

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



UNICAMP



1150057246



IQ

T/UNICAMP So89s

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Sínteses de Cordierita por sol-gel utilizando TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico na cristalização.

Dissertação de Mestrado

Aluno: Aloízio Virgulino de Souza Junior

Orientador: Celso Aparecido Bertran

Campinas, julho 2003.

JNIDADE JCh
 Nº CHAMADA TIUMCAMP
So89s
 V _____ EX _____
 TOMBO BC/ 57240
 PROC 1011104
 C _____ D α
 PREÇO 11,000
 DATA 13/03/04
 Nº CPD _____

bu- id 311519

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP

So89s Souza Junior, Aloízio Virgulino de.
 Sínteses de Cordierita por sol-gel utilizando
 TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico
 na cristalização / Aloízio Virgulino de
 Souza Junior. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
 de Campinas, Instituto de Química.

1. Sol-gel. 2. Cordierita. 3. Aditivo de
 cristalização. 4. Incorporação de Al^{3+} e Mg^{2+} .
 I. Bertran, Celso Aparecido. II. Universidade
 Estadual de Campinas. III. Título.

Agradecimentos

Ao Prof. Bertran, meu Chefe, pelas boas conversas, pela orientação, apoio, broncas, amizade, liberdade oferecidas em todos momentos desde o início deste trabalho.

A todos os professores do Instituto de Química que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, abrindo meus olhos ou apenas virando o meu rosto para a verdade.

A todo pessoal técnico-científico do IQ, especialmente à Raquel, Adélia, Cássia, Helena, Luciana, Márcia ao Daniel pela ajuda na preparação e nas medidas instrumentais das amostras, pelas quebra de galho para ter os resultados a tempo de ir ao congresso.

A todos os funcionários do IQ, da biblioteca, do xerox, das oficinas, da limpeza, da segurança, que auxiliaram e muito para o bom andamento deste trabalho.

Aos amigos do laboratório: Bete, Nidi, Lauter, Cassiana, Carla, Sérgio, Débora e Helder pelo companheirismo, pelas brincadeiras e as boas risadas nos intervalos de trabalho.

Aos meus pais, Aloízio e Rosa, pelos seus ensinamentos de vida, ajuda, amor, dedicação e muita paciência que tiveram com a minha pessoa.

Aos meus irmãos Ronaldo, Angela e Rosi por toda ajuda, amor, compreensão e orgulho que eles me dão a cada dia que passa.

A Marcela pelo companheirismo, carinho, suporte, brigas, viagens, conhecimento e principalmente pelo amor durante esses longos anos.

A minha segunda família: Rosa, Benjamim, André e Rodrigo por cuidarem de mim por tantos anos.

Aos amigos do voley: Léo, Yo, Pzinho, Mameluco, Asa, Hiena, pelas grandes disputas nos finais de semana.

Aos meus velhos amigos de bar: Fer, Tânia, Negão, Rafael, Calvin, Véio, Sergio, Tolotti, March... e por ai vai... aos velhos tempos de São Carlos...Bons tempos.

Aos meus novos amigos de buteco: Juliano, Zé, Flávia, Rato, Gaúcho, Fafá, Cláudio, Marco, Lu, Alex, Sergio... e por ai vai também...pelas grandes discussões filosóficas.

Aos meus afilhados Luiz e Adriana, que sejam muito felizes.

A Capes, pelo auxílio financeiro.

Súmula Curricular

Aloízio Virgulino de Souza Junior

Formação:

Mestre em Química

Área de concentração: Físico-Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – IQ
Finalização - julho/2003

Bacharel em Química

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
Conclusão - dezembro/2000

Cursos Extracurriculares:

Título: “Vidros: Propriedades e Aplicações” – novembro de 2002.

Título: “Introdução à Química Forense” – julho de 2001.

Título: “Implementação da Gestão da Qualidade Ambiental de Ecossistemas e unidades Produtivas” – julho de 2001.

Título: “Tópicos especiais em Biogeoquímica” – julho de 2000.

Formação Acadêmica:

Iniciação Científica

Orientador : Prof. Dr. Elson Longo.

LIEC – Laboratório Interdisciplinar Eletroquímica e Cerâmica, DQ – UFSCar – São Carlos – SP.

Monitoria de Ensino:

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Disciplina: Físico-Química Experimental 1 (1999)

Local: Departamento de Química – UFSCar – São Carlos – SP

Orientador: Prof. Dr. Timothy John Brocksom

Disciplina: Química Orgânica Experimental 1 (2000)

Local: Departamento de Química – UFSCar – São Carlos – SP

Trabalhos Apresentados Em Congressos Científicos, Simpósios E Reuniões Científicas Nacionais.

Comparação da síntese de Cordierita por sol-gel a partir de Teos e de Ácido silícico. A ação do ácido cítrico como aditivo. *25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ*, Poços de Caldas, MG, Maio de 2002.

Incorporação de Al^{3+} e Mg^{2+} na síntese sol-gel de Cordierita. *15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT*, Natal, RN, Novembro de 2002.

Trabalhos Apresentados Em Congressos Científicos, Simpósios E Reuniões Científicas Internacionais.

Al^{3+} and Mg^{2+} incorporation into silica and the crystalline phase yield in the cordierite sol-gel synthesis. the effect of citric acid as additive. *The Annual Meeting of the International Commission on Glass, 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and 2nd International Symposium on Non-Crystalline Solids*. Campos do Jordão, SP, setembro de 2003.

Resumo

Sínteses de Cordierita por sol-gel utilizando TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico na cristalização.

Cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) é uma vítreo-cerâmica estrategicamente importante devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. A adição de ácidos orgânicos na síntese sol-gel de materiais cerâmicos tais como cordierita tem sido reportada na literatura, modificando a velocidade, a temperatura de cristalização e o rendimento das fases cristalinas. O objetivo deste trabalho é investigar a influência do ácido cítrico como aditivo na incorporação dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede da sílica antes da cristalização da cordierita e na quantidade de fase cristalina μ -cordierita formada entre $850\text{-}900^\circ\text{C}$. Foram preparados precursores de cordierita na forma de pós, a partir de sois obtidos de TEOS (tetraetilortossilicato) ou de ácido silícico, com nitratos de alumínio e magnésio e ácido cítrico como aditivo. A incorporação completa dos íons Al^{3+} nos precursores preparados com ácido cítrico ocorre até 300°C enquanto que para os precursores preparados sem ácido cítrico a incorporação ocorre durante a formação e secagem do gel. O íon Mg^{2+} foi incorporado à rede da sílica após aquecimento entre $700\text{-}850^\circ\text{C}$ para todos os precursores. Foi observada uma intensa densificação dos precursores preparados com ácido cítrico, concomitante com a cristalização de μ -cordierita e incorporação dos íons de Mg^{2+} entre $700\text{-}850^\circ\text{C}$. Para os precursores preparados sem ácido cítrico a densificação e a formação de cordierita foram menos efetivas nessa faixa de temperatura. No processo de cristalização dos precursores amorfos de cordierita os materiais preparados com ácido cítrico apresentaram um maior rendimento de fases cristalinas μ -cordierita do que os outros precursores.

Abstract.

Cordierite Sol-Gel Synthesis using TEOS or silicic acid. The effect of citric acid on crystallization.

Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) is a strategically important glass-ceramics with interesting mechanical, thermal and chemical properties. The addition of organic acids on ceramic material precursors obtained by sol-gel synthesis has been reported. Additives can modify temperature and rate of cordierite crystallization, as well as the crystalline phase yield. The purpose of this work was to investigate the citric acid influence on Al^{3+} and Mg^{2+} incorporation into silica network before cordierite crystallization and its influence on μ -cordierite yield between 850-900°C. Cordierite powder was synthesized both from gelation of TEOS (tetraethylorthosilicate) and silicic acid in a medium containing aluminum and magnesium nitrates and citric acid with additive. The Al^{3+} ions incorporation into silica network in the precursors prepared with citric acid was observed after the samples were heated at 300°C while the precursors in absence of citric acid presented almost total incorporation of Al^{3+} ions during gel formation. The Mg^{2+} incorporation occurred in the temperature range of 700-850°C for all samples, simultaneously with an intense densification and crystallization of the material. However for precursors prepared without citric acid, the cordierite crystallization and densification was less intense. Amorphous precursors prepared with citric acid presented higher μ -cordierite yields than the others.

ÍNDICE

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO.	1
1.1.Cerâmicas.	1
1.2.Cordierita.	3
1.3.Sínteses pelo processo sol-gel.	5
1.4.Sínteses de cordierita pelo processo sol-gel coloidal.	7
1.5.Sínteses de cordierita pelo processo sol-gel polimérico.	9
1.6.Ácido Cítrico.	11

Capítulo 2

2. OBJETIVOS.	15
----------------------	-----------

Capítulo 3

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	17
3.1.Preparação dos precursores de cordierita.	17
3.2.Preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do tetraetilortossilicato.	18
3.3.Preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do ácido silícico.	20

3.4.Preparação de pastilhas para o estudo da cinética de densificação e cristalização dos precursores de cordierita. _____ 22

3.5.Determinação da incorporação dos íons Al^{+3} e Mg^{+2} na rede de sílica em função do tratamento térmico. _____ 22

Capítulo 4

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO. _____ 23

Capítulo 5

5. RESULTADO E DISCUSSÃO. _____ 25

5.1.Considerações gerais. _____ 25

5.2. Representação dos precursores preparados pelas sínteses sol-gel. _____ 27

5.3.Caracterização dos géis secos a 70°C por três dias. _____ 28

5.4.Caracterização do géis calcinados à 450°C por 120 horas. _____ 35

5.5.Caracterização dos pós cristalizados à 1000°C por 12 horas. _____ 39

5.6.Estudo cinético da densificação e cristalização de pastilhas preparadas a partir dos precursores de cordierita. _____ 45

5.7.Determinação da incorporação dos íons Al^{+3} e Mg^{+2} na rede da sílica durante o aquecimento das pastilhas. _____ 61

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES. _____ 65

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS.	67
------------------------	-----------

Capítulo 8

8. ANEXOS.	71
-------------------	-----------

8.1.Determinação da concentração da sílica por titulação.	71
--	-----------

8.2.Pré tratamento da resina catiônica.	72
--	-----------

8.3.Pós tratamento da resina catiônica.	72
--	-----------

Lista de Abreviaturas.

AC: Antes de Cristo.

BET: (iniciais dos nomes Brunauer, Emmett e Teller) Equação para determinação de área superficial.

DRX: Difração de raios X.

FT-IR: (do inglês) Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier.

ICP/OES: (do inglês) Espectroscopia de emissão atômica por plamas indutivamente acoplado.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

TGA: Análise termogravimétrica.

EDS: (do inglês) Espectroscopia de Energia Dispersiva.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

TEOS: Tetraetilortossilicato.

JMAK: Teoria cinética desenvolvida por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.

Índice de Tabelas.

<i>Tabela 1 Propriedades e aplicações das cerâmicas finas.</i>	<i>2</i>
<i>Tabela 2 Metodologia dos reagentes utilizados.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 3 Analise elementar de CHN dos pós calcinados.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4 Analise elementar de CHN dos pós calcinados Pb_3O_4/NaF.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 5 Fases cristalinas presentes nos difratogramas mostrados na Figura 19, picos localizados em 2θ.</i>	<i>42</i>

Índice de Figuras

- Figura 1 Representação da passagem de ... sol para gel (o processo é tridimensional porém está representado bidimensionalmente). _____ 6
- Figura 2 Transição de sol coloidal em gel (o processo é tridimensional porém está representado bidimensionalmente). _____ 7
- Figura 3 Transição de sol polimérico em gel (o processo é tridimensional porém está representado bidimensionalmente). _____ 7
- Figura 4 Representação da molécula do ácido cítrico. _____ 12
- Figura 5 Curvas de distribuição das principais espécies formadas entre íons Al^{+3} e ácido cítrico em função de $-\log[H^+]$. _____ 13
- Figura 6 Diagrama de fases do sistema $SiO_2-Al_2O_3-MgO$. _____ 18
- Figura 7 Fluxograma da preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do tetraetilortossilicato. _____ 19
- Figura 8 Fluxograma da preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do ácido silícico. _____ 21
- Figura 9 Difrátogramas de raio-X dos géis secos a $70^\circ C$ por 3 dias, (a) AsAc, (b) As00. $Mg = Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al = Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ _____ 29
- Figura 10 Difrátogramas de raios X dos géis secos a $70^\circ C$ por 3 dias, (c) TeAc e (d) Te00. $Mg = Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al = Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ _____ 30
- Figura 11 FT-IR dos géis secos a $70^\circ C$ por 3 dias (a) As00, (b) Te00. _____ 32
- Figura 12 FT-IR dos géis secos a $70^\circ C$ por 3 dias, (c) AsAc, (d) TeAc e do ácido cítrico puro (Citi) _____ 32
- Figura 13 Curva termogravimetria do gel AsAc preparados a $70^\circ C$. _____ 33
- Figura 14 Curva termogravimetria do gel As00 preparados a $70^\circ C$. _____ 34

- Figura 15 Curva termogravimetria do gel TeAc preparados a 70°C. ___ 34*
- Figura 16 Curva termogravimetria do gel Te00 preparados a 70°C. ___ 35*
- Figura 17 Difrátogramas de raios X, amostras calcinadas a 450°C por 120 horas, (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. _____ 36*
- Figura 18 FT-IR dos pós obtidos a 450 °C por 120 horas, (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. _____ 38*
- Figura 19 Difrátogramas de raios X dos pós 1000°C por 12 horas, (a)As00, (b) Te00, (c) TeAc e (d) AsAc. (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita e (e) espinélio. _____ 41*
- Figura 20 Estruturas cristalinas indicando a transformação polimórfica de μ -cordierita para α -cordierita. _____ 43*
- Figura 21 FT-IR das amostras cristalizadas a 1000°C por 12 horas (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. _____ 44*
- Figura 22 Percentual da densidade teórica de μ -cordierita nas pastilhas em função do temperatura (tempo de cristalização 2h), (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. _____ 46*
- Figura 23 Difrátogramas das pastilhas cristalizadas em diversas temperaturas, (tempo constante 2h), AsAc, (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita e (e)espinélio. _____ 48*
- Figura 24 Difrátogramas das pastilhas cristalizadas em diversas temperaturas, (tempo constante 2h), As00, (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita e (e) espinélio. _____ 49*
- Figura 25 Difrátogramas das pastilhas cristalizadas em diversas temperaturas, (tempo constante 2h), TeAc, (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita e (e) espinélio. _____ 49*

Figura 26 Difrátogramas das pastilhas cristalizadas em diversas temperaturas, (tempo constante (2h), Te00, (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita e (e) espinélio). _____ 50

Figura 27 Percentual da densidade teórica μ -cordierita nas pastilhas em função do tempo (temperatura 870 °C) (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. 51

Figura 28 Difrátogramas de raios X, pastilhas preparadas a 870 °C por 1 hora, (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. No destaque é mostrada uma comparação direta, da intensidade do pico de μ -cordierita localizado em 2θ ($25,8^\circ$ – JCPDS 14-0249). _____ 53

Figura 29 Difrátogramas de raios X, pastilhas preparadas a 870 °C por 2 horas, (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. No destaque é mostrada uma comparação direta, da intensidade do pico de μ -cordierita localizado em 2θ ($25,8^\circ$ – JCPDS 14-0249). _____ 54

Figura 30 MEV da fratura da pastilha (AsAc) sem calcinação. Aumento x500. _____ 55

Figura 31 MEV da fratura da pastilha (AsAc) sem calcinação. Aumento x2000. _____ 56

Figura 32 MEV da fratura das pastilhas após calcinação a 870°C por 60 horas. Aumento x1000.(a) AsAc (b) As00. _____ 57

Figura 33 MEV da fratura das pastilhas após calcinação a 870 °C por 60 horas. Aumento x1000. (c) TeAc (d) Te00. _____ 58

Figura 34 Área superficial específica em função da temperatura de cristalização. _____ 60

Figura 35 Incorporação percentual dos íons Al^{3+} na rede da sílica. ____ 63

Figura 36 Incorporação percentual dos íons Mg^{2+} na rede da sílica. ____ 64

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO.

1.1. Cerâmicas.

Podemos definir materiais cerâmicos como uma combinação de elementos metálicos e não metálicos, como por exemplos os óxidos, os carbetos e os sulfetos entre outros. Em geral estes materiais são preparados por um processo de síntese no qual se empregam temperaturas elevadas. Geralmente são isolantes elétricos e térmicos e possuem resistência à alta temperatura. Essa definição genérica da composição, propriedades e do método de preparação permitem considerar que mesmo os sólidos não cristalinos, como os vidros, podem ser considerados materiais cerâmicos¹.

A humanidade produz material cerâmico e cerâmicas desde o início da civilização, o que é comprovado por artefatos arqueológicos datados de 15.000 anos (AC). Na civilização egípcia, objetos cerâmicos foram descobertos e datados de 5.000 anos (AC),

sendo este objetos parte do cotidiano da população². A fabricação destes artefatos tais como potes, vasos e porcelanas, não sofreu grandes modificações durante o desenvolvimento da civilização, onde pós de origem natural ou produzidos pelo homem, eram moldados e posteriormente queimados em fornos a temperaturas elevadas. A partir de 1960, o crescimento da demanda mundial por novos materiais, o desenvolvimento da indústria eletrônica e posteriormente na década de 70 a corrida espacial, fez necessário expandir-se às fronteiras do conhecimento para a produção destes materiais³.

Junto com esse desenvolvimento tecnológico, inúmeras denominações apareceram para estas novas cerâmicas, como por exemplo, “special ceramics” utilizada pelos ingleses na década de 50, da mesma forma que japoneses na década de 60 e 70 chamaram-na de “new ceramics” e os americanos de “high technology ceramics”. No entanto, a denominação cerâmica fina é o que melhor descreve esses novos materiais com notáveis propriedades térmicas, mecânicas, eletromagnéticas, entre outras propriedades. Na Tabela 1 são apresentadas algumas aplicações destes materiais em função destas propriedades⁴.

Tabela 1 - Propriedades e aplicações das cerâmicas finas.

<i>Propriedades</i>	<i>Aplicações</i>
Térmica	Radiadores de infravermelhos, revestimentos de fornos, etc.
Mecânica	Abrasivos, ferramentas cerâmicas, lubrificantes sólidos, etc.
Química, biológica	Implantes, dentes artificiais, catalisadores automotivos, etc.
Eletromagnética	Sensores de varistores, etc
Ótica	Laser diodo, cabo de fibra óptica, etc.
Nucleares	Combustível nuclear, materiais para blindagem, etc.

Atualmente há um número muito grande de rotas de preparação para estes materiais sendo que o desenvolvimento destas rotas leva em consideração a reatividade dos reagentes de partida, a finalidade do produto final e a sua pureza. As pesquisas atuais estão voltadas para rotas alternativas que consigam diminuir os custos finais utilizando reagentes alternativos com custos mais baratos, diminuindo o tempo e a temperatura necessária para a preparação destes novos materiais e compreendendo melhor o processo envolvendo a transformação dos precursores amorfos em material cristalino.

