PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA
TIPO MULTA ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) PELO PROCESSO
SOL-GEL.

Dorotéia de Fátima Bozano

Dissertação apresentada no Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador :

Prof. Dr. Michel André Aegerter

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos

1991

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DOROTEIA DE FATIMA BOZANO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/02/91

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel Andre Aegerter

Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Prof. Dr. Massao Ionashiro

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao suporte financeiro oferecido pelas instituições:

- Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC/USP
- CNPq e Finep
- FAPESP (Processo nº 87/2690 - 8)

Dedico este trabalho à minha mãe Cida pelo exemplo de força e humanidade durante toda minha vida; e ao meu pai Eduardo por ter me ensinado a lutar pelas coisas que desejava e a fazer sempre o meu trabalho com muito amor. A ambos pelo amor e amizade eternos e pelo apoio financeiro.

Ao meu amigo Yves Charbouillot (meu francesinho do coração) por ter me ensinado, entre tantas outras coisas, que a aquisição de conhecimento não precisa estar ligada à aquisição de prepotência.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel André Aegerter pela orientação nos momentos críticos e pela liberdade de escolha durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro do Instituto de Química - UNESP Araraquara, pela análise térmica diferencial, pelas esclarecedoras discussões dos resultados obtidos neste tipo de análise e sobretudo pela atenção e delicadeza dispensada.

À Profa. Dra. Dulcina Ferreira de Souza, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelos vários materiais cedidos que tanto auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, pelas informações e esclarecimentos indispensáveis sobre métodos de moagem e prensagem.

À Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela análise química e pela amizade.

À Profa. Ana Maria Plepis do Departamento de Química do IFQSC/USP pelas análises de infravermelho e pela atenção dispensada.

À Júlia M. Ito pela excelente colaboração no desenvolvimento de uma parte deste trabalho.

Ao técnico José Augusto Lopes da Rocha pelas medidas de difração de raio-x e pela paciência durante a repetições das análises.

Ao Samuel (desenhista) pelos excelentes desenhos.

À Tides pelas infinitas cópias de xerox e pela prontidão de ajuda.

À Vera e à Beth pelos serviços prestados e principalmente pela gostosa amizade desenvolvida durante todos estes anos.

Aos técnicos Marcos José Semenzato, Jorge Novi e Geraldo Frigo pelo apoio técnico sem o qual o trabalho se tornaria quase impossível.

Um agradecimento especial à Angela Delben pelo grande apoio nas horas mais críticas durante o desenvolvimento do trabalho, pela correção da tese e principalmente pela amizade gostosa.

Ao meu querido amigo Adão Antonio da Silva por ter me ensinado a maior parte do procedimento experimental sobre a técnica de análise de área superficial, pelas discussões científicas tão frutíferas, pela grande amizade e principalmente pela imensa humildade com que passa os seus conhecimentos.

Ao Luiz Henrique Dall'Antonia e à Kátia V. M. C. Prates pelo enorme auxílio durante a confecção da dissertação e pela grande amizade.

À Kátia V. M. C. Prates e à Márcia H. Viola pelo ambiente familiar, amizade e apoio durante a convivência doméstica em São Carlos.

Aos amigos e colegas que por ventura tenha esquecido de mencionar pela paciência, convivência e amizade.

ÍNDICE

Lista de Ilustrações	i
Lista das Tabelas	iv
Resumo	v
Abstract	vi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Definição de Cerâmica	1
1.2 – Cerâmicas Tradicionais e Avançadas	1
1.3 – O Processo Sol-Gel na Preparação de Materiais	4
1.4 – A Mulita	4
1.5 – O Método de Preparação Escolhido	4
1.6 – Outros Estudos Realizados	6
1.7 – Definições Úteis	6
CAPÍTULO 2 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PÓS POR VIA ÚMIDA	7
2.1 – Introdução	7
2.2 – Técnicas de Obtenção de Pós Cerâmicos	7
2.3 – Técnicas de Obtenção de Pós por Via Úmida	8
2.3.1 – Precipitação	8
2.3.2 – Técnica de Evaporação de Soluções	9
2.3.3 – O Processo Sol-Gel	9
2.4 – Principais Precursores Utilizados no Processo Sol-Gel	10
2.4.1 – Os Alcóxidos	10
2.4.2 – Os Sais Metálicos	11
2.4.3 – Outros Precursores	12
2.4.4 – Sistemas Multicomponentes	13
2.5 – Sistemas Coloidais e Poliméricos	13
2.5.1 – Dispersões Coloidais	14
2.5.2 – Sistemas Poliméricos	22
2.5.2.1 – Equivalente em Óxido de um Polímero	25
2.5.2.2 – Modificações das Cinéticas de Reação	26

CAPÍTULO 3 – A ESTRUTURA CRISTALINA DA MULITA, O DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ E OS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE MULITA PELO PROCESSO SOL-GEL.....	34
3.1 – A Estrutura Cristalina da Mulita.....	34
3.2 – O Diagrama de Equilíbrio de Fase dos Aluminossilicatos	37
3.3 – As Origens da Formação da Mulita.....	39
3.3.a – As Origens e a Identidade da Fase Spinel.....	41
3.3.b – Os Mecanismos de Formação da Mulita.....	44
3.4 – Principais Métodos de Preparação de Mulita pelo Processo Sol-Gel.....	51
3.4.1 – Mistura de Sóis Coloidais de Alumina e Sílica (Método da Heterocoagulação).....	53
3.4.2 – Mistura de Sal de Alumínio e Alcóxido de Silício.....	55
3.4.2.a – Géis Monofásicos (Poliméricos).....	55
3.4.2.b – Géis Difásicos(Coloidais).....	56
3.4.2.c – Cristalização dos Géis Monofásicos e Difásicos.....	56
3.4.3 – Mistura Alcóxido-Alcóxido.....	57
3.4.3.a – Método de Yoldas.....	58
3.4.3.b – Método de Hidrólise Lenta.....	62
3.4.3.c – Outros Métodos.....	63
3.5 – Propriedades da Mulita	64
3.6 – Variedade Microestrutural	64

CAPÍTULO 4 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	65
4.1 – Método de Preparação	65
4.2 – Técnicas de Caracterização	68
4.2.1 – Área Superficial BET e Porosimetria Gasosa.....	68
4.2.2 – Caracterização por Difração de Raio-X.....	73
4.2.3 – Análise Química Composicional do Gel de Mulita Sinterizado.....	73
4.2.4 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica dos Géis de Mulita.....	74
4.2.5 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda.....	74
4.2.6 – Análise do Tamanho de Partículas do Pó de Mulita.....	75
4.2.7 – Medidas de Densidade.....	75

4.2.7.a - Densidade da Matriz (Teoria).....	75
4.2.8 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	77
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS, DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.....	78
5.1 - Os Géis de Mulita	78
5.1.1 - O Efeito da Adição de Acetilacetona.....	78
5.1.2 - Efeito da Concentração de Solvente.....	80
5.1.3 - Influência da Área de Contacto Sol/Atmosfera.....	83
5.1.4 - Área Superficial BET e Densidade da Matriz em Função do Tratamento Térmico.....	85
5.1.5 - Análise Química.....	86
5.1.6 - Identificação das Fases Cristalográficas na Evolução da Sinterização dos Géis de Mulita.....	87
5.1.7 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica dos Géis de Mulita.....	92
5.1.8 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda do Gel Amorfo de Mulita.....	96
5.1.9 - Análise de Infravermelho.....	97
5.2 - Os Corpos de Mulita	101
5.2.1 - Preparação e Caracterização dos Pós de Mulita.....	101
5.2.2 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda para os Corpos de Mulita Sinterizados.....	102
5.3 - Conclusão.....	109
APÊNDICE 1 - ANOMALIA NA ÁREA E DENSIDADE DE GÉIS DE COMPOSIÇÃO SÍLICA/ALUMINA.....	110
1 - Introdução	110
2 - Resultados Experimentais	112
2.1 - Medidas de Área Superficial BET e Densi- dade da Matriz para Géis Preparados pelo Método de Hidrólise Lenta.....	112
2.2 - Medidas de Área Superficial BET dos Géis Preparados pelo Método B.....	113
2.3 - Influência do Envelhecimento na Área Superficial BET.....	113
2.4 - Área Superficial BET de Géis	

	Preparados pelo Método C.....	114
2.5 -	A Influência dos Precursores.....	115
2.6 -	A Redução Drástica no Valor da Área Superficial BET.....	115
2.7 -	Tempo de Gelificação no Sistema Sílica-Alumina.....	117
APÊNDICE 2 - GLOSSÁRIO.....		120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		121

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	15
Figura 2.2 – Representação dos potenciais da teoria DVLO.....	16
Figura 2.3 – Curva de interação segundo a teoria DVLO.....	18
Figura 2.4 – Efeito de carga em um sol coloidal.....	21
Figura 2.5 – Transição precipitado – gel seco.....	21
Figura 2.6 – Métodos de gelificação das soluções poliméricas.....	24
Figura 2.7 – Conteúdo de óxido de alumínio para diversos alcóxidos.....	28
Figura 2.8 – Micrografias eletrônicas para amostras de Al_2O_3 preparadas com diferentes quantidades de água.....	29
Figura 2.9 – Volume de gelificação de um sol de sílica em função da concentração de água e eletrólitos.....	30
Figura 3.1 – Estrutura cristalina da silimanita.....	35
Figura 3.2 – Estrutura cristalina da mulita.....	36
Figura 3.3 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema sílica/alumina segundo Aramaky e Roy.....	37
Figura 3.4 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema sílica/alumina segundo Klug et al.....	38
Figura 3.5 – Estrutura cristalina da kaolinita e da metakaolinita.....	40
Figura 3.6 – Estrutura em camadas e célula unitária da estrutura spinel.....	43
Figura 3.7 – Transformações de fase durante a formação de mulita.....	47
Figura 3.8 – Curva de aquecimento de ATD para géis de mulita preparados com diferentes precursores.....	48
Figura 3.9 – Curva de aquecimento de ATD para géis de mulita prepara- dos com diferentes quantidades de solvente.....	48
Figura 3.10 – Curva de aquecimento de ATD para géis de mulita prepara- dos em diferentes condições de hidrólise.....	49
Figura 3.11 – Curva de aquecimento de ATD para géis de mulita coloidal e polimérico.....	51
Figura 3.12 – Modelos de estrutura de géis em função dos materiais de partida.....	52
Figura 3.13 – Microestruturas de géis coloidais e poliméricos de mulita sinterizada.....	53
Figura 3.14 – Evolução da taxa de formação de mulita para xerogéis de mulita obtidos por hidrólise lenta e hidrólise rápida.....	57
Figura 3.15 – Volume de gelificação de um sol de alumina preparado pelo método de Yoldas em função da quantidade e tipo de eletrólito utilizado na peptização.....	61

Figura 4.1 – Diagrama em bloco do método de preparação experimental.....	67
Figura 4.2 – Uma isoterma de adsorção e desorção	72
Figura 4.3 – Diagrama em bloco do picnômetro Micromeritics.....	76
Figura 5.1 – Análise de difração de raio-x do material constituinte da camada branca.....	80
Figura 5.2 – Comportamento experimental da área superficial dos géis de mulita em função da quantidade de solvente utilizada.....	81
Figura 5.3 – Comportamento experimental da densidade da matriz dos géis de mulita em função da quantidade de solvente utilizada.....	82
Figura 5.4 – Distribuição do tamanho de poros para géis de mulita em função da quantidade de solvente utilizada.....	83
Figura 5.5 – Espectros de infravermelho para géis de mulita gelificados com diferentes áreas de contato sol/atmosfera.....	84
Figura 5.6 – Áres superficiais BET em função do tratamento térmico para géis de mulita preparados com nitrato de alumínio e TEOS.....	86
Figura 5.7 – Difrátogramas completos dos géis de mulita para diversos tratamentos térmicos.....	87
Figura 5.8 – Difrátogramas detalhados para análise da separação das linhas 120 e 210 em função do tratamento térmico	89
Figura 5.9 – Difrátogramas detalhados para análise da separação das linhas 240 e 420 em função do tratamento térmico.....	89
Figura 5.10 – Difrátogramas detalhados para análise da separação das linhas 041 e 401 em função do tratamento térmico.....	90
Figura 5.11 – Difrátogramas detalhados para análise da separação das linhas 250 e 520 em função do tratamento térmico.....	90
Figura 5.12 – Análise térmica diferencial para o gel de mulita "lote 1".....	93
Figura 5.13 – Análise térmica diferencial para o gel de mulita "lote 2".....	94
Figura 5.14 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica para o gel de mulita "lote 3".....	95
Figura 5.15.a – Micrografia eletrônica de varredura de um gel amorfo de mulita.....	96
Figura 5.15.b – Histograma da análise de microsonda para um gel	

de mulita amorfo.....	97
Figura 5.16 – Espectro de infravermelho para mulita padrão segundo Mackenzie.....	98
Figura 5.17 – Espectros de infravermelho experimentais para géis de mulita tratados em diversas temperaturas.....	100
Figura 5.18 – Distribuição do tamanho de partículas para o pó # 1.....	103
Figura 5.19 – Distribuição do tamanho de partículas para o pó # 2.....	104
Figura 5.20 – Micrografia óptica da pastilha de mulita "corpo 1".....	105
Figura 5.21.a – Análise da porosidade da pastilha de mulita "corpo 1" através de microscopia eletrônica de varredura.....	106
Figura 5.21.b – Análise do tamanho de poros da pastilha de mulita "corpo 1" através de microscopia eletrônica.....	106
Figura 5.21.c – Análise da distribuição do tamanho de grãos da pastilha de mulita "corpo 1" através de microscopia eletrônica.....	106
Figura 5.22 – Análise da distribuição do tamanho de grãos e porosidade da pastilha de mulita "corpo 2".....	107
Figura A.1 – Comportamento da área superficial e densidade da matriz no sistema sílica/alumina segundo Brinker et al.....	111
Figura A.2 – Comportamento experimental da área superficial e densidade da matriz para géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método de hidrólise lenta.....	112
Figura A.3 – Comportamento experimental da área superficial para géis do sistema/sílica alumina em função do método de preparação.....	116
Figura A.4 – Tempo de gelificação para géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método de hidrólise lenta em função da concentração de alumina.....	117

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1.1 –	Principais aplicações das cerâmicas tradicionais.....	2
Tabela 1.2 –	Principais aplicações das cerâmicas avançadas.....	3
Tabela 2.1 –	Pontos de carga zero para óxidos selecionados.....	19
Tabela 3.I –	Distribuição dos íons para a estrutura spinel normal e Al-Si spinel.....	43
Tabela 3.II –	Efeito da concentração de ácido sobre o tamanho de partícula do sol de alumínio.....	61
Tabela 5.I –	Observações qualitativas durante a preparação do gel de mulita versus a razão molar R.....	78
Tabela 5.II –	Características dos géis de mulita para diversas concentrações de solvente.....	80
Tabela 5.III –	Volume de poro de géis de mulita em função da quantidade de solvente.....	82
Tabela 5.IV –	Área superficial BET em função da área de contacto sol/atmosfera.....	84
Tabela 5.V –	Área superficial BET do gel de mulita em função da temperatura de tratamento térmico.....	85
Tabela 5.VI –	Dados padrões dos planos cristalográficos da mulita.....	88
Tabela 5. V.II –	Posição e identificação das bandas de absorção da mulita padrão.....	98
Tabela A.I –	Valores da área superficial para géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método de Yoldas.....	113
Tabela A.II –	Área superficial em função do envelhecimento para dois métodos de preparação diferentes.....	114
Tabela A.III –	Área superficial em função do tempo de envelhecimento.....	114
Tabela A.IV –	Comportamento da área superficial para géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método C.....	115
Tabela A.V –	Comportamento da área superficial para géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método E.....	116
Tabela A.VI –	Influência do alcóxido de alumínio no tempo de gelificação de um gel de sílica.....	118
Tabela A.VII –	Evolução do pH de sóis do sistema sílica/alumina em função da concentração de alcóxido de alumínio.....	119

RESUMO

Apresenta-se um método alternativo de preparação de cerâmica mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) pelo processo sol-gel. Os sóis são preparados a partir de uma mistura de isopropanol, alcóxido de alumínio (sec- butóxido de alumínio), alcóxido de silício (TEOS) e acetilacetona. A água para a reação de hidrólise é obtida da umidade ambiente (método de hidrólise lenta).

A influência da quantidade de solvente e da área de contacto sol/atmosfera sobre as características do gel obtido foram estudadas através das técnicas BET e espectroscopia de infravermelho. Os géis calcinados, analisados por microsonda EDX, são homogêneos quimicamente; eles cristalizam em temperaturas tão baixas quanto 980°C .

As temperaturas típicas de eliminação de hidroxilas e compostos orgânicos, das transformações de fase e as respectivas perdas de massa durante as diversas transformações sofridas pelo gel obtido foram determinadas por técnicas de ATD e TG. A evolução das fases cristalográficas em função dos tratamentos térmicos foi estudada por técnicas de difração de raio-x e espectroscopia de infravermelho. Foi observado que a 980°C ocorre a formação de uma mistura de fase mulita/Al-Si spinel que se transforma em mulita ortorrômbica a temperaturas superiores a 1250°C .

Um diâmetro médio de 280 nm foi obtido após a moagem do gel calcinado a 500°C . As amostras obtidas através de prensagem uniaxial ou isostática e posteriormente tratadas a 1550°C apresentam baixa densidade que foi relacionada com a pequena quantidade de água utilizada na reação de hidrólise do sol precursor.

Apresenta-se também um estudo do comportamento da área superficial BET de géis do sistema sílica/alumina obtidos por diversos métodos de preparação e precursores.

ABSTRACT

A new method to prepare mullite ceramic ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) by sol-gel process is presented. Sols are prepared from a isopropanol, aluminum alcoxide (aluminum sec-butoxide), silicium alcoxide (TEOS) and acetylacetone mixture. The water for hydrolysis reaction is gotten from ambient moisture (slow hydrolysis method).

The influence of solvent concentration and the sol/atmosphere contact area on the gel characteristics was investigated by BET and infrared spectroscopy technics. The calcined gels are chemically homogeneous under EDX microsonde analysis; they crystallize at so low temperature as 980°C .

The typical temperatures of hidroxyl and organic compound elimination, phase transformation and respectives mass losses along the various transformation attained by gel were determined by DTA and TGA technics. The crystallographic phases evolution under heat treatment was investigated by x-ray diffraction and infrared spectroscopy. It was observed at 980°C occurs the formation of a mixture mullite/Al-Si spinel phase that transform into orthorhombic mullite at temperatures greater than 1250°C .

An average diameter of 280 nm was obtained after 500°C calcined gel ball milling. The samples obtained by uniaxial or isostatic pressing and the treated at 1550°C presebted low density that was related to low amount of water used in the hydrolysis reaction of precursor sol.

A research on the behavior of BET superficial area of gels of silica/alumina gels obtained by different methods of preparation and precursor is also reported.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Definição de Cerâmica

Embora os materiais cerâmicos sejam conhecidos há séculos, uma definição sobre o que é uma cerâmica não existe.

A maioria das pessoas elabora um conceito de cerâmica comparando-a com um metal. Enquanto a cerâmica é um material frágil, com alta temperatura de fusão, mau condutor de calor e eletricidade e antimagnético, o metal é flexível, bom condutor de calor e eletricidade e pode ser magnético. Estes pontos de vista estereotipados não são necessariamente verdadeiros tanto para as cerâmicas como para os metais. Na verdade, não há uma fronteira bem delimitada que separa as cerâmicas em uma classe e os metais em outra. Ao contrário, existem compostos intermediários que possuem aspectos típicos de materiais cerâmicos e alguns aspectos típicos dos metais (1).

Assim sendo, a classificação de um material deve ser feita através de suas características básicas como os mecanismos de ligação, o tipo de estrutura formada e os átomos de composição, pois a natureza dos materiais depende profundamente destes parâmetros (1). Por exemplo, a dureza e o alto ponto de fusão de algumas cerâmicas, características bem conhecidas da maioria das pessoas, se deve às forças das ligações covalente direcionais nestes materiais. Kingery (2) define de uma maneira simplificada as cerâmicas como sendo materiais do tipo rocha, não metálicos e sobretudo inorgânicos.

1.2 - Cerâmicas Tradicionais e Avançadas

Cerâmicas Tradicionais

Os primeiros objetos cerâmicos foram preparados a partir de matérias primas naturais. As primeiras civilizações descobriram que materiais argilosos se tornavam plásticos ao se adicionar água e, então, estes podiam ser moldados em diversas formas. Os moldes eram secados ao sol e podiam ser endurecidas na alta temperatura do fogo. Devido a este procedimento bastante conhecido surgiu a palavra "cerâmica" que deriva da palavra grega keramos cujo

significado é "material queimado" (1).

Muitos dos materiais cerâmicos utilizados pelas civilizações antigas são usados até hoje e formam a base de um segmento da indústria cerâmica. Estes produtos cerâmicos são frequentemente classificados como cerâmicas tradicionais. Importantes aplicações (1) das cerâmicas tradicionais são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Principais aplicações das cerâmicas tradicionais

Cerâmica Branca	pratos, tubulações, esmaltes, telhas
Cerâmica Vermelha	manilhas, tijolos, potes, componentes para purificação de água
Refratários	tijolos para revestimentos de fornos, fusíveis, cimentos, cadinhos, moldes.
Construção	tijolos, blocos, concreto, vidros, fibras de vidro.
Produtos Abrasivos	esmeril, abrasivos, meio de moagem, lixas.
Vidros	muito numerosas para listar

Exemplos de argilas naturais utilizadas na preparação de cerâmicas tradicionais são: a kaolinita ($\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4\text{OH}_4$), a haloisita [$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], a pirofilita [$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$] e a montimorilita [$\text{Al}_{1,67}(\text{Na,Mg})_{0,33}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$]. Outros materiais bastante comuns na preparação das cerâmicas tradicionais são o talco [$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2\text{XOH}_2$], silimanita [Al_2SiO_5], feldspatos, quartizito, areia, etc. (1).

Cerâmicas Avançadas

Durante os últimos 50 anos, cientistas e engenheiros têm adquirido uma compreensão muito maior sobre os materiais cerâmicos e sobre seus processamentos e têm encontrado muitos materiais naturais que podem ser refinados ou novas composições são sintetizadas para se obter propriedades únicas. Estes materiais refinados ou as novas cerâmicas são frequentemente

denominadas de cerâmicas avançadas ou modernas (1). Elas possuem uma estrutura e uma composição altamente controladas e têm sido elaboradas para atender às necessidades que as cerâmicas tradicionais não conseguem suprir nos projetos industriais atuais.

As cerâmicas modernas incluem os óxidos cerâmicos (tais como Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , BeO , MgO e MgAl_2O_4), cerâmicas magnéticas ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, ZnFe_2O_4 e $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{24}$), cerâmicas ferroelétricas (BaTiO_3 , PMN, etc.), combustíveis nucleares (UO_2 e UN), nitretos, carbetos e boretos (por exemplo, Si_3N_4 , SiC , B_4C e TiB_2). A tabela I.2 apresenta as principais aplicações das cerâmicas modernas (1).

Tabela I.2 – Principais aplicações das cerâmicas avançadas

Eletrônica	Elementos de aquecimento, dielétricos, substratos, semicondutores, isoladores, transdutores, lasers, velas de ignição.
Aeroespacial e Automotiva	Componentes de radares, componentes de turbinas, trocadores de calor, controle de emissão.
Médica	Próteses, controles.
Estrutural de alta temperatura	Refratários avançados, revestimentos de fornos.
Nuclear	Combustíveis, controles.
Técnicas	Artigos para laboratórios.
Miscelânea	Ferramentas de corte, magnetos, vitro-cerâmicas, fibras ópticas.

Em se tratando de cerâmicas avançadas, a natureza das matérias primas a serem utilizadas tem um efeito muito importante sobre as propriedades finais do componente cerâmico (1). A pureza, a distribuição do tamanho de partículas, reatividade, forma polimórfica e custo devem ser considerados e controlados cuidadosamente. Neste sentido, novos métodos de preparação e precursores têm sido imensamente pesquisados com a finalidade de se obter matérias primas que levem à obtenção de materiais cerâmicos com as características desejadas.

1.3 - O Processo Sol-Gel na Preparação de Materiais

O processo sol-gel tem se destacado entre outras técnicas de preparação de materiais avançados por possibilitar, principalmente, o uso de baixas temperaturas de processamento, controle da homogeneidade em sistemas multicomponentes e a utilização de vários materiais precursores (3).

1.4 - A Mulita

A mulita estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem atraído um crescente interesse tanto para aplicações eletrônicas (por exemplo, substratos) como para aplicações estruturais de alta temperatura. Este crescente interesse é um resultado de um número de propriedades desejáveis, tais como, baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica, alta resistência à deformação, alta resistência mecânica, alta capacidade refratária, alta estabilidade térmica e química. Portanto, esforços consideráveis tem sido feitos para o processamento e controle microestrutural da mulita.

1.5 - O Método de Preparação Escolhido

A preparação de mulita pelo processo sol-gel tem sido o objeto de numerosos estudos porque ele é capaz de promover uma boa mistura dos materiais de partida e a homogeneidade do produto.

Uma grande variedade de precursores e métodos tem sido utilizada na obtenção de mulita pelo processo sol-gel. As temperaturas de processamento e o nível de homogeneidade do sistema são funções dos métodos de preparação e/ou precursores escolhidos; portanto, as características físicas dos materiais obtidos também dependem da escolha destes parâmetros. Os diversos géis obtidos a partir da manipulação dos métodos de preparação e/ou precursores podem ser classificados em géis coloidais e poliméricos.

Apesar do grande número de pesquisas já desenvolvidas ainda se faz necessário o aperfeiçoamento de um método que reduza a temperatura de cristalização do material obtido.

Sendo do nosso conhecimento que o uso de materiais precursores de alta reatividade, como os alcóxidos, aliado a um método de preparação que levasse à formação de géis poliméricos, tornaria possível a obtenção de um material com baixa temperatura de cristalização, desenvolvemos um método

original onde géis de mulita poliméricos e altamente homogêneos foram preparados a partir de uma mistura de alcóxidos. Este método foi intitulado "Método de Hidrólise Lenta". Efetivamente este método leva à obtenção de géis com temperaturas de cristalização tão baixas quanto 980°C.

A ausência de referências bibliográficas sobre a preparação de géis poliméricos de mulita a partir de uma mistura de alcóxidos tornou indispensável o desenvolvimento e caracterização das etapas de preparação do gel, tais como: concentração de solvente, método de hidrólise e a padronização da taxa de hidrólise da mistura de alcóxidos.

Como o processo sol-gel se inclui dentro das técnicas de obtenção de pós cerâmicos uma breve revisão sobre os métodos denominados "preparação por via úmida" é apresentada no capítulo 2. Neste capítulo é apresentado também uma discussão sobre os principais conceitos envolvidos nos sistemas poliméricos e suspensões coloidais.

Apesar de muito estudado, o diagrama de fase do sistema sílica/alumina ainda apresenta muitas discordâncias na região do composto mulita, então, uma breve discussão sobre os principais pontos de discordância é apresentado no capítulo 3. Uma revisão sucinta sobre a estrutura da mulita assim como uma revisão sobre os principais métodos e materiais de partida utilizados na preparação de mulita pelo processo sol-gel, as respectivas transformações dos géis em mulita e as características dos materiais sinterizados são também apresentadas neste capítulo.

Como a evolução de ordenamento da estrutura cristalina da mulita, seja a partir de argilas naturais ou géis, também apresenta grandes controvérsias entre os diversos resultados apresentados na literatura, uma revisão atualizada e elucidativa como a apresentada na última parte parte do capítulo 3 se fez necessária. O modelo de evolução apresentado serviu de base para as discussões dos resultados experimentais de difração de raio-x e espectroscopia de infravermelho sintetizados em nosso trabalho.

O método de preparação desenvolvido é apresentado detalhadamente no capítulo 4.

Ainda neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos géis (análise de área superficial BET, porosimetria gasosa, densidade da matriz) e dos corpos de mulita (microscopia eletrônica de varredura) assim como as técnicas utilizadas na caracterização da evolução da estrutura cristalina da mulita obtida neste trabalho (difração de raio-x, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho).

No capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir das análises descritas no capítulo 4, assim como uma discussão destes resultados.

1.6 – Outros Estudos Realizados

Além da síntese de géis de mulita dentro do sistema sílica/alumina outras composições neste sistema apresentam interesse tecnológico para preparação de suportes catalíticos (para quebra de hidrocarbonetos, por exemplo). Neste sentido, o estudo do comportamento da área superficial em função da razão Si/Al para diversos métodos de preparação e precursores como o apresentado no Apêndice 1 se torna importante.

