) cristalizou apenas a fase mulita. Concluindo-se então, que a variação do teor de água durante a síntese, interfere no processo de mulitização, tendo um efeito negativo, já que os níveis de homogeneidade dos precursores mulita foram reduzidos nas amostras que foi adicionado água. Os autores relacionam esse 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.

Em estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa [90] sintetizou-se mulita através do método Pechini. Como solventes da síntese foram utilizados água mais álcool etílico, e a proporção de ácido cítrico/cátions metálicos foi de 3:1. Os resultados obtidos mostraram que a formação da mulita ocorreu em 1200°C , porém em conjunto com a formação de grande quantidade de alumina. Observando-se que apenas na temperatura de 1400°C a mulita é a fase majoritária, porém há presença de alumina, mesmo após queima a 1400°C .

6. Conclusões

Diante da abordagem feita nesta revisão, conclui-se que o método sol-gel é um dos mais utilizados na obtenção da fase mulita, obtendo-se mulita em temperaturas inferiores a 1000°C em sínteses associadas a elevado grau de homogeneidade. Verificou-se que uma série de fatores tais como: uso de aditivos, tipo de solvente, proporção entre solventes, tipo de fonte de sílica e de alumina e pH influenciam a cinética de cristalização e as características finais do material. Porém 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 mais pesquisas abordando o método Pechini na obtenção da mulita, devido a escassez de trabalhos nesses pontos específicos na literatura mundial.

