

Fibras e nanofibras de mulita: Uma breve revisão

R. M. C. Farias¹, R. R. Menezes^{2*}, E. S. Medeiros³, J. E. Oliveira⁴

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

³Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba

⁴Departamento de Engenharia – Universidade Federal de Lavras

Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 02/07/2015; aceito em 03/07/2015)

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

Resumo:

As fibras cerâmicas possuem uma vasta gama de aplicações que se ampliou com o advento da nanotecnologia. O desenvolvimento tecnológico das fibras cerâmicas voltou-se em grande parte para o estudo e produção de fibras nanométricas e submicrométricas, em virtude da grande gama de aplicações industriais que possuem. Dentre os óxidos cerâmicos, as microfibras de mulita têm se destacado devido a suas excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas, especialmente em temperaturas elevadas. Assim, nesse artigo pretende-se focar características gerais das fibras cerâmicas e o estado da arte da produção de fibras nanométricas e submicrométricas de mulita.

Palavras-chave: Fibras; nanofibras; cerâmicas; mulita

Abstract:

The ceramic fibers have a wide range of applications expanded with the advent of nanotechnology. The technological development of ceramic fibers turned to the study and the production of nanoscale and submicron fibers, because of their wide range of industrial applications. Among the ceramic oxides, mullite microfibers have been highlighted due to its excellent physical, chemical and mechanical properties, especially at elevated temperatures. Thus, this article is intended to focus on the general characteristics of the ceramic fibers and the state of the art of producing nano and submicron mullite fibers

Keywords: Fibers; nanofibers; ceramics; mullite.

1. Introdução

A produção de fibras cerâmicas em escala submicro e nanométrica tem manifestado um grande interesse nos campos da ciência e tecnologia, devido à potencialidade de aplicações de alto desempenho oferecidas por estes materiais. Esta tendência está relacionada com a sua nano dimensão e, conseqüente, elevada razão área superficial/volume e alta razão de aspecto, fazendo com que estes materiais apresentem novas e extraordinárias propriedades físicas, químicas e mecânicas [1].

O principal desafio, para a produção de nanofibras em escala comercial, está na busca de novas tecnologias com elevada produtividade e custo efetivo. Atualmente, a principal tecnologia envolvida na produção de fibras cerâmicas submicro e nanométricas é a eletrospiação (electrospinning) [1]. A técnica é bastante versátil e produz nanofibras de uma variedade de materiais cerâmicos. No entanto, a técnica de eletrospiação, baseia-se no uso de forças elétricas de altas voltagens, requer o uso de solventes com propriedades

dielétricas médias e possui baixa taxa de produção, sendo inviável para a comercialização [2].

Dentre os óxidos cerâmicos, as microfibras de mulita têm se destacado devido a suas excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas, especialmente em temperaturas elevadas. Há poucos trabalhos abordando a obtenção de nanofibras de mulita [3,4]. Geralmente, são obtidas microfibras de mulita através da tecnologia sol-gel, dry-spinning e hand drawing [5-9]. Em busca de melhores propriedades e até mesmo, propriedades diferenciadas que façam da mulita, um material apropriado para ser usada como material estrutural em acessórios para aeronaves espaciais, membranas de filtração de ar em altas temperaturas e em ambientes oxidantes [10].

2. Fibras Cerâmicas

As fibras cerâmicas são aquelas formadas por óxidos ou não óxidos inorgânicos, não metálicos, e que podem apresentar estrutura policristalina, semicristalina e amorfa. As fibras cerâmicas são, principalmente, destinadas a aplicações que exijam estabilidade oxidativa e alta resistência em

*Email: romualdo.menezes (R. R. Menezes)

temperaturas elevadas, como por exemplo, em materiais estruturais para compósitos cerâmicos (CMC) e metálicos (CMM) [11].

A partir da década de 70 foram produzidas fibras cerâmicas, com diâmetros na faixa de micrômetros para fins comerciais. Inicialmente, os estudos e o desenvolvimento das tecnologias, para a produção das fibras, foram voltados para a produção de fibras de materiais não óxidos baseados em Si-C e em seguida, com estequiometria próxima ao carbetto de silício (SiC). No entanto, em virtude de limitações quanto à degradação oxidativa, que impede seu uso em atmosfera oxidante a altas temperaturas, iniciou-se o desenvolvimento de fibras baseadas em óxidos cerâmicos [11,12].

A princípio, as fibras baseadas em óxidos cerâmicos foram compostas por alumina (Al_2O_3) e, em seguida, combinadas com sílica (SiO_2) [11]. A presença da sílica nas fibras de alumina influencia nos tamanhos de grãos da α -alumina, controla a porosidade e diminui a fragilidade, e em contrapartida diminui a sua resistência à fluência e o módulo de elasticidade, quando comparada com fibras de alumina pura. Porém, observou-se que em temperaturas acima de 1100 °C, a sílica reage com α -alumina para formar mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Nesse sentido, observou-se que a alumina combinada com mulita apresentava maior resistência à fluência e excelentes propriedades em altas temperaturas [12].

As fibras cerâmicas, assim como também as fibras de vidro são sintetizadas a partir de materiais fundidos, por um processo conhecido como “Solid State Melt Spinning”. Porém, este processo é inviável para a produção de fibras de alto ponto de fusão ou que se deseje elevada cristalinidade no sistema. Nestes casos, processos baseados em soluções, sóis ou suspensões dos materiais precursores são mais comumente utilizados [13,14].

Os processos de produção de fibras podem ser classificados em produção direta e indireta [11]. A produção direta é constituída por algum método de fiação de precursores cerâmicos, como, por exemplo, melt spinning (fiação por fundido), solution spinning (fiação por solução), melt blowing (fiação por sopro de fundido), entre outros. Enquanto que na produção indireta, as fibras cerâmicas não são obtidas por fiação, mas pelo revestimento das fibras de outros materiais, como por exemplo, o processo de Deposição Química de Vapor (CVD), em que as moléculas na fase gasosa são depositadas na superfície de outros materiais fibrosos e o processo “Relic”, no qual as fibras orgânicas são mergulhadas em soluções ou sóis saturados com sais do material desejado [11].

Atualmente, há uma ampla variedade de fibras cerâmicas, tais como: fibras de alumina, mulita, ZrO_2 , SiC, BN, Si-B-N, Si-C-N, YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Estas fibras são produzidas por diferentes tecnologias e possuem diâmetros que variam entre 1 e 20 μm . No entanto, observa-se que há uma busca crescente por fibras com menores diâmetros, as denominadas submicro e nanométricas, de modo a se obter maior flexibilidade nos sistemas compósitos produzidos (a flexibilidade está relacionada com o inverso da quarta potência do diâmetro) [11,12,15] e obter elevada razão área superficial/volume (muito desejado em várias aplicações).

Com o advento das novas tecnologias, a possibilidade de reduzir os diâmetros das fibras para a faixa de nanômetros e submicrômetros tem se destacado cada vez mais, devido às aplicações técnicas de alto desempenho, que levam a um crescente interesse para a produção de nanofibras em escala comercial.

3. Nanofibras Cerâmicas

Nos últimos anos, os estudos científicos e tecnológicos voltados para materiais produzidos em escala nanométrica têm se intensificado cada vez mais, devido ao impacto que estes materiais podem causar no desenvolvimento tecnológico e econômico [16,17].