1.7 – Definições Úteis

O apêndice 2 apresenta algumas definições importantes quando se estuda sistema de equilíbrio de fase, assim como a definição de tempo de gelificação utilizado no processo sol-gel.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PÓS POR VIA ÚMIDA

2.1 - Introdução

O processo sol-gel permite a preparação de materiais homogêneos monolíticos ou pós finos. No entanto, a grande dificuldade na obtenção de materiais monolíticos de grandes dimensões por este processo, devido a problemas de rachaduras e tempo de processamento muito lento associado a grande retração durante a secagem (4), faz com que a preparação de pós seja estudada com maior ênfase. O processo sol-gel é uma das técnicas entre as diversas utilizadas para obtenção de pós cerâmicos. Estas diversas técnicas serão brevemente apresentadas a seguir, enquanto que, um enfoque maior será dado ao processo sol-gel.

2.2 - Técnicas de Obtenção de Pós Cerâmicos

Estas técnicas podem ser classificadas de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos nas reações e são conhecidas como: preparação por reações no estado gasoso, preparação por via úmida e preparação por reações no estado sólido (5).

A preparação por via úmida é a que tem sido mais utilizada, pois oferece facilidades de processamento e um controle rígido da composição. Destacam-se nesta categoria os métodos de precipitação, evaporação e processo sol-gel.

Os processos que envolvem reações no estado gasoso, embora mais recentes, também têm merecido grande atenção, principalmente quando o interesse é a obtenção de carbetos e nitretos. O custo da maioria dessas técnicas é elevado, mas, tem-se a vantagem de se obter pós finos e desaglomerados.

Dentre as reações no estado sólido, a redução carbotérmica tem sido utilizada para fabricação de boretos e carbetos. Neste caso o produto, geralmente, necessita de etapas de desagregação e moagem.

Como estamos mais interessados nos produtos obtidos por via úmida descrevemos a seguir estas técnicas com mais detalhes :

2.3 - Técnicas de Obtenção de Pós por Via Úmida

2.3.1 - Precipitação

A precipitação é um processo em que se forma um sólido insolúvel numa solução. É uma técnica convencional para a preparação de pós cerâmicos utilizada tanto em escala de laboratório como em escala industrial. Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processamento cerâmico. Atualmente, uma das maiores aplicações industriais desta técnica tem sido na produção de alumina pelo processo Bayer (5).

A precipitação de um sistema multicomponente é denominada coprecipitação, que é utilizada para a obtenção de óxidos mistos, pois, permite a preparação de pós altamente reativos e com altos graus de homogeneidade química. A coprecipitação de uma solução de alcóxidos permite controlar a nucleação e possibilita, assim, a obtenção de aglomerados de pequenos tamanhos ($< 1\mu\text{m}$) com partículas primárias muitas vezes esféricas. Neste processo obtém-se um precipitado que pode ser gelatinoso ou não (5).

Após a etapa de precipitação, propriamente dita, os precipitados devem ser filtrados e lavados para serem posteriormente secados e calcinados. As forças capilares, que aparecem durante a secagem, causam uma retração significativa do precipitado, principalmente, quando este é gelatinoso, resultando na formação de aglomerados de difícil desagregação. Para evitar a formação deste tipo de aglomerados, os precipitados devem ser submetidos a tratamentos específicos entre os quais destacam-se: lavagens com líquidos orgânicos, processo de congelamento-secagem ("freeze-drying") ou tratamento hidrotérmico.

A lavagem dos precipitados com líquidos orgânicos impede a formação de aglomerados, pois estes solventes apresentam uma tensão superficial menor que a da água, reduzindo assim, as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem. Uma redução drástica destas forças capilares também pode ser obtida quando se utiliza o processo de congelamento-secagem. Neste caso, as partículas do gel são fixadas em suas posições por congelamento. O sólido "congelado" é submetido em seguida a uma secagem à vácuo de maneira a sublimar o gelo, e o pó assim obtido é formado de aglomerados com alta porosidade e baixa resistência mecânica. O tratamento hidrotérmico é um processamento que envolve pressões da ordem de 100 MPa e temperaturas entre 200 a 250°C. A utilização desse procedimento tem como principal vantagem a obtenção de um material cristalino em temperaturas relativamente baixas, sem que seja necessária uma etapa de calcinação; outro aspecto importante é que esse processo também permite a obtenção de uma distribuição granulométrica estreita com partículas desaglomeradas (5).

2.3.2 - Técnica de Evaporação de Soluções

Nesta técnica o solvente de uma solução é evaporado de modo a aumentar a concentração da mesma com o passar do tempo e desta forma estimular um fenômeno de precipitação. Em geral, esta técnica de obtenção de pós não é adequada para os sistemas multicomponentes, pois o produto final é heterogêneo devido à diferença de solubilidade dos componentes de partida. O pó obtido não apresenta características adequadas ao processamento cerâmico. Contudo, existem alguns processos não convencionais de evaporação de soluções, onde soluções sólidas homogêneas podem ser obtidas. É o caso do processo de evaporação denominado atomização-secagem (spray-drying), onde pequenas gotículas de uma solução pastosa contendo o material desejado, o ligante e o lubrificante necessários são borrifadas numa corrente turbulenta de ar quente a fim de evaporar o solvente. Aglomerados secos com uma distribuição de tamanho estreita e submilimétrica com partículas primárias geralmente esféricas são obtidos (5).

2.3.3 - O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é, basicamente, uma síntese de uma rede inorgânica via solução química a baixa temperatura (6). A transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel di ou multifásico) origina a expressão "sol-gel".

Existem três tipos básicos de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos através de gelificação: soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções de classe polimerizante. Embora um estado intermediário em todos os três casos seja chamado de gel, existem diferenças fundamentais no mecanismo de gelificação e na natureza do gel (7, 8). Dependendo dos precursores e/ou do procedimento de preparação utilizados, os géis resultantes são classificados como poliméricos quando resultam da polimerização de uma solução química ou coloidais se obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal (7). Os principais precursores para o processo sol-gel e os principais conceitos sobre sistemas poliméricos e coloidais serão discutidos mais profundamente nos itens 2.4 e 2.5, respectivamente.

Com a relativa facilidade de controlar o crescimento da rede inorgânica através do pH da solução (ou seja, através do controle da carga superficial da rede) é possível preparar pós com formas esféricas e com uma faixa estreita de distribuição granulométrica e poros de pequeno tamanho através da floculação do sol (5, 9). Uma outra maneira de se obter pó por este processo é através da moagem do gel seco. Em ambos os casos, as temperaturas de sinterização são, em geral, mais baixas que aquelas dos processos convencionais citados anteriormente.

2.4 - Principais Precursores Utilizados no Processo Sol-Gel

2.4.1 - Os Alcóxidos

Os melhores materiais de partida para a preparação dos materiais devido a sua alta reatividade química e pureza são conhecidos como alcóxidos metálicos (10, 11). Todos os metais formam alcóxidos cuja fórmula geral é dada por:

onde M é um metal com estado de valência n e R é um radical alquila C_mH_{2m+1} (sendo m um número inteiro).

Todos os alcóxidos metálicos, com exceção dos alcóxidos de silício e fósforo, hidrolisam rapidamente para o correspondente hidróxido (equação 2.2) que se converte em óxido através de reação de condensação (equação 2.3) (10).

O álcool que surge como sub-produto da reação de hidrólise é facilmente removido por volatilização. A água resultante da reação de condensação pode ser eliminada por filtração, já que o óxido resultante é insolúvel neste solvente.

As propriedades físicas (fase, taxa de hidrólise, etc.) dos alcóxidos dependem do grupo alquila; por exemplo, o isopropóxido de alumínio ($Al(O^iC_3H_7)_3$) é sólido, enquanto que, o sec-butoxido de alumínio ($Al(O^{sec}C_4H_9)_3$) é líquido. Muitos alcóxidos são voláteis e, portanto, podem ser facilmente purificados por destilação fornecendo precursores de alta pureza (10, 11).

Os Alcóxidos Duplos

Existe, também, uma classe limitada de compostos conhecidos como alcóxidos duplos (10, 12). Estes contêm 2 metais diferentes no mesmo composto metalorgânico e têm a seguinte fórmula geral:

onde M^1 e M^2 são metais distintos e x , y e z são números inteiros.

Os alcóxidos duplos têm a vantagem de não serem somente voláteis, mas, reterem a estequiometria molecular exata entre os metais (10); estes precursores podem ser particularmente úteis na preparação de materiais multicomponentes especialmente quando as taxas de hidrólise e condensação dos componentes individuais são bastante diferentes.

2.4.2 - Os Sais Metálicos

Para alguns metais o uso de alcóxido é inconveniente devido a dificuldades de preparação ou altos custos, assim, materiais precursores alternativos devem ser encontrados. Este é particularmente o caso dos elementos do grupo I e grupo II da tabela periódica, cujos alcóxidos são sólidos, não voláteis e em muitos casos de baixa solubilidade, e consequentemente, difíceis de serem obtidos puros. Os sais metálicos se tornam uma fonte alternativa nestes casos, uma vez que eles se convertem facilmente em óxidos por decomposição térmica ou oxidativa, são bastante solúveis em solventes orgânicos e podem ser obtidos com alto grau analítico. Os sais de ácidos orgânicos tais como os acetatos, os citratos, os tartaratos, etc., são candidatos em potencial. Os nitratos são, na verdade, os únicos sais inorgânicos convenientes porque outros, como os clorretos ou sulfatos são termicamente mais estáveis e podem dificultar a remoção do ânion (10).

A escolha entre um nitrato e um acetato como precursor no processo sol-gel depende do tipo de cátion de interesse, pois em alguns casos os acetatos são mais solúveis que os nitratos correspondentes, por exemplo aqueles do sódio, potássio e bário. Os acetatos são preferidos, também, quando se deseja eliminar a tendência à cristalização que os nitratos infundem em certos sistemas e o perigo de explosões durante a secagem para preparações em larga escala utilizando nitratos como precursores. No entanto, a degradação térmica dos acetatos não ocorre tão facilmente como nos nitratos, e os radicais orgânicos dos acetados se tornam fontes de resíduos carbonados nos materiais finais (10).

Os nitratos e acetatos continuam sendo os sais mais

comumente utilizados em preparações descritas na literatura recente, mas, seus usos, contudo, são muito menos frequentes que os métodos que envolvem alcóxidos.

As preparações sol-gel envolvendo sais são usualmente mais complexas que aquelas com alcóxidos porque as reações de hidrólise dos últimos são mais facilmente realizadas que as degradações térmicas ou oxidativas requeridas para os primeiros (10).

2.4.3 – Outros Precursores

Há poucas alternativas para o uso de outros precursores que não sejam os alcóxidos ou os sais. Alguns óxidos e hidróxidos metálicos são solúveis (10, 12) em alcoóis formando alcóxidos parciais (equações 2.5 e 2.6), estas soluções podem ser usadas em preparações sol-gel da mesma maneira que os alcóxidos propriamente ditos. As reações com os álcoois são reversíveis e a solubilidade pode, algumas vezes, ser aumentada se a água for removida:

A formação de um alcóxido complexo (ou seja, quando não existem os radicais $O_{\frac{n}{2}-m}$ ou $(OH)_{n-m}$) acontecerá quando toda água for removida.

Exemplos de compostos que podem ser usados desta maneira são os óxidos e hidróxidos de todos os metais do grupo I da tabela periódica: ácido bórico (muito usado devido à facilidade de obtenção com alto grau de pureza) e óxido de boro; ácido fosfórico e óxido de fósforo; monóxido de chumbo e pentóxido de vanádio (10).

Outra classe de precursores cujo uso tem sido bastante difundido atualmente no processo sol-gel de sistemas híbridos são as suspensões coloidais. Estas são convenientes devido aos tamanhos de partículas pequenos e ótima dispersão permitindo uma boa homogeneidade e temperaturas de densificação mais baixas que as encontradas nos processos convencionais (13). As suspensões coloidais de sílica têm sido estudadas em particular; estas são comercialmente disponíveis em suspensão aquosa, estabilizadas ácida ou basicamente, com partículas com tamanhos abaixo de 8 nm (10).

2.4.4 – Sistemas Multicomponentes

As classes dos precursores citadas acima se combinam de diversas maneiras para a preparação de materiais multicomponentes. Um dos principais parâmetros que varia nas combinações possíveis é o grau de reatividade das mesmas.

As principais combinações possíveis apresentadas na literatura são :

- Mistura alcóxido-alcóxido – é a combinação de maior reatividade;
- Mistura alcóxido-sal metálico – combinação de nível médio de reatividade;
- Mistura alcóxido-suspensão coloidal – é também uma combinação de nível médio de reatividade; e
- Mistura de suspensões coloidais – é, comparativamente, a combinação de menor nível de reatividade.

Para as 2 primeiras combinações os géis resultantes podem ser poliméricos ou coloidais dependendo do método de preparação das soluções de partida (14 - 17).

2.5 - Sistemas Coloidais e Poliméricos

Os principais conceitos sobre suspensões coloidais e sistemas poliméricos são os tópicos discutidos neste parágrafo.

Nos sistemas coloidais, o ponto de gelificação é simplesmente uma indicação da distância interpartícula onde a interação de carga eletrostática é forte o suficiente para interromper o movimento translacional dos colóides. Esta interação pode afetar a integridade e porosidade dos materiais e portanto influencia profundamente suas propriedades, tais como resistência mecânica, temperaturas de processamento, etc. (18).

Nos sistemas poliméricos obtidos, por exemplo, com precursores metalorgânicos, a gelificação ocorre tanto quando uma rede sólida se forma através de reações químicas de polimerização assim como através de efeitos eletrostáticos. Nestes sistemas, as estruturas dependem das cinéticas das reações que as formam. Assim, as variações estruturais modificam as propriedades dos polímeros resultantes (19).

2.5.1. – Dispersões Coloidais

Uma dispersão coloidal é uma suspensão de partículas em um meio insolúvel. O tamanho das partículas varia de 10 Å até algumas centenas de ângströms, enquanto que numa solução, propriamente dita, o tamanho das partículas é menor ou igual a 10 Å (20).

A estabilidade e a coagulação de sóis são os aspectos mais estudados da química coloidal (4). Muitas teorias foram propostas, mas, o avanço decisivo foi feito em 1940, quando Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek propuseram uma teoria conhecida como DLVO, na qual uma simples adição das energias potenciais atuantes, energia eletrostática de repulsão, V_R , e a energia de atração de van der Waals, V_A , foi assumida para obtenção da energia total de interação em um sistema coloidal (21)

A Curva de Interação

As forças de van der Waals são sempre atrativas para partículas (ou interfaces) da mesma natureza (22). Estas forças resultam das flutuações na densidade de carga na nuvem de elétrons que circunda o núcleo. Estas flutuações produzem um momento de dipolo momentâneo que produz um campo elétrico (23), os quais dão origem às forças citadas.

A expressão que relaciona a energia de atração de van der Waals e a distância, h , entre as partículas (ou interfaces) coloidais (22) é dada por:

$$V_A \propto h^{-x} \quad , \quad (2.7)$$

onde x varia de 1 a 7.

Esta energia de atração tem um alcance comparável ao tamanho da partícula.

A energia eletrostática de repulsão surge devido à interação das duplas camadas elétricas que circundam as partículas em solução. O aparecimento desta dupla camada elétrica ("electric double layer") pode ser compreendido da seguinte maneira: as partículas coloidais (ou interfaces) têm cargas elétricas superficiais associadas que exercem uma influência na distribuição dos íons na solução ou meio. Estes íons se distribuem em duas regiões, uma mais externa e difusa conhecida como camada de Gouy (ou Gouy–Chapman), e uma outra mais interna e compacta conhecida como camada de Stern (figura 2.1). A dupla camada elétrica se

deve às forças coulombianas (forças atrativas e repulsivas) e forças entrópicas, que resultam da tendência dos íons de se misturarem e se espalharem uniformemente através do espaço disponível. Outras forças também podem estar envolvidas na formação da interface carregada (por exemplo, repulsão esteérica).

Existem muitos mecanismos através dos quais as superfícies podem adquirir cargas. Estes incluem, principalmente, a adsorção preferencial de íons, a dissociação de grupos superficiais, a substituição isomórfica de íons, a acumulação (ou depleção) de elétrons na interface e adsorção de polieletrólitos ou espécies macromoleculares carregadas (23).

Figura 2.1 - Representação esquemática da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula (Ref. 23)

A barreira repulsiva depende de dois tipos de íons que formam a dupla camada elétrica: os íons determinantes de carga ("charge-determining ions") que controlam a carga sobre a superfície das partículas e os contraíons ("counterions") que estão em solução distribuídos de maneira difusa nas vizinhanças das partículas blindando as cargas superficiais das mesmas. A figura 2.2 ilustra o esquema do potencial repulsivo de dupla camada desenvolvido segundo a teoria DLVO. Os centros de quaisquer íons adsorvidos especificamente se localizam na camada de Stern, ou seja, entre a superfície da partícula e o plano de Stern. Os íons cujos centros se localizam além do plano de Stern constituem a parte difusa da camada dupla (4).

De acordo com a teoria DLVO, o potencial repulsivo cai linearmente

dentro da camada de Stern. Além do plano de Helmholtz, que ocorre em $h=H$ na camada de Gouy (H é a distância de máxima aproximação dos íons da superfície), os íons de compensação se difundem livremente, nesta região o potencial eletrostático repulsivo da dupla camada varia com a distância h , aproximadamente de acordo com :

$$V_R \propto e^{-K(h-H)} \quad (h \geq H), \quad (2.8)$$

onde $1/K$ é a distância de blindagem de Debye-Hückel e K é a espessura da dupla camada elétrica (4, 22) dada por:

$$K = \sqrt{\frac{F^2 \sum c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R_g T}}, \quad (2.9)$$

onde F é a constante de Faraday, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ a constante dielétrica do solvente e c_i e z_i são a concentração e a valência dos íons de compensação do tipo i , respectivamente.

Figura 2.2 - Representação dos potenciais para o modelo de camada dupla da teoria DLVO (Ref. 4)

Quando a distância de blindagem é grande (isto é, K é pequeno) o potencial repulsivo se estende além da partícula; este é o caso que ocorre quando a concentração de ions de compensação é pequena. Quando os ions de compensação estão presentes, o potencial cai mais rapidamente com a distância (4).

Sendo a força repulsiva proporcional ao gradiente do potencial (4) temos

$$F_R = - \frac{dV_R}{dh} \propto K e^{-K(h-H)} \quad (2.10)$$

Portanto, pelas equações (2.9) e (2.10), a força repulsiva aumenta com uma pequena adição de eletrólito (isto é, F_R aumenta com K). É óbvio que grandes quantidades de ions de compensação diminuirá o termo exponencial eliminando a repulsão e a camada dupla (4).

A energia total do sistema é obtida pela simples adição, em geral, das energias de atração de van der Waals e de repulsão eletrostática com a adição da energia de repulsão de curta distância de Bohr (devido a estrutura do solvente) (22, 23). A curva de interação entre as partículas na suspensão coloidal é obtida quando se faz um gráfico da energia total em função da distância, h , entre os centros de duas partículas. Esta curva exhibe certos aspectos característicos (veja figura 2.3): para distâncias curtas a energia de van der Waals (dada pela equação 2.7) ultrapassa a energia de repulsão enquanto que para uma distância intermediária (da ordem da espessura da dupla camada), a repulsão eletrostática tem a maior contribuição. Assim sendo, para distâncias curtas, um mínimo profundo de energia ocorre enquanto que para distâncias intermediárias um máximo, V_{MAX} , ocorre na curva de energia potencial. Para grandes distâncias, o decaimento exponencial do termo repulsivo causa uma queda mais rápida que a lei de potência do termo atrativo e um segundo mínimo aparece (mínimo secundário). Estes pontos críticos da curva de energia potencial total têm um significado importante na explicação dos fenômenos de estabilidade, coagulação e peptização dos sistemas coloidais que serão discutidos mais adiante. A concentração e valência dos eletrólitos atuam via K ($\sim \sum c_i z_i^2$) nas curvas de interação (21, 22).

Ponto Isoelétrico e Ponto de Carga Zero

A dupla camada elétrica pode ser caracterizada através de certos potenciais. Um outro parâmetro, a capacitância, é frequentemente utilizado como uma medida do grau de blindagem da superfície carregada pelos ions de compensação. Outros parâmetros utilizados para descrever estas camadas elétricas incluem o ponto de carga zero e o ponto isoelétrico, entre outros (23).

Quando um campo elétrico é aplicado a uma suspensão coloidal, as partículas carregadas se movem em direção ao eletrodo com carga oposta; este processo de transporte é chamado de eletroforese (4). Ao se moverem, as partículas carregam a camada de íons adsorvida e parte da nuvem de íons de compensação, enquanto que a porção da dupla camada que está mais distante da partícula se move em direção ao eletrodo oposto. O plano de cisalhamento ("slip plane", figura 2.2) separa a região do fluido que se move com a partícula da região que flui em sentido oposto. A taxa de deslocamento da partícula no campo depende do potencial no plano de deslizamento, conhecido como potencial zeta, ϕ_z (figura 2.2). Em geral, o potencial ϕ_z é menor que o potencial superficial da partícula, ϕ_0 , devido ao efeito de blindagem dos íons de compensação dentro do plano de deslizamento. O pH da suspensão no qual o potencial zeta é igual a zero é chamado de ponto isoelétrico. Pode-se definir o ponto isoelétrico, também, como sendo o valor de pH onde a mobilidade elétrica da partícula é nula (4).

Figura 2.3 - Curva de interação obtida segundo a teoria DLVO para partículas em um sistema coloidal: V_A = potencial atrativo de van der Waals, V_R = potencial eletrostático repulsivo (Ref 4).

Para os óxidos hidratados, os íons determinantes de carga são os íons H^+ e OH^- que estabilizam a carga sobre as partículas por protonação ou deprotonação das ligações MOH sobre as superfícies das partículas (4, 24):

ou

A facilidade com que os prótons são adicionados ou removidos do óxido, conhecida como acidez do grupo MOH, depende do átomo metálico. O pH no qual a partícula se torna neutra com carga superficial nula é chamado de ponto de carga zero, PCZ. Em um $pH > PCZ$, a equação (2.12) predomina e a partícula fica carregada negativamente, enquanto que, em um $pH < PCZ$, a equação (2.11) confere à partícula uma carga positiva.

Valores do PCZ para vários óxidos são dados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Ponto de Carga Zero (PCZ) para Óxidos Seleccionados (Intervalos Típicos, Ref. 4)

Tipo de Óxido	PCZ
M_2O	$pH > 11,5$
MO	$8,5 < pH < 10,5$
M_2O_3	$6,5 < pH < 10,5$
MO_2	$0 < pH < 7,5$
M_2O_5, MO_3	$pH < 0,5$

Coagulação e Floculação em Suspensões Coloidais

A coagulação, segundo a teoria DVLO (4), resulta da redução da dupla camada de repulsão devido ao decréscimo do potencial de superfície (mudança de pH) ou ao aumento da concentração de eletrólito (íons de compensação). A eficiência de um íon de compensação na redução da repulsão depende fortemente da valência do íon. A regra empírica de Schulze-Hardy (equação 2.13) indica que a concentração de eletrólito, c_r , necessária para causar floculação é inversamente proporcional à sexta potência da carga do íon z . Embora esta regra seja somente aproximada, ela é considerada um dos triunfos da teoria DVLO e prediz que:

$$C_f = \frac{C \epsilon^3 k^5 T^6}{A^2 e^5 z^6}, \quad (2.13)$$

onde C é uma constante (fracamente dependente da razão das cargas do cátion e ânion), e é a carga do elétron, A é a constante de Hamaker (característica do material, de magnitude de 10^{-19} a 10^{-20} J), e as demais constantes já definidas.

A forte dependência com relação à carga do íon, z , reflete a habilidade dos íons altamente carregados de blindar o potencial superficial. Contudo, a atração de um íon por uma partícula não é simplesmente eletrostática. A tendência de um íon adsorver depende de seu tamanho e sua polarizabilidade, em adição à sua carga, e estes fatores contribuem para a natureza aproximada da regra de Schulze-Hardy. Em geral, esta regra não é obedecida por íons que sofrem adsorção química ou causam reações químicas (4).

O sinal do potencial zeta pode ser revertido, de maneira que os potenciais ϕ_0 e ϕ_z fiquem com sinais opostos, quando ocorre uma grande adsorção de íons sobre as partículas coloidais. Tem sido mostrado que a reversão de carga é produzida por adsorção de íons metálicos hidrolisados; nem cátions não hidrolisados nem hidróxidos insolúveis produzem este efeito. O efeito de adsorção torna o caráter elétrico da camada de Stern mais complexo que aquele apresentado na figura 2.2.

Frequentemente, um sol pode ser coagulado pela adição de um outro colóide de carga oposta. Neste processo, ambos os sóis podem ser parcial ou totalmente floculados.

A coagulação de um sol fornece, frequentemente, um precipitado que pode ser ou não gelatinoso. Contudo, se as condições são ideais, é possível obter uma fase dispersa com uma massa mais ou menos rígida rodeada completamente por líquido. Este produto resultante é chamado de gel coloidal, e o processo pelo qual ele é formado é chamado gelificação. Uma das condições para que haja gelificação ao invés de precipitação é que o sol seja moderadamente concentrado.

A peptização é um processo de redispersão de um colóide que havia coagulado (4). Isto muitas vezes é feito por lavagem, quando os íons de compensação são removidos; contudo, íons polivalentes, que são fortemente adsorvidos à superfície, podem impossibilitar suas extrações. Alternativamente, um sol pode ser peptizado pela adsorção de íons determinantes de carga que restabeleçam a camada dupla. É claro que é impossível peptizar um colóide cuja energia potencial total esteja dentro do mínimo primário (figura 2.2), pois, isto requer uma energia de centenas de kT . Experimentalmente, foi observado que frequentemente é possível deflocular um precipitado. Em muitos casos, o mínimo primário de potencial é evitado através de uma camada de hidratação fortemente ligada à partícula. No caso da sílica, o efeito da hidratação é tão forte que os

colóides são estáveis no ponto isoelétrico.

Nos sistemas coloidais, tanto a natureza como a concentração dos eletrólitos têm um efeito significativo no ponto de gelificação (7); por exemplo, a dependência do volume de gelificação do sol de alumina com a concentração e o tipo de ácido (inorgânico ou orgânico) utilizado na sua peptização (ver capítulo 3, figura 3.15).

Uma representação esquemática do efeito da adição de eletrólitos (efeito de carga) em um sistema coloidal é apresentada na figura 2.4, onde as partículas do sol são representadas por esferas em uma caixa (7). Inicialmente, as cargas não ou fracamente carregadas repousam randomicamente no fundo da caixa como um precipitado no líquido (figura 2.4.A). Se estas partículas, então, são carregadas (figura 2.4.B), uma repulsão é sentida entre as mesmas e elas se movem livremente dentro da caixa, com a condição de que o peso envolvido seja pequeno. Esta fase representa o estado "sol". Se o volume da caixa for reduzido, um ponto é alcançado onde a interação entre os campos elétricos impede o movimento translacional, com a ocorrência de um estado não fluido que indica o ponto de gelificação (figura 2.4.C). Um estado similar pode ser alcançado através do aumento das cargas sobre as partículas.

Figura 2.4 - Representação esquemática do efeito de carga em um sol coloidal (Ref. 7).

A figura 2.5 apresenta uma transição de um sistema real a partir de um precipitado para um gel seco. Neste exemplo, o volume do líquido pode ser comparado a uma caixa dentro da qual as partículas estão restringidas.

Figura 2.5 - Transição de um precipitado (A) para um sol (B), deste para um gel úmido (C) e finalmente para um gel seco (D) (Ref. 7).

2.5.2) Sistemas Poliméricos

Os principais precursores para os sistemas poliméricos são os alcóxidos metálicos com fórmula geral $M(OR)_n$ (equação 2.1)

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, que têm um ligante orgânico fixado a um metal ou átomo metalóide através de um oxigênio. Na literatura os alcóxidos são costumeiramente chamados de organometálicos, o que consiste em erro, pois os últimos possuem ligações diretas metal-carbono (4).

As reações que conduzem a formação da rede de óxido (19) e, portanto, a formação do gel polimérico a partir de alcóxidos são descritas como :

Reação de Hidrólise :

Neste exemplo o metal M tem valência x igual a 4 e o subproduto $R(OH)$ é um álcool alifático.

A equação (2.14) é chamada de reação de hidrólise.