Referências

- [1] Schneider, H., Okada, K., Pask, J. Mullite and mullite ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [2] Brinker, C. J., Scherer, G. W. Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.
- [3] Kurajica, S., Tkalcec, E., Schmauch, J. CoAl_2O_4 mullite composites prepared by sol-gel processes. Journal of the European Ceramic Society, 27, 951–958, 2007.
- [4] Kriven, W. High temperature single crystal properties of mullite. Journal of the European Ceramic Society, 19, 2529–2541, 1999.
- [5] Mileiko, S., Serebryakov, A., Kiiko, V., Kolchin, A., Kurlov, V., Novokhatskaya, N. Single crystalline mullite fibres obtained by the internal crystallisation method: microstructure and creep resistance. Journal of the European Ceramic Society, 29, 337–345, 2009.
- [6] Zhang, Y., Ding, Y., Gao, J., Yang, J. Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral. Journal of the European Ceramic Society, 29, 1101–1107, 2009.
- [7] Aksay, I. A., Pask, J. A. Stable and metastable equilibria in system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Journal of the European Ceramic Society, 58, 507–12, 1975.
- [8] Klug, F.J., Prochazka, S., Doremus, R.H. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. Journal American Ceramic Society, 70, p.750–9, 1987.
- [9] Sola, E. R. D., Torres, F. J., Alarc, J. Thermal evolution and structural study of 2:1 mullite from monophasic gels. Journal of the European Ceramic Society, 26, 2279–2284, 2006.
- [10] Rüscher, C. Infra-red spectroscopic investigation in the mullite field of composition: $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ with $0.55 > x > 0.25$. Journal of the European Ceramic Society, 16, 169–75, 1996.
- [11] Hench, L. L., Vasconcelos, W. Gel-silica science. Annual Review of Materials Science, 20, 269–98, 1990.
- [12] Chen, X., Gu, L. The sol-gel transition of mullite spinning solution in relation to the formation of ceramic fibers. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 46, 23–32, 2008.
- [13] Aksay, L. A., Dabbs, D. M., Sarikaya, M. Mullite for structure, electronic, and optical applications. Journal of the American Ceramic Society, 74, 2343–2358, 1991.
- [14] Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B. Structure and properties of mullite- A review. Journal of the European Ceramic Society, 28, 329–344, 2008.
- [15] Shepherd, E. S., Rankin, G. A., Wright, W. The binary system of alumina and silica, lime and magnesia. American Journal of Science, 28, 301, 1909.
- [16] Bowen, N. L., Greig, J. W. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Journal of the American Ceramic Society, 7, 238–410, 1924.
- [17] 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, 16, 109–113, 1996.
- [18] Angel, R. J., Prewitt, C. T. Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure. American Mineralogist, 71, 1476–1482, 1986.
- [19] Schmucker, M., Schneider, H., Mackenzie, K. J. D., Smith, M. E., Carrol, D. L. $\text{Al}_2\text{O}_4/\text{SiO}_4$ Distribution in tetrahedral double chains of mullite. Journal of the American Ceramic Society, 88, 2935–2937, 2005.
- [20] 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.
- [21] Dokko, P. C., Pask, J. A., Mazdiyasi, K. S. High-temperature mechanical properties of mullite under compression. Journal American Ceramic Society, 60, 150–155, 1977.
- [22] 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*, 31, 4581-4589, 1996.
- [23] Osendi, M. I., Baudin, C. Mechanical properties of mullite materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 217-224, 1996.
- [24] 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*, 21, 2515-2519, 2001.
- [25] Montanaro, L., Tulliani, M., Perrot, C., Negro, A. Sintering of industrial mullites. *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 1715-1723, 1997.
- [26] Kanka, B., Schneider, H. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite. *Journal of Materials Science*, 29, 1239-1249, 1994.
- [27] Mazdiyasi, K. S., Brown, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate. *Journal American Ceramic Society*, 55, 548-552, 1972.
- [28] Tuan, W. H., Chen, C. Y. The processing of kaolin powder compact. *Ceramics International*, 27, 795-800, 2001.
- [29] 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*, 30, 1313-1317, 2004.
- [30] Lee, W. E., Rainforth, W. M. Structural oxides I: Al_2O_3 and mullite. In: *Ceramic microstructure property control by processing*, Chapman & Hall, London, UK, 1994.
- [31] 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*, 80, 663-672, 1997.
- [32] Amutharani, D., Gnanam, F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. *Materials Science and Engineering*, 264, 254-261, 1999.
- [33] Chaudhuri, S. P., Patra, S. K. Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 97, 105-111, 1997.
- [34] Somiya, S., Yoshimura, M., Suzuki, M., Yamaguchi, T. Mullite Powder from Hydrothermal Processing, *Ceramic Transactions*, 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.
- [35] Hirata, Y., Aksay, I. A., Kurita, R., Hori, S., Kaji, H. Processing of Mullite with 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, 1990, 323-38, 1990.
- [36] 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.
- [37] 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*, 22, 453-461, 2002.
- [38] Jain, D. C. Mullite. *American Ceramic Society Bulletin*, 76 (6), 118-118, 1997.
- [39] 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*, 18, 81-87, 2003.
- [40] 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*, 88, 2597-2606, 1997.
- [41] Magliano, M. V. M., Pandolfelli, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras-revisão. *Cerâmica*, 56, 368-375, 2010.
- [42] 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*, 96, 181-187, 1997.
- [43] Yamuna, A., Devanarayanan, S., Lalithambika, M. Phase-Pure Mullite from Kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 1409-1413, 2002.
- [44] Liu, K. C., Thomas, G. Time-Temperature-Transformation Curves for Kaolinite α -Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 1545-1552, 1994.
- [45] Ismael, M. R. Sílica Coloidal como Agente Ligante Para Concretos Refratários, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- [46] Chu, L., Tejedor-Tejedor, M. I., Anderson, M. A. Particulate sol-gel route for microporous silica gels, *Microporous materials*, 8, 207-213, 1997.
- [47] Ebelmen, M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. *Annales de Chimie et de Physique*, 16, 129-166, 1846.
- [48] Graham, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *Journal of the Chemical Society*, 17, 318-327, 1864.
- [49] Roy, D. M., Roy, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *American Mineral*. 39, 957-975, 1954.
- [50] McCarthy, G. J., Roy, R., McKay, J. M. Preliminary study of low-temperature "glass" fabrication from noncrystalline silicas. *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 637-638, 1971.
- [51] Hiratsuka, R. S., Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, 18, 171-180, 1995.
- [52] Kakihana, M. Invited Review "sol-gel" preparation of