1.2. Cordierita.

Cordierita, uma vítreo-cerâmica com razão estequiométrica $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$, pode ser enquadrada na definição destes novos materiais por apresentar aplicações diversificada como catalisador automotivo ou podendo ser aplicada como revestimento de fornos ou ainda como substrato para montagem de circuitos integrados^{5,6,9,11}.

A cordierita natural tem sua ocorrência no Brasil (Bahia)⁷, Bavaria, Finlândia, Groenlândia, Ceilão e Madagascar e esse mineral é usado como gema, conhecida entre os joalheiros como safira de água⁸. O mineral cordierita recebeu esse nome em homenagem ao geólogo francês Pierre Louis Antoine Cordier (1777-1861), pode ser encontrado na natureza em 3 (três) formas polimórficas: α -cordierita, μ -cordierita e a β -cordierita^{9,10,11}. As três formas se diferenciam em função da temperatura de cristalização e conseqüentemente dos sistemas cristalinos formados.

Devido as suas propriedades físico-químicas interessantes, corpos cerâmicos de cordierita em sua forma cristalina denominada α -cordierita ou indialita são produzidos e utilizados em escala industrial para aplicação em indústrias de fornos, automotiva e de microeletrônica^{5,6,9}.

Copos cerâmicos ou vítreo-cerâmicos de cordierita apresentam alta resistividade, excelente resistência ao choque térmico, baixo coeficiente de expansão térmica ($1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (quando comparando com o da sílica que é $3,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), reduzida constante dielétrica ($\epsilon = 4 - 6$) e densidade entre $2,40$ e $2,60 \text{ g/cm}^3$ (dependente da forma cristalina)^{12,13}.

Existem várias rotas sintéticas para a produção de corpos cerâmicos de cordierita. Uma das mais conhecidas sínteses de estado sólido, consiste na mistura de óxidos multielementares na forma de argila, talco e hidróxido de alumínio e sua posterior queima em temperaturas da ordem de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{14,15}. No entanto, esta rota de produção não é muito eficiente, uma vez que a homogeneidade do produto final não é boa, ocorrendo o surgimento de várias fases cristalinas indesejáveis como espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), cristobalita (SiO_2), quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e forsterita ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$).¹⁶

Corpos cerâmicos podem também ser processados através da rota sintética conhecida como sol-gel, processo este que possui algumas vantagens sobre a rota clássica, como a facilidade de modelar os géis, permitindo a obtenção de corpos cerâmicos com formatos pré-definidos¹⁷ e a formação de fases cristalinas em temperaturas e tempos inferiores do que as rotas clássicas, sem que ocorra uma mudança significativa das suas propriedades intrínsecas^{18,19}. Esses e outros benefícios fazem com que o processo sol-gel seja bastante estudado nos dias atuais.

1.3. Sínteses pelo processo sol-gel.

O interesse pela síntese sol-gel para materiais cerâmicos começou por volta de 1850 com Ebelman e Graham estudando a formação de sílica gel a partir do precursor TEOS (tetraetilortossilicato), porém nesta época os estudos não foram continuados porque o tempo de gelatinização era muito alto, cerca de 10-11 meses¹⁹.

Em 1950 e 1960 Roy e colaboradores utilizaram o método sol-gel para a síntese de novas cerâmicas utilizando precursores contendo Si, Al, Ti e Zr e outros elementos^{19,20}. Após este período outros pesquisadores como Iler em 1955, Stober e colaboradores em 1968, Overbeek em 1982 e Sugimoro em 1987 publicaram vários trabalhos que ampliaram a compreensão do processo sol-gel.¹⁹

Podemos definir o termo sol como sendo uma dispersão estável de partículas sólidas, com tamanho entre 1 e 100 nm em um líquido, enquanto que gel pode ser definido como a estrutura elástica formada por essas partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) a qual imobiliza a fase líquida nos seus interstícios^{19,21}.

A transição sol-gel é um fenômeno no qual um sol ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico. Apesar de macroscopicamente ser observado uma transição líquido-sólido, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida

permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida. Na Figura 1 são mostrados esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel²¹.

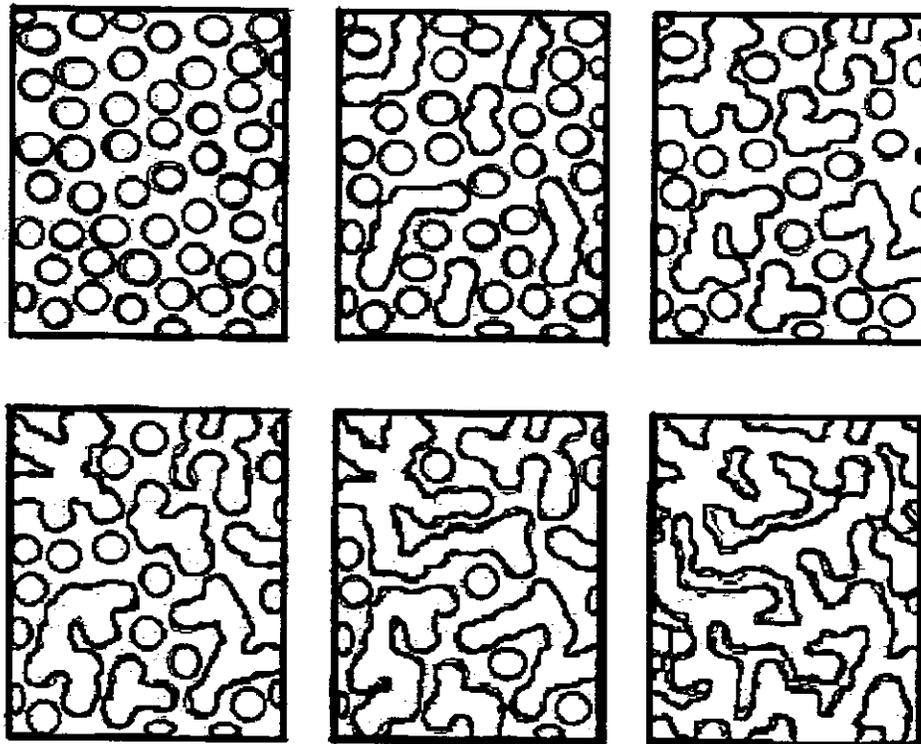


Figura 1 Representação da passagem de um sol para gel, o processo é tridimensional porém está representado bidimensionalmente.²¹

Para compreender melhor a diferença entre o processo sol-gel coloidal e o processo sol-gel polimérico, podemos representá-los esquematicamente pelas Figuras 2 e 3. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 2) que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promovem se as reações de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. (Figura 3).

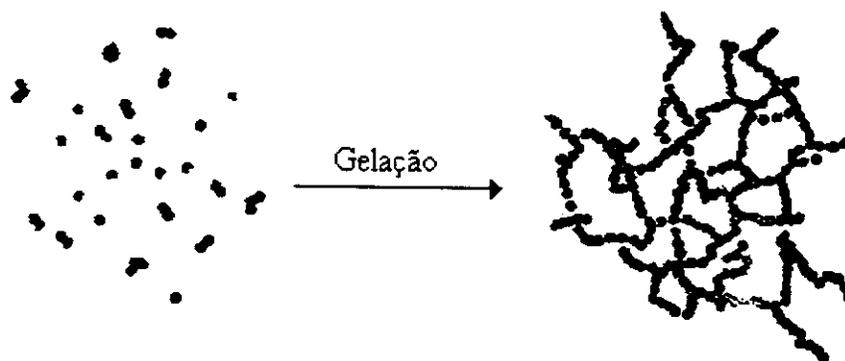


Figura 2 Transição de sol coloidal em gel, o processo é tridimensional porém está representado bidimensionalmente²¹

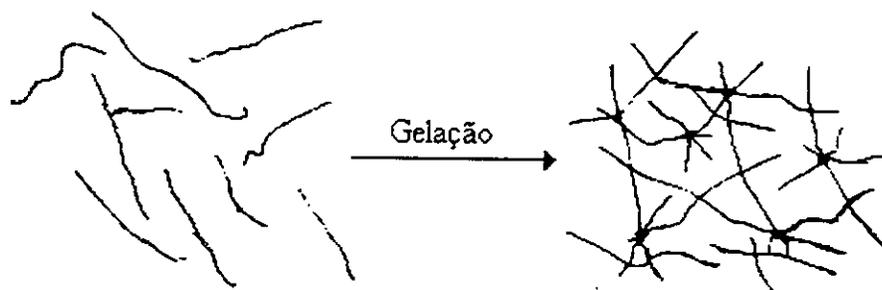


Figura 3 Transição de sol polimérico em gel, o processo é tridimensional porém está representado bidimensionalmente.²¹

Precursores amorfos de cordierita com elevado grau de homogeneidade têm sido preparados a partir de géis coloidais e de géis poliméricos.

1.4. Sínteses de cordierita pelo processo sol-gel coloidal.

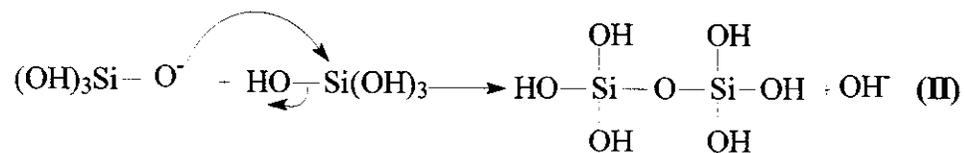
Na literatura tem sido reportado um número reduzido de trabalhos relativos à síntese de cordierita utilizando o processo sol-gel coloidal em comparação aos que utilizam TEOS

como fonte de sílica. Sales e colaboradores sintetizaram precursores de cordierita a partir de cloretos de alumínio e magnésio com sílica coloidal e obtiveram a 1200 °C α -cordierita²².

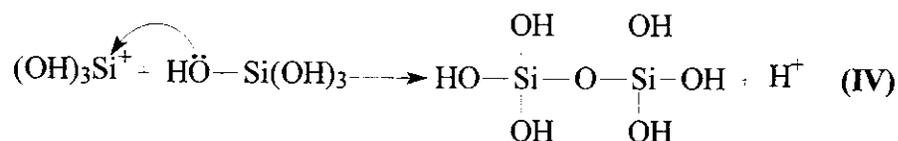
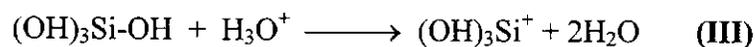
Em nosso grupo de pesquisa, Bertran e colaboradores obtiveram precursores de cordierita a partir de um sol constituído por ácido silícico, nitratos de alumínio e magnésio. Neste trabalho a ação de alguns aditivos orgânicos foi estudada quanto ao efeito sobre o rendimento de cordierita em função do tempo e temperatura de calcinação dos precursores. Os aditivos utilizados foram o ácido cítrico, o ácido oxálico e o ácido tartárico e os resultados mostram que os materiais obtidos a partir destes géis apresentaram a formação de algumas fases cristalinas como μ e α -cordierita e outras fases indesejáveis com espinélio e cristobalita a partir da temperatura de 1000 °C²³.

A gelatinização do sol coloidal a partir de um sol de ácido silícico ocorre pela reação de condensação das espécies presentes no sol, sendo que existem dois mecanismos para a condensação do ácido silícico, dependendo do pH do meio onde a reação ocorre.

Em pH entre 2-7 o mecanismo proposto para a condensação do ácido silícico é²⁴:



Em pH abaixo de 2 o mecanismo proposto é:



Os mecanismos propostos estão correlacionados com o valor do ponto isoelétrico da sílica que ocorre à pH próximo de 2,4 e desta forma os mecanismos justificariam a alteração da carga formal da sílica em função do pH²⁵.

1.5. Sínteses de cordierita pelo processo sol-gel polimérico.

Como afirmamos de início, a grande parte dos trabalhos publicados a respeito de sínteses sol-gel de cordierita utilizam o processo sol-gel polimérico, sendo que os principais reagentes utilizados nestes casos são soluções contendo alcóxidos de silício, como o TEOS (tetraetilortossilicato) ou TMOS (tetrametilortossilicato) e alcóxidos de magnésio e alumínio ou sais de alumínio e magnésio²⁶.

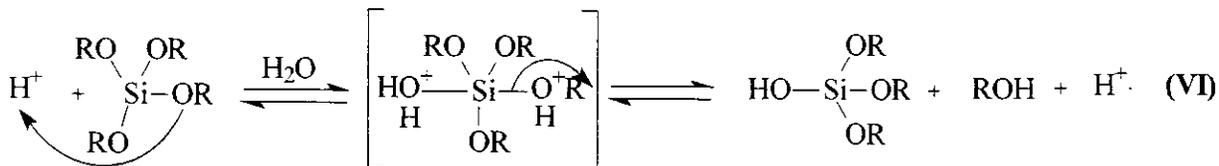
O processo sol-gel para a formação da sílica utilizando alcóxido é baseado em reações de polimerização e permite preparar materiais com estruturas distintas, podendo ser considerado como sendo composto por duas etapas, uma hidrólise e uma condensação^{27,28,29,30}.

A reação de hidrólise pode ser descrita pela equação química:

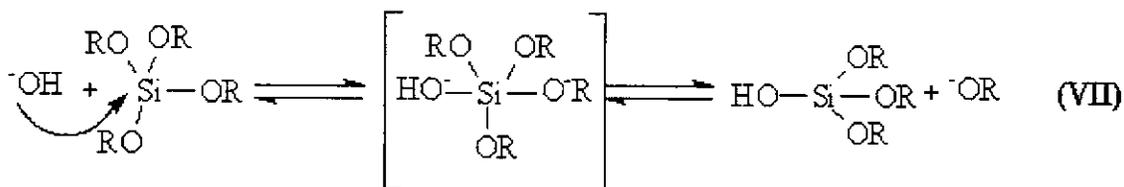


Esta reação pode ser catalisada por ácido ou por base, segundo os mecanismos.

I) Mecanismo de reação para hidrólise ácida:



II) Mecanismo de reação de hidrólise básica:

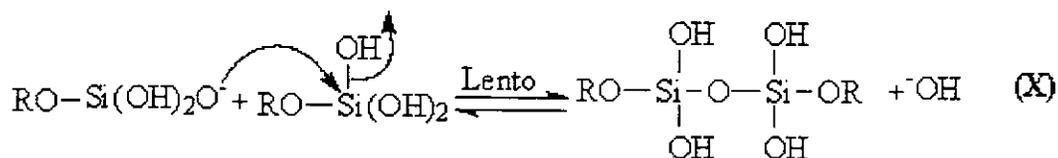
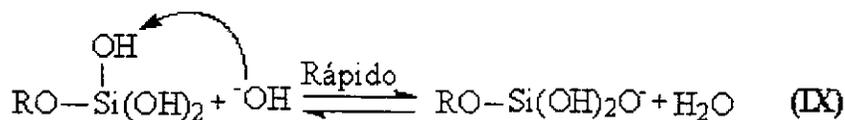


A reação de condensação pode ser descrita pela equação química:

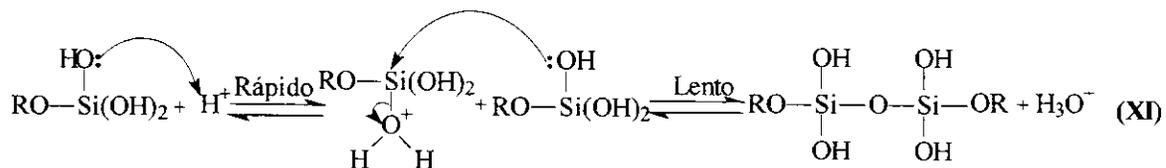


A reação de condensação também pode ser catalisada por base ou ácido e os mecanismos propostos são:

I) Mecanismo de reação de condensação básica:



II) Mecanismo de reação de condensação ácida:



Um das dificuldades de se trabalhar com alcóxidos é o controle da velocidade de reação de hidrólise dos reagentes de partida. Como cada alcóxido possui uma velocidade de hidrólise diferente um dos outros, os reagentes tendem a formar “ilhas” de produtos durante o processo de gelatinização, isto é segregam fases e conseqüentemente a homogeneidade do gel é comprometida.

Devido a este fato, trabalhos têm sido reportados utilizando aditivos orgânicos para controlar a formação do gel. Os aditivos podem auxiliar no controle da velocidade de reação de hidrólise dos reagentes e melhorar a homogeneidade do sistema, impedindo que ocorra a segregação de fases. Nesses trabalhos são utilizados diversos aditivos tais como: ácido acético³¹, uréia³², 2,4-pentanodiona³³ e ácido carboxílicos como o ácido cítrico³⁴.

Nosso grupo de pesquisa tem se interessado ha algum tempo pela a ação do ácido cítrico sobre a síntese de precursores de cordierita através da rota sol-gel. Portanto, dentro deste contexto considerações sobre as propriedades do ácido cítrico assim como sobre a interação com os íons Al^{3+} em solução aquosa podem auxiliar no entendimento de sua ação, como é o propósito deste trabalho.

1.6. Ácido Cítrico.

Na Figura 4 está representada a molécula do ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Este composto pode ser considerado um ligante eficiente, podendo atuar como um ligante multidentado,

em função da presença dos três grupos carboxílicos e um grupo alcoólico que podem coordenar-se a íons metálicos em uma grande variedade de modos. Os grupos $-\text{CO}_2^-$ possuem afinidade muito elevada por íons metálicos, resultando na formação de complexos quelatos bastantes estáveis e solúveis em meio aquoso.^{35,36}

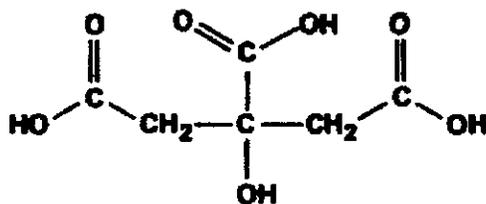
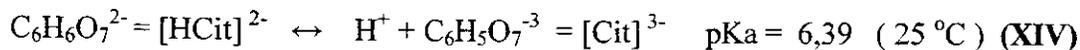
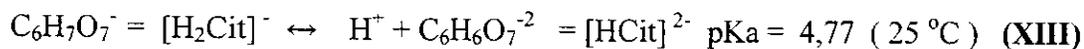
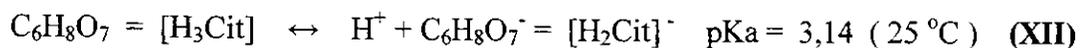


Figura 4 Representação da molécula do ácido cítrico.

O ácido cítrico é um ácido triprótico, que se dissocia em solução, dependendo do pH.



Como podemos ver o pH do meio governa a espécie formada, portanto é interessante discutir brevemente as reações formadas, por exemplo, entre os íons Al^{3+} e o ácido cítrico em função do pH da reação.

Motekaitis e Martell³⁷, descreveram o equilíbrio entre os íons Al^{3+} e diversos ácidos orgânicos, entre eles o ácido cítrico e observaram que a formação das espécies complexadas dependia do pH da solução aquosa. Neste trabalho os autores avaliaram também o valor da constante de estabilidade para cada complexo formado entre o ácido cítrico e o íon Al^{3+}

numa soluções preparadas na razão molar ácido cítrico/ Al^{3+} igual a 1. Os resultados são representados na Figura 5 onde são mostradas as curvas de distribuição das espécies formadas em função do pH.