Em geral, os alcóxidos metálicos hidrolizam vigorosamente quando colocados em contacto com água, formando óxidos ou hidróxidos (10, 25). Os materiais resultantes desta hidrólise vigorosa são particulados insolúveis e essencialmente inúteis para reações de polimerização posteriores. A formação de óxido ou hidróxido durante a hidrólise depende principalmente da natureza do alcóxido precursor (25). Por exemplo, a reação de hidrólise do alcóxido de boro, $B(OR)_3$, resulta na formação de óxido de boro,

enquanto que a reação do alcóxido de alumínio, $Al(OR)_3$, com água forma, inicialmente, um monohidróxido, $AlO(OH)$ amorfo (equação 2.16), que pode ser convertidos, a partir do envelhecimento do sol, em boemita ou baienita conforme descrito nas equações (2.17) e (2.18) :

A conversão do monohidróxido amorfo de alumínio em trihidróxido de alumínio (baierita) por envelhecimento apresentada na equação (2.18) requer a presença de água e envolve transporte de material através de um processo de dissolução-recristalização (26).

Um terceiro tipo de reação de hidrólise, como a exibida pelos alcóxidos de silício, não forma nem óxido nem hidróxido de uma forma completa, mesmo com excesso de água. Ao invés disso, um complexo solúvel (complexo silanol), onde os grupos "OH" e "OR" coexistem em número significativo (equação 2.19), é formado (25). Este complexo silanol parcialmente hidrolisado é conveniente para formação de uma rede por polimerização química (equação 2.20).

Para os alcóxidos que não formam espécies polimerizantes semelhantes ao complexo silanol, como os apresentados nas equações (2.15)-(2.18), é possível manipular as reações de hidrólise de maneira a se obter espécies transientes do tipo $\text{M(OR)}_{n-x}(\text{OH})_x$, que são ativas para a polimerização. A formação destas espécies depende primeiro da disponibilidade de água e em segundo da diluição do sistema (25).

Reação de Condensação-Polimerização :

Por definição, a condensação libera uma pequena molécula, tal como a água quando as duas moléculas envolvidas na reação de condensação estão parcialmente hidrolisadas (X sendo um átomo hidrogênio na equação 2.21), ou uma molécula de álcool quando somente uma das moléculas envolvidas está parcialmente hidrolisada (X sendo um radical alquila na equação 2.21). Este tipo de reação pode prosseguir e desta forma construir moléculas maiores pelo processo chamado de polimerização. Um polímero ("muitos membros") é uma molécula enorme (também

chamada de macromolécula) formada por centenas ou milhares de unidades conhecidas como monômeros, que são capazes de formar pelo menos duas ligações (4).

As reações de hidrólise e condensação-polimerização ocorrem concorrentemente. A reação de condensação arranja as várias espécies parcialmente hidrolisadas, isto é, $M(OR)_{n-1}(OH)$, $M(OR)_{n-2}(OH)_2$, etc., criadas pela primeira reação em uma rede polimérica (19).

Os sistemas poliméricos podem ser divididos em dois tipos dependendo do método empregado para a gelificação (figura 2.6). No primeiro, uma rede polimérica é formada por uma polimerização inicial e o sistema é gelificado pela evaporação do excesso de solvente. No segundo tipo, as reações químicas levam à polimerização e a formação da rede continua em presença do líquido. Neste caso, os grupos ativos constroem lentamente uma rede inorgânica pela expulsão de grupos orgânicos da estrutura da reação química e se a natureza e a taxa de reação são tais que a continuidade é mantida, o gel se formará e se contrairá dentro do líquido. Este comportamento está em claro contraste com aquele dos sistemas coloidais, onde o volume do gel não pode ser menor que o da sua solução e os radicais orgânicos devem ser extraídos termicamente (7).

Figura 2.6 – Os dois métodos de gelificação exibidos pelas soluções poliméricas (Ref 7)

A estrutura da rede resultante é uma função de parâmetros que afetam as cinéticas e interação destas reações (19). Os parâmetros que introduzem variações estruturais nas redes dos géis são apresentados abaixo:

- a) Cinéticas das reações de hidrólise e polimerização. Estes parâmetros dependem de:

- Seleção dos compostos de partida e do meio hospedeiro.
- Razão água/alcóxido,
- Separação molecular por diluição,
- Efeitos catalíticos, e
- Temperatura de reação;

b) Ordem das reações em soluções multicomponentes; e

c) Efeitos pós mistura:

- Envelhecimento, e
- Tratamento térmico (tempo, temperatura, atmosfera).

Se uma condição especial não é assumida, o produto da hidrólise conterá misturas de vários tipos de estruturas poliméricas cuja distribuição será determinada por interações estatísticas. Apesar disso, um tipo particular de polímero pode ser obtido pela manipulação dos parâmetros acima (19).

2.5.2.1 – Equivalente em óxido de um polímero

Na maioria dos sistemas envolvendo alcóxidos, as reações de hidrólise e condensação-polimerização prosseguem rapidamente até que um dos grupos reagentes, isto é, (OH) ou (OR), seja essencialmente exaurido (27). Como dito anteriormente se a hidrólise é total, ou seja, a eliminação dos grupos (OR) é total, o produto resultante é, usualmente, pós de hidróxidos ou óxido; mas, quando a hidrólise é controlada os grupos (OH) e (OR) coexistem e o feitiço do produto da hidrólise pode ser representado como :

$$M_2O_n - \frac{(x+y)}{2} (OH)_x (OR)_y \quad (2.22)$$

onde n é a valência do metal M, x e y são números inteiros.

A concentração relativa de (OH) e (OR) no produto representado na equação 2.22 depende da disponibilidade de água, envelhecimento da solução e natureza e quantidade do meio hospedeiro (27). Contudo, após um tempo suficiente e disponibilidade de água, o fator y se torna suficientemente pequeno para ser desprezado para propostas composicionais. Quando isto ocorre, o produto da hidrólise pode ser considerado como um polímero inorgânico cujo esqueleto principal é uma rede de óxido construída com grupos hidroxilas. Estes polímeros podem ser representados pela equação 2.23 para o caso de polimerização linear:

$$M_zO_{z-1}(OH)_{((n-2)z)+2} \quad (2.23)$$

onde z é o número de íons metálico M .

O conteúdo equivalente de óxido, Q_z , destes polímeros lineares de hidróxidos pode ser obtido através da reação de pirólise (28):

com

$$Q_z = \frac{z MO_{n/2}}{M_zO_{z-1}(OH)_{((n-2)z)+2}} \quad (2.25)$$

No caso de polimerização em 2 ou 3 dimensões ocorre um grande aumento no conteúdo de óxido. Isto significa que a taxa de variação no conteúdo de óxido para cada polímero é uma função do tamanho do mesmo. Por exemplo, são necessários 18 silícios para se atingir o máximo de conteúdo de óxido (76,9 %) na polimerização linear, enquanto que, são necessários 2×10^3 e 4×10^6 silícios no caso de polimerizações planar (86,96%) e esférica (100%), respectivamente (28).

Não somente o conteúdo de óxido, mas mais significativamente, a conectividade da rede (número de oxigênios ponteantes para cada metal) como um todo é determinada pelo tamanho da molécula, z (27).

Como o número de íons metálicos, z , na molécula e o conteúdo de óxido, Q_z , que pode ser obtido experimentalmente, estão relacionados (equação 2.25), o tamanho das moléculas e a conectividade do polímero podem ser expressos em termos do conteúdo equivalente de óxido do mesmo; em outras palavras, as variações estruturais do polímero se expressam através de variações correspondentes do conteúdo equivalente de óxido do mesmo.

2.5.2.2 – Modificações das Cinéticas de Reação

a) Materiais precursores e efeitos do meio de reação

Os compostos de partida e o meio hospedeiro têm uma influência importante no produto da hidrólise (28). A reação de polimerização (equação 2.21) requer a difusão das espécies parcialmente hidrolisadas. Esta difusão, por sua vez, é afetada pelo tamanho dos grupos alquilas (C_nH_{2n+1}) ligados a estas espécies. Para um dado alcóxido metálico, $M(OR)_n$, a taxa de hidrólise é afetada pelo efeito esteérico dos grupos alquilas; isto é, estas moléculas orgânicas formam uma blindagem sobre o íon metálico do alcóxido dificultando a formação da ligação

metal-alcóxido (este efeito é usado para se controlar a coagulação em sistemas coloidais). Os alcóxidos com grupo alquila menor produzem, geralmente, unidades poliméricas maiores e conseqüentemente, o conteúdo equivalente de óxido em seus géis é maior.

O meio hospedeiro também afeta as taxas de difusão das espécies reagentes, H_2O e as espécies parcialmente hidrolisadas. Por esta razão os produtos de hidrólise produzidos em álcool com cadeias menores têm um conteúdo equivalente de óxido mais alto indicando uma extensão maior da polimerização. Por exemplo, quando $Ti(OC_2H_5)_4$ é hidrolisado em etanol ($C_2H_5(OH)$) e secado a $100^\circ C$, o conteúdo de óxido do gel é de $\sim 83-84\%$, enquanto que, quando o sec-butanol ($C_4H_9(OH)^{sec}$) é utilizado, este valor cai para 73% .

A estrutura do polímero também depende da funcionalidade, ou seja, do número de ligações que um monômero pode formar (4) com os blocos construtores. Este parâmetro depende, entre outros fatores, da água disponível. A variação da estrutura através da variação da funcionalidade afetará as características (mecânica, por exemplo) do material resultante (19).

b) Efeito da razão água/alcóxido

O efeito da razão $H_2O/MOR)_n$ sobre a natureza dos géis poliméricos e sobre os materiais cerâmicos e vítreos obtidos a partir destes géis é dramático (19).

Este parâmetro afeta a natureza das espécies iniciais formadas e o grau de hidrólise como um todo. Afetando a natureza das espécies iniciais, a polimerização também será afetada. Como o grau de polimerização determina o conteúdo equivalente de óxido, então, a razão $H_2O/MOR)_n$ afeta este conteúdo, isto é, quanto maior a razão, maior será o conteúdo equivalente de óxido. O conteúdo de óxido de géis de vários materiais obtidos experimentalmente em função da quantidade de água de hidrólise é apresentado na figura 2.7.

A polimerização parece maximizar o conteúdo de óxido da molécula (27). Esta força condutora, contudo, diminui rapidamente quando a polimerização prossegue e, eventualmente, limita o tamanho da partícula dentro de $3-10\%$ do valor ideal. A conectividade, como um todo, aumenta com o aumento molecular (isto é, com o aumento da concentração de água para hidrólise) e com o conteúdo de óxido. Este aumento da conectividade foi observado por Yoldas (18) durante investigações com infravermelho, onde razões mais altas de oxigênios ponteantes foram encontradas.

Figura 2.7 — Comportamento do conteúdo de óxido em função da quantidade de água de hidrólise para géis obtidos a partir de alcóxidos de alumínio (Al), de silício (Si), titânio (Ti) e zircônio (Zr) (Ref. 28).

Um aumento da conectividade produz uma rede mais rígida e afeta as propriedades relacionadas com a distribuição das ligações da rede. Estas incluem propriedades físicas tais como : o ponto de fusão, a viscosidade e os comportamentos mecânicos como, por exemplo, a capacidade do gel se manter monolítico. Os géis produzidos com pouca água de hidrólise não podem ser considerados polímeros de hidróxidos puros (equação 2.23) visto que uma quantidade significativa de ésteres permanecerão nestes géis, mudando as propriedades em direção aos polímeros de carbono. Estes géis permanecem elásticos e a retenção da forma ocorre apenas em baixas temperaturas. A remoção dos grupos orgânicos durante a pirólise, contudo, resulta em ruptura extensiva de grande parte da rede orgânica (27).

Um exemplo da influência da quantidade de água de hidrólise sobre a microestrutura dos materiais é dado por amostras de Al_2O_3 sinterizadas a 1350°C . Uma amostra produzida com 1 mol de água de hidrólise consiste de partículas de bordas acentuadas separadas por espaços relativamente largos. Quando a quantidade de água de hidrólise aumenta para dois moles, a textura se torna muito mais fina e lembra aquela dos materiais obtidos com pós bem empacotados. A alumina produzida usando 5 moles de água de hidrólise tem uma textura semelhante à de um vidro (figura 2.8).

Figura 2.8 — Micrografias eletrônicas de varredura para superfícies de fraturas em amostras de Al_2O_3 preparadas com diferentes quantidades de água de hidrólise (Ref 28).

c) Efeito da concentração

O controle da hidrólise e da polimerização é feito de uma maneira mais eficiente utilizando-se um solvente comum ao alcóxido e à água (em geral, um álcool) onde a solução final apresenta um estado relativamente diluído. A concentração deste solvente comum tem como efeito a separação das moléculas que por sua vez afeta as taxas de reações, a uniformidade e o equilíbrio do processo. A diluição favorece as reações que dependem menos da difusão das grandes espécies. Isto significa que as reações de hidrólise são mais favorecidas que as reações de polimerização. Consequentemente, o tamanho do polímero decresce com um decréscimo da concentração. Novamente, a estrutura do gel é modificada em função deste parâmetro (19).

d) Efeitos catalíticos

A maioria dos alcóxidos metálicos hidrolisam vigorosamente; contudo, as taxas de hidrólise como de polimerização podem ser afetadas pela adição de catalizadores. Isto se torna particularmente importante nos sistemas apresentando hidrólise lenta, tais como os alcóxissilanos (19).

O efeito da concentração do catalisador sobre o volume de gelificação de um sistema polimérico não é tão marcante como o efeito da concentração de água de hidrólise sobre este mesmo parâmetro (figura 2.9). O efeito da concentração da água de hidrólise e o efeito da concentração e natureza dos eletrólitos sobre o volume de gelificação em sistemas poliméricos e coloidais, respectivamente, são comparáveis (19).

Figura 2.9 — Efeitos da concentração de água e eletrólitos no volume de gelificação de um sol de sílica (Ref. 7)

e) Temperatura de reação

Em geral, uma temperatura de reação alta no meio hospedeiro facilita a difusão e isto leva à formação de polímeros grandes com altos conteúdos

de óxido (19)

Um exemplo do efeito da temperatura de reação ocorre na hidrólise dos alcóxidos de alumínio apresentada nas equações 2.16–2.18. O monohidróxido de alumínio, tanto na forma amorfa (equação 2.16) como na forma cristalina (boemita, equação 2.17), fornece 85% do seu peso em óxido de alumínio quando pirolisado a 500°C, enquanto que, o trihidróxido de alumínio na forma cristalina (baierita) formado a partir do envelhecimento do monohidróxido em presença de água a $T < 80^\circ\text{C}$ (equação 2.18) fornece somente 65% de Al_2O_3 . Como consequência, diferenças são observadas no comportamento de sinterização do Al_2O_3 obtido a partir da calcinação destes diferentes hidróxidos. A densidade do óxido obtido a partir da hidrólise a quente ($2,84 \text{ g.cm}^{-3}$) é menor que a densidade do óxido correspondente obtido a partir de hidrólise a frio ($3,45 \text{ g.cm}^{-3}$), após tratamentos em altas temperaturas. As microestruturas destes materiais sinterizados também são diferentes. Uma alta temperatura de hidrólise parece contribuir para a formação de partículas separadas, muito bem definidas, fato que aumenta a dificuldade para a sinterização (28).

f) Ordem e extensão das reações

O fato das taxas de hidrólise e reações de polimerização variarem significativamente para diferentes compostos, torna a ordem das reações um parâmetro extremamente importante para a estrutura do polímero assim como para a homogeneidade do material resultante, visto que, a formação de espécies polimerizáveis requer certas condições, especialmente para as reações de hidrólise (19). Este é o caso dos materiais multicomponentes cuja preparação inclua alcóxido de silício.

Mesmo quando a reação de hidrólise acontece na presença de excesso de água, os alcóxidos de silício podem permanecer substancialmente inalterados enquanto que os demais componentes da mistura já tenham precipitado como óxidos e/ou hidróxidos. Neste caso, o material resultante apresenta uma grande inhomogeneidade. Um meio de se evitar este problema é realizar uma hidrólise muito lenta; preparando, por exemplo, uma mistura dos precursores em um solvente comum e mantendo-se esta solução em um ambiente com umidade relativa controlada; desta forma, a água para a reação de hidrólise é introduzida muito lentamente no sistema. Uma outra maneira é a utilização de um álcool com uma pequena porcentagem de água, às vezes contendo catalisadores ácidos ou básicos, como solvente comum. Um terceiro método para se obter homogeneidade nestes sistemas é a hidrólise parcial dos precursores de silício para posterior uso destes na solução com solvente comum. O método de hidrólise mais adequado depende do uso final do produto (10).

Um outro fator importante para a produção de um sistema

polímero-gel homogêneo é a ordem das reações. Este problema pode ser exemplificado com a preparação do sistema alumino-borosilicato. Quando um alcóxido de alumínio reage com um alcóxido de silício parcialmente hidrolisado antes da introdução do alcóxido de boro, uma solução polimérica homogênea e transparente é formada. Contudo, se a ordem da adição do $B(OR)_3$ e $Al(OR)_3$ for invertida, uma segregação de material insolúvel ocorre. Neste caso, a reação de polimerização relativamente baixa entre o silício e o alumínio é inibida na presença do alcóxido de boro que é altamente reativo.

Como regra geral, a ordem de mistura deve se proceder da reação mais lenta para a mais rápida.

Frequentemente, estas diferenças de reatividade nos géis poliméricos não são óbvias no estágio líquido, principalmente, se não ocorrer segregação na solução. As diferenças na extensão da polimerização se tornam óbvias no estágio de gel ou durante a pirólise (19).

h) Envelhecimento

Mesmo após a gelificação, mudanças podem ocorrer no gel e a estas mudanças é dado o nome de envelhecimento (4). Os processos envolvidos no envelhecimento podem ser divididos em: polimerização, engrossamento ("coarsening") e transformação de fase.

Quando as reações de polimerização continuam a ocorrer após a gelificação se verifica um aumento da conectividade da rede e conseqüentemente haverá um aumento do conteúdo equivalente de óxido do sistema.

O engrossamento ou amadurecimento é um processo de dissolução e reprecipitação dirigido por diferenças na solubilidade entre as superfícies de raios com curvaturas diferentes. O processo de dissolução-reprecipitação reduz a curvatura da fase sólida; pequenas partículas desaparecem e pequenos poros são preenchidos de tal maneira que o tamanho médio dos poros aumenta. Isto não produz retração do gel, porque os centros das partículas não se movem um em direção ao outro. Para que haja retração é necessário a remoção de material da região dos pescoços da rede polimérica. O crescimento dos pescoços fornece rigidez e resistência mecânica à rede do polímero. A taxa de engrossamento é influenciada por fatores que afetam a solubilidade, tais como: temperatura, pH, concentração e tipo de solvente.

Vários tipos de transformação de fase podem ocorrer durante o envelhecimento. Pode haver segregação de líquido para 2 ou mais fases, separação da fase sólida da fase líquida em escala local, cristalização de fases (por exemplo, precipitação de cristais de nitrato em géis preparados com $Al(NO_3)_3$ e formação de baierita a partir do sol de alcóxido de alumínio (equação 2.18)).

As mudanças estruturais que ocorrem durante o envelhecimento têm

um efeito importante no processo de secagem. A pressão de capilaridade que se desenvolve durante a secagem é proporcional à área interfacial no gel; se a área for reduzida por engrossamento, o máximo de pressão gerada durante a secagem é menor. Quanto mais rígida e resistente se torna a rede do gel, melhor ela pode suportar a pressão de capilaridade, então os géis envelhecidos retraem e quebram menos. A estrutura do gel também influencia o comportamento da sinterização, já que o processo de densificação é uma função da energia interfacial. Além disso, os géis cristalinos sinterizam muito mais vagarosamente que os géis amorfos de mesma composição, então, a transformação de fase durante o envelhecimento pode ser profundamente importante (4)

CAPÍTULO 3

A ESTRUTURA CRISTALINA DA MULITA, O DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ E OS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE MULITA PELO PROCESSO SOL-GEL

Neste capítulo apresenta-se uma breve discussão sobre a estrutura cristalina da mulita e sobre o diagrama de fase do sistema sílica-alumina ao qual pertence a mulita. Uma breve discussão da reação de transformação kaolinita-mulita via metakaolinita na qual é baseada a transformação amorfo-cristalina durante a sinterização dos geis obtidos pelos diversos métodos de preparação será apresentada, também. Finalmente, descreve-se os principais métodos de preparação da mulita utilizando as principais combinações de precursores para o processo sol-gel como mistura de sóis coloidais, mistura alcóxido-sal metálico e mistura de alcóxidos assim como as principais características dos materiais resultantes.

3.1 – A Estrutura Cristalina da Mulita

Um grupo importante de refratários de alta alumina é produzido a partir dos três minerais aluminossilicatos, *kianita*, *andalusita* e *silimanita*, os quais possuem a mesma composição $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, e sob calcinação em torno de 1650°C são convertidos em mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (29).

A determinação da estrutura cristalina da mulita (figura 3.2) tem apresentado dificuldades consideráveis, já que monocristais naturais que forneceriam um espectro de raio-x satisfatório ocorrem raramente; o lugar de ocorrência mais comum de mulita natural é a Ilha de Mull na Escócia. O problema se torna ainda mais complicado porque o material não exibe uma composição fixa mas apresenta um intervalo de solução sólida ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) (29, 30).

A estrutura da mulita é melhor entendida se comparada com a estrutura da silimanita (figura 3.1), mineral de composição fixa, pois a estrutura destes dois materiais possuem muitas similaridades (30).

A fim de facilitar a compreensão da natureza do arranjo atômico na célula unitária da mulita, é conveniente examinar primeiro a estrutura da silimanita que foi determinada por Taylor (1928) e Hey e Taylor (1931) e refinada por Burnham (1926). Para tais estudos Burnham (31) desenvolveu as seguintes notações que são usadas nas figuras 3.1 e 3.2:

O_c, O_d – Átomos de oxigênio que ligam tetraedros.

O_c^2 – Uma posição menos simétrica para a qual um átomo O_c se desloca para se tornar tri-coordenado seguindo a adição de um íon Al e a perda de algum outro O_c .

Al_2 – Posição do alumínio coordenado tetraedricamente.

Al_2^2 – Sítios coordenados tetraedricamente ocupados por cátions cujas posições normais se tornam impossibilitadas pela remoção de oxigênio.

Basicamente, a estrutura ortorrômbica da silimanita (figura 3.1) consiste de octaedros Al–O levemente distorcidos formando cadeias paralelas ao eixo c. Estes são suportados por cadeias duplas de tetraedros de Al–O e Si–O nas quais a distribuição dos átomos de alumínio e silício é ordenada. Cada cadeia dupla pode ser imaginada como uma série contínua de anéis de 4 membros, com cada anel contendo tetraedros de dois silícios e dois alumínios na sequência Si–Al–Si–Al. O ângulo de ligação Si– O_c – Al_2 de $171,6^\circ$ e o ângulo de ligação Si– O_d – Al_2 de $114,4^\circ$ controlam a configuração básica do anel. Os ângulos dos tetraedros O–Si–O são aproximadamente ideais ($107,4$ – $111,3^\circ$), enquanto que o tetraedro de alumínio é mais irregular, mas em ambos os casos os cátions estão deslocados do centros de seus tetraedros em direção a O_c (31).

Parâmetros estruturais da silimanita: sistema ortorrômbico com
 $a = 7,49 \text{ \AA}$ $b = 7,67 \text{ \AA}$ $c = 5,77 \text{ \AA}$.

Figura 3.1 – Projeção da estrutura refinada da silimanita na direção (011) mostrando as ligações cation-ânion. A coordenada z de cada átomo é dada ao lado de sua designação (Ref. 30, 31).

Sadanaga et al. (30) compararam a estrutura da mulita $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (figura 3.2) e da silimanita mostrando que a célula unitária da mulita contém $6/5$ da fórmula unitária, denominada $\text{Al}_{4,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_{9,6}$, e muito similar à célula unitária da silimanita exceto que a dimensão do eixo c é a metade daquela da silimanita (30,31).

Para converter a silimanita 1:1 para 2:1 uma troca randômica de 0,8 átomos de silício por 0,8 átomos de alumínio e uma remoção de 0,4 átomos de oxigênio de coordenação 2 (O_c) deve ocorrer; consequentemente, há uma perda de 20% das posições de cátions tetraédricos. Rearranjos ocorrem tal que alguns átomos de oxigênio remanescentes são forçados a aumentar seus números de coordenação e se deslocarem para novas posições, O_c^* . Novos sítios Al_2^* tornam descontinuas as duplas cadeia tetraédricas da silimanita original (30). A mais recente fórmula estrutural reportada para a solução sólida da mulita foi determinada por refinamento de dados de difração de raio-x e tem a estequiometria, $\text{Al}_2^{\text{vi}}\text{Al}_{2+2x}^{\text{iv}}\text{Si}_{2-2x}^{\text{iv}}\text{O}_{10-x}$, onde x é o número de oxigênio perdido por célula unitária e (vi) e (iv) o estado de coordenação dos átomos metálicos(32).

Com base na variação do parâmetro de rede com a composição, Cameron propôs uma solução sólida para a mulita com x variando de 0,17 a 0,59 (32).

Parâmetros estruturais da mulita: sistema ortorrômbico com $a = 7,58 \text{ \AA}$ $b = 7,69 \text{ \AA}$ e $c = 2,89 \text{ \AA}$.

Figura 3.2 – Projeção para a estrutura da mulita na direção (011) (Ref. 30, 31)

3.2 - O Diagrama de Equilíbrio de Fase dos Aluminossilicatos

A alumina e a sílica são os componentes de muitas cerâmicas comerciais e minerais importantes, portanto, o diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário sílica/alumina está entre os mais importantes de todos os pares de óxidos. No entanto, há um desacordo substancial sobre o diagrama na região do composto mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (31, 33). Dificuldades experimentais devido às altas temperaturas requeridas para a sua formação, à volatilidade da sílica, às baixas taxas de reações nos sólidos, e a realização de medidas precisas de temperatura, levaram a resultados experimentais e interpretações diferentes.

As principais questões que levantam desacordos são:

- A mulita funde congruente ou incongruente?
- A que temperatura a mulita funde ou se decompõe?
- Quais são os limites da solução sólida de mulita?

Nas figuras 3.3 e 3.4 são apresentados os diagramas de equilíbrios mais aceitos (33)

Figura 3.3 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema sílica-alumina segundo Aramaky e Roy (Ref. 33, 34).

Na figura 3.3 é apresentado o diagrama elaborado por Aramaki e Roy (33, 34) obtido a partir de amostras preparadas por misturas de pós de alumina e sílica de alta pureza aquecidas até a temperatura desejada e resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente. As amostras tratadas a altas temperaturas foram lacradas em envólucros de Pt-Rh para evitar perdas de sílica. As fases foram identificadas por microscopia óptica.

As conclusões obtidas por Aramaki e Roy são: a mulita funde congruentemente a 1850°C e a solução sólida de alumina em mulita se estende de 71,8% (razão molar 3:2) a 74,3% em peso de Al_2O_3 com a possibilidade de se preparar uma solução sólida metaestável do fundido até 77,3% de Al_2O_3 (razão 2:1). A sílica não é solúvel em mulita abaixo da composição 3:2 em pressão normal.

As definições de ponto eutético e peritético, fusão congruente e incongruente e solução sólida são dadas no glossário apresentado no apêndice 2.

Figura 3.4 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema sílica-alumina segundo Klug et al. (Ref. 33)

Na figura 3.4 tem-se o diagrama de fase determinado por Klug et al. com ênfase na região da mulita (33); o intervalo de 0% a 70% em peso de Al_2O_3 é o mesmo do diagrama de Aramaki e Roy, exceto que a temperatura eutética é 1585°C , como sugerida por Aksay e Pask (35) e a linha de líquido mulita mais alumina foi obtida por Horibe e Kuwabara (33). As amostras foram preparadas pelo processo

sol-gel (33) e sinterizadas em atmosferas de oxigênio sob pressão de 100 kPa para reduzir a perda de sílica e, para tempos de tratamentos térmicos maiores que 1 hora, as amostras foram seladas com folhas de ródio. A principal diferença está na temperatura de fusão e nos detalhes da região de fusão da mulita. A temperatura de fusão encontrada é $1890 \pm 10^\circ\text{C}$. Para uma composição de 72,3% em peso de alumina, o ponto de fusão é levemente abaixo de 1885°C , como é esperado pela linha de líquido do diagrama de Aramaki e Roy. Este trabalho demonstrou conclusivamente que a composição de 72% em peso de alumina não é a composição de mulita de mais alto ponto de fusão. Não houve evidência de composições com pontos de fusão menores que resultasse em um eutético como indicado no diagrama de Aramaki e Roy (Fig 3.3). A composição da linha de líquido é definida pelas experiências de fusão a 1895°C . A composição de mulita em equilíbrio com alumina e líquido na temperatura peritética de decomposição é de 77,15% em peso de alumina.

