UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Preparação e Caracterização de Mulita
Coloidal ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) obtida pelo pro-
cesso Sol-Gel.

Maurício Simões de Lima

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, para a obtenção
do título de Mestre em Ciências Física
Aplicada

Orientador: Prof.Dr.Michel André Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos São Paulo

1994

105

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAURICIO SIMÕES DE LIMA AFRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13/10/1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel Andre Aepfer

Dr. Younes Messadeq

Prof. Dr. Jose Antonio Eiras

Dedico este trabalho com todo carinho e ternura à minha mãe Nair, pela força que ela sempre deu e mesmo afastado de casa continua dando, à minha sobrinha Renata que sempre esteve presente ao longo deste trabalho aqui em São Carlos por meio de cartas e à minha irmã Rosinha por todos esses anos de amizade, convivência e apoio (e farras!).

Agradeço o suporte financeiro concedido pela CAPES ao longo deste trabalho e também ao CNPq.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel Andre Aegerter pela orientação e oportunidade de iniciar em um trabalho experimental.

À aluna de doutorado Dorotéia de Fátima Bozano pelo trabalho de co - orientação que foi fundamental, pois quando cheguei no grupo não possuía nenhum traquejo no laboratório e também pela ajuda nos momentos mais difíceis.

À Prof. Dra. Yvone Mascarenha pelas discussões sobre raio - X, a atenção e o respeito com que ela trata as nossas dúvidas.

Aos Profs. Drs. Fará e Omar do Instituto de Química da USP (campus de São Paulo) do grupo de química orgânica e em especial ao técnico do grupo Paulo pelas medidas de espalhamento de luz e pela atenção.

Ao Dr. Augusto Neiva do Instituto de Física da USP (campus de São Paulo) pelas medidas de análise térmica diferencial e atenção.

Aos técnicos do grupo por toda ajuda, ensinamentos e amizade, Jorge Novi, Geraldo Frigo, Marcelo Assunção, Cláudio Kakuda e Marcos Semensatto.

Ao técnico José Augusto Lopes da Rocha do grupo de cristalografia pela paciência de fazer todas as medidas de difração de raio - X.

Às secretárias do grupo Amália (anterior) e Isabel (atual) por toda ajuda, atenção e amizade.

Aos vigias Donizetti, Hélio, Sílvio, João Dota (que não se encontra mais no meio da gente) e Levino pelos n - abastecimentos de nitrogênio no BET, bons bate - papos noturnos e atenção.

Às garotas da biblioteca e em especial a Neusa, Sibele e Célia por toda atenção dedicada e amizade.

Ao Samuel (desenhista) por toda paciência, atenção e pelos desenhos.

À Tide e ao Ítalo que até nos últimos momentos da entrega do trabalho ajudam a gente.

À amiga Beth (que fizemos quase todas as disciplinas juntos, dividimos a mesma sala neste período e depois fomos do mesmo grupo), uma pessoa maravilhosa, por tudo; amizade, atenção.

Ao colega Djalma Barros pela ajuda e atenção principalmente na parte final do trabalho.

À Wladerez (seção de alunos) pela atenção e gentileza com que ela nos trata.

Aos colegas de grupo Cláudio Carvalho, Marcelo Macedo, Angela, Djalma, Adriano, Fernando, e César pelo convívio do dia - a - dia.

Aos colegas da república Robertinho (do Recife), Cabelo (vulgo Ricardo), Espaguete (vulgo Carlos) e Catatau (vulgo Anderson) por todo apoio e ambiente (sério é lógico!).

Às pessoas que não citei, mas que tiveram um papel importante ao longo deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	x

CAPÍTULO I	1
------------------	---

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

1.1 - Objetivo Deste Trabalho.	1
1.2 - O Processo Sol - Gel.	1
1.3 - Dispersões Coloidais.	3
1.4 - Géis Coloidais e Poliméricos.	4
1.4.1 - Géis Coloidais.	4
1.4.2 - Géis Poliméricos.	4
1.5 - Cerâmicas.	6
1.5.1 - Cerâmicas Tradicionais.	9
1.5.2 - Cerâmicas Avançadas.	9
1.6 - Mulita.	10
1.6.1 - Preparação e Processo de Formação de Mulita.	11
1.6.2 - Géis de Mulita Coloidal e Polimérica.	16
1.7 - Boemita (AlOOH), Aluminas Transicionais (γ , η , δ , θ - Al_2O_3), Alumina Alfa (α - Al_2O_3) e Tetraetoxissilano (TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).	16
1.7.1 - Boemita e Aluminas de Transição.	16
1.7.2 - Tetraetoxissilano.	18

CAPÍTULO II	19
-------------------	----

MÉTODOS EXPERIMENTAIS	19
-----------------------------	----

2.1 - Preparação dos Géis de Mulita.	19
---	----

2.1.1 - Preparação do Sol de Boemita.	19
2.1.2 - Preparação dos Géis de Mulita	21
2.2 - Técnicas de Caracterização.	23
2.2.1 - Espectroscopia de Correlação de Fótons (ECP).	23
2.2.2 - Difração de Raio - X.	23
2.2.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD).	24
2.2.4 - Área Superficial BET e Porosimetria gasosa.	24
2.2.4.1 - Área Superficial	25
2.2.4.2 - Porosimetria Gasosa	26
2.2.5 - Porosimetria de Mercúrio.	27
2.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dispersão de Energia de Raio - X (EDX).	27
 CAPÍTULO III	30
RESULTADOS EXPERIMENTAIS.	30
3.1 - Tamanho médio de partículas do sol de boemita (AlOOH).	30
3.2 - Identificação das fases cristalográficas dos géis preparados em diferentes condições de pH e temperatura.	32
3.3 - Efeito do pH e da temperatura sobre as isotermas de adsorção/dessorção, área superficial BET, as distribuições de tamanho de poro e tamanho médio de poro.	52
3.3.1 - Isotermas de Adsorção e Dessorção.	52
3.3.2 - Área superficial BET.	53
3.3.3 - Distribuição de tamanho de poros.	62
3.3.4 - Tamanho médio de poros.	67
3.4 - Porosimetria de Mercúrio.	68
3.5 - Discussão	72
3.6 - Análise térmica diferencial (ATD) dos géis preparados em diferentes pH.	74
3.7 - Microestrutura dos géis de mulita coloidal preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0.	85

3.8 - Microanálise dos géis de mulita preparados nos pH 2.0, 2.5 e 3.0 e tratados a 1250 e 1400°C.	93
CAPÍTULO VI	95
DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.	95
4.1 - Discussão	95
4.2 - Conclusão	96
APÊNDICE A	97
- Espectroscopia de Correlação de Fótons.	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema do efeito de carga em um sol coloidal. a) Precipitado, b) sol coloidal e c) um gel [7].	3
Figura 1.2 - Gel coloidal genérico obtido pelo aumento da carga sobre a superfície das partículas [7]. a) Precipitado, b) um sol c) gel coloidal úmido e d) gel coloidal seco.	5
Figura 1.3 - Evolução das fases de géis poliméricos de composição de mulita em função do tratamento térmico, obtida por Hyatt e Bansal [15]. Os símbolos representam: □ - spinel Al - Si e O - mulita.	7
Figura 1.4 - Evolução das fases de géis coloidais de composição de mulita em função do tratamento térmico, obtida por Hyatt e Bansal [15]. Os símbolos representam: ◇ - boemita, □ - alumina spinel, ▽ - cristobalita, O - mulita e Δ - α - alumina.	8
Figura 1.5 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema sílica - alumina segundo Aramaky e Roy [20], [21].	11
Figura 1.6 - Transições de fase em hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em função do tratamento térmico.	17
Figura 2.1 - Diagrama em blocos do método de preparação da dispersão coloidal de boemita	20
Figura 2.2 - Diagrama em blocos do método de preparação dos géis com composição de mulita coloidal	22
Figura 3.1 - Distribuição do tamanho de partículas do sol de boemita obtida por espectroscopia	

de correlação de fótons, utilizando o método dos cumulantes.	31
Figura 3.2 - Distribuição do tamanho de partículas do sol de α - Al_2O_3 obtida por espectroscopia de correlação de fótons [33].	31
Figura 3.3 - Padrões de difração obtidos das cartas ASTM [53] para boemita, γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 e mulita.	33
Figura 3.4 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e secos a 60°C. Os símbolos representam: B - boemita, A - sílica amorfa.	34
Figura 3.5 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 500°C. Os símbolos representam: A - sílica amorfa, S - Al_2O_3 spinel.	35
Figura 3.6 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 980°C. Os símbolos representam: A - sílica amorfa, S* - spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel, δ - δ - Al_2O_3 e θ - θ - Al_2O_3	36
Figura 3.7 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 1250°C. Os símbolos α e M representam α - Al_2O_3 e mulita, respectivamente.	37
Figura 3.8 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 1400°C. Os símbolos α e M representam α - Al_2O_3 e mulita, respectivamente.	38
Figura 3.9 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 0.5 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , A, S, S* e B representam α - Al_2O_3 , mulita, δ - Al_2O_3 , SiO_2 amorfa, Al_2O_3 spinel, spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel e boemita, respectivamente..	39

- Figura 3.10 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 1.5 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , A, S, S* e B representam α - Al₂O₃, mulita, δ - Al₂O₃, SiO₂ amorfa, Al₂O₃ spinel, spinel Al - Si ou Al₂O₃ spinel e boemita, respectivamente. 40
- Figura 3.11 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 2.0 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , A, S, S* e B representam α - Al₂O₃, mulita, δ - Al₂O₃, SiO₂ amorfa, Al₂O₃ spinel, spinel Al - Si ou Al₂O₃ spinel e boemita, respectivamente. 41
- Figura 3.12 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 2.5 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos M, δ , θ , A, S, S* e B representam mulita, δ e θ - Al₂O₃, SiO₂ amorfa, Al₂O₃ spinel, spinel Al - Si ou Al₂O₃ spinel e boemita, respectivamente. . 42
- Figura 3.13 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 3.0 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , θ , A, S, S* e B representam α - Al₂O₃, mulita, δ e θ - Al₂O₃, SiO₂ amorfa, Al₂O₃ spinel, spinel Al - Si ou Al₂O₃ spinel e boemita, respectivamente. 43
- Figura 3.14 - Evolução das fases de géis de composição de mulita em função do tratamento térmico, obtida por Hyatt e Bansal [15]. $\diamond$ - boemita, $\square$ - alumina spinel, Δ - alumina, ∇ - cristobalita e $\circ$ - mulita 46
- Figura 3.15 - Potencial Zeta em função do pH para Al₂O₃ e SiO₂ [11]. 48
- Figura 3.16 - Curva de estabilidade de sóis de SiO₂ em termos do log do tempo de gelificação em função do pH, obtida por Iller [56]. 48

Figura 3.17 - Variação do tamanho médio de flocos em função do tempo em diferentes pH, segundo Agrawal, Roj e Cohen [57].	49
Figura 3.18 - Esquema representativo da disposição das partículas de SiO_2 e Al_2O_3 (O) em géis com composição de mulita. a) gel homogêneo e b) gel não - homogêneo [11].	51
Figura 3.19 - a - Classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) dos tipos de isothermas de adsorção mais usuais. b - Classificação da IUPAC (International of Pure and Applied Chemistry) dos tipos de histereses de adsorção - dessorção em sólidos tendo poros de morfologias distintas [58].	52
Figura 3.20 - Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados no intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 3.0$ e tratados a 60°C	54
Figura 3.21 - Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados no intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 3.0$ e tratados a 500°C	55
Figura 3.22 - Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados no intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 3.0$ e tratados a 980°C	56
Figura 3.23- Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados em pH 0.5 e tratados a 60, 500 e 980°C	57
Figura 3.24- Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados em pH 1.5 e tratados a 60, 500 e 980°C	58
Figura 3.25- Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados em pH 2.0 e tratados a 60, 500 e 980°C	59
Figura 3.26- Isothermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal	

preparados em pH 2.5 e tratados a 60, 500 e 980°C.	60
Figura 3.27- Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita coloidal preparados em pH 3.0 e tratados a 60, 500 e 980°C.	61
Figura 3.28 - Distribuições de tamanho de poros dos géis de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 a 3.0, secos a 60°C.	63
Figura 3.29 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 a 3.0, tratados a 500°C.	64
Figura 3.30 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 a 3.0, tratados a 980°C.	65
Figura 3.31 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados em pH 2.5.	66
Figura 3.32 - Distribuições de tamanho de poros obtidas por porosimetria de Hg para os géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a 60, 500, 980 e 1100°C.	69
Figura 3.33 - Curvas de aquecimento ATD dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 até 3.0 (marcados na figura de baixo para cima) e secos a 60°C (as medidas foram realizadas na Universidade de São Paulo - Instituto de Física)	75
Figura 3.34 - Curvas de aquecimento ATD dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 até 3.0 (marcados na figura de cima para baixo) e secos a 60°C (as medidas foram realizadas em nosso grupo).	76

Figura 3.35 - Curvas de aquecimento ATD dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 até 3.0 tratados a 500°C (as medidas foram realizadas em nosso grupo)	77
Figura 3.36a - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 0.5.	78
Figura 3.36b - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 1.5.	79
Figura 3.36c - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 2.0.	80
Figura 3.36d - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 2.5.	81
Figura 3.36e - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 3.0.	82
Figura 3.37 - Curvas ATD para xerogéis difásicos com composição de mulita estequiométrica obtidos do sol de AlOOH - TEOS (curva inferior) e sol de SiO_2 - AlNO_3 (curva superior) [26].	83
Figura 3.38 - Curva ATD para xerogéis com composição de mulita estequiométrica obtidos do sol de AlOOH - sol de SiO_2 [6].	84
Figura 3.39 - Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a 60°C. a) Ampliação de 10.000X, b) ampliação de 50.000X.	86

Figura 3.40- Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0, tratados a 980°C. a) pH 2.0 - ampliação de 10.000 e 50.000X, b) pH 2.5 - ampliação de 10.000X e c) pH 3.0 - ampliação de 10.000 e 50.000X. . . 87

Figura 3.41 - Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0, tratados a 1250°C. a) pH 2.0 (esquerda e 2.5 (direita), b) pH 3.0. 88

Figura 3.42 - Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0, tratados a 1400°C. a) pH 2.0 (esquerda) e 2.5 (direita), b) pH 3.0. 89

Figura 3.43 - Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a: a) 60 (esquerda) e 980°C (direita), b) 1200°C e c) 1250 (esquerda) e 1400°C (direita). 90

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Fases cristalográficas dos géis de mulita, preparados em condições diferentes de pH e temperatura.	45
Tabela II - Comparação das fases em várias condições de pH e temperatura, para géis preparados pelo método de coprecipitação [55].	47
Tabela III - Fases cristalinas presente nos géis A e B em diferentes tratamentos térmicos [11].	50
Tabela IV - Área superficial BET em função do pH de preparação e temperatura de calcinação para os géis de mulita.	62
Tabela V - Diâmetro médio de poros em função do pH de preparação e temperatura de calcinação para os géis de mulita.	67
Tabela VI - Densidades aparente e volumétrica (absolutas e relativas) dos géis de mulita preparados em pH = 2.5, em função da temperatura de calcinação.	70
Tabela VII - Densidade de géis de mulita, tratados a 1300 e 1400°C [12].	71
Tabela VIII - Efeito da temperatura e efeito do tamanho de aglomerados e temperatura sobre a densidade de géis de mulita estequiométrica [32].	72
Tabela IX - Análise de EDX dos géis de mulita preparados em diferentes pH e tratados a 1250, 1400°C.	93

RESUMO

Neste trabalho, géis com composição de mulita estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) contendo em peso 74% de Al_2O_3 e 26% de SiO_2 foram preparados pelo processo sol - gel, a partir de uma dispersão coloidal de boemita (AlOOH) e uma solução de tetraetoxissilano [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$], variando as condições de pH e submetendo os produtos a vários tratamentos térmicos. O tamanho das partículas das dispersões coloidais de boemita foi determinado por espectroscopia de correlação de fótons e este é ~ 70 nm. As fases cristalográficas dos géis foram identificadas por difratometria de raio - X do pó, mostrando basicamente a presença de boemita e sílica amorfa a 60°C ; sílica amorfa e alumina spinel a 500°C ; sílica amorfa, uma fase spinel e as fases δ , θ - alumina a 980°C ; somente a fase mulita em 1250 e 1400°C para os géis preparados em pH 2.5 e as fases mulita e α - alumina nas mesmas temperaturas nos outros pH. A presença de mulita como fase única nos géis preparados em pH 2.5 leva a interpretação de maior homogeneidade neste valor de pH no processo de mistura dos precursore. Os resultados de análise de energia dispersiva de raio - X (EDX) e as análises térmicas diferencial (ATD) corroboram esta interpretação. A textura dos géis foi determinada por porosimetria gasosa de nitrogênio e mercúrio. Os materiais preparados em $\text{pH} \leq 1.5$ e tratados a 60°C apresentam isotermas do tipo I e histereses do tipo H_4 típicas de microporos (diâmetro $< 2,5$ nm). Os géis obtidos nos demais pH, independente da temperatura, apresentam isotermas do tipo IV e histereses do tipo H_2 típicas de mesoporos (diâmetro de poro entre 2.5 e 50 nm). A área superficial BET está no intervalo de 40 a $300 \text{ m}^2/\text{g}$. O tamanho médio de poro está no intervalo de 2 a 14 nm. Os géis preparados em pH 1.5 e tratados a 500 e 980°C apresentam distribuições estreitas de tamanho de poro (~ 4 nm). A microestrutura dos géis foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para os géis preparados em pH 2.5 e tratados a 1250 e 1400°C fez - se uma estimativa do tamanho médio de grãos pelo método planimétrico ou de Jeffries, obtendo - se $0.68 \mu\text{m} \pm 0.04 \mu\text{m}$ e $0.84 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$, respectivamente.