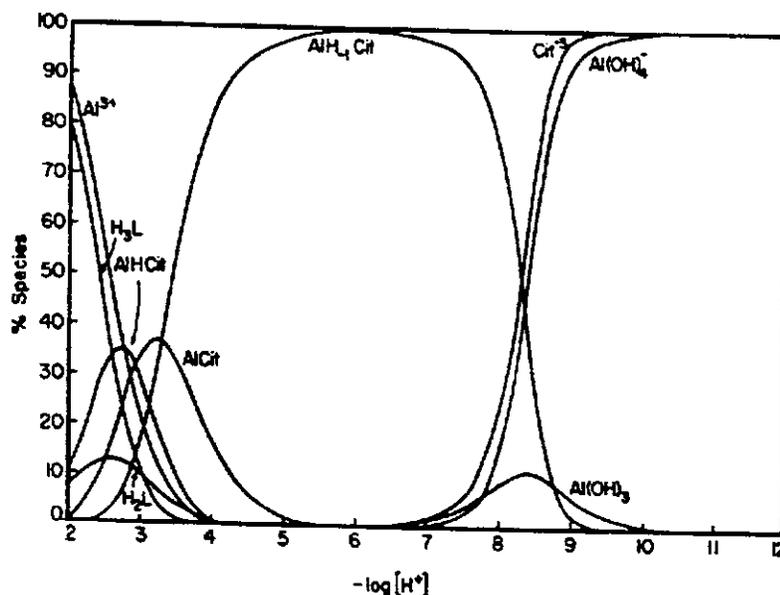


Figura 5 Curvas de distribuição das principais espécies formadas entre íons Al^{3+} e ácido cítrico em função de $-\log[\text{H}^+]$.³⁸

As curvas mostradas na Figura 5 indicam que em valores baixos de pH há neutralização de mais que um dos três prótons disponíveis dos grupos carboxilas, podendo verificar-se também a formação de complexos metálicos (AlCit e AlHCit). As equações abaixo mostram as reações entre ácido cítrico e íons Al^{3+} , assim como as constantes de estabilidade para tais reações.



Pode-se observar pela Figura 5 que em valores de pH menores que 3 (três), muitos dos íons Al^{3+} encontram-se não complexados. No entanto, as espécies AlHCit e AlCit são formadas e entre as espécies duas espécies formadas, AlCit é considerada bastante estável, quando comparadas, por exemplo, com a constante de estabilidade de um complexo entre o ácido acético e o íon Al^{3+} que é de aproximadamente $1,5^{35}$.

Como o ácido cítrico é um ligante multidentado e possui afinidade com os íons Al^{3+} e provavelmente com o íon Mg^{2+} , nesse trabalho iremos utilizar o ácido cítrico como aditivo na síntese de precursores amorfos de cordierita.

Estudaremos duas rotas sol-gel para precursores amorfos de cordierita: Na primeira rota utilizaremos TEOS como fonte de sílica, portanto uma síntese sol-gel polimérica. Na segunda rota utilizaremos ácido silícico como fonte de sílica, portanto uma rota sol-gel coloidal. Confrontaremos os resultados das duas sínteses com e sem a adição de ácido cítrico como aditivo orgânico para analisarmos a sua ação na homogeneidade do sistema e na formação de cordierita após calcinação.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS.

Este trabalho tem como objetivos:

Sintetizar α -cordierita através da rota sol-gel em temperaturas inferiores a temperaturas da rota clássica.

Sintetizar precursores amorfos de cordierita através de duas rotas, a primeira rota sol-gel polimérica utilizando TEOS como fonte de sílica, e a segunda rota sol-gel coloidal utilizando como fonte de sílica o ácido silícico. Comparar a influência do uso destas fontes na formação de fases cristalinas de cordierita.

Estudar a influência do ácido cítrico como aditivo na síntese dos precursores de cordierita, verificar sua ação na formação dos precursores amorfos de cordierita bem como na formação das fases cristalinas, considerando que ele é eliminado a temperaturas inferiores a temperaturas de cristalização.

Realizar um estudo cinético do processo de densificação de pastilhas preparadas com os precursores de cordierita associado à formação de fases cristalinas em função da temperatura e tempo de calcinação.

Determinar a dependência da incorporação dos íons Al^{+3} e do Mg^{+2} na rede da sílica em função do tratamento térmico dos precursores de cordierita. Estudar a influência do ácido cítrico na incorporação destes íons na rede da sílica.

Capítulo 3

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.1. Preparação dos precursores de cordierita.

Foram utilizadas duas rotas sol-gel para a preparação dos precursores de cordierita.

A primeira utilizando tetraetilortossilicato como fonte de sílica e a segunda utilizando ácido silícico. Em ambas as rotas, nitratos foram a fonte de alumínio e magnésio e a proporção molar entre Si:Al:Mg em todos os casos foi mantida igual a 1:0,43:0,44. Durante a preparação do sol, uma parte foi separada e adicionado ácido cítrico como aditivo, a razão molar entre o ácido cítrico e o íon de alumínio foi mantida igual a 1 para todos os casos³². Houve um controle do pH=3 em todas as sínteses, pela adição de HNO₃.

Para melhor visualização da proporção molar entre Si:Al:Mg utilizada nas sínteses dos precursores de cordierita, o sistema ternário SiO₂-Al₂O₃-MgO é mostrado na Figura 6. O ponto vermelho indicado no diagrama de fases corresponde à proporção molar utilizada em todas as preparações.

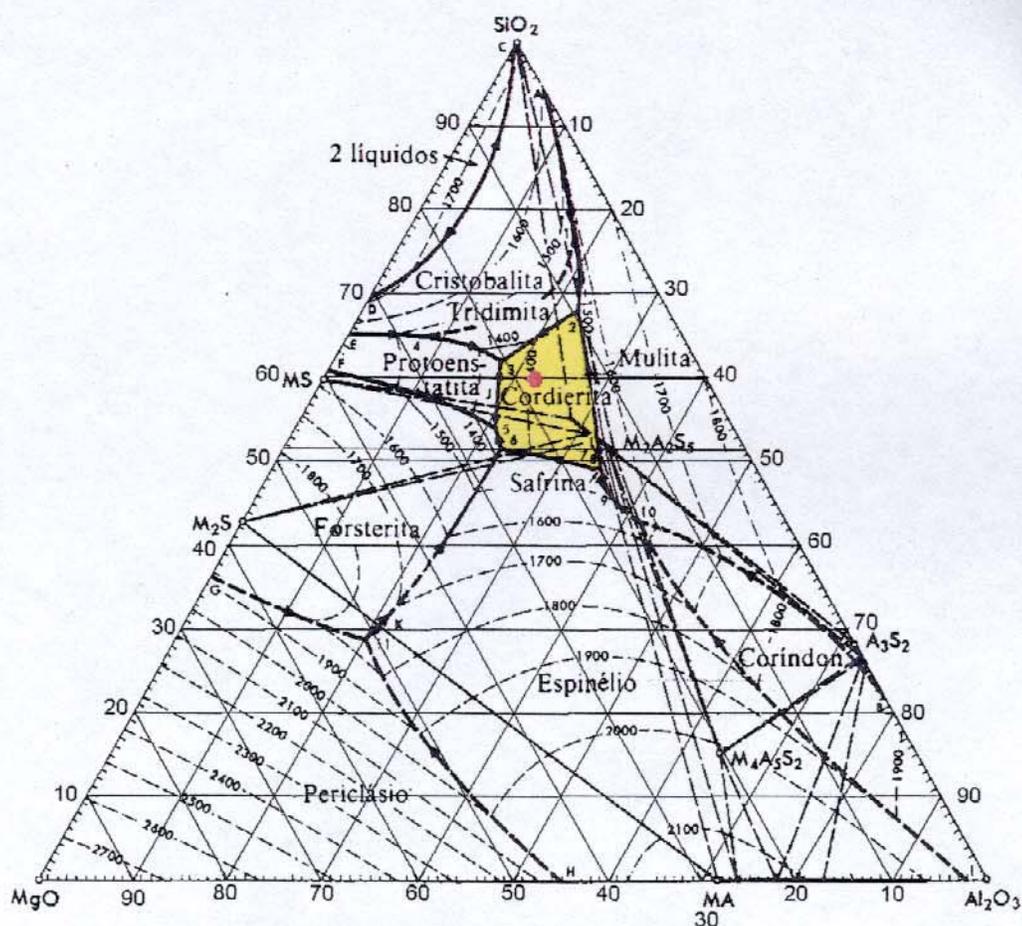


Figura 6 Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.³⁶

3.2. Preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do tetraetilortossilicato.

A uma solução contendo tetraetilortossilicato (P.A., Aldrich) e etanol, razão em volume entre TEOS/etanol igual à 1/2, foram adicionados quantidades suficientes de sais em soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (P.A., Vetec) e de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A., Merck) em etanol. O pH do sol foi mantido em 3 através da adição de ácido nítrico (P.A., Merck).

O sol resultante foi dividido em duas partes sendo que a uma delas foi adicionado ácido cítrico (P.A., Reagen) na proporção molar Al^{3+} /ácido cítrico igual a 1.³²

Os sóis obtidos foram aquecidos a 60 °C até a gelatinização. Após a gelatinização, os géis foram transferidos para cápsulas de porcelana e mantidos em estufa a 70 °C por um período de três dias, para a eliminação da água.

Após o tratamento térmico a 70 °C, os precursores foram aquecidos em forno tipo mufla marca EDG à temperatura de 450 °C por 120 horas, para a eliminação da parte orgânica e dos nitratos existentes nas amostras.

A Figura 7 apresenta um fluxograma da preparação dos pós precursores de cordierita.

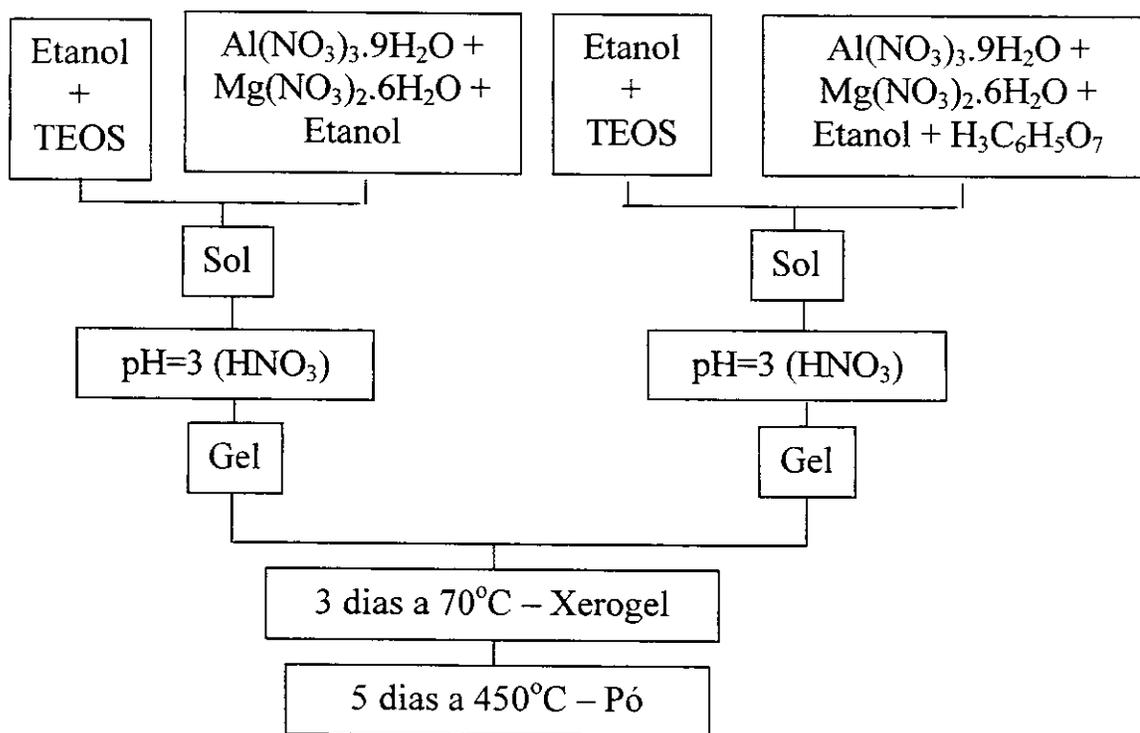


Figura 7 Fluxograma da preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do tetraetilortossilicato.

3.3. Preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do ácido silícico.

Uma solução 10% (m/m) de metassilicato de sódio (P.A., Quimis) - foi passada por uma coluna com resina catiônica IR120 (Rohm and Haas), resultando em um sol de ácido silícico com $\text{pH} = 3$. Três alíquotas do sol foram tituladas para a determinação do teor de sílica segundo método desenvolvido por König (vide procedimento em anexo 8.1)³⁶. A média da concentração de ácido silícico obtido nas sínteses foi aproximadamente 0,27 mol/L.

A determinação do teor de sílica permitiu adicionar os sais em soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (P.A., Vetec) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A., Merck) na proporção molar Si:Al:Mg desejada. Após adição dos sais o pH foi mantido em 3 através da adição de ácido nítrico (P.A., Merck).

O sol de ácido silícico, nitratos de magnésio e alumínio foi dividido em duas partes, e a uma delas foi adicionado ácido cítrico (P.A., Reagen), na proporção indicada no item 3.1.

Os sóis foram mantidos em frascos destampados para a formação do gel. Após a gelatinização, os géis foram transferidos para cápsulas de porcelana e mantidos em estufa a 70 °C por um período de três dias para a eliminação de água.

Para a eliminação da parte orgânica e dos nitratos, os géis secos foram aquecidos em forno tipo mufla marca EDG à temperatura de 450 °C por 120 horas.

A Figura 8 mostra um fluxograma da preparação dos pós precursores de cordierita.

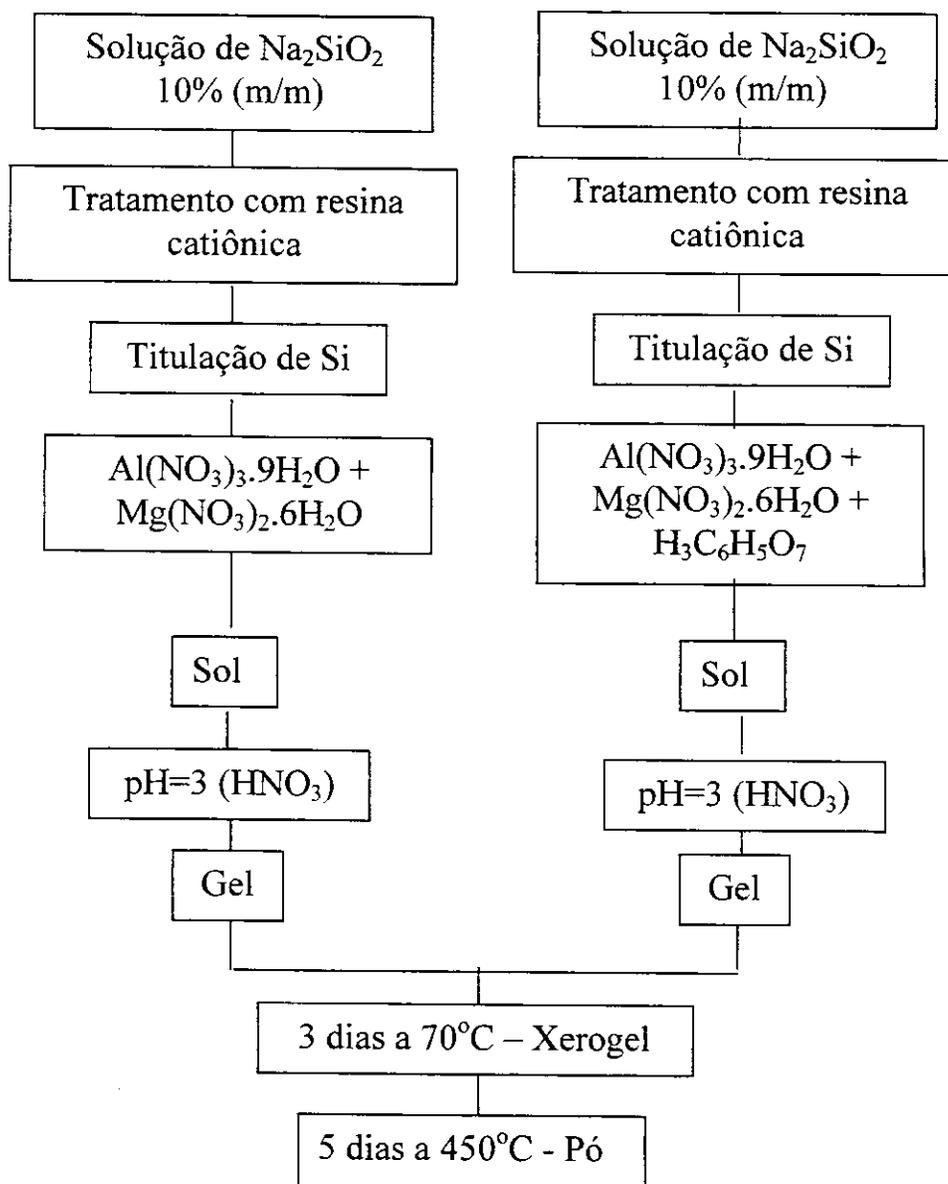


Figura 8 Fluxograma da preparação dos pós precursores amorfos de cordierita a partir do ácido silícico.

3.4. Preparação de pastilhas para o estudo da cinética de densificação dos precursores de cordierita

Os pós obtidos após aquecimento dos géis a 450 °C por 120 horas foram peneirados para o ajuste de sua granulometria entre 45 a 53 micra, e em seguida pastilhados com uma prensa hidráulica. As pastilhas foram preparadas utilizando-se a mesma massa (aproximadamente 200 mg) e a mesma pressão para garantir a padronização dos corpos de prova, as dimensões iniciais das pastilhas eram 13 mm de diâmetro e 1.3 mm de espessura.

Os corpos de prova depois de preparados foram submetidos a um tratamento térmico, variando a temperatura e o tempo de cristalização, para permitir a determinação da cinética de densificação e cristalização desses precursores pastilhados.

3.5. Determinação da incorporação dos íons Al^{+3} e Mg^{+2} na rede de sílica em função do tratamento térmico.

Os géis secos a 70 °C foram pulverizados, com a granulometria controlada foram confeccionadas pastilhas em uma prensa hidráulica. As pastilhas sofreram um aquecimento a diferentes temperaturas e tempos, depois foram pulverizadas e os pós obtidos foram refluxados sob aquecimento por 4 horas com uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio com pH=3,6 para a extração dos óxidos de alumínio e magnésio não incorporados à rede da sílica dos precursores. A concentração dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} no extrato foram determinadas por ICP/OES.

Capítulo 4

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

Algumas técnicas de caracterização de materiais foram utilizados nessa dissertação, portanto essas técnicas serão descritas em seguida.

Foram registrados espectros na região do infravermelho em um espectrofotômetro FT-IR Bomem da série MB-100, esses foram obtidos no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1} após 64 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras pulverizadas foram prensados a 1% (m/m) com KBr.

Os difratogramas de raios-X, em modo de varredura, foram obtidos em um difratômetro Shimadzu DRX-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e filtro de níquel, utilizando-se voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e a velocidade de varredura de 2°/min em 2θ .