Os materiais nanoestruturados são assim definidos, quando pelo menos, uma de suas dimensões se encontra em uma escala menor ou igual a 100nm. Já os materiais com estruturas submicrométricas apresentam uma de suas dimensões em escala inferior a 1 μm (sendo superior a 100nm). Os fatores mais relevantes, atribuídos a estes materiais, é a possibilidade de controlar e manipular sua morfologia e o aumento da razão área superficial/volume, que por sua vez, podem melhorar e/ou gerar novas propriedades [1]. Os nanomateriais são geralmente classificados como: zero dimensional, quando estão na forma de partículas; unidimensionais, quando estão na forma de tubos, fitas e fibras; e bidimensionais, quando estão na forma de filmes [18].

A nanoestrutura pode ser obtida com sucesso na maioria dos materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos. Com relação aos materiais cerâmicos, estes são reconhecidos por sua estabilidade térmica e química, nos quais podem ser aplicados em uma ampla faixa de temperatura e, em ambientes quimicamente agressivos [11,19]. Desta forma, materiais cerâmicos, com estruturas nanométricas, podem substituir corpos cerâmicos em um grande número de aplicações, tais como, catalises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que exige alta resistência mecânica, engenharia de tecidos e biossensores [1]. Além disso, devido às suas propriedades físicas em função de sua estrutura eletrônica, os óxidos cerâmicos nanoestruturados têm potenciais aplicações em nanoeletrônicos, sensores e em dispositivos óptico e magneto eletrônicos [1].

As nanoestruturas unidimensionais são bastante atrativas, com destaque para as nanofibras [20]. Pois, a possibilidade de aprimorar a atividade das fibras como uma função da sua dimensão nanométrica, abre um leque de estudos com caráter multidisciplinar, como nas áreas de ciências dos materiais, biologia, física, química, nas áreas médicas e entre outros, que visam à busca por novas tecnologias de produção, pela compreensão de suas novas propriedades e pelo uso destes novos materiais.

Além de sua estrutura unidimensional, as nanofibras são de grande interesse tecnológico devido a sua alta razão de aspecto, com extrema flexibilidade e característica anisotrópica. Portanto, as nanofibras de um determinado material, além de apresentarem propriedades superiores às de

suas respectivas fibras micrométricas, apresentam melhores comportamento e atividade sobre as demais nanoestruturas do mesmo material. Um exemplo clássico está relacionado com os nanocompósitos, pois a elevada anisotropia associada com a alta razão de aspecto das nanofibras pode evitar a agregação das partículas nestes materiais (a principal limitação do uso de nanopartículas é sua forte tendência a se aglomerar e formar partículas maiores) [21,22]. Outro exemplo interessante, relacionado às características morfológicas das nanofibras, está no aumento da atividade fotocatalítica das nanofibras de alguns materiais, quando comparada com as nanopartículas do mesmo material [23]. Em reações catalíticas, por exemplo, a taxa reacional pode ser maior, quanto menor for o diâmetro das fibras do catalisador, pois a presença de sítios ativos está relacionada com o aumento da área superficial [24], assim é possível aumentar a reatividade do sistema sem problemas de aglomeração/agregação de partículas.

Ainda, neste sentido, as nanofibras de materiais magnéticos (ferritas) podem alterar suas propriedades, como uma função de uma forma anisotrópica mais ampla, quando comparado com nanopartículas do mesmo material [18,21,25,26].

Assim, tem-se observado elevada busca por tecnologias para o desenvolvimento de nanofibras de materiais cerâmicos, sejam para aplicações estruturais ou funcionais como em ferroelétricos [27,28], magnéticos [18] ou semicondutores [29]. Entretanto, atualmente, as tecnologias de processamento de nanofibras encontram-se bastante limitadas, uma vez que a viabilização do processamento para fins comerciais necessita da combinação de vários fatores, tais como simplicidade, baixo custo, tempo de processamento reduzido, altas taxas de produção e boa qualidade do produto final [30].

Em geral, as técnicas de fiação de fibras cerâmicas utilizam polímeros como auxiliar de fiação que em seguida, são removidos através de tratamentos térmicos. Nos últimos dez anos, vários trabalhos abordando a produção de nanofibras cerâmicas têm sido publicados e a absoluta maioria destes trabalhos aborda a utilização da técnica de eletrofiação (electrospinning) [1,10,22,24,25,28].

A eletrofiação é, atualmente, a principal técnica de processamento de fibras com alta razão de aspecto, ou seja, produz fibras contínuas com diâmetro variando de dezenas de nanômetros até poucos micrômetros, com vários centímetros de comprimento [31]. Inicialmente, essa técnica foi utilizada para a produção de não tecidos de nanofibras poliméricas e, em seguida aplicada a tecnologia cerâmica. Segundo algumas revisões literárias [1,31], a primeira publicação em síntese de nanofibras cerâmicas, por esta técnica, foi obtida no ano de 2002 por Dai et al. Eles sintetizaram fibras de borato de alumínio, a partir de uma solução aquosa de poli(vinil álcool) (PVA) contendo seus devidos precursores (acetato de alumínio + ácido bórico). O diâmetro médio das fibras obtidas após a calcinação em 1400 °C foi de 550 nm [32].

Há um grande número de publicações científicas e patentes relacionados a esta técnica devido a sua simplicidade e versatilidade em produzir não tecidos com nanofibras de materiais diversos. Quanto aos óxidos e não óxidos cerâmicos alguns exemplos são: SiO₂ [33], Al₂O₃ [25,34], BaTiO₃

[28,35,36], TiO₂ [37,38], ZrO₂ [39], CuO [40], ZnO [41,42], NiO [43], mulita [4,10], hidroxiapatita [44], ferritas (Co, Ni) [18,20], NiZnFe₂O₄ [45], ferritas de terras raras (Yb, Gd, Sm, La) [46], NiO–SnO₂ [47], CeO₂.Y₂O₃ [24], WO₃ [48], SiC [49] e entre outros.

Além disso, esta técnica permite produzir fibras com diferentes morfologias, como por exemplo, fibras sólidas contínuas [45], com alta porosidade, interconectadas, “scaffolds” [44], “core-shell” (“core-sheath”) [49,50], de modo que cada morfologia esteja em conformidade com a sua devida aplicação.

Por outro lado, embora a eletrofiação seja uma técnica simples e versátil, ela requer altas voltagens durante o processamento, o que a torna perigosa para o operador e, além disso, está limitada ao uso de solventes com constante dielétrica média. Outra desvantagem da eletrofiação está relacionada com a sua baixa taxa de produção, tornando-a inviável para produção em larga escala [2]. Com base nestas desvantagens, apesar do grande número de trabalhos envolvendo nanofibras eletrofiadas, observa-se a necessidade de novas técnicas experimentais que possam produzir materiais em larga escala, com processamento de baixo custo.

Alguns grupos de pesquisas vêm utilizando técnicas alternativas que usam aparatos de fiação baseados em forças aerodinâmicas em substituição as forças eletrostáticas da eletrofiação. Estas técnicas são “air jet spinning” (AJS) [30] e fiação por sopro em solução (SBS) [2,3], tendo obtido resultados promissores na produção de fibras cerâmicas nanométricas e submicrométricas. A SBS também aplica para a produção de fibras cerâmicas micrométricas de carbono [51], zircônia [52] e alumina [53].

