

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

MULITA: SÍNTESE POR PROCESSAMENTO
SOL-GEL E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Gilmar Patrocínio Thim

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Janeiro/1997

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Thim, Gilmar Patrocínio
T348m Mulita : síntese por processamento sol-gel e cinética de
cristalização. / Gilmar Patrocínio Thim. -- Campinas,
[SP : s.n.], 1997.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

I. Sílica. 2. Alumina. 3. Cinética. I. Bertran, Celso
Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas. Ins-
tituto de Química. III. Título.

UNIDADE	IQ
N.º DE COPIAS	
T/UNICAMP	
T348m	
V.	
29751	
Fi.	281/97
C	[x]
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/01/97
N.º CPD	0009793-9

PALAVRAS AOS JOVENS DE ESPÍRITO

Há milhões de anos, uma pequena estrela de uma distante galáxia do universo, de repente se apagou. Sua luz, porém, percorrendo espaços inconcebíveis, continua chegando até nós. Já iluminou muitas gerações, encantou trovadores e bardos medievais; assistiu a romances perdidos na noite dos tempos; guiou muitos caminheiros errantes, nas estradas insólitas do mundo. E quiçá tenha se ofuscado com o brilho incomum da estrela maior, que guiou os passos de pastores e de reis à gruta de Belém.

Também o espírito humano é uma fonte de luz acesa pelo Criador em nossa mente. Se alimentada pelo estudo, azeitada pela pesquisa constante da verdade, inspirada pelo desejo de aprender e de servir - pode o frágil corpo apagar-se, consumir-se, ser tragado pela noite da morte, porque aquela frágil luzinha continuará a brilhar através dos séculos, inspirando sentimentos nobres aos corações orientando a caminhada das gerações novas, e abrindo novos campos "a busca" da verdade.

Dois mil anos passados, os homens da era eletrônica, como nós que preparam suas viagens à Lua, como um derivativo à monotonia dos fins de semana, ainda encontram nos textos de Platão, na vida e nos exemplos de Sócrates, nas elucubrações de Aristóteles elementos para a renovação dos estudos.

Milhares de anos transcorridos, e ainda Buda e Confúcio continuam a iluminar os cérebros de milhões de pessoas com seus sábios ensinamentos.

Centenas de séculos não bastaram para ofuscar as palavras de Cristo, que as multidões repetem diariamente, e que, no silêncio das angústias escondidas, falam mais alto ao coração do homem.

E na esteira da luz desses grandes mestres, outros menores, que consumiram suas existências na solidão encantada dos laboratórios, nos campos, nas montanhas, nos oceanos - incansáveis pesquisadores do mistério da criação, lançaram poderosos telescópios para pesquisar o segredo do universo, e atrás deles o pequeno universo de suas mentes florescia em milhares de conhecimentos novos, como um campo fértil onde Deus semeia intuições geniais. O macrocosmo e o microcosmo defrontando-se e observando-se, na ânsia de se compreenderem. Deus e o homem procurando-se na exaltação da Sabedoria, que é o Amor.

Os jovens devem compreender, desde agora, que todo esforço é válido, quando se trata de conquistar verdade. Porque Cristo disse: a Verdade vos libertará. Mas ela não se deixa conquistar de uma vez. Cada qual acrescenta um pouco de seu esforço, e sua perseverança é recompensada com uma pequena parcela da Verdade, suficiente, às vezes para iluminar várias gerações.

Basta correr os olhos pela História, e fazer um paralelo entre as velhas carroças de combate e os modernos supersônicos; entre as frágeis pirogas e os modernos transatlânticos; entre os modelares ensinamentos de Hipócrates, e os sensacionais transplantes de órgãos humanos.

Mas para chegarmos a isto, milhares de pequenos conhecimentos foram somados, dia a dia, através dos séculos; anônimos pesquisadores gastaram a sua existência para reunir dados que pareciam inúteis, mas que foram essenciais aos trabalhos daqueles que os sucederam. Em todos os campos - na literatura, nas artes plásticas, nas ciências puras e exatas - uma plêiade de iluminados foi construindo com as luzes de seu saber, com dedicação incansável e entusiasmo criador, a fantástica plataforma dos conhecimentos humanos, que hoje permitem a projeção do homem, não só fora de si mesmo (na Psicologia, na Psicanálise), mas fora do seu habitat natural.

Para iluminar, com a sua insaciável curiosidade, outros mundos e comungar com outras possíveis civilizações os mistérios da criação.

De Homero a Carlos Drummond de Andrade, de Hipócrates a Barnard, do mitológico Pã ao nosso antológico Chico Buarque, de Sócrates a Farias Brito, do primeiro aluno de Aristóteles à criança que se inicia nos segredos das letras - todos são importantes como construtores da civilização. Todos contribuem durante o instante de sua existência.

Essa contribuição, essa participação de todos é fundamental, necessária, urgente.

Ao iniciar o estudo, deve o estudante compreender que está empreendendo um caminho sulcado a milhões de anos, mas onde, a todo momento, podem ser abertas novas trilhas para o desconhecido. E deve somar o seu esforço, conscientemente, ao daqueles que o precederam para que a cadeia não se interrompa jamais.

TORRIERI GUIMARÃES

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran, pelas valorosas discussões e ensinamentos de vida.

Ao Luciano Milanelo Nogueira e à Patrícia T. de Lima pela constante colaboração no desenvolvimento experimental.

Aos técnicos pela realização das análises instrumentais.

Ao Oswaldo pela constante colaboração nos momentos mais difíceis da execução do projeto de pesquisa.

À todos os meus amigos, que proporcionaram momentos especiais no decorrer desses anos de convívio.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Nidi e ao Arthur

ABSTRACT

In this work, mullite was synthesized by the sol-gel process. Sodium metasilicate, aluminium salts and urea were used as reagents. Three original synthesis routes were developed, in order to compare the xerogel homogeneity.

The xerogel calcination generated a mixture of silica and alumina with different particle sizes, prior to the mullite crystallization. The particle size is dependent of the process route and the xerogel composition.

The xerogel formed by aluminum hydroxide and silica (Xerogels IA e IB) showed no aging process, while the xerogel formed by silica, aluminum nitrate and urea (Xerogel II) did not age.

The Xerogel II crystallized mullite at low temperature (~ 1050 °C). The kinetics of the mullite crystallization was studied by Avrami model. The experimental data agreed to the Avrami model only at higher temperatures (~ 1100 °C). This is an indication of the crystallization process is controlled by mass diffusion at lower temperatures.

The activation energy of the mullite crystallization process was determined and compared to the literature results. This comparison indicated that silica-alumina mixtures resulted from the Xerogel II is more homogeneous than silica-alumina resulted from colloidal silica and bohemite. However, the first mixture is less homogeneous than silica alumina mixtures resulted from xerogel prepared with TEOS and aluminum nitrate.

RESUMO

Neste trabalho obteve-se a síntese da mulita pelo processo sol-gel. Foram utilizados como reagentes para síntese o metassilicato de sódio, sais de alumínio e uréia. Três rotas originais de síntese da mulita foram desenvolvidas para poder-se comparar a homogeneidade de diversos xerogéis.