As curvas de termogravimetria (TGA) foram obtidas entre 30 e 900 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min utilizando-se fluxo de ar sintético em um analisador termogravimétrico da TA instruments, modelo 5100 com módulo TGA 2050.

A análise elementar (CHN) dos materiais sólidos após calcinação à 450 °C por 120 horas foi realizada em um Analisador elementar PE-2400, com e sem uma mistura de Pb_3O_4/NaF , usado como oxidante durante a análise.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM T-300, com aceleração de 20kV, com um analisador de raios-X acoplado (X-Ray Analyses Series II-Noran Instruments), para realização de medidas de EDS. As amostras foram presas ao porta-amostra empregando-se fita de carbono e metalizadas com ouro, utilizando um metalizador Bal-Tec Med 020. As micrografias foram obtidas a partir da superfície de fratura das pastilhas após tratamento térmico e antes da extração.

A área superficial específica das pastilhas, S_{BET} , foi determinada pela técnica de BET com multipontos em um equipamento Micromerites Flow Sorb II 2300 conectado a um controlador de fluxo.

A análise de ICP/OES dos extratos das amostras após o refluxo de 4 horas foi realizada em um espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma com Acoplamento Induzido com Gás de Argônio – modelo Perkin Elmer – Optima 3000 DV.

Capítulo 5

5. RESULTADO E DISCUSSÃO.

5.1. Considerações gerais.

O presente trabalho teve por finalidade a obtenção de pós amorfos precursores de cordierita que após tratamento térmico formam fases cristalinas principalmente μ e α -cordierita. Os sólidos foram preparados a partir de duas rotas sintéticas, utilizando duas fontes distintas de sílica para fins de comparação. Em um dos procedimentos baseado em uma transição sol-gel coloidal, foram utilizados reagentes de fácil obtenção e manuseio, como metassilicato de sódio como fonte geradora de sílica e nitratos de alumínio e magnésio. No outro procedimento baseado em uma transição sol-gel polimérica foi utilizado como reagente o TEOS, um alcóxido muito usado da literatura para sintetizar qualquer material a base de

silica através da rota sol-gel. Ácido cítrico foi empregado como aditivo nas duas sínteses.

Como tem sido fortemente afirmado na literatura que trata de síntese de materiais cristalinos pela rota sol-gel, quanto mais homogêneos forem os pós precursores destes materiais, mais facilmente ocorrerá o processo de cristalização levando à obtenção de materiais cristalinos sem que ocorra a segregação de outras fases cristalinas.

Desse modo, a função do ácido cítrico é auxiliar na homogeneidade dos precursores. Pode-se entender como homogeneidade do sistema a obtenção de um precursor com estrutura química semelhante à da α -cordierita. Esta estrutura é constituída por uma rede tetraédrica formada por Si, O e Al, onde as ligações entre os átomos de alumínio, silício e oxigênio são do tipo Si-O-Al. Os íons Mg^{2+} são conhecidos como modificadores de rede, pois se ligam ionicamente aos átomos de oxigênio da rede. Os íons de Mg^{2+} ficam distribuídos em sítios octaédricos existentes na rede da cordierita^{41,42}. Outra forma de se considerar a homogeneidade, consiste, de modo qualitativo, em uma distribuição uniforme dos íons nos precursor. Segundo esse modo, quanto menores forem os íons constituintes do precursor mais fácil será a difusão desses íons pelo sólido a fim de formar uma única fase cristalina, tornando o precursor mais homogêneo.

Neste trabalho tal distribuição foi obtida a partir da adição de ácido cítrico ao sol precursor, que foi escolhido pelo fato de reduzir a concentração de íons metálicos livres na solução aquosa através da formação de complexos solúveis e estáveis com íons metálicos, por exemplo, com o íon Al^{3+} , como visto no item 1.6.

5.2. Representação dos precursores preparados pelas sínteses sol-gel.

Para melhor compreensão deste trabalho, os diversos materiais estudados foram identificados pela seguinte simbologia, os materiais preparados com ácido silícico como fonte de sílica sem ácido cítrico foram designados como As00, os materiais preparados com ácido silícico como fonte de sílica com ácido cítrico foram designados como AsAc, os materiais preparados com tetraetilortossilicato como fonte de sílica sem ácido cítrico foram designados como Te00 e os materiais preparados com tetraetilortossilicato como fonte de sílica com ácido cítrico foram designados como TeAc.

Tabela 2 Metodologia dos reagentes utilizados.

Fonte de sílica	Nomenclatura Utilizada
Ácido Silícico com Ácido Cítrico	AsAc
Ácido Silícico sem Ácido Cítrico	As00
TEOS com Ácido Cítrico	TeAc
TEOS sem Ácido Cítrico	Te00

5.3. Caracterização dos géis secos a 70°C por três dias.

Os precursores amorfos de cordierita depois de secos a 70 °C para a eliminação da água e do excesso de solventes existentes nos sólidos, foram caracterizados através da técnica de difração de raio-X, espectroscopia na região do infravermelho e por análise termogravimétrica.

Os difratogramas de raios X para todos os precursores, Figura 9 e 10, mostram a presença de um halo entre 20 e 40 graus, halo esse característico de materiais amorfos que possuem uma matriz de sílica. Os difratogramas apresentam também picos característicos dos nitratos sólidos: de alumínio (JCPDS 01-0435)⁴³ e magnésio (JCPDS 14-0101)⁴⁴, existentes nas amostras. Porém as amostras AsAc e TeAc apresentam esses picos menos evidentes, sugerindo uma possível dissolução dos nitratos neste material.

Esse resultado preliminar sugere que um possível mecanismo para ação do ácido cítrico, como aditivo, nessa etapa, seria a formação de complexos com os cátions das amostras.

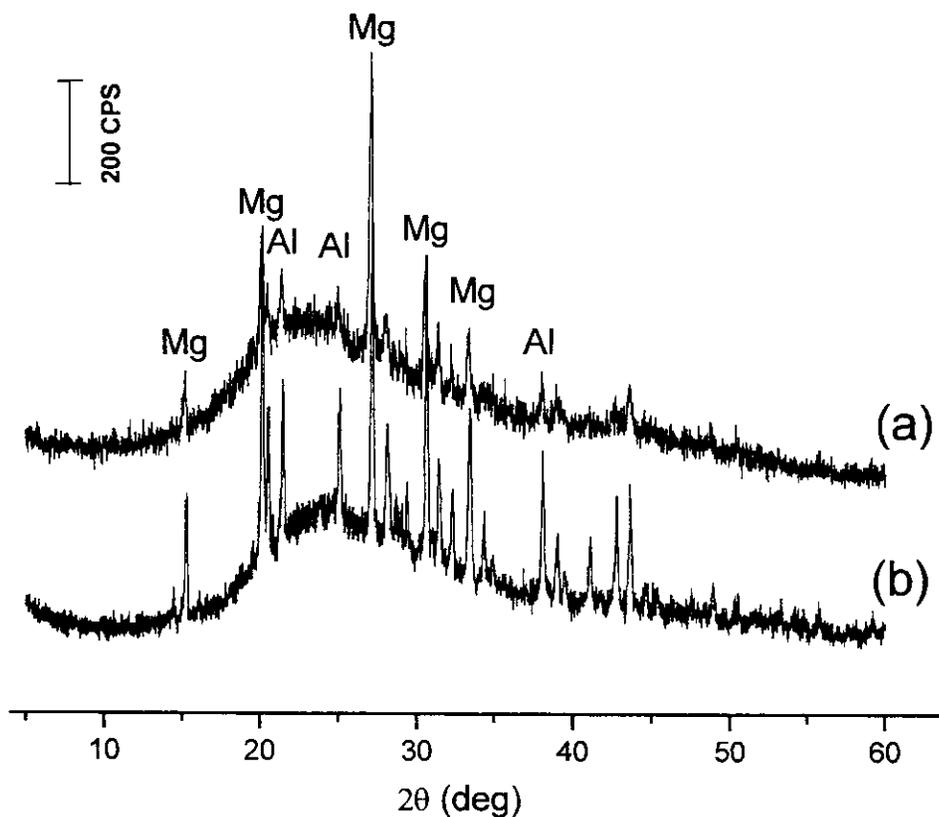


Figura 9 Difratomogramas de raios X dos géis secos a 70 °C por 3 dias, (a) *AsAc*,

(b) *As00*, $Mg = Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O^{44}$ e $Al = Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O^{43}$.

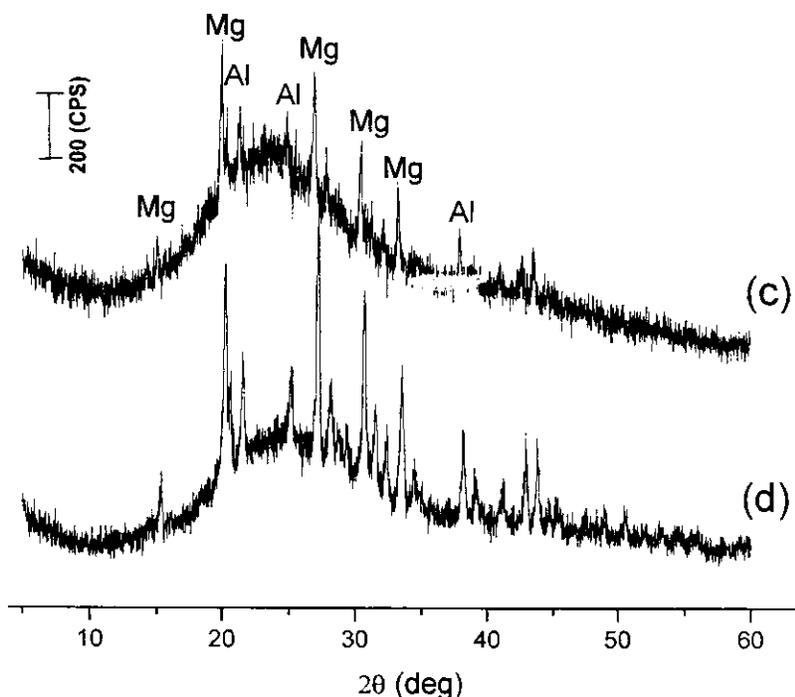


Figura 10 Difratomogramas de raios X dos géis secos a 70 °C por 3 dias, (c) TeAc,

(d) Te00, Mg = $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ⁴⁴ e Al = $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ⁴³.

Nas Figuras 11 e 12 são mostrados os espectros na região do Infravermelho para os géis secos. Nas duas figuras, todos os espectros apresentam bandas de absorção em 1380 e 820 cm^{-1} , características dos íons nitratos⁴⁵ e as bandas por volta de 1090 e 940 cm^{-1} associadas aos estiramentos assimétrico das ligações Si-O^{45,50} e a banda em 440 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação Mg-O^{46,47,49}.

Observa-se também nas duas figuras, bandas de absorção referente ao estiramento assimétrico da ligação Al-O em sítios Al-O₆ (octaedro) em 590 cm^{-1} , essa absorção é mais definida nos espectros dos precursores sem aditivo na Figura 11. Comparando os espectros contidos na Figura 12, o espectro do ácido cítrico puro denominado Citi não apresenta uma absorção em 730 cm^{-1} , porém

observando-se os espectros dos precursores denominados AsAc e TeAc nota-se um ombro de absorção em 730 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Al-O em sítios Al-O₄ (tetraedro), podendo indicar uma complexação do íons Al³⁺ com o citrato^{47,48,49}, esta banda em 730 cm^{-1} não é vista nos espectros dos precursores sem aditivo contidos na Figura 11.

Além disso, na Figura 12, as amostras AsAc e TeAc apresentam uma banda de absorção intensa em 1730 cm^{-1} característica do estiramento simétrico COO⁻ do anion citrato^{45,50}. A banda em 1630 cm^{-1} comum para todas as amostras, referente à ligação O-H, pode ser atribuída a dois compostos: a água presente nos precursores mesmo após a etapa de secagem dos géis e aos silanóis (Si-OH). No entanto a forma mais arredonda dessa banda nos géis que contém ácido cítrico poderia indicar a formação de íons carboxilato, que possivelmente estariam complexando com os cátions existentes no gel⁵⁰.

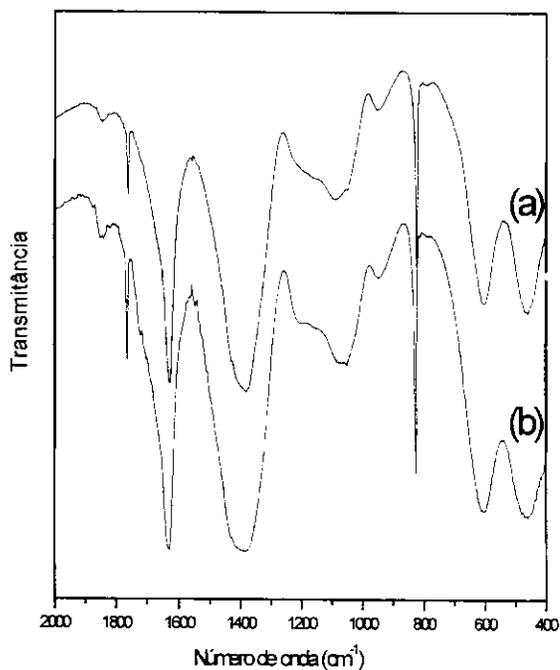


Figura 11 FT-IR dos géis secos a 70 °C por 3 dias (a)As00,(b) Te00.

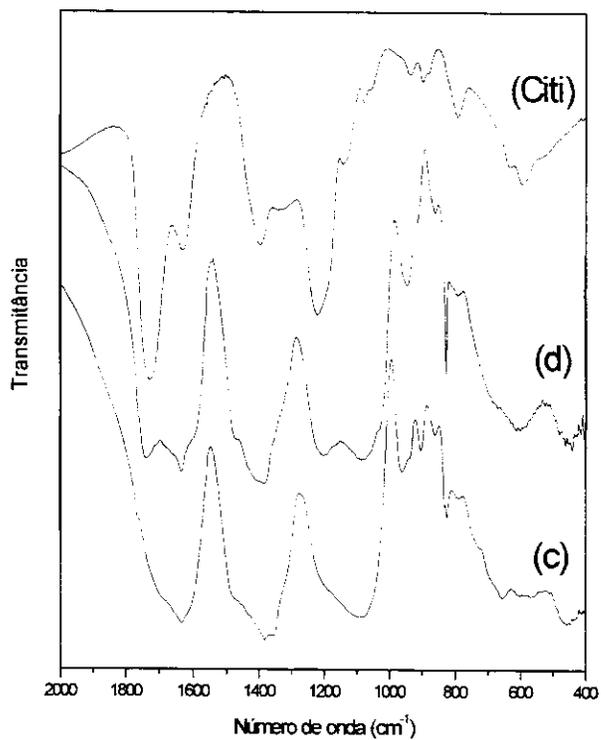


Figura 12 FT-IR dos géis secos a 70 °C por 3 dias (c) AsAc, (d) TeAc e do ácido cítrico puro (Citi).

As Figuras de 13-16 representam as curvas termogravimétricas obtidas para todos os géis secos. Todas as curvas são muito semelhantes. Nessas curvas termogravimétricas a primeira perda de massa ocorre entre 90-100 °C e pode ser associada à remoção da água absorvida fisicamente nos géis. A perda de massa entre as temperaturas 200-250 °C pode ser referente a decomposição térmica do ácido cítrico e a perda de massa em temperaturas mais elevadas 380-430 °C corresponde ao término da calcinação e representa a perda do resto do material orgânico e nitratos presentes nas amostras.

Analisando os resultados das curvas termogravimétricas pode-se considerar que toda a eliminação de material orgânico, nitratos e água absorvida na sílica foi completada em torno de 450 °C. Dessa forma, todos os géis secos foram submetidos a um tratamento térmico nessa temperatura antes de iniciar o processo de cristalização em temperaturas mais elevadas.

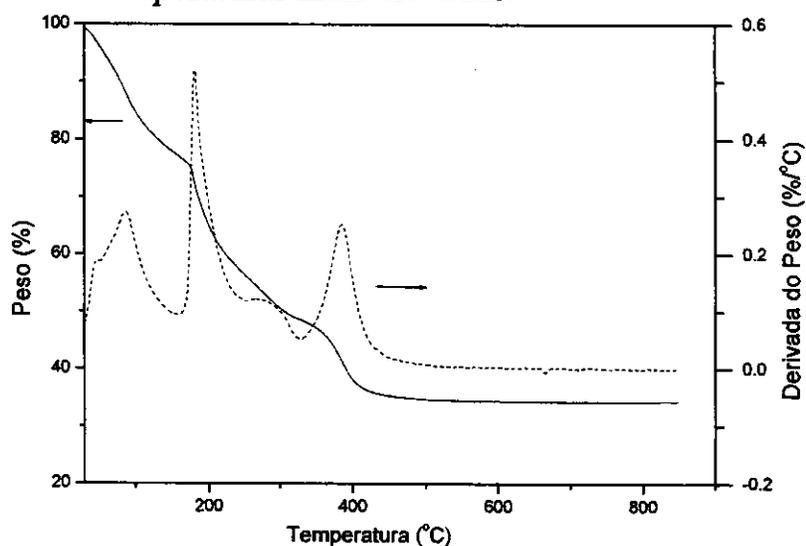


Figura 13 Curva termogravimétrica do gel AsAc preparado a 70 °C.

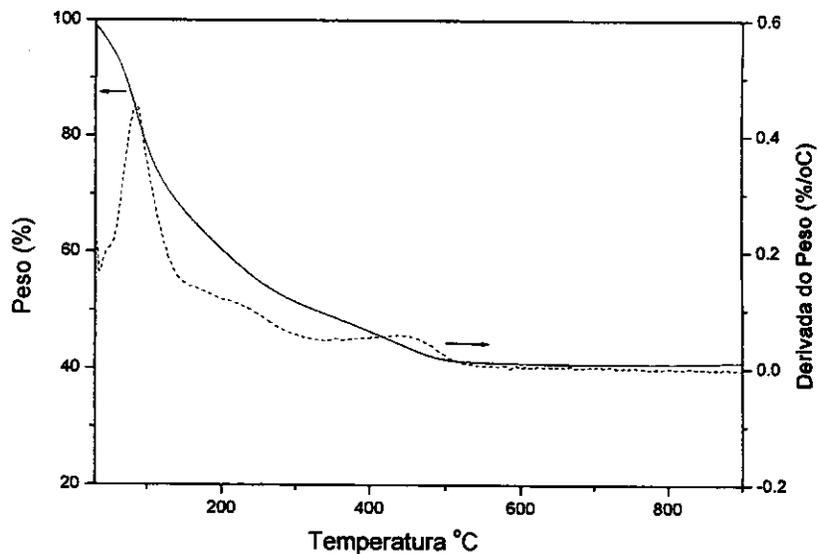


Figura 14 Curva termogravimétrica do gel As00 preparado a 70 °C.