- high temperature superconducting oxides. *Journal of sol-gel science and technology*, 6, 7-55, 1996.
- [53] Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, p.365, 1979.
- [54] Lima, P. T., Bertran, C. A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mullita e cordierita. *Química Nova*, 21, 1998.
- [55] Dislich, H., Sol gel 1984 → 2004 (?). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 599-612, 1985.
- [56] Yoldas, B. E. Effect of variations in polymerized oxides on sintering and crystalline transformations. *Journal of the American Ceramic Society*, 65, 387-393, 1982.
- [57] Carter, C. B., Norton, M. G. *Ceramic Materials/ Science and Engineering*. USA, 2007.
- [58] Rodriguez, J. A., Garcia, M. F. *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [59] Li, D. X., Thomson, W. J. Kinetic mechanisms for the mullite formation from sol-gel precursors. *Journal of Materials. Research*, 5, 1963-1969, 1990.
- [60] Huling, J. C., Messing, G. L., Epitactic nucleation of spinel in aluminum silicate gels and effect on mullite crystallization, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 2374–2381, 1991.
- [61] 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.
- [62] Kakihana, M., Yoshimura, M. Synthesis and characteristic of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72, 1427-1443, 1999.
- [63] Martinelli, D. M. H. Síntese de catalisadores do tipo $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- [64] Popa, M., Frantti, J., Kakihana, M. Characterization of LaMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. *Solid State Ionics*, 154- 155, 437-445, 2002.
- [65] Wei, W. C., Halloran, J. W. Transformation kinetics of difhasic aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 71, 581-587, 1988.
- [66] Sundaresan, S., Aksay, I. A., Mullitization of difhasic aluminosilicate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 2338-2392, 1991.
- [67] Lim, B. C., Jang, H. M., Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel. *Journal of Materials Research*, 6, 2427-2433, 1991.
- [68] Ge, M., Yang, H., Jiang, Z., Wang, Y., Zhang, F. Ultrafine pure mullite powder prepared by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148, 565-568, 1992.
- [69] Souza JR, A. V. Sínteses de Cordierita por sol-gel utilizando TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico na cristalização. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas – SP – Brasil.
- [70] Fisher, M. L., Colic, M., Rao, M. P., Lange, F. F. Effect of sílica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 712-718, 2001.
- [71] 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*, 21, 759-763, 2001.
- [72] 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*, 356, 3013-3018, 2009.
- [73] 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*, 8, 101-106, 1997.
- [74] 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*, 32, 835-842, 2012.
- [75] 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*, 28, 1749-1762, 2008.
- [76] Chen, Y. Y., Wei, W. C. J. Formation of mullite thin film via a sol-gel process with polyvinylpyrrolidone additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2535-2540, 2001.
- [77] 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*, 30, 2435-2441, 2010.
- [78] Bennadji, F. G., Zimova, J., Laval, J. P., Blanchart, P. Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol-gel processes. *Ceramics International*, 36, 129-134, 2010.
- [79] Kurajica, S., Tkalcec, E., Mandic, V., Schmauch, J. Mullite crystallization kinetics of lanthanum doped sol-gel derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 377-383, 2011.
- [80] 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*, 138, 375-383, 2013.
- [81] 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*, 23, 145-151, 2013.
- [82] 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. *Nanostructured Materials*, 12, 147-150, 1999.
- [83] Padmaja, P., Anilkumar, G. M., Mukundan, P., Aruldhas, G., Warriar, K. G. K. Characterization of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 693-698, 2001.
- [84] 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*, 26, 2279-2284, 2006.
- [85] Chen, X., Gu, L. Sol-gel dry spinning of mullite fibers from AN/TEOS/AIP system. *Materials Research Bulletin*. 44, 865-873, 2009.
- [86] Yoshidaa, K., Hyuga, H., Kondo, N., Kita, H. Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method. *Materials Science and Engineering B*, 173, 66-71, 2010.
- [87] 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*, 26, 255-263, 2000.
- [88] 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*, 3, 105-110, 1997.
- [89] 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*, 356, 2980-2985, 2010.
- [90] Braga, A. N. S., Farias, R. M. C., Cordeiro, V. V., Neves, G. A., Lira, H. L., Menezes, R.R. Síntese de mullita pelo método Pechini. *Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasil*, 2014.