ABSTRACT

Gels with composition of the stoichiometric mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) containing 74% of Al_2O_3 and 26% of SiO_2 in weight have been obtained by the sol - gel process. The sols have been prepared by mixing a colloidal dispersion of the boehmite (AlOOH) particles of 70 nm size and a tetraethoxysilane [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] under pH of 0.5, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0. The gels have been submitted to various thermal treatments. Their crystallographic phases have been determined by powder X-ray diffraction. We have the presence of the boehmite and amorphous silica at 60°C ; amorphous silica and spinel alumina at 500°C ; amorphous silica, a spinel phase and δ , θ - alumina at 980°C , mullite phase at 1250 and 1400°C for the gels prepared in pH 2.5 and mullite phase and α - alumina at the same temperatures in gels prepared at others pH. The presence of the mullite as unique phase in the gels prepared in pH 2.5 is due to a higher homogeneity of the precursors in the sols. The results of Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) and Differential Thermal Analysis (DTA) agree with this interpretation. The texture of the gels was determined by nitrogen and mercury porosimetry. The materials prepared in $\text{pH} \leq 1.5$ and heat treated at 60°C show type I isotherms and type H_4 hysteresis, typical of micropores (diameter < 2.5 nm). The gels obtained at other pH, independently of the heat treatment temperature, show type IV isotherms and type H_2 hysteresis, typical of mesopores (diameter 2.5-50 nm). The BET superficial area is around 40-300 m^2/g with an average size pore of approximately 2-14 nm. The gels prepared at pH 1.5 and heated at 500 and 980°C have a narrow distribution of pore size (~ 4 nm). The microstructure of the gels has been determined by Scanning Electron Microscope (SEM). The grain size has been estimated by the planimetric or Jeffries's method of the gels prepared at pH 2.5 and heat treated at 1250 and 1400°C ; and found $0.68 \mu\text{m} \pm 0.04 \mu\text{m}$ and $0.84 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$, respectively.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O propósito deste capítulo é descrever de maneira resumida os assuntos principais que foram tratados neste trabalho, como o método de preparação das amostras, as dispersões coloidais, os géis, as cerâmicas, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), os precursores utilizados na preparação de mulita [boemita (AlOOH) e TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)] e as aluminas de transição (γ e δ - Al_2O_3 , etc.) que aparecem em tratamentos térmicos abaixo de 1000°C assim bem como a fase estável α - Al_2O_3 .

1.1 - Objetivo Deste Trabalho.

Este trabalho teve como objetivos a preparação e a caracterização de géis coloidais de mulita estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), obtidos a partir de uma dispersão coloidal de boemita (um rejeito industrial da PETROFLEX) e TEOS. A partir das características desses materiais, verificar possíveis aplicações.

1.2 - O Processo Sol - Gel

Nesta parte do trabalho é feita uma introdução simples sobre este método de preparação de materiais, consistindo em definição, histórico e algumas aplicações.

O processo sol - gel é uma síntese de uma rede inorgânica a partir de um sol a baixa temperatura. Um sol consiste em uma dispersão de partículas (1 a 100 nm) coloidais em um líquido. Um gel é uma rede rígida e interconectada com poros de dimensões submicrométricas. A transição de um sol (sol polimérico ou coloidal) para um sólido (gel) origina a expressão "sol - gel" [1], [2].

A origem do processo sol - gel se deu nos meados do século XIX com os estudos realizados por Ebelman e Graham's sobre géis de SiO_2 . Entretanto, o tempo extremamente longo de secagem de um ano ou mais para evitar materiais com fraturas tornou o método de pouco

interesse tecnológico [2]. A partir de 1950, com os trabalhos de Roy e colaboradores, reconhecendo o potencial desta técnica para obtenção de novos materiais com alta homogeneidade química e em 1960 com a síntese de um grande número de novas composições de óxidos cerâmicos, envolvendo Al, Si, Ti, Zr, etc., que eram difíceis ou até impossíveis de serem obtidos pelos métodos de pós cerâmicos tradicionais e também com os trabalhos pioneiros de Iler na área de sílica no mesmo período fizeram este método renascer com toda força e até os dias atuais ele vem sendo pesquisado intensivamente, tanto a nível de entendimento básico quanto a nível de aplicações tecnológicas, tornando - se um dos mais importantes métodos para a preparação de novos materiais.

Este método apresenta vantagens e desvantagens. As vantagens estão na preparação de materiais com alta pureza e homogeneidade, baixas temperaturas de processamento, quando comparado com os métodos de preparação tradicionais de fusão de vidros e pós cerâmicos [2]. Uma das maiores desvantagens está na grande contração dos géis associada ao processo de secagem, à presença de grande concentração de poros e à remoção de resíduos indesejáveis como hidroxilas e orgânicos. Outra desvantagem é o custo relativamente alto dos materiais de partida e o longo tempo de processamento [2].

Um grande número de materiais como vidros, filmes e fibras cerâmicas policristalinas têm sido preparados por este processo. Grãos abrasivos de alumina são produtos importantes comercialmente e têm sido obtidos por esta técnica. Uma variedade de filmes e revestimentos também estão sendo preparados, como por exemplo os revestimentos antirefletores de óxido de estanho e índio (ITO) [2], [3], [4].

A obtenção de vidros tais como as preformas de SiO_2 , a partir da dispersão de SiO_2 coloidal em uma solução são utilizadas na fabricação de fibras óticas. A preparação de sólidos porosos são candidatos à manufatura de filtros e membranas que são utilizadas como suportes catalíticos. Placas de circuito de Al_2O_3 de 30 a 100 μm de espessura consistindo de pós ultrafinos, foram preparadas a partir do sol de boemita (AlOOH) (obtido pela hidrólise de alcóxido de alumínio) [4], [5].

Uma das áreas recentes em que o processo sol - gel vem ganhando espaço é na preparação de membranas oxidadas porosas. Esses materiais podem ser utilizados como filtros, suportes catalíticos e revestimentos porosos [6]. Isso é possível graças ao controle de vários parâmetros durante o processo, influenciando o tamanho e a forma de poros e a espessura dos materiais.

1.3 - Dispersões Coloidais.

Neste trabalho os géis de composição de mulita foram preparados a partir de uma dispersão coloidal (um sol) de boemita, consistindo em partículas dispersas e insolúveis em um meio líquido. A dimensão das partículas coloidais está compreendida entre 1 e 100 nm [2]. A figura 1.1 [7] mostra um esquema representativo do efeito de carga em um sol coloidal genérico. As partículas coloidais são representadas por esferas em uma caixa e inicialmente elas não estão carregadas ou estão carregadas fracamente e repousam aleatoriamente no fundo da caixa. Se essas esferas são carregadas, uma repulsão mútua é gerada, fazendo com elas se movam livremente (estado sol) e se o volume da caixa é decrescido, um ponto é alcançado em que inicia-se a gelificação.

Os fenômenos relacionados com os sistemas coloidais como a estabilidade, a coagulação e a peptização são descritos pela teoria DVLO (Derjagui, Landau, Verwey e Overbeek) desenvolvida em torno de 1940 [8], [9]. A energia potencial total desses sistemas resulta da superposição da energia eletrostática de repulsão (devido à interação das duplas camadas elétricas que circundam as partículas) e da energia de atração de van der Waals (que resulta das flutuações na densidade de carga da nuvem de elétrons que circunda o núcleo e que gera um momento de dipolo momentâneo que produz um campo elétrico) [8], [9].

Figura 1.1 - Esquema do efeito de carga em um sol coloidal. a) Precipitado, b) sol coloidal e c) um gel [7].

1.4 - Géis Coloidais e Poliméricos.

Esse trabalho consiste na preparação e caracterização de géis coloidais de composição de mulita estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), entretanto será feita uma comparação com os géis poliméricos de mesma composição a fim de fazer uma distinção entre esses dois sistemas.

Um gel pode ser também definido como sendo um material difásico, cuja fase sólida é formada por uma rede tridimensional imersa em um meio líquido, ou uma forma intermediária entre um sólido e um líquido, consistindo de uma rede tridimensional desordenada de partículas [10].

Os géis podem ser classificados como coloidal ou polimérico, dependendo da estrutura de agregação das partículas sólidas cujo processo depende essencialmente da natureza dos precursores utilizados e do pH dos sóis ou soluções obtidas a partir desses materiais [11], [12].

1.4.1 - Géis Coloidais.

Os géis coloidais são geralmente obtidos pela mistura de dois sóis ou pela mistura de um sol e uma solução [10], [11]. Nesse sistema a escala de mistura dos componentes é limitada pelo tamanho máximo das partículas discretas envolvidas (1 a 100 nm). O ponto de gelificação (formação do gel) é alcançado por evaporação do solvente do sol ou quando as interações elétricas atingem um ponto em que o movimento das partículas não é mais permitido [10], [11], [13]. A figura 1.2 mostra o processo de obtenção de um gel coloidal genérico pelo aumento da carga (introduzindo um eletrólito como o HNO_3) sobre as superfícies das partículas coloidais [7]. Este processo difere daquele descrito na figura 1.1 pelo fato que lá ocorreu uma redução no volume da caixa e aqui inseriu-se mais carga no sistema.

1.4.2 - Géis Poliméricos.

Os géis poliméricos podem ser obtidos a partir de alcóxidos ou sais [11], [14]. Em sistemas poliméricos os componentes estão misturados em uma escala molecular. Os géis são formados por reações químicas de hidrólise e policondensação assim como por efeitos eletrostáticos [10], [11], [14]. Contudo somente a hidrólise e/ou pirólise de muitos alcóxidos

levam a formação de pós de óxidos finos, assim, para ocorrer polimerização e gelificação é necessária a presença de espécimes solúveis polimerizáveis [7].

Figura 1.2 - Gel coloidal genérico obtido pelo aumento da carga sobre a superfície das partículas [7]. a) Precipitado, b) um sol c) gel coloidal úmido e d) gel coloidal seco.

A gelificação em sistemas coloidais é um efeito eletrolítico, enquanto que em sistemas poliméricos é um resultado da formação de ligações químicas [7]. Essas diferenças no processo de formação desses materiais têm efeitos sobre a textura e a microestrutura dos mesmos, influenciando em parâmetros como a temperatura de formação de uma determinada fase e o comportamento de densificação. Como exemplo, a temperatura de formação da fase mulita estequiométrica a partir de géis poliméricos é baixa ($\sim 980^{\circ}\text{C}$), quando comparada com aquela dos géis coloidais ($\geq 1250^{\circ}\text{C}$). Por outro lado a mulita obtida a partir de géis coloidais alcança maior densificação que aquela obtida de géis poliméricos [14].

As figuras 1.3 e 1.4 mostram como os géis poliméricos e coloidais de mulita, respectivamente, têm comportamentos distintos quando analisados por difração de raio - X. Os géis monofásicos (poliméricos) permanecem amorfos até 1015°C , quando as fases mulita e spinel Al - Si aparecem; em 1250°C tem - se somente a

fase mulita. Os géis difásicos (coloidais) em temperaturas abaixo de 500°C são formados dos materiais de partida, boemita e sílica amorfa; em 1015°C o padrão se aproxima da fase δ - Al_2O_3 com sílica amorfa ainda incluída; em 1150°C observa-se as fases θ , δ - Al_2O_3 e sílica amorfa; em 1350°C tem-se mulita, α - Al_2O_3 e cristobalita [15].

Os fatores que influenciam no processo de formação de géis são basicamente os materiais precursores, os solventes, os catalisadores evidentemente introduzidos, a concentração relativa dos diferentes materiais na solução (incluindo a água) e temperatura. Esses parâmetros também afetam a estrutura e a microestrutura dos géis [4].

1.5 - Cerâmicas.

Neste parágrafo será feita uma breve introdução sobre materiais cerâmicos, pois o produto final de nossos géis com composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ em temperaturas a partir de 1250°C é mulita, uma cerâmica bastante pesquisada, devido as suas inúmeras aplicações, como será visto mais adiante.

Definir o que é uma cerâmica não é fácil; pode-se dizer que são materiais inorgânicos, não-metálicos processados ou consolidados em altas temperaturas. Outra definição utilizada é que cerâmicas ou materiais cerâmicos compreendem todos os materiais empregados em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, excetuando-se os metais e suas ligas, que tornam-se utilizáveis após tratamento térmico em altas temperaturas [16].

O interesse por cerâmicas está relacionado com as propriedades apresentadas por esses materiais, como por exemplo alto ponto de fusão, alta resistência ao desgaste, inércia química, propriedades magnéticas e elétricas.

Os materiais cerâmicos são classificados como cerâmicas tradicionais e avançadas, dependendo dos precursores e do método de preparação [16].

Figura 1.3- Evolução das fases de géis poliméricos de composição de mulita em função do tratamento térmico, obtida por Hyatt e Bansal [15]. Os símbolos representam: □ - spinel Al - Si e O - mulita.

Figura 1.4 - Evolução das fases de géis coloidais de composição de mulita em função do tratamento térmico, obtida por Hyatt e Bansal [15]. Os símbolos representam: ◇ - boemita, □ - alumina spinel, ▽ - cristobalita, O - mulita e Δ - α - alumina.

1.5.1 - Cerâmicas Tradicionais.

As cerâmicas tradicionais são obtidas a partir de matéria prima natural. O tamanho de partícula dos pós precursores é superior a 1 μm , sendo necessária uma temperatura elevada para calcinar esses materiais [16].

Esses materiais têm aplicações importantes na vida cotidiana [13], como por exemplo:

- a) cerâmica branca: louças de mesa, louças sanitárias, azulejos.
- b) cerâmica vermelha: manilhas, tijolos, potes componentes para purificação de água.
- c) refratários: tijolos para revestimentos de fornos, fusíveis, cadinhos.
- d) produtos abrasivos: esmeril, lixas, meio de moagem.

Algumas argilas naturais utilizadas na preparação de cerâmicas tradicionais são: a kaolinita ($\text{Al}_2(\text{SiO}_2)\text{OH}_4$), a haloisita ($\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a pirofilita ($\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$) [13].

1.5.2 - Cerâmicas Avançadas.

As cerâmicas avançadas (ou de alta tecnologia, de alta performance, cerâmica técnica ou fina) são materiais de alta pureza, com tamanho de partículas inferior a um micron, manufaturados sob condições especiais, utilizando processos cerâmicos especiais ou usuais e que possuem um excelente desempenho e propriedades mecânicas, elétricas, óticas ou magnéticas excepcionais [16]. As matérias primas precursoras são geralmente sintéticas e de alta pureza.

Os processos de obtenção de matéria prima utilizada na confecção de cerâmicas avançadas são processos químicos que levam a produção de materiais sintéticos de alta pureza. Esses métodos consistem em: precipitação e co - precipitação, sol - gel, hidrotérmicos, redução carbotérmica e reações de estado sólido em altas temperaturas [16].

As principais aplicações das cerâmicas avançadas são na área de eletrônica, aeroespacial e automotiva, nuclear e cerâmicas técnicas [13], [16].

1.6 - Mulita.

Nesta parte é feita uma breve revisão do processo de formação de mulita e os principais métodos de preparação deste material.