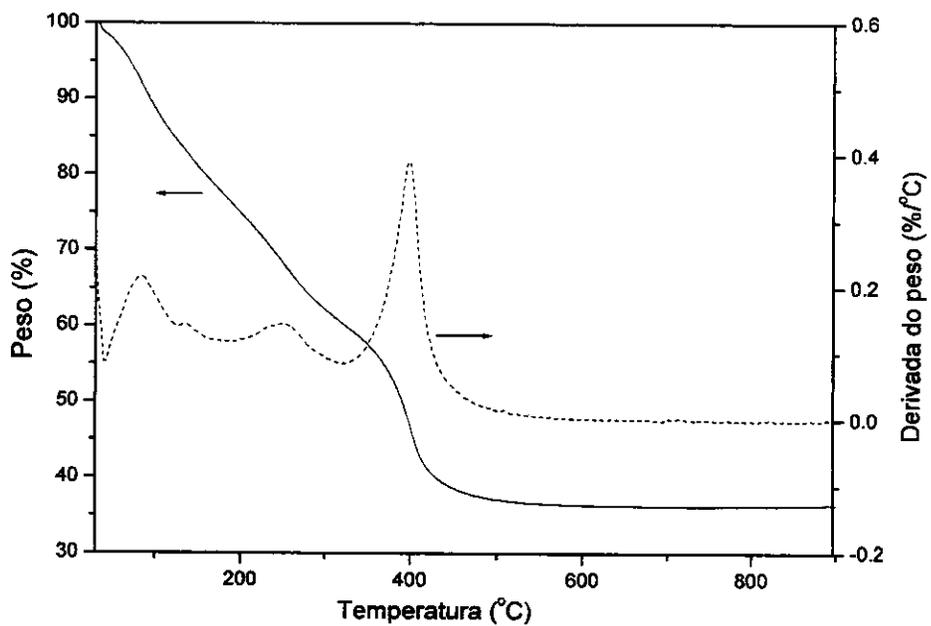


Figura 15 Curva termogravimétrica do gel TeAc preparado a 70 °C,

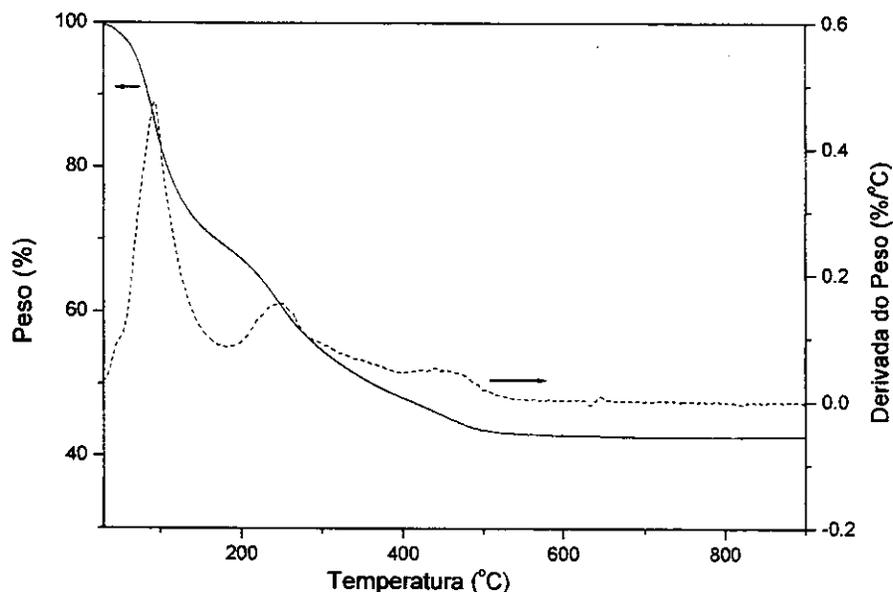


Figura 16 Curva termogravimétrica do gel Te00 preparado a 70 °C.

5.4. Caracterização dos géis calcinados a 450 °C por 120 horas.

Os géis depois de secos por 3 dias a 70 °C, foram submetidos a um tratamento térmico por 120 horas a 450 °C, para a eliminação total dos nitratos e dos materiais orgânicos existente nas amostras, os pós obtidos foram analisados pela técnica de difração de raio-X, espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar de CHN.

Na Figura 17 são mostrados os difratogramas de raio-X dos pós obtidos. A presença do halo entre 20 e 40 graus nas amostras, caracteriza uma falta de organização a longa distância na ordem das ligações para todos os sólidos e o não

aparecimento de nenhum pico evidência o caráter amorfo do pó assim como, a completa eliminação dos nitratos em todos os precursores de cordierita.

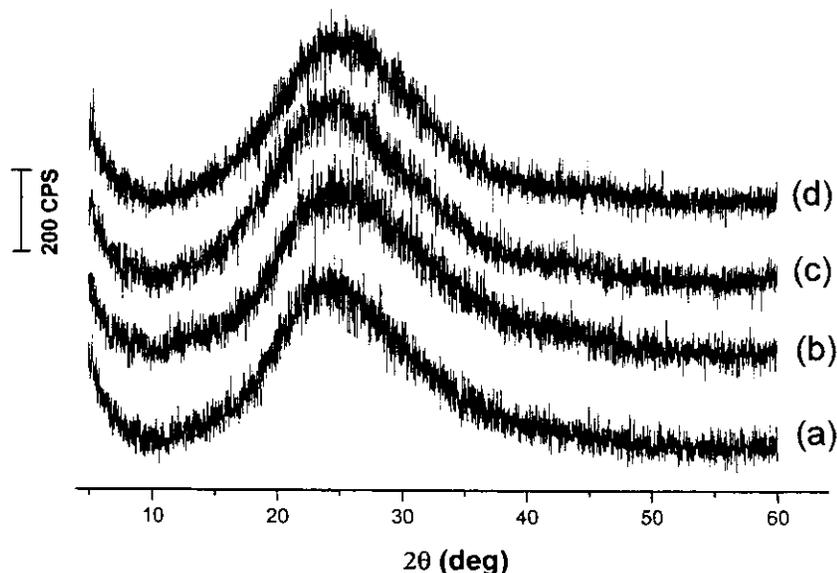


Figura 17 Difratogramas de raio-X, amostras calcinadas a 450 °C por 120 horas,

(a) *AsAc*, (b) *As00*, (c) *TeAc* e (d) *Te00*.

Na Figura 18 são visualizados os espectros registrados na região do infravermelho dos pós obtidos após a calcinação. Todos os espectros mostram as bandas de absorção referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O em 1090 cm^{-1} ^{45,50}, a banda de absorção referente ao estiramento assimétrico da ligação Mg-O em 440 cm^{-1} ^{46,47,49}, a banda de absorção característica do estiramento assimétrico da ligação Al-O em sítios Al-O₆ (octaedro) em 590 cm^{-1} ^{47,48,49} e a banda de absorção em 1630 cm^{-1} mostram que silanóis, SiO-H, estão presentes nas amostras mesmo após o aquecimento a 450 °C por 120 horas, esta banda também pode ser associada a água absorvida fisicamente na amostra.

Quando se compara os espectros registrados na região do infravermelho dos géis secos (vide Figuras 11 e 12) com os espectros dos pós obtidos após calcinação (vide Figura 18), pode se notar que os espectros dos pós (Figura 18) não apresentam algumas bandas de absorção, contidas nos espectros anteriores, como por exemplo as bandas em 820 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} e em 1730 cm^{-1} ^{45,50} que estavam presentes nos espectros dos géis secos, comprovando a eliminação dos materiais orgânicos e nitratos em função do tratamento térmico.

Os espectros contido na Figura 18, também mostram em relação aos espectros contidos nas figuras 11 e 12 o aparecimento de uma banda de absorção em 730 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Al-O em sítios Al-O₄ (tetraedro) ^{47,48,49}. O surgimento dessa banda em 730 cm^{-1} em todos os espectros pode estar correlacionado com a entrada do alumínio na rede da sílica, onde o alumínio entraria em sítios tetraedros na sílica.

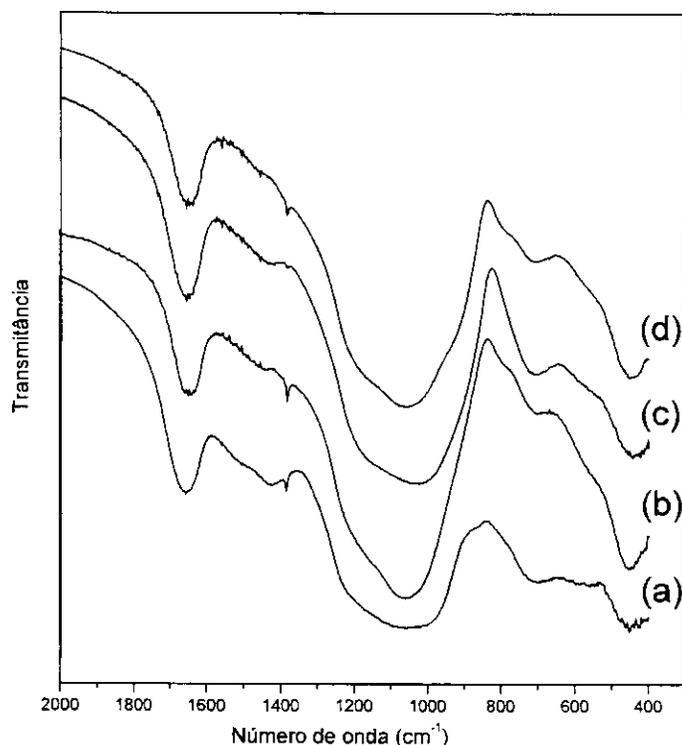


Figura 18 FT-IR dos pós obtidos a 450 °C por 120 horas, (a) AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00.

Na Tabela 3 e 4 estão apresentados os valores médios obtidos das análises elementares de CHN com e sem uma mistura de oxidante ($\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{NaF}$) dos precursores calcinados. Estas tabelas comprovam que apesar da eliminação quase completa dos materiais orgânicos e nitratos, ainda resta um resíduo desse material que não foi completamente oxidado durante o tratamento térmico.

Para os materiais TeAc e AsAc os valores percentuais de C e H são ligeiramente maiores, sugerindo que esses precursores preparados com ácido cítrico retêm material orgânico mesmo após o tratamento térmico prolongado.

Tabela 3 Análise elementar de CHN dos pós calcinados.

	%C	%H	%N
As00	0.62	1.65	0.38
AsAc	0.91	2.72	0.21
Te00	0.43	1.75	0.54
TeAc	0.85	1.94	0.32

Tabela 4 Análise elementar de CHN dos pós calcinados com Pb_3O_4/NaF .

	%C	%H	%N
As00	0.74	1.64	0.50
AsAc	2.14	2.66	0.28
Te00	0.73	1.75	0.05
TeAc	1.25	1.95	0.33

5.5. Caracterização dos pós cristalizados à 1000 °C por 12 horas.

Os pós após tratamento térmico a 450 °C por 120 horas, foram cristalizados a 1000 °C por 12 horas, para uma avaliação previa do efeito do ácido cítrico e da fonte de sílica na formação de fases cristalinas.

Na Figura 19 estão os difratogramas dos pós cristalizados. Pode-se notar qualitativamente uma maior formação de fases cristalina μ -cordierita (JCPDS 14-0249, sistema cristalino ortorrômbico – Cccm)⁵¹ nos pós denominados AsAc e TeAc, como é evidente no destaque da Figura 19. A formação da fase cristalina α -cordierita (JCPDS 13-0293, sistema cristalino hexagonal P6/mcc)⁵² só é vista no difratograma do precursor TeAc (Figura 19-c). As observações acima, comprovam a eficiência do ácido cítrico na formação de fases cristalinas principalmente de μ -cordierita partindo dos precursores amorfos de cordierita. A ação do aditivo é possivelmente sobre a hidrólise dos íons Al^{3+} melhorando a homogeneidade do precursor durante a síntese e a secagem do gel.

Observa-se nos precursores As00 e Te00 uma menor formação de fase cristalina μ -cordierita, quando comparada com os outros precursores aditivados. Existe também nesses materiais uma indicação de uma maior formação da fase cristalina conhecida como espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$ - JCPDS 21-1152)⁵³ quando comparado com o precursor TeAc, indicando uma maior segregação de fases no precursor amorfo e no processo de cristalização.

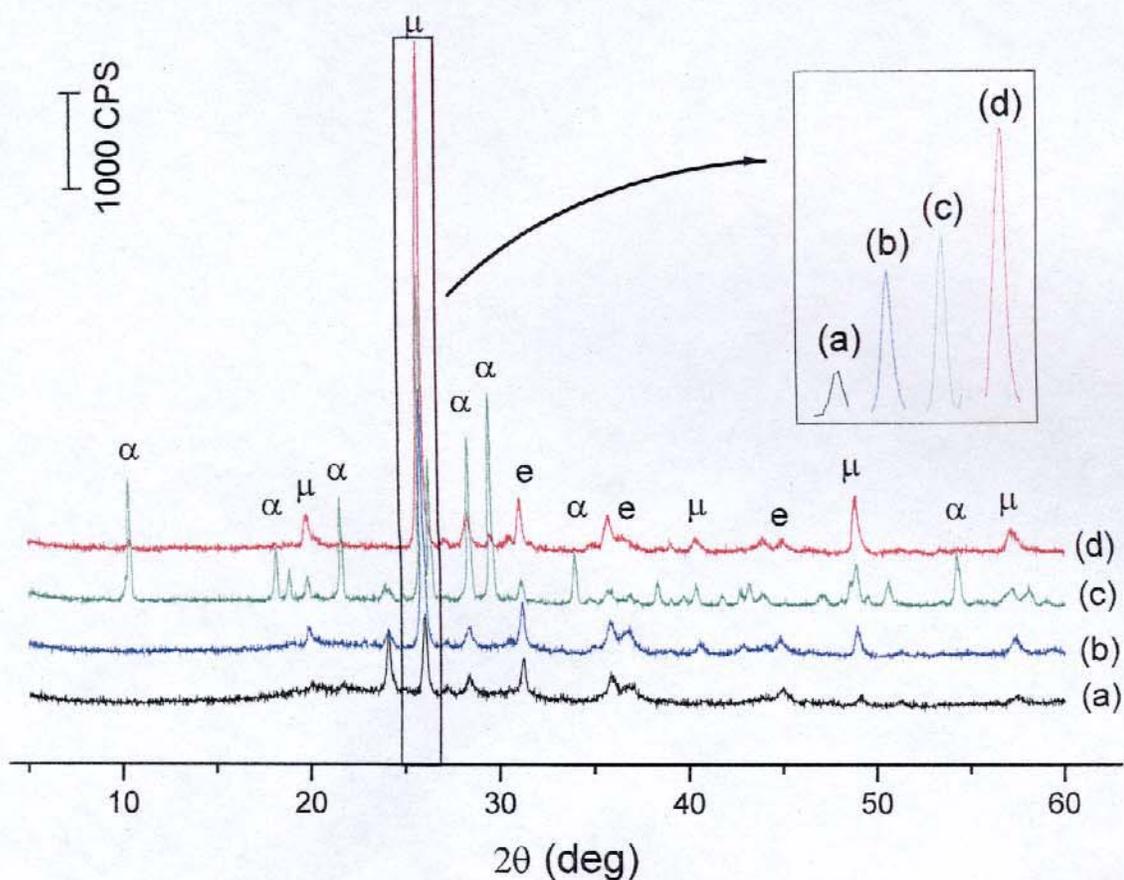


Figura 19 Difrátogramas de raios X dos pós 1000°C por 12 horas.

(a) *As00*, (b) *Te00*, (c) *TeAc* e (d) *AsAc*. (α) α -cordierita,

(μ) μ -cordierita e (e) espinélio.

A tabela 5 resume os ângulos 2θ e as fases cristalinas correspondes aos difratogramas mostrados na Figura 19, extraídos dos JCPDS.

Tabela 5 Fases cristalinas presentes nos difratogramas mostrados na Figura 19, picos localizados em 2θ ^{51,52,53}.

Fase	AsAc	As00	TeAc	Te00
α -cordierita			10,4	
α -cordierita			18,9	
μ -cordierita	19,7		19,7	
α -cordierita			21,7	
μ -cordierita	25,8	25,8	25,8	25,8
α -cordierita			28,4	
α -cordierita			29,4	
Espinélio	31,3	31,3	31,3	31,3
Espinélio	36,9	36,9	36,9	36,9
μ -cordierita	40,0	40,0	40,0	
μ -cordierita	48,8	48,8	48,8	48,8
α -cordierita			54,3	
μ -cordierita	56,7	56,7	56,7	56,7

Como tem sido reportado, a fase cristalina α -cordierita é formada a partir da μ -cordierita⁵⁴, conforme é mostrado na Figura 20. A transformação resulta na mudança da estrutura ortorrômbica da fase cristalina μ -cordierita para a estrutura hexagonal da α -cordierita. Portanto é razoável propor, que para os precursores aditivados AsAc e TeAc, caso o tratamento térmico fosse mais longo ou em temperaturas mais elevadas, a fase cristalina μ -cordierita iria desaparecer por

completo e somente planos cristalográficos referentes a fase cristalina α -cordierita seriam vistos nos difratogramas desses precursores.

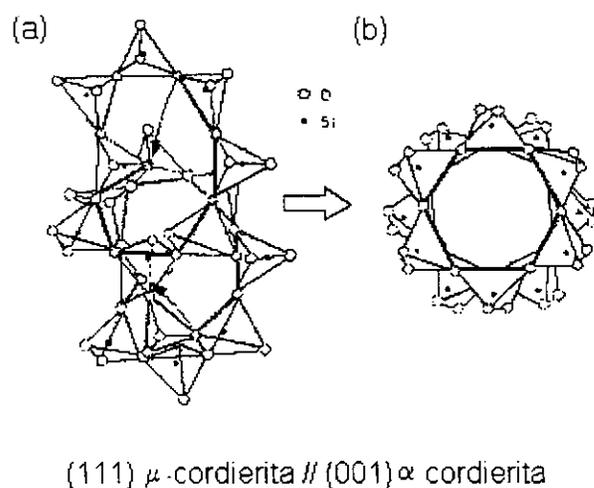


Figura 20 Estruturas cristalinas indicando a transformação polimórfica da μ -cordierita para α -cordierita.

Na Figura 21 estão apresentados os espectros registrados na região do infravermelho dos pós cristalizados a 1000 °C por 12 horas, onde notam-se as bandas de absorção características dos estiramentos assimétricos da ligação Si-O em 1090 cm^{-1} ^{45,50} e as bandas referentes aos estiramentos assimétricos da ligação Mg-O em 440 cm^{-1} ^{46,47,49}, essas bandas de absorção já foram identificadas nos

outros espectros de infravermelhos para os respectivos precursores calcinados à 450 °C.

Nos espectros mostrados na Figura 21, a banda de absorção em 590 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétricos da ligação Al-O em sítios Al-O₆ (octaedro) quase desaparece por completo, ocorrendo também o aparecimento da banda em 730 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Al-O em sítios Al-O₄ (tetraedro)^{47,48,49}. Esses fatos podem ser explicados pela entrada do alumínio na rede da sílica. A banda em 1630 cm^{-1} é referente aos silanóis, mesmo após a um longo tratamento térmico⁵⁰.

