

Avaliação estrutural da Mulita Sintetizada pelo método Sol-Gel**Structural evaluation of Mulita Synthesized by the Sol-Gel method**

DOI:10.34117/bjdv6n9-378

Recebimento dos originais: 08/08/2020

Aceitação para publicação: 16/09/2020

Aluska do Nascimento Simões Braga

Pós-Doutorado

Instituição: Universidade Federal do Piauí

Endereço: Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail: Aluskasimoes@hotmail.com

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Mestre

Instituição: Universidade Federal do Piauí

Endereço: Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail: geysivanacarvalho@hotmail.com

Veruska do Nascimento Simões

Mestre

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço: Av. Senador Salgado Filho, s/n, Lagoa Nova, 59077000, Natal, RN, Brasil.

E-mail: veruskasimoes@hotmail.com

Romualdo Rodrigues Menezes

Doutor

Instituição: Universidade Federal de Campina Grande

Endereço: Rua. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58428-830, Campina Grande, PB, Brasil

E-mail: romualdomenezes@gmail.com

RESUMO

Mulita é um aluminossilicato que alcançou extensa importância devido as suas excelentes propriedades, tendo uma vasta gama de aplicações, tanto no ramo da cerâmica tradicional como na cerâmica avançada. Assim, estudos voltados para a síntese de mulita têm uma grande importância científica e tecnológica, sendo presente em vários laboratórios de cerâmica em todo o mundo. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi sintetizar mulita pelo método sol gel, analisando a influência de diferentes parâmetros nas características estruturais do material. As amostras foram sintetizadas usando diferentes solventes (água, álcool etílico, álcool isopropílico e tetrahidrofurano), calcinadas em diferentes temperaturas (1100 e 1200°C) e com diferentes concentrações da solução. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para identificação das fases formadas e cálculo de cristalinidade. Os resultados evidenciaram a influência dos parâmetros estudados nas características estruturais de todas as amostras, onde o uso dos álcoois, na condição de alta concentração, favoreceu a formação da mulita, com maior cristalinidade e em temperaturas mais baixas, comparativamente aos demais solventes.

Palavras-chave: Síntese, mulita, sol gel.

ABSTRACT

Mullite is an aluminosilicate that has achieved extensive importance due to its excellent properties, having a wide range of applications in both traditional and advanced ceramics. Thus, studies aimed at the synthesis of mullite have a great scientific and technological importance, being present in several ceramic laboratories around the world. Thus, the objective of this work was to synthesize mullite by the sol gel method, analyzing the influence of different parameters on the structural characteristics of the material. The samples were synthesized using different solvents (water, ethyl alcohol, isopropyl alcohol and tetrahydrofuran), calcined at different temperatures (1100 and 1200°C) and with different concentrations of the solution. The powders obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) for identification of the formed phases and calculation of crystallinity. The results showed the influence of the studied parameters on the structural characteristics of all samples, where the use of alcohols, in the condition of high concentration, favored the formation of mullite, with higher crystallinity and at lower temperatures, compared to other solvents.

Keywords: Synthesis, mullite, sol gel.

1 INTRODUÇÃO

Há um interesse considerável nas últimas décadas no estudo e aplicação da mulita, devido às suas excelentes propriedades (Dokko et al., 1977; Jaymes et al., 1996). Como consequência de sua raridade mineralógica e em função de suas propriedades físicas, os depósitos naturais de mulita não conseguem atender ao crescimento da demanda, tornando assim, a síntese desse material a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2 cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada (Mazdiyasi et al., 1972; Tuan e Chen, 2001; Kong et al., 2004; Lee e Rainforth, 1994).

Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização reativa de pós de alumina e sílica (Sacks et al., 1997), processo sol-gel (Amutharani e Gnanam, 1999), co-precipitação (Chaudhuri et al., 1997), processos hidrotérmicos (Somiya et al., 1990) e processos de deposição química de vapor (Hirata et al., 1990). Porém, o método químico mais utilizado para produção de mulita é o método sol-gel (Chu et al., 1997), que faz com que a temperatura mínima de formação de mulita seja inferior à temperatura utilizada pelos métodos convencionais.