3.1. Tratamento térmico

O tratamento térmico é uma das etapas mais importante na síntese de nanofibras cerâmicas, uma vez que pode ser um fator determinante na qualidade e no tipo de fase e estrutura do produto final. Em geral, os estudos relacionados a esta etapa, voltam-se para curvas TGA/DTA das nanofibras compósito (cerâmica/ polímero), estudando-se as etapas de perda de massa e as transformações que se desenvolvem com o aquecimento (picos endotérmicos e exotérmicos referentes às transformações físicas e químicas quando a amostra é submetida a uma varredura de temperatura) [54].

A maioria dos trabalhos, publicados na literatura, para síntese de nanofibras cerâmicas através da técnica de eletrofiação utilizam polímeros orgânicos para aumentar a viscosidade da solução e facilitar a fiação. Portanto, os estudos priorizam a temperatura de decomposição do polímero e a temperatura de cristalização do material cerâmico desejado, como os principais parâmetros deste processo. Porém, o fluxo de gás (inerte e/ou oxidante) e a taxa de aquecimento (lenta e/ou rápida), também apresentam uma importância significativa, de modo que, a microestrutura das fibras seja mantida durante e após o tratamento térmico [48,55,56].

Após o tratamento térmico das nanofibras é comum uma redução em seu diâmetro médio, assim como também uma

transformação na superfície das mesmas, que passa de lisa para rugosa [55]. Isto se deve à perda de massa referente aos componentes orgânicos e ao processo de cristalização e sinterização dos componentes inorgânicos, em que a estrutura das fibras é mantida pela conexão de fragmentos finos e irregulares [56,57].

Como citado, a taxa de aquecimento possui uma forte influência na estrutura do cristal e na morfologia das nanofibras cerâmicas calcinadas, resultantes das nanofibras compósito cerâmica/polímero. Quanto mais rápida a taxa de aquecimento, mais rápida é a remoção da matriz polimérica, o que permite uma completa mudança na microestrutura do produto final [58]. No entanto, pequenas taxas são escolhidas para não destruir as características morfológicas das fibras.

A diferença na morfologia como uma função da taxa de aquecimento pode levar até a completa desintegração das

fibras e, conseqüentemente, na formação de partículas, como mostra Sangmanee e Maensiri (2009) [56] em um trabalho realizado para obtenção de nanofibras de cobaltita de ferro (CoFe_2O_4), utilizando eletrofiação. Neste trabalho, como pode ser observado na Figura 1, uma estrutura fibrosa e nanopartículas foram obtidas em taxas de aquecimento lento e rápido, respectivamente. Além disso, a taxa de aquecimento associada à temperatura de queima e tempo de permanência da amostra em uma determinada temperatura, também pode favorecer a total desintegração das fibras, assim como também a sua quebra em barras (rods) [48]. Dessa forma, a microestrutura das nanofibras pode ser controlada conforme a escolha do ciclo térmico de calcinação/queima [56].

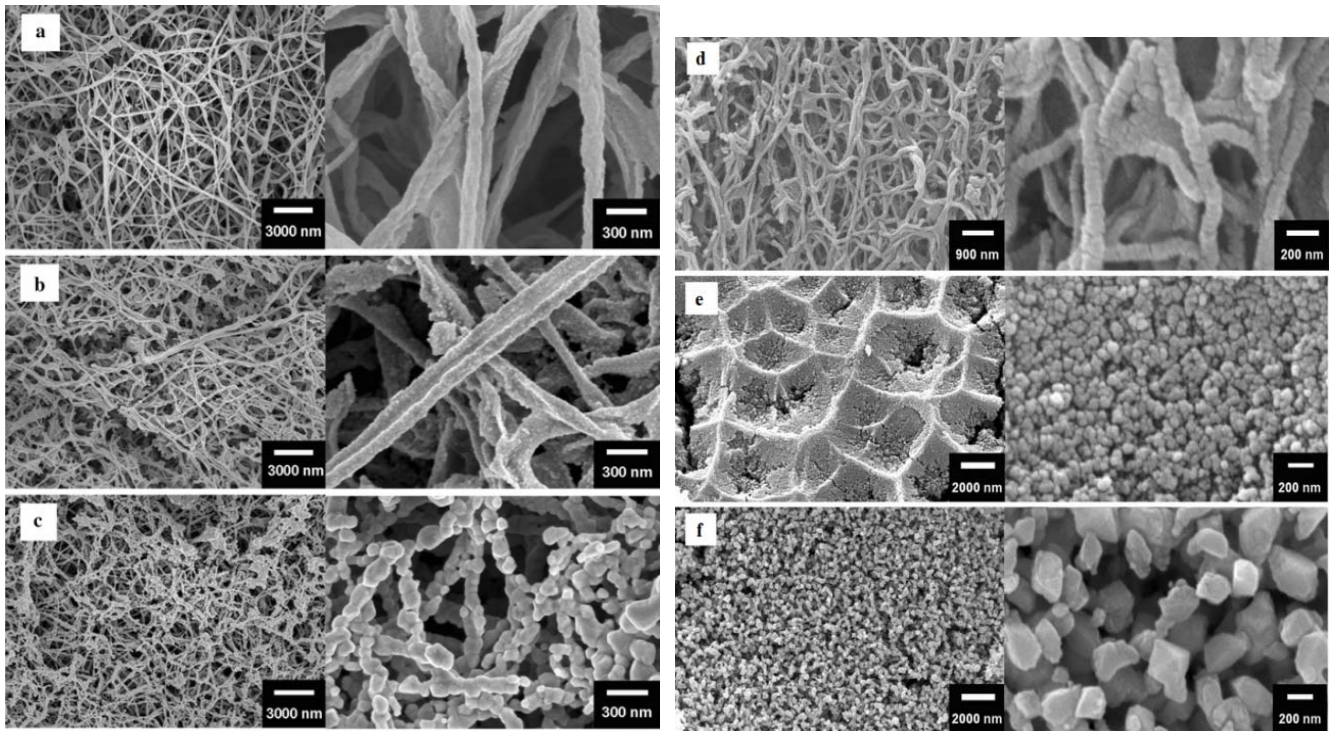


Figura 1. Micrografias de CoFe_2O_4 calcinada com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. (a) 500, (b) 600 e (c) 800°C e calcinada com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. (d) 500, (e) 600 e (f) 800°C . Fonte: Adaptado de [54]

A temperatura de calcinação influencia na magnitude da área superficial específica das nanofibras. Li et al. (2006) [57] obtiveram nanofibras de LZ (zirconato de lantânio), utilizando eletrofiação, após tratada termicamente em 1000, 1200 e 1400°C . Além disso, realizaram um estudo comparativo com zirconato de lantânio na forma de pó. De acordo com análise de BET, a área superficial das nanofibras e do pó diminuiu em função da temperatura de sinterização. Os resultados obtidos após queima a 1000, 1200 e 1400°C foram, respectivamente, 7,5, 6,7 e $1,4\text{ m}^2/\text{g}$ para as nanofibras e 9,1, 3,5 e $1,0\text{ m}^2/\text{g}$ para o pó.