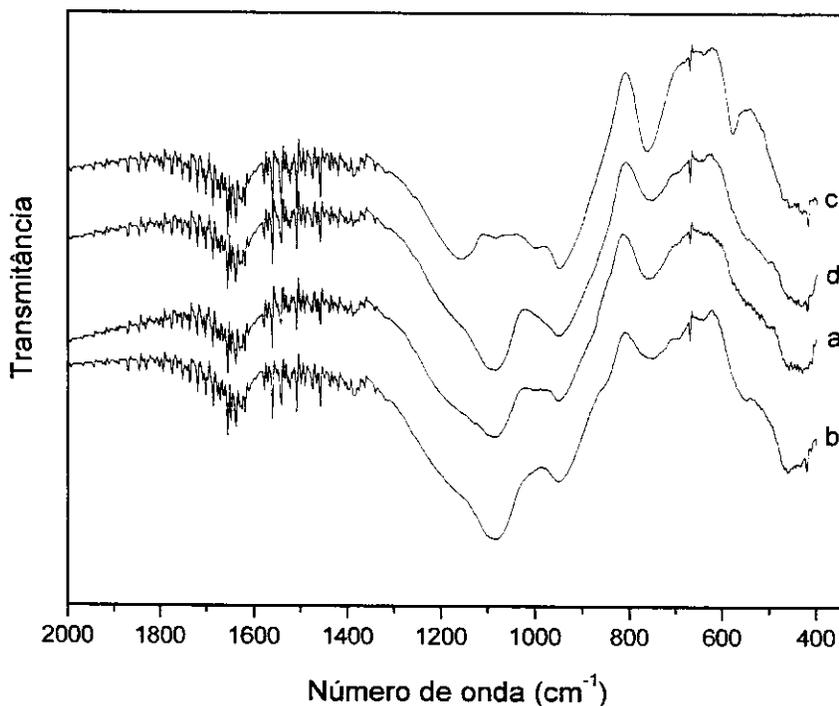


Figura 21 FT-IR das amostras cristalizadas a 1000 °C por 12 horas.

(a) AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00.

5.6. Estudo cinético da densificação de pastilhas preparadas a partir dos precursores de cordierita.

Para estudar o processo de cristalização e densificação observados durante o tratamento térmico a 1000 °C, foram preparados corpos de prova na forma de pastilha.

Os pós calcinados a 450 °C por 120 horas, foram pulverizados e separados granulometricamente em uma faixa entre 45 a 53 micra, para uma maior homogeneidade do pó. As pastilhas foram prensadas em uma prensa hidráulica, com a mesma massa e a mesma pressão para garantir a uniformidade dos corpos de prova, como já foi descrito no item 3.4.

A densidade das pastilhas foi determinada ao longo do tratamento térmico a diversas temperaturas através de medida de sua massa, diâmetro e espessura. As fases cristalinas presentes nos corpos de prova foram determinadas através da técnica de difração de raios X e as modificações na compactação dos grãos do pó que as constituíam foram analisadas por MEV de fratura das pastilhas.

Para estabelecer a faixa de temperatura na qual a densificação ocorre de forma mais pronunciada foi feito um estudo exploratório.

A Figura 22 mostra a variação percentual da densidade das pastilhas em relação a densidade teórica de μ -cordierita em função da temperatura do tratamento térmico. Todos os corpos de prova permaneceram por 2 horas na temperatura

determinada e os valores representados na Figura 22, são as médias aritméticas de três amostras distintas. Observou qualitativamente que a resistência mecânica à fratura por golpeamento das pastilhas aumentou significativamente durante o tratamento térmico.

Os resultados mostrados na Figura 22 indicam que o processo de densificação é acentuado entre 750 e 850 °C, porém as pastilhas preparadas com a adição de ácido cítrico atingem uma densificação maior, atingindo por volta de 95 % da densidade teórica da μ -cordierita a 850 °C como pode ser verificado para o caso do material TeAc⁵⁵. A comparação do processo de densificação dos precursores Te00 com TeAc mostra de forma clara a ação positiva da adição de ácido cítrico no processo de densificação dos precursores e a ação também é evidente no processo de densificação do precursor AsAc em relação ao As00.

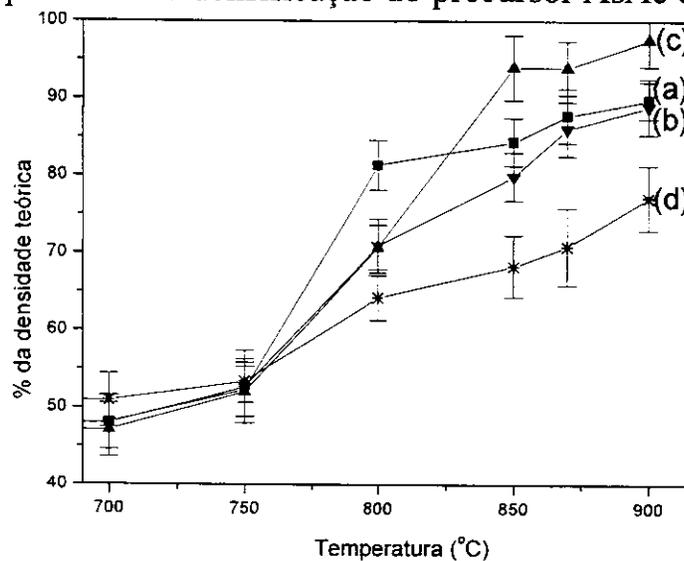


Figura 22 Percentual da densidade teórica de μ -cordierita nas pastilhas em função da temperatura (tempo de cristalização 2h), (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00.

Paralelamente ao estudo do processo de densificação das pastilhas, difratogramas foram realizados para determinar a formação de fases cristalinas nas pastilhas em função do tratamento térmico para os diversos precursores.

Os difratogramas mostrados nas Figuras 23 a 26 foram obtidos diretamente com as pastilhas presas ao porta amostra do difratômetro. Esses difratogramas indicam que há uma formação acentuada de μ -cordierita para todos os precursores por volta de 870 °C. Essa temperatura corresponde para todos os precursores a finalização do processo de densificação acelerada que ocorre entre 750-850 °C.

Os difratogramas também mostram uma estreita correlação entre a intensidade do pico de μ -cordierita localizado em 2θ (25,8° - JCPDS 14-0249) com o processo de densificação, permitindo realizar uma estimativa da quantidade de fase formada em relação ao percentual de densidade teórica de μ -cordierita obtida durante o tratamento térmico. Dessa forma, os precursores AsAc e TeAc que apresentaram uma maior densificação em relação à densidade teórica também são os precursores que apresentam uma maior intensidade de pico correspondente à fase cristalina formada.

Concomitante ao processo de densificação das pastilhas dos precursores AsAc e TeAc, ocorreu a formação da fase cristalina α -cordierita (JCPDS 13-0293), como pode ser verificado nas Figuras 23 e 25.

Observa-se que as temperaturas de cristalização da α -cordierita nas pastilhas são baixas (900 °C para o precursor TeAc e 1000 °C para o precursor AsAc), quando comparada com as temperaturas de cristalização do processo clássico a partir de óxidos e que é da ordem de 1300 °C, confirmando a eficiência do aditivo para a formação dessa fase cristalina.

Observa-se também que para todos os difratogramas dos precursores de cordierita, um processo de formação da fase cristalina espinélio (JCPDS 21-1152) começa a ocorrer a partir de 900 °C.

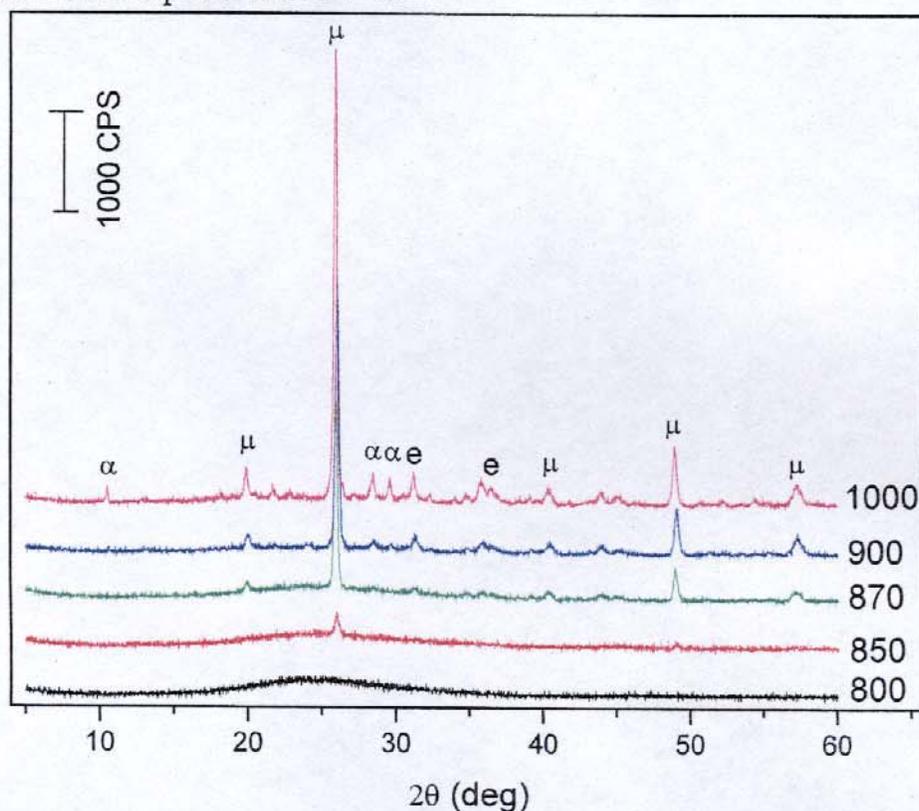


Figura 23 Difratogramas das pastilhas cristalizadas em diversas temperaturas, (tempo constante (2h), AsAc, (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita, e (e) espinélio).

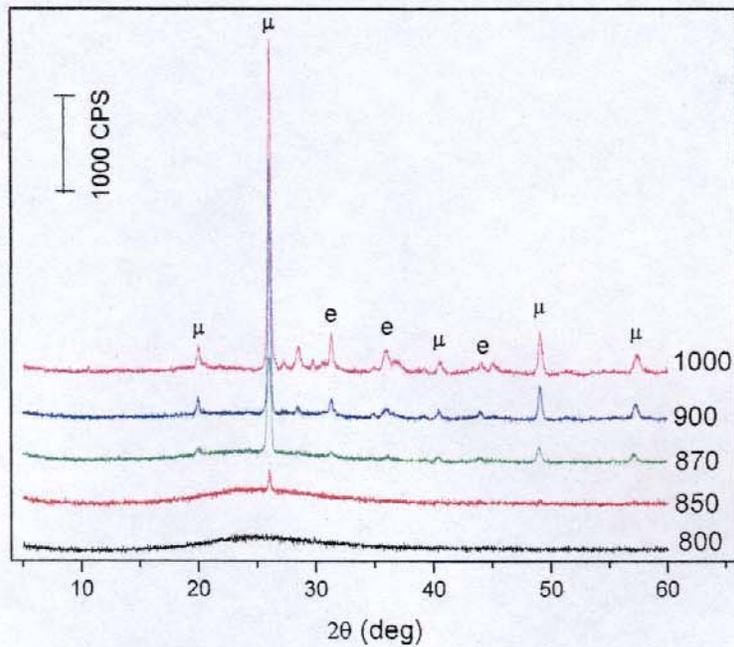


Figura 24 Difratomogramas das pastilhas cristalizadas em diversas

temperaturas. (tempo constante (2h), As00, (α) α - cordierita, (μ) μ - cordierita e (e) espinélio).

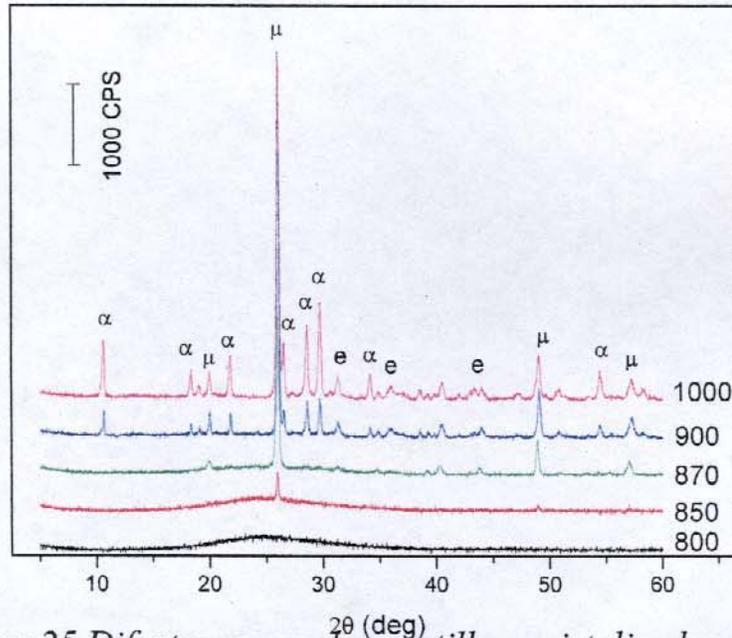


Figura 25 Difratomogramas das pastilhas cristalizadas em diversas

temperaturas. (tempo constante (2h), TeAc, (α) α - cordierita, (μ) μ - cordierita e (e) espinélio).

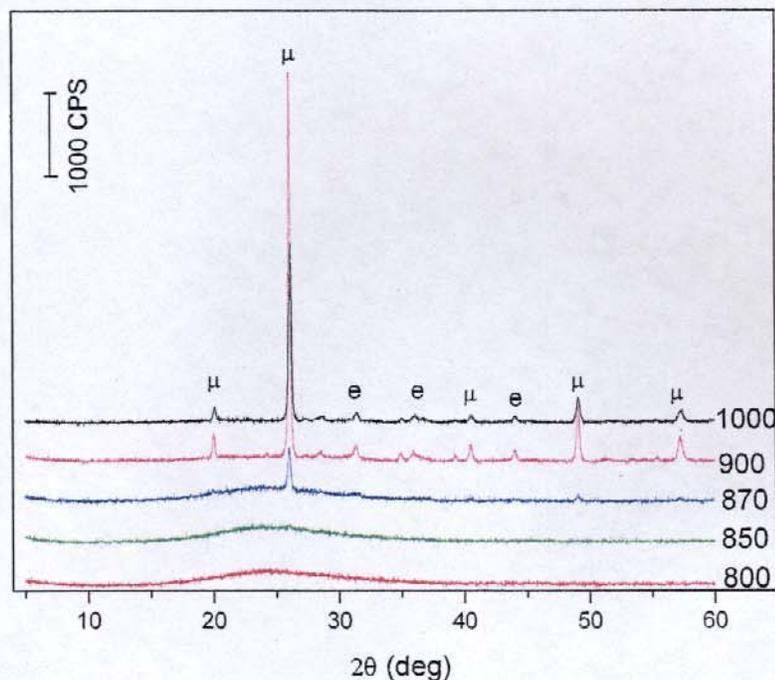


Figura 26 Difractogramas das pastilhas cristalizadas em diversas temperaturas. (tempo constante (2h), Te00, (α) α -cordierita, (μ) μ -cordierita e (e) espinélio).

Observa-se que em 870 °C todos os precursores apresentaram somente a cristalização da μ -cordierita e em nenhum dos precursores cristalizados a fase cristalina espinélio aparece. Portanto, um estudo cinético para cristalização a 870 °C foi realizado, determinando-se a densificação e a formação de fases cristalinas nas pastilhas de todos os precursores em função do tempo.

A Figura 27 mostra a variação do percentual da densidade das pastilhas em relação à densidade teórica de μ -cordierita em função do tempo de cristalização a 870 °C. Os valores representam a média para três amostras distintas. Os resultados

indicam que o processo de densificação é acentuado até cerca de 30 minutos a 870 °C para todos os precursores de cordierita.

Observa-se que as pastilhas dos precursores preparados com ácido cítrico (AsAc e TeAc) apresentam uma densificação maior, atingindo cerca de 90 % da densidade teórica da μ -cordierita⁵⁵ após trinta minutos de tratamento térmico.

Pode-se observar uma diferença significativa entre o percentual de densidade teórica de μ -cordierita do precursor TeAc para o percentual obtido pelo precursor Te00, ao final do processo de cristalização. Esta diferença mostra de forma indiscutível a ação positiva do aditivo para a melhora da homogeneidade do precursor, confirmando sua ação para a obtenção dessa fase cristalina, ação esta também evidente quando se comparam os processos de densificação e cristalização para os precursores AsAc e As00.

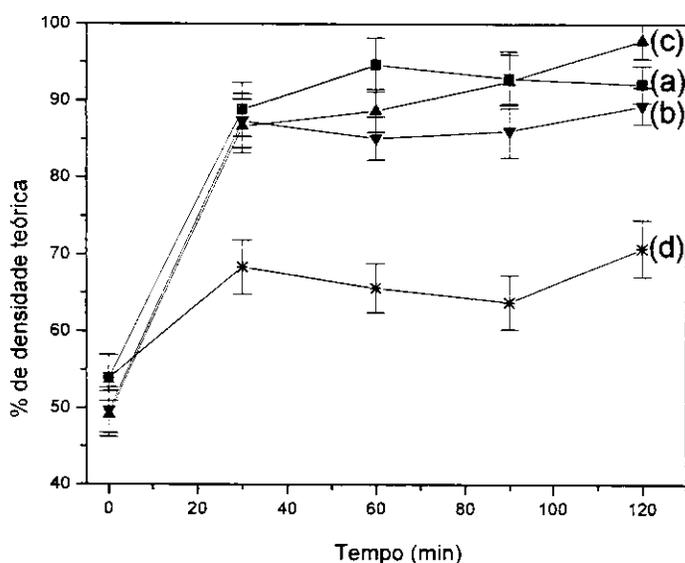


Figura 27 Percentual da densidade teórica de μ -cordierita nas pastilhas em função do tempo (temperatura 870 °C), (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00.

A determinação da formação de fases cristalinas através do DRX ao longo do processo de densificação indicou um processo de formação de fases cristalinas concomitantemente ao processo de densificação das Figuras 28 e 29.

Todos os precursores tratados termicamente a 870 °C por trinta minutos não apresentaram formação de nenhuma fase cristalina. O aumento do tempo de tratamento térmico a 870 °C com todos os precursores preparados com a adição de ácido cítrico apresentam uma formação de fases cristalinas mais acentuada do que dos outros precursores, como é evidenciada pela comparação entre os difratogramas mostrados na Figuras 28 e 29.

Observa-se que há uma formação de μ -cordierita para todos os precursores após uma hora de cristalização, sendo que esse tempo corresponde ao término do processo de densificação acelerada.

Dessa forma, a partir da observação de que os precursores aditivados apresentam uma formação mais intensa de μ -cordierita, pode-se propor que nesses precursores a homogeneidade é maior do que a dos precursores sem aditivos.

Outro resultado que corrobora para esta proposta é a ausência de outras fases cristalinas após 1 ou 2 horas de tratamento térmico.