As calcinações dos diferentes xerogéis geraram uma mistura de sílica e alumina com partículas de diferentes tamanhos, antes da cristalização da mulita. O tamanho das partículas é dependente da rota de processo utilizada e a composição do xerogel.

O xerogel formado por hidróxido de alumínio e sílica (Xerogéis IA e IB) apresentaram um processo de envelhecimento, enquanto que o xerogel formado por sílica, nitrato de alumínio e uréia não apresentaram sinais de envelhecimento.

A mulita cristalizou-se a baixa temperatura (~1050 °C) pela calcinação do Xerogel II. Foi estudada a cinética de cristalização da mulita através do modelo de Avrami, o qual mostrou uma boa concordância com os dados experimentais somente para as calcinações realizadas em temperaturas mais elevadas (~1100 °C). Isto é uma indicação que o processo de cristalização é controlado pelo transporte de massa nas calcinações realizadas à baixa temperatura.

A energia de ativação do processo de cristalização da mulita foi determinada e comparada com os valores apresentados na literatura. Esta comparação indicou que a mistura de sílica e alumina resultante da calcinação do Xerogel II é mais homogênea que a mistura resultante da calcinação de um xerogel preparado com sílica coloidal e boemita. Entretanto, a mistura resultante do Xerogel II é menos homogênea do que a mistura resultante da calcinação de um xerogel preparado com TEOS e nitrato de alumínio.

ÍNDICE

1.0 - INTRODUÇÃO.....	17
1.1 - GÉIS	18
1.1.1 - Géis de materiais inorgânicos	19
1.1.2 - Géis provenientes de alcóxidos metálicos	20
1.1.3 - Géis provenientes de sistemas coloidais.....	22
1.1.4 - Estabilidade dos Sóis	31
1.1.5 - Cinética de formação dos géis	31
1.2 - MULITA	33
1.2.1 - Fases cristalinas da mulita	34
1.2.2 - Caracterização do aluminossilicato espinélio	35
1.2.3 - Propriedades da mulita	35
1.2.4 - Aplicações tecnológicas da mulita	38
1.2.5 - Rotas de síntese da mulita	38
1.2.6 - Intermediários e temperatura de cristalização da mulita	47
1.2.7 - Cinética de cristalização da mulita	49
1.3 - Propostas do trabalho	51
2.0 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	54
2.1 - Preparação dos géis e rotas de síntese da mulita.....	54
2.1.1 - Procedimento I	55
2.1.2 - Procedimento II	59
2.2 - Variação da velocidade de acidificação das soluções de metassilicato de sódio	61

2.3 - Variação do pH em função do tempo de adição da solução ácida	62
2.4 - Cinética de cristalização da mulita. Obtenção dos parâmetros para o modelo de Avrami	62
2.5 - Instrumentação e técnicas analíticas utilizadas na caracterização dos materiais	65
3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
3.1 - Formação de géis de sílica a partir da solução aquosa de metassilicato de sódio	68
3.1.1 - Estabilidade sóis de sílica em função do pH e da força iônica	71
3.1.2 - Mecanismo de crescimento e agregação de sóis de sílica	74
3.1.3 - Caracterização dos géis em função do tempo de adição de ácido	76
3.1.4 - Determinação do tempo de adição do ácido para a preparação de géis precursores da mulita	78
3.2 - A formação dos xerogéis - Análise dos processos associados à secagem e manutenção da homogeneidade	79
3.2.1 - Secagem do gel	80
3.3 - Composição dos xerogéis	84
3.3.1 - Xerogel IA	84
3.3.2 - Xerogel IB	86
3.3.3 - Xerogel II	87
3.3.4 - Comparação dos mecanismos de transformação dos Xerogéis I e II em misturas de sílica e alumina	90
3.4 - Homogeneidade das misturas de sílica e alumina	96
3.4.1 - Comparação da homogeneidade das misturas de sílica e alumina preparadas a partir dos Xerogéis IA e IB	98

3.4.2 - Formação de aglomerados formados no Xerogel IB	99
3.4.3 - Formação de aglomerados no Xerogel IA	99
3.5 - Caracterização e mecanismo de formação da mulita	101
3.6 - Cinética de cristalização da mulita preparada a partir do Xerogel II	102
3.6.1 - Análise qualitativa da cinética de cristalização da mulita	102
3.6.2 - Análise quantitativa da cinética de cristalização da mulita - Modelo de Avrami	106
3.6.3 - Análise microestrutural	123
3.6.4 - Homogeneidade do Xerogel II. Comparação com os xerogéis da literatura	128
4.0 - CONCLUSÃO	140
5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
APÊNDICE I - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTOS	151
I.1 - Tratamento da resina trocadora de íons	151
I.2 - Titulação de silício	152

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática de um sol (A), um gel (B) e um precipitado (C). Apesar da representação bidimensional, a Figura representa sistemas tridimensionais [8].....	19
Figura 1.2 - Representação esquemática da formação de uma dupla camada elétrica na superfície de uma partícula.....	28
Figura 1.3 - Variação da energia potencial total e da somatória das energias de repulsão e de atração entre as partículas.....	30
Figura 1.4 - Variação da energia potencial total em função da distância entre as partículas para diversas larguras de dupla camada. A largura da dupla camada aumenta de A para D.....	31
Figura 1.5 - Representação esquemática da passagem de um sol para um gel. O processo tridimensional está representado bidimensionalmente.....	32
Figura 1.6 - Comparação do compromisso entre o módulo de ruptura à flexão e a tenacidade à fratura para várias cerâmicas [54].....	37
Figura 1.7 - Comportamento da microdureza com a temperatura para vários materiais cerâmicos [54, 58, 59].....	37
Figura 1.8 - Estabilidade do sol de sílica [54]. (A) Na ausência de sais e (B) na presença de sais.....	42
Figura 2.1 - Fluxograma da síntese da mulita pelo Método "IA".....	57
Figura 2.2 - Fluxograma da síntese da mulita pelo Método "IB".....	58
Figura 2.3 - Fluxograma esquemático da síntese da mulita pelo Procedimento II.....	60
Figura 2.4 - Curva de calibração para a determinação da massa de mulita formada. Retra ajustada por regressão linear, onde: coeficiente linear= $0,00 \pm 0,05$, coeficiente angular $2,78 \pm 0,08$ e coeficiente de correlação $R=0,99869$	64
Figura 3.1 - Variação do tempo de gelatinização com o tempo de adição de ácido.....	72
Figura 3.2 - Variação do pH da solução de metassilicato em função do tempo de adição do ácido. Na Figura (A) significa tempo de adição de ácido sulfúrico de 5 minutos e (B) tempo de adição ácido sulfúrico de 25 minutos.....	73