O método sol gel é um método químico via úmida, o qual dispensa a utilização de alto vácuo e temperaturas elevadas, sendo considerada uma das técnicas mais flexível e promissora (kuriakose et al., 2017). Na síntese de mulita pelo método sol-gel a temperatura de cristalização e as fases cristalizadas são influenciadas significativamente pelo tipo de solvente, fontes de silício e alumínio usados, a presença ou ausência de aditivos, etc. (Chen e Gu, 2009; Campos et al., 2012; Braga et al., 2019). Porém, percebe-se a necessidade de mais estudos envolvendo a síntese de mulita pelo método sol gel, que analisem a influência desses parâmetros na síntese.

Assim, este trabalho teve por objetivo a produção de mulita, pelo método sol gel, estudando o efeito de diferentes solventes, da temperatura de calcinação e da concentração das soluções, nas características estruturais da fase.

2 MATERIAL E MÉTODOS

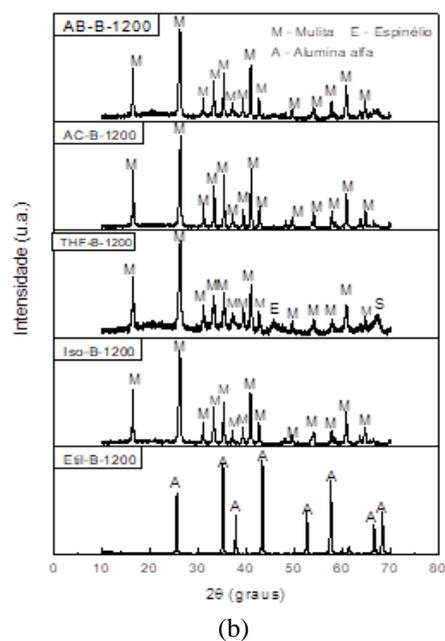
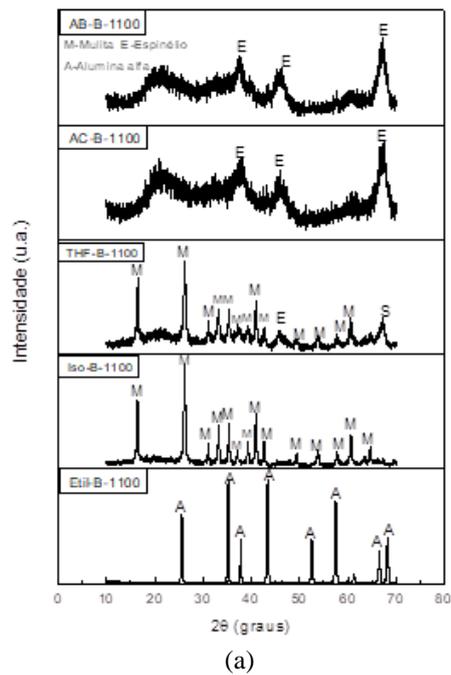
Para a preparação da mulita foi estudado as influências dos solventes utilizados e da concentração das soluções. Foram analisados cinco solventes distintos, sendo estes: álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada (foi usado ácido clorídrico, deixando-a com pH= 2) e água basificada (foi usado hidróxido de amônio, deixando-a com pH=12). Foram estudados dados da literatura (Yoshida et al., 2010; Zhang et al., 2009; Kurajica et al., 2011) e analisado as quantidades dos reagentes usados na síntese de mulita pelo método sol gel. Comparando-se valores da literatura com os valores usados nesse trabalho, classificou-se as soluções como de baixa e alta concentração. As soluções foram realizadas da seguinte maneira: 100 ml do solvente foi aquecido a uma temperatura de 60°C sobre uma placa de aquecimento. Então, foi adicionado à solução o TEOS e o nitrato de alumínio. Este sistema foi mantido sob refluxo durante 5 dias com agitação constante e temperatura controlada em 60°C. Passados os 5 dias, a solução obtida foi mantida em estufa por mais 4 dias, também com temperatura controlada em 60°C, formando um gel. Passados os 4 dias na estufa, usando os diferentes solventes e concentrações, os géis obtidos foram calcinados a 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados, passados em peneira ABNT n°200 e calcinados nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção da fase mulita. As amostras obtidas utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, em baixa concentração, foram denominadas de Etil-B, Iso-B, THF-B, AC-B, AB-B, respectivamente. As amostras obtidas utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, em alta concentração, foram denominadas de Etil-A, Iso-A, THF-A, AC-A, AB-A, respectivamente.