Com relação à atmosfera do forno durante o tratamento térmico, podem ser utilizados fluxos de gás inerte, oxidantes e redutores. Segundo Pei-Ching Yu et al. (2011) [55], a utilização de um fluxo de gás inerte, durante a decomposição dos compostos orgânicos, pode carregar os materiais voláteis, evitando a combustão dos mesmos que, segundo eles, destroem a morfologia das fibras. Em seguida, este fluxo pode ser gradualmente substituído por ar atmosférico, a fim de remover os materiais orgânicos residuais. Porém, é mais comumente encontrada na literatura, a utilização de fluxo de ar durante todo o processo de tratamento térmico [21,23,47,57,58].

A partir destes resultados, observa-se que a temperatura do tratamento térmico, a taxa de aquecimento e a atmosfera do forno têm profunda influência no sucesso da produção de fibras cerâmicas e na evolução de suas áreas superficiais.

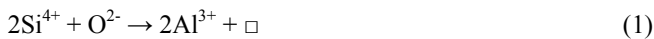
4. Mulita

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é uma solução sólida, que corresponde a única fase estável sob condições atmosférica do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Em função das suas condições de formação, como altas temperaturas e baixas pressões, a mulita é consideravelmente escassa na natureza, tendo sido observada pela primeira vez na Ilha de Mull na Escócia, em rochas resultantes das atividades vulcânicas e, por esta razão, foi denominada de mulita [59,60]. Essa mulita apresentava uma composição de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2), referente a uma relação estequiométrica relativamente rica em SiO_2 [59].

Conforme a composição química, a mulita pode ser classificada em mulita primária e secundária, com proporções alumina:silica de 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), respectivamente. A diferença composicional também reflete em sua microestrutura, na qual varia de um formato de escamas (2:1) para um formato de agulhas (3:2) [61].

A mulita possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, com seus parâmetros de rede variando com o teor de alumina presente. A mulita com composição 2:1 possui parâmetros de rede a e b aproximadamente iguais ($a \approx b$), e mesmo o cristal possuindo uma simetria ortorrômbica, ela é, por vezes, denominada de pseudotetragonal [62].

Estruturalmente, a mulita apresenta-se na forma de uma solução sólida expressa por $\text{Al}_{4+2X}\text{Si}_{2-2X}\text{O}_{10-X}$, onde X representa o número de vacâncias de oxigênio presente na estrutura, como uma função do conteúdo de sílica e alumina. No caso da mulita 3:2 e 2:1 os valores de X são iguais a 0,25 e 0,40, respectivamente. Como mostra a Figura 2(a), a estrutura da mulita consiste de sítios octaédricos (AlO_6) localizados nos vértices e no centro da célula unitária paralelo ao eixo c, sendo estes sítios interconectados por duplas cadeias de $\text{Al/Si}(\text{O})_4$ tetraédricos. Os íons Al^{3+} , que substituem íons Si^{4+} formam vacâncias de oxigênio (\square), pela remoção de seus átomos, a fim de proporcionar o balanceamento das cargas, como resumido na equação 1 [60,63,64].



A Figura 2 mostra o deslocamento dos cátions em torno da vacância de oxigênio. A posição, O_c , na qual corresponde a uma vacância de oxigênio é parcialmente ocupada, formando um cruzamento entre dois sítios tetraédricos. Com a solução de íons Al^* na estrutura, e consequente vacância de oxigênio, os cátions adjacentes se repelem, ligando-se aos oxigênios adjacentes, O_c^* , este ligado a três átomos Al/Si e é denominado de *tricluster* [63-65].

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um aluminossilicato de alto ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, excelente resistência à fluência, à flexão e ao choque térmico, além de boas propriedades dielétricas e resistência à oxidação [66].

A combinação dessas propriedades atribuídas à mulita faz com que, ela seja considerada um material cerâmico de grande importância tecnológica, com ampla aplicabilidade, variando desde as cerâmicas tradicionais até as cerâmicas avançadas. Principalmente, como materiais estruturais e refratários, em temperaturas elevadas e em atmosfera oxidante. Dentre as diversas aplicações da mulita em materiais estruturais e refratários, destacam-se: cadinhos, peças de isolamentos térmicos, cobertura de fornos elétricos, revestimento de reatores (para altas temperaturas), matriz e reforço de material compósito, componentes de motores de turbina, vedação elástica em altas temperaturas, catalisadores, membranas de filtração, acessórios para aeronaves espaciais e materiais leves dentre outros [10,66-69]. Além disso, a possibilidade de produzir mulita com características transparente, translúcida e opaca, a torna cada vez mais importante, apresentando um potencial de aplicações em componentes ópticos e eletrônicos [67].

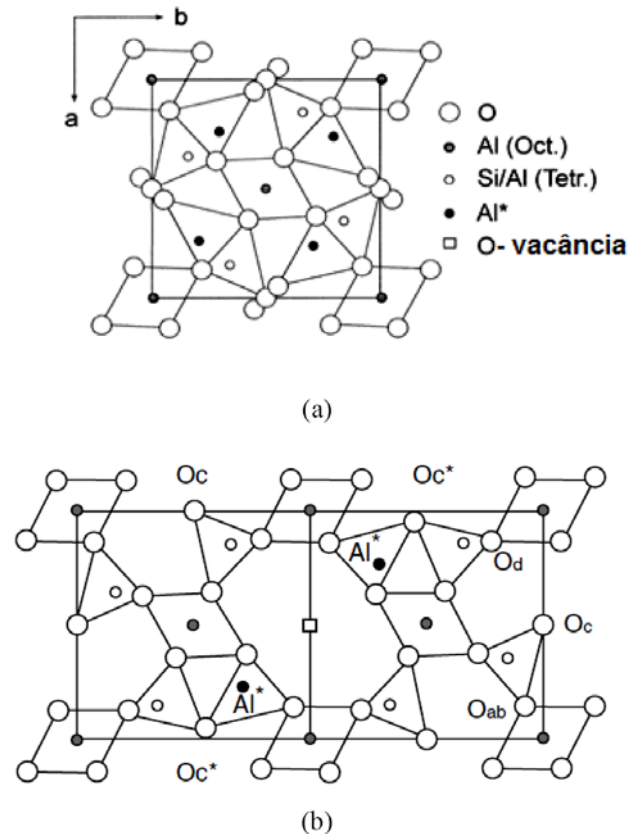


Figura 2. Estrutura da mulita (a) estrutura média, (b) deslocamento atômico em torno da vacância de oxigênio.

Fonte: Adaptado de [65]

4.1. Fibras de mulita

Há uma grande variedade de métodos para obtenção de mulita, nos quais se resumem em processos convencionais e processos químicos. Os métodos convencionais baseiam-se no tratamento térmico dos materiais precursores. As reações

ocorrem, preferencialmente, via estado sólido, como por exemplo, a mistura de pós como fontes de alumina e sílica, tais como óxidos, hidróxidos, sais e, principalmente, argilominerais [70]. De um modo geral, os métodos convencionais exigem elevadas temperaturas para formação de mulita (~1400 °C) e sua produção é através de sinterização reativa, procedendo-se simultaneamente a síntese e a sinterização dos compactos de mulita [70].