Em ambos os trabalhos discutidos (33, 34), a composição eutética entre SiO_2 e mulita é de 7,5% em peso de alumina e a temperatura do eutético é respectivamente 1595°C e $1587 \pm 10^\circ\text{C}$ (Figuras 3.3 e 3.4).

3.3 – As Origens da Formação da Mulita

As origens da formação da mulita tem sido o objeto de investigações intensivas e controversas. Muitos destes estudos (29, 36-38) têm se baseado na série de reação kaolinita–mulita via metakaolinita. Os principais problemas têm se centrado na identificação da natureza da metakaolinita, na maneira pela qual esta se transforma na fase tipo spinel e posteriormente em mulita, assim como a relação desta fase tipo spinel com a mulita. Estes problemas não são exclusivos dos materiais argilosos, mas também de géis do sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, independente da natureza e história dos materiais precursores ou das técnicas de preparação (32).

A kaolinita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) é uma argila natural que sob decomposição térmica a $\sim 1250^\circ\text{C}$ se converte em mulita. Esta decomposição térmica envolve diversas etapas.

A primeira etapa envolve uma reação de desidratação em torno de 600°C e o produto obtido é uma estrutura transicional denominada metakaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A ordem estrutural da kaolinita é mantida essencialmente após a desidratação (figura 3.5). Não existe uma estrutura detalhada da metakaolinita que seja de consenso. A formação da metakaolinita é identificada em uma análise térmica diferencial (DTA) pela ocorrência de uma endoterma em torno de 600°C (29).

Aumentando-se a temperatura, ocorre a recristalização da metakaolinita, que dá origem a uma fase tipo spinel defeituosa. Esta fase pode ser

identificada por uma reação exotérmica que ocorre entre 930 a 1000°C em uma ATD. As origens desta exoterma, a identidade e a composição desta fase spinel formam o centro de uma grande controvérsia (29, 32, 37). Uma discussão mais abrangente sobre este tópico será apresentada mais adiante.

Figura 3.5 – Estrutura esquemática da kaolinita (a) antes e (b) após a reação de desidratação produzindo a fase transicional metakaolinita (Ref. 29).

Prosseguindo-se com o tratamento térmico uma nova reação exotérmica é identificada em torno de 1200 a 1260°C associada à formação de mulita a partir da fase spinel (32). A identificação da relação entre a fase spinel e a mulita e os mecanismos de formação desta última também apresenta problemas (32, 37).

3.3a - As Origens e A Identidade da Fase Spinel

Tanto a fase γ -alumina (γ -spinel) como a fase γ -alumina contendo átomos de silício em solução sólida (Al-Si spinel) têm sido sugeridas como a fase cristalográfica anterior à formação da mulita na respectiva reação de cristalização deste material (29, 36 - 38).

A baixa cristalinidade das fases spinel γ -alumina ou Al-Si spinel limita o uso da técnica de difração de raio-x para a sua identificação. Nestes casos, o uso de espectroscopia de infravermelho se torna mais adequado. Uma comparação do espectro da fase spinel obtida na transformação da mulita com uma γ -alumina pura serve para indicar que a primeira não é idêntica à última (32).

Uma análise cuidadosa dos resultados do estudo do comportamento de cristalização de uma mulita com composição estequiométrica serve para substantiar a evidência da formação de Al-Si spinel anterior à formação de mulita. A primeira evidência é claramente indicada pela grande diferença nas temperaturas de transição do Al-Si spinel e da γ -alumina. A última cristaliza a 870°C sem nenhuma exoterma enquanto que a primeira cristaliza a $\sim 980^{\circ}\text{C}$ com uma exoterma aguda nas ATDs. Em altas temperaturas, a γ -alumina se transforma em α -alumina sem passar pela fase intermediária θ -alumina que pode ser facilmente estabilizada com a presença de sílica na estrutura de rede da γ -alumina. Entretanto, a fase Al-Si spinel se transforma gradualmente em mulita tipo tetragonal (composição 2:1) em $T \sim 1150^{\circ}\text{C}$ e em mulita ortorrômbica em $T \sim 1250^{\circ}\text{C}$. A presença de θ -alumina na transformação da composição inicial indica que a fase cúbica spinel é um aluminossilicato. Em adição, medidas precisas das dimensões da célula unitária das duas fases cúbicas indicam que a fase Al-Si spinel tem um tamanho da célula unitária ($a = 7,88 \text{ \AA}$) que é levemente menor que aquela da γ -alumina ($a = 7,90 \text{ \AA}$), confirmando a existência de uma solução sólida de sílica na rede da γ -alumina para formar a fase Al-Si spinel. Portanto, a identidade da fase cúbica é inequivocamente a fase Al-Si spinel (32).

Uma evidência indireta mas eficaz da fase Al-Si spinel é facilmente deduzida de experimentos de lixiviação em amostra de gel de mulita tratado a $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ seguida de tratamentos térmicos a 1300°C por 2 h. Em contraste com a amostra que não sofreu ataque químico, uma quantidade considerável de coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi obtida simultaneamente à formação de mulita, indicando que o resíduo tem uma composição de aluminossilicato com composição perto da mulita 2:1 antes de um aquecimento posterior. Em ausência de sílica amorfa, que é liberada durante a formação da fase spinel, a mulita metaestável 2:1 não pode formar uma mulita de equilíbrio de composição 3:2, já que mais sílica precisa ser incorporada na mulita tipo tetragonal. Contudo, devido à metaestabilidade desta fase, a mulita tipo tetragonal não pode persistir a temperaturas maiores que 1250°C e alcança um estado mais estável por decomposição formando mulita de equilíbrio 3:2 e coríndon.

Se o resíduo da lixiviação fosse 7-alumina, nenhuma mulita poderia ser obtida e somente corindon seria formado. A ausência ou mesmo traços de corindon nas amostras sem ataque químico serve para indicar que a sílica amorfa liberada durante a formação da fase Al-Si é essencial para a evolução da mulita tipo tetragonal (2:1) para a mulita de equilíbrio (3:2) provavelmente por processo de substituição de Si^{+4} por Al^{+3} . A ausência de formação de cristobalita sugere que a sílica amorfa liberada ocorre em quantidade de equilíbrio necessária para o processo de substituição (32).

A partir destas evidências conclui-se que a identidade da fase formada na transformação para a mulita é a fase Al-Si spinel (32, 37)

Baseando-se no fato que a mulita 2:1 é formada antes da obtenção da mulita ortorrômbica (3:2) segue-se que a composição da fase Al-Si spinel é provavelmente similar, se não a mesma da mulita 2:1, isto é, Al_4SiO_7 ou mais especificamente, $\text{O}_4\text{Al}_{12}^{\text{vi}}[\text{Al}_4\text{Si}_4]^{\text{iv}}\text{O}_{32}$, onde O representa as vacâncias da estrutura e (iv) e (vi) são os estados de coordenação dos íons de alumínio (32).

A estrutura e composição proposta para o Al-Si spinel deriva do spinel normal AB_2O_4 ou $\text{A}(\text{AB})\text{O}_4$ cuja estrutura cristalina é apresentada na figura 3.6. A estrutura tolera um número de vacâncias de cátions distribuídas estatisticamente. Para satisfazer as necessidades de valência nas camadas mistas A-B, é postulado que no Al-Si spinel, 4 Si^{+4} e 4 Al^{+3} ocupam os 8 sítios tetraédricos disponíveis com $1\frac{1}{3}$ Al^{+3} em sítios octaédricos e deixando 4 sítios octaédricos vazios (vacâncias), como mostrado na tabela 3.1. As camadas em sítios puramente octaédricos são ocupadas por $10\frac{2}{3}$ íons de alumínio. Um modelo alternativo mas similar para o spinel poderia ser $\text{O}_4\text{Al}_{16-x}^{\text{vi}}[\text{Al}_x\text{Si}_4\text{O}_{4-x}]^{\text{iv}}\text{O}_{32}$ onde a possibilidade de somente x (< 4) íons de alumínio ocupando somente sítios tetraédricos é levado em consideração. O primeiro modelo é mais conveniente para o spinel ordenado ideal ou hipotético enquanto que o último é mais apropriado para o spinel menos ordenado, complexo e altamente instável que pode ser concebido como a fase anterior a formação do Al-Si spinel ordenado.

Os resultados de análise de infravermelho sugerem um aumento inicial do conteúdo de íons de alumínio com coordenação 4 quando a fase Al-Si spinel ou a mulita 2:1 é formada. Este valor decresce gradualmente com o aumento da temperatura de tratamento térmico até que a mulita 3:2 seja formada. Aparentemente, os íons de alumínio preferem a coordenação octaédrica, mais favorável para a formação das fases estáveis ou fases de equilíbrio, devido a sua energia eletrostática mínima ou excesso de energia livre (ΔG) (32).

Tabela 3.1- Distribuição dos íons para a estrutura spinel normal e Al-Si spinel segundo o modelo de camadas da Figura 3.6.A (Ref. 32)

Spinel Normal	Spinel Al-Si Proposto	
	Modelo I	Modelo II
16 O ⁻²	16 O ⁻²	16 O ⁻²
8 A ⁺² , 5 1/5 B ⁺³	4Si ⁺⁴ , x Al ⁺³ (4-x)O, (16-x)Al ⁺³ , x O	4Si ⁺⁴ , 4Al ⁺³ , 1 1/3 Al ⁺³ , 4O
16 O ⁻²	16 O ⁻²	16 O ⁻²
10 2/3 B ⁺³	10 2/3 Al ⁺³	10 2/3 Al ⁺³
etc.		
↓	↓	
A ₈ B ₁₆ O ₃₂	Si ₄ Al ₁₆ O ₃₂

Figura 3.6 - (A) Estrutura em camadas da estrutura spinel AB₂O₄ e (B) Célula unitária da estrutura spinel (Ref 32, 39)

A identidade e a composição da fase cubica estando determinada é necessário esclarecer a relação desta fase com a exoterma aguda que ocorre $\sim 980^\circ\text{C}$. A origem desta exoterma tem sido atribuída a várias efeitos tais como: (a) cristalização de γ -alumina, (b) cristalização de quartzo, (c) cristalização de cristobalita, (d) formação de Al-Si spinel, (e) nucleação de mulita, etc. (32).

Os resultados de análise de raio-x e infravermelho para géis de $\rightarrow$ mulita (3:2) tratados termicamente indicam que a exoterma a $\sim 980^\circ\text{C}$ se deve às reações de liberação de sílica amorfa e de formação de Al-Si spinel que ocorrem concorrentemente. A sequência de reações acima pode ser compreendida através de uma consideração teórica sobre as reações químicas termodinamicamente possíveis durante o tratamento termico (32).

A equação 3.1 revela que a formação do spinel e da mulita (2:1) prossegue gradualmente com uma continuidade composicional e estrutural. A estrutura e a composição do spinel formado nesta sequência de reação é consistente com a estrutura $\text{O}_4\text{Al}_{12}^{\text{VI}}[\text{Al}_4\text{Si}_4]^{\text{IV}}\text{O}_{32}$ formulada anteriormente.

A entalpia liberada determina a intensidade da exoterma correlacionada com a extensão da formação da fase spinel e com a liberação de sílica amorfa. Uma liberação gradual de sílica amorfa e uma formação gradual de spinel ocorrerá se o gel de mulita for mantido em tratamento térmico de equilíbrio por um longo período de tempo em uma temperatura abaixo da temperatura do pico exotérmico de $\sim 980^\circ\text{C}$. Esta transformação gradual de spinel para mulita (2:1) sob tratamento térmico em equilíbrio pode explicar as conclusões errôneas de alguns $\rightarrow$ pesquisadores que atribuíram à formação de mulita como a possível causa da exoterma a $\sim 980^\circ\text{C}$. A taxa de transformação de spinel para mulita (2:1) é controlada por muitos fatores e a interrelação e complexidade destes fatores tem sido a causa de tanta controvérsia (32).

3.3.b— Os Mecanismos de Formação da Mulita

A sequência de reação de transformação do Al-Si spinel para mulita (2:1) é um processo gradual e contínuo devido à grande semelhança na composição e

na estrutura destas duas fases.

De acordo com o modelo proposto para a composição do Al-Si spinel cúbico, $\text{O}_4\text{Al}_{16-x}[\text{Al}_x\text{Si}_4\text{O}_{4-x}]^{\text{VI}}\text{O}_{32}$, e os conteúdos dos íons de alumínio com coordenação tetraédrica no Al-Si spinel (< 25%), na mulita (2:1) (58,3%) e na mulita (3:2) (55,5%), a formação de mulita (2:1) a partir do spinel envolveria inevitavelmente uma redistribuição de íons de alumínio, provavelmente via difusão na rede, através da qual alguns íons octaédricos de alumínio migrariam para para sítios tetraédricos, causando o aumento do conteúdo de íons de alumínio com coordenação tetraédrica.

A presença de um grande número de vacâncias e a ocorrência de um mecanismo de reação ordenado pode servir para atingir este processo, originando um aumento gradual da cristalinidade e das forças de ligação iônica.

A formação de mulita (3:2) a partir da mulita (2:1) é muito mais complicada que a redução de íons de alumínio com coordenação 4 porque estas duas fases possuem composições, volumes de célula unitária, concentrações de defeitos cristalinos e morfologia diferentes.

Aparentemente, a mulita (2:1) tem um grau de ordem maior, com respeito à sua alta concentração de vacâncias, em comparação com a mulita de equilíbrio (3:2). Portanto, a transformação de mulita (2:1) para mulita (3:2) envolve uma substituição randomica de alumínio por íons de silício. Com mais silício substituído, haverá poucas vacâncias restantes e a correlação entre elas se torna mais difícil, conseqüentemente, as reflexões da superestrutura são mais difusas e a largura entre os domínios menores (32).

Resultados experimentais demonstram que a mulita (3:2) tem um volume de célula unitária menor que aquele da mulita (2:1). Isto sugere que um conteúdo de sílica maior que aquele encontrado na mulita (2:1) geraria uma substituição entre cátions de alumínio e silício. Como os comprimentos de ligação iônica de $\text{Al(IV)}-\text{O}$, $\text{Al(VI)}-\text{O}$ e $\text{Si}-\text{O}$ são 0,1971, 0,1852 e 0,1740 nm, respectivamente, a substituição de Al(IV) por silício, inevitavelmente diminuiria as dimensões da célula da mulita (3:2) e reduziria o conteúdo de íons com coordenação tetraédrica. Este fato pode oferecer uma explicação satisfatória da redução do conteúdo de íons tetraédricos de alumínio citada acima.

Altas temperaturas de tratamento térmico e períodos de tratamento em equilíbrio longos são muito efetivos para o aumento do processo de substituição ($2\text{Si} + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al} + \text{O}$). Um alto grau de cristalinidade com ligações iônicas fortes também contribuem para a redução das dimensões da célula unitária ou volume da célula na mulita (3:2) sinterizada. A disponibilidade de átomos de silício e oxigênio para a reação de substituição é creditada à sílica amorfa formada durante a reação térmica a $\sim 980^\circ\text{C}$.

De acordo com o processo de substituição acima, uma vacância é eliminada para cada 2 íons de alumínio sendo substituídos por íons de silício. Os átomos de oxigênio representam uma condição essencial durante a evolução da

mulita (2:1) para mulita (3:2). Estas observações são consistentes com o fato que poucas vacâncias estão presentes na mulita ortorrômbica e que as reflexões de super rede são mais difusas (32).

A evolução detalhada do gel de mulita para a fase cristalina pode ser descrita da seguinte maneira:

A quantidade de sílica liberada na primeira exoterma está sendo utilizada no processo de substituição de $2\text{Si} + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al} + \text{O}$ a fim de atingir a formação da mulita de equilíbrio (3:2). Então, se a sílica é extraída por ataque químico total ou parcial, não haverá sílica suficiente para que o processo de substituição seja completo e em teoria a mulita (2:1) deveria persistir indefinidamente independentemente de tratamentos térmicos posteriores. Na prática, a mulita (2:1) formada se decompõe para formar as fases estáveis em alta temperatura: mulita (3:2) e coríndon, como a seguir:

Portanto, o coríndon obtido em experimentos com ataque químico por alguns investigadores é um resultado da decomposição da mulita (2:1) e não da cristalização de γ -alumina. Um argumento similar se aplica para o caso da cristalização de cristobalita na transformação de metakaolinita (46% em peso de Al_2O_3) em mulita. Neste caso, a sílica amorfa liberada a $\sim 980^\circ\text{C}$ pode ser mais que suficiente para o processo de substituição de silício por alumínio e o excesso de sílica é transformado em cristobalita (32).

Acredita-se que a reação de equilíbrio $2\text{Si} + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al} + \text{O}$, que é reversível, seja a responsável pela existência de uma solução sólida entre as mulitas (3:2) e (2:1) (32).

Com base neste resultado conclui-se que a transformação termica da mulita (2:1) para mulita (3:2) é a causa da segunda exoterma na transformação de kaolinita e alguns geis.

As origens e as transições de fase durante a formação de mulita em um sistema alumino-silicato independentemente dos materiais precursores e do processo de preparação são sumarizadas na figura 3.7.

Tem-se que o processo de ordenamento que ocorre na estrutura durante a transformação da fase spinel para a mulita (2:1) é bastante sensível à escolha dos materiais precursores e aos métodos de preparação desenvolvidos (14, 16, 32, 40, 41), pois estes podem introduzir muitas variações no excesso de energia livre dos sistemas de mulita que ditam fundamentalmente a taxa de ordenamento no precursor spinel (identificada pela intensidade da primeira exoterma) e o comportamento de cristalização nos sistemas alumino-silicatos (32).

A intensidade desta segunda exoterma representa a taxa com que a mulita (2:1) se transforma em mulita (3:2) e esta taxa é controlada por muitos fatores. A ausência desta exoterma em mulitas obtidas por fusão, plasma e alguns geis pode ser devido a variações estruturais inerentes como resultado dos materiais de partida utilizados e dos processos de preparação adotados (32).

Figura 3.7 – Vias esquemáticas para as transformações de fase para a evolução de formação de mulita (Ref. 32).

A influência dos materiais de partida sobre o comportamento de transformação amorfo-cristalina de géis de mulita pode ser observada na figura 3.8, a influência da quantidade de solvente e do método de introdução de água que são parâmetros que dependem do método de preparação podem ser vistos nas figuras 3.9 e 3.10, respectivamente.

Figura 3.8 – Curvas DTA para xerogéis de mulita preparados com TEOS-boemita (curva inferior) e sol de sílica-nitrato de alumínio (curva superior) (Ref. 14)

Figura 3.9 – Curvas DTA para xerogéis de mulita preparados com $Al(NO)_3 \cdot 9H_2O$ e TEOS gelificados em 10ml (curva inferior) e 30 ml (curva superior) de etanol (Ref. 14).

Figura 3.10 — A ocorrência e a intensidade do pico de cristalização da mulita $\sim 980^{\circ}\text{C}$ a partir de um gel com composição $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ estão relacionados com a condição de hidrólise da mistura estequiométrica de $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ e $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ em álcool. (A) A solução é hidrolisada vigorosamente com excesso de água; (B) a solução é hidrolisada na umidade do ar dentro de horas; (C) a solução é hidrolisada extremamente lenta pela umidade do ar em um período de 90 dias sob agitação (Ref. 40).

A figura 3.11 apresenta a diferença entre os comportamentos típicos entre xerogéis coloidais e poliméricos. Os xerogéis poliméricos apresentam, em geral, um comportamento muito similar ao comportamento da reação metakaolinita-mulita onde são observadas exotermas a $\sim 980^{\circ}\text{C}$ e 1250°C . Os xerogéis coloidais exibem um comportamento radicalmente diferente quando submetidos a tratamento térmico, isto é, em geral, somente um pico exotérmico muito larga associada à formação de mulita ocorre entre a região de 700°C até acima de 1250°C (14, 40). Estes comportamentos distintos ocorrem devido aos diferentes mecanismos cinéticos de formação de mulita apresentados por estas duas classes de géis. O mecanismo de crescimento dos géis coloidais é controlado por difusão e segue o modelo de Avrami (81), com um processo de nucleação essencialmente completo antes que um crescimento substancial dos grãos ocorra; enquanto que os géis poliméricos exibem um mecanismo controlado por nucleação com um processo de crescimento controlado pelo contorno da partícula do gel. Quanto a cinética de formação de mulita existe duas diferenças significantes entre os géis coloidais e poliméricos: em primeiro lugar, o tempo de indução apresentado pelos géis

coloidais não ocorre nos géis poliméricos em temperaturas entre 940 e 1160°C; em segundo lugar, o tamanho médio dos cristais aumentam com o aumento da taxa de conversão para os géis coloidais mas permanecem constantes nos géis poliméricos. Existe, também, uma grande diferença entre as energias de ativação para formação de mulita a partir destes dois tipos de géis, sendo que para o tipo coloidal o valor é de 1028 ± 37 KJ/mol, enquanto que para o tipo polimérico este valor é bem menor, 293 – 362 KJ/mol (81). Uma energia de ativação menor para os géis poliméricos é esperada já que a temperatura inicial de formação de mulita ($\sim 980^\circ\text{C}$) destes está aproximadamente 300°C abaixo daquela dos géis coloidais (1250°C) (81).

Deste que as curvas DTA medem a mudança de temperatura diferencial a uma taxa de aquecimento constante, onde a mudança de temperatura é proporcional à taxa de transformação, o pico da curva DTA indica um aumento e uma queda desta taxa, e a posição do pico indica a temperatura na qual a taxa de reação é máxima. Picos agudos na curva DTA, tais como o apresentado na figura 3.11 para os géis poliméricos, sugerem somente que a taxa de formação de mulita aumenta e diminui muito rapidamente tal que nenhuma indicação sobre a extensão da conversão é dada. Isto é consistente com o fato que os géis poliméricos não apresentam tempo de indução e a taxa decai drasticamente após a reação inicial; nos géis coloidais o período de indução é seguido de um aumento gradual da taxa de reação o que leva à formação de um pico exotérmico na curva DTA a $\sim 1250^\circ\text{C}$ muito largo (81).

Yoldas (40) encontrou em seus estudos através da análise térmica diferencial (figura 3.10) que xerogéis com alto grau de polimerização apresentam um único pico exotérmico, muito agudo, $\sim 980^\circ\text{C}$; este pico está relacionado com a formação direta de mulita ortorrômbica a partir do material amorfo. Diminuindo-se a taxa de polimerização a curva de aquecimento apresenta 2 picos exotérmicos ($\sim 980^\circ\text{C}$ e 1250°C). Com uma redução mais brusca da taxa de polimerização, ou seja, um grande aumento da taxa de hidrólise, só ocorrerá a formação de um pico bastante difuso em torno de 1250°C . A ocorrência e intensidade do pico exotérmico $\sim 980^\circ\text{C}$ parece estar fortemente relacionada com o grau de intimidade e homogeneidade das ligações alumínio-silício na rede do gel (40).

Figura 3.11 – Quando a composição $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ é formada pelo método polimérico ela mostra um pico exotérmico agudo na análise de DTA aproximadamente a 980°C e se transforma em mulita. Quando a mesma composição é formada por precursores coloidais esta exoterma não ocorre (Ref. 8).

3.4 – Principais Métodos de Preparação de Mulita pelo Processo Sol-Gel

Géis de mulita sintetizados por diferentes técnicas de preparação e/ou precursores apresentam variações significativas em suas estruturas internas que modificarão a sinterização, cristalização e microestruturas da cerâmica resultante (28, 32, 40, 41).

A figura 3.12 apresenta modelos esquemáticos das possíveis estruturas para os diversos métodos de preparação. Para as misturas mecânicas de partículas de SiO_2 e Al_2O_3 (modelo A) o grau de reatividade é baixo e são necessárias altas temperaturas de sinterização ($1700 - 1800^\circ\text{C}$) para a obtenção de mulita homogênea, pois os componentes se cristalizam independentemente (formando cristobalita e γ e α -alumina) e somente uma pequena quantidade de mulita é formada a 1250°C , enquanto uma quantidade considerável de cristobalita e α -alumina permanecem até as altas temperaturas citadas acima. O modelo B foi elaborado para os géis coprecipitados (coloidais), que consistem de uma parte interna relativamente rica em alumina e uma parte externa rica em sílica (os gradientes de concentração podem ser alterados pelos métodos de preparação). A estrutura de minerais do grupo da kaolinita é representada por camadas alternadas de tetraedros de SiO_4 e octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$ (modelo C), tal que os

componentes SiO_2 e Al_2O_3 são misturados principalmente na direção perpendicular às camadas e não ocorre mistura dentro de cada camada. O modelo D representa o estado vítreo (próprio dos géis poliméricos) constituído por uma rede randômica tridimensional com uma mistura de poliedros com a coordenação formada por SiO_2 e Al_2O_3 (16).

Figura 3.12 – Modelos esquemáticos de estrutura para os materiais iniciais: (A) gel misto, (B) gel coprecipitado, (C) mineral kaolin, (D) material vítreo (da Ref. 16).

Os géis coloidais de mulita são também chamados de géis difásicos pois suas microestruturas apresentam as fases sólida e líquida após a sinterização, enquanto que os géis poliméricos são chamados de monofásicos (ou fase única) pois suas microestruturas não apresentam a fase líquida (7, 13, 14, 15, 42). A diferença entre estes tipos básicos de microestruturas é apresentada na figura 3.13.

As amostras obtidas a partir de géis poliméricos possuem microestruturas com grãos equiaxiais quando sinterizadas. Esta característica é ideal para obtenção de transparência no infravermelho. Quando as amostras são obtidas a partir de géis coloidais as microestruturas são compostas de grãos aciculares que favorecem a densificação que torna o material resistente à deformação mecânica (43).

A seguir passamos a apresentar os métodos e precursores mais usados na preparação de mulita pelo processo sol-gel.

Figura 3.13 – Microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de géis coloidais (a) e poliméricos (b) de mulita sinterizados a 1700°C por 6 h em atmosfera ambiente (barra = 2µm). A micrografia do gel coloidal (a) apresenta poros angulares, predominantemente em junções de 3 grãos, originados pela extração da fase vítrea (proveniente da presença de líquido durante a sinterização) por ataque químico (Ref. 15).

3.4.1 – Mistura de Sólidos Coloidais de Alumina e Sílica (Método da Heterocoagulação)

A reatividade da mistura de pós convencionais de α -alumina e sílica é baixa, fato que dificulta a formação de mulita em baixas temperaturas. Por outro lado, a mistura alumina amorfa-sílica é bastante reativa, mas este tipo de preparação não é ideal, pois sob tratamento térmico ocorre formação de uma segunda fase, a α -alumina. Portanto, torna-se necessário elaborar uma mistura de alta reatividade com transformação total em mulita quando submetida a sinterização.

Observando-se as transformações que ocorrem durante a mulitização da kaolinita via metakaolinita (§ 3.3) vimos que existe uma fase spinel, formada $\sim 980^\circ\text{C}$, com estrutura cristalina similar à da γ -alumina (Al-spinel) e composição química de aluminossilicato. Esta fase se transforma totalmente em mulita a 1250°C . Desta forma, a síntese de mulita através de uma mistura γ -alumina e sílica coloidais geraria uma estrutura spinel com a composição desejada para se promover a transformação spinel-mulita.

A possibilidade da síntese desta estrutura spinel desejada se deve

ao fato de que a estrutura spinel defeituosa da γ -alumina (somente $21\frac{1}{3}$ dos 24 cátions estão presentes na célula unitária e estes estão distribuídos randomicamente através dos 24 sítios disponíveis na rede (39)) absorverá átomos de silício quando o contacto entre estes dois materiais se dá em escala submicrônica (dada por exemplo pelo processo sol-gel). Os íons de silício completarão o número de cátions da estrutura spinel defeituosa da γ -alumina transformando-a numa estrutura spinel normal.

A difusão de sílica para a estrutura da γ -alumina seria análoga, mas, em direção oposta à rejeição do excesso de sílica durante a transformação metakaolinita $\rightarrow$ Al-Si spinel (44).

Como os pontos isoelétricos da γ -alumina está $\sim 8,0$ e o da sílica está $\sim 2,0$ (24, 45), as partículas de alumina dispersadas em uma solução de $\text{pH} < 9$ tem uma carga eletrostática positiva e partículas de sílica em solução de $\text{pH} > 2$ apresentam uma carga negativa. Desta maneira, uma dispersão coloidal mista de Al_2O_3 e SiO_2 com pH entre 2 e 9 pode heterocoagular devido à atração eletrostática mútua, formando uma dispersão de partículas compostas (44 - 46).

Dependendo das quantidades relativas de cada componente, a mistura tem consistência de um semi-fluido tendendo para um gel espesso. A fluidez, que é vital para o processo de homogeneização na etapa que precede a gelificação para que não haja formação de aglomerados de alumina e sílica, é feita por ajuste de pH da solução, ou seja, controlando-se a repulsão eletrostática interparticular (44).