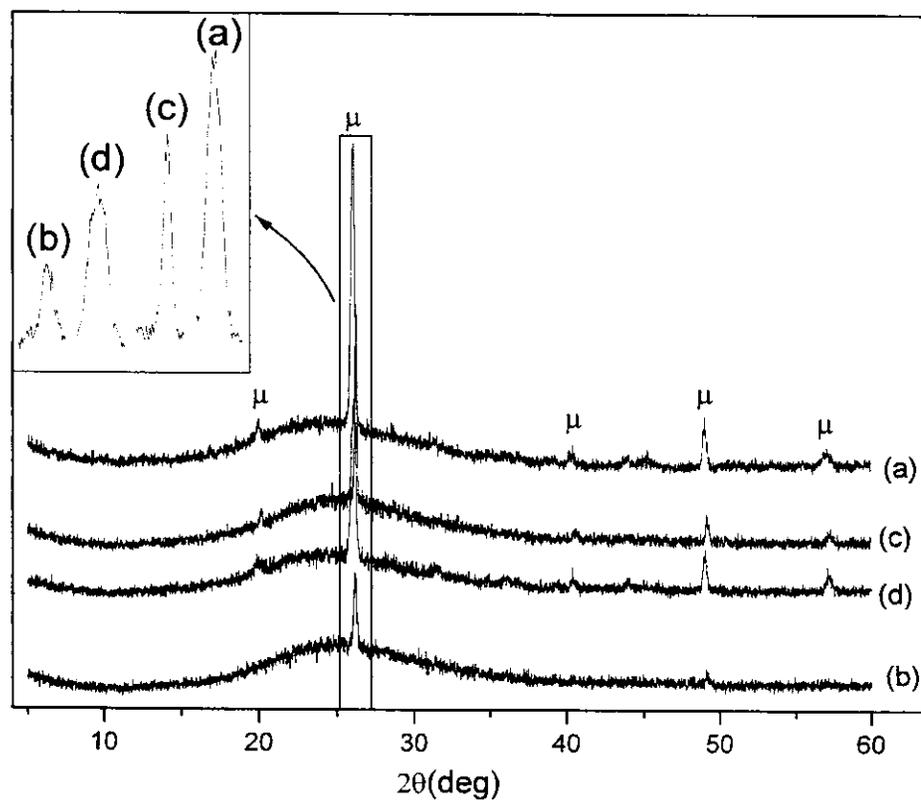


Figura 28 Difratogramas de raios X, pastilhas preparadas a 870 °C por 1 hora, (a)AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. No destaque é mostrada uma comparação direta, da intensidade do pico de μ -cordierita localizado em 2θ

(25,8° - JCPDS 14-0249).

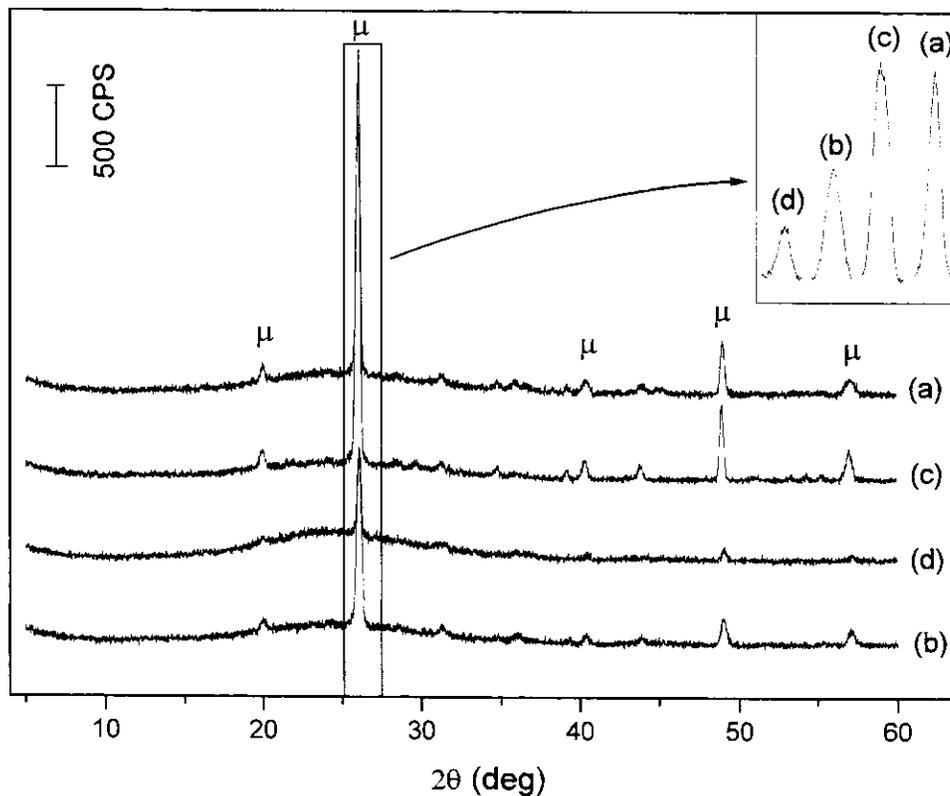


Figura 29 Difratoformas de raios X, pastilhas preparadas a 870 °C por 2 horas, (a) AsAc, (b) As00, (c) TeAc e (d) Te00. No destaque é mostrada uma comparação direta, da intensidade do pico de μ -cordierita localizado em 2θ (25,8° - JCPDS 14-0249).

Esse estudo cinético de densificação e de cristalização das pastilhas também foi acompanhado pela evolução das características da superfície de fraturas das pastilhas por microscopia eletrônica de varredura.

A superfície das fraturas das pastilhas do precursor AsAc antes do tratamento térmico para cristalização é mostrada na Figura 30 e 31. Não se observou nenhuma diferença significativa para a superfície das pastilhas preparada com os outros

precursores nas mesmas condições. Todas as pastilhas apresentam uma superfície irregular, cheia de grãos compactados. A Figura 31 mostra uma ampliação de uma pequena região do centro da Figura 30.

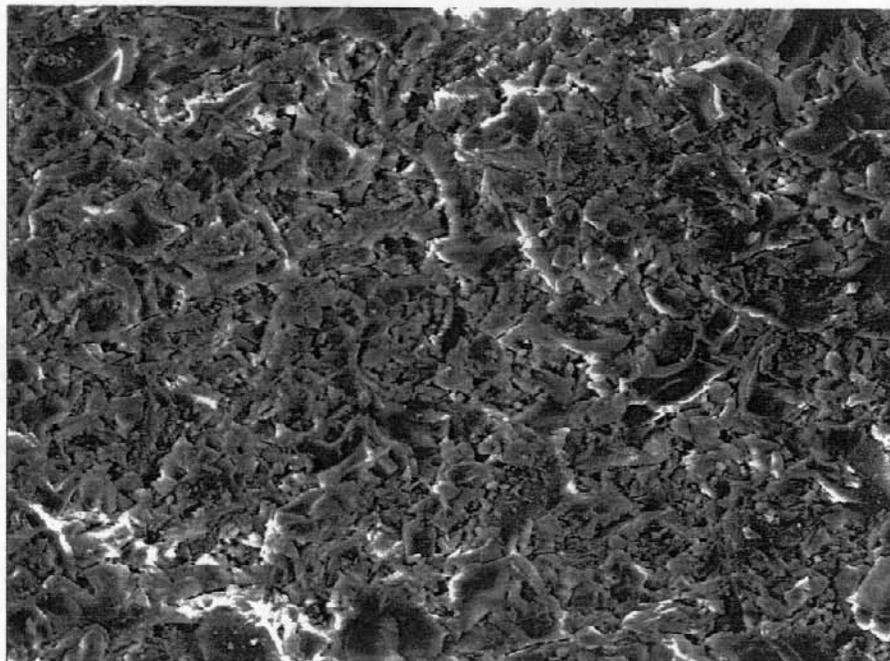


Figura 30 MEV da fratura das pastilhas (AsAc) sem calcinação. Aumento x500.

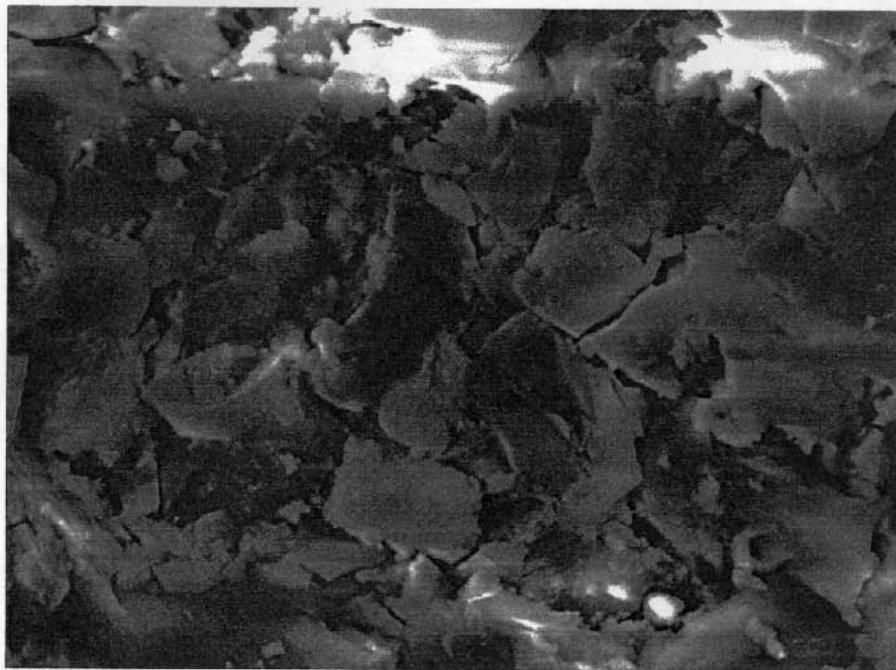


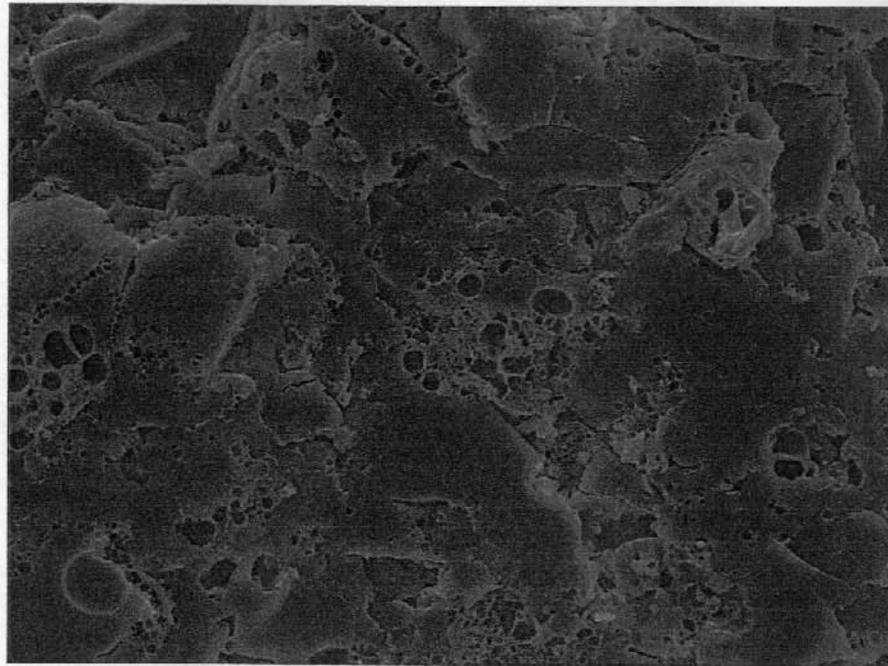
Figura 31 MEV da fratura da pastilha (AsAc) sem calcinação. Aumento x2000.

Com um analisador de raios X acoplado com o microscópio eletrônico de varredura não foi encontrada nenhuma diferença significativa na composição da superfície da fratura de todos os precursores de cordierita.

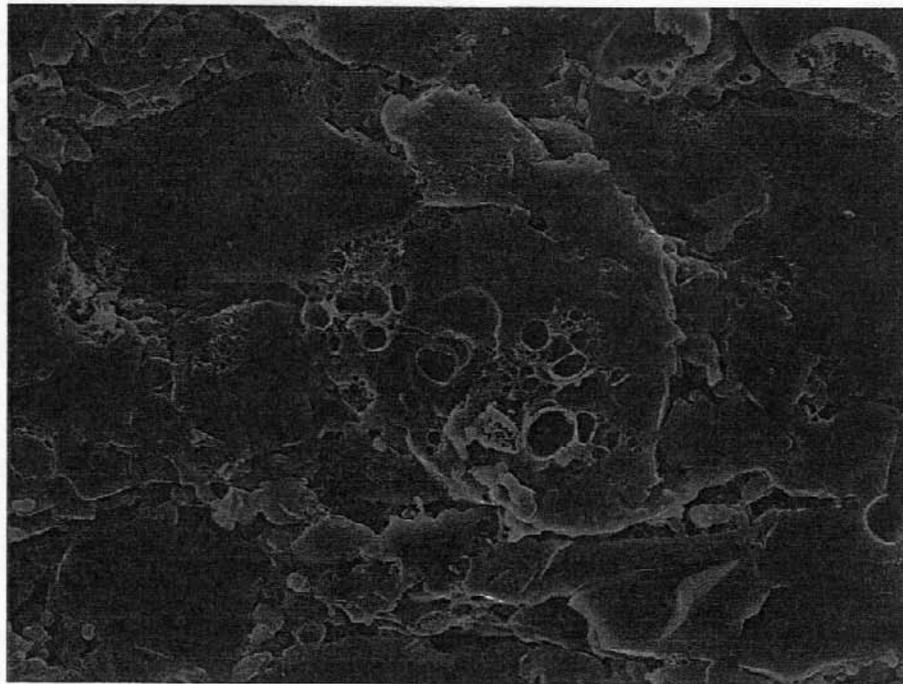
As Figuras 32 e 33, mostram as micrografias das fraturas das pastilhas de todos os precursores submetidas a um tratamento térmico por 60 minutos a 870 °C. Pode-se observar que as pastilhas correspondentes aos precursores preparados com ácido cítrico (AsAc e TeAc) apresentam uma maior regularidade na superfície, sugerindo um processo de sinterização dos grãos mais efetivo nesses precursores do que nos outros precursores. Observa-se também que o processo de sinterização das pastilhas ocorre concomitantemente com o processo de densificação e cristalização

das pastilhas de precursores de cordierita, isso é verdade independente da temperatura ou do tempo de cristalização dos sólidos.

Portanto pode-se afirmar que ao longo do tratamento térmico das pastilhas, elas sofrem um processo de sinterização e densificação do material. Em consequência, observa-se uma diminuição de porosidade e de perda de fronteira entre os grãos dos pós que as constituíam, associado ao aumento de resistência mecânica. Sob o ponto de vista estrutural, essas transformações são acompanhadas pela formação de fases cristalinas. Novamente, a comparação das micrografias correspondentes as pastilhas preparadas com precursores aditivados com ácido cítrico com as micrografias das pastilhas dos precursores sem aditivos mostra que o processo de diminuição de porosidade é mais acentuado para os primeiros.



(a)



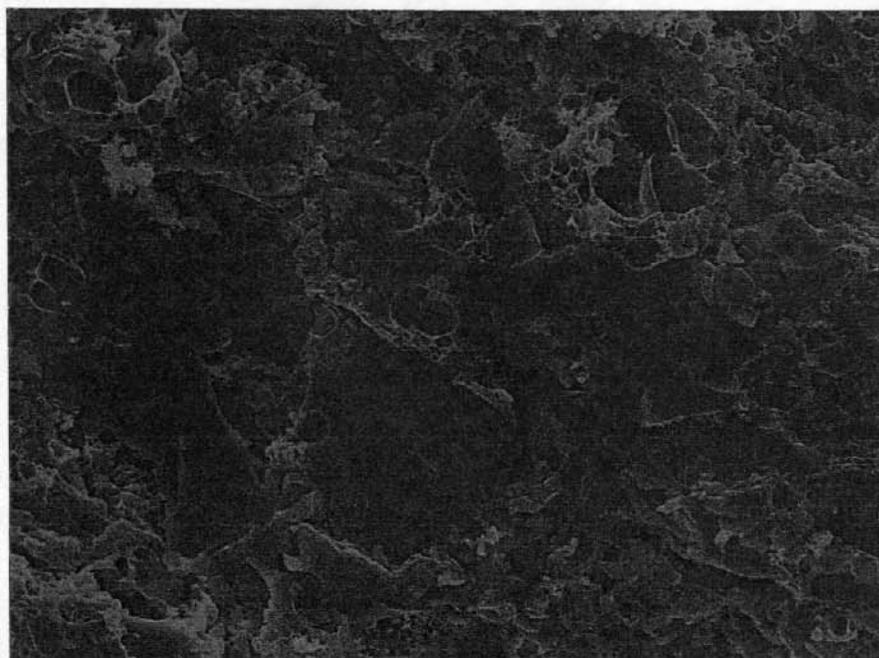
(b)

Figura 32 MEV da fratura das pastilhas após calcinação a 870 °C por 60 horas.

Aumento x1000. (a) AsAc (b) As00.



(c)



(d)

Figura 33 MEV da fratura das pastilhas após calcinação a 870 °C por 60 horas.

Aumento x1000. (c) TeAc (d) Te00.

Para uma avaliação qualitativa da diminuição de porosidade das pastilhas que ocorre durante o tratamento térmico, foi determinada a área superficial utilizando o cálculo de BET.

Pode-se verificar pelos valores de área superficial por BET, mostrados na Figura 34, que todos os precursores apresenta uma diminuição significativa nos valores médios da área superficial.

Os resultados de área superficial das pastilhas preparadas com todos os precursores após tratamento térmico a 870 °C por 1 hora não são mostrados na Figura 34 devido ao fato da impossibilidade do equipamento de BET utilizado nas determinações, não fornecer valores confiáveis para a área superficial reduzida.

Os valores determinados para o tratamento térmico entre 70 °C e 700 °C não permitem estabelecer nenhuma correlação com a ação do ácido cítrico sobre o processo de variação de área superficial.

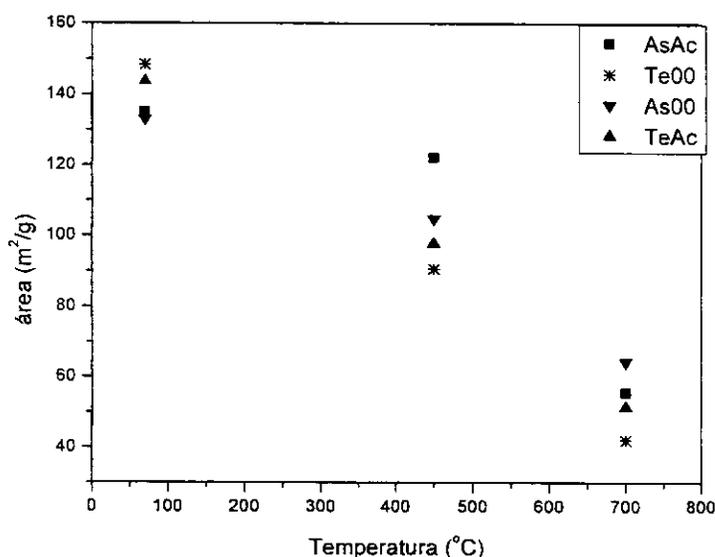


Figura 34 Área superficial em função da temperatura de cristalização.

5.7. Determinação da incorporação dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede da sílica durante o aquecimento das pastilhas.