Figura 3.3. Termograma de um xerogel preparado pelo Procedimento IA (Xerogel IA).....	85
Figura 3.4. Termograma de um xerogel de sílica.....	85
Figura 3.5 - Termograma do Xerogel II.....	88
Figura 3.6 - Termograma do nitrato de alumínio.....	88
Figura 3.7 - Espectro no infravermelho de misturas de nitrato de alumínio e de uréia.....	91
Figura 3.8 - Difrátogramas de raios-X de amostras do Xerogel IA calcinado a 1050°C por 18 horas. A amostra 2 é 30 dias mais velha do que a amostra 1 e a amostra 3 é 45 dias mais velha do que a amostra 1. As idades dos xerogéis foram medidas a partir da data de calcinação da amostra 1. M=mulita e E=espinélio.....	94
Figura 3.9 - Difrátograma de raios-X de uma amostra do Xerogel IA calcinado a 1050°C por 18 horas. Xerogel envelhecido por 15 dias. M= mulita e E= espinélio.....	94
Figura 3.10 - Difrátogramas de raios-X de amostras preparadas a partir dos Xerogéis IA e IB (recém preparados) e calcinadas à 1050°C por 18 horas. M=mulita e E=Espinélio.....	97
Figura 3.11 - Difrátogramas de raios-X de amostra preparada a partir do Xerogel II (recém preparado) e calcinada 1050°C por 18 horas. M=mulita e E=Espinélio.....	97
Figura 3.12 - Difrátogramas de raios-X de amostras preparadas a partir da calcinação dos Xerogéis IA e IB (recém preparados). (IA) . = amostra preparada pela calcinação do Xerogel IA a 1060°C por 72 horas. (IB) = amostra preparada pela calcinação do Xerogel IB a 1140°C por 60 horas. M=mulita e E=Espinélio.....	98
Figura 3.13 - Cristalização da mulita na temperatura de 1050°.....	103
Figura 3.14 - Fração de mulita formada em função do tempo de calcinação a 1020°C. A Curva foi ajustada pelo programa Origin 3.5 segundo a equação: $\alpha=1-\exp(-\kappa t^{\kappa})$; onde $\kappa=3,1$	116
Figura 3.15 - Fração de mulita formada em função do tempo de calcinação a 1050°C. A Curva foi ajustada pelo programa Origin 3.5 segundo a equação: $\alpha=1-\exp(-\kappa t^{\kappa})$; onde $\kappa=3,1$	116

Figura 3.16 - Fração de mulita formada em função do tempo de calcinação a 1100°C. A Curva foi ajustada pelo programa Origin 3.5 segundo a equação: $\alpha=1-\exp(-Bt^\kappa)$; onde $\kappa=3,1$	117
Figura 3.17 - Comportamento do logaritmo natural de B com o inverso da temperatura absoluta.....	122
Figura 3.18 - Microfotografia mostrando as partículas presas na resina epóxida.....	126
Figura 3.19 - Microfotografia mostrando uma partícula que foi analisada.....	126
Figura 3.20 - Microfotografia mostrando os cristalitos de mulita.....	126
Figura 3.21 - Microfotografia da amostra 02, calcinada a 1100°C por 100 minutos.....	127
Figura 3.22 - Microfotografia da amostra 05, calcinada a 1100°C por 500 minutos.....	127
Figura 3.23 - Curva para a determinação de energia de ativação aparente.....	131
Figura 3.24 - Diagrama TTT para a formação de 50% de mulita, a partir de diversos precursores. As letras ao lado de cada reta indicam a síntese utilizada, conforme a Tabela 3.13.....	136

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Tipos de Dispersões Coloidais.....	23
Tabela 1.1 - Resumo das Principais Rotas de Síntese para O símbolo* significa que a informação não foi citada na referência.....	46
Tabela 1.2 - Dependência da Temperatura de Formação de Alumina com Procedimento utilizado para Precipitação do Hidróxido de Alumínio.....	48
Tabela 3.1 - Variação da Velocidade Média de Cristalização da Mulita.....	104
Tabela 3.2 - Resoluções para os Casos limites da integral 3.2.....	109
Tabela 3.3 - Situações de contorno das equações 3.7 a 3.12. Onde r^* significa a razão entre os tempos necessários para que ocorra 75% e 25% de transformação de nova fase.....	111
Tabela 3.4 - Cálculos para a determinação da fração de mulita formada (α) para a calcinação do Xerogel II a 1020°C. utilizada na confecção da Figura 3.14.....	113
Tabela 3.5 - Cálculos para a determinação da fração de mulita formada (α) para a calcinação do Xerogel II a 1050°C, utilizada na confecção da Figura 3.15.....	114
Tabela 3.6 - Cálculos para a determinação da fração de mulita formada (α) para a calcinação do Xerogel II a 1100°C, utilizada na confecção do gráfico da Figura 3.16.....	115
Tabela 3.7 - Determinação do valor de r^* para o processo de formação da mulita a partir da calcinação do Xerogel II.....	119
Tabelas 3.8 - Tratamento dos dados experimentais para a confecção do gráfico da Figura 3.17.....	121
Tabela 3.9 - Porcentagem massa/massa de mulita formada nas microfotografias.....	125
Tabela 3.10 - Tratamento dos dados experimentais para o cálculo da energia de ativação aparente. Os dados apresentados na tabela foram utilizados para confecção do gráfico da Figura 3.23.....	130
Tabela 3.11 - resumo de processos sol-gel que utilizam diferentes reagentes e alguns valores de energia de ativação aparente.....	132

Tabela 3.12 - Descrição das sínteses utilizadas para a comparação da homogeneidade.....	134
Tabela 3.13 - Dados para a confecção da Figura 3.24.....	135
Tabela 3.14 - Temperatura necessária para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita nos xerogéis calcinados por 100 minutos.....	137

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO

A Introdução Teórica deste trabalho será apresentado na seguinte seqüência:

Inicialmente, serão analisados: a potencialidade tecnológica do uso do processamento sol-gel na síntese de novos materiais, os métodos de obtenção de géis de materiais inorgânicos, dando maior ênfase aos processos que utilizam dispersões coloidais, os fatores que afetam a estabilidade dos sistemas coloidais.e as propriedades que tornam a mulita um material cerâmico com grande aplicação tecnológica.

Será feito também um estudo sobre as rotas de sínteses que são utilizadas para a formação da mulita, identificando, quando possível, os intermediários e as temperaturas para sua cristalização em cada rota analisada.

Um modelo para o estudo de reações no estado sólido desenvolvido por Avrami [1-3] será apresentado acompanhado de uma minuciosa discussão das condições de contorno que permitam a sua aplicação aos dados da cinética de cristalização da mulita .

Finalmente, serão apresentados as propostas e objetivos deste trabalho de pesquisa e quando couber, os métodos que serão utilizados para obter-se os resultados desejados.

1.1 - Géis

Misturas de substâncias, na forma de géis e de colóides são muito comuns na natureza. A gelatina caseira e certas tintas são alguns exemplos de géis e de dispersões coloidais [4,5]. Estes sistemas têm sido estudados desde o século passado e Graham (1861) [4] é considerado o fundador da ciência dos colóides.