No método de gelificação utilizado por Ghate et al. (44) a solução de sílica é adicionada lentamente à suspensão de γ -alumina, e a dispersão é homogeneizada em $\text{pH} \sim 5$. Este valor de pH manterá a repulsão eletrostática entre partículas compostas (segundo a tabela 2.1 e as equações 2.11 e 2.12). Após a etapa de homogeneização o pH da solução é elevado para um valor entre 6 e 7 através da introdução de NH_4OH . Este valor de pH diminuirá a repulsão eletrostática entre as partículas compostas e com a solução devidamente concentrada ocorrerá a gelificação da mesma.

A multilitização dos corpos obtidos pela prensagem dos pós preparados com precursores coloidais ocorre em temperaturas acima de 1250°C , mas temperaturas superiores a 1400°C e longos períodos de tratamento térmico são necessários para que uma multilitização completa ocorra (44). A não formação de α -alumina para temperaturas de tratamento superiores a 1400°C e a presença de cristobalita somente nos primeiros estágios de sinterização sugerem que a reação de formação de mulita se dá via difusão e rearranjo da unidade estrutural spinel, de acordo com a proposta inicial (44).

Temperaturas tão altas quanto 1650°C são necessárias para obter uma densificação de 98% da densidade teórica ($3,17 \text{ g cm}^{-3}$), semelhantemente ao que ocorre no processo convencional com excessão que a homogeneidade do sistema neste caso é maior (44 - 47).

3.4.2 – Mistura de Sal de Alumínio e Alcóxido de Silício

A mistura sal-alcóxido apresenta uma reatividade intermediária dentro das misturas possíveis para a preparação de mulita via sol-gel. Esta escolha é feita quando se deseja obter um produto final economicamente mais viável que aquele obtido pela mistura alcóxido-alcóxido.

Dos sais de alumínio citados na literatura, o nitrato é o mais utilizado (§ 2.4.2) (8, 13, 14, 16, 17, 43, 49 - 53) enquanto que os sulfatos (41, 54) e os cloratos (14) são menos frequentes. Desta forma, uma descrição mais detalhada dos métodos de preparação utilizando nitrato de alumínio será apresentada

Controlando-se a taxa de hidrólise da mistura nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e tetraetoxissilano de silício ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) pode-se obter dois tipos básicos de géis: os géis difásicos (ou coloidais) que consistem de "fases" não cristalinas discretas de sílica (ou rica em sílica) e de alumina (ou rica em alumina); e géis monofásicos (ou poliméricos) onde a sílica e a alumina são misturadas em escala atômica formando uma única fase não cristalina. Os métodos clássicos de preparação destes dois tipos de géis são apresentados no trabalho de Hoffman et al. (14) e Okada et al. (16).

3.4.2.a – Géis Monofásicos (Poliméricos)

A mistura dos precursores é feita em etanol absoluto e a água de cristalização do nitrato, liberada após a dissolução, é utilizada para a reação de hidrólise. A solução é mantida a 60°C até que ocorra a gelificação (~ 2 semanas) e a secagem é feita em ar.

Sabe-se que em soluções de sais de alumínio mantidas a ~ 60°C em pH ácido ocorre a formação de um precipitado (hidróxido de alumínio) que se mantém amorfo por vários dias (55). Quando o sal utilizado é um nitrato, os próprios íons NO_3^- atuam como agente peptizante do precipitado de modo que um sol de alumínio verdadeiro é formado (56).

É conhecido também que nas reações de hidrólise-policondensação do alcóxido de silício em pH ácido e baixa concentração de água há formação de espécies poliméricas de silício.

Assim sendo na solução total as espécies poliméricas de silício se interconectam com as espécies de alumínio formando uma rede polimérica e a gelificação se dará através de reações químicas. Os xerogéis obtidos são transparentes.

Como a hidrólise neste método de preparação ocorre de maneira controlada este método é chamado de método de hidrólise lenta (14, 16).

3.4.2.b – Géis Difásicos (Coloidais)

Os géis difásicos são preparados pela adição rápida de NH_4OH à solução de nitrato de alumínio, TEOS e etanol absoluto em temperatura ambiente (16).

Sabe-se que quando uma solução ácida de sal de alumínio é precipitada pela introdução rápida de uma base em temperatura ambiente, um sólido gelatinoso é formado e se este é mantido em $\text{pH} \sim 10$ e envelhecido por um tempo mínimo de 24 horas na solução-mãe, haverá a formação de baienita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (41, 55), é conhecido também que a hidrólise de TEOS em meio básico dá origem de partículas $\text{Si}(\text{OH})_4$ (41, 56). As partículas dos hidróxidos formados crescem muito rapidamente até $\sim$ de 100 nm.

Assim, este método de preparação desenvolvido por Okada et al. (16) conduz a uma dispersão coloidal. A gelificação é promovida pela desidratação da solução, de forma que a medida que esta ocorre um número maior de ligações $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ é formado (41). Os géis obtidos são brancos (16, 55).

Como a hidrólise dos materiais de partida é muito rápida, este método é chamado de método de hidrólise rápida (16).

A estrutura dos xerogéis obtidos por hidrólise rápida e lenta podem ser representadas pelos modelos (B) e (D) da figura 3.12.

3.4.2.c – Cristalização dos Géis Monofásicos e Difásicos

As curvas térmicas diferenciais dos géis monofásicos e difásicos obtidos a partir da mistura de sal de alumínio e TEOS apresentam os comportamentos típicos dos sistemas poliméricos e coloidais discutidos anteriormente. A dependência da intensidade da primeira exoterma em função da quantidade de etanol utilizada durante a preparação é mostrada na figura 3.9.

A curva de formação de mulita em função da temperatura de tratamento térmico obtida por difração de raio-x para os géis de hidrólise lenta e hidrólise rápida (57) é apresentada na figura 3.14. Nos xerogéis de hidrólise lenta, a formação de mulita tem início em torno de 900°C e cresce rapidamente em quantidade até 1000°C . A quantidade de mulita se torna constante entre 1000 e 1100°C e volta a crescer gradualmente até 1400°C . Acima desta temperatura ocorre uma saturação na formação de mulita. Nos xerogéis de hidrólise rápida, a formação de mulita ocorre em torno de 1100°C e cresce abruptamente até 1150°C ; acima desta temperatura ocorre um aumento gradual até 1600°C . A diferença entre os dois tipos de comportamento é devido à formação ou não de mulita, simultaneamente à fase spinel em torno de 980°C (57).

Figura 3.14 – A formação de mulita preparada a partir dos xerogéis de hidrólise lenta (○) e hidrólise rápida (●) é estudada através da intensidade relativa de raios-x (onde CaF_2 é utilizado como material padrão) em função temperatura de tratamento térmico. (Ref. 57).

Nenhuma referência foi citada na literatura sobre as propriedades mecânicas dos corpos preparados a partir destes dois tipos de xerogéis.

3.4.3 – Mistura Alcóxido-Alcóxido

Este método apresenta homogeneidade a nível molecular (na ordem de 20 a 50 Å) e baixas temperaturas de processamento (58).

A obtenção de homogeneidade no nível citado acima depende da manipulação das cinéticas de reações durante a preparação do sol.

No caso do sistema sílica-alumina onde a cinética de reação de hidrólise-condensação dos alcóxidos de silício é muito mais lenta que aquela dos alcóxidos de alumínio a obtenção de homogeneidade em escala molecular dependerá da taxa de hidrólise utilizada. Quando a hidrólise é rápida (géis coloidais) haverá precipitação ou auto-condensação entre os grupos $\text{Al}-\text{OH}$ e a extensão das heterogeneidades varia de alguns ângströms a vários microns. Estas heterogeneidades podem ser reduzidas ou praticamente eliminadas quando a introdução da água é feita de maneira controlada (géis poliméricos) (59). Géis mistos, isto é, polimérico-coloidais podem ser obtidos quando a taxa de hidrólise não se situa em um dos dois extremos citados acima.

Somente os casos com taxas de hidrólises extremas, total e lenta.

serão descritos nesta revisão e os respectivos métodos recebem as seguintes denominações : Método de Yoldas, quando a hidrólise é realizada com excesso de água, e Método da Hidrólise Lenta, quando a água para hidrólise é obtida da umidade ambiente.

3.4.3.a – Método de Yoldas

Este método consiste na preparação de um sol coloidal de alumina no qual o alcóxido de silício (TEOS) é introduzido

A obtenção de um sol de alumina transparente e homogêneo é crítica para um bom desenvolvimento deste método (8, 25, 60)

O Sol Precursor de Alumínio

A etapa inicial para a preparação do sol de alumínio depende da temperatura da água utilizada na reação de hidrólise. As diversas possibilidades são apresentadas a seguir (§ 2.5.2)

Quando a solução resultante da reação de hidrólise é mantida a $T > 80^\circ\text{C}$ (equação 2.17), há formação de fibrilas de boemita de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$ de comprimento que não apresentam nenhuma mudança observável no tamanho e estrutura quando a solução é submetida a envelhecimento (26).

No entanto, se o produto de hidrólise é mantido em temperaturas inferiores a 80°C (equação 2.18) partículas amorfas massivas e de forma irregular são produzidas. Esta fase amorfa é instável quando submetida a envelhecimento por um tempo mínimo de 24 horas e em temperatura inferior a 80°C se converte na fase cristalina constituída por grandes cristais triangulares e retangulares (26). Esta transformação de fase leva a uma mudança de composição que requer transporte de material na solução via processo de dissolução-recondensação (40) do tipo:

A conversão da fase amorfa para baierita na equação 3.4 pode ser limitada pela taxa de dissolução da fase amorfa, o nível de saturação do meio líquido e pela taxa de recristalização. Se a fase amorfa produzida por hidrólise a frio for aquecida imediatamente após a sua formação a $T > 80^\circ\text{C}$ não haverá formação de baierita (26).

O monohidróxido de alumínio amorfo obtido a partir da reação de hidrólise do alcóxido de alumínio $(\text{Al}(\text{OR})_3)$ apresenta grupos OR remanescentes cuja concentração depende da temperatura de hidrólise e quantidade de grupos OR na solução. A estrutura do monohidróxido amorfo é estruturalmente instável sem a presença dos grupos OR. Desta forma, quando a liberação vigorosa destes grupos é promovida pela hidrólise a quente a estrutura estável da boemita que está mais próxima da estrutura do monohidróxido de alumínio amorfo (equação 2.18), terá condições de ser formada enquanto que a liberação controlada dos grupos OR para hidrólise e envelhecimento em $T < 80^\circ\text{C}$ permite uma mudança estrutural mais controlada e, então, a baierita é formada (26).

Como o número de íons hidroxila na estrutura da baierita é maior que na estrutura do monohidróxido amorfo de alumínio e na estrutura da boemita o efeito de solvatação sobre o íon de alumínio da baierita sofre um aumento significativo e como consequência somente os dois monohidróxidos podem ser peptizados para formarem um sol de alumínio (26, 40).

Como a hidrólise dos alcóxidos de alumínio prossegue rapidamente seguida por reações de polimerização, colóides de composição $\text{Al}_n\text{O}_{(n-1)}\text{OH}_{(n+2)}$ (assumindo polimerização linear) são formados (26). Então, se desejamos formar um sol de alumínio uma quantidade específica de certos eletrólitos, mais usualmente certos ácidos, devem ser introduzidos na solução mantida em temperatura acima de 80°C (61).

Os seguintes requisitos (61) parecem ser importantes na escolha dos ácidos a serem utilizados na peptização do sol de alumina:

- 1) O ânion dos ácidos não deve formar complexos com os íons de alumínio. Isto se deve ao fato de que os complexos de alumínio impossibilitam a formação das ligações alumínio-silício na preparação do gel de mulita;
- 2) O ácido deve ser suficientemente forte para produzir o efeito de carga necessário em quantidades relativamente pequenas em relação à concentração de monohidróxido de alumínio. Em outras palavras, a quantidade de ácido não deve ser grande o suficiente para prevenir a formação de ligações contínuas entre o alumínio e o silício através de um oxigênio ou hidroxila.

Os ânions dos ácidos minerais mais indicados são NO_3^- e Cl^- ; os ânions F^- e SO_4^{2-} não são indicados por formarem complexos com o íon Al^{+3} . Entre os ácidos orgânicos os mais indicados são o ácido acético e o tricloroacético (61).

A quantidade de eletrólito necessária para promover a peptização numa dispersão coloidal de monohidróxido de alumínio é determinada em função da razão molar ácido/monohidróxido de alumínio e não pelo valor do pH do sol; a razão molar mínima necessária é de 0,03 (Yoldas (61)). Nestas condições, a peptização leva dias, mas, este período pode ser reduzido aumentando-se a quantidade de ácido. Contudo, a natureza do gel resultante é muito afetada pela quantidade de ácido presente.

A figura 3.15 mostra o efeito da natureza do ácido e da razão molar ácido/alcóxido sobre o volume de gelificação do sol de alumina preparado pelo método de Yoldas. As características do gel obtido (monoliticidade e transparência) depende dos diferentes valores da razão molar ácido/monohidróxido de alumínio.

O decréscimo inicial do volume de gelificação (volume final do sol após a gelificação) (figura 3.15) é causado pela redução da repulsão eletrostática entre os colóides de monohidróxido de alumínio, que permite uma aproximação maior entre as partículas durante a gelificação. Esta redução é promovida pela adsorção dos ânions do ácido pelas mistelas positivas das partículas coloidais do sol de alumínio que se deslocam para um estado mais neutro (18). O crescimento do volume de gelificação observado para uma razão molar acima de 0,07 é devido ao efeito eletrolítico de reversão de carga das partículas coloidais de monohidróxido de alumínio quando um excesso de ânions são adsorvidos de forma; a repulsão eletrostática aumenta e durante a gelificação a aproximação entre as partículas é pequena (18).

Embora os ácidos orgânicos, tal como o ácido acético, reduzam o volume de gelificação (figura 3.15), não ocorre um aumento de volume notável para uma razão molar superior a 0,07. Este comportamento é explicado levando-se em conta que estes ácidos são eletrólitos fracos e não conseguem promover uma reversão de carga suficiente nas partículas coloidais de modo a promover uma grande repulsão eletrostática (18).

Yoldas (61) observou que durante a peptização ocorrem mudanças na forma e no tamanho das partículas do sol de alumínio. Estas mudanças dependem também do tipo de ácido utilizado. A tabela 3.II apresenta o intervalo de tamanho das partículas coloidais em função da razão molar ácido/alcóxido quando o ácido HCl é usado para peptização.

Figura 3.15 – Efeito da concentração e natureza do eletrólito sobre o volume de gelificação de um sol de alumina preparado pelo método de Yoldas . As regiões achuradas indicam os intervalos de razão molar ácido/hidróxido onde alumina monolítica pode ser obtida quando ácidos inorgânicos (A) ou orgânicos são utilizados para a peptização do sistema (Ref. 18).

Tabela 3 II– Efeito da Concentração de Ácido sobre o Tamanho de Partícula do Sol de Alumínio (Ref. 61).

Razão Molar Ácido/Alcóxido	Intervalo de Tamanho
0,020	≈ 50–350 Å redonda
0,035	≈ 50–350 Å redonda
0,070	≈ 100–200 Å de largura, 400–500 Å comprimento
0,140	≈ 100–200 Å de largura, 100–1000 Å comprimento
0,21	≈ 100–200 Å de largura, 100–1000 Å comprimento

A quantidade de ácido (ou eletrólito) utilizada na peptização também influência na morfologia de poros do gel de alumina resultante. O volume poroso passa por um máximo de 0,43 cm³. g⁻¹ (63% do volume) quando a razão molar ácido/monohidróxido está em torno de 0,07, enquanto que a área superficial BET

decrece de 220 para 160 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ quando o conteúdo de ácido aumenta. A distribuição dos tamanhos de poro é mais estreita para a concentração de ácido igual a 0,07 mol (18).

Estes resultados mostram que a razão molar ácido/monohidróxido igual a 0,07 é a ideal para a preparação do sol de alumínio, pois uma maior concentração de Al_2O_3 é obtida (20 % em peso), o tamanho das partículas do sol tem uma variação menor de tamanho que resulta em um sol homogêneo e a distribuição do tamanho de poros é mais estreita.

O Sol de Mulita

A preparação do sol de mulita é feita pela introdução do alcóxido de silício (TEOS) no sol coloidal de alumínio preparado com razão molar água/alcóxido de alumínio igual a 100 e temperatura de hidrólise $> 80^\circ\text{C}$ e peptizado com uma razão molar ácido/monohidróxido de alumínio igual a 0,07 (60).

A homogeneização da mistura apresenta dificuldades, devido a imiscibilidade do alcóxido de silício em água e o curto tempo de gelificação do sol de mulita. A imiscibilidade do TEOS em água pode ser resolvida com a introdução de álcool (etanol) como solvente mútuo. Para reduzir a quantidade de álcool necessária o sol de alumínio deve ser inicialmente concentrado (40) e a maior concentração do sol de alumina é obtida com a razão ácido/monohidróxido igual a 0,07 (entre 15 e 20% em peso equivalente de Al_2O_3) (8).

Na polimerização, os grupos hidroxila dos colóides de $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagem com o $\text{Si}(\text{OR})_4$, criando grupos $\text{Si}-\text{O}$ quimicamente ligados ao redor e entre os colóides de alumina (equação 3.5) (40).

Géis transparentes são obtidos após a secagem. Embora a formação de ligações químicas ocorra entre o alumínio e o silício, a homogeneidade é limitada pelo tamanho dos colóides (10 a 30 nm). Neste caso, os contornos dos grãos formados são ricos em sílica (40).

Quando o material formado é submetido a uma análise térmica diferencial não há ocorrência do pico exotérmico a 980°C . Para temperaturas acima de 1250°C a fase mulita já pode ser detectada por difração de raio-x (40).

3.4.3b – Método de Hidrólise Lenta

Uma das soluções geralmente adotadas para reduzir as diferenças de reatividade entre os alcóxidos que formam uma composição binária e para evitar a precipitação de hidróxidos é realizar uma hidrólise muito lenta,

introduzindo-se a água de hidrólise de uma maneira controlada no sistema. Isto é feito na maioria das vezes utilizando a umidade do ar ambiente (40, 59).

Um estudo comparativo e bastante elucidativo das reações de hidrólise-condensação através da técnica de ressonância magnética nuclear do Si^{29} em sistemas de sílica e de sílica-alumina (razão molar 1:1) foi realizado por Pouxviel e Boilot (62). A evolução das reações de polimerização no sistema sílica-alumina ocorre como a seguir:

Esta reação requer a presença de grupos $=\text{Al}-(\text{OH})$ que resultam da hidrólise do alcóxido de alumínio com a umidade ambiente. Além disto, cada átomo de silício fica conectado ao menos com um átomo de alumínio através de um oxigênio ponteante. Desta forma, a desaceleração da hidrólise reduz a discrepância entre a reatividade dos alcóxidos e consequentemente melhora a homogeneidade do sistema (62).

Este tipo de preparação leva à formação de um gel altamente polimérico apresentando em uma ATD, um único pico exotérmico a $\sim 980^\circ\text{C}$. A mulita é formada diretamente do gel amorfo (figura 3.10). A microestrutura do material sinterizado apresenta grãos globulares e ausência de fase líquida (figura 3.13) (40).

3.4.3.c – Outros Métodos

Métodos intermediários entre a hidrólise total e a hidrólise lenta foram também estudados. A hidrólise parcial do TEOS com posterior introdução do alcóxido de alumínio não evita a reação de autocondensação dos grupos $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$ e não permite ligar todos os átomos de silício a átomos de alumínio (27, 59, 62). Um outro método é o da formação de uma solução polimérica preparada a partir de uma mistura de uma solução alcóolica de alcóxido de alumínio hidrolizada com uma razão molar água/alcóxido no intervalo de 0,5 a 1 e alcóxido de silício (parcialmente hidrolisado ou não); após a polimerização inicial um excesso de água pode ser introduzido para produzir a gelificação do sistema sem que ocorra a precipitação de hidróxido de alumínio (8, 40). Esta solução alcóolica polimérica precursora pode ser utilizada tanto para a preparação de filmes finos onde a hidrólise final ocorre em estado sólido como para a preparação de um pó fino através do controle do pH da água para a hidrólise final (8).

3.5 – Propriedades da Mulita

O uso de mulita em refratários, cerâmicas avançadas, cerâmicas estruturais e eletrônicas se deve, principalmente, à possibilidade de se preparar mulita de alta pureza a partir de materiais baratos e às notáveis propriedades que se pode conseguir através do processamento cerâmico e queima. Quando comparada a outras cerâmicas, a mulita exibe uma alta capacidade refratária, alta temperatura de fusão, baixa taxa de deformação, baixa expansão e condutividade térmica, boa estabilidade química e térmica, e boa dureza e rigidez (31).

Alguns dados sobre as características citadas acima são dadas abaixo para mulita com alta densidade (31):

- densidade teórica: 3,16 – 3,22 g.cm⁻³,
- sistema cristalino: ortorrômbico
- ponto de fusão: 1850°C,
- dureza na escala Mohs: 7,5,
- módulo de Young, E : 230 GPa,
- coeficiente linear de expansão térmica (normal e paralelo ao eixo c): 4,5x10⁻⁶C⁻¹ e 5,7x10⁻⁶C⁻¹, respectivamente,
- módulo de rigidez : 58,6 (T=25°C) e 27,6 GPa (T= 1100°C), respectivamente.
- deformação a 8300 kPa e 1100°C: 10,2 m.h⁻¹.

Dutros valores de interesse podem ser obtidos na referência 31.

3.6– Variedade Microestrutural

A simetria ortorrômbica da estrutura atômica sublinha uma das características frequentes da mulita: o hábito acicular ("needle-like habit") dentro do intervalo de composição 3:2 e 2:1 com um crescimento da microestrutura em forma de agulha ao longo do eixo c. Este hábito não parece estar relacionado com a composição, mas ao invés disso parece ser uma função do modo de preparação. O hábito acicular aparentemente requer a presença de fase líquida e um resfriamento moderadamente rápido enquanto que a ausência de fase líquida durante a sinterização leva à formação de morfologia globular ("chunky morphology") (30).

CAPÍTULO 4

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta o novo método de preparação de géis poliméricos de mulita a partir de uma mistura de alcóxidos desenvolvido neste trabalho. A necessidade da adição de acetilacetona e da utilização do método de hidrólise lenta durante a preparação são discutidas também. Finalmente, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para caracterização dos géis e dos corpos de mulita preparados a partir da prensagem do pó obtido pela moagem destes géis. A influência da concentração do solvente e do tratamento térmico sobre os géis são estudadas através das técnicas de área superficial BET e densidade da matriz. As técnicas de difração de raio-x e espectroscopia de infravermelho são utilizadas para estudar a influência da concentração de acetilacetona na preparação do sol e a evolução das fases cristalográficas para os diversos tratamentos térmicos. As técnicas de análise térmica diferencial e a termogravimetria são utilizadas para determinar as temperaturas típicas de eliminação de hidroxilas e compostos orgânicos e transformações de fase e as respectivas perdas de massa durante as diversas transformações. As caracterizações do diâmetro médio, da distribuição do tamanho de partículas e da densidade do pó de mulita são feitas através das técnicas de sedigrafia e piconometria. Os corpos de mulita sinterizados são estudados através de micrografias eletrônicas de varredura.

4.1 – Método de Preparação

O método consiste na preparação de uma solução contendo isopropanol P.A. (solvente, Merk), alcóxido de silício, $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$, tetraetoxisilano, TEOS, Fluka), alcóxido de alumínio, $(\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{C}_4\text{H}_9)_3)$, sec-butóxido de alumínio, Merk) e acetilacetona $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$, Fluka) homogeneizada sob agitação vigorosa. A água para a hidrólise é obtida da umidade ambiente (método da hidrólise lenta). Para tanto, o sol é introduzido em uma câmara fechada onde a umidade relativa é mantida em torno de 74–80%, através de uma solução supersaturada de salitre (cuja composição majoritária é KNO_3) e atmosfera saturada de isopropanol (para evitar a concentração do sol). A gelificação ocorre a temperatura ambiente. Nenhum eletrólito é introduzido no sol. A figura 4.1 apresenta o diagrama em blocos do método de preparação desenvolvido.

Como a concentração de alcóxido de alumínio na composição do sol de mulita é maior que a concentração do precursor de silício e sua hidrólise acontece facilmente, mesmo na presença de umidade ambiente, a probabilidade de se formar aglomerados com ligações extensivas do tipo $(\text{---O---Al---O---Al---})$ é maior

que a probabilidade de ocorrer as ligações desejadas ($\cdots\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}\cdots$) para a obtenção de um material homogêneo. Em nosso caso, o controle da taxa de hidrólise é feito pela introdução de acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) na solução alcoólica.

Debsikdar (63) encontrou que ao se trabalhar com sec-butoxido de alumínio para preparar uma composição estequiométrica com outro alcóxido, é necessário estabilizar o alcóxido de alumínio usando um composto, chamado acetilacetona, que reage tautomericamente para formar um quelato de alumínio solúvel ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$). Ele observou também que as condições de reação para a formação do complexo de alumínio são críticas. Se as condições de reação não são controladas adequadamente, um precipitado pode ser formado.

O efeito da acetilacetona (63) é mostrado a seguir:

Quando o fator y é grande, há formação de acetilacetato de alumínio ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) (64), que precipita em uma solução alcoólica. Por outro lado, se o fator y é pequeno, o controle sobre a hidrólise do alcóxido de alumínio não é eficiente e uma camada superficial branca é formada sobre o gel transparente de mulita.

A influência da concentração de solvente (isopropanol) e da quantidade de acetilacetona na preparação do sol foram estudadas em função das razões molares R e r , respectivamente, definidas a seguir:

$$R = \frac{\text{número de moles de isopropanol}}{\text{número de moles total dos alcóxidos precursores}} \quad (4.1)$$

$$r = \frac{\text{número de moles de acetilacetona}}{\text{número de moles de alcóxido de alumínio}} \quad (4.2)$$

As razões R e r são tomadas como ideais na preparação de géis para os demais estudos são 5 e 0,25, respectivamente (ver § 5.1.1 e § 5.1.2).

A influência da área de contato sol/umidade ambiente na formação do gel de mulita também foi estudada. Como será demonstrado posteriormente, este parâmetro não influencia de maneira drástica a homogeneidade do material obtido.

Figura 4.1 – Diagrama em bloco do método de preparação por hidrólise lenta. As razões R e r são iguais a 5 e 0,25, respectivamente.

Após a introdução do sol na câmara com umidade controlada, ocorre a gelificação do mesmo. O tempo consumido nesse processo é denominado tempo de gelificação e depende das razões molares R e r , do volume do sol e da temperatura. Para um gel padrão (74% em peso de Al_2O_3 , $R = 5$ e $r = 0,25$) em temperatura entre 20 e 25°C, é da ordem de 55 horas. A definição teórica de tempo de gelificação é apresentada no apêndice 2; no entanto, durante nosso trabalho experimental, o tempo de gelificação foi tomado como o tempo necessário para que o sol não fluísse quando o recipiente da solução fosse tombado.

Após a gelificação, realiza-se a secagem dos géis de maneira lenta, a 60°C; os xerogéis obtidos são transparentes (ou translúcidos quando a quantidade de solvente é aumentada) mas não são monolíticos.

Os compostos orgânicos dos géis são retinados via tratamento térmico a 500°C durante 17 horas (em média) em atmosfera ambiente. Os géis obtidos são amorfos. A taxa de aquecimento utilizada é pequena ($\pm 3^\circ C \text{ min}^{-1}$) para evitar a carbonização do material. O gel resultante é chamado de "gel puro".

A mulita cristalina é obtida a partir de um tratamento térmico em atmosfera ambiente a temperaturas superiores a 980°C sobre o "gel puro". A taxa de aquecimento continua sendo $\sim 3^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Como a obtenção de géis de mulita monolíticos, não foi atingida, corpos cerâmicos foram obtidos pela prensagem uniaxial e isostática do pó de mulita obtido através moagem do "gel puro" em moinho rotatório utilizando inicialmente um jarro de polipropileno e posteriormente jarro de alumina com pequenas bolas de alumina. A sinterização destes corpos foi feita também com taxas de aquecimento de $\sim 3^\circ C \text{ min}^{-1}$ em atmosfera ambiente, com tempos de tratamento térmico variados.

4.2 – Técnicas de Caracterização

4.2.1 – Área Superficial BET e Porosimetria Gasosa

Área Superficial BET

A melhor maneira de determinar a área superficial total de materiais porosos é através da técnica de adsorção gasosa, que ocorre facilmente quando um superfície sólida é exposta a um vapor (65).