Devido às suas propriedades, tais como boa estabilidade química, baixa expansão térmica, alto ponto de fusão, boa resistência a fraturas por choque térmico; mulita tem sido intensivamente estudada (métodos de preparação, o processo de formação, o diagrama de fase ,etc) [17], [18]. As aplicações deste material como matriz para desenvolvimento de compósitos em altas temperaturas, como substrato em eletrônica e janelas transparentes no infravermelho especialmente para aplicações em altas temperaturas, justificam tais esforços [19].

O diagrama de fase dos aluminossilicatos tem sido bastante estudado, pois alumina e sílica são componentes de muitas cerâmicas comerciais e minerais importantes [20], [21], [22]. O composto mulita ocupa uma região deste diagrama (~ 71.8 a 74 % de Al_2O_3 em peso) e apresenta desacordos no mesmo. A figura 1.5 [20], [21] mostra um dos diagramas de equilíbrio de fase do sistema SiO_2 - Al_2O_3 . As dificuldades experimentais por causa das altas temperaturas, a volatilidade da sílica, a razão de reações lentas em sólidos e medidas de temperatura têm levado a diferentes interpretações e resultados experimentais, como por exemplo, como esse material funde (congruente ou incongruente) e a que temperatura, são alguns dos problemas enfrentados para estudar este material.

O processo de formação de mulita também tem sido estudado e um dos aspectos abordado é saber em quais situações a mulita é formada diretamente de uma fase amorfa ou a partir de uma fase spinel. A respeito dos spinéis, eles apresentam fórmulas gerais do tipo XY_2O_4 ou $\text{X}(\text{XY})\text{O}_4$; uma estrutura cúbica com uma cela unitária grande contendo 8X, 16Y e 32 átomos de oxigênio [23], [24].

Algumas propriedades físicas importantes de mulita são: a sua densidade teórica que está no intervalo de 3.16 a 3.22 g/cm³; este material cristaliza no sistema ortorrômbico; seu ponto de fusão é 1850°C; a dureza na escala Mohs é 7.5; o módulo de Young é 230 GPa; os coeficientes lineares de expansão térmica (normal e paralelo ao eixo c) são 4.5×10^{-6} e 5.7×10^{-6} °C⁻¹, respectivamente; o módulo de rigidez a 25°C é 58.6 GPa e a 1100°C é 27.6 GPa e a deformação a 8300 kPa e a 1100°C é 10.2m/h [13].

Figura 1.5 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema sílica - alumina segundo Aramaky e Roy [20], [21].

1.6.1 - Preparação e Processo de Formação de Mulita.

Diversos materiais precursores são usados para a preparação de mulita [18]. Esses materiais podem ser agrupados em seis categorias: a) uma mistura de sólidos como óxidos (SiO_2 e Al_2O_3), hidróxidos ($\gamma - \text{AlOOH}$) e minerais argilosos; b) uma mistura de dispersões coloidais; c) uma mistura de alcóxido de silício e um sal ; d) uma mistura de alcóxido de silício e um alcóxido de alumínio; e) uma mistura de uma dispersão coloidal e um sal e f) outras combinações. Serão descritos brevemente os quatro primeiros métodos

A formação de mulita a partir de uma fase spinel Al - Si ou a partir de uma fase amorfa está relacionada com os precursores, as condições em que são preparadas as amostras (hidrólise lenta, hidrólise rápida, a presença ou a ausência de catalisadores). Os precursores misturados em

escala molecular formam mulita diretamente da fase amorfa [18].

a) Mistura convencional de óxidos.

A fase mulita é comum em muitas cerâmicas tradicionais (refratários, porcelanas, etc.) e aparece após o tratamento térmico de aluminossilicatos naturais como o kaolim, a silimanita, etc.. Em temperaturas elevadas ocorre a formação de silicatos e mulita. A obtenção de mulita como fase única só tem sido alcançada pela mistura dos aluminossilicatos com materiais ricos em alumínio, como por exemplo a mistura de aluminossilicato/bauxita e aluminossilicato/ α - Al_2O_3 [25].

Um dos problemas apresentados nestas sínteses é a presença de impurezas nos produtos naturais. Este problema é contornado utilizando - se óxidos (hidróxidos) de alta pureza. No entanto o processo requer altas temperaturas (1600 - 1750°C) para formação de mulita, pois o tamanho médio das partículas dos precursores é da ordem de microns ou maiores.

O processo de formação de mulita pode ser descrito tomando como exemplo as reações de decomposição térmica do kaolin ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [19]. A kaolinita é convertida para a metakaolinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) em torno de 600°C; esta é convertida para uma fase spinel entre 930 e 1000°C e à alta temperatura (~ 1150°C) ocorre a conversão para mulita transicional ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). Esta última fase é convertida para mulita estequiométrica ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) em torno de 1250°C. A sequência dessas reações está esquematizada abaixo:

Neste caso observa - se que nas transformações de fase da kaolinita aparece uma fase spinel Al - Si (eq. 1.3) antes da formação de mulita. Isto nem sempre ocorre quando se usa outros precursores de mulita.

b) Mistura de dispersões coloidais [25].

A partir de sóis de óxidos (ou hidróxidos) de alumínio e silício pode - se formar mulita a temperaturas mais baixas que aquelas do método convencional. Entretanto os componentes devem ser bem misturados para assegurar que o tamanho das partículas primárias de Al_2O_3 e SiO_2 seja comparável com as distâncias de difusão dos elementos nos grãos.

As dispersões coloidais de $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{AlOOH}$ são frequentemente utilizadas com as dispersões de SiO_2 para obtenção de mulita estequiométrica à temperatura de 1400°C [25].

A sequência de reações abaixo (eqs. 1.5 a 1.7) leva à formação de mulita a partir da fase spinel Al - Si. Entre 300 e 400°C observa - se a formação de um aluminossilicato de baixa cristalinidade, entre 800 e 1200°C a formação do spinel Al - Si e em 1300°C a formação de mulita estequiométrica.

A fase que o autor chama de pseudoboemita trata - se de um aluminossilicato de baixa cristalinidade com difratograma próximo ao da boemita. Obtem - se por este método uma redução apreciável da temperatura de formação de mulita.

c) Mistura de alcóxido de Si com um sal.

Promover uma mistura homogênea a nível molecular é o objetivo da mistura de sais de alumínio (nitratos, cloretos, sulfatos e cloratos) e sais de silício (cloretos e acetatos), assim como a mistura de alcóxido de alumínio (sec - butóxido) e alcóxido de silício (TEOS e TMOS) [18], [25]. A formação de mulita ocorre entre 1000 e 1200°C.

Após as reações de polimerização entre um alcóxido de silício (TEOS) e um sal ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), hidrolisadas lentamente, mulita é formada diretamente da fase amorfa 1100°C (eq. 1.8). No caso de hidrólise rápida (eqs. 1.9 a 1.11) a fase amorfa é transformada a 1000°C para o spinel Al - Si e SiO_2 que em 1200°C é convertido em mulita. A mistura de TEOS e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (eqs 1.12 e 1.13) forma mulita da fase spinel sem a presença de SiO_2 amorfa.

d) Mistura de alcóxido de Si e alcóxido de Al

As reações entre alcóxidos de Si e Al levam à formação de mulita a partir da fase spinel, quando são realizadas em pH ácido ou básico (eqs 1.15 e 1.16, respectivamente). Quando esta reação ocorre sem catalisador (eq 1.14) pode haver a formação de mulita diretamente a partir da fase amorfa, formação de mulita com uma fase spinel ou a formação de fase spinel [18], [25].

1.6.2 - Géis de Mulita Coloidal e Polimérica.

Como foi visto na seção 1.4 os géis podem ser classificados como géis coloidais ou poliméricos, dependendo da natureza dos precursores e/ou método de preparação [11], [12], [14]. Os géis coloidais de mulita são difásicos, pois estes consistem de fases discretas (não - cristalinas) separadas de SiO_2 e Al_2O_3 . Os géis poliméricos são monofásicos, no sentido que a SiO_2 e a Al_2O_3 (estrutura não - cristalina) estão misturadas em escala molecular [26].

1.7 - Boemita (AlOOH), Aluminas Transicionais (γ , η , δ , θ - Al_2O_3), Alumina Alfa (α - Al_2O_3) e Tetraetoxissilano (TEOS, $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$).

Nesta parte é feito um resumo sucinto sobre os materiais precursores (boemita e TEOS) e sobre algumas das aluminas de transição e também sobre a alumina alfa, pois esses materiais são alguns dos produtos da decomposição da boemita que aparecem em nossos resultados.

1.7.1 - Boemita e Aluminas de Transição.

O alumínio apresenta três trihidróxidos cristalinos naturais (Al(OH)_3 - gibsitita, baierita e nordstrandita) e dois monohidróxidos ou oxihidróxidos de fórmula AlOOH cujos nomes são boemita e diásporo. Este elemento forma também hidróxidos não - cristalinos de fórmula que varia entre Al(OH)_3 e AlOOH denominados cliaquita e pseudoboemita [27], [28], [29].

A fase boemita cristaliza no sistema ortorrômbico; quanto a cor pode ser branca, incolor ou ligeiramente amarelada; sua dureza Mohs é 3.5; sua densidade está entre 3.01 e 3.05 g/cm^3

[29]. Este material é uma fase termodinamicamente instável e em torno de 500°C transforma - se em $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ [29].

A figura 1.5 [30] mostra as transições de fase que ocorrem quando hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio são tratados termicamente. Em especial observa - se que a fase boemita apresenta uma sequência de transformações, onde são formadas as aluminas transicionais de baixa cristalinidade, sendo o produto final dessas transições a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Em torno de 500°C ocorre a formação de $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, entre 800 e 1000°C tem - se a fase $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$, entre 1000 e 1200°C tem - se a fase $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ e a partir de 1200°C observa - se a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. A figura mostra também que uma boemita de baixa cristalinidade (pseudoboemita) é transformada para a forma $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 300°C, entre 900 e 1200°C esta última fase varia para a forma $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ que acima de 1200°C é transformada para a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [30].

As fases transicionais γ e $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ possuem uma estrutura cúbica do tipo spinel. A fase $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura tetragonal, a fase $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura monoclinica e a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ pertence ao sistema trigonal [31].

Figura 1.6 - Transições de fase em hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio em função da temperatura de tratamento térmico [30].

1.7.2 - Tetraetoxissilano.

Os alcóxidos metálicos são materiais precursores amplamente utilizados no processo sol-gel e de um modo geral são bastante reativos [2], [10], [13], [14], [15]. Esses compostos apresentam fórmula geral $M(OR)_n$, onde M é um metal com estado de valência n e R é um radical alquila cuja fórmula geral é C_nH_{2n+1} .

O TEOS pertence a esta categoria de material, sendo um dos alcóxidos menos reativo, ou seja, não hidrolisa facilmente como os outros. A imiscibilidade deste alcóxido em água pode levar à segregação do mesmo em misturas com outros sistemas (como uma solução de alcóxido de alumínio ou uma dispersão coloidal de boemita) comprometendo a homogeneidade do produto final obtido desta mistura. Para contornar esse problema é necessário ou usar um álcool como solvente ou promover a hidrólise parcial do mesmo [13], [32].

CAPÍTULO II

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados o método de preparação das dispersões coloidais de boemita, a obtenção dos géis de mulita a partir destas e do tetraetoxissilano, assim como as técnicas utilizadas para caracterizá - los, tais como: Espectroscopia de Correlação de Fótons , Difração de Raios - X , Análise Térmica Diferencial, Área Superficial BET , Porosimetria Gasosa , Porosimetria de Mercúrio , Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia de Dispersão de Raio - X (EDX) .

2.1 - Preparação dos Géis de Mulita.

2.1.1 - Preparação do Sol de Boemita.

A preparação dos sóis de boemita (AlOOH) é apresentada esquematicamente na figura 2.1. Ela consiste em:

- 1 - moagem ~ 72h de uma quantidade determinada de pó, em meio aquoso acidificado com HNO_3 (1 meq de H^+ / g de Al_2O_3) [15], em moinho rotatório dentro de jarros de alumina com meios de moagem de alumina (razão de 1g de boemita para 10g de meio de moagem).
- 2 - separação dos aglomerados da dispersão obtida após a moagem, através de centrifugação com velocidade de rotação ~ 4700 rpm por 60min (spin VI centrífuga refrigerada - Incibras).
- 3 - o material sedimentado é seco e pesado para se obter a quantidade de boemita na dispersão final.
- 4 - evaporação do excesso de água da dispersão (em torno de 75%).

Figura 2.1 - Diagrama em blocos do método de preparação da dispersão coloidal de boemita

2.1.2 - Preparação dos Géis de Mulita

Os géis de mulita foram preparados a partir da mistura da dispersão de boemita e tetraetoxissilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), TEOS) (figura 2.2). A composição de partida foi de 74% em peso de Al_2O_3 e 26% em peso de SiO_2 , a concentração usada sendo 1,6 moles de alumina por litro [33]. O TEOS foi hidrolisado parcialmente antes de ser misturado à dispersão de boemita, adicionando - se água bidestilada na razão molar de 1:1, em pH ~ 2.0, durante 4 horas, sob agitação magnética. Após a pré - hidrólise, o sol de boemita foi vertido na solução de TEOS à temperatura ambiente e o pH final da mistura foi ajustado por acréscimo de HNO_3 . O sistema foi deixado homogeneizar cerca de 4 dias [32].

A mistura obtida foi posta em recipientes plásticos cilíndricos de 30,2 mm de diâmetro e 49,5 mm de altura. e em seguida colocada em estufa à 60°C até o início da gelificação, que ocorre em torno de 4 a 5 horas. Após a gelificação, as amostras foram retiradas da estufa e deixadas envelhecer à temperatura ambiente. Depois do envelhecimento os géis foram secos lentamente à 60°C em torno de 60 dias.

Os géis de mulita foram preparados em vários pH de gelificação: 0.5, 1.5, 2.0, 2.5 e 3.0. As amostras com pH 0.5 e 1.5 ficaram quebradiças, com uma cor amarelada e translúcidas. As amostras preparadas em pH ≥ 2.0 ficaram monolíticas e opacas.

Os xerogéis preparados em pH 2.5 foram submetidos a vários tratamentos térmicos de 300 até 1450°C, variando a temperatura de 100 em 100°C. Em cada etapa de tratamento os géis foram caracterizados. Para aqueles preparados em outros pH, escolheu - se os tratamentos de 500, 980 e 1250°C. Em ambos os casos a taxa de aquecimento foi em torno de 3°C/min e o tempo em cada tratamento de 4,5 horas, com exceção daqueles tratados à 500°C, que foi de 17 horas. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente.

Figura 2.2 - Diagrama em blocos do método de preparação dos géis de mulita coloidal

2.2 - Técnicas de Caracterização.

2.2.1 - Espectroscopia de Correlação de Fótons (ECP).

É reconhecido que dentre os diversos fatores , a distribuição de tamanho e o tamanho médio de partícula dos materiais precursores influenciam de maneira decisiva as propriedades finais dos materiais. Como exemplo, tem - se o trabalho de Hirata e Takeshima [35]. Eles observaram que uma mulita obtida a partir de um sol classificado (isto é, sem partículas maiores que $1\mu\text{m}$) apresentava maior sinterabilidade que mulita obtida com sol não - classificado .

Neste trabalho medidas da distribuição de tamanho e tamanho médio de partícula (ou agregados) das dispersões coloidais de boemita foram realizadas no grupo de Físico - Química Orgânica da Universidade de São Paulo (USP), utilizando um Correlator Malvern - 4700 com laser He - Ne ($632,8\text{ nm}$) da Spectra Physics de 60mW.

Os resultados da distribuição de tamanho de partículas, tamanho médio de partículas (média Z - a média ponderada pelas intensidades espalhadas) e a polidispersividade (relacionado à largura da distribuição) foram obtidos pela técnica dos cumulantes (descrita no apêndice A).

2.2.2 - Difração de Raio - X.

A técnica de difratometria de raio - X de pós pode ser utilizada na identificação de fases cristalográficas, determinação de parâmetros de rede e do grupo cristalográfico de materiais policristalino [36], [37].

A evolução estrutural dos géis preparados em diferentes condições de pH e submetidos a vários tratamentos térmicos foi obtida a partir dos padrões de difração de raio - X do pó, usando - se um difratômetro automático Rigaku Rotaflex RU 200 B, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$), tornada monocromática com um filtro de níquel.

2.2.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD).