Os pós de mulita obtidos da calcinação foram então submetidos às análises de difração de raios X (DRX) para identificação das fases formadas e cálculo da cristalinidade. A análise de DRX foi realizada em difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação α do cobre e varredura de 10 a 70°. Para identificação das fases utilizou-se o programa da Shimadzu (Pmgr) e o banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida no programa da Shimadzu Crystallinity o qual utilizou o coeficiente de correção de Lorentz, onde foi possível calcular o percentual de fase cristalina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1(a) e 1(b) ilustram os difratogramas de raios X das amostras Etil-B, Iso-B, THF-B, AC-B, AB-B, que foram sintetizadas em baixa concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras Etil-B, Iso-B, THF-B, AC-B, AB-B que foram sintetizadas em baixa concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, respectivamente calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b).



De acordo com os difratogramas da Figura 1, analisando primeiramente a amostra Etil-B, que foi sintetizada usando álcool etílico como solvente, percebe-se que para ambas as temperaturas de calcinação, ocorreu a formação apenas da alumina. Provavelmente isso se deu devido a elevada constante dielétrica do etanol (24,3), favorecendo uma maior dissolução dos íons, evitando a formação de núcleos de mulita, impedindo sua cristalização. Ao se usar o álcool isopropílico ocorreu a formação da mulita para ambas as temperaturas de calcinação, sem a formação de espinélio, para as temperaturas 1100°C e 1200°C, constatando alta homogeneidade do sistema. Apesar dos álcoois etílico e isopropílico terem moléculas muito parecidas, apresentaram padrões de difração totalmente diferentes. Essa diferença nas fases obtidas pode ser explicada pelos diferentes valores da constante dielétrica dos álcoois. Onde o álcool isopropílico apresenta um valor de constante dielétrica (18,3) menor do que a do álcool etílico, o que propiciou a formação de pequenos núcleos de mulita ou mesmo dos precursores (nanométricos), que durante a secagem serviram como pontos para nucleação heterogênea e crescimento da mulita. Amutharani e Gnanam (1999) também sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando álcool isopropílico como solvente, e nitrato de alumínio e TEOS como precursores. Os pesquisadores obtiveram resultados em consonância parcial com os obtidos nesta tese, observando-se a presença de mulita após calcinação a 1100°C.

Quando o THF foi usado como solvente também se observou a cristalização da mulita, juntamente com uma discreta formação de espinélio, para ambas as temperaturas de calcinação. Comparando os padrões de raios X obtidos quando do uso do álcool isopropílico e do THF, percebe-se que a amostra sintetizada com o álcool é mais cristalina. Acredita-se que isso possa estar relacionado a capacidade de dissolução do THF que é menor que do álcool isopropílico,

Analisando os difratogramas das amostras quando se utilizou a água acidificada (AC-B) como solvente, percebe-se que na temperatura de 1100°C há bandas de material amorfo e reflexões relacionadas a fase espinélio. Com a elevação da temperatura para 1200°C a fase mulita é cristalizada, sem a formação de espinélio. Quando se utilizou a água basificada (AB-B) como solvente os padrões são semelhantes aos da água acidificada, ou seja, em 1100°C a amostra ainda é praticamente amorfa, e com a elevação da temperatura para 1200°C a mulita é formada, sem a presença de espinélio.

A Tabela 1 apresenta os valores de cristalinidade das amostras Iso-B, THF-B, AC-B e AB-B, sintetizadas em baixa concentração, calcinadas a 1100°C e a 1200°C. Com exceção da amostra que usou o álcool etílico como solvente (Etil-B) pois não cristalizou a mulita. Nota-se que os melhores valores de cristalinidade foram obtidos pelas amostras sintetizadas com o álcool

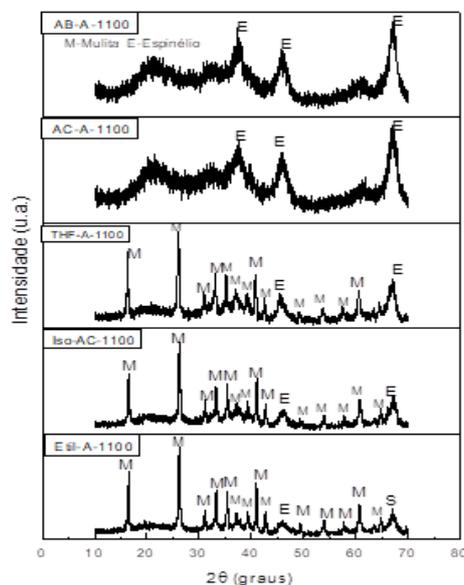
isopropílico e com água acidificada, e a amostra sintetizada com THF apresentou o menor valor, como constatado anteriormente pelos difratogramas.