Alguns fatores podem ser levados em consideração a fim de acelerar a cinética de reação, tais como: a utilização de precursores mais reativos, como por exemplo, óxidos amorfos; a adição de agentes mineralizadores [71] e a redução do tamanho médio das partículas dos precursores que, com o consequente aumento da área superficial específica, se tornam mais reativos. A redução do tamanho de partícula além de diminuir a temperatura de síntese, influencia diretamente no tamanho e na distribuição das partículas do produto final [72,73]. Por outro lado, deve-se destacar que mesmo com a redução da temperatura de síntese são necessárias altas temperaturas e longos tempos de queima para a adequada densificação do compacto, quando se utiliza a rota convencional de síntese [74].

Por outro lado, os processos químicos, também denominados métodos/rotas químicas de síntese, possibilitam obter mulita com elevada pureza, homogeneidade e elevada finura e temperatura de sinterização relativamente baixa. Essas características fazem com que esses processos sejam usados, quando se deseja obter mulita para determinadas aplicações, como em eletrônica e ótica. As rotas químicas possibilitam também controlar o tamanho e a morfologia das partículas obtidas, como por exemplo, mulita na forma de nanopartículas, whiskers e fibras, que são, geralmente, sintetizadas para aplicações de alto desempenho [13,74-76].

Em contrapartida, a desvantagem dos processos é a necessidade de precursores de alto custo e um controle muito rigoroso das condições de síntese. Dentre os processos químicos para síntese da mulita destacam-se: sol-gel, spray pirólise, deposição de vapor químico, precipitação e hidrólise [67,77-79]. O processo sol-gel destaca-se também na produção de fibras de mulita [5-9,13]. Neste processo, além da possibilidade de produzir materiais com elevada pureza e homogeneidade, é possível também controlar o tamanho da partícula e a temperatura de cristalização. O processo sol-gel consiste na formação de um sol a partir de finas partículas, dos componentes de interesse, dispersas em um solvente, geralmente metanol, etanol, isopropanol e/ou água, que depois de misturado é transformado em um gel na presença de um ácido ou de uma base em baixas concentrações, para o ajuste do pH ou pela reação de hidrólise e condensação com água [80,81].

Lee et al. (2002) [82], relataram o efeito do pH na morfologia e na temperatura de sinterização de mulita produzida a partir do processo sol-gel, em que foram preparados sóis com $\text{pH} \leq 2$ (ácido) e $\text{pH} \geq 8$ (básico), após a gelificação os géis ácidos foram transparentes enquanto que os géis básicos foram opacos, indicando que o pH influencia na taxa de gelificação. Em pH ácido, a temperatura de sinterização da amostra é menor do que em pH básico. Com o

aumento da temperatura de sinterização, a morfologia da amostra ácida evoluiu de bastonetes para mulita tipo agulha, com razão de aspecto relativamente alta. Enquanto que na amostra básica, a morfologia apresentou-se tipo bastonetes ou grânulos grossos com o aumento da temperatura. Os autores relataram que, sóis de aluminossilicatos hidratados, contendo precursores de alumina e sílica, formam mulita, rapidamente, em condições ácidas, enquanto que em condições básicas podem ser floculados. Pois em pH elevado, os sóis de aluminossilicatos podem formar redes relativamente menores e partículas primárias maiores.

Os géis obtidos do processo sol-gel podem ser monofásicos, difásicos ou híbridos. Os dois primeiros diferem pelo nível em que a íntima mistura dos precursores de silício e alumínio se encontra, ou seja, géis monofásicos resultam da mistura em nível atômico, enquanto que géis difásicos resultam da mistura em um nível entre 1 e 100nm. A mistura dos géis monofásicos e difásicos gera os géis híbridos. Os géis resultantes do processo sol-gel conduzem a formação de partículas nanométricas e submicrométricas [67,83]. O grau de homogeneidade química da mistura determina o mecanismo de formação e a temperatura de cristalização da mulita, pois quanto maior o grau de homogeneidade menor é a temperatura de cristalização [84]. He et al. (2009) [85], conseguiram reduzir a temperatura inicial de cristalização da mulita para 575°C, a partir de géis monofásico de isopropóxido de alumínio e tetra-etil-orto-silicato (TEOS) em meio alcoólico.

A produção de fibras de mulita utilizando SBS se assemelha a técnica sol-gel, em virtude dos precursores utilizados, que são, neste trabalho, os mesmos utilizados nas sínteses de mulita observadas na literatura que utilizaram a rota sol-gel [6,7,13,14,86]. A diferença é que não há o fornecimento de temperatura e tempo necessário para a formação do gel, no entanto, acredita-se que a forma de interação entre os precursores pode ser similar ao da rota sol-gel.

As fibras de mulita são de grande interesse para o uso em reforço de compósitos resistentes a fluência, para aplicações de grande relevância, como por exemplo, na indústria aeroespacial. As fibras contínuas de mulita reduzem a fragilidade destes compósitos, de forma superior aos compósitos reforçados com partículas ou plaquetas do mesmo material [61]. Elas podem ser usadas em vedação elástica em altas temperaturas, catalisadores, membranas de filtração, acessórios para aeronaves espaciais, compósitos com matriz metálica, cerâmica e resina, inclusive, compósito mulita/mulita, que é um excelente e promissor candidato para a produção de materiais estruturais leves, resistentes a altas temperaturas e a oxidação [4,68,69,87].

Geralmente, as fibras cerâmicas são formadas a partir do material fundido, porém, devido ao alto ponto de fusão da mulita (~1830°C) a tecnologia de fiação via método sol-gel, como citado anteriormente, é o mais indicado [9,13] e mais utilizada para produção de fibras.

A viscosidade do “sistema precursor” tem uma enorme importância na formação e nas características das fibras de mulita a serem obtidas. Um sol, com viscosidade desejada,

pode ser atingido com o uso de precursores de fácil polimerização ou com a adição de polímeros orgânicos. Chen et al. (2009) [6], obtiveram fibras de mulita a partir de nitrato de alumínio nonahidratado (NAN), isopropóxido de alumínio, tetraetilortosilicato (TEOS) e água, utilizando a técnica sol-gel. Os sóis foram obtidos com diferentes conteúdos de sólidos, a fim de estudar as condições reológicas para uma fiabilidade contínua. A baixa interação entre as partículas do sol, com menor quantidade de sólido, resultou em um comportamento newtoniano em altas temperaturas. Este sol não resultou em fibras contínuas, que apresentaram baixa resistência. O aumento do conteúdo de sólido nos sóis proporcionou o desenvolvimento de um comportamento pseudoplástico, assim como também com o aumento da temperatura. Consequentemente, sol com maior conteúdo de sólido resultou em fibras a verde com boa resistência mecânica [14].

A adição de polímeros orgânicos é um dos métodos mais utilizados para o controle da viscosidade de sistemas sol-gel para fiação de fibras cerâmicas. Após a fiação, o polímero é removido através de um tratamento térmico. Os polímeros mais, comumente, utilizados para este fim são o PVP (polivinil pirrolidona), PVA (polivinil álcool) e PVB (polivinil butiral), nos quais são escolhidos por sua solubilidade em água e/ou álcool. Segundo Zhang et al. (2009) e (2011) [5,13], a adição de um polímero linear a uma solução de aluminossilicato resulta em um sistema, que pode ser considerado apenas como uma mistura. Porém, se esta mistura for aquecida em uma determinada temperatura resulta na formação de um sol de fiação orgânico/inorgânico, devido à reação de polimerização entre o polímero linear e o sol de aluminossilicato. Neste caso os íons Al/Si estão conectados com grupos hidroxila ao longo da cadeia principal do polímero linear.