A físico-química dos géis começou a ser intensamente estudada nos últimos 40 anos e P.J. Flory [6] pode ser considerado um dos principais pesquisadores deste período. Inicialmente as propriedades físico-químicas dos géis de polímeros orgânicos foram profundamente estudadas, porém em virtude da possibilidade de obter-se materiais com grandes aplicações tecnológicas, atualmente o interesse no estudo de géis inorgânicos tem crescido muito.

A deposição de materiais super e semicondutores pela técnica de espalhamento rotativo [7,8], a preparação de algumas cerâmicas estruturais em temperaturas muito menores que aquelas necessárias pelos métodos convencionais [9] e a síntese do KTN, somente puderam ser realizadas através de processos que passem pela formação de um gel [10].

1.1.1- Géis de materiais inorgânicos

Um gel é formado quando uma grande quantidade de solvente é imobilizada, mecânica ou quimicamente, dentro de uma estrutura reticulada de partículas ou de macromoléculas. Estruturalmente um gel é muito semelhante a um sólido homogêneo, porém o interior da estrutura reticulada é totalmente preenchido pelo líquido interreticular (o solvente e as substâncias dissolvidas). As estruturas reticuladas são preferencialmente formadas por partículas longas ou planas, ligadas entre si por ligações químicas cruzadas ou fisicamente emaranhadas. Essas interações químicas ou mecânicas formam uma rede tridimensional que mantém o líquido na região interreticular [4].

Géis e precipitados são diferentes entre si na continuidade da estrutura reticulada e na disposição do solvente, como é mostrado na Figura 1.1. No gel, as partículas formam uma rede contínua, enquanto que no precipitado, os aglomerados de partículas formam pequenas redes separadas pelo solvente. No sol, as partículas mantêm-se isoladas umas das outras pelo solvente [11].

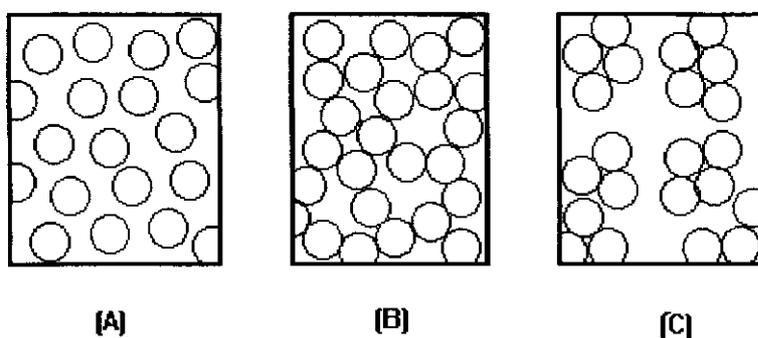


Figura 1.1 - Representação esquemática de um sol (A), um gel (B) e um precipitado (C). Apesar da representação bidimensional, a Figura representa sistemas tridimensionais [11].

Existem basicamente dois métodos importantes para a obtenção de géis de materiais inorgânicos. O primeiro deles parte de uma dispersão coloidal, onde o gel é formado através das interações partícula-partícula e partícula-solvente de um sistema coloidal. O segundo tem como precursores os alcóxidos metálicos, que são hidrolizados para a formação do gel.

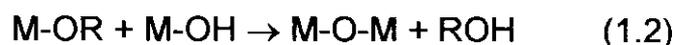
1.1.2- Géis provenientes de alcóxidos metálicos

Atualmente tem sido predominante na literatura métodos que mostram a preparação de géis inorgânicos a partir de alcóxidos. Esta ênfase no estudo de géis inorgânicos a partir de alcóxidos é resultante da possibilidade de obter-se géis com maior pureza e maior facilidade de controle da gelatinização do que nos processos que formam géis a partir de sistemas coloidais.

Os alcóxidos, com a fórmula geral $M(OR)_n$, onde M representa um metal e R um grupo alquila, podem ser obtidos a partir de álcoois, de hidróxidos metálicos ou de ácidos inorgânicos e a reação de hidrólise representa a primeira etapa no processo de sua gelatinização [12].



O composto M-OH pode reagir com o composto M-OR ou o M-OH, gerando estruturas condensadas:



Na gelatinização o processo envolvendo as reações de hidrólise e o processo de condensação ocorrem simultaneamente [12].

A velocidade da reação de hidrólise depende do alcóxido que está sendo utilizado na formação gel. Portanto, para obter-se géis multicomponentes, com uma composição química definida, é necessário um controle rígido da velocidade de hidrólise de cada alcóxido que compõe a mistura que irá gelatinizar.

O controle da velocidade de hidrólise tem sido feito pelo uso de alcóxidos com a mesma reatividade ou através do uso de “agentes estabilizadores”, os quais diminuem a reatividade do alcóxido mais reativo [12-14]. As seguintes substâncias quelantes têm sido utilizadas como agentes estabilizadores: glicóis [15], ácidos orgânicos [15-18] e β -dicetonas [17,19,20].

1.1.3 - Géis provenientes de sistemas coloidais

Os sistemas coloidais podem ser agrupados em três classificações [5]:

1. Dispersões coloidais. Estas são termodinamicamente instáveis, constituindo-se em sistemas irreversíveis, os quais não podem ser reconstituídos facilmente após a separação das fases.

2- Soluções de substâncias macromoleculares. Estas são termodinamicamente estáveis, constituindo-se em sistemas reversíveis, os quais podem ser reconstituídos facilmente após a separação das fases.

3- Colóides de associação. Estes são termodinamicamente estáveis e são constituídos por eletrólitos coloidais.

As partículas presentes numa dispersão coloidal são suficientemente grandes para permitirem a existência de superfícies de separação definidas entre as partículas e o meio no qual estão dispersas. As fases são conhecidas pelos termos “fase dispersa” e “meio de dispersão”. A fase dispersa é constituída pelas partículas e o meio de dispersão o meio no qual as partículas se distribuem. A natureza física de uma dispersão depende das características físico-químicas das duas fases constituintes do sistema coloidal.

A Tabela 1.1 apresenta os diversos tipos de dispersões coloidais em função da natureza da fase dispersa e do meio de dispersão.

Tabela 1.1 - Tipos de dispersões coloidais

Fase dispersa	Meio de dispersão	Nome	Exemplos
líquido	gás	aerossol líquido	Névoas, "sprays"
sólido	gás	aerossol sólido	fumaças, poeiras
gás	líquido	espuma	bolhas de soluções de sabão
líquido	líquido	emulsão	leite
sólido	líquido	sol	ouro coloidal
gás	sólido	espuma sólida	poliestirenos expandido
líquido	sólido	emulsão sólida	pérolas
sólido	sólido	suspensão sólida	plásticos pigmentados

Um sol pode ser formado por grandes moléculas ou pequenas partículas. Suas propriedades físico-químicas ocupam uma posição intermediária entre as soluções compostas por substâncias com baixa massa molecular e uma dispersão. Tipicamente as partículas coloidais medem de 20\AA à $0,2\ \mu\text{m}$ em pelo menos uma de suas dimensões e podem conter cerca de 10^3 a 10^9 átomos [21,22].