Esta técnica dá informações a respeito de um evento térmico que esteja ocorrendo numa amostra, tais como: mudanças de fase, oxidação, eliminação de compostos. Ela consiste basicamente em medir a diferença de temperatura ΔT entre um material de referência e a amostra, sujeitos a um mesmo programa de aquecimento, em função da temperatura [26], [38], [39], [40].

As medidas de DTA dos géis de mulita e da boemita foram realizadas na Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica - Laboratório de Materiais Magnéticos, pelo Dr. Neiva, usando - se o equipamento DTA automático da NETZSCH - 404 com controlador 410. As análises foram realizadas em atmosfera ambiente, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 25 até 1450°C, usando cadinhos de alumina e o material de referência α - Al_2O_3 . As amostras foram previamente moídas e peneiradas em peneira de 400 mesh.

Essas medidas foram repetidas no Grupo de Materiais - IFSC com um aparelho de análise térmica DTA da TA Instruments - 1600. As análises também foram realizadas em atmosfera ambiente, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 50 até 1500°C, usando cadinhos de alumina e o material de referência α - Al_2O_3 .

2.2.4 - Área Superficial BET e Porosimetria gasosa.

A determinação da textura de materiais porosos envolve normalmente medidas de área superficial específica, volume de poros, distribuição de tamanho e forma de poros e de partículas. Esses parâmetros são de fundamental importância no estudo e compreensão da maioria dos processos cerâmicos, tais como: secagem, pirólise, conformação, sinterização.

A técnica de adsorção de gases e vapores é reconhecida ser de grande valia na determinação de área específica e estrutura de poros. Um sólido poroso exposto a um gás ou vapor, em um recipiente fechado e pressão definida, aumenta seu peso e a pressão do gás decresce, devido a adsorção do gás pelo sólido [41], [42].

Essas medidas foram realizadas em um equipamento Micromeritics Accusorb 2100 E, em temperatura de nitrogênio líquido e o gás usado foi N_2 . Este gás permite avaliar áreas maiores que 5 m²/g e o intervalo de tamanho de poros entre 2 até 30 nm.

2.2.4.1 - Área Superficial

A determinação da área superficial por adsorção gasosa consiste em determinar a quantidade de gás necessária para formar uma monocamada molecular nas superfícies expostas do sólido. Esta área é dada por:

$$S_w = \frac{V_m \sigma N}{M} \quad (2.1)$$

Onde: V_m é o volume de uma camada monomolecular adsorvida sobre a superfície exposta

σ é a área ocupada por uma molécula de gás adsorvida ($16,2 \text{ \AA}^2$ para o N_2)

N é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}/\text{mol}$)

M é o volume molar ocupado por um mol de gás ($22,414 \times 10^3 \text{ cm}^3$)

A teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller) é uma das mais utilizadas nos cálculos de área superficial. Ela assume como conceito básico que as forças na condensação de vapores são as responsáveis pela energia de ligação na adsorção de multicamadas. A equação que descreve tal fenômeno é [13], [42]:

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_s} \quad (2.2)$$

Onde: P é a pressão do gás (mm de Hg)

V_a é o volume de gás adsorvido à pressão P (cm^3)

P_s é a pressão de saturação do gás adsorvido (mm de Hg)

C é uma constante dada por: $C = \exp [(E_1 - E_2) / RT]$

E_1 é o calor de adsorção da 1ª camada adsorvida

E_2 é o calor de liquefação do gás

R é o constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

T é a temperatura absoluta

2.4.4.2 - Porosimetria Gasosa

O volume de poros de um material é considerado praticamente igual ao volume total de gás adsorvido próximo à pressão de saturação. A curva de distribuição do tamanho de poros pode ser obtida do ramo de dessorção da isoterma. Esta dessorção é obtida pelo decréscimo relativo da pressão do gás na amostra.

A equação que descreve a dessorção de um gás condensado nos capilares, a partir da pressão de saturação é a equação de Kelvin [13], [42]:

$$\ln \frac{P_2}{P_s} = - \frac{2 \sigma V \cos \theta}{rRT} \quad (2.3)$$

Onde: P_2 é a pressão de equilíbrio

P_s é a pressão de saturação do gás

V é o volume molar do gás condensado

θ é o ângulo de contato entre o líquido e as paredes dos poros (é assumido $\theta = 0$)

r é o raio de curvatura do menisco do líquido condensado (assumindo poros cilíndricos, r = raio de poro)

Os parâmetros necessários para o cálculo de área superficial e porosimetria foram obtidos da equação abaixo:

$$\frac{V_a}{W_s} = \frac{273}{760 W_s} \left[\frac{V_d}{T_d} (P_1 - P_2) - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_2 - P_e) - \frac{V_s}{T_s} \alpha (P_2^2 - P_e^2) \right] \quad (2.4)$$

Onde: V_s é o volume de gás adsorvido

V_s é o volume livre sobre a amostra dentro do tubo a temperatura T_s

V_i é o volume da tubulação de interconexão à temperatura T_i

α é a constante de correção para o comportamento não - ideal do gás nitrogênio em baixas temperaturas ($\alpha = 6,6 \times 10^{-6}$ mmHg)

W_s é a massa da amostra (g)

2.2.5 - Porosimetria de Mercúrio.

Esta técnica permite avaliar o tamanho de mesoporos (6 até 500 nm) e de macroporos (< 360 µm) [42].

A equação que descreve os fenômenos de intrusão e extrusão de mercúrio em materiais porosos foi derivada por Washburn:

$$P = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (2.5)$$

Onde: p é a pressão aplicada para forçar o mercúrio a entrar dentro de um poro capilar (psi)

γ é a tensão superficial do mercúrio (485 dinas/cm)

θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície sólida (~ 130°)

r é o raio de poro

Assume - se que os poros são cilíndricos e que o trabalho necessário para o mercúrio aumentar a sua superfície de contato com a amostra é igual ao trabalho para forçar, sob pressão externa, uma quantidade ΔV de mercúrio a entrar nos mesmos.

As medidas foram realizadas num equipamento Micromeritics modelo 9320 VI.00, com pressão máxima de intrusão de 30.000 psi. Este aparelho fornece também as densidades volumétrica e aparente.

2.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dispersão de Energia de Raio - X (EDX).

As propriedades dos materiais são reconhecidamente determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm tais como: distâncias interatômicas, defeitos puntiformes (lacunas), espessura de contorno de grão, diâmetro de subgrão e grão, etc..

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos géis de mulita foram realizadas em

um equipamento ZEISS DSM 960, com o objetivo de observar a variação da microestrutura em função do tratamento térmico e do pH de preparação dos géis. Medidas quantitativas do tamanho médio de grãos foram obtidas, pelo método Planimétrico ou de Jeffries para os géis, quando convertidos totalmente em mulita [43, [44], [45], [46].

A composição química de um material é a informação mais importante a respeito do mesmo. Ela também tem efeito determinante nas propriedades dos materiais. A técnica de microanálise por dispersão de energia de raio - X foi utilizada para dar informações sobre a composição de géis de mulita. Para tais análises foi utilizado um microanalisador de raios - X LINK ANALYTICAL QX 2000 e padrões da Micro - Analysis Consultants Ltd (MAC) - Unit 3, Edison Road, St Ives Industrial Estate St Ives, Cambridgeshire PE17 4LF, UK.

A microanálise por EDX apresenta problemas quando se lida com espécimes espessos, porque os elétrons vão interagir com um volume muito maior e esta interação depende de fatores como o número atômico médio dos elementos no espécime, a voltagem de aceleração do feixe eletrônico, o ângulo entre a superfície da amostra e o detector, etc.. Para fazer uma correção desses fatores uma das técnicas utilizadas em análise quantitativa é a técnica ZAF [47]. O modelo ZAF foi o primeiro procedimento algébrico para a redução de dados e está baseado na hipótese de uma relação linear entre a concentração de um elemento e a intensidade dos raios - X gerados no mesmo devido à interação com o feixe eletrônico. Os desvios da linearidade são tratados por meio de fatores multiplicativos para os efeitos do número atômico (Z), absorção (A) e fluorescência (F) que são calculados separadamente [48].

O fator de absorção (A) está relacionado com o fato de que os raios - X são produzidos em uma profundidade não - nula na amostra e estes devem percorrer uma determinada distância até atingir o detector. Neste caminho os raios - X são absorvidos devido à interação com os átomos dos vários elementos na amostra, conseqüentemente a intensidade desta radiação que alcança o detector é reduzida em sua magnitude.

Os três principais fatores que influenciam na absorção (A) são a voltagem de operação (quando esta aumenta, tem - se observado que o fator (A) aumenta também), o ângulo entre a superfície da amostra e o detector (quando este ângulo aumenta, tem - se observado que o fator (A) diminui) e o coeficiente de absorção de massa dos elementos da amostra [49].

A correção devida ao número atômico (Z) nas análises surge, porque os elétrons podem ser espalhados elasticamente (retroespalhados) (este fato pode até acarretar a não - geração de raios - X) e os elétrons também podem perder energia ao penetrar na amostra e também não gerar

raio-X [49]. A variável que mais influencia no fator de correção do número atômico (Z) é a diferença entre o número atômico médio do material e aquele do padrão. O número atômico médio de um material é dado por $\langle Z \rangle = \sum_j C_j Z_j$, onde C_j é a concentração do elemento (j) e Z_j o seu número atômico. Observa-se desta expressão que dependendo da concentração do elemento (j) no material o número atômico do padrão pode diferir muito do número atômico médio da amostra e assim vai ser necessária uma correção no mesmo [49].

A energia de um pico de raio - X característico (E) de um elemento (j) em um espécime pode ser maior que a energia E_c de um pico do elemento (i), então fluorescência parasitária deve ser levada em conta no procedimento de correção para o elemento (i) [49]. Uma tal correção na fluorescência é necessária porque a energia do pico de raio - X do elemento (j) é suficiente para excitar raios - X secundário do elemento (i). Desta maneira mais raios - X do elemento (i) são gerados do que teria sido somente pela excitação dos elétrons. Os parâmetros que mais afetam esta correção são o ângulo entre a superfície da amostra e o detector e a voltagem de operação (observa-se que a fluorescência aumenta quando estes parâmetros aumentam) [49].

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos géis de mulita. Inicia - se com o tamanho de partículas do sol de boemita, utilizando - se espectroscopia de correlação de fótons. As fases cristalográficas dos géis são identificadas em diferentes condições de pH e temperatura por difratometria de raio - X do pó. As isothermas de adsorção/dessorção, a área superficial BET e a distribuição de tamanho de poros em diferentes condições de pH e temperatura são avaliadas através da técnica de adsorção de N₂, sendo que a distribuição de tamanho de poros e densidades aparente e volumétrica dos géis preparados em pH 2.5 foram obtidas por porosimetria de Hg. Os eventos térmicos sofridos pelas amostras em diferentes pH, utilizando análise térmica diferencial (ATD) são apresentados. A microestrutura e a composição química (em termos dos elementos constituintes) são determinadas.

3.1 - Tamanho médio de partículas do sol de boemita (AlOOH).

O tamanho das partículas com diâmetro no intervalo de 3 a 3000 nm pode ser medido, utilizando o método de espectroscopia de correlação de fótons. Partículas neste intervalo de tamanho são frequentemente chamadas colóides. Uma de suas características é que eles estão em movimento térmico aleatório (movimento Browniano). Este movimento faz a intensidade da luz espalhada pelas partículas variar com o tempo. Como as partículas grandes se movem mais lentamente que as partículas pequenas, a razão de flutuação da luz espalhada das primeiras é mais lenta. Espectroscopia de correlação de fótons usa a razão de variação dessas flutuações para determinar a distribuição do tamanho de partículas [50].

O método matemático usado para obter o tamanho de partículas (a média Z) foi o dos cumulantes (descrito de maneira sucinta no apêndice A) que consiste em ajustar a função de correlação a um polinômio de 2º grau. Acompanhando esse resultado, tem - se a polidispersividade que é uma medida da largura da distribuição de tamanho de partículas [50]. Valores altos de polidispersividade podem indicar a presença de agregados.

A distribuição do tamanho de partículas do sol de boemita é mostrada na figura 3.1.

Observa - se um tamanho médio de partículas de 78.6 nm com uma polidispersividade de 0.25, ou seja, uma distribuição de tamanho de partícula larga.

Figura 3.1 - Distribuição do tamanho de partículas do sol de boemita obtida por espectroscopia de correlação de fótons, utilizando o método dos cumulantes.

Debéle, Barringer e Bowen [33] com o objetivo de investigarem a influência das características do pó (partículas não - aglomeradas, com um único tamanho, submicrométricas) na sinterização de cerâmicas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, utilizaram espectroscopia de correlação de fótons para determinarem o tamanho médio de partículas de pós de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 3.2). O tamanho médio de partícula foi de $290 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ que é bem maior do que o tamanho médio de nossas partículas, ou aglomerados de AlOOH (70 nm).

Figura 3.2 - Distribuição do tamanho de partículas do sol de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ obtida por espectroscopia de correlação de fótons [33].

3.2 - Identificação das fases cristalográficas dos géis preparados em diferentes condições de pH e temperatura.

A identificação das fases cristalográficas foi feita qualitativamente, utilizando - se o método de Hanawalt [37], [51], [52], que permite identificar uma substância através de suas três linhas mais intensas de difração de raio - X.

Os padrões de difração obtidos a partir das tabelas cristalográficas da ASTM XRD [53] (# 21 - 1307, # 29 - 63, # 4 - 0875, # 16 - 394, # 11 - 517, # 10 - 173 e # 15 - 776) são apresentados (figura 3.3) para comparação com os padrões dos géis em diferentes condições de temperatura e pH.

a) Identificação e comparação das fases cristalográficas obtidas em uma mesma temperatura e em diferentes pH.

Os padrões de difração dos géis de mulita (ou seja, géis com composição de mulita estequiométrica) preparados com pH variando de 0.5 até 3.0 e tratados a 60, 500, 980, 1250 e 1400°C são mostrados nas figuras 3.4 a 3.13. Independente do pH, todos os géis secos a 60°C consistem essencialmente de boemita (figura 3.4). Orientando - se em relação aos padrões da figura 3.3, observa - se uma diminuição de intensidade da linha mais intensa ($2\theta \sim 14^\circ$, $d = 6.11 \text{ \AA}$) em relação as outras linhas. Observa - se também a presença de SiO_2 amorfa (A) ($2\theta \sim 25^\circ$) devido a adição de TEOS, hidrolisado parcialmente, junto aos colóides de AlOOH (equações 3.1 e 3.2).

Figura 3.3 - Padrões de difração obtidos das cartas ASTM [53] para boemita, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e mulita.

Figura 3.4 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e secos a 60°C . Os símbolos representam: B - boemita, A - sílica amorfa.

Figura 3.5 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 500°C . Os símbolos representam: A - sílica amorfa, S - Al_2O_3 spinel.

Figura 3.6 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 980°C . Os símbolos representam: A - sílica amorfa, S^* - spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel, δ - δ - Al_2O_3 e θ - θ - Al_2O_3 .

Figura 3.7 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 1250°C. Os símbolos representam: A - sílica amorfa, α - α - Al_2O_3 e M - mulita.

Figura 3.8 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em vários pH e tratados a 1400°C . Os símbolos α e M representam $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e mulita, respectivamente.

Figura 3.9 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em $\text{pH} = 0.5$ e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , A, S, S' e B representam α - Al_2O_3 , mulita, δ - Al_2O_3 , SiO_2 amorfa, Al_2O_3 spinel, spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel e boemita, respectivamente.

Figura 3.10 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 1.5 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α, M, δ, A, S, S* e B representam α - Al₂O₃, mulita, δ - Al₂O₃, SiO₂ amorfa, Al₂O₃ spinel, spinel Al - Si ou Al₂O₃ spinel e boemita, respectivamente.

Figura 3.11 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 2.0 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , A, S, S' e B representam α - Al_2O_3 , mulita, δ - Al_2O_3 , SiO_2 amorfa, Al_2O_3 spinel, spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel e boemita, respectivamente.

Figura 3.12 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 2.5 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos M, δ , θ , A, S, S* e B representam mulita, δ e θ - Al_2O_3 , SiO_2 amorfa, Al_2O_3 spinel, spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel e boemita, respectivamente.

Figura 3.13 - Padrões de difração de raio - X do pó dos géis com composição de mulita preparados em pH = 3.0 e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os símbolos α , M, δ , θ , A, S, S^* e B representam α - Al_2O_3 , mulita, δ e θ - Al_2O_3 , SiO_2 amorfa, Al_2O_3 spinel, spinel Al - Si ou Al_2O_3 spinel e boemita, respectivamente.