Tabela 1. Cristalinidade das amostras Iso-B, THF-B, AC-B e AB-B, sintetizadas em baixa concentração, calcinadas a 1100°C e a 1200°C.

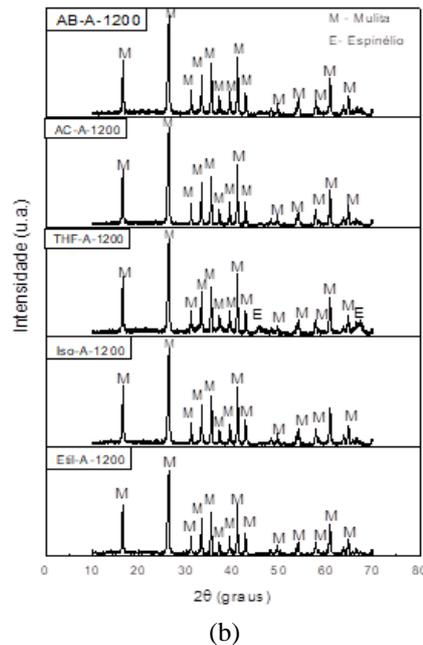
Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Iso-B	72,0	81,6
THF-B	50,9	61,3
AC-B	30,7	82,5
AB-B	32,1	75,5

De forma a estudar o efeito da concentração novas sínteses foram realizadas, porém com alta concentração das soluções, utilizando os mesmos solventes (álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada). As Figuras 2a e 2b ilustram os difratogramas de raios X das amostras Etil-A, Iso-A, THF-A, AC-A, AB-A, que foram sintetizadas em alta concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas em 1100°C e 1200°C, respectivamente.

Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras Etil-A, Iso-A, THF-A, AC-A, AB-A, que foram sintetizadas em alta concentração, utilizando como solventes o álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b), respectivamente.



(a)



(b)

Analisando os difratogramas da Figura 2, quando se utilizou o álcool etílico como solvente houve a cristalização da mulita já na temperatura de 1100°C, com discreta formação de espinélio. Com a elevação da temperatura para 1200°C a fase mulita formada apresentou um padrão mais cristalino e sem a formação de espinélio, diferentemente do que ocorreu na síntese em baixa concentração, onde apenas a alumina foi formada. Isso ocorreu, pois ao aumentar a concentração da solução, aumenta-se também a quantidade dos íons de Al e Si, diminuindo o espaço entre eles, facilitando a formação das ligações Al-O-Si, e assim cristalizando a mulita. Sola et al. (2006) também prepararam géis de mulita sob condições de refluxo durante 7 dias, também usando o álcool etílico, o nitrato de alumínio e o TEOS, como reagentes. A formação da fase mulita é observada em baixas temperaturas, 900°C. Porém elevados tempos de envelhecimento, 1 mês, foram necessários, o que vem de encontro as condições de síntese praticadas neste estudo, que indicam que o envelhecimento de no máximo 4 dias é suficiente para a formação da mulita, mas que temperaturas de calcinação mais elevadas são necessárias.

Para as demais amostras, a concentração não influenciou na formação das fases, já que os padrões de difração para ambas as temperaturas de síntese foram semelhantes aos das amostras que foram sintetizadas em baixa concentração. No entanto, verificou-se uma pequena diferença no processo de surgimento da mulita ao se utilizar álcool isopropílico, em virtude da formação de fase espinélio na calcinação a 1100°C na condição de alta concentração. O que não foi observado na condição de baixa concentração.

A Tabela 2 apresenta os valores de cristalinidade das amostras Etil-AC, Iso-A, THF-A, AC-A, AB-A, calcinadas a 1100°C e a 1200°C, sintetizadas em alta concentração. Em geral, houve aumento na cristalinidade de todas as amostras quando sintetizadas em alta concentração, comparadas com as amostras sintetizadas em baixa concentração. Observa-se que as amostras sintetizadas com os álcoois etílico e isopropílico apresentaram os maiores valores de cristalinidade, sendo estes bem próximos, independente do álcool usado. A amostra sintetizada com o THF novamente apresentou o menor valor de cristalinidade, corroborando com os difratogramas de raios X.