Partículas de um sol podem apresentar as mais diversas formas, entre elas pode-se citar: o óxido de vanádio (linear) [8], o óxido de ferro (lamelar) e o óxido de titânio (esférica) [4]. Algumas propriedades, por exemplo a viscosidade, dependem da forma da partícula e das características físico-químicas do sol.

As partículas de um sol estão em constante movimento. Estas são atraídas por forças de van der Waals e repelidas por forças eletrostáticas. Dependendo da carga elétrica superficial, a colisão entre duas partículas pode mantê-las unidas, formando uma nova partícula com dimensões maiores. As cargas superficiais das partículas podem

ser geradas através da adsorção preferencial de algum íon. Se o íon for o H^+ ou o OH^- , as cargas superficiais podem ser controladas pelo pH do líquido no qual as partículas estão dispersas.

A adsorção de uma substância na superfície da partícula é outro fator que pode contribuir para a estabilidade de sistemas coloidais. As partículas ficam recobertas pelas moléculas da nova substância e estas impedem que ocorra a união entre as partículas [4].

Os sóis podem ser preparados pela formação de aglomerados moleculares ou a partir de materiais no estado sólido (pó finamente dividido). A natureza e as propriedades do produto final dependem de uma série de parâmetros, entre eles: o solvente, o pH e a temperatura. Em função disto, normalmente as preparações são realizadas em pH próximo do ponto de carga zero, resultando em partículas de massa molecular elevada [4].

A preparação de um sol monodisperso depende da correlação entre as velocidades de nucleação e de crescimento das partículas. Se a velocidade de crescimento das partículas for muito maior do que a velocidade de formação dos núcleos, ocorrerá a formação de uma pequena quantidade de partículas, porém com grandes dimensões, por outro lado se a velocidade de crescimento das partículas for muito menor do que a velocidade de formação dos núcleos ocorrerá a formação de uma grande quantidade de partículas, porém de pequenas dimensões [1-3].

O tamanho das partículas também está relacionado com a sua solubilidade no líquido no qual estão dispersas. O modelo desenvolvido por Ostwald-Freundlich descreve o comportamento da solubilidade das partículas em função do seu raio. Este modelo mostra que partículas

pequenas, da ordem de 5 nm, tendem a dissolverem-se e reprecipitarem-se sobre partículas maiores. Este processo de dissolução/precipitação é chamado de *Ostwald ripening*. Como a solubilidade das partícula aumenta com a temperatura, existe uma dependência entre o tamanho das partículas e a temperatura [23].

O tamanho das partículas de um sol também é influenciado pelo mecanismo de sua formação. Matijevic e seus colaboradores mostraram que a formação de sóis, a partir de óxidos hidratados, era precedida pela formação de complexos metálicos dissolvidos. Estes complexos comportavam-se como sementes para a nucleação e interferiam no mecanismo de crescimento das partículas [24-26].

Estudos de sóis formados a partir de óxidos metálicos, entre os quais os óxidos de Cr, Al, Th, Fe, Cu e Ti, mostraram uma grande dependência entre a estabilidade, o tamanho e o formato das partículas com o pH, a temperatura, o tempo de envelhecimento e a natureza dos ânions presentes na solução. Foi observado pouca reprodutibilidade nas sínteses destes sistemas, provavelmente devido à complexidade dos parâmetros que controlam sua formação [24-26].

1.1.4 - Estabilidade dos Sóis

Neste trabalho os géis utilizados nas sínteses da mulita, foram preparados a partir de sóis. Portanto, será apresentada a seguir uma

discussão detalhada dos principais fatores que determinam as características deste sistema.

As partículas formadoras de um sol estão sujeitas às forças de atrações chamadas de forças de van der Waals, a qual é proporcional à polarizabilidade e inversamente proporcional à sexta potência de sua separação.

As forças de van der Waals resultam de três tipos de interações e se estendem por alguns nanômetros [27-28]:

- a) Dipolo-dipolo permanente (forças Keesom). Estas interações ocorrem entre partículas que apresentam momento de dipolo permanente, originando orientação mútua das partículas.
- b) Dipolo-dipolo induzido (forças Debye). Estas interações ocorrem entre partículas que apresentam momento de dipolo permanente e partículas apolares. As partículas que apresentam momento de dipolo permanente induzem o aparecimento de momentos de dipolo momentâneo nas partículas apolares.
- c) Dipolo-dipolo transitório (forças London). Estas interações ocorrem entre partículas apolares. As interações são devidas à polarização provocada em uma partícula pelas flutuações de distribuição de carga em outra partícula e vice-versa, gerando um momento de dipolo momentâneo.

As forças elétricas responsáveis pela repulsão entre as partículas são geradas pelas cargas elétricas distribuídas na superfície das partículas e o potencial elétrico resultante da distribuição destas cargas é descrito pelo modelo da dupla camada elétrica [27-28].

A intensidade da barreira resultante da força de repulsão depende do tipo e da quantidade de cargas ao redor da partícula. Estas cargas tendem a ser neutralizadas pelos íons de sinais opostos presentes na solução, chamados de *contra-íons*, os quais distribuem-se nas vizinhanças da partícula.

Os íons H^+ e os OH^- são determinantes da carga superficial dos óxidos hidratados, os quais estabilizam as partículas através da protonação ou desprotonação das ligações MOH. O pH no qual as partículas são neutras é chamado de *ponto de carga zero* (PZC), portanto abaixo do PZC as partículas são carregadas positivamente e acima do PZC são carregadas negativamente [29-30].

A carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos à ela. Os íons de cargas opostas (*contra-íons*) são atraídos pela superfície e os íons de carga de mesmo sinal (*co-íons*) são repelidos. Este fato, associado à tendência de mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação da dupla camada elétrica [31-34].

A dupla camada elétrica está ilustrada esquematicamente na Figura 1.2. A magnitude do potencial elétrico de superfície gerado pela carga superficial das partículas irá determinar a distribuição do potencial ao longo da solução ao redor da partícula.

O modelo da dupla camada considera a formação de uma camada interna denominada *Stern*, a qual inclui os íons adsorvidos e os *contra-íons* [35,36]. O Plano de Stern é definido como sendo um plano paralelo à superfície da partícula, sendo que este plano passa pelo centro dos *contra-íons*.

Além do Plano de Stern forma-se a camada difusa, constituindo a *camada de Gouy*, na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência elétrica local e do movimento térmico [33,36].

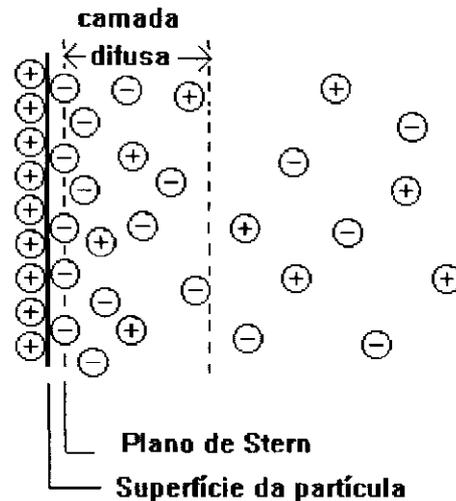


Figura 1.2 - Representação esquemática da formação de uma dupla camada elétrica na superfície de uma partícula.