As equações 3.1 e 3.2 representam a hidrólise parcial do TEOS e a reação com os colóides de AlOOH , criando grupos $=\text{Si}-\text{O}$ quimicamente ligados ao redor e entre os colóides de alumina, respectivamente [13].

Os géis tratados a 500°C consistem de Al_2O_3 tipo spinel (S) e sílica amorfa (A) [15] (figura 3.5). As linhas principais que caracterizam essas fases estão marcadas na figura.

As amostras tratadas a 980°C (figura 3.6) exibem uma mistura de sílica amorfa (A) (já citada), mais as fases δ e θ - Al_2O_3 e Al_2O_3 tipo spinel e/ou o spinel Al - Si (S^*). Os resultados reportados por Iler [54] indicam que a presença de um conteúdo de sílica acima de 15% estabiliza a fase γ - Al_2O_3 (tipo spinel) até 1150°C por várias horas de tratamento térmico, por outro lado tem sido reportado que no intervalo de 930 e 1000°C tem-se a fase spinel Al - Si [13]. Tanto γ - Al_2O_3 como o spinel Al - Si têm sido sugeridas como as fases cristalográficas anterior a formação de mulita [13].

Os padrões de difração dos géis tratados a 1250°C (figura 3.7), indicam basicamente a presença de mulita estequiométrica e α - Al_2O_3 . Comparando-se as intensidades das linhas de difração das amostras obtidas em diferentes pH, observa-se que em pH 0.5 e 2.0 as linhas de difração que caracterizam a fase mulita são mais intensas que nos pH 3.0 e 1.5, ocorrendo o inverso com as linhas da α - Al_2O_3 . As amostras preparadas em pH 2.5 apresentam basicamente a fase mulita.

Os padrões das amostras tratadas a 1400°C (figura 3.8) apresentam as mesmas fases que aquelas obtidas em 1250°C , contudo as intensidades apresentam um comportamento diferente. As linhas que caracterizam a fase mulita dos géis obtidos em pH 1.5, 2.0 e 3.0 são mais intensas que aquelas dos géis obtidos em pH 0.5 e 2.5. As linhas de difração da fase α - Al_2O_3 são menos intensas nas amostras preparadas em pH 2.0, um indicativo que a fase mulita nesse pH é majoritária. A tabela I resume esses resultados. Os índices inferiores fr, m e f representam uma comparação qualitativa entre as intensidades das linhas de difração para os géis tratados a 1250 e 1400°C e preparados em um mesmo pH.

b) Comparação das fases cristalográficas obtidas em um mesmo pH e em diferentes temperaturas.

O padrão de difração das amostras preparadas em pH 0.5 (figura 3.9) e tratadas a 1400°C está deslocado com relação ao das amostras tratadas a 1250°C . Uma comparação dos

padrões mostra que em 1400°C mulita é a fase preponderante frente à α - Al_2O_3 . Em pH 1.5 (figura 3.10) à 1250°C a fase α - Al_2O_3 é preponderante, enquanto a fase mulita tem comportamento inverso. Em pH 2.0 e 3.0 (figuras 3.11 e 3.13) em ambas as temperaturas a fase α - Al_2O_3 é menos pronunciada. Para o pH 2.5 (figura 3.12) foram realizadas análises em outras temperaturas. À 1200°C as amostras são constituídas de SiO_2 amorfa (A), δ e θ - Al_2O_3 . Para as temperaturas abaixo de 1000°C as fases são AlOOH e SiO_2 amorfa (60°C), Al_2O_3 spinel e SiO_2 amorfa (500°C) e spinel Al - Si e/ou Al_2O_3 spinel, δ e θ - Al_2O_3 e SiO_2 amorfa (980°C), como foi visto anteriormente.

Tabela I - Fases cristalográficas dos géis de mulita, preparados em condições diferentes de pH e temperatura

pH	60 (°C)	500 (°C)	980 (°C)	1250 (°C)	1400 (°C)
0.5	Boemita	S A	δ , θ A, S*	M_f α_f	α_{fr} , M_m
1.5	Boemita	S A	δ , θ A, S*	α_f , M_{fr}	M_f , α_f
2.0	Boemita	S A	δ , θ A, S*	M_m , α_f	M_f , α_f
2.5	Boemita	S A	δ , θ A, S*	M_f	M_{fr}
3.0	Boemita	S A	δ , θ A, S*	M_{fr} , α_f	M_f , α_{fr}

α , δ e θ : α , δ e θ - Al_2O_3 , A: SiO_2 amorfa, S: Al_2O_3 tipo spinel cúbico, S*: Al_2O_3 tipo spinel cúbico ou spinel Al - Si, M: mulita, fr: fraca, m: moderada e f: forte

A figura 3.14 mostra a evolução das fases em função do tratamento térmico de géis com composição de mulita, preparados a partir de sóis de AlOOH e SiO_2 , obtidos por Hyatt e Bansal [15]. Observa - se também nesses resultados que as intensidades das linhas para os géis a 110°C, constituídos essencialmente de boemita, apresentam o mesmo comportamento já descrito no nosso trabalho; mas os autores não fazem nenhuma observação sobre o fato. Em 490°C observa - se a presença de Al_2O_3 tipo spinel, que também foi observada em nosso trabalho; os autores não distinguem entre as fases γ e η . Mulita é formada acima de 1250°C [15].

Figura 3.14 - Evolução das fases de géis de composição de mulita em função do tratamento térmico, obtida por Hyatt e Bansal [15]. ◇ - boemita, □ - alumina spinel, Δ - alumina, ▽ - cristobalita e ○ - mulita

Os resultados do nosso trabalho mostram que a fase mulita é obtida ~ 1250°C. A fase cristobalita não aparece em nossos resultados, no entanto a 1350°C ela é observada por Hyatt e Bansal (figura 3.14). Acreditamos que essas diferenças ocorram, porque no nosso caso partimos de um sol de AlOOH e uma solução de TEOS, enquanto eles partiram de um sol de AlOOH e um sol de SiO₂, ou seja, o tamanho de partícula no caso do TEOS é menor.

Um método de coprecipitação foi utilizado por Lee e Yu [55] na obtenção de géis de mulita, a partir de uma solução de Al(NO₃)₃ e sol de SiO₂, variando as condições de pH entre 6 e 10. Os resultados de difração de raio - X obtidos por eles são resumidos na tabela II. Eles sugerem que o grau de homogeneização da mistura entre as partículas de Al₂O₃ e SiO₂ decresce com o aumento do pH. A interpretação desses resultados foi dada em termos do potencial Zeta das partículas de Al₂O₃ e SiO₂.

Tabela II - Comparação das fases em várias condições de pH e temperatura, para géis preparados pelo método de coprecipitação [55].

pH	1200°C, 1h	1250°C, 1h	1400°C, 2h
6	A, δ _f , θ _t	M _f	M _f
7	A, δ _f , θ _{fr}	M _f , δ _{fr}	M _f
8	A, δ _f , θ _{fr}	M _f , δ _{fr} , θ _{fr}	M _f , C _t
9	A, δ _f , θ _m	M _m , θ _m , δ _{fr}	M _f , C _{fr} , α _t
10	A, δ _m , θ _m	M _m , θ _f , δ _{fr} , C _{fr}	M _f , C _m , α _{fr}

Abreviaturas utilizadas na tabela II: A = SiO₂ amorfa, M = mulita, δ = δ - Al₂O₃, θ = θ - Al₂O₃, α = α - Al₂O₃, C = cristobalita, f = forte, m = médio, fr = fraco, t = traço

Os resultados de nosso trabalho mostram também que o pH influencia o grau de homogeneização da mistura das partículas de Al₂O₃ e SiO₂. O pH 2.5 corresponde à máxima homogeneização da mistura dos precursores no que se refere à transformação para mulita.

As amostras de Lee e Yu foram preparadas em pH próximo ao ponto isoelétrico da Al₂O₃ (pH 9.0) e devido à formação de agregados elas apresentam um excesso da fase θ - Al₂O₃. No nosso trabalho as amostras foram preparadas em pH acima e abaixo do ponto isoelétrico da SiO₂ (pH 2.0). A partir da figura 3.15 [11] que mostra o comportamento do potencial Zeta em função do pH para SiO₂ e Al₂O₃, pode - se determinar o valor de pH que se obtém maior atração eletrostática entre as partículas de SiO₂ e Al₂O₃ em sistemas coloidais e consequentemente maior

homogeneização das partículas.

Os trabalhos de Iler [56] sobre a estabilidade de sóis de SiO_2 , em termos de tempo de gelificação em função do pH (figura 3.16), auxilia o entendimento dos nossos resultados, apesar de não ser completo, pois necessitamos de uma mesma descrição para os sóis de AlOOH . A figura 3.16 mostra que em $\text{pH} < 2.0$ ocorre gelificação; em $2.0 < \text{pH} < 5.0$ o sistema é estável,

Figura 3.15 - Potencial Zeta em função do pH para Al_2O_3 e SiO_2 [11].

Figura 3.16 - Curva de estabilidade de sóis de SiO_2 , em termos do log do tempo de gelificação em função do pH, obtida por Iler [56].

porque a concentração de OH^- é baixa (catalisador para condensação), em $5.0 < \text{pH} < 6.0$ o sistema é instável e em $\text{pH} > 6.0$ o sistema é estável.

Agrawal, Raj e Cohen [57] estudaram o processo de floculação em suspensões coloidais de partículas de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, com tamanho médio de $0.27 \mu\text{m}$, em água deionizada. A figura 3.17 mostra a variação do tamanho médio de flocos em função do tempo no intervalo de pH de 1.3 a 11.5. Observa-se que em $2.0 < \text{pH} < 3.1$ os sóis permanecem estáveis após um período de 30 dias. A explicação é que a força resultante entre as partículas se torna repulsiva neste intervalo de pH, assim evitando qualquer possibilidade de floculação. Uma segunda explanação é que a força atrativa entre as partículas é fraca, o que torna a floculação limitada pela cinética de nucleação.

Figura 3.17 - Variação do tamanho médio de flocos em função do tempo em diferentes pH, segundo Agrawal, Roj e Cohen [57].

Os nossos resultados e aqueles reportados por Shinohara, Dabbs e Aksay [32] mostram que os géis preparados em pH 2.5 formam somente a fase mulita em 1250°C . A figura 3.16 mostra que em $2.0 < \text{pH} < 3.0$ o sol de SiO_2 é estável neste intervalo de pH. No mesmo intervalo de pH a figura 3.17 mostra que o tamanho médio dos flocos de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\gamma - \text{AlOOH}$ [11] (cuas partículas são aproximadamente idênticas em caráter superficial às de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, devido ao efeito de hidratação superficial) praticamente não muda com o tempo.

A homogeneidade de géis de mulita coloidal foi estudada por Huling e Messing [11].

Eles prepararam dois géis A e B: um gel A para ter homogeneidade máxima e assim promover uma distância de difusão mínima para reação e um gel B com excesso de SiO_2 . Os resultados de RDX são mostrados na tabela III.

Tabela III - Fases cristalinas presente nos géis A e B em diferentes tratamentos térmicos [11].

Temperatura	Gel A	Gel B
1250°C	δ e θ - Al_2O_3	δ e θ - Al_2O_3 cristobalita
1270°C	mulita δ e θ - Al_2O_3	mulita, δ e θ - Al_2O_3 cristobalita, α - Al_2O_3
1300°C	mulita	mulita, α - Al_2O_3 cristobalita, δ e θ - Al_2O_3
1350 - 1450°C	mulita	mulita e α - Al_2O_3
1550°C	mulita	mulita

Observa - se que o gel A apresenta somente a fase mulita em 1300°C e em outras temperaturas, não se forma cristobalita nem α - Al_2O_3 , enquanto o gel B apresenta uma mistura de fases e necessita - se de temperaturas mais elevadas para se ter somente mulita. A partir desses resultados eles propuseram o esquema mostrado na figura 3.18, que representa como as partículas de Al_2O_3 e SiO_2 estão arrumadas nos géis A e B.

Como foi visto dos resultados de difração de raio - X, os géis preparados em pH 2.5 apresentam basicamente a fase mulita em $T \geq 1250^\circ\text{C}$ e para os géis preparados nos demais pH e a partir da mesma temperatura aparecem as fases mulita e α - alumina, não sendo detectada a fase cristobalita. O esquema proposto na figura 3.18 parece razoável também para descrever como as partículas de AlOOH e SiO_2 estão arrumadas em nossos géis, quando varia - se o pH. Contudo a ausência da fase cristobalita nos géis preparados em pH diferentes de 2.5 pode ser um indicativo de que o esquema da figura 3.18b não se aplique integralmente para esses materiais. Em pH 2.5 as partículas estariam arranjadas segundo a figura 3.18a e para os demais pH as

partículas estariam arrajadas em uma forma intermediária entre os modelos 3.18a e 3.18b, com as partículas de SiO_2 em 3.18b substituídas pelo arranjo 3.18a.

Figura 3.18 - Esquema representativo da disposição das partículas de SiO_2 (◦) e Al_2O_3 (O) em géis de mulita. a) gel homogêneo e b) gel não - homogêneo [11].

3.3 - Efeito do pH e da temperatura sobre as isotermas de adsorção/dessorção, área superficial BET, as distribuições de tamanho de poro e tamanho médio de poro.

3.3.1 - Isotermas de Adsorção e Dessorção.

Nesta parte são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção e distribuições de tamanho de poro nas condições de pH e temperaturas já citadas anteriormente. A partir das isotermas estimou - se a forma geométrica dos poros.

A forma das isotermas de adsorção ou dessorção é determinada pela textura do sólido. As figuras 3.19a e b ilustram respectivamente a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) das isotermas de adsorção e os quatro tipos de histereses usualmente observadas, segundo a IUPAC. A histerese resulta das diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros [58].

Figura 3.19 - a - Classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) dos tipos de isotermas de adsorção mais usuais. b - Classificação da IUPAC (International of Pure and Applied Chemistry) dos tipos de histereses de adsorção - dessorção em sólidos tendo poros de morfologias distintas [58].

As figuras 3.20 a 3.27 ilustram o comportamento das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para os géis preparados em diferentes condições de pH e temperatura.

As isotermas dos géis secos a 60°C (figura 3.20), obtidos em $pH \leq 1.5$ apresentam uma isoterma do tipo I com histerese do tipo H_4 , típicas de materiais microporosos (diâmetro de poro $< 2,5$ nm). Para os demais géis as isotermas são do tipo IV com histereses do tipo H_2 , típicas de mesoporos ($2,0 < \text{diâmetro de poro} < 50$ nm) em forma de garrafa. As amostras preparadas em pH 2.5 apresentam um volume de gás adsorvido maior, quando comparadas com as demais, principalmente as amostras preparadas em $pH \leq 1.5$ que apresentam um volume adsorvido relativamente baixo. Como será visto mais adiante (tabela V) os géis preparados em pH 2.5 apresentam um tamanho médio de poro maior que os demais e este fato deve ser o responsável pelo maior volume de gás adsorvido por estes géis.

Para os géis tratados a 500°C, as isotermas de adsorção são aproximadamente do tipo IV com histerese do tipo H_2 (figura 3.21). As isotermas de adsorção das amostras preparadas em $pH \leq 1.5$ não se enquadram bem a nenhum dos tipos de isotermas da classificação BDDT e parecem intermediárias entre as isotermas do tipo I e IV. O volume de gás adsorvido pelas amostras preparadas em pH 2.5 continua sendo maior que nos outros pH.

As amostras tratadas a 980°C exibem praticamente as mesmas características que em 500°C (figura 3.22).

Uma comparação das isotermas num mesmo pH e em temperaturas diferentes é também interessante. Os géis preparados em pH 0.5 e tratados a 980°C adsorveram uma quantidade um pouco maior de gás que em 500°C (figura 3.23). Já nos outros pH a quantidade adsorvida é menor ou igual a quantidade adsorvida em 500°C (figuras 3.24 a 3.27). Em pH 2.5 a 1100°C, observa-se uma redução no volume de gás adsorvido, um indicativo de que o material está densificando (figura 3.26).

3.3.2 - Área superficial BET.

A área superficial BET foi determinada a partir das curvas de adsorção medidas no intervalo de pressão relativa $0.05 < P_r/P_s < 0.35$. A tabela IV resume esses resultados.