Basicamente, as técnicas de adsorção de gás envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície a ser medida. O número de moléculas necessário para formar esta camada é calculado através do volume de gás V_m requerido para formar

a camada; como a área σ ocupada por cada molécula é conhecida (ou pode ser estimada), a área superficial do material estudado é determinada por:

$$S_w = \frac{V_m \sigma N}{M} \quad (4.3)$$

onde N é o número de Avogrado e M o volume molecular do gás adsorvido (66).

Invariavelmente, a quantidade de gás adsorvido depende da temperatura absoluta T , da pressão do gás P , e do potencial de interação entre o vapor e a superfície sólida. Portanto, para uma pressão de equilíbrio numa dada temperatura, o peso (ou volume) de gás adsorvido por unidade de massa do sólido é dado por:

$$W = F(P, T, E) \quad (4.4)$$

Usualmente, a quantidade de gás adsorvido é medida a temperatura constante e a equação 4.4 se reduz a:

$$W = f(P, E) \quad (4.5)$$

Um gráfico de W versus P , em uma temperatura constante, é chamado de isoterma de adsorção para uma interface vapor-sólido particular (65).

Existem diversos tratamentos teóricos para o cálculo da área superficial através de adsorção gasosa entre os quais os mais importantes são os tratamentos de Langmuir e BET (nome originado das iniciais dos autores da teoria: Brunauer, Emmett e Teller) (65 - 67).

A teoria de BET é utilizada na maioria das medidas de área superficial devido ao seu fácil uso, sua definição e sua habilidade de acomodar cada um dos cinco tipos de isotermas possíveis (65). Nesta teoria, assume-se como conceito básico que as forças atrativas na condensação de vapores são as responsáveis pela energia de ligação na adsorção de multicamadas. Utilizando-se deste conceito, Brunauer, Emmett e Teller chegaram à seguinte expressão que é uma extensão da equação de Langmuir (66):

$$\frac{P}{V_s(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{(V_m C)} \frac{P}{P_s} \quad (4.6)$$

onde V_s é o volume de gás adsorvido à pressão P , V_m o volume adsorvido quando uma superfície inteira é recoberta por uma camada molecular, P_s é a pressão de saturação do gás adsorvato e C é uma constante dada por:

$$C = \frac{\exp(E_1 - E_2)}{RT} \quad (4.7)$$

onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é o calor de liquefação do gás, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Experimentalmente, a adsorção de nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido é usualmente utilizada na obtenção das isotermas de adsorção (figura 4.2 a) em materiais com áreas superiores a $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (67).

As medidas de área superficial BET (e Porosimetria Gasosa) realizadas neste trabalho foram feitas num equipamento Accusorb 2100E da Micromeritics. Para o procedimento experimental, próprio desse equipamento, a equação que relaciona o volume de gás adsorvido, V_a , com as pressões de gás introduzido é dada por (66):

$$\frac{V_a}{W_s} = \frac{273}{760W} \left\{ \frac{V_d}{T_d} (P_1 - P_2) - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_2 - P_e) - \frac{V_s}{T_s} \alpha (P_2^2 - P_e^2) \right\} \quad (4.8)$$

onde V_s , V_i são, respectivamente, o volume livre sobre a amostra dentro do tubo de suporte da mesma (volume morto) e o volume da tubulação de interconexão os quais estão às respectivas temperaturas T_s e T_i , α é uma constante de correção para o comportamento não ideal do gás em baixas temperaturas e (para o nitrogênio vale $6.6 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$) e W_s é a massa da amostra.

A substituição dos valores experimentais de várias adições de gás consecutivas (pares P_1 e P_2) na equação 4.8 resulta em uma série de valores de V_a para as várias pressões finais P_2 . Um gráfico de V_a/W_s contra P_2/P_s , P_s sendo a pressão de saturação determinada pela temperatura da amostra durante a medida, fornece uma isoterma de adsorção.

Construindo-se um gráfico de $P_2/(VP_s - P_2)$ ($V = \sum V_a/W_s$) versus P_2/P_s (chamada de transformada BET, figura 4.2.b) na região linear de pressão relativa dos resultados experimentais (P_2/P_s entre 0,05 e 0,35), a área superficial específica da amostra S_m (em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) é calculada, usando a área ocupada por uma única molécula de gás adsorvido (S), através da equação 4.9 (66):

$$S_m = \frac{S \times 10^{-20} \times 6,023 \times 10^{23}}{22,414 \times 10^3 \times (\text{intersecção} + \text{inclinação})} \quad (4.9)$$

onde os fatores numéricos são o número de Avogrado ($6,023 \times 10^{23}$) e o volume molar do gás ($22,414 \times 10^3 \text{ ml}$) e os valores "intersecção" e "inclinação" são obtidos do gráfico da transformada BET (veja exemplo na figura 4.1 b). Quando o

nitrogênio é usado como gás adsorvente em temperatura de nitrogênio líquido ($T \approx 77$ K), $S = 16,2$ Å, a equação 4.9 se reduz a:

$$S_m = \frac{4,35}{\text{intersecção} + \text{inclinação}} \quad (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}). \quad (4.10)$$

Como alguns dos valores da equação 4.8 são fixos, um programa computacional em linguagem Fortran para o VAX 6420 foi desenvolvido para o cálculo da área específica a partir do conjunto de pares experimentais (P_1, P_2) e da massa da amostra.

Tamanho de Poro, Volume de Poro e Distribuição do Tamanho de Poros

Quando se deseja conhecer somente o volume de poros do material, é suficiente determinar o volume de gás total adsorvido para uma pressão de equilíbrio de adsorção próxima a pressão de saturação do gás. Neste ponto a menos que os poros sejam muito grandes o volume total de poro está preenchido com o gás. Assim, o volume de poro é essencialmente igual ao volume de gás adsorvido quando se considera que a quantidade de gás adsorvido na superfície externa do material é pequena comparada à quantidade total de gás adsorvido (67).

Quando se deseja a curva de distribuição dos tamanhos de poro, use-se a curva de desorção da isoterma de material (figura 4.2.a) porque na maioria dos casos o equilíbrio termodinâmico é maior neste ramo da isoterma (67). O ramo de desorção pode ser obtido após a curva de absorção completa ter sido determinada decrescendo a pressão e medindo a quantidade de gás removida e a pressão de equilíbrio resultante (67).

Quando a pressão do adsorvente é reduzida a partir do ponto de saturação, as moléculas do gás dentro dos capilares se condensam e sua desorção obedece a equação de Kelvin (65, 67):

$$\ln \frac{P_2}{P_s} = - \frac{2\sigma V \cos\theta}{rRT}, \quad (4.11)$$

onde P_2 é a pressão de equilíbrio de desorção medida, P_s a pressão de saturação do gás, σ a tensão superficial e V o volume molar do gás condensado adsorvido, θ o ângulo de contato entre o líquido e as paredes do sólido, r o raio de curvatura do menisco, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Assumindo poros cilíndricos e o ângulo de contato, $\theta = 0$, r pode ser considerado igual ao raio de poro (67). Supondo que para um ponto qualquer da isoterma de desorção, todos os poros de raio menor que r calculado pela equação 4.11 estão preenchidos com o

Figura 4.2 - (A) Exemplo de uma isoterma de adsorção e desorção, (B) transformada BET da região linear da isoterma de adsorção.

vapor condensado, é possível obter a curva de distribuição de volume de poros com raio menor que r versus r . A derivada desta curva resulta na distribuição de tamanho de poros, e a partir desta curva é possível determinar o raio médio os poros de um material (67).

O procedimento matemático utilizado nos cálculos deste trabalho que se baseia essencialmente no método de Wheeler (67), usando nitrogênio como adsorvente, é satisfatório para medidas de poros cujos raios estão no intervalo de 20 a 300 Å. A limitação do uso de isotermas de nitrogênio para poros com raios inferiores a 20 Å é devido à variação da densidade e da tensão superficial deste adsorvato para capilaridades muito pequenas. Medidas de tamanhos de poro maiores que 300 Å com nitrogênio são limitadas pela rápida variação nos raios dos meniscos com pressões próximas da pressão de saturação (67).

Um programa computacional em linguagem Fortran para o VAX 6420 foi desenvolvido para o cálculo do volume de poros e distribuição do tamanho de poros de nossas amostras.

4.2.2 – Caracterização por Difração de Raio-X

Os padrões de difração de raio-x de pó foram obtidos com um difratômetro automático Rigaku Rotaflex RU 200B usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405$ Å) monocromada com filtro de níquel.

4.2.3 – Análise Química Composicional do Gel de Mulita Sinterizado

O procedimento experimental desta análise química foi o seguinte: uma mistura de gel em pó e tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), numa razão em peso aproximada de 1/5, respectivamente, foi fundida em cadinho de platina incandescente (temperatura acima de 900°C). O fundido é introduzido em solução a quente de HCl onde há formação de um precipitado branco (ácido silícico). Esta solução é filtrada e do precipitado retido no filtro é determinada a quantidade de sílica e através do filtrado é determinada a quantidade de alumina através de titulação com EDTA (substância quelante).

A principal função do tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) na mistura inicial de pós é abrir a estrutura cristalina do material, ou seja, este composto químico quebra as ligações químicas entre os íons com a finalidade de tornar estes íons solúveis, já que a alumina e a sílica são insolúveis em água, e desta maneira facilitar suas quantificações. Como há excesso de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ na mistura inicial de pó para análise há formação de tetraborato de alumínio e tetraborato de silício. Estes boratos são solúveis em soluções aquosas ácidas.

Na titulação do filtrado o EDTA (ácido edético, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) reage

com os íons Al^{+3} em porcentagens estequiométricas formando um quelato. Como a molaridade da solução de EDTA é conhecida, no ponto de viragem da titulação (mudança de cor do indicador), o número de moles de EDTA pode ser determinado e através deste o número de moles do íon Al^{+3} .

A determinação do número de moles do íon Si^{+4} é feita através da pesagem do precipitado calcinado (método gravimétrico).

Esta análise foi realizada sob a coordenação da Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

4.2.4 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria dos Géis de Mulita

Amostras de gel de mulita em pó (preparadas pelo método de hidrólise lenta) foram obtidas 4 curvas DTA e 1 termogravimétrica. É importante dizer que as mulitas analisadas foram preparadas em períodos diferentes mas sob condições experimentais similares. Estes diferentes lotes serão designados como 1, 2 e 3 seguindo uma escala crescente da data de preparação (agosto de 1988, dezembro de 1989 e março de 1990). Em todas as análises as taxas de aquecimentos foram iguais a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e a atmosfera ambiente.

A análise da amostra 1 foi feita no Departamento de Química Analítica do Instituto de Química - UNESP Araraquara sob a coordenação do Prof. Dr. Massao Ionashiro. A análise da amostra 2 foi realizada no Laboratório de Termoanálise da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC - Belo Horizonte) sob a coordenação de José Eustáquio da Silva e Maria Lúcia Mendes, enquanto que as análises da amostra 3 (DTA e TG) foram realizadas no Argonne National Laboratory (Argonne, IL USA) sob a coordenação do Dr. U. Balachandran.

4.2.5 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda

Análises de EDX para determinação de composição e homogeneidade do gel puro e dos corpos sinterizados foram realizadas nos laboratórios da Carl Zeiss (Alemanha) e no Arizona Materials Laboratory. Análises de microscopia eletrônica de varredura para a observação da microestrutura de corpos sinterizados a 1450 e 1550°C por 5,5 horas foram realizadas no Materials Research Laboratory da Universidade de Illinois, Urbana.

As preparações das amostras foram as seguintes: O gel submetido a análise de EDX foi tratado a $500^{\circ}\text{C}/17$ h e sobre ele foi depositado um filme de ouro.

Os corpos sinterizados foram polidos com pasta de diamante até a obtenção de um polimento óptico e atacados termicamente para a revelação dos grãos, ou seja, tratados a cerca de 50°C abaixo de suas temperaturas de sinterização durante 30 minutos. Após o ataque térmico, um filme de carbono foi depositado sobre a amostra.

4.2.6 – Análise do Tamanho de Partículas do Pó de Mulita

A distribuição do tamanho de partícula e tamanho médio de partícula foram determinados pela técnica de sedimentação das partículas onde a contagem é feita por raio-x, utilizando um sedígrafo Micromeritics SediGraph 5100.

4.2.7 – Medidas de Densidade

Neste trabalho foram realizadas medidas de densidade da matriz dos géis e densidade dos pós através do Pícnômetro a hélio, Micromeritics Multivolume Modelo 1305.

A densidade aparente das pastilhas foi obtida determinando-se o volume geométrico da amostra e a massa da mesma e tomando a densidade teórica da mulita igual a 3,17 g cm⁻³.

4.2.7.a – Densidade da Matriz (Teoria)

O Pícnômetro Multivolume (Micromeritics, modelo 1305) é um pícnômetro de deslocamento à gás, que mede o volume de objetos sólidos de forma regular ou irregular, pós ou em pedaços. Um diagrama simplificado do instrumento é mostrado na figura 4.3.

Assume-se que ambos V_{CELL} e V_{EXP} estão inicialmente à pressão ambiente P_1 e à temperatura ambiente T_2 , e que a válvula está fechada. Aplicando no volume da célula (V_{CELL}) uma pressão maior P_1 temos:

$$P_1(V_{CELL} - V_{SAMP}) = n_c RT_2 \quad (4.12)$$

onde, V_{SAMP} é o volume da amostra, n_c é o número de moles do gás na câmara da amostra e R a constante de gases.

Figura 4.3- Diagrama de Bloco Simplificado do Picnômetro Multivolume (Micromeritics modelo 1305) (Ref. 6B).

A equação para V_{EXP} é dada por:

$$P_a V_{EXP} = n_e RT_a \quad (4.13)$$

onde n_e é o número de moles do gás no volume de expansão (V_{EXP}).

Quando a válvula é aberta, a pressão cairá para um valor intermediário, P_2 , e a equação de equilíbrio no sistema será:

$$P_2(V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = n_c RT_a + n_e RT_a \quad (4.14)$$

Substituindo as equações (4.12) e (4.13) em (4.14) tem-se após rearranjo:

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (4.15)$$

Ao invés de trabalhar com as pressões absolutas P_1 e P_2 , pode-se utilizar as pressões relativas $P_1 - P_a$, $P_2 - P_a$, já que P_a será sempre uma constante; a equação 4.15 se torna:

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (4.16)$$

Procedimentos de calibração são feitos para determinar V_{CELL} e V_{EXP} , e a pressão é medida por um transdutor de pressão padrão.

A densidade é definida como a massa por unidade de volume e

geralmente é dada como:

$$\rho_{\text{SAMP}} = \frac{W_{\text{SAMP}}}{V_{\text{SAMP}}} = \frac{\text{massa total} - \text{massa do cadinho}}{V_{\text{SAMP}}} \quad (4.17)$$

onde ρ_{SAMP} é a densidade da amostra, W_{SAMP} a massa da amostra e V_{SAMP} o volume da amostra determinado pelo picnômetro.

4.2.8 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os diversos estudos foram efetuados utilizando-se pastilhas preparadas com uma mistura de KBr com pó do material a ser estudado, na razão de massa igual a 50:1. Nestes estudos foram utilizados dois aparelhos com transformada de Fourier: Bomem MB 102 e Nicolet 55XC.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS, DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Este capítulo é dividido em duas partes descrevendo os resultados obtidos referentes aos géis de mulita e aqueles referentes aos corpos de mulita preparados com o pó obtido pela moagem do gel tratado a 500°C. As conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais também são apresentadas.

5.1 – Os Géis de Mulita

5.1.1 – O Efeito da Adição de Acetilacetona

A tabela 5.1 apresenta os resultados qualitativos observados durante a formação do gel para diversos valores da razão molar r , com sóis preparados com concentração de isopropanol $R=5$.

**Tabela 5.1 – Observações Qualitativas Durante a Preparação do Gel
Versus a Razão Molar r .**

r	Características
3	Grande Precipitação da Solução
1	Precipitação Média da Solução
0,5	Sem Precipitação; Formação de um Gel Transparente
0,25	Sem Precipitação; Formação de um Gel Transparente
0,125	Observação de uma Camada Branca Superficial sobre o Gel Transparente
0	Observação de uma Larga Camada Branca Superficial sobre o Gel Transparente

Como no intervalo de 0,5 e 0,25 da razão molar r , não ocorre nem precipitação nem a formação da camada branca superficial, o menor valor foi escolhido como o valor ideal para a preparação dos géis para os demais estudos.

Identificação do Material Precipitado ($r > 1$)

Um sol de mulita ($R=5$) e um sol de alumina (idêntico ao sol de mulita sem o TEDS) foram precipitados com excesso de acetilacetona ($r > 1$) e os materiais obtidos foram analisados por difração de raio-x e absorção de infravermelho. Os espectros para ambos os géis são bastante semelhantes e quando comparados com os padrões cristalográfico e de infravermelho respectivos indicam que o material formado é o esperado acetilacetonato de alumínio (64).

Identificação do Material Formador da Camada Branca Superficial ($r < 0,125$)

Um sol de mulita ($R=5$) foi preparado sem acetilacetona e gelificado nas condições padrões. Após 2 horas de hidrólise dentro da câmara com umidade controlada, uma camada branca fina começa a se formar e sua espessura aumenta progressivamente até uma certa espessura que depende da área de contacto sol/atmosfera. Após o fim do crescimento desta camada, o sol restante levará um tempo maior para gelificar que aquele obtido quando acetilacetona é utilizada na preparação do sol, devido a dificuldade da umidade ambiente atravessar esta camada. Esta camada apresenta rachaduras logo após a sua formação.

Esta camada branca superficial foi separada do sol após a sua formação e a identificação do material que a constitui foi feita utilizando difração de raio-x. Após uma secagem a 80°C o material foi submetido a dois tratamentos térmicos, a 175°C por 52 horas e a 1250°C durante 8,5 horas. O difratograma do material tratado a 175°C indica que o material é amorfo enquanto que para o tratamento a alta temperatura só a fase mulita está presente. Estes resultados são apresentados na figura 5.1.

Através destes resultados concluímos que a composição estequiométrica da camada branca superficial é a mesma do gel de mulita. É importante observar que provavelmente as inhomogeneidades possam aumentar (e ocorrer formação de alumina para tratamentos térmicos a altas temperaturas) quando uma umidade relativa maior for usada durante a gelificação, pois a taxa de hidrólise durante a formação desta camada é muito rápida (veja § 3.6.3).

A parte inferior do gel gelificado sem acetilacetona foi tratado a 1550°C durante 5,5 horas e, então, foi submetido a uma análise de raio-x. O difratograma resultante apresenta a fase mulita como majoritária, mas traços de α -alumina também estão presentes.

Assim sendo, a dificuldade de entrada de água para a polimerização do sol restante após a formação da camada branca superficial leva a inhomogeneidades.

Portanto, o uso de acetilacetona é importante para assegurar uma boa homogeneidade no gel como um todo.

Figura 5.1 – Difrátogramas para os tratamentos térmicos (a) 175°C/52 h e (b) 1250°C/8,5 h do material constituinte da camada branca superior formada quando um sol de mulita é gelificado sem a introdução de acetilacetona.

5.1.2 – Efeito da Concentração de Solvente

A tabela 5.II apresenta as características de géis de mulita ($r=0,25$) úmidos e secos preparados com diversas concentrações de isopropanol. Também são apresentados nesta tabela o tempo de gelificação (t_g) e a porcentagem de retração de algumas das composições.

Tabela 5.II – Características dos Géis de Mulita Úmidos e Secos para Diversas Concentrações de Solvente ($r=0,25$).

R	t_g (horas)	Característica do Gel Úmido	Característica do Gel Seco	% Retração		
				altura	diâmetro	volume
50	22	Gel Branco	Gel Translucente	80	72	98
25	30	Gel Branco	Gel Translucente	65	67	96
20	--	Gel Branco	Gel Translucente	--	--	--
15	--	Gel Branco	Gel Translucente	--	--	--
10	44	Gel Translucente	Gel Translucente	57	--	--
5	55	Gel Transparente	Gel Transparente	51	58	91

A redução do tempo de gelificação com o aumento da razão molar R (ou decréscimo da concentração) observado é semelhante ao comportamento dos géis de sílica em função da concentração apresentado na literatura (69, 70)

A alta taxa de retração apresentada pelos géis durante a secagem indica que o método de preparação utilizado leva a formação de géis pouco rígidos. Este comportamento está de acordo com os tópicos discutidos no § 2.5.2.2

A influência da quantidade de solvente sobre a área superficial BET e sobre a densidade da matriz dos diversos géis de mulita secos e tratados a 500°C é apresentada nas figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

Figura 5.2 — Comportamento da área superficial BET dos géis de mulita secos (○) e tratados a 500°C (□) em função da quantidade de solvente.

Figura 5.3 – Comportamento da densidade da matriz de géis de mulitas secos (○) e tratados a 500°C (◻) em função da quantidade de solvente.

Os resultados indicam que a área superficial BET assim como a densidade da matriz dos gel de mulita independe da razão molar R. A presença de radicais orgânicos nos géis secos aumentam a área superficial e reduzem a matriz dos mesmos (figuras 5.2 e 5.3).

Os volumes de poros¹ obtidos pela isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio para géis de mulitas secos preparados com diferentes quantidades de solvente são apresentados na tabela 5.III e as curvas de distribuição de tamanho de poros para estes géis são apresentadas na figura 5.4.

Tabela 5.III – Volume de poro de géis de mulita secos para diferentes quantidades de solvente (por isotermas de N₂).

Razão Molar R	Volume de Poros (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)
5	18,0
25	49,6
50	34,4

¹O volume de poros (cm³g⁻¹) é considerado como sendo igual ao volume de líquido dentro dos capilares que é obtido multiplicando o volume total de gás adsorvido na amostra para a pressão relativa P₂/P_s ~ 1 pelo fator 0,001558 (67).

Figura 5.4 — Curvas de distribuição do tamanho de poros para géis secos de mulita em função da quantidade de solvente, (○) $R=5$, (□) $R=25$, (△) $R=50$.

É importante observar que os raios médios obtidos através das distribuições de tamanho de poros apresentadas na figura 5.4 estão próximos ao limite inferior de precisão para a técnica utilizada (§ 4.2.1).

Os resultados indicam, principalmente, que os tamanhos dos poros independentemente da concentração de solvente são muito pequenos. Segundo Scherer (71) a presença de poros tão pequenos como os obtidos neste trabalho aliado a baixa rigidez da matriz levam a formação de fraturas no material de forma que a obtenção de géis monolíticos se torna difícil.

5.1.3 — Influência da Área de Contacto Sol/Atmosfera

A influência da área de contacto entre o sol e a atmosfera de umidade relativa sobre as características do material foram estudadas através da área superficial BET (tabela 5.IV) e espectroscopia de infravermelho (figura 5.5)

dos géis secos de mulita. Os sóis padrões foram gelificados em recipientes com as seguintes áreas 2,11, 11,70 e 48,40 cm².

Tabela 5.IV – Área superficial BET em função da área de contacto sol/atmosfera durante a gelificação (R=5 e r=0,25).

Área de Contacto (cm ²)	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)
2,11	567
11,70	627
48,40	604

Figura 5.5 – Espectros de infravermelho para géis de mulita gelificados com diferentes áreas de contacto sol/atmosfera, (a) 2,11 cm² (b) 11,7 cm² e (c) 48,4 cm²

Os resultados apresentados na tabela 5.IV sugerem que a partir de uma área de contato sol/atmosfera mínima a área superficial BET independe deste parâmetro

Os espectros de infravermelho para as 3 amostras não apresentam diferenças notáveis e portanto, nenhuma alteração significativa é observada nos géis de mulita quando se altera as áreas de contacto

Com excessão do gel obtido para a área de 2,11 cm² os demais apresentaram o fenômeno de sinérise.

5.1.4 – Área Superficial BET e Densidade da Matriz em Função do Tratamento Térmico

Neste estudo tomou-se uma amostra de gel seco de mulita padrão e esta foi submetida a diversos tratamentos térmicos. Para cada tratamento térmico foi medido o valor da área superficial BET e densidade da matriz deste gel. Com excessão do tratamento térmico a 500°C que teve a duração de 17 horas , os tempos dos demais tratamentos térmicos foram de 5,5 horas. As dependências da área superficial BET e da densidade da matriz em função das temperaturas de tratamento térmico são apresentadas na tabela 5.V. Os géis estudados neste parágrafo sofreram envelhecimento em temperatura ambiente durante 2 dias.

Tabela 5. V – Área superficial BET e densidade da matriz em função da temperatura de tratamento térmico do gel de mulita.

Temperatura (°C)	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Densidade da Matriz (g cm ⁻³)
s/ trat. térmico	701	2,11 ± 0,12
500	477	2,84 ± 0,11
800	450	3,07 ± 0,16
980	< 5	3,15 ± 0,01
1450	—	3,15 ± 0,12

Observamos que após a redução significativa no valor da área superficial subsequente à eliminação dos compostos orgânicos dos géis de mulita, os valores permanecem contantes até que ocorra a cristalização do gel de mulita a 980°C que é seguida de uma redução drástica da área superficial do gel. Estes resultados diferem em alguns pontos dos resultados obtidos por Li e Thomson (72) para géis de mulita preparados a partir de Al(NO₃)₃·H₂O e TEOS, onde os valores de área superficial se mantém constantes entre 500 e 800°C semelhantemente aos nossos resultados, mas, mesmo para temperaturas próximas a 1300°C a área

superficial do material se mantém em torno de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os resultados de Li e Thomson são apresentados na figura 5.6.

A densidade da matriz dos géis tratados a 980°C é muito próxima à densidade teórica da mulita ($3,17 \text{ g cm}^3$). Este resultado era esperado pois nesta temperatura ocorre a cristalização da mulita como demonstrado nas curvas DTA apresentadas no § 5.1.7

Figura 5.6 – Áreas superficiais BET em função das temperaturas de tratamento térmico para géis de mulita preparados a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e TEOS (Ref. 72)

5.1.5 – Análise Química

Para tal análise foi preparado um gel de mulita com composição teórica de 74% em peso de Al_2O_3 e 26 % em peso de SiO_2 , que foi tratado inicialmente a 500°C durante 24 horas (para garantir a eliminação completa de compostos orgânicos) e posteriormente a 1450°C por 5,5 h. Este gel sinterizado foi moído em moinho de ágata por 3 horas antes de ser enviado à análise química.

Como resultado da análise temos as seguintes porcentagens em peso:

$$\text{SiO}_2 = 25,04 \pm 1,00 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 74,45 \pm 1,00 \%$$

Considerando o erro inerente ao método de análise utilizado, a composição do gel está em bom acordo com a composição desejada.

5.1.6 – Identificação das Fases Cristalográficas na Evolução da Sinterização dos Géis de Mulita

Géis de mulita (lote 3) foram tratados a 500°C por 24h para a eliminação total dos compostos orgânicos e depois submetidos a tratamentos a 990, 1150, 1250, 1350, 1450 e 1550°C durante 5,5 horas. Todos os tratamentos foram realizados em atmosfera ambiente, com rampa de aquecimento de 3°C min⁻¹ e taxa de resfriamento igual ao resfriamento natural do forno. Após os tratamentos térmicos, os pequenos pedaços de gel foram moídos e submetidos a análise de raio-x.

Segundo Low e McPherson (32), as análises de raio-x para amostras de gel de mulita tratadas em torno de 1100°C, mostram que a fase spinel (que tem um espectro de raio-x semelhante ao da γ -alumina (41)), coexiste com a fase mulita. Nesta temperatura, não existe uma separação distinta entre as linhas (120) e (210) da mulita ortorrômbica e somente uma linha larga e difusa é obtida. O mesmo fato ocorre entre os pares de linha (250) e (520), sendo que o último é perdido ocasionalmente. Estes autores relacionaram o desaparecimento da fase Al-Si spinel com o início da separação das linhas (120) e (210), que aparentemente corresponde a formação de mulita ortorrômbica cristalizada. Segundo Schneider et al. (73) e Ossaka (74) no início da cristalização dos géis de mulita ocorre também a superposição dos pares de linhas 240/420 e 041/401.

A Figura 5.7 apresenta os difratogramas completos para os diversos tratamentos.

Com a finalidade de observar detalhadamente se há ou não superposição dos pares de planos de reflexão 120/210, 240/420, 041/401 e 250/520, as ampliações entre os ângulos 2θ para os seguintes intervalos 25-27, 53-55, 57-65 e 64-68 são apresentadas nas figuras 5.8 a 5.11.

A tabela 5.VI apresenta os valores dos ângulos 2θ , os valores da distância "d" e a intensidade relativa para os planos citados acima segundo a tabela cristalográfica ASTM XRD (card # 15-776), que serão utilizados nas análises das figuras 5.8-5.11. Para identificação da fase Al-Si spinel foi utilizada a tabela cristalográfica ASTM XRD (card # 10-425).