Tabela 2. Cristalinidade das amostras Etil-A, Iso-A, THF-A, AC-A e AB-A, sintetizadas em alta concentração, calcinadas a 1100°C e a 1200°C.

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

4 CONCLUSÃO

O método sol-gel foi eficaz na obtenção de mulita com boa homogeneidade química. O tipo de solvente e a concentração das soluções teve influência nas características estruturais da mulita obtida. O uso do álcool etílico como solvente favoreceu a obtenção apenas da alumina, em baixa concentração da solução, porém, na síntese com alta concentração a mulita foi obtida. Independente da concentração das soluções, o uso da água como solvente só formou a fase desejada na temperatura de 1200°C. O THF foi o solvente que resultou nas amostras de mulita com menores valores de cristalinidade. Concluindo-se que as melhores condições de síntese são o uso de uma alta concentração da solução, e o uso dos álcoois etílico e isopropílico como solventes.

REFERÊNCIAS

- Amutharani, D.; Gnanam, F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. *Materials Science and Engineering*, v.264, p.254-261,1999.
- Braga, A. N. S.; Simões, V. N.; Lira, H. L.; Neves, G. A.; Menezes, R. R. Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini. *Cerâmica*, v. 65, 388-393, 2019.
- Campos, T.M.B.; Cividanes, L.S.; Brunelli, D.D.; Sakane, K.K.; Thim, G. P. Effect of ethylene glycol on the mullite crystallization. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p.835-842, 2012.
- Chaudhuri, S.P.; Patra, S.K. Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v.97, p.105-111, 1997.
- Chen, X.; Gu, L. Sol-gel dry spinning of mullite fibers from AN/TEOS/AIP system. *Materials Research Bulletin*, v.44, p.865-873, 2009.
- Chu, L.; Tejedor-Tejedor, M.I.; Anderson, M.A. Particulate sol-gel route for microporous silica gels, *Microporous materials*, v.8, p.207-213, 1997.
- Dokko, P. C.; Pask, J. A.; Mazdidasni, K. S. High-temperature mechanical properties of mullite under compression. *Journal American Ceramic Society*, v.60, p.150-155, 1977.
- Hirata, Y.; Aksay, I.A.; Kurita, Hori, S.; Kaji, H. Processing of mullite powders processed by Chemical Vapor Deposition. In *Mullite and Mullite Matrix Composites*, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 323-38, 1990
- Kong, L. B.; Zhang, T. S.; Chen, Y. Z.; Ma, J.; Boey, F.; Huang, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process. *Ceramics International*, v. 30, p. 1313-1317, 2004.
- Kurajica, S.; Tkalcec, E.; Mandic, V.; Schmauch, J. Mullite crystallization kinetics of lanthanum doped sol-gel derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, v.31, p.377-383, 2011.
- Kuriakose, T.A.; Kalkura, S. N.; Palanichamy, M.; Arivuoli, D.; Dierks, K.; Bocelli, G.; Betzel, C. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico, *Journal of Crystal Growth*. v. 263, 2004.
- Lee, W.E.; Rainforth, W. M. Structural oxides I: Al₂O₃ and mullite. In: *Ceramic microstructure property control by processing*, Chapman & Hall, London, UK, 1994
- Jaymes, I.; Douy, A.; Massiot, D.; Coutures, J.P. Characterization of mono and diphasic mullite precursor powders prepared by aqueous routes, Al and Si MAS-NMR spectroscopy investigations. *Journal of Materials Science*, v.31, p.4581-4589, 1996.
- Mazdidasni, K. S.; Brown, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate. *Journal American Ceramic Society*, v.55, p.548-552, 1972.

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

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

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

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

Yoshida, K.; Hyuga, H.; Kondo, N.; Kita, H. Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method. *Materials Science and Engineering B*, v.173, p.66-71, 2010.

Zhang, Y.; Ding, Y.; Gao, J.; Yang, J. Mullite fibres prepared by sol gel method using polyvinyl butyral. *Journal of the European Ceramic Society*, v.29, p.1101-1107, 2009