A área superficial BET dos géis preparados no intervalo de $0.5 \leq pH \leq 3.0$ e temperaturas de 60, 500, 980 e 1100°C é mostrada na tabela IV.

Figura 3.20 - Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados no intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 3.0$ e tratados a 60°C .

Figura 3.21 - Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados no intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 3.0$ e tratados a 500°C .

Figura 3.22 - Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados no intervalo de $0.5 \leq \text{pH} \leq 3.0$ e tratados a 980°C .

Figura 3.23- Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados em pH 0.5 e tratados a 60, 500 e 980°C.

Figura 3.24- Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados em pH 1.5 e tratados a 60, 500 e 980 °C.

Figura 3.25- Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0 e tratados a 60, 500 e 980°C.

Figura 3.26- Isotermas de adsorção/dessorção de géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a 60, 500 e 980°C.

Figura 3.27- Isotermas de adsorção/dessorção de géis com com[posição de mulita preparados em pH 3.0 e tratados a 60, 500 e 980°C.

Tabela IV - Área superficial BET em função do pH de preparação e temperatura de calcinação para os géis de mulita.

pH	0.5	1.5	2.0	2.5	3.0
T (°C)	S_{BET} (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)
60	44	206	213	306	285
500	227	206	258	271	191
980	64	173	173	165	154
1100	-	-	-	106	-

Observa - se que as amostras preparadas em pH 2.5 apresentam basicamente a maior área superficial específica em todos os tratamentos térmicos. Os resultados de raio - X (figura 3.12) mostraram que neste pH os géis são convertidos basicamente em mulita estequiométrica a partir de 1250°C.

Em 60°C os géis preparados em pH 0.5 apresentam a menor área. Em 500°C não ocorre grandes variações de área em todos pH; resultados análogos são observados em 980°C, com exceção das amostras em pH 0.5 onde apresentam uma área pequena quando comparada com as dos demais géis a mesma temperatura.

3.3.3 - Distribuição de tamanho de poros.

As distribuições de tamanho de poros (figuras 3.28 a 3.31) foram obtidas a partir das isotermas de dessorção apresentadas no item 3.3.1.

Os géis secos a 60°C e preparados em pH 2.0 apresentam uma distribuição de tamanho de poro mais estreita que os géis preparados nos outros pH. O volume relativo de poro em pH ≤ 1.5 é muito pequeno, quando comparado com os demais. Em pH 3.0 a distribuição de tamanho de poro é nitidamente mais larga (figura 3.28).

Para as amostras tratadas a 500°C, observa - se que a largura das distribuições de tamanho de poros para os géis preparados em pH ≤ 1.5 são relativamente estreitas, para os géis preparados em pH 2.5 a distribuição é bem larga quando comparada com as demais. A posição de máximo se desloca para valores maiores de pH, sendo que em pH 2.5 é que observa - se o maior deslocamento (figura 3.29).

3.28 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 a 3.0, secos a 60°C .

3.29 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 a 3.0, tratados a 500°C .

3.30 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 a 3.0, tratados a 980°C .

3.31 - Distribuições de tamanho de poros dos géis com composição de mulita preparados em pH 2.5.

Em 980°C, as amostras preparadas em pH 1.5 apresentam uma distribuição estreita (3.30); nos outros pH os máximos das distribuições também estão deslocados para tamanho de poros maiores, em pH 2.5 é que observa - se o maior deslocamento.

As distribuições de tamanho de poro das amostras preparadas em pH 2.5 (figura 3.31) e tratadas a 980 e 1100°C, apresentam a mesma forma, mostrando um ramo na direção de poros menores, sendo também nítido o decréscimo no volume relativo de poros em 1100°C, devido ao processo de densificação que está em andamento.

3.3.4 - Tamanho médio de poros.

O tamanho médio de poros é obtido dos máximos das distribuições de tamanho de poros apresentadas no item anterior. A tabela V resume esses valores.

Tabela V - Diâmetro médio de poros em função do pH de preparação e temperatura de calcinação para os géis de mulita.

pH	0.5	1.5	2.0	2.5	3.0
T (°C)	Φ (nm)	Φ (nm)	Φ (nm)	Φ (nm)	Φ (nm)
60	< 2	< 2	3	-	5
500	4	4	5	12	5
980	5	4	6	14	8
1100	-	-	-	12	-

Como pode ser observado, o tamanho médio de poros varia de 2 até 14 nm. Os géis preparados em pH 2.5 exibem os maiores valores de Φ em todos os tratamentos térmicos.

Uma observação importante deve ser feita com relação à nomenclatura utilizada ao longo do texto e nas figuras: quando escrevemos géis de mulita, entenda - se por géis com composição de mulita estequiométrica (3Al₂O₃.2SiO₂) e não mulita que é obtida desses géis em temperaturas a partir de 1250°C.

3.4 - Porosimetria de Mercúrio.

A análise de porosimetria de Hg foi realizada para os géis preparados em pH 2.5. A figura 3.32 mostra as curvas de distribuição de diâmetro médio de poro. Há um bom acordo entre os resultados obtidos por esta técnica e por porosimetria gasosa, como pode ser visto das distribuições.

As densidades aparente e volumétrica foram determinadas por esta técnica. Essas grandezas são definidas como [43], [59], [60] :

- densidade aparente: razão entre a massa e o volume ocupado pela amostra mais o volume dos poros que não foram penetrados pelo líquido
- densidade volumétrica: razão entre a massa e o volume ocupado pela amostra, incluindo vazios e poros.
- densidade teórica: densidade ideal calculada para uma rede cristalina contínua e livre de defeitos, levando em conta as soluções sólidas e as fases múltiplas.

$$\text{densidade volumétrica} = \rho_v = \frac{W_s}{V_b} \quad (3.3)$$

$$\text{densidade aparente} = \rho_a = \frac{W_s}{V_s} \quad (3.4)$$

Onde: W_s é o peso da amostra

V_b é o volume ocupado pela amostra, incluindo vazios e poros

V_s é o volume do esqueleto, dado por: $V_b - V_{tot}$

V_{tot} é o volume de intrusão total

A densidade aparente pode ser comparada à densidade teórica para estimar a quantidade de poros fechados [60], [61]. As medidas de densidade volumétrica são necessárias na caracterização das propriedades de um material cerâmico, uma vez que a quantidade e a

Figura 3.32 - Distribuições de tamanho de poros obtidas por porosimetria de Hg para os géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a 60, 500, 980 e 1100°C.

distribuição de poros influenciam fortemente a resistência, módulo elástico, resistência à oxidação, etc. [60], [61].

A tabela VI mostra a evolução das densidades aparente e volumétrica das amostras preparadas em pH 2.5 em função da temperatura de tratamento térmico, assim como a densidade relativa percentual, calculada em relação à densidade teórica da mulita de 3.22 g/cm³ [13].

Tabela VI - Densidades aparente e volumétrica (absolutas e relativas) dos géis com composição de mulita preparados em pH = 2.5, em função da temperatura de calcinação.

Temperatura (°C)	ρ_a (g/cm ³)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_a relativa (%)	ρ_v relativa (%)
60	1.56	1.06	-	-
500	1.73	1.19	-	-
980	2.46	1.20	-	-
1150	2.84	2.07	-	-
1200	3.04	2.44	-	-
1250	3.08	3.01	95.7	93.5
1300	3.21	3.13	99.7	97.2
1400	3.21	2.81	99.7	87.3

Observa - se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico a densidade aparente (2ª coluna) aumenta, indicando a eliminação de poros. Esses resultados são coerentes com as distribuições de tamanho de poros (figura 3.31) obtidas por porosimetria de N₂. Essas curvas mostram que o volume relativo de poros e a largura das distribuições diminuem com o aumento da temperatura, isto sendo bem nítido para as amostras tratadas a 1100°C.

A partir de 1250°C o valor da densidade aparente é próximo ao valor da densidade teórica da mulita, em acordo com os resultados de difração de raio - X (figura 3.12). As amostras tratadas a 1300°C apresentam melhor densificação. Com relação as amostras tratadas a 1400°C, a densificação não foi boa, isto também está em acordo com os resultados de difração de raio - X, pois quando compara - se os padrões em 1250 e 1300°C com o padrão em 1400°C (figura 3.12), observa - se que nesta última temperatura as intensidades das linhas de difração são menores. Ambas as técnicas indicam que a esta temperatura obteve - se uma mulita com poros

fechados [61].

A tabela VII apresenta os resultados de Kormaneni, Roy e Pugh [12] que estudaram o comportamento de densificação de géis de mulita, preparados a partir de um sol de SiO_2 e de um sol de AlOOH , tratados a 1300 e 1400°C.

Tabela VII - Densidade de géis de mulita, tratados a 1300 e 1400°C [12].

temperatura de sinterização (°C)	densidade volumétrica (g/cm ³)	densidade aparente (g/cm ³)
1300	3.02	3.03
1400	3.04	3.07

Desses resultados os autores concluíram que existe pouca ou nenhuma porosidade interconectada, devido ao bom acordo entre as densidades volumétrica e aparente.

Comparando - se os nossos resultados com esses, observa - se que a densidade aparente de nossos géis tratados 1300°C se aproxima mais da densidade teórica da mulita do que os géis deles tratados a mesma temperatura. Eles partiram de dois sóis (AlOOH e SiO_2) e nós de um sol (AlOOH) e uma solução (TEOS).

Shinohara, Dabbs e Aksay [32] obtiveram géis de mulita monolíticos a partir de um sol de boemita e uma solução de TEOS. Os resultados estão resumidos na tabela VIII.

Os autores estudaram o efeito do tamanho de aglomerados das dispersões coloidais de boemita e o efeito da temperatura sobre a densificação dos géis. Observa - se que em 1200°C há um decréscimo na densidade aparente relativo ao tratamento a 1100°C. Tal fato é associado à presença de poros fechados, ligados aos aglomerados de boemita que não foram eliminados por sedimentação [32]. Em nosso trabalho, obteve - se um resultado semelhante para os géis tratados a 1400°C; a densidade aparente diminuiu de 3.13 g/cm³ em 1300°C para 2.81 g/cm³ em 1400°C. Como em nosso caso as partículas grandes foram retiradas por centrifugação, conclui - se que as partículas pequenas do sol de AlOOH devem ter se aglomerado.

Os nossos resultados assim parecem satisfatórios, quando comparados com os desses autores.

Tabela VIII - Efeito da temperatura e efeito do tamanho de aglomerados e temperatura sobre a densidade de géis de mulita estequiométrica [32].

Temperatura (°C)	Tamanho de aglomerados (μm)	Densidade volumétrica (g/cm^3)	Densidade aparente (g/cm^3)
25	-	1.2	2.78
1100	-	1.4	3.17
1200	-	2.4	3.12
1250	-	3.0	3.0
1300	-	3.01	3.02
1250	0.25	3.01	-
1250	1.0	2.94	-
1250	10.0	2.88	-
1300	0.25	3.03	-
1300	1.0	2.97	-
1300	10.0	2.90	-

3.5 - Discussão

A textura de materiais indica a forma dos poros, sua acessibilidade e assim suas possíveis aplicações [6].

As pesquisas recentes têm sido enfocadas sobre as estruturas em escala nanométrica, tais como a porosidade [62], devido às possíveis aplicações industriais interessantes, que podem se ter nessa escala, como por exemplo: suportes catalíticos, separação gasosa, ultrafiltração e microfiltração [6].

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que os géis preparados em pH 1.5 e tratados a 500 e 980°C apresentam mesoporos e possuem uma distribuição de tamanho de poro estreita e monomodal que pode ser interessante em nanofiltração [62].

Com relação aos resultados de porosimetria e tamanho de partículas do sol de boemita (70 nm) visto na seção 3.1, vale a pena enfatizar o que Brinker coloca de forma geral para sóis

particulados: "quando agregados são evitados, o tamanho dos poros é controlado pelo tamanho das partículas do sol, sendo que partículas pequenas dão origem a poros pequenos" [63].

Para os géis com $\text{pH} \leq 1.5$ e em $T = 60^\circ\text{C}$, observa-se uma estrutura microporosa que não é compatível (como observado por Brinker) com o tamanho de partículas (70 nm) medido no sol de boemita. Então, possivelmente, foi medido o tamanho de agregados. A medida que o pH da mistura do sol de AlOOH e TEOS se tornou mais ácido (≤ 1.5) deve ter ocorrido a desagregação das partículas de boemita, uma vez que o tetraetoxissilano em condições ácidas leva à formação de entidades poliméricas pequenas com um baixo grau de intercruzamento em suas cadeias, levando a materiais microporosos [62].

Com relação aos géis preparados em pH 2.5, como observado dos resultados de raio - X (figura 3.12) eles exibem uma boa homogeneidade com relação à fase mulita em $T \geq 1250^\circ\text{C}$, o que não ocorre para os demais géis obtidos nos outros pH (figuras 3.9, 3.11 e 3.13). Os resultados de área superficial mostram que, para esse pH, ela é maior ($\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$), quando comparada com os demais pH ($< 280 \text{ m}^2/\text{g}$), tabela IV. As distribuições de tamanho médio de poro para esses géis sempre foram mais largas que para os demais pH (seção 3.4.2).

3.6 - Análise térmica diferencial (ATD) dos géis preparados em diferentes pH.

Os géis de composição de mulita estequiométrica tratados a 60 e 500°C, preparados em diferentes pH (entre 0.5 e 3.0) foram analisados termicamente pela técnica ATD, com o objetivo de determinar as temperaturas de possíveis transições, perda de água, queima de orgânicos, etc..

As figuras 3.33 e 3.34 mostram as curvas de ATD dos géis de mulita secos a 60°C no intervalo de pH de 0.5 a 3.0 (as convenções quanto a orientação dos picos são diferentes). As endotermas observadas próximas a 100°C estão relacionadas à eliminação de água dos poros [15]. Entre 100 e 400°C tem-se exotermas que estão relacionadas à eliminação de orgânicos. Entre 300 e 450°C, observa-se endotermas pouco perceptíveis, relacionadas à decomposição de boemita [15], [33]. A partir de 450°C a 1250°C exotermas bem largas são observadas, que na literatura são associadas a reações contínuas até a formação de mulita [13], [15]. Exotermas pequenas são vistas em ~1310°C que estão ligadas à formação de mulita. Os resultados de raio-X indicam que mulita é formada entre 1200 e 1250°C (seção 3.2). A temperatura de transição obtida pela técnica de ATD é mais alta.

Os géis de mulita coloidal preparados por Huling e Messing apresentam um pico exotérmico em 1350°C, numa taxa de aquecimento de 20°C/min. O deslocamento da temperatura de transformação isotérmica (~ 1270°C) foi atribuída à cinética lenta de formação de mulita [11].

A figura 3.35 exhibe as curvas de ATD para os nossos géis tratados a 500°C por 17 horas. Observa-se que os materiais ainda apresentam água (que pode ter permanecido nos poros) como pode ser visto das endotermas, em torno de 90°C para os géis preparados em $\text{pH} \leq 1.5$ e 120°C para os géis preparados em $\text{pH} \geq 2$. As endotermas relacionadas à decomposição da boemita estão ausentes, como era de se esperar. As exotermas entre 100 e 400°C também estão ausentes, pois os componentes relacionados a elas foram eliminados com o tratamento térmico de 500°C. As exotermas ligadas às reações antes da formação de mulita estão melhor definidas, quando comparadas com as curvas anteriores e cobrem o intervalo de 300 até 1230°C.

Com relação a essas curvas, observa-se (figura 3.35) que ocorre variações na inclinação da linha de base, que pode ser um indicativo de mudança de fase. Para melhor visualização desses eventos térmicos as figuras 3.36 mostram as derivadas de primeira ordem dessas curvas. Como pode ser visto de 3.36a, para os géis preparados em pH 0.5 observa-se

Figura 3.33 - Curvas de aquecimento ATD dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 até 3.0 (marcados na figura de baixo para cima) e secos a 60°C (as medidas foram realizadas na Universidade de São Paulo - Instituto de Física)

Figura 3.34 - Curvas de aquecimento ATD dos géis com com[posição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 até 3.0 (marcados na figura de cima para baixo) e secos a 60°C (as medidas foram realizadas em nosso grupo).

Figura 3.35 - Curvas de aquecimento ATD dos géis com composição de mulita preparados no intervalo de pH de 0.5 até 3.0 tratados a 500°C (as medidas foram realizadas em nosso grupo).

Figura 3.36a - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 0.5.

Figura 3.36b - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 1.5.

Figura 3.36c - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 2.0.

Figura 3.36d - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 2.5.