A diferença no tratamento teórico usado para descrever as duas camadas está nas considerações sobre a pontualidade das cargas elétricas. Gouy supôs que as cargas fossem pontuais, porém o tamanho finito dos íons limita a fronteira interna da parte difusa da dupla camada, pois o centro de um íon só pode se aproximar de uma superfície carregada até a distância correspondente ao seu raio hidratado. Stern propôs um modelo considerando o raio do íon hidratado e a possibilidade da adsorção iônica, que resulta na localização dos centros de quaisquer íons adsorvidos na camada de Stern, ou seja, entre a superfície e o plano de Stern [31-36].

A estabilização de sóis é descrita pelo modelo chamado DLVO (Derjaguim, Landau, Verwey e Overbeek).

Derjaguim e Landau [32,33,36,37] e Verwey e Overbeek [32,33,36,38] desenvolveram, independentemente, uma teoria

quantitativa sobre a estabilidade de sistemas coloidais, a qual pode ser aplicada aos sóis. Nesta teoria a estabilidade dos sóis é tratada em termos das variações de energia provocadas pela aproximação das partículas. A teoria envolve estimativas da energia de atração (London e de van der Waals) e da energia de repulsão (superposição de duplas camadas elétricas), em função da distância interparticular.

A energia total de interação é obtida somando-se as energias de atração e repulsão, como ilustra a Figura 1.3. A energia de repulsão decresce como uma função exponencial da distância que separa as partículas, com um alcance da ordem da espessura da dupla camada elétrica e a energia de atração varia com o inverso da distância entre as partículas elevada a sexta potência.

Para pequenas distâncias irão predominar as forças atrativas e para as distâncias intermediárias, poderão predominar as forças repulsivas, dependendo dos valores reais das duas forças, como ilustra a Figura 1.4.

Se o máximo de energia potencial for grande em comparação com a energia térmica, kT , das partículas, o sistema deverá ser estável, caso contrário irá **flocular**. A intensidade da barreira energética que se opõe à floculação depende da magnitude do potencial no plano de Stern e do alcance das forças de repulsão.

O alcance das forças de repulsão depende da força iônica do meio, pois o aumento na concentração dos contra-íons provoca uma diminuição na espessura da dupla camada. Como a carga total proveniente do eletrólito necessária para neutralizar a carga superficial da partícula é a mesma, independente da força iônica do meio, em meios com força iônica maior, estas cargas (contra-íons) distribuídas no

eletrólito estão mais concentradas, resultando em uma dupla camada menos espessa.

Dependendo das características das forças de atração e repulsão, as curvas de energia potencial podem apresentar um mínimo secundário a uma distância relativamente grande entre as partículas. Se a energia potencial correspondente a este mínimo for grande quando comparada a kT , irão formar-se flóculos facilmente reversíveis. Supõe-se, por exemplo, que a flocculação no ponto mínimo secundário tem um papel importante na estabilidade de certas emulsões e espumas.

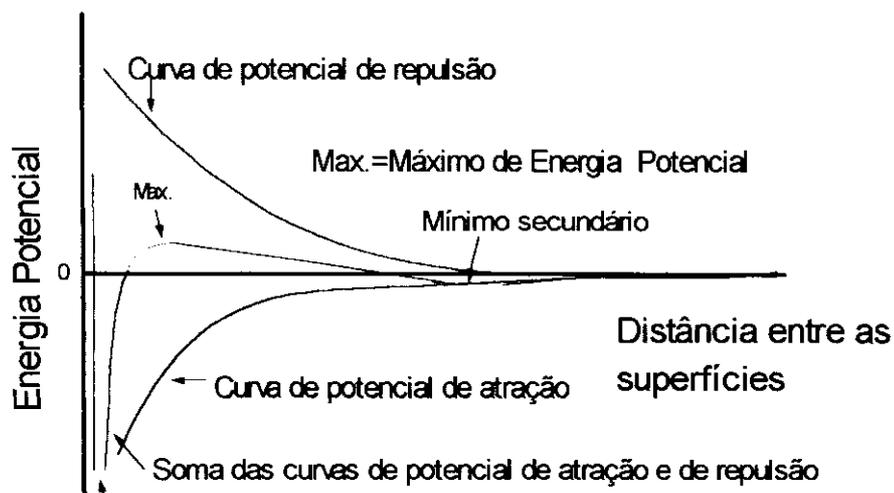


Figura 1.3 - Variação da energia potencial total e da somatória das energias de repulsão e de atração entre as partículas .

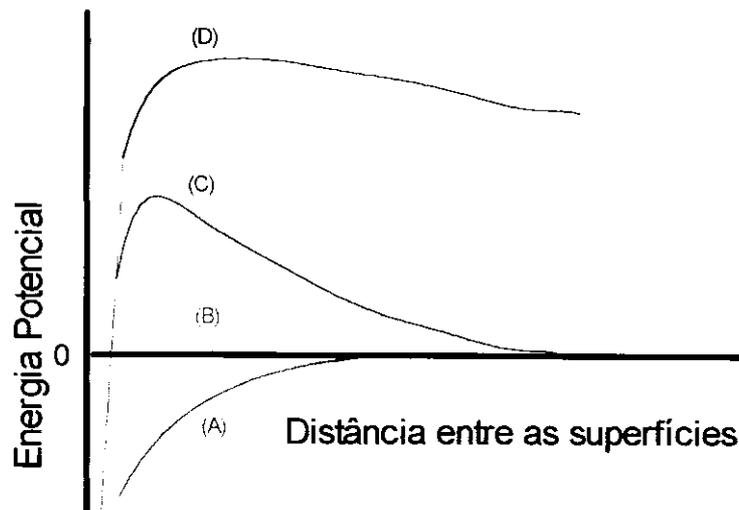


Figura 1.4 - Variação da energia potencial total em função da distância entre as partículas para diversas larguras de dupla camada. A largura da dupla camada aumenta de A para D.

1.1.5 - Cinética de formação dos géis

Na transformação de um sol em um gel ocorre inicialmente um lento aumento da viscosidade do sistema. Após esta etapa a viscosidade aumenta rapidamente e o gel se forma. A Figura 1.5 mostra esquematicamente o processo de passagem de um sol para um gel, onde pode-se verificar o crescimento das partículas, a união parcial entre elas e finalmente a formação da rede tridimensional do gel. Nesta Figura os espaços vazios representam as regiões ocupadas pelo solvente [39,40].