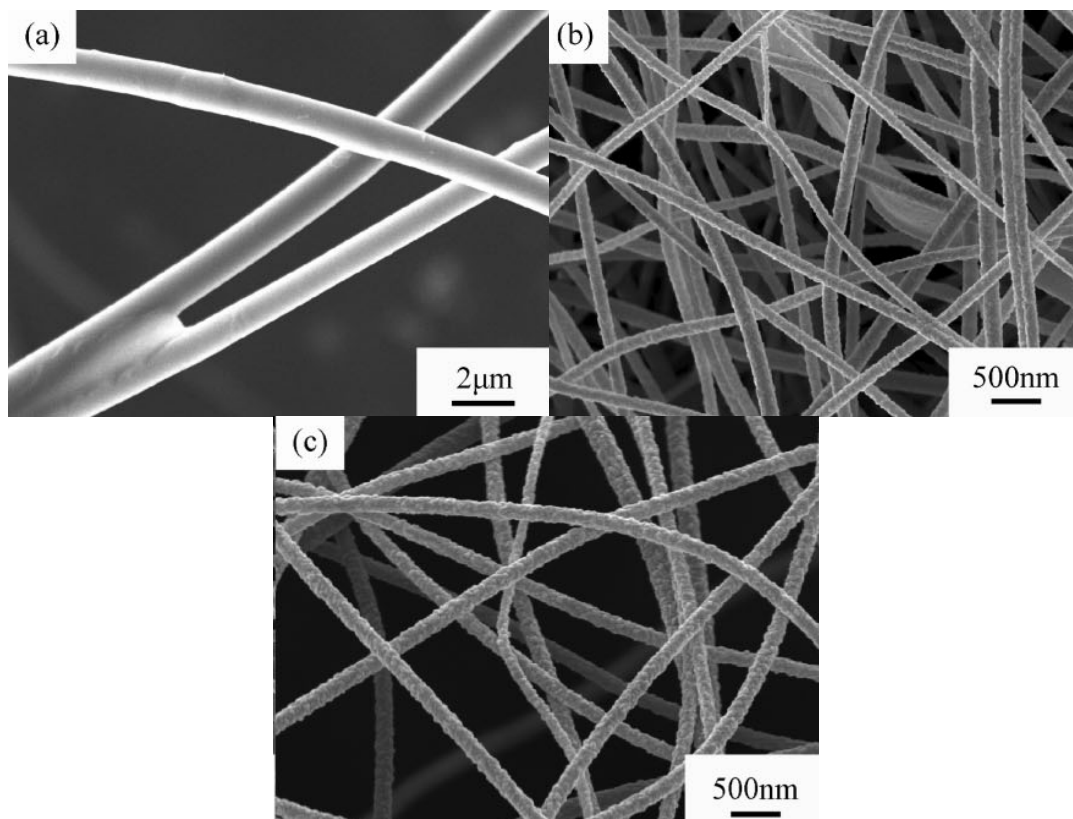


Figura 3. Fibras de mulita eletrofiadas (a) IPA/NA/TEOS/AD/4%PVP, (b) IPA/NA/TEOS/AD/AE/6%PVP e (c) IPA/NA/TEOS/AD/DMF/8%PVP. Fonte: Adaptado de [34]

A síntese de fibras de mulita a partir de um sistema “sol-gel” ou de uma solução polimérica carregada de materiais precursores (sistema “sol-gel” contendo elevada quantidade de polímeros) está associada a técnicas de fiação, tais como: “Dry Spinning” [86,88] e “Hand drawing” [8,13]. Na técnica de “dry spinning”, a solução com boas condições de fiação é colocada em um aparato, cuja matriz de fiação possui orifícios com diâmetros na faixa de micrômetros. Durante a fiação,

parâmetros como temperatura, pressão e velocidade de rotação podem ser controlados [88,89]. Enquanto que na técnica “hand drawing”, um fino bastão de vidro é imerso na solução de fiação e puxada levemente em temperatura ambiente [8,9,13,14]. As fibras de mulita obtidas por estas técnicas possuem diâmetros que variam entre 10 e 50 μm . Há poucos trabalhos disponíveis na literatura, referente à produção de fibras de mulita em escala nano e

submicrométrica, entretanto observa-se trabalhos [4,10] abordando a eletrofiação de mulita visando a produção de fibras submicrométricas.

A Figura 3 ilustra nanofibras de mulita obtidas pela técnica de eletrofiação a partir de três soluções distintas. As soluções foram compostas de nitrato de alumínio (NA), isopropóxido de alumínio (IPA), tetraetilortossilicato (TEOS) como precursores da fase mulita, água deionizada (AD), álcool etílico (AE) e N-N-dimetilformamida (DMF) como solventes e diferentes conteúdos de PVP como auxiliar de fiação. As fibras recém-fiadas foram tratadas termicamente da temperatura ambiente até 1200 °C em uma taxa de aquecimento de 10°C.min.⁻¹. A Figura 3(a) mostra as fibras obtidas em uma solução contendo os precursores cerâmicos, água e 4,4% de PVP (m/v), elas possuem um diâmetro médio entre 800 e 1000 nm. As fibras mostradas nas Figuras 3(b) e (c) possuem diâmetros médio na faixa de 100 a 200nm e foram obtidas de soluções contendo água/álcool etílico e 6% de PVP (m/v) e contendo água/N-N-dimetilformamida e 8% de PVP (m/v), respectivamente. Os resultados mostram que os diâmetros médios das fibras são influenciados pela natureza do solvente e o teor do polímero [10].

As fibras de mulita nano e submicrométricas foram obtidas com sucesso pela técnica de eletrofiação. No entanto, deve-se ressaltar que foram encontrados poucos trabalhos abordando a produção de fibras de mulita submicrométrica e/ou nanométricas, seja por eletrofiação ou outra técnica. Frente o potencial tecnológico e econômico que possuem, esperava-se que houvesse uma grande gama de estudos na literatura a cerca do tema.