Figura 3.36e - Derivada de primeira ordem da curva ATD para os géis com composição de mulita preparados em pH 3.0.

dois picos, um $\sim 1210^{\circ}\text{C}$ e o outro, bem menos acentuado, $\sim 1330^{\circ}\text{C}$. Os resultados de raio - X (figuras 3.9) para esses materiais indicam a presença de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e mulita, a partir desses resultados pode -se associar o primeiro pico à formação de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e o segundo à de mulita. Para os géis preparados em pH 1.5 (figura 3.36b) as posições desses picos estão ~ 1200 e 1320°C e os resultados de raio - X também indicam a presença de mulita e $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Para os géis preparados em pH 2.0 e 3.0 (figuras 3.36c e 3.36e) observa - se picos em 1200 e 1220 , respectivamente e ao lado desses picos são vistos ombros em ~ 1300 e 1310°C . Os resultados de raio - X (figura 3.11 e 3.13) para esses géis mostram a presença dos materiais citados anteriormente, esses picos estão relacionados à transição para a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e os ombros junto a esses picos são devidos à formação da fase mulita. Para os géis preparados em pH 2.5 (figura 3.36d) é observado basicamente a presença de um pico $\sim 1260^{\circ}\text{C}$ que deve estar associado à formação de mulita, como é indicado pelos resultados de raio - X (figura 3.12).

São apresentados a seguir resultados de análise térmica diferencial, obtidos da literatura, para géis de mulita difásicos obtidos a partir de boemita, sílica e TEOS.

Hoffman, Roy e Komarneni [26] obtiveram xerogéis difásicos com composição de mulita estequiométrica, a partir do sol de $\text{AlOOH} - \text{TEOS}$ e $\text{AlNO}_3 - \text{sol de SiO}_2$. As curvas ATD para esses materiais são mostradas na figura 3.36. Eles associaram a endoterma entre 400 e 500°C à decomposição de AlOOH e a exoterma larga entre 550 e 1350°C à reação aparentemente contínua para formar mulita.

Figura 3.37 - Curvas ATD para xerogéis difásicos com composição de mulita estequiométrica obtidos do sol de $\text{AlOOH} - \text{TEOS}$ (curva inferior) e sol de $\text{SiO}_2 - \text{AlNO}_3$ (curva superior) [26].

Hyatt e Bansal [15] prepararam xerogéis com composição de mulita a partir do sol de AlOOH e sol de SiO_2 . A curva ATD para esses materiais é mostrada na figura 3.37. Os autores associaram a primeira endoterma próxima à 190°C à perda de água adsorvida e a segunda em torno de 470°C à decomposição da boemita. A exoterma entre 1310 e 1360°C , segundo os autores pode assinalar a cristalização simultânea de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, cristobalita e a formação de mulita. A exoterma larga entre 600 e 1100°C foi relacionada às reações que podem ocorrer entre as fases antes da cristalização dos materiais citados.

Figura 3.38 - Curva ATD para xerogéis com composição de mulita estequiométrica obtidos do sol de AlOOH - sol de SiO_2 [15].

3.7 - Microestrutura dos géis de mulita coloidal preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0.

Nesta seção são apresentadas e analisadas as micrografias de géis de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0 e tratados a 980, 1250 e 1400°C. Também são analisadas as micrografias dos géis preparados em pH 2.5 e tratados a 60 e a 1200°C. O tamanho médio de grãos dos géis preparados em pH 2.5 e tratados a 1250 e 1400°C foi estimado pelo método planimétrico ou de Jeffries.

As micrografias dos géis preparados em pH 2.5 secos a 60°C (figuras 3.38a e b) mostram que o tamanho das partículas é pequeno. Uma ampliação de 10.000 vezes não é suficiente para visualisá-las, sendo necessária uma ampliação de 50.000 vezes. Observa-se que as partículas têm a forma de "pipoca" e tamanho da ordem de 70 nm, que é consistente com os resultados de espalhamento de luz obtidos para os sóis de boemita (seção 3.1). Como visto na seção 3.2, referente à difração de raio-X, esses géis consistem basicamente da fase boemita.

As micrografias dos géis preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0 (figuras 3.39a, b e c) e tratados a 980°C mostram um tamanho de partículas pequeno, sendo também necessária uma ampliação de 50.000 vezes para vê-las. Observa-se que as partículas dos géis preparados em pH 2.0 e 3.0 têm uma forma semelhante aquelas preparadas em pH 2.5 a 60°C.

Para os géis preparados em pH 2.0 e tratados a 1250°C (figura 3.40a - esquerda) não se conseguiu revelar a microestrutura e observa-se um material envolvendo os grãos. Em pH 2.5 (figura 3.35a - direita) os grãos são irregulares e estão bem visualizados, o que não ocorreu para os demais géis apesar de terem passado pelo mesmo processo de polimento e ataque químico com HF. Os géis preparados em pH 3.0 exibem uma estrutura com poros da ordem de 0.3 µm (figura 3.35c) e também um material envolvendo os grãos.

Os materiais tratados a 1400°C em pH 2.0 (figuras 3.41a - esquerda) apresentam grãos pequenos envolvidos também por um material. Em pH 2.5 (figuras 3.41a - direita) os grãos são maiores e bem revelados. Em pH 3.0 (figuras 3.36c) o material apresenta poros como observado em 1250°C.

As micrografias dos géis preparados em pH 2.5 (figura 3.42) até 1200°C não exibem uma variação significativa da microestrutura, mas constata-se uma variação nítida da mesma entre 1200 e 1250°C. Os resultados de difração de raio-X revelam que neste intervalo de temperatura

a)

b)

Figura 3.39 - Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a 60°C. a) Ampliação de 10.000X, b) ampliação de 50.000X.

Figura 3.40 · Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0, tratados a 980°C. a) pH 2.0 - ampliação de 10.000 e 50.000X, b) pH 2.5 - ampliação de 10.000X e c) pH 3.0 - ampliação de 10.000 e 50.000X.

a)

b)

Figura 3.41- Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0, tratados a 1250°C. a) pH 2.0 (esquerda e 2.5 (direita), b) pH 3.0.

a)

b)

Figura 3.42- Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0, tratados a 1400°C. a) pH 2.0 (esquerda) e 2.5 (direita), b) pH 3.0.

a)

b)

c)

Figura 3.43 - Micrografias de géis com composição de mulita preparados em pH 2.5 e tratados a: a) 60 (esquerda) e 980°C (direita), b) 1200°C e c) 1250 (esquerda) e 1400°C (direita).

ocorre uma transição de uma mistura de SiO_2 amorfa, θ e δ - Al_2O_3 em 1200°C para mulita em 1250°C (figura 3.12). Em 1400°C os grãos se apresentam alongados e maiores que em 1250°C .

O tamanho médio de grão para os géis tratados a 1250 e 1400°C foi estimado, utilizando o método planimétrico ou de Jeffrie de metalografia quantitativa [36], [45], [46]. Esse método consiste em inscrever uma circunferência ou retângulo de área conhecida numa fotomicrografia, cuja magnificação seja tal que caibam pelo menos 50 grãos dentro dessas figuras. Conta - se o número de grãos dentro da área mais a metade do número de grãos interceptados pela circunferência ou retângulo, obtendo - se o número equivalente de grãos na magnificação usada (eq. 1) [36]:

$$N_{eq} = \frac{N_i}{2} + N_c \quad (3.6)$$

Onde: n_i é o número de grãos interceptados pela circunferência.

n_c é o número de grãos dentro da circunferência

O número de grãos por unidade de área é:

$$N_A = \frac{N_{eq}}{A} \quad (3.7)$$

Onde: A é a área real do espécime examinado e está relacionada à área da circunferência por:

$$A = \frac{S}{m^2} \quad (3.8)$$

Onde: S é a área da circunferência

m é a magnificação utilizada na micrografia.

O número de grãos por unidade de área N_A está relacionado ao número de grãos por unidade de comprimento N_L pela relação obtida experimentalmente [36] por:

$$N_A = 0.735 N_L^2 \quad (3.9)$$

O diâmetro médio dos grãos é dado por:

$$\bar{l} = \frac{1}{N_L} \quad (3.10)$$

A magnificação usada foi de 10.000 vezes e a área teste de 4.778,4 mm². Estimou - se o nível de confiança da média de 95%, utilizando - se 5 micrografias. Os tamanhos médio de grão para os géis preparados em pH 2.5 e tratados a 1250 e 1400°C são: $l_{1250} = 0.68 \mu\text{m} \pm 0.04 \mu\text{m}$ e $l_{1400} = 0.84 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$.

3.8 - Microanálise dos géis de mulita preparados nos pH 2.0, 2.5 e 3.0 e tratados a 1250 e 1400 °C.

A incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida produz vários processos de interação, tais como emissão de elétrons Auger, elétrons secundários e retroespalhados, absorção de elétrons, emissão de luz e raio - X. Cada um desses eventos fornecem informações sobre a amostra. A microanálise por raio - X (EDX) faz uso do fato que átomos em interação com um feixe de elétrons emitem raios - X característicos dos elementos contidos na região de interação e cujas energias podem ser medidas [36].

As análises de EDX foram realizadas para os géis preparados em pH 2.0, 2.5 e 3.0 e tratados a 1250 e 1400°C. A tabela IX mostra esses resultados. As percentagens dos elementos são dadas em peso.

Tabela IX - Análise de EDX dos géis de mulita preparados em diferentes pH e tratados a 1250,1400°C.

pH		2.0		2.5		3.0	
T (°C)		Al (%)	Si (%)	Al (%)	Si (%)	Al (%)	Si (%)
1250	R ₁	64.1±0.1	35.9±0.1	80.1±0.2	19.9±0.1	97.3±0.1	2.7±0.1
	R ₂	74.5±0.1	25.5±0.1	-	-	97.8±0.1	2.2±0.1
1400	R ₁	82.9±0.1	17.1±0.1	79.4±0.2	20.7±0.1	95.4±0.1	4.6±0.1
	R ₂	84.7±0.1	15.3±0.1	-	-	72.8±0.1	27.3±0.1

Onde: R₁ e R₂ são duas regiões distintas do gel.

A estequiometria de partida para os géis de mulita foi de 74% em peso de Al₂O₃ e 26% em peso de SiO₂. Observa - se que para as amostras preparadas em pH 2.0 e tratadas a 1250°C ocorre um aumento na percentagem de Si na região 1 e não ocorre praticamente variação na região 2. Isto é coerente com os resultados de raio - X para esses géis (figura 3.11) que apresentam as fases α - Al₂O₃, mulita e SiO₂ amorfa. A micrografia para essas amostras (figura 3.40a) mostra

um material cobrindo os grãos, que provavelmente consiste de SiO_2 amorfa que ainda não reagiu para se ter somente a fase mulita estequiométrica.

Wei e Aalbran descreveram a formação de mulita estequiométrica, segundo a equação abaixo [64]:

Entretanto em nossos materiais (com exceção dos géis preparados em pH 2.5, como foi visto pelos resultados de raio - X) ocorreu a formação de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e devido a sua baixa reatividade, a obtenção de mulita não foi completa, exigindo temperaturas mais altas para completar a reação.

Esses mesmos géis tratados a 1400°C apresentam um aumento no percentual de Al nas duas regiões. O padrão de difração (figura 3.8) mostra essencialmente as fases mulita e $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. A micrografia para essas amostras (figura 3.41a - direita) mostra um decréscimo do material ao redor das partículas, relacionado à SiO_2 amorfa, podendo visualizar um pouco os grãos.

As amostras preparadas em pH 2.5 e tratadas a 1250 e 1400°C apresentam percentagens de Al (79%) um pouco acima daquele de partida (74%), mas os padrões de difração para esses géis (figura 3.12) indicam basicamente a presença de mulita estequiométrica. As respectivas micrografias não mostram o material pastoso visto nos géis preparados em outros pH.

Para os géis preparados em pH 3.0, observa - se que em 1250°C a percentagem de Al é alta, mas é praticamente a mesma nas duas regiões R_1 e R_2 . Em 1400°C em R_1 a percentagem de Al é alta e em R_2 é compatível com a fase mulita. Os resultados de raio - X indicam (figura 3.13) que em 1250°C a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ é mais acentuada que em 1400°C , confirmando assim um maior conteúdo de Al nessas amostras. Por outro lado as amostras tratadas a 1400°C apresenta fase mulita preponderante (quando comparada com aquelas a 1250°C) e a fase $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. A falta de homogeneidade desses géis levam assim a regiões mais ricas em Al.

Todos esses resultados de análise de dispersão de energia de raio - X fortalecem o modelo do arranjo das partículas de Al_2O_3 e SiO_2 em géis de mulita (figura 3.18). Para os géis preparados em pH 2.0 e 3.0 a não - homogeneidade no conteúdo de Al e Si em regiões distintas da amostra corresponderia ao arranjo mostrado na figura 3.18b. Em pH 2.5 não foi detectada regiões distintas e os géis se apresentam homogêneo, como na figura 3.18a.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

4.1 - Discussão.

Como foi dito no capítulo II (item 2.12) as amostras preparadas em $\text{pH} \leq 1.5$ à 60°C apresentaram - se quebradiças. Os resultados de porosimetria gasosa (histerese do tipo IV e tamanho de poro $< 2\text{nm}$) indicam que esses materiais são microporosos. É sabido que o processo de fragmentação de géis cresce com a diminuição do tamanho de poro [65], pois a pressão desenvolvida em um capilar cilíndrico de raio (r) preenchido parcialmente com um líquido de ângulo de molhamento (θ) é descrita pela equação abaixo:

$$\Delta P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (4.1)$$

Onde: γ é a tensão superficial entre as interfaces líquido - vapor.

Para os géis preparados em $\text{pH} \geq 2.0$ observa - se que estes permanecem inteiros e os resultados de porosimetria gasosa indicam que os mesmos são constituídos essencialmente de mesoporos com diâmetros entre 3 e 5 nm (à 60°C) mostrando que para esses valores de tamanhos de poro a pressão nos capilares não é grande o suficiente para colapsar a estrutura gel.

Desses resultados, pode - se concluir que para a obtenção de materiais monolíticos o tamanho de poro é um parâmetro crítico.

Os resultados de raio - X mostram que os géis preparados em diferentes pH apresentam um problema a partir de 1250°C quanto a obtenção de mulita como fase única. Observa - se que os géis preparados em pH 2.5 formam somente a fase mulita em $T \geq 1250^\circ\text{C}$ e para os demais pH tem - se uma mistura de mulita e α - alumina. A interpretação deste resultado é dada em termos da homogeneidade da mistura da dispersão coloidal de boemita e a solução de TEOS no pH 2.5. Como foi visto no item 3.2, para este valor de pH (na realidade no intervalo de $2 < \text{pH} < 3$) os sóis

de sílica são estáveis (figura 3.16) como mostra os trabalhos de Iller [56]. Por outro lado os trabalhos de Agrawal, Roj e Cohen [57] mostram que no mesmo intervalo de pH o tamanho médio dos flocos de α - alumina não varia com o tempo (figura 3.17). A partir desses dois fatos conclui - se o porquê da maior homogeneidade dos géis preparados em pH 2.5.

Os resultados de EDX (item 3.8) corroboram com esta interpretação, pois como foi visto os géis preparados em pH 2.0 e 3.0 apresentam composições diferentes em regiões diferentes, o mesmo não sendo observado para os géis preparados em pH 2.5.

Huling e Messing [11] propuseram um modelo para o arranjo das partículas em géis homogêneos e não - homogêneos (figura 3.18) de mulita. Este modelo pode descrever como as partículas estão arrumadas em nossos géis preparados em diferentes pH. A figura 3.18a descreve como as partículas estão arrumadas nos materiais preparados em pH 2.5 e a figura 3.18b os géis preparados nos demais pH.

Os resultados de porosimetria gasosa mostram que variando as condições de pH é possível obter materiais com textura variada, com área superficial específica no intervalo de 40 até 300 m²/g (tabela IV), distribuições de tamanho de poro estreitas como aquelas observadas para os géis preparados em pH 1.5 (tratados a 500 e 980°C) (figuras 3.29 e 3.30) e tamanho médio de poro entre 2 e 14 nm (tabela V). Materiais com área superficial elevada são bons candidatos a membranas utilizadas como suportes catalíticos e materiais que apresentam distribuição de tamanho de poro estreita são bons candidatos a filtros gasosos [6].

As dispersões coloidais de boemita mostraram - se estáveis por longo período de tempo. Este resultado é bastante atrativo para a preparação de filmes finos de mulita que devido as suas propriedades pode dar origem a filmes resistente ao calor e com alta estabilidade química que têm aplicações como revestimentos para a proteção de superfícies.