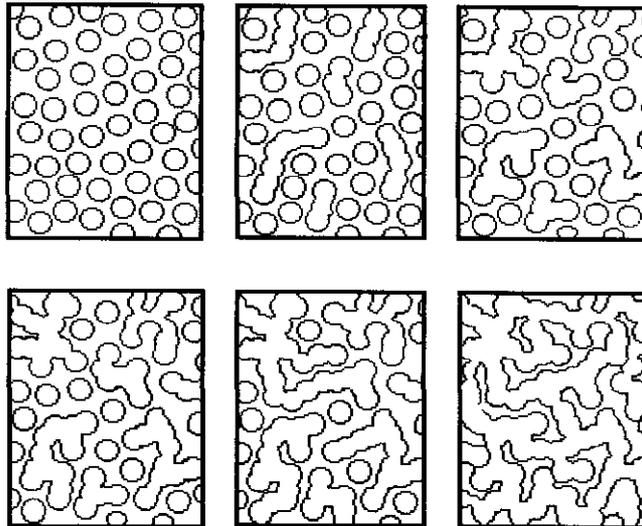


Figura 1.5 - Representação esquemática da passagem de um sol para um gel. O processo tridimensional está representado bidimensionalmente.

Um gel é um caso particular de um sistema floculado e a sua formação está correlacionada com a velocidade de crescimento das partículas e com a disponibilidade de núcleos. Como exemplo, pode-se citar o comportamento de um sistema coloidal constituído por partículas de sulfato de bário. Em concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} mol/L, basta a supersaturação para provocar uma extensa nucleação, mas o crescimento dos cristais é limitado pela pouca disponibilidade de íons presentes, resultando em um sol. Em concentrações um pouco mais elevadas, cerca de 10^{-2} mol/L, o grau de nucleação é praticamente o mesmo, porém há íons disponíveis para o crescimento dos cristais, formando-se um precipitado. Em concentrações mais elevadas, 2 a 3 mol/L, a elevada viscosidade do meio diminui a velocidade de crescimento dos cristais o suficiente para que ocorra uma nucleação acentuada, formando um grande número de partículas pequenas. Devido à proximidade das partículas, estas tenderão a ligar-se e a dispersão adquire o aspecto de um gel semi-sólido e translúcido [41].

1.2 - Mulita

O mineral mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) foi descoberto, em pequenas quantidades, na Ilha de Mull na Escócia e sua formação ocorreu pelo aquecimento de aluminossilicatos, causado pela atividade vulcânica [42].

Bowen e Grieg identificaram corretamente a mulita em 1924, corrigindo desta forma a identificação errônea como silimanita, encontrada em muitos trabalhos anteriores a esta data [43]. Estes autores observaram que a ocorrência da mulita como um mineral natural é muito rara na natureza, embora ele seja freqüentemente formada pelo aquecimento de aluminossilicatos a temperaturas maiores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

O estudo científico e tecnológico da mulita pode ser dividido em três períodos compreendendo: a diferenciação da silimanita, a determinação do diagrama de fase do sistema aluminossilicato e o estudo das suas propriedades termo-mecânicas e conseqüentemente suas aplicações tecnológicas.

No primeiro período, compreendido entre 1924 e 1950, os estudos se concentraram na caracterização estrutural da mulita e na sua diferenciação da silimanita. Os trabalhos mais relevantes deste período estão documentados em uma revisão publicada por Grofosit e Tamas [44].

O segundo período inicia-se em 1950 com as publicações de Bauer e colaboradores [45,46] sobre o crescimento do primeiro

monocristal de mulita. Como consequência destes trabalhos, foi colocada em dúvida a região correspondente a mulita, no diagrama de fases proposto em 1924 por Bowen e Greig [43], para o sistema Al_2O_3 e SiO_2 .

O trabalho de Davis e Pask publicado em 1971 [47] apresentou uma revisão detalhada sobre o diagrama de fases do sistema Al_2O_3 e SiO_2 . Apesar do detalhamento deste trabalho, ainda hoje existe uma grande controvérsia na determinação exata do campo correspondente a mulita.

O terceiro período começa em meados da década de setenta, com uma série de trabalhos sobre a caracterização das propriedades mecânicas da mulita. Estes trabalhos mostraram que a mulita apresenta propriedades termo-mecânicas que a torna um material com grandes aplicações tecnológicas. Algumas de suas propriedades são: baixa expansão térmica, baixa condutividade térmica e excelente resistência à flexão. Este período, que se estende até hoje, se caracteriza pelo estudo de aplicações da mulita como cerâmica estrutural, óptica e eletrônica [48-51].

1.2.1 - Fases cristalinas da mulita

A mulita apresenta duas estruturas cristalinas, as quais dependem da relação Al/Si do material. A mulita apresenta uma estrutura ortorrômbica, enquanto que mulitas ricas em alumina apresentam uma estrutura tetragonal. A estrutura ortorrômbica corresponde a uma cela unitária com os parâmetros iguais a: $a=0,76$ nm, $b=0,77$ nm, $c=0,29$ nm; e o cristal apresenta um desdobramento do

pico no difratograma de raios-X próximo a 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$), referente aos planos cristalinos 120 e 210. Normalmente a mulita preparada em temperaturas próximas de 1000°C apresenta uma estrutura tetragonal ($a=b$), resultando em um único pico no difratograma de raios-X em 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$) [50-51].

1.2.2 - Caracterização do aluminossilicato espinélio

A alumina reage lentamente com a sílica por volta de 500°C e forma um aluminossilicato de cristalinidade reduzida e rico em alumina chamado “espinélio” ($\sim 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Durante processos de síntese de mulita é comum o aparecimento desta fase, a qual é caracterizada pelos picos no difratograma de raios-X na posição 46 e 67° (2θ - $\text{CuK}\alpha$) [52,53].

1.2.3 - Propriedades da mulita

Mulita é conhecida como um dos principais constituintes das porcelanas e dos materiais refratários. Dokko e colaboradores, em 1977, foram os primeiros a preparar mulita com elevado grau de pureza e observaram que as suas propriedades termo-mecânicas possibilitariam a sua utilização em estruturas sujeitas a grandes esforços mecânicos e submetidas a temperaturas elevadas [49].

As propriedades mecânicas da mulita estão diretamente relacionadas as seguintes características do material: o tamanho dos poros, a uniformidade dos grãos e a quantidade de material vítreo nos

contornos de grãos. Estas características, por sua vez, estão ligadas aos processos de síntese [54].

A Figura 1.6 mostra uma comparação dos valores de módulo de ruptura à flexão e a tenacidade à fratura de várias cerâmicas normalmente empregadas com fins tecnológicos. A Figura 1.7 mostra o comportamento da microdureza do SiC, da mulita e da alumina em função da temperatura.

Pode-se observar que comparado à outras cerâmicas, os valores de diversas propriedades termo-mecânicas associados a mulita são menores, porém o que a torna um material de grande aplicabilidade é a pequena variação destes valores com a temperatura. Como é mostrado na Figura 1.7 a microdureza da mulita mantém-se praticamente constante da temperatura ambiente até 1300 °C [55-57].

As propriedades mecânicas da mulita variam muito pouco com a temperatura, a mulita apresenta uma expansão térmica menor que 0,1% abaixo de 300 °C e 0,1 a 0,7% na faixa de temperatura de 300-1200 °C. Esta é uma característica tecnologicamente importante, pois permite que um corpo constituído por este material varie muito pouco suas dimensões quando submetido a uma variação significativa da temperatura [57].