Referências

- [1] Ramaseshan, R., Sundarrajan, S., Jose, R., Ramakrishna, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 102 (11), 111101-111101-17, 2007.
- [2] Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J., Mattoso, L. H. C. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (4), 2322-2330, 2009.
- [3] Farias, R. M. C., Menezes, R. R., Oliveira, J. E., Medeiros, E. S. Production of submicrometric fibers of mullite by solutionblow spinning (SBS). *Materials Letters*, 149, 47–49, 2015.
- [4] Wu, J., Lin, H., Li, J. B., Zhan, X. B., Li, J. F. Fabrication and Characterization of Electrospun Mullite Nanofibers. *Materials Letters*, 63 (27), 2309–2312, 2009.
- [5] Zhang, Y., Xiao, C., An, S., Yang, J. A morphological study of mullite long fiber prepared using polyvinyl butyral as spinning aids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 57 (2), 142-148, 2011.
- [6] Chen, X., Gu, L. Structural evolution of sol-gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (8), 3991-3998, 2009.
- [7] Chen, X., Gu, L. Sol-gel dry spinning of mullite fibers from AN/TEOS/AIP system. *Materials Research Bulletin*, 44 (4), 865-873, 2009.
- [8] Okada, K., Yasohama, S., Hayashi, S., Yasumori, A. Sol-gel synthesis of mullite long fibres from water solvent systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (13), 1879-1884, 1998.
- [9] Tan, H., Ding, Y., Yang, J. Mullite fibres preparation by aqueous sol-gel process and activation energy of mullitization. *Journal of alloys and compounds*, 492 (1), 396-401, 2010.
- [10] Wu, J., Lin, H., Li, J., Zhan, X., Li, J. Synthesis and Characterization of Electrospun Mullite Nanofibers. *Advanced Engineering Materials*, 12 (1-2), 71-74, 2010.
- [11] Schawaller D., Clau B., Buchmeiser M. R. Ceramic Filament Fibers – A Review. *Macromol. Mater. Eng.*, 297 (6), 502–522, 2012.
- [12] Bunsell A. R., Berger M. H. Fine diameter ceramic fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (13), 2249-2260, 2000.
- [13] 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 (6), 1101–1107, 2009.
- [14] Zhang Y. B., Xiao, C. F., An, S. L., Yang, J. F., Xu, S. J. Characterization of defects of mullite fibers prepared by polyvinyl butyral as spinning aid. *Science of Sintering*, 42 (2), 203-210, 2010.
- [15] Ichikawa H. Recent Advances in Nicalon Ceramic Fibres Including Hi-nicalon Type S. *Ann. de Chim. Sci. Mat*, 25, 523-528, 2000.
- [16] Ferreira, H. S., Rangel M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, 32 (7), 1860-1870, 2009.
- [17] Quina, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova*, 27 (6), 1028-1029, 2004.
- [18] Xiang, J., Chu, Y., Shen, X., Zhou, G., Guo, Y. Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt-nickel ferrite ((Co_{10-x}Ni_xFe₂O₄)) nanofibers. *Journal of colloid and interface science*, 376, 57-61, 2012.
- [19] Dai, Y., Liu, W., Formo, E., Sun, Y., Xia, Y. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. *Polym. Adv. Technol.* 22, 326–338, 2011.
- [20] Kim, I. D., Rothschild, A. Nanostructured metal oxide gas sensors prepared by electrospinning. *Polym. Adv. Technol.* 22 (3), 318–325, 2011.
- [21] Song, F., Shen, X., Liu, M., Xiang, J. Microstructure, magnetic properties and exchange-coupling interactions for one-dimensional hard/soft ferrite nanofibers. *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 31-36, 2012.
- [22] Andradý, A. L., Science and technology of polymer nanofibers, New York: John Wiley & Sons; 2008.

- [23] Alves, A., Berutti, F. A., Clemens, F. J., Graule, T., Bergmann, C. P. Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning. *Materials Research Bulletin*, 44 (2), 312-317, 2009.
- [24] Berutti, F., Alves, A. K., Clemens, F. J., Graule, T., Bergmann, C. P. Electrospinning and characterisation of ceria doped yttria fibres. *Advances in Applied Ceramics*, 109 (1), 62-64, 2010.
- [25] Yu, H., Guo, J., Zhu, S., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M. Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution. *Materials Letters* 74, 247-249, 2012.
- [26] Li, D., Herricks, T., Xia, Y. Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning. *Applied physics letters*, 83(22), 4586-4588, 2003.
- [27] Yuh, J., Perez, L., Sigmund, W. M., Nino, J. C. Electrospinning of complex oxide nanofibers. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37(1), 254-259, 2007.
- [28] Sahoo, B., Panda, P. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. *Ceramics International*, 38, 5189-5193, 2012.
- [29] Lotus A. F., Bhargava, S., Bender, E. T., Evans, E. A., Ramsier, R. D., Reneker, D. H., Chase, G. G. Electrospinning route for the fabrication of p-n junction using nanofiber yarns. *Journal of Applied Physics* 106(1), 014303 – 014303-4, 2009.
- [30] Abdal-Hay, A., Sheikh, F.A., Lim, J.K. Air jet spinning of hydroxyapatite/poly (lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 635-643, 2013.
- [31] Sigmund W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J., Nino, J. C. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 89(2), 395-407, 2006.
- [32] Dai H., Gong, J., Kim, H., Lee, D. A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibers via electrospinning technique. *Nanotechnology*, 13(5), 674-677, 2002.
- [33] Choi, S.-S., Lee, S. G., Im, S. S., Kim, S. H., Joo, Y. L. Silica nanofibers from electrospinning/sol-gel process. *Journal of materials science letters*, 22(12), 891-893, 2003.
- [34] Azad A. M. Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning. *Materials Science and Engineering A*, 468-473, 2006.
- [35] Mimura, K. I., Moriya, M., Sakamoto, W., Yogo, T. Synthesis of BaTiO₃ nanoparticle/poly (2-hydroxyethyl methacrylate) hybrid nanofibers via electrospinning. *Composites Science and Technology*, 70(3), 492-497, 2010.
- [36] Yuh, J., Nino, J. C., Sigmund, W. M. Synthesis of barium titanate (BaTiO₃) nanofibers via electrospinning. *Materials Letters*, 59, 3645 – 3647, 2005.
- [37] Biswas A., Park H., Sigmund W. M. Flexible ceramic nanofiber mat electrospun from TiO₂-SiO₂ aqueous sol. *Ceramics International*, 38(1), 883-886, 2012.
- [38] Li, D., Xia, Y. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. *Nano Letters*, 3(4), 555-560, 2003.
- [39] Azad A. M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. *Materials Letters* 60(1), 67 – 72, 2006.
- [40] Wu, H., Lin, D., Pan, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers. *Applied physics letters*, 89(13), 133125-133125-3, 2006.
- [41] Cetin, S.S., Uslu, I., Aytimur, A., Ozcelik, S. Characterization of Mg doped ZnO nanocrystallites prepared via electrospinning. *Ceramics International*, 38(5), 4201-4208, 2012.
- [42] Zhao M., Wang, X., Ning, L., Jia, J., Li, X., Cao, L. Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H₂S sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 588– 592, 2011.
- [43] Guan, H., Shao, C., Wen, S., Chen, B., Gong, J., Yang, X. Preparation and characterization of NiO nanofibres via an electrospinning technique. *Inorganic Chemistry Communications*, 6(10), 1302-1303, 2003.
- [44] Dai, X., Shivkumar, S. Electrospinning of hydroxyapatite fibrous mats. *Materials Letters*, 61(13), 2735-2738, 2007.
- [45] Xiang, J., Zhou, G., Shen, X., Chu, Y., Guo, Y. Effect of Bi₂O₃ addition on structure and magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers. *J Sol-Gel Sci Technol*, 62(2), 186-192, 2012.
- [46] Rajendran, M., Bhattacharya, A. K., Production of rare-earth orthoferrite ceramic fibres by aqueous sol-gel blow spinning process. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 111-117, 2004.
- [47] Liu, L., Zhang, Y., Wang, G., Li, S., Wang, L., Han, Y., Jiang, X., Wei, A. High toluene sensing properties of NiO-SnO₂ composite nanofiber sensors operating at 330 °C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 448– 454, 2012.
- [48] Szila'Gyi, I. M., Santala, E., Heikkilä, M., Kemell, M., Nikitin, T., Khriachtchev, L., Ritala, M., Leskelä, M. Thermal study on electrospun polyvinylpyrrolidone/ammonium metatungstate nanofibers: optimising the annealing conditions for obtaining WO₃ nanofibers. *J Therm Anal Calorim*, 105(1), 73-81, 2011.
- [49] Eick, B., Youngblood, J. SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers. *Journal of materials science*, 44(1), 160-165, 2009.
- [50] Mccann, J. T., LI, D., XIA, Y. Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. *Journal of Materials Chemistry*, 15(7), 735-738, 2005.
- [51] Sinha-Ray, S., Yarin, AL., Pourdeyhimi B. The production of 100/400 nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core-shell nanofibers. *Carbon*, 48, 3575-3578, 2010
- [52] Cheng, B., Tao, X., Shi, L., Yan, G., Zhuang, X. Fabrication of ZrO₂ ceramic fiber mats by solution