4.2 - Conclusão.

Este trabalho mostra que é possível obter pelo processo sol - gel materiais com textura e microestrutura variadas, apenas manipulando um parâmetro como o pH que é relativamente simples de ser controlado.

Os géis com composição 3Al₂O₃.2SiO₂ foram preparados no intervalo de 0.5 ≤ pH ≤ 3.0 e submetidos a vários tratamentos térmicos. Os géis tratados a 60°C apresentam as fases

boemita e sílica amorfa. Em 500°C esses géis são constituídos por sílica amorfa e alumina spinel (proveniente da decomposição da boemita). Em 980°C observa - se as fases sílica amorfa, o spinel alumínio - silício e/ou γ - alumina e δ , θ - aluminas. Em 1250 e 1400°C os géis preparados em pH 2,5 apresentam basicamente a fase mulita, enquanto para os demais pH tem - se a fase mulita e α - alumina. Este fato é atribuído a maior homogeneidade da mistura dos precursores em pH 2.5.

Esses géis apresentaram um tamanho de poro no intervalo de 2 a 14 nm e área superficial BET entre 40 e 300 m²/g.

Pelos resultados obtidos neste trabalho, tais como as dispersões de boemita estáveis, as áreas BET relativamente altas para alguns géis (tabela IV) e distribuições de tamanho de poro relativamente estreitas como aquelas para os géis preparados em pH 1.5 e tratados a 500 e 980°C, pode - se pensar em trabalhos futuros como a preparação de filmes finos de mulita para aplicações como revestimentos protetores de superfícies. Testes catalíticos podem ser realizados nos géis para verificar possíveis aplicações em catálise. Para os géis que apresentaram distribuição de tamanho de poro estreita estudar possíveis aplicações como filtros para a separação de gases.

APÊNDICE A

- Espectroscopia de Correlação de Fótons.

Correlação é um processo de comparação entre dois sinais no tempo. O processo de correlação entre um sinal e a sua versão retardada no tempo é conhecido como autocorrelação [50].

O vetor campo elétrico da luz laser incidente em uma dispersão de partículas em movimento Browniano é espalhado. A intensidade espalhada é proporcional ao quadrado do campo elétrico e as flutuações na intensidade contêm informações sobre o coeficiente de difusão das partículas.

A função de autocorrelação de fótons para um sistema de partículas monodispersas maiores que as dimensões moleculares do fluido dispersante é dada por [50], [57]:

$$C(q, \tau) = C(0)[1 + B \exp(-Dq^2 \tau)] \quad (\text{A.1})$$

Onde: $C(0)$ é proporcional ao quadrado da intensidade total.

D é o coeficiente de difusão das partículas no meio dispersante.

τ é o tempo de retardação entre o sinal inicial e o sinal espalhado dependente do tempo.

q é a magnitude da diferença entre o vetor de onda incidente e o vetor de onda espalhado.

O coeficiente de difusão D está relacionado ao raio efetivo da partícula esférica através da equação de Stokes - Einstein para uma dispersão diluída por [57]:

$$D = \frac{k_b T}{6 \pi \eta r} \quad (\text{A.2})$$

Onde: k_b é a constante de Boltzman.

T é a temperatura absoluta.

η é a viscosidade do meio dispersante.

r é o raio médio da partícula.

Se a dispersão contém partículas de vários tamanhos a função de correlação é uma soma de exponenciais dada por:

$$C(q, \tau) = C(0) [1 + |\sum D_i \exp(\tau/\tau_i)|^2] \quad (A.3)$$

Onde: os subíndices refere - se a i - ésima partícula.

Neste caso um método matemático deve ser empregado para resolver tal problema. O método mais simples que pode ser empregado é o dos cumulantes que consiste em ajustar a o log da função correlação a um polinômio de 2º grau em τ , ou seja:

$$\log C(q, \tau) = L + M\tau + N\tau^2 \quad (A.4)$$

Onde: L está relacionado à razão sinal - ruído.

M pode ser relacionado ao coeficiente de difusão médio das partículas e a média Z pelas equações (A.2) e (A.3).

N está relacionado à largura da distribuição de tamanho de partículas através da polidispersividade definida como [27]:

$$Q = \frac{N}{2M^2} \quad (A.5)$$

Para distribuições estreitas, Q é próxima à variancia (largura) da distribuição de tamanho de partículas e neste caso M leva diretamente à média Z . A média Z e a polidispersividade calculadas pelo método dos cumulantes provê a análise mais simples da distribuição de tamanho de partículas.

Se a polidispersividade está acima de 0,15 ela perde seu significado de acurância da medida da largura da distribuição de tamanho de partículas. Isto ocorre porque estamos ajustando uma parábola a uma soma de exponenciais decrescentes e funciona bem se a função não desvia muito de uma linha reta, ou seja, o valor N não deve ser grande.

A análise de cumulantes não determina a forma real da distribuição de tamanho de partículas, mas simplesmente dá a média Z e a polidispersividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SCHMIDT, H. Chemistry of preparation by the sol - gel process, J. Non - Cryst. Sol., v.100, p. 51 - 64, 1988.
- 2 - HENCH, L. L. and West, J. K. The sol - gel process, Chem. Rev., v. 90, n. 1, p. 33 - 72, 1990.
- 3 - ROY, R. Ceramics by the solution - sol - gel route, Science, v. 238, p. 1664 - 1669, dec. 1987.
- 4 - NOMIYA, Y. Present state and future prospects for the colloid process for fine ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter., v. 97, p. 21 - 29, 1989.
- 5 - MACKENZIE, J. D., Applications of the sol - gel process, J. Non - Cryst. Sol., v. 100, p. 162 - 168, 1988.
- 6 - KLEIN, L. C. Sol - gel processed oxide membranes, In: EUROPEAN SOL - GEL SUMMER SCHOOL, Château de Bierville, France, jul. 25 - 29, 1993, Proceedings, Château de Bierville, 1993, p. 127 - 138.
- 7 - PARTLOW, D. P. and YOLDAS, B. E. Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass - forming systems, J. Non - Cryst. Sol., v. 46, n. 2, p. 153 - 161, 1981.
- 8 - HIRTZEL, C. S. and RAJAGOPALAN, R. Colloidal phenomena; advanced topics, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1985, 318p..
- 9 - VERWEY, E. J. W. and OVERBEEK, J. TH. G. Theory of the stability of lyophobic colloids; the interaction of sol particles having an electric double layer, New York, Elsevier Publishing Company, 1948, 205 p..

- 10 - SILVA, Adão Antônio da, Aerogel de sílica: caracterização estrutural e estudo da propriedade da água adsorvida na superfície, São Carlos - SP, 1992, 137p., Tese (Doutorado), IFQSC - USP São Carlos.
- 11 - HULING, J. C. and MESSING, G. L. Surface chemistry effects on homogeneity and crystalization of colloidal mullite sol - gels, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceram. Society, 1990, v. 6, p. 221 - 229.
- 12 - KOMARNENI, S. and ROY, R. Mullite derived from diphasic nanocomposite gels, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceramic Society, 1990, v. 6, p. 209 - 219.
- 13 - BOZANO, Dorotéia de Fátima, Preparação e caracterização de cerâmica tipo mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) pelo processo sol - gel, São Carlos - SP, 1991, 127p., Dissertação (Mestrado), IFQSC - USP São Carlos.
- 14 - YOLDAS, B. E. Mullite formation from aluminum and silicon alkoxides, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceramic Society, 1990, v. 6, p. 255 - 261.
- 15 - HYATT, M. J. and BANSAL, N. P. Phase transformations in xerogels of mullite composition, J. Mat. Sci., v.25, p. 2815 - 2821, 1990.
- 16 - IRIS, P. Matérias - prima cerâmicas, 2º Curso Nacional de Verão Novos Materiais, São Carlos - SP, 5 - 23 de fevereiro, 1990.
- 17 - SOMIYA, S. and HIRATA, Y. Mullite powder technology and applications in Japon, Cer. Bul., v. 70, n. 10, p. 1624 - 1632, 1991.

- 18 - OKADA, K., OTSUKA, N. and SOMIYA, S. Review of mullite syntheses routes in Japon, Cer. Bul., v. 70, n. 10, p. 1633 - 1640, 1991.
- 19 - AKSAY, I. A. and WIEDERHORN, S. M. Symposium for mullite processing, structure, and properties, J. Am. Ceram. Soc., v. 74, n. 10, 1991, 140p.
- 20 - PASK, J. A. Critical review of phase equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 system, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceramic Society, 1990, v. 6, p. 1 - 13.
- 21 - KLUG, F. J., PROCHAZKA S. and DOREMUS, R. H. The Al_2O_3 - SiO_2 phase diagram in the mullite region, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceramic Society, 1990, v. 6, p. 15 - 43.
- 22 - ROY, R. The Al_2O_3 - SiO_2 phase diagrams: metastability and order - disorder, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceramic Society, 1990, v. 6, p. 45 - 50.
- 23 - VERWEY, E. J. W. and HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures; I - Cation arrangement in spinels, J. Chem. Phys., v. 15, n. 4, p. 174 - 180, apr. 1947.
- 24 - OKADA, K. and OTSUKA, N. Characterization of the spinel phase from SiO_2 - Al_2O_3 xerogels and the formation process of mullite, J. Am. Ceram. Soc., v. 69, n. 9, p. 652 - 656, 1986.
- 25 - SACKS, M. D., LEE, H. W. and PASK, J. A. A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating hgh density mullite, in: SOMIYA, S. et al, Ceramic transactions; Mullite and mullite matrix composites, Westerville - Ohio, The American Ceramic Society, 1990, v. 6, p. 167 - 207.

- 26 - HOFFMAN, D. N., ROY, R. and KOMARNENI, S. Diphasic xerogels, a new class of materials phases in the system Al_2O_3 - SiO_2 , J. Am. Ceram. Soc., v. 67, n. 7, jul. 1984.
- 27 - SANTOS, P. S. Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais: uma revisão. Parte I: córindom e esmeril, Cerâmica, v. 30, n. 180, p. 357 - 362, dez. 1984.
- 28 - SANTOS, P. S. Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais: uma revisão. Parte II: gibsit, baierita, nordstrandita, Cerâmica, v. 31, n. 182, p. 29 - 36, dez. fev. 1985.
- 29 - SANTOS, P. S. Óxidos e hidróxidos de alumínio como minerais naturais: uma revisão. Parte III: boemita e diásporo, Cerâmica, v. 31, n. 183, p. 67 - 70, mar. - abr. 1985.
- 30 - ZYL, A. van, THACKERAY, M. M., DUNCAN, G. K. and KINGON, A. I. The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxyhydroxide precursors, Mat. Res. Bull., v. 28, p. 145 - 157, 1993.
- 31 - WEFERS, K., MISRA, C. Oxides and hydroxides of aluminas, Alcoa Laboratories; Alcoa Technical Paper, n. 19, 92 p. 1987.
- 32 - SHINOHARA, N., DABBS, D. M. and AKSAY, I. A. Infrared transparent mullite through densification of monolithic gels at 1250°C , in: Spie, Infrared and Optical Transmitting Materials, v. 683, p. 19 - 24, 1986.
- 33 - DEBELY, P. E., BARRINGER, A. and BOWEN, H. K. Preparation and sintering behavior of fine - grained Al_2O_3 - SiO_2 composite, J. Am. Ceram. Soc., v. 68, n. 3, p. c - 76 - 78, 1985.

- 34 - YOLDAS, B. E. Microstructure of monolithic materials formed by heat treatment of chemically polymerized precursors in the Al_2O_3 - SiO_2 binary, Cer. Bul., v. 59, n. 4 p. 479 - 483, 1980.
- 35 - HIRATA, Y. and TAKESHIMA, K. Effects of particle classification on colloidal processing of mullite, Mat. Let., v. 16, p. 169 - 174, 1993.
- 36 - PADILHA, A. F. & AMBRÖZIO, F. Técnicas de análise microestrutural, 2. ed. São Paulo - SP, Ed. Hemus, 190 p., 1985.
- 37 - CULLITTY, B. D. Elements of X - ray diffraction, London, Addison - Wesley Publishing Company, 514 p., 1956.
- 38 - BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis - techniques and applications, London, Chapman and Hall, 1988, 211p..
- 39 - IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, Cerâmica, v. 26, n. 121, p. 17 - 24, 1980.
- 40 - IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, Cerâmica, v. 34, n. 225, p. 163 - 164, 1988
- 41 - SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. Aplicações de fenômenos de adsorção e dessorção de gases na caracterização da textura de materiais cerâmicos, Trabalho apresentado ao 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, maio de 1990.
- 42 - GREGG, J. and SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity, 2.ed., London, Academic Press, 1982, 287p..
- 43 - LOWELL, S. Introduction to powder surface area, New York, A Wiley - Interscience Publication John Wiley & Sons, 1979, 199p..

- 44 - SIMÕES, M., SILVA, M. A. P., BOZANO, D. F. & AEGERTER, A. A. Microestrutura de géis de mulita coloidal, Trabalho apresentado ao 14º Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, Caxambu - MG, set. de 1993, .
- 45 - SUBARÃO, E. C. and et al. Experiências de ciência dos materiais, (Experiments in materials science), trad. José Roberto Gonçalves da Silva, São Paulo, Edgard Blucher / EDUSP, 1973, 236 p..
- 46 - ASTM (American Society for Testing and Materials), Standard methods for determining the average grain size, E 112 - 85, 1985.
- 47 - LOWES, G. Scanning electron microscopy and X - ray microanalysis, (Analytical Chemistry by Open Learning, 19), London, John Wiley & Sons, 1987, 103 p..
- 48 - HEINRICH, K. F. J. and NEWBURY, D. E. Electron probe quantitation, New York, Plenum Press, 1991, 400 p..
- 49 - GOLDSTEIN, J. I. and et al. Scanning electron microscopy and X - ray microanalysis, 2.ed., New York, Plenum Press, 1981, 673 p..
- 50 - MALVERN INSTRUMENTS, System 4700 - user manual, mar. 1990.
- 51 - KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E. X - ray diffraction procedures; for polycrystalline and amorphous materials, New York, John Wiley & Sons, 1954, 716 p..
- 52 - TAYLOR, A. An introduction to X - ray metallography, London, Chapman & Hall, 1954, 400 p..
- 53 - INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, Powder diffraction file, Pennsylvania, 1983.

- 54 - ILLER, R. K. Effect of silica on transformations of fibrillar colloidal boehmite and gamma alumina, J. Am. Ceram. Soc., v. 17, n. 7, p. 339 - 341, 1964.
- 55 - LEE, J. S. and YU, S. C. Mullite formation kinetics of coprecipitated Al_2O_3 - SiO_2 gels, Mat. Res. Bul., v. 27, n. 4, p. 405 - 416, 1992.
- 56 - ILLER, R. K. The colloid chemistry of silica and silicates, New York, Cornell University Press, 1955, 324 p..
- 57 - AGRAWAL, D. C., RAJ, R. and COHEN, C. Nucleation of flocs in dilute colloidal suspensions, J. Am. Ceram. Soc., v. 72, n. 11, p. 2148 - 2153, 1989.
- 58 - SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases, Cerâmica, v. 39, p. 11 - 16, 1993.
- 59 - MICROMERITICS, Porosizer 9320 - operator's manual, Appendix J, p. J-1/ J-4, sep. 1991.
- 60 - RICHERSON, D. W. Modern ceramic engineering, Arizona, Garrett Engine Company, Phoenix, 1982, 399 p..
- 61 - WANG, F. F. Y. Ceramic fabrication processes, New York, Academic Press, 1976, (Treatise on materials science and technology, v. 9), 379.
- 62 - JULBE, A., GUIZARD, C., LARBOT, A., COT, L. and GIROIR - FENDLER, A. The sol - gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors, J. Membrane Sci., v. 77, p. 137 - 153, 1993.
- 63 - BRINKER, C. K. and et al. Ultramicroporous silica - based supported inorganic membranes, J. Membrane Sci., v. 77, p. 165 - 179, 1993.

64 - WEI, W. - C. and HALLORAN, J. W. Transformation kinetics of diphasic aluminosilicate gels, J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 7, p. 581 - 587, 1988.

65 - ZELINSKI, B. J. J. and WHLMANN, D. K. Gel technology in ceramics, J. Phys. Chem. Sol., v. 45, n.10, p. 1069 - 1090, 1984.