Apesar das evidências da ação do ácido cítrico em todos os fenômenos descritos até aqui, não está bem estabelecido se esta ação se manifesta antes do processo de calcinação a 450 °C para a eliminação do material orgânico e nitratos ou se esta ação ocorre depois desta calcinação. Possivelmente ela deve resultar na incorporação dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede da sílica, a temperaturas menores do que aquelas a partir das quais se detectam a formação de fases cristalinas.

Para averiguar a possível inclusão dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede da sílica à temperaturas inferiores as que originam a formação de fases cristalinas, pastilhas dos precursores aquecidos a diversas temperaturas foram extraídos com solução tampão de pH=3,6 e as concentrações de Al^{3+} e Mg^{2+} determinadas no extrato segundo procedimento descrito na parte experimental deste trabalho.

Observa-se na Figura 35 o percentual de incorporação de íons Al^{3+} na rede da sílica em função da temperatura de calcinação. Nota-se que os precursores aos quais não foram adicionados aditivos (As00 e Te00) apresentaram incorporação quase total dos íons durante a formação do gel. Os valores apresentados nessa figura são a média de duas amostras distintas.

Nos precursores com ácido cítrico observam-se uma incorporação acentuada a partir de 200 °C e quando a temperatura de calcinação atinge 300 °C, esse processo chega ao seu final. Essa diferença na incorporação, apresentada pelos precursores aditivados, pode ser um dos fatores responsáveis pela melhor dispersão dos íons alumínio na rede da sílica. A incorporação dos íons nos géis, antes do tratamento térmico, como ocorre para os As00 e Te00 pode indicar que devido à hidrólise dos íons Al^{3+} nessa etapa esses íons na forma de espécies hidroxiladas pouco solúveis, estariam se incorporando à rede de sílica criando “ilhas” e resultando em um precursor pouco homogêneo. A presença do ácido cítrico, graças ao efeito complexante e a manutenção do pH em valores reduzidos impediria este processo. Nesse caso, os íons Al^{3+} permaneceriam dispersos no ácido cítrico e provavelmente em quanto o processo de decomposição térmica desse compostos estaria sendo finalizado.

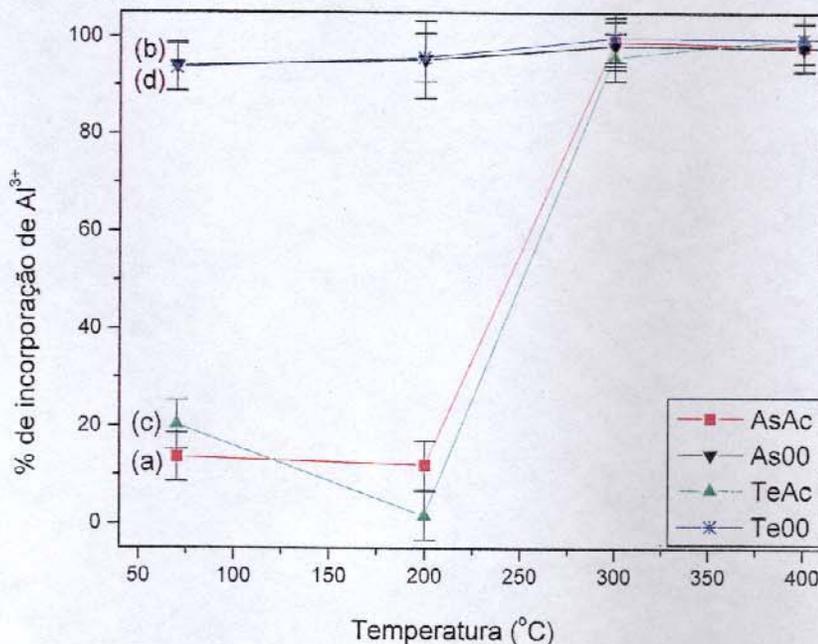


Figura 35 Incorporação percentual dos íons Al^{3+} na rede da sílica.

Da mesma forma como foi feito para os íons Al^{3+} , foi estudada a incorporação de Mg^{2+} pela rede da sílica em função da temperatura de tratamento térmico.

A Figura 36 apresenta a incorporação percentual dos íons Mg^{2+} na rede da sílica. Nota-se que o processo de incorporação apresenta o mesmo comportamento em função da temperatura, tanto para os precursores aditivados como para os não aditivados. Pode se observa que o processo de incorporação dos íons Mg^{2+} na rede da sílica é acentuado entre 700 e 850 °C.

Como observado antes, está faixa de temperatura corresponde àquela na qual a densificação, sinterização e cristalização das pastilhas são mais acentuadas.

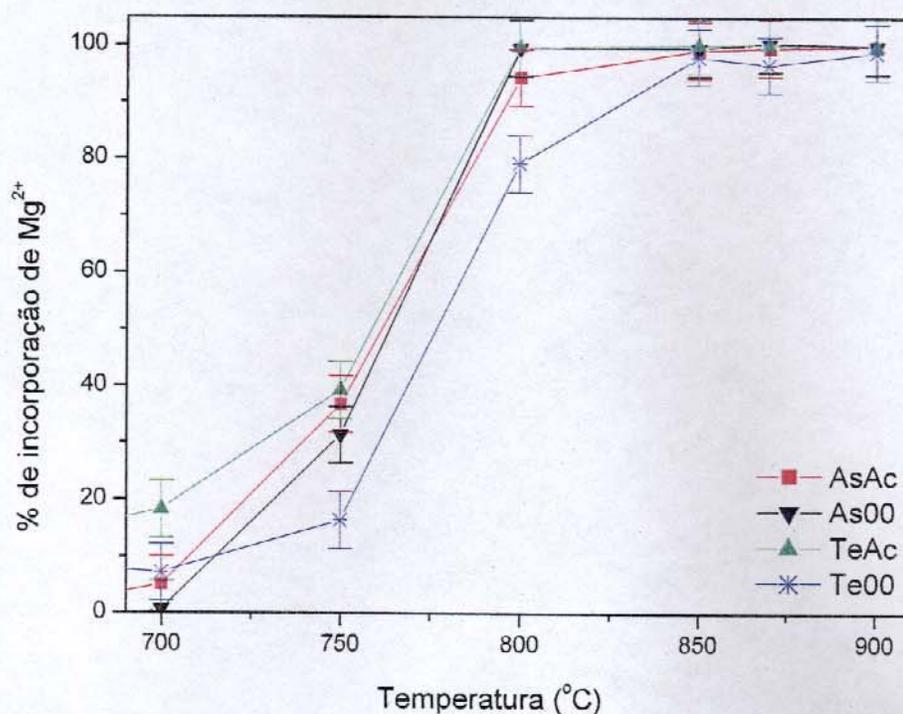


Figura 36 Incorporação percentual dos íons Mg^{2+} na rede da sílica. Finalizando esse trabalho, fica clara a ação indubitável do ácido cítrico como aditivo na síntese sol-gel de cordierita. Ação esta que é exercida na formação do gel e durante as etapas iniciais de secagem e eliminação do material orgânico e nitratos, o que resulta em precursores amorfos nos quais os íons Al^{3+} e Mg^{2+} estão melhores distribuídos na rede de sílica em comparação com a distribuição desses íons em precursores preparados na ausência desse aditivo.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES.

A utilização da rota sol-gel para a preparação de precursores amorfos de cordierita a partir de ácido silícico ou tetraetilortossilicato na presença do aditivo, ácido cítrico, mostrou-se efetiva para a formação das fases cristalinas α e μ -cordierita, indicando para estes precursores uma maior homogeneidade quando comparado com os precursores preparados sem aditivo.

O processo de calcinação a 450 °C por 120 horas eliminou praticamente todo material orgânico e nitratos presentes nos precursores amorfos de cordierita, antes do processo de cristalização. Porém é razoável propor, frente aos resultados que a ação do ácido cítrico é também consequência do processo que ocorre nesta etapa.

O processo de densificação das pastilhas precursoras de cordierita ocorre simultaneamente ao processo de sinterização das mesmas, bem como o processo de cristalização. Estes processos ocorrem concomitantemente ao processo de incorporação dos íons Mg^{2+} na rede da sílica.

Para as sínteses utilizando como fonte de sílica TEOS ou ácido silícico não foram observadas diferenças significativas entre as temperaturas nas quais ocorreram a incorporação dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede da sílica. Porém o precursor preparado com TEOS apresentou uma maior formação da fase α -cordierita.

A adição de ácido cítrico nos precursores de cordierita resulta na incorporação dos íons Al^{3+} na rede de sílica a temperaturas maiores do que as observadas para a incorporação nos precursores sem aditivos, fato que se constitui em um dos fatores responsáveis pela maior formação de fases cristalinas nesses precursores.

Observa-se que as curvas que representam a incorporação dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede de sílica apresentam a forma de uma signóide, e que permitem um estudo cinético da incorporação desses íons segundo um modelo para reações no estado sólido, como o de JMAK. Tal estado possibilitaria determinar a energia de ativação do processo de incorporação dos íons Al^{3+} e Mg^{2+} na rede de sílica.

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS.

1. Interrante, L. V., Hampden-Smith, M., “*Chemistry of Advanced Materials*”, **1998**, pg 5.
2. Kingery, W. D., “*Introduction to Ceramics*”, John Wiley & Sons, N.Y., **1976**, pg 5-7.
3. Hench L.L., et alli, “*Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*”, John Wiley & Sons, N.Y., **1984**, pg 1-26.
4. Shinroku Saito, “*Fine Ceramics*”, editado por S. Saito, Elsevier, N. Y., USA, **1988**.
5. Ikawa, H., et alli, “Crystal structures and mechanism of thermal expansion of high cordierite and its solid solutions”, *Journal American Ceramic Society*, **69**, 492, **1986**.
6. Ruiz, R.F., et alli, “Chemical analysis of used three-way catalysts by total reflection X-ray fluorescence”, *Analytical Chemistry*, **74**, 5463-5469, **2002**.
7. Villegas, M.A., et alli, “Mechanism of crystallization of co-cordierites from stoichiometric powdered glasses”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 487-494, **2002**.
8. Malm J.O., et alli, “High-resolution electron-microscopy of a used automobili catalytic-converter”, *Microscopy Microanalysis Microstructure*, **22**, 487-494, **2002**.
9. Vlach, S.R.F., et alli, “Idades Th-U-Pb de monazita e geotermobarometria de rochas metapelíticas de alto grau do sistema orogênico Itabuna-Salvado-

- Curaçá, Ba, Brasil: um estudo em microsonda eletrônica”, *Geologia USP Série Científica*, **2**, 9-22, **2002**.
10. Dana J.D., ”*Manual de Mineralogia*”, tradução Rui Ribeira Franco, **1969**, Editora USP, pg 467.
 11. El Charal, L., et alli, “X-ray and electron diffraction studies on crystallization of two cordierite precursors prepared by atomization or sol-gel process”, *Journal of Crystal Growth*, **156**, 99-107, **1995**.
 12. Kobayashi, Y., et alli, “Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives”, *Ceramics International*, **26**, 739-743, **2000**.
 13. Sei, T., et alli, “The role of boron in low-temperature sunthesis of indialite (α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈) by sol-gel process”, *Journal of Materials Science*, **32**, 3013-3019, **1997**.
 14. Janackovic, DJ., et alli, “Synthesis and formation mechanism of submicrometre spherical cordierite powders by ultrasonic spray pyrolysis”, *Journal of Materials Science*, **32**, 163-165, **1997**.
 15. Shelestak, L.J., et alli, “Glasses and glass-ceramics from naturally occurring CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ materials .1. crystallization behavior”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **27**, 75-81, **1978**.
 16. Balan S., et alli, “Cordierita: Obtenção, reforço e caracterização”, *Cerâmica*, **35**, 111-114, **1989**.
 17. Lima P.T., et ali, “Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita”, *Química Nova* **21**, 608-613, **1998**.
 18. Ulrich, D.R., “Chemical processing of ceramics”, *Chemical & Engineering News*, **68**, 28-40, **1990**.
 19. Hench, L.L., et alli, “The sol-gel process”, *Chemical Reviews*, **90**, 33-72, **1990**.
 20. Livage, J., et alli, Editado por Interrante, L. V., Hampden-Smith, M., “Chemistry of Advanced Materials”, **1998**, pg 389.
 21. Hiratsuka R.S., et alli, “O processo sol-gel: uma visão físico-química”, *Química Nova*, **18**, 171-180, **1995**.
 22. Sales M., et ali, “Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system”, *Journal of Materials Science*, **30**, 2341-2347, **1995**.
 23. Silva N.T., et ali, “Organic acids effect on crystallization kinects of cordierite obtained by diphasic gel”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **304**, 31-35, **2002**.
 24. Iler R.K., “*The Chemistry of Silica*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1979**, pg 209-217.

25. Wang, G., et alli, "Heterocoagulation in ionically stabilized mixed-oxide colloid dispersions in ethanol", *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 1250-1256, **2001**.
26. Werckmann, J., et alli, "Microscopic characterization of sol-gel processed cordierite", *Journal of Materials Science*, **28**, 5229-5236, **1993**.
27. Martin, G. et alli, "Sol-gel polymerization: analysis of molecular mechanisms and the effect of hydrogen", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **171**, 68-79, **1994**.
28. Nassar, E.J., et alli, "Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel", *Química Nova*, **25**, 27-31, **2002**.
29. Buckley, A.M., et alli, "The sol-gel preparation of silica gels", *Journal of Chemical Education*, **71**, 599-602, **1994**.
30. Narendar, Y., et alli, "Mechanisms of phase separation in gel-based synthesis of multicomponent metal oxides", *Catalysis Today*, **35**, 247-268, **1997**.
31. Pal, D., et alli, "The synthesis, characterizations and sintering of sol-gel derived cordierite ceramics for electronic applications", *Journal of Materials Science*, **31**, 3995-4005, **1996**.
32. Dissertação de Mestrado Lima, P.T. , "Cordierita: síntese por processamento sol-gel", Instituto de Química/UNICAMP, julho, **1998**.
33. Selvaraj, U., et alli, "Synthesis of glass-like cordierite from metal alkoxides and characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR.", *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 3663-3669, **1990**.
34. Bertran C.A., et alli, "Citric acid effect on aqueous sol-gel cordierite synthesis", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **273**, 140-144, **2000**.
35. Thomas, F., et alli, "Aluminium(III) speciation with acetate and oxalate. A potentiometric and Al NMR study", *Environmental Science & Technology*, **25**, 1553-1559, **1991**.
36. Arima, M., et alli, " Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex", *Journal of the American Ceramic Society* , **79**, 2847-2856, **1996**.
37. Chu C, et alli, "Preparation of high- T_c superconducting oxides by the amorphous citrate process", *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, C375-C377, **1987**.
38. Motekaitis, R.J., et alli, "Complexes of Aluminum (III) with hydroxy carboxylic acids", *Inorganic Chemistry*, **23**, 18-23, **1984**.
39. Clews, F.H., "*Heavy clay technology*", Ed. Academic Press, London and New York, **1969**, pg 195-196.
40. Iler R.K., "*The Chemistry of silica*", Ed. John Wiley & Sons, New York, **1979**, pg 101-103.

41. Ikawa, H., et alli., “Crystal Structures and mechanism of thermal expansion of high cordierite and its solid solutions”, *Journal American Ceramic Society*, **69**, 492-498, **1986**.
42. Evans, D.L., et alli, “Thermal expansions and chemical modifications of cordierite”, *Journal American Ceramic Society*, **63**, 629-634, **1980**.
43. Select Powders Diffraction data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, index card **01-0435**.
44. Select Powders Diffraction data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, index card **14-0101**.
45. Silvertain, R.M, “*Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*”, tradução Alencastro, R.B., 5 ed., Guanabara, **1989**.
46. Lim, B.C., et alli, “Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel”, *Journal Materials Research*, **6**, 2427-2433, **1991**.
47. Fukui, T., et alli, “Structure and hydrolysis of a complex alkoxide as a cordierite precursor”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **139**, 205-214, **1992**.
48. Sales, M., et alli, *Journal of materials science*, “Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system.”, **30**, 2341-2347, **1995**.
49. Voll, D., et alli, “Dehydration process and structural development of cordierite ceramic precursors derived from FTIR spectroscopic investigations”, *Physical Chemical Minerals*, **29**, 545-551, **2002**.
50. Takahashi, R., et alli, “High surface-area silica with controlled Pore Size Prepared from nanocomposite of silica and citric acid”, *Journal Physical Chemistry B*, **104**, 12184-12191, **2000**.
51. Select Powders Diffraction data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, index card **14-0249**.
52. Select Powders Diffraction data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, index card **13-0293**.
53. Select Powders Diffraction data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, index card **21-1152**.
55. Broudic, J.C., et alli, “Studies on synthesis and sintering of cordierite”, *Materials Science and Engineering*, **A109**, 253-259, **1989**.
56. Tese de Doutorado Thim, G.P. “Mulita:síntese por processamento sol-gel e cinética de cristalização”, Instituto de Química/UNICAMP, janeiro, **1997**.

Capítulo 8

8. ANEXOS

8.1. Determinação da concentração da sílica por titulação.⁴⁰

Foram retiradas três alíquotas, de 10 mL cada, do sol de ácido silícico passada pela resina. As três alíquotas foram tituladas utilizando-se procedimentos independentes entre si. O valor médio das três titulações foi usado para a determinação da quantidade de silício na amostra.

Em cada uma das alíquotas adiciona-se 10 mL de água destilada e dissolvem-se 3,0 g de NaF (PA. - Merck). Terminada a dissolução, acrescenta-se 36 gotas de HF (48 % - Merck) e 40 gotas do coquetel de indicadores composto pela mistura de 1/1 (v/v) da solução alcoólica 0.1 % (m/m) de fenolftaleína e da solução aquosa 0,2 % (m/m) do azul de bromotimol. Com o uso de uma bureta titula-se a mistura com uma solução aquosa de NaOH (PA – Vetec) com concentração próxima de 3 mol/L, até obter-se uma coloração azul esverdeada. A seguir adiciona-se no titulado 200 mL de água destilada aquecida a 100 °C. Anota-se o valor do volume ocupado pelo NaOH na bureta e adiciona-se novamente NaOH até que a solução apresente uma coloração azul cobalto (desvio relativo 3%).

A variação do volume do NaOH foi utilizado para a determinação da concentração de Si, sabendo-se que a titulação ocorre segundo a seguinte equação química:



8.2. Pré tratamento da resina catiônica.

A resina catiônica (IR120 Rohm & Haas) foi inicialmente imersa em uma solução de HCl (P.A.- Nuclear) por 24 horas e depois filtrada e lavada com água destilada até o pH do filtrado atingisse o pH da água de lavagem, medido com papel indicador de pH.^{1,2}

8.3. Pós tratamento da resina catiônica.

Depois do uso com a solução de metassilicato de sódio, a resina foi misturada com uma solução aquosa de 3 mol/L de NaOH (P.A.- Vetec), em quantidade suficiente para cobri-la totalmente por 24 horas. A seguir foi lavada com água destilada até o pH da água sobrenadante atingisse o pH da água lavagem. A seguir foi adicionada uma solução aquosa de HCl 10 mol/L até o recobrimento da resina. Nesta condição a resina fica em condições de armazenamento até o próximo uso.