- blowing process. *Ceramics International*, 40, 15013–15018, 2014.
- [53] Li, L., Kang, W., Zhao, Y., Li, Y., Shi, J., Cheng, B. Preparation of flexible ultra-fine Al₂O₃ fiber mats via the solution blowing method. *Ceramics International*, 41, 409–415, 2015.
- [54] Mothé, C. G., Azevedo, A. D. *Análise térmica dos materiais*. São Paulo: Editora São Paulo; 2002.
- [55] Yu, P. C., Yang, R. J., Tsai, Y. Y., Sigmund, W., Yen, F. S. Growth mechanism of single-crystal α -Al₂O₃ nanofibers fabricated by electrospinning techniques. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (5), 723-731, 2011.
- [56] Sangmanee, M., Maensiri, S. Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) fabricated by electrospinning. *Appl Phys A*, 97 (1), 167-177, 2009.
- [57] Li, J., Dai, H., Li, Q., Zhong, X. H., Ma, X. F., Meng, Cao, X. Q. Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering-resistance. *Materials Science and Engineering: B*, 133(1), 209-212, 2006.
- [58] Farias, R. M. C. Síntese e caracterização de fibras de mullita obtidas pela técnica de fiação por sopra em solução (SBS) [Dissertação]. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- [59] Aksay, I. A., Dabbs, D. M., Sarikaya, M. Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (10), 2343-2358, 1991.
- [60] Schneider, H., Schreuer, J. Hildmann, B. Structure and properties of mullite - A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2), 329-344, 2008.
- [61] Lu, H. Y., Wang, W. L., Tuan, W. H., Lin, M. H. Acicular mullite crystals in vitrified kaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (10), 1843-1847, 2004.
- [62] Johnson, B. R., Kriven, W. M., Schneider, J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (14), 2541-2562, 2001.
- [63] Padlewski, S., Heine, V., Price, G. Atomic ordering around the oxygen vacancies in sillimanite. *Physics and chemistry of minerals*, 18 (6), 373-378, 1992.
- [64] Angel, R. Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction. *American Mineralogist*, 7, 332-342, 1991.
- [65] Freimann, S., Rahman, S. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (14), 2453-2461, 2001.
- [66] Shackelford, J. F., Doremus, R. H. *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*. ebook. Springer; 2008.
- [67] Anggono, J. Mullite Ceramics: Its Properties Structure and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 7 (1), p 1-10, 2005.
- [68] Naga, S. M., El-Maghraby, A. Preparation and characterization of porous fibrous mullite bodies doped with TiO₂. *Materials Characterization*, 62 (2), 174-180, 2011.
- [69] Hou, Z., Du, H., Liu, J., Hao, R., Dong, X., Liu, M. Fabrication and properties of mullite fiber matrix porous ceramics by a TBA-based gel-casting process. *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (4): 717-725, 2013.
- [70] Chen, C., Lan, G., Tuan, W. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (14), 2519-2525, 2000.
- [71] Vakalova, T., Ivanchenkov, A. V., Pogrebenkov, V. M., Alekseev, E. V. Synthesis of mullite from oxides doped with topaz. *Refractories and Industrial Ceramics*, 45 (6), 441-445, 2004.
- [72] Satapathy, L., Ramesh, P. D., Agrawal, D., Roy, R. Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder. *Materials Research Bulletin*, 40 (10), 1871-1882, 2005.
- [73] Deksnys, T., Menezes, R. R., Fagury-Neto, R. H. G. A. Synthesizing Al₂O₃/SiC in a microwave oven: A study of process parameters. *Ceramics International*, 33(1), 67-71, 2007.
- [74] Burgos-Montes, O., Moreno, R., Colomer, M. T., Fariñas, J. C. Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 484-489, 2006.
- [75] Regiani, I., Magalhães, W. E., Souza, D. P. F., Paiva, S. C. O., Souza, M. F. Nucleation and Growth of Mullite Whiskers from Lanthanum Doped Aluminosilicate Melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (1), 232-238, 2002.
- [76] Leivo, J., Lindén, M., Rosenholm, J. M., Ritola, M., Teixeira, C. V., Levänen, E., Mäntylä, 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 (9), 1749-1762, 2008.
- [77] Wang, S., Shen, X. Q., Yao, H. C., Li, Z. J. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation. *Ceramics International*, 36 (2), 761-766, 2010.
- [78] Sueyoshi, S. S., Contreras Soto, C. A. Fine pure mullite powder by homogeneous precipitation. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(9), 1145-1152, 1998.
- [79] Satoshi, S., Contreras, C., Juarez, H., Aguilera, A., Serrato, J. Homogeneous precipitation and thermal phase transformation of mullite ceramic precursor. *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (7), 625-632, 2001.
- [80] Wu, J., James, P. Mullite formation from gels derived from tetraethoxysilane or tetramethoxysilane with aluminium sec-butoxide. *Journal of non-crystalline solids*, 221 (2), 297-301, 1997.
- [81] Wang, X. D., Shen, Z. X., Sang, T., Cheng, X. B., Li, M. F., Chen, L. Y., Wang, Z. S. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of*

- colloid and interface science, 341 (1), 23-29, 2010.
- [82] 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*, 28 (8), 935-940, 2002.
- [83] Cividanes, L.S., Campos, T. M. B., Rodrigues, L. A., Brunelli, D. D., Thim, G. P. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55 (1), 111-125, 2010.
- [84] Osawa, C.C., Efeito do pH e da ureia na síntese de mullita pelo método sol-gel, a partir de sois de sílica e alumina [Dissertação]. Campinas: Instituto de Química da Unicamp; 2004.
- [85] He, F., Petuskey, W. T. Low temperature mullite crystallization in Al-and Si-alkoxide derived homogeneous gels. *Materials Letters*, 63 (30), 2631-2634, 2009.
- [86] Wang, W., D. Weng, D., Wu, X. D. Preparation and thermal stability of zirconia-doped mullite fibers via sol-gel method. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21 (2), 117-121, 2011.
- [87] Kaya, C., Butler, E. G., Selcuk, A., Boccaccini, A. R., Lewis, M. H. Mullite (Nextel™ 720) fibre-reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (13), 2333-2342, 2002.
- [88] Chen, X., Gu, L. Spinnability and structure characterization of mullite fibers via sol-gel ceramic route. *Journal of non-crystalline solids*, 355 (48), 2415-2421, 2009.
- [89] Schmucker, M., Schneider, H., Mauer, T., Claul, B. Temperature-dependent evolution of grain growth in mullite fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (14), 3249-3256, 2005.