Tabela 5VI - Dados padrões dos planos de identificação da mulita
ortorrômbica segundo a tabela ASTM XRD (# 15 776)

Plano	2θ	d	I/I_0
120	23,5714	3,4280	95
110	26,2578	3,3900	100
240	53,4630	1,7125	6
420	54,0942	1,6940	10
041	57,5626	1,5999	20
401	58,4137	1,5786	12
250	65,4954	1,4240	4
520	66,5163	1,4046	8

Figura 5.7 - Difrátogramas completos de raio-x de pó para geis de mulita tratados a (a) $T = 990^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 1150^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 1250^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 1350^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 1450^{\circ}\text{C}$ e (f) $T = 1550^{\circ}\text{C}$ durante 5,5 horas. As setas sobre o espectro (a) indicam as linhas correspondentes à fase Al-Si spinel.

Figura 5.8 — Difratogramas detalhados para identificação das linhas 120 ($\theta = 25,97$) e 210 ($\theta = 26,27$) em função dos diversos tratamentos térmicos, (a) $T = 990^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 1150^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 1250^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 1350^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 1450^{\circ}\text{C}$ e (f) $T = 1550^{\circ}\text{C}$.

Figura 5.9 — Difratogramas detalhados para identificação das linhas 240 ($\theta = 53,46$) e 420 ($\theta = 54,09$) em função dos diversos tratamentos térmicos, (a) $T = 990^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 1150^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 1250^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 1350^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 1450^{\circ}\text{C}$ e (f) $T = 1550^{\circ}\text{C}$.

Figura 5.10 — Difratogramas detalhados para identificação das linhas 041 ($\theta = 57,56$) e 401 ($\theta = 58,41$) em função dos diversos tratamentos térmicos, (a) $T = 990^\circ\text{C}$, (b) $T = 1150^\circ\text{C}$, (c) $T = 1250^\circ\text{C}$, (d) $T = 1350^\circ\text{C}$, (e) $T = 1450^\circ\text{C}$ e (f) $T = 1550^\circ\text{C}$.

Figura 5.11 — Difratogramas detalhados para identificação das linhas 250 ($\theta = 65,49$) e 520 ($\theta = 66,51$) em função dos diversos tratamentos térmicos, (a) $T = 990^\circ\text{C}$, (b) $T = 1150^\circ\text{C}$, (c) $T = 1250^\circ\text{C}$, (d) $T = 1350^\circ\text{C}$, (e) $T = 1450^\circ\text{C}$ e (f) $T = 1550^\circ\text{C}$.

O espectro de raio-x correspondente ao tratamento a $990^{\circ}\text{C}/5,5\text{h}$ (figura 5.7) indica que a maioria das linhas correspondem à mulita. Há, entretanto duas linhas para $2\theta = 45,64$ e $2\theta = 66,52$ (indicadas pelas setas na figura 5.7), que correspondem à fase Al-Si spinel, indicando uma mistura de fases. O deslocamento deste espectro com relação aos demais está relacionado com a mistura de fases presentes no material nesta temperatura. A partir do tratamento de 1150°C as linhas que correspondem à fase cúbica (Al-Si spinel) não estão mais presentes e todas as linhas destes espectros pertencem à mulita; este comportamento está de acordo com o modelo discutido no capítulo 3 (§ 3.3). No tratamento a 1550°C a correspondência entre as posições das linhas do espectro e intensidades com a tabela cristalográfica ASTM XRD (card # 15 776) é muito boa. A fase α -alumina está ausente mesmo a temperaturas de tratamento térmico tão altas quanto 1550°C , indicando que a homogeneidade do sistema é muito boa. Este resultado indica que o método de preparação utilizado leva a formação de uma matéria prima cerâmica de grande homogeneidade.

A separação entre as linha 120 ($2\theta = 25,97$) e 210 ($2\theta = 26,27$) ocorre a partir de 1150°C como pode ser observado através das figuras 5.7 e 5.8, embora uma definição bastante marcante desta separação só seja observada após tratamento a 1350°C . A relação de intensidade para o par de linhas 120/210 observada nos diversos tratamentos térmicos não é o indicado na tabela 5.VI.

É relevante observar que o desaparecimento da fase Al-Si spinel a partir de 1150°C é simultâneo ao início da separação do par de linhas 120/210; este comportamento é semelhante aquele indicado por Low e McPherson (32).

Observando-se as figuras 5.8, 5.9, 5.12 fica claro que com a formação de mulita ortorrômbica de alto grau de cristalinidade como o obtido pelo tratamento térmico a 1550°C , a separação dos pares de linhas 120/210, 240/420 e 041/401 e 250/520 se torna bastante nítida enquanto que a temperatura de 990°C somente bandas largas são encontradas. Estes resultados estão de acordo com o comportamento proposto por Low e McPherson (32), Schneider et al. (73) e Ossaka (74).

Os deslocamentos relativos 2θ entre os diferentes tratamentos térmicos apresentados nas figuras 5.7 a 5.11 se deve à problemas experimentais tais como preparação da amostra para as respectivas medidas de difração de raio-x e ausência de um material padrão misturado à amostra (por exemplo, CaF_2) indicasse a calibração do instrumento.

Como conclusão temos que nosso material segue o modelo de transformação amorfo-cristalino como descrito no capítulo 3 (§ 3.4); ele apresenta inicialmente uma mistura de fases (mulita e Al-Si spinel), progride para a formação de uma mulita mais organizada a partir de 1150°C e um nível de saturação na formação de mulita ortorrômbica ocorre a partir de 1450°C . A formação de outras fases secundárias tais como α -alumina para tratamentos em altas temperaturas não foram identificadas.

5.1.7 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica dos Géis de Mulita

A figura 5.12 apresenta a ATD da amostra 1 onde pode-se constatar a presença de uma exoterma caracterizando uma transformação amorfo-cristalina que ocorre no estreito intervalo de temperatura de 900 °C a 1000 °C. As endo e exoterma correspondentes a liberação de água e/ou hidroxilas e a queima de radicais orgânicos não são apresentadas com definição devido ao aparelho utilizado não ser suficientemente sensível.

Quando realizamos uma análise em um aparelho mais sensível como é o caso do resultado apresentado na figura 5.13, podemos observar com bastante precisão a posição do pico endotérmico que corresponde a liberação de água e grupos hidroxilas (até ~ 140°C). A primeira exoterma corresponde a eliminação dos compostos orgânicos (entre 300 a 500°C). Como a quantidade de compostos orgânicos na preparação do material é bastante grande é de se esperar a presença de uma exoterma de liberação proeminente como o resultado apresenta na figura 5.13. As inflexões na endoterma e na primeira exoterma é devido a mudança na taxa de liberação dos correspondentes produtos com o aumento da temperatura. Durante esta análise o material foi mantido a 500°C durante 24 h e não houve nenhuma mudança na curva de DTA durante este período. A exoterma aguda e muito estreita que ocorre a 980°C indica que há formação de mulita ortorrômbica diretamente a partir do material amorfo para esta temperatura. Segundo Yoldas (40) este tipo de exoterma de transição é típico de géis de mulita altamente poliméricos.

Pela curva TG (figura 5.14) vemos que há perda de massa até ~ de 500°C e que após esta temperatura não há mais alterações na estequiometria do material. Portanto, os materiais que estão presentes após as exotermas a 980°C e a 1250°C possuem a mesma composição química. Segundo Chakravorty e Ghosh (41) o pico a 980°C está relacionado com a formação de Al-Si spinel (estrutura cúbica (γ-alumina)) ou com a formação de uma mistura de fase ortorrômbica (mulita) e fase cúbica (Al-Si spinel) e o pico a 1250°C se deve a formação da fase ortorrômbica exclusivamente. Nossos resultados de difratometria de raio-x indicam que o pico a 980°C corresponde a formação simultânea de Al-Si spinel e mulita e que a exoterma a 1250°C se deve a transformação das fases formadas anteriormente em mulita ortorrômbica. O pico exotérmico a 1250°C é bastante largo indicando um processo lento de formação da fase ortorrômbica (resultado que está de acordo com a literatura (81)) e apresenta inflexões que podem estar relacionadas com um rearranjo da estrutura. Esta hipótese é apoiada pelos resultados de difração de raio-x onde observamos uma evolução da separação dos pares de linhas 120/210, 240/420, 041/401 e 250/520 (figuras 5.8 – 5.11) correspondente a evolução da formação da estrutura ortorrômbica com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Os resultados apresentados nas figuras 5.13 e 5.14 se assemelham

aos obtidos por Yoldas (40) onde um aumento da taxa de hidrólise leva a redução do pico exotérmico a 980°C e ao surgimento de um segundo pico exotérmico a 1250°C (veja figura 3.10).

A variação da taxa de hidrólise em nossos resultados experimentais que levou a mudança do comportamento da transformação amorfo-cristalina ocorreu porque o grau de pureza do produto químico (salitre) utilizado na preparação da solução supersaturada que controla a umidade da câmara onde ocorre a gelificação é muito pequeno e isto acarreta em variações da porcentagem de umidade diferentes taxas de hidrólise para os diversos sóis preparados.

Figura 5.12 – Curva térmica diferencial em atmosfera ambiente de um gel de mulita (0,12 g, amostra diluída) preparado por hidrólise lenta (lote 1). A taxa de aquecimento é de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura inicial da análise foi a ambiente e a temperatura limite do aparelho utilizado foi de 1000°C . O máximo do pico exotérmico ocorre a $\sim 980^{\circ}\text{C}$ e caracteriza uma transição amorfo-cristalina.

Figura 5.13 — Curva térmica diferencial em atmosfera ambiente de um gel de sílica (0,15 g) preparado por hidrólise lenta (lote 2). A taxa de aquecimento é de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura inicial da análise foi igual a 23°C e temperatura final foi 1345°C . O máximo do 2º pico exotérmico ocorre a 980°C e este pico é bastante agudo e estreito e caracteriza uma transição amorfo-cristalina.

Figura 5.14 — Curva térmica diferencial e termogravimétrica em atmosfera ambiente de um gel de mullita preparado por hidrólise lenta (lote 3). A taxa de aquecimento é de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura inicial das análises foi de 25°C e temperaturas finais foram de 1440°C . O pico exotérmico estreito que ocorre a $\sim 980^{\circ}\text{C}$ é devido a transição amorfo-cristalina. O pico exotérmico largo que ocorre entre $1200\text{--}1380^{\circ}\text{C}$ demonstra a formação de uma nova fase cristalina de composição idêntica a formada no pico anterior. A análise termogravimétrica demonstra que a partir de $\sim 480^{\circ}\text{C}$ não ocorre mudança de composição na amostra.

5.1.8 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda do Gel Amorfo de Mulita

Para esta análise foi tomado um pequeno pedaço de gel sem polimento, com 75% de Al_2O_3 com tratamento térmico a $500^\circ\text{C}/48\text{h}$. Na superfície desta amostra foi evaporado um filme fino de ouro. As rachaduras presentes no gel podem ser observadas micrografia (manchas brancas na figura 5.15.a) obtida por microscopia de varredura. Na figura 5.15.b observa-se o histograma, onde o pico devido ao ouro foi minimizado. Neste histograma observa-se que somente o alumínio e o silício aparecem como compostos relevantes, como era de se esperar em um gel de mulita tratado a 500°C .

Uma análise de concentração de silício por todo o gel (linha branca na foto da figura 5.15.a) feito por microsonda mostra que este componente está homogeneamente distribuído pela amostra. A pequena ondulação na linha que indica a concentração de silício ocorre devido à ausência parcial de ouro em algumas partes do gel devido às rachaduras. Esta homogeneidade nos indica que o método de hidrólise lenta nos fornece materiais homogêneos como desejado.

Figura 5.15.a – Micrografia eletrônica de varredura de um gel de mulita amorfo.

Figura 5.15 b – Histograma da análise de microsonda para um gel de mulita amorfo.

5.1.9 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A detecção das fases de alta temperatura, especialmente da mulita, é de grande importância nas pesquisas sobre cerâmicas. Como uma análise quantitativa de difratometria de raio-x acurada exige um material bem cristalizado, determinadas fases da evolução cristalina não podem ser bem estudadas devido aos seus baixos graus de cristalinidade e, então, o uso da técnica de espectroscopia de infravermelho se torna mais adequado. Esta técnica é de grande importância nestes estudos pois não depende da cristalinidade da amostra, mas somente dos estados de coordenação dos átomos na rede (75).

Com a finalidade de se acompanhar a evolução das transformações durante a cristalização do gel (lote 3) de mulita, os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com géis tratados a 500°/17 h, 995, 1250 e 1500°C durante 5,5 horas. Os resultados são apresentados na figura 5.17.

Para análise das bandas obtidas nos espectros utilizamos a tabela 5.VII. O espectro de infravermelho obtido para o modelo teórico das bandas de absorção da mulita ideal de MacKenzie (76) é apresentado na figura 5.16.

Tabela 5.VII – Posição (cm^{-1}) e identificação das bandas de absorção da mulita para o modelo teórico de MacKenzie (Ref. 76)

Ligações SiO do tetraedro SiO_4	Ligação $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ do tetraedro AlO_4	Ligação $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O}$ do octaedro AlO_6
1171s	1165 s, br	850 m, br
1120 ms, sh	832 s, br	613 m, sh
960 ms, sh	740 m, sh	567 s

s, forte, m, médio, ms, médio para forte, br, largo; sh, ombro.

Figura 5.16 – Espectro de infravermelho para mulita padrão segundo MacKenzie (76).

Low e McPherson (32) identificaram três bandas principais nos espectros de mulita: uma banda larga que se estende de $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ e outras duas a ~ 800 e $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. A primeira banda se relaciona com as vibrações de estiramento das ligações Si-O e as outras duas são resultados das vibrações $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ e $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O}$, respectivamente. Estes autores observaram que mulitas aluminosas formadas em baixas temperaturas mostram vibrações do tetraedro AlO_4 proeminentes, enquanto que mulitas com conteúdos de alumina próximos da composição (3:2) formadas em altas temperaturas apresentam uma banda de absorção do octaedro AlO_6 ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) mais intensa e muito estreita; estas observações são consistentes com os conteúdos teóricos e experimentais de tetraedros AlO_4 e octaedros AlO_6 na estrutura cristalina da mulita nos vários estágios de cristalização.

Segundo MacKenzie (76), como muitas bandas se localizam muito próximas umas das outras, superposições podem ocorrer (particularmente em torno das frequências dos tetraedros SiO_4 e AlO_4), o que pode explicar a largura não

usual da adsorção de mulita centrada em $\approx 850 \text{ cm}^{-1}$.

Mackenzie (75) também encontrou que a medida que as temperaturas dos tratamentos térmicos aumentam a banda a $\approx 850 \text{ cm}^{-1}$ se desloca para frequências maiores e se centra em $\approx 870 \text{ cm}^{-1}$ e se torna mais larga e com formato quadrado.

Tarte (77) sugeriu que as bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} resultam da mistura das vibrações Si-O-Al.

Observando-se os espectros da figura 5.17 correspondente aos géis estudados neste trabalho (lote 3), vemos que a banda centrada a 875 cm^{-1} para os géis tratados a 500 e 995°C se alarga muito e seu centro se desloca para 900 cm^{-1} , como previsto por Mackenzie (75). O tratamento a 995°C apresenta uma banda larga entre $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ relacionada com o grande conteúdo de Al(IV) para a fase cristalográfica nesta temperatura, quando a temperatura é aumentada para 1250°C esta banda é substituída por uma banda em 750 cm^{-1} menos intensa relacionada provavelmente com vibrações das ligações $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ (veja tabela 5.VII) e por uma banda intensa e estreita a $\approx 570 \text{ cm}^{-1}$ relacionada com o aumento do conteúdo de íons de alumínio com coordenação octaédrica devido à formação de mulita ortorrômbica. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Low e McPherson (32). A partir de 1250°C observamos a formação de uma banda intensa centrada em $\approx 1165 \text{ cm}^{-1}$, resultado indicado por Mackenzie na tabela 5.VII (76) e relacionado à formação de mulita ortorrômbica.

Os espectros correspondentes aos tratamentos 1250 e 1500°C da figura 5.17 são muito similares aquele da figura 5.16. O estreitamento das bordas das bandas de absorção para o tratamento a 1500°C indica um maior ordenamento na estrutura do material nesta temperatura. Este comportamento está de acordo com os resultados de raio-x obtidos.

Figura 5.17 – Espectros de infravermelho para géis de mulita tratados termicamente em diversas temperaturas.

A evolução dos espectros para os diversos tratamentos térmicos juntamente com os resultados de difração de raio-x discutidas no § 5.1 g nos levam a concluir que o mecanismo de formação de mulita a partir dos géis preparados em nosso trabalho segue o modelo discutido no § 3.4 b. ou seja formação de Al-Si spinel e mulita (provavelmente mulita (2:1)) em temperaturas $\approx 980-1000^{\circ}\text{C}$ com sua transformação em mulita ortorrômbica a partir de 1250°C .

5.2 – Os Corpos de Mulita

5.2.1 – Preparação e Caracterização dos Pós de Mulita

Pó de mulita foi obtido por moagem do gel calcinado a 500°C (sem envelhecimento, lote 3) em jarro de polipropileno, usando acetona PA (Merk) como meio dispersante. O tempo de moagem mínimo é de 36 horas. Este pó será denominado pó # 1.

Os valores da área superficial BET e da densidade (picnometria a hélio) deste pó são de $199 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $2,55 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-3}$. O diâmetro equivalente médio obtido foi de $0,8 \mu\text{m}$. A distribuição de partículas indica que 77,3% dos grãos possuem diâmetros inferiores a $1,5 \mu\text{m}$, 84,1% inferiores a $2,0 \mu\text{m}$ e finalmente 93,7% dos grãos eram mais finos que $4 \mu\text{m}$. Embora o tamanho médio de grãos seja bastante bom a distribuição de tamanhos não é estreita nem regular (figura 18).

Basicamente 2 tipos de corpos foram preparados a partir deste pó # 1: corpo 1 onde usou-se pressão uniaxial igual a $1,5 \text{ ton métricas cm}^{-2}$ e corpo 2 onde se efetuou uma prensagem uniaxial de $1,5 \text{ ton métricas cm}^{-2}$ seguida de uma moagem rápida, nova prensagem uniaxial de $4,5 \text{ ton métricas cm}^{-2}$ e finalmente prensagem isostática a $1,23 \text{ ton métricas cm}^{-2}$.

A densidade a verde (densidade aparente do corpo cerâmico sem nenhum tratamento térmico) tanto do corpo 1 como do corpo 2 ficou em torno de 30% da densidade teórica (tomada como $3,17 \text{ g cm}^{-3}$). Este valor indica que há muita porosidade no corpo cerâmico, já que um valor ideal de densidade a verde para corpos que obtenção alta densidade é de $\approx 60\%$. Este fato dificultou a densificação deste corpos. Isto realmente foi observado, pois o corpo 1 após tratamento térmico a 1450°C durante 5,5h apresentou uma densidade aparente de $\sim 78\%$ e o corpo 2 tratado a 1550°C por 10 h apresentou uma densidade aparente de 68%.

Suspeitas de que resíduos de polipropileno sobre os grãos de mulita (devido a alta dureza deste material) estariam levando a baixa densificação dos corpos, um segundo tipo de pó foi preparado através da substituição do jarro de moagem de polipropileno por um jarro de alumina e utilizando-se etanol PA (Merk) como meio dispersante. Este pó será denominado pó # 2.

A área superficial BET do pó # 2 é de $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e sua densidade (medida via deslocamento de hélio) é $2,39 \pm 0,17 \text{ g cm}^{-3}$. O diâmetro médio equivalente obtido é de $0,28 \text{ }\mu\text{m}$ e a distribuição de tamanho de grãos indica 32,9 % dos diâmetros são inferiores a $0,2 \text{ }\mu\text{m}$, 78,5% estão abaixo de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ e que 99,3% dos grãos são mais finos que $6,0 \text{ }\mu\text{m}$. Novamente, a curva de distribuição não é estreita (figura 5.19).

Para este pó somente prensagem uniaxial foi utilizada na preparação de pastilhas. O pressão utilizada durante a prensagem é de 1,5 toneladas por cm^2 . A densidade a verde média dos corpos é 46 %. Portanto, a mudança do jarro de moagem não levou ao aumento da densidade a verde. Estes corpos não foram sinterizados.

5.2.2 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda para os Corpos de Mulita Sinterizados

Somente os corpos preparados a partir do pó # 1 (corpos 1 e 2) foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura e EDX (microsonda).

A análise de EDX indicou somente a presença de Si e Al e alguns traços de cobre. A relação entre as intensidades dos picos de Al e Si, em um cálculo semi quantitativo, está de acordo com a literatura. A presença de traços de cobre pode ser proveniente da utilização de um forno comum onde materiais supercondutores que contêm cobre em sua composição vinha sendo sinterizado.

Através de uma análise de microscopia óptica (figura 5.20) com aumento de 215 vezes já é possível se identificar poros grandes na superfície da pastilha tratada a 1450°C .

As figuras 5.21a-5.21c apresentam as micrografias eletrônicas do corpo 1 polido com pasta de diamante e com depósito de filme de carbono. Os aumentos são de 3 K, 25 K, e 100 K vezes, respectivamente. As figuras 5.22a e 5.22b apresentam as micrografias eletrônicas do corpo 2 preparado da mesma forma que o corpo 1. O aumento da figura 5.22a não é especificado e o aumento da 5.22b é igual a 3,5 K vezes.

Segundo todas as micrografias apresentadas, podemos concluir que os grãos em ambos os tratamentos são bastantes pequenos e que podemos realizar tratamentos a temperaturas maiores por um tempo mais longo para tentarmos eliminarmos a grande porosidade de ambas as amostras sem que haja um crescimento indesejado dos grãos. Aparentemente, o procedimento de prensagem isostática leva a criação de grandes crateras no material (figura 5.22).

Figura 5.18 — Distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro esférico equivalente para o pó # 1 preparado a partir da moagem do gel de mullita amorfo em jarro de polipropileno.

Figura 5.19 - Distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro esférico equivalente para o pó # 2 preparado a partir da moagem do gel de *mulita* amorfo em jarro de alumina.

Figura 5.20 – Microscopia óptica com aumento de 215 X de uma pastilha de mulita e sem polimento. os pontos pretos indicam a presença de poros grandes na superfície.

Figura 5.21a – Micrografia eletrônica para uma pastilha de mulita (corpo 1) prensada uniaxialmente e tratada a 1450°C durante 5,5 h com polimento óptico. É possível observar que o material é bastante poroso.

Figura 5.21.b – Esta micrografia eletrônica do corpo 1 destaca a profundidade dos poros presentes no material. É possível observar a presença de crateras no material.

Figura 5.21.c – Esta micrografia demonstra que os grãos estão ainda muito pequenos a 1450°C e que seus tamanhos variam muito.

(a)

(b)

Figura 5.22 — Micrografias eletrônicas para a pastilha de mulita (corpo 2), prensada isostaticamente e tratada a 1550°C durante 10 h e com polimento óptico. Os grãos obtidos neste tratamento são pequenos mas a distribuição é variável. A porosidade intergrãos (22a) não foi eliminada pela mudança do tipo de prensagem e aumento de temperatura do tratamento térmico. A ocorrência de crateras é marcante neste corpo (22b), fato que explica a baixa densidade aparente do material.

Como conclusão podemos dizer que o método de preparação do gel de partida dificulta a obtenção de um corpo de multa denso, pois, como discutido no capítulo 2 (§ 2.5.2) a introdução restrita de água de hidrólise leva a formação de uma estrutura com grandes espaços entre as partículas (28). Segundo os resultados obtidos na tabela 5.V, é provável que uma redução da área superficial do gel antes de submetê-lo à moagem proporcionaria uma taxa maior de densificação dos corpos sinterizados. Temos, também, que a cristalização a temperaturas tão baixas quanto 980°C impossibilita a densificação parcial do material anteriormente à cristalização e crescimento de grãos, fato que reduz a densificação final. A obtenção de pequenos grãos após a sinterização em altas temperaturas (1450 e 1550°C) também se deve ao fato de que o método de preparação leva à formação de géis poliméricos (veja Cap. 3, § 3.3).

5.3 – Conclusão

O método de preparação desenvolvido leva à formação de géis homogêneos como indicado pela análise de EDX para o gel amorfo de mulita (§ 5.1.8) e visto que não há formação de outras fases cristalográficas permanentes quando os géis são tratados a temperaturas tão altas quanto 1550°C como nos indica os resultados de análise de difração de raio-x apresentados no capítulo 5 (§ 5.1.6)

A baixa temperatura de transição amorfo-cristalino idealizada com a escolha do método de preparação também foi atingida como podemos observar pelas análises térmicas diferenciais apresentados no capítulo 5.1.7

A manutenção da estequiometria inicial também é obtida pelo método de preparação utilizado, como demonstra a análise química realizada sobre o gel de mulita sinterizado (§ 5.1.5)

Temos, segundo os resultados das análises realizadas neste trabalho que as características dos géis de mulita preparados pelo método de hidrólise lenta independe da concentração de solvente e da área de contacto sol/atmosfera (§5.1.2 e § 5.1.3), no entanto, o comportamento de transição amorfo-cristalina é fortemente dependente do controle da umidade relativa na câmara de gelificação.

A evolução da calcinação do material obtido está de acordo com os modelos mais recentes a respeito deste tópicos apresentados na literatura (capítulo 3, § 3.3), ou seja, o material apresenta uma mistura de fases (mulita e Al-Si spinel) a 980°C e a transformação deste material para mulita ortorrômbica a partir de 1150°C como pode ser observado pelos resultados de difração de raio-x (§ 5.1.6) e análise de infravermelho (§ 5.1.9).

Como a monoliticidade do gel assim como uma boa densificação dos corpos preparados a partir dos pós não são obtidas devido a pequena quantidade de água introduzida na preparação do gel, estes materiais não encontram uma aplicação tecnológica direta. No entanto, como os géis são homogêneos, cristalizam em baixas temperaturas e possibilitam a obtenção de grãos tão pequenos como 0,28 μm , estes poderiam ser utilizados como agentes nucleantes na preparação de géis híbridos (géis polimérico-coloidais) a fim de se abaixar a temperatura de cristalização dos géis coloidais que apresentam uma taxa de densificação muito superior aos géis poliméricos (13). Um trabalho neste sentido foi desenvolvido por Huling e Messing (51). Para este uso seria necessário o estreitamento da curva de distribuição do tamanho de grãos do pó, que poderia ser feito por várias centrifugações.

APÊNDICE 1

ANOMALIA NA ÁREA E DENSIDADE DE GÉIS DE COMPOSIÇÃO SILICA/ALUMINA

1 - Introdução

A síntese de géis do sistema sílica/alumina é de interesse principalmente para duas áreas de pesquisa: a preparação e caracterização de suportes catalíticos (usados, por exemplo, na quebra de hidrocarbonetos), e na preparação da cerâmica mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Com relação à atividade catalítica a composição química de interesse é de $\approx 15\%$ de alumina, enquanto que a composição de mulita é de $\approx 72\%$ de alumina (69).

O método sol-gel é bastante adequado para sintetizar géis no intervalo de composição que vai desde a alumina pura até a sílica pura; a observação da influência da razão Si/Al sobre a área superficial e a densidade destes géis é particularmente interessante. Brinker et al (69) realizaram um estudo em géis preparados a partir de alcóxido de silício (TEOS) e nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) em meio ácido. Para estes géis um comportamento anômalo na área superficial e densidade em função da razão Si/Al foi observado (figura A.1), ou seja, no intervalo de composição e sob certas condições de processamento foram obtidos xerogéis com áreas superficiais tendo duas ordens de magnitude menores que aquelas esperadas, ao mesmo tempo que baixas densidades da matriz também foram observadas.

A obtenção deste comportamento foi explicada como resultado de porosidade fechada que evolui durante a secagem do gel por razões não explicadas até o momento.

Este comportamento anômalo nos despertou curiosidade e um estudo similar para géis preparados com precursores e/ou métodos diferentes foi realizado com a finalidade de se identificar quais as causas destas anomalias.

Os métodos de preparação utilizados foram:

Método A - Método de Hidrólise Lenta : Método idêntico aquele desenvolvido na preparação dos géis de mulita deste trabalho (§ 4.1, figura 4.1). Para este método foram estudadas todas as composições citadas no trabalho de Brinker et al (69).

Método B - Método de Yoldas: Este método foi descrito no § 3.4.3.a. (razão molar água/alcóxido de alumínio igual a 100). Somente algumas composições foram estudadas.

Figura A.1 - Comportamento da Área Superficial e Densidade no Sistema Si/Al segundo Brinker et. al (Ref. 69).