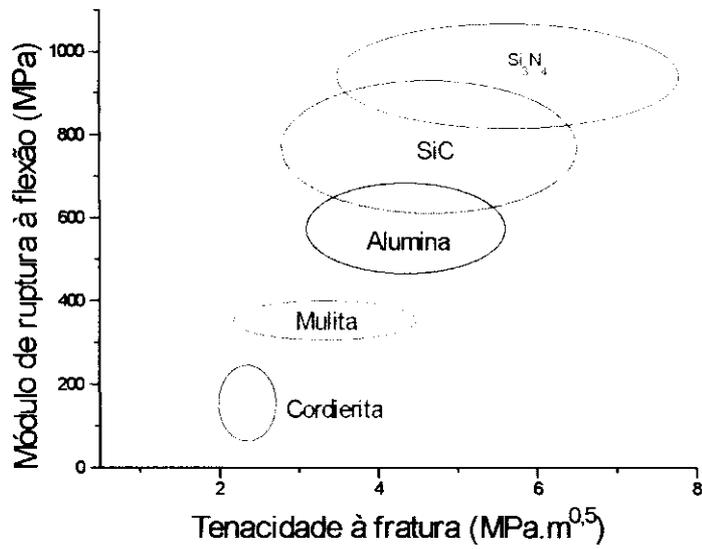


Figura 1.6 - Comparação do compromisso entre o módulo de ruptura à flexão e a tenacidade à fratura para várias cerâmicas [54].

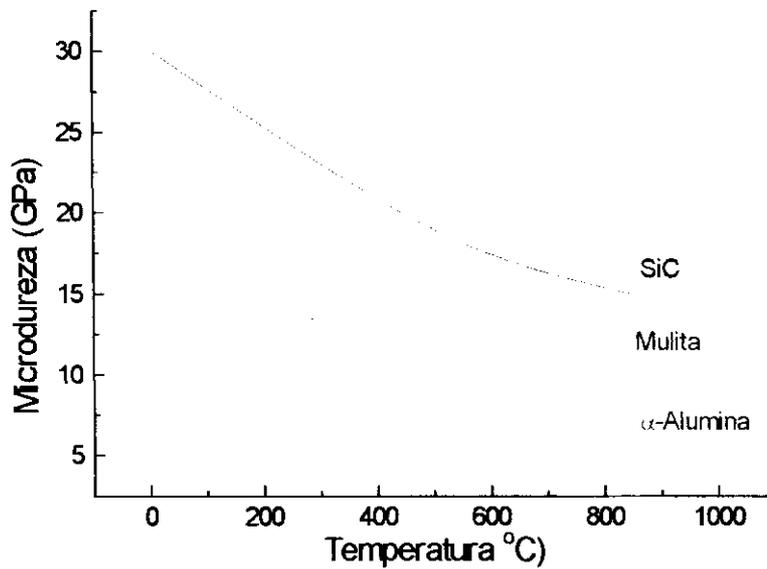


Figura 1.7 - Comportamento da microdureza com a temperatura para vários materiais cerâmicos [54, 58, 59].

1.2.4 - Aplicações tecnológicas da mulita

Nos últimos anos tem-se obtido mulita com elevado nível de pureza, aumentando a sua aplicação em corpos que são utilizados em altas temperaturas. Portanto, é esperado um significativo aumento nas aplicações tecnológicas da mulita no futuro [54].

Corpos constituídos de mulita e os seus compósitos são largamente utilizados em peças ou partes de peças sujeitas a temperaturas elevadas. Como exemplo pode-se citar: cadinhos, tubos para fornos, termopares, trocadores de calor de alta temperatura (1450 °C), partes de motores e como isolantes em componentes eletrônicos. Atualmente têm sido muito estudado o desenvolvimento de janelas ópticas de mulita, transparentes à luz visível e numa faixa de comprimento de onda no infravermelho (3 a 5 μm) [54].

1.2.5 - Rotas de síntese da mulita

Mulita tem sido sintetizada por métodos que podem ser agrupados em 3 categorias: pós reativos, fase líquida e sintetizada quimicamente. Sendo que, o último método permite obter mulita com elevado grau de pureza [54].

•Pós reativos

O processo convencional de preparação da mulita é a calcinação de pós reativos a temperaturas superiores a 1000 °C. Frequentemente têm sido usados como pós reativos, para a síntese da mulita, uma mistura de sólidos, tais como: óxidos, hidróxidos, sais e aluminossilicatos.

Os estudos iniciais de formação da mulita devem-se a Brindley e Nakahira [60-61], que a obtiveram pela decomposição térmica do caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A mulita também pode ser obtida através da decomposição térmica de vários aluminossilicatos. A cianita, a andalusita e a silimanita (todas com a composição Al_2SiO_5) transformam-se em mulita sob aquecimento em temperaturas elevadas e atmosfera oxidantes [62-64].

Industrialmente mulita é preparada pela calcinação de misturas de aluminossilicatos e bauxita, hidróxido de alumínio ou alumina, sendo o caulim o aluminossilicato mais utilizado. A mulita sintetizada por este método é utilizada para a fabricação de fornos, cadinhos e tubos [54].

A reação entre partículas de quartzo com tamanho de partícula de cerca de $2\mu\text{m}$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanho de partícula entre 0,3 - 0,5 μm forma mulita acima de 1400 °C [65], sendo necessárias temperaturas da ordem de 1600 a 1700 °C para se obter um rendimento elevado [66].

Para diminuir a temperatura de formação da mulita é necessário utilizar um nível de homogeneidade elevado da mistura precursora do material. Por este motivo, os aluminossilicatos naturais são muito

utilizados nos processos industriais. Os aluminossilicatos naturais mais utilizados são: caulim, pirofilita, silimanita, cianita e andalusita. Nestes compostos a homogeneidade entre o óxido de alumínio e a sílica, que formam a mulita, está em um nível superior do que aquele gerado pela mistura de sóis [54].

•Fase líquida

Monocristais de mulita foram sintetizados por Guse e Mateika [67,68] pelo método Czochralski, utilizando uma mistura fundida de Al_2O_3 e SiO_2 . Monocristais de mulita também foram obtidos por fusão zonal, com resfriamento lento, por Shindo [69].

Industrialmente este tipo de mulita é produzida em fornos de arco voltaico acima de 2000 °C. Os materiais de partida são alumina, quartzo, bauxita ou misturas de alumina com caulim. A composição química da mulita, preparada por este método, depende largamente da temperatura de cristalização, da velocidade de resfriamento e da composição química dos materiais de partida [54].

•Mulita obtida via processos químicos

Nesta categoria de síntese estão incluídas as sínteses que utilizam o processo sol-gel, a precipitação, a hidrólise, o *spray* pirólise e etc. Estes tipos de processos têm sido muito estudado nos últimos 10 anos em virtude do fato de poder-se cristalizar mulita, com elevada pureza, em temperaturas próximas