Método C - Método de Yoldas Modificado: Segue-se o mesmo procedimento do Método B e toma-se a razão molar água/alcóxido de silício igual a 100. Aqui também só algumas composições foram estudadas.

Método D - Método de Brinker: Este método é baseado no método desenvolvido na referência 69. O sol de sílica é preparado com TEOS e solução aquosa com $pH = 2$ em temperatura ambiente. A razão molar água/TEOS é igual a 25. O sol é agitado vigorosamente durante ≈ 16 horas para se obter uma solução homogênea. O sol de alumina é preparado com nitrato de alumínio em água destilada (razão molar água/nitrato de alumínio = 33) e é introduzido lentamente no sol de sílica sob constante agitação. O pH do sol resultante é ajustado para 6 com a introdução lenta de hidróxido de amônio (28–30% de NH_3). A gelificação se dá a $60^\circ C$. O gel úmido é banhado em água destilada durante 1 hora para retirar o NH_4NO_3 do gel, com posterior filtragem em filtro de papel (Whatman 1541). O gel residual é lavado mais 3 vezes com água com posterior filtragem à vacuo. A secagem do gel resultante é feita a $60^\circ C$.

Método E - Método de Brinker Modificado: A alteração feita no procedimento do Método D é a utilização da razão molar água/TEOS igual a 100.

2 - Resultados Experimentais

2.1 - Medidas de Área Superficial BET e Densidade da Matriz Para Géis Preparados Pelo Método de Hidrólise Lenta

Os resultados das análises de área superficial BET e picnometria são apresentados na figura A.2. É necessário esclarecer que os géis cujos resultados são apresentados nesta figura não sofreram envelhecimento: após suas gelificações eles foram introduzidos em estufa a $\sim 75^{\circ}\text{C}$ e sofreram uma secagem rápida. Nestas medidas foi respeitada a regra de um mínimo de massa igual a 0,25-0,30 g para amostras com áreas superficiais maiores que $80\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Figura A.2 - Área superficial BET (□) e densidade da matriz (○) dos géis do sistema sílica/alumina preparados pelo método de hidrólise lenta em função da porcentagem em peso (wt%) de alumina na composição do gel. Os pontos representados por ? indicam composições onde não foi possível obter pressões de equilíbrio durante as medidas de área superficial BET.

Para três composições dos géis de hidrólise lenta e secagem rápida, sem envelhecimento, não foi possível obter a pressão de equilíbrio de adsorção física durante as medidas de área superficial. Portanto, os valores de suas áreas superficiais não puderam ser obtidos. Estas composições são 29,5, 39 e 45%, em peso de Al_2O_3 e são representadas por pontos de interrogação na figura A.I. Frequentemente, a impossibilidade para se obter o equilíbrio de adsorção física é devido a poros pequenos, onde a difusão pode limitar a taxa de adsorção (65).

2.2 – Medidas de Área Superficial BET dos Géis Preparados Pelo Método B

Para verificarmos se o método de preparação influencia o aparecimento de composições onde o equilíbrio de adsorção não pode ser obtido e/ou comportamento anômalo durante as medidas de BET, amostras com as composições problemáticas citadas acima foram preparados pelo método de Yoldas. As áreas superficiais obtidas são apresentados na tabela A.I.

Tabela A.I – Área Superficial para Géis do Sistema Silica-Alumina Preparados pelo Método de Yoldas

Composição (% peso Al_2O_3)	Área Superficial BET ($m^2 g^{-1}$)
29,5	582
39,0	543
45,0	495

Os resultados obtidos indicam que mudando-se o método de preparação nenhum problema é encontrado durante a determinação da área superficial BET.

Apesar da composição 45%, em peso apresentar uma redução nos valores de área superficial, nenhum comportamento anômalo semelhante ao obtido por Brinker et al (69) é observado.

2.3 – Influência do Envelhecimento na Área Superficial BET

O comportamento da área superficial foi estudado também em função do envelhecimento do gel. Para isto, o gel da composição 29,5%, em peso de Al_2O_3 foi preparado pelo método de hidrólise lenta e método de Yoldas e ambos foram envelhecidos durante uma semana a temperatura ambiente. Este envelhecimento consiste em se tomar os géis imediatamente após a gelificação e mantê-los vedados para que não haja evaporação do solvente. Os resultados são apresentados na tabela A.II

Tabela AII - Área Superficial em Função do Envelhecimento para Dois Métodos de Preparação Diferentes

Método de Preparação	Área Superficial BET (m^2g^{-1})
Hidrólise Lenta	660
Yoldas	575

O êxito na obtenção do equilíbrio de adsorção física, e consequentemente da área superficial, após o envelhecimento, fortalece a hipótese da existência de microporos nos géis problemáticos apresentados na figura A.2, pois, segundo Santos (78), durante o envelhecimento os microporos podem ser preenchidos por deposição de material com o estreitamento dos poros de maneira que áreas superficiais maiores podem ser obtidas.

A influência do envelhecimento sobre a área superficial dos géis preparados pelo método de Yoldas é desprezível, como pode-se constatar pela comparação das respectivas áreas obtidas para a composição 29,5% em peso Al_2O_3 apresentadas na tabela A.I e A.II.

O comportamento da área superficial do gel da composição 29,5% em peso Al_2O_3 (preparado pelo método da hidrólise lenta) foi estudado também em função do tempo de envelhecimento. Os resultados são apresentados na tabela A.III.

Tabela AIII - Área Superficial em função do Tempo de envelhecimento

Tempo de envelhecimento	Área Superficial BET (m^2g^{-1})
4 horas	?
1,5 dias	648
3,5 dias	702
7 dias	660
30 dias	716

Observa-se que as mudanças estruturais que levam a suposta eliminação da microporosidade demanda um tempo mínimo de envelhecimento. O crescimento dos valores de área superficial com o aumento do tempo de envelhecimento está de acordo com o esperado, como discutido acima.

2.4 - Área Superficial BET de Géis Preparados pelo Método C

As amostras com composições 41, 45, 47, 48 e 49% em peso Al_2O_3 , respectivamente, foram preparadas pelo método de Yoldas modificado para verificar a influência do aumento da água de hidrólise sobre os valores de área

superficial BET. Os resultados são apresentados na tabela IV.

Tabela AIV - Comportamento da Área Superficial para Géis do Sistema Silica-Alumina Preparados pelo Método C

Composição (% em peso Al_2O_3)	Área Superficial BET (m^2g^{-1})
41	448
45	404
47	347
48	394
49	422

Observa-se que em um mesmo método de preparação o aumento da quantidade da água para hidrólise leva a um decréscimo dos valores das áreas superficiais (compare as tabelas A.I e A.IV).

2.5 – A Influência dos Precursores

A amostra com a composição 47% em peso Al_2O_3 , foi preparado pelo método de Brinker (método D). O resultado do valor da área superficial medido pelo mesmo método descrito anteriormente é dado a seguir:

$$\text{Área Superficial BET } (\text{m}^2\text{g}^{-1}) = 119 \quad (\text{A.I})$$

A utilização da mistura sal metálico-alcóxido durante a preparação do géis leva a uma grande redução da área superficial em relação aos valores obtidos nos métodos que utilizam misturas de alcóxido como sóis precursores.

2.6 – A Redução Drástica no Valor da Área Superficial BET

As amostras com composições 45, 47 e 48%, em peso de Al_2O_3 foram preparadas também pelo método de Brinker descrito anteriormente com a diferença que a razão molar água/TEOS é igual a 100 (método E) e não 25. Os resultados das áreas superficiais BET são apresentados na tabela A.V.

Tabela AIV – Comportamento da Área Superficial BET de Géis do Sistema Silica/Alumina Preparados pelo Método E

Composição (% em peso Al_2O_3)	Área Superficial BET ($m^2 g^{-1}$)
45	153
47	2
48	79

Finalmente, para os precursores e razão molar H_2O/Si utilizados neste método é possível obter uma redução de duas ordens de grandeza na área superficial BET de uma das composição estudas no sistema silica /alumina. A composição cuja redução é drástica (composição 47%, em peso de Al_2O_3) em nossos resultados está incluída no intervalo de composição onde foi obtido o pico de mínimo no trabalho de Brinker et al (figura A2).

A figura A3 apresenta uma comparação entre os comportamentos das áreas superficiais dos géis preparados pelos métodos A, B, C, D e E.

Figura A3 – Comportamento da Área Superficial BET para géis no sistema silica/alumina para diversos métodos de preparação, (□ - Método A), (Δ - Método B), (o - Método C), (★ - Método E) e (◊- Método E)

Conclusão

Segundo os resultados obtidos, é possível dizer que a escolha dos precursores e da razão molar água/TEOS são os fatores mais importantes na obtenção de uma redução drástica da área superficial BET para determinadas composições do sistema sílica/alumina.

2.7 – Tempo de Gelificação no Sistema Sílica-Alumina

O comportamento dos tempos de gelificação dos géis de sílica-alumina preparados pelo método de hidrólise lenta em função da porcentagem em peso (wt%) de alumina também foi estudado. No método de hidrólise lenta o tempo de gelificação é uma função do volume da solução a ser gelificado e aumenta com o volume a ser gelificado. Neste estudo foi utilizado um volume padrão de 12 ml.

A figura A.4 apresenta o comportamento do tempo de gelificação em função da composição do sistema sílica alumina.

Figura A.4 - Tempo de gelificação para géis do sistema sílica-alumina preparados pelo método de hidrólise lenta em função da porcentagem em peso de alumina (volume padrão de 12 ml).

Temos que um sol tem seu tempo de gelificação condicionado à escolha do solvente, quando as demais condições são mantidas. A referência (79) apresenta o exemplo do sol de sílica preparado a partir de TEOS e tendo como solventes o etanol e o isopropanol, onde o tempo de gelificação para este último solvente é o dobro do tempo para o primeiro solvente. Segundo esta mesma referência, tem-se que as taxas de reação de hidrólise e policondensação são pequenas em soluções sem catalisadores e como o tempo de gelificação é uma função inversamente proporcional a estas taxas, tem-se que os tempos de gelificação são grandes. Essas taxas são ainda menores quando a água não é introduzida diretamente na solução e, portanto, os tempos de gelificação são ainda maiores.

Em nosso método de preparação (método da hidrólise lenta) todas as condições experimentais levariam a um grande tempo de gelificação por parte do alcóxido de silício pois, o isopropanol usado como solvente, não é adicionado nenhum catalisador típico (ácidos, bases, etc.) e a quantidade de água usada para a reação de hidrólise é muito pequena. Nestas condições, o tempo de gelificação deveria ser maior que 1000 horas, pois, segundo Aegerter (79) uma solução com composição de razão molar TEOS:ÁGUA:ETANOL igual a 1:4:4 sem catalisadores (pH = 5) tem seu tempo de gelificação igual ao valor citado acima. No entanto, o maior tempo de gelificação encontrado no nosso sistema sílica-alumina que corresponde à composição 94% em peso de SiO₂ é de ~ 63 h (figura A.4), e com o aumento da porcentagem de Al₂O₃ os tempos de gelificação são reduzidos a um valor praticamente constante de 20 h em média (figura A.4).

A redução do tempo de gelificação após a introdução do alcóxido apresentado na figura A.4 está de acordo com os resultados encontrados por López et al. (80). Estes resultados são apresentados na tabela A.VI.

Tabela A.VI - Influência do Alcóxido de Alumínio no Tempo de Gelificação do Gel de Sílica (Ref. 46)

<i>Amostra</i>	<i>t_{gel} (s)</i>	<i>Área Superficial BET (m²g⁻¹)</i>
Gel de Sílica	60	300
Gel de Sílica-Alumina	1	621

O fato do alcóxido de alumínio ser altamente hidrolisável pode facilitar a diminuição do tempo de gelificação, mas este não deve ser o fator mais importante já que a partir de uma concentração mínima deste alcóxido o tempo de gelificação permanece praticamente constante, mesmo para altas concentrações de Al₂O₃ (figura A.4).

Um estudo do pH de alguns sóis preparados pelo método de

hidrólise lenta confirmam as expectativas da ação do alcóxido de alumínio como um catalisador básico. Sóis com diferentes concentrações de alumina foram preparados e mantidos no ambiente com umidade controlada por várias horas (a este intervalo de tempo daremos o nome de tempo de hidrólise). Para diferentes tempos de hidrólise o pH de cada sol foi medido por um pHgâmetro (Analion Ion- Analisador Digital IA 601). Os resultados são apresentados na tabela A.VII.

Tabela AVII – Evolução do pH de Sóis do Sistema Sílica-Alumina em Função da Concentração de Alcóxido de Alumínio

Tempo de Hidrólise (horas)	% em peso de Al_2O_3		
	0	48	74
0	7,9	10,5	11
10,5	8,0	8,0	11,8
21,0	8,0	—	11,8

Conclusão

Os resultados sobre o tempo de gelificação e valores de pH demonstram que a introdução do alcóxido de alumínio (aluminum sec- butoxyde, ASB) em sol de sílica é semelhante à introdução de um catalisador com caráter básico no sol de sílica, pois, nestas condições os tempos de gelificação são pequenos. Demonstram também que a atuação do ASB como catalisador é limitada a uma determinada concentração mínima a partir da qual seu efeito permanece constante.

APÊNDICE 2

GLOSSÁRIO

Ponto Eutético (1) - É definido como a menor temperatura de fusão (e a respectiva composição) obtida devido a adição do componente A em B (ou o inverso) em um diagrama de fase de componentes A e B, com temperaturas de fusão T_A e T_B .

Ponto Peritético (1) - Quando uma mistura de dois componentes A e B forma um terceiro composto AB, este composto AB, ao se aumentar a temperatura, não funde totalmente mas, se decompõe; a intersecção de linhas de contorno do diagrama de fase com o ponto de menor temperatura (e respectiva composição) em que ocorre esta decomposição é definida como ponto peritético.

Fusão Congruente (1) - Ocorre quando um composto é sólido até alcançar sua temperatura de fusão e a partir desta temperatura se transforma em um líquido de composição correspondente.

Fusão Incongruente (1) - Ocorre quando o composto AB binário se decompõe, a uma certa temperatura, em um líquido e em somente um dos componentes que o formou em uma única região de líquido mais sólido. Está relacionada com o aparecimento do ponto peritético.

Solução Sólida (1) - Em um sistema composto por vários componentes a solução sólida de um componente ocorre quando este componente é "dissolvido" em outro componente, de tal forma que somente uma estrutura cristalográfica cristalina é detectável.

Tempo de Gelificação - É o tempo que o sol leva para atingir uma viscosidade de 10^4 poise. Experimentalmente, pode ser tomado como o tempo que o sol leva para atingir uma viscosidade tal que, quando o tubo contendo o sol é inclinado, a solução não consegue escoar.

REFERÊNCIAS

- 1) Richerson, D. W., "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", Edited by Marcel Dekker Inc., New York (1982)
- 2) Kingery, W. D., "Introduction: Some Aspects of The History of Ceramic Processing" in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc, pp 1 - 29
- 3) Rahaman, M. N., De Jonghe, L. C., Shinde, S. L. and Tewari, P. H., "Sintering and Microstructure Mullite Aerogels", J Am Ceram Soc. 71 [7] C-338 - C-341 (1988)
- 4) Brinker, C. J. and Scherer, G. W., "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press Inc, 1990
- 5) Paschoal, J. O. A., "Materias Primas para Cerâmicas Avançadas", 2º Curso Nacional de Verão de Novos Materiais, São Carlos, Fev 1990
- 6) Schmidt, H., "Chemistry of Material Preparation by The Sol-Gel Process", J. Non-Cryst. Sol. 100 (1988) 51 - 64
- 7) Partlow, D. P. and Yoldas, B. E., "Colloidal Versus Polymer Gels and Monolithic Transformation in Glass-Forming Systems", J. Non-Cryst. Sol. 46 153 - 161 (1981)
- 8) Yoldas, B. E. and Partlow, D. P., "Formation of Mullite and Other Alumina-Based Ceramics Via Hydrolytic Polycondensation of Alkoxides and Ultra- and Micro-Structural Effects", J. Mat. Sci. 23 1895 - 1900 (1988)
- 9) Schmidt, H. "Chemical Processing up to Gelation", Sol-Gel Science and Technology, Ed. by M. A. Aegerter, M. Jafellici Jr., D. F. Souza and E. D. Zanotto, World Scientific pp 61-75 (1989)
- 10) Thomas, I. M., "Multicomponent Glasses from The Sol-Gel Process", in "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms and Specially Shapes", Ed. L. C. Klein, Noyes Publ. USA (1988) pp 2 - 15.
- 11) Gugliemi, M. and Carturan, G., "Precursors for Sol-Gel Preparations", J. Non-Cryst Sol 100 (1988) 16 - 30
- 12) Mehrotra, R. C., "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides", J. Non-Cryst. Sol. 100 (1988) 1 - 15

- 13) Komarneni, S., Suwa, Y. and Roy, R., "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification : The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc. 69 [7] C-155 - C-156 (1986)
- 14) Hoffman, D. W.; Roy, R. and Komarneni, S., "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials", J. Am. Ceram. Soc. 67 [7] 468 - 471 (1984)
- 15) Pask, J. A.; Zhang, X. W.; Tomsia, A. P. and Yoldas, B. E., "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System" J. Am. Ceram. Soc. 70 [10] 704 - 707 (1987)
- 16) Okada, K. and Ōtsuka, N., "Characterization of The Spinel Phase from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Xerogels and The Formation Process of Mullite" J. Am. Ceram. Soc. 69 [9] 652 - 656 (1986)
- 17) Kanzaki, S. and Tabata, H., "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite" J. Am. Ceram. Soc. 68 [1] C-6 - C-7 (1985)
- 18) Yoldas, B. E., "Alumina Gels that Form Porous Transparent Al_2O_3 ", J. Mater. Sci. 10 1856 - 1860 (1975)
- 19) Yoldas, B. E., "Modification of Polymer Gel Structures", J. Non-Cryst. Sol. 63 145 - 154 (1984)
- 20) Maron, S. H. and Prutton, G. C. F., "Principles of Physical Chemistry", 4th Edition, The Mcmillan Co., New York, pp 847 - 856, 1965
- 21) Ottewill, R. H., "Stability and Instability in Disperse Systems", J. Colloid and Interface Sci. 58 [2] 357 - 373 (1977)
- 22) Overbeek, J. TH. G., "Recent Developments in The Understanding of Colloid Stability", J. Colloid and Interface Sci. 58 [2] 409-422 (1977).
- 23) Hirtzel, C. S. and Rajagopalan, R., "Colloidal Phenomena, Advanced Topics", Noyes Publications, USA (1985).
- 24) Parks, G. A., "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems" Chem. Rev. 65 177 - 198 (1965)
- 25) Yoldas, B. E., "Monolithic Glass Formation by Chemical Polymerization", J. Mater. Sci. 14 1843 - 1849 (1979)

- 26) Yoldas, B. E., "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion" J. Appl. Chem. Biotechnol. 23 803 - 809 (1973)
- 27) Yoldas, B. E., "Introduction and Effect of Structural Variations in Inorganic Polymers and Glass Networks", J. Non-Cryst. Sol. 51 105 - 121 (1982)
- 28) Yoldas, B. E., "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations", J. Am. Ceram. Soc. 65 [8] 387 - 393 (1982)
- 29) Grimshaw, R. W., "The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials", 4th Edition, Ed Ernest Benn Limited, London, 1971
- 30) Skroog, A. J. and Moore, R. E., "Refractory of the Past for the Future: Mullite and Its Use as a Bonding Phase", Ceram. Bull. 67 [7] 1180-1185 (1988)
- 31) Beall, G. H., "Refractory Glass-Ceramics" in "Refractory Materials, A Series of Monographs, vol 5-IV", Ed. by A. M. Alper, Academic Press (1971) pp 15-76
- 32) Low, I. M. and McPherson, R., "The Origins of Mullite Formation", J. Mater. Sci. 24 (1989) 926-936
- 33) Klug, F. J., Prochazka, S. and Doremus, R. H., "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", J. Am. Ceram. Soc. 70 [10] 750-759 (1987)
- 34) Aramaki, S. and Roy, R., "Revised Phase Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " J. Am. Ceram. Soc. 45 [5] 229-242 (1962)
- 35) Aksay, I. A. and Pask, J. A., "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc. 58 [11-12] 507-512 (1975)
- 36) Brindley, G. W. and Nakahira, M., "Kaolinite - Mullite Reactions Series: II" J. Am. Ceram. Soc. 42 [7] 314 - 318 (1959); Part III, ibid pp 319 - 324
- 37) Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K., "Reexamination of The Kaolinite-to-Mullite Reactions Series", J. Am. Ceram. Soc. 61 [3 - 4] 170 - 173 (1978)
- 38) Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K., "Reexamination of The Decomposition of Kaolinite", J. Am. Ceram. Soc. 60 [3 - 4] 165 - 166 (1977)
- 39) Kingery, W. D.; Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd Edition, Wiley Interscience Publication, USA, 1976

- 40) Yoldas, B. E., "Molecular and Microstructural Effects of Condensation Reactions in Alkoxide-Based Alumina Systems", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley Interscience Publication, 1988
- 41) Chakravorty, A. K. and Ghosh, D. K., "Synthesis and 980°C Phase Development of Some Mullite Gels", *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [11] 978 - 987 (1988)
- 42) Chakravorty, A. K. and Ghosh, D. K., "Comment on Diphasic Xerogels, A New Class of Materials : Phases in The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [8] C-202 - C-203 (1986)
- 43) Mroz Jr., T. J. and Laughner, J. W., "Microstructure of Mullite Sintered from Seeded Sol-Gels" *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [3] 508 - 509 (1989)
- 44) Ghatge, B. B.; Hasselman, D. P. H. and Spriggs, R. M., "Synthesis and Characterization of High Purity Fine Grained Mullite ", *Ceram. Bull.* 52 [9] 670 - 672 (1973)
- 45) Debély, P. E.; Barringer, E. A. and Bowen, H. K., "Preparation and Sintering Behavior of Fine-Grained $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Composite", *J. Am. Ceram. Soc.* 68 [3] C-76 - C-78 (1985)
- 46) Ismail, M. G. M. U.; Nakai Z. and Sōmiya, S., "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by The Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [11] C-7 - C-8 (1987)
- 47) Mroz Jr., T. and Laughner, J. W., "Microstructure of Mullite Sintered from Seeded Sol-Gel", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [3] 508 - 509 (1989)
- 48) Chakravorty, A. K. and Ghosh, D. K., "Crystallization Behavior of Al_2O_3 in The Presence of SiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [3] C-46 - C-48 (1987)
- 49) Okada, K. and Ōtsuka, N., "Change in Chemical Composition of Mullite Formed from $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogel During The Formation Process", *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [10] C-245 - C-247 (1987)
- 50) Rahaman, M., De Jongle, L. C., Shinde, S. L. and Tewari, P. H., "Sintering and Microstructure of Mullite Aerogels" *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [7] C-338 - C-341 (1988)
- 51) Huling, J. C. and Messing, G. L., "Hybrid Gels for Homoepitactic Nucleation of

- Mullite", J. Am. Ceram. Soc. 72 [9] 1725 - 1729 (1989)
- 52) Kadogawa, Y. and Yamasaki, Y., "Effect of Transition Metal Compounds on The Formation of Mullite by The Sol-Gel Method" J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed. 97 385 - 388 (1989)
- 53) Hietala, S. L., Smith, D. M., Golden, J. L. and Brinker, C. J., "Anomalously Low Surface and Density in The Silica-Alumina Gel System", J. Am. Ceram. Soc. 72 [12] 2354 - 2358 (1989)
- 54) Meng, G. Y. and Huggins, R. A., "A New Chemical Method for Preparation of Both Pure and Doped Mullite", Mat. Res. Bull. 18 581 - 588 (1983)
- 55) Marboe, E. C. and Bentur, S., "A New Interpretation of The Aging of Hydroxide Gel", Silicates Industriels 60 389 - 399 (1961)
- 56) Zelinski, B. J. J. and Uhlmann, D. R., "Gel Technology in Ceramics", J. Phys. Chem. Solids 45 [10] 1069 - 1090 (1984)
- 57) Okada, K., Hoshi, Y. and Ōtsuka, N., "Formation Reaction of Mullite from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Xerogels", J. Mater. Sci. Lett. 5 1315 - 1318 (1986)
- 58) Yoldas, B. E., "Preparation of Glasses and Ceramics From Ceramics From Metal-Organic Compounds", J. Mater. Sci. 12 1203 - 1208 (1977)
- 59) Pouxviel, J. C. and Boilot, J. P., "Mélange d'Alkoxides Si + Al", Congrès Greco "Les Procédés Sol-Gel", Partie II, Bombannes Sept-Oct (1987)
- 60) Yoldas, B. E., "Microstructure of Monolithic Materials Formed by Heat Treatment of Chemically Polymerized Precursors in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Binary", Ceram. Bull. 59 [4] 479 - 483 (1980)
- 61) Yoldas, B. E., "Alumina Sol Preparation From Alkoxides" Ceram. Bull. 54 [3] 289 - 290 (1975)
- 62) Pouxviel, J. C. and Boilot, J. P., "Growth Process of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Gels", in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley-Interscience Publ. (1988)
- 63) Debsikdar, J. C., "Preparation of Transparent Non-Crystalline Stoichiometric Magnesium Aluminate Gel Monolith by Sol-Gel Process", J. Mater. Sci. 20 (1985) 4454 - 4458

- 64) de Boer, J. H., "Constitution and Properties of Silica-Alumina Catalysts", Discuss. Faraday Soc. 52 (1971) 109 - 112
- 65) Lowell, S., "Introduction to Powder Surface Area", Wiley-Interscience Publ., USA (1979)
- 66) Bozano, D. F. e Silva, A. A., "Medidas de Área Superficial", 2º Curso Nacional de Verão de Novos Materiais, São Carlos, Fev 1990
- 67) Orr Jr., C. and Dallavalle, J. M., "Fine Particle Measurement: Size, Surface and Pore Volume", The Macmillan Co., New York (1959)
- 68) Ito, J. M., "Medidas de Área Superficial e Densidade em Géis do Sistema Silica/Alumina", 2º Relatório de Iniciação Científica apresentado ao CNPq, Julho de 1990.
- 69) Brinker, J. C., Hietala, S. L., Golden, J. L. and Smith, D. M., "Anomalous Low Surface Area and Density in the Silica/Alumina Gel System", J. Am. Ceram. Soc. 72 [12] 2354 - 2358 (1989).
- 70) Scherer, G. W., "Aging of Gels", in Sol-Gel Science and Technology, Ed. by M. A. Aegerter, M. Jafellici Jr., D. F. Souza and E. D. Zanotto, World Scientific pp 153 - 180 (1989)
- 71) Scherer, G. W., "Drying of Gels", in Sol-Gel Science and Technology, Ed. by M. A. Aegerter, M. Jafellici Jr., D. F. Souza and E. D. Zanotto, World Scientific pp 181 - 220 (1989)
- 72) Li, D. X. and Thomson, W. S., "Mullite Formation Kinetics of a Single-Phase Gel", J. Am. Ceram. Soc. 73 [4] 964 - 969 (1990)
- 73) Schneider, H. and Ymon-Lipinski, T., "Occurrence of Pseudotetragonal Mullite", J. Am. Ceram. Soc. 71 [3] C-162 - C-164 (1988)
- 74) Ossaka, J., "Tetragonal Mullite-like Phase from Co-precipitated Gels", Nature 191, September 2, 1000-1001 (1961)
- 75) MacKenzie, K. J. D., "An Infra-red Frequency Shift Method for Determination of High-Temperature Phases of Aluminosilicate Minerals", J. Appl. Chem. 19, March, 65 - 67 (1969)
- 76) MacKenzie, K. J. D., "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite

- ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)", J. Am. Ceram. Soc. 55 [2] 68 - 71 (1972)
- 77) Tarte, P. "Infra-red of Inorganic Aluminates and Characteristic Vibrational Frequencies of AlO_4 Tetrahedra and AlO_6 Octahedra", Spectrochimica Acta 23A 2127 - 2143 (1967)
- 78) Santos, D. I., "Sóis, Géis e Vidros de Sílica Obtidos pelo Processo Sol-Gel", Tese de Doutorado, IFQSC/USP São Carlos (1987)
- 79) Aegerter, M. A., "Vidros a partir de Géis", Tese de Livre Docência, IFQSC/USP São Carlos pp 15-22 (1987)
- 80) López, T., Asomoza, M., Razo, L. and Gómez, R., "Study of the Formation of Silicoaluminates by the Sol-Gel Method by Means of IR, DTA and TGA", J. Non-Cryst. Sol. 108 (1989) 45 - 48
- 81) Li, D. X. and Thomson, W. J., "Kinetic Mechanisms for Mullite Formation from Sol-Gel Prexursors", J. Mater. Res. 5 [9] (1990) 1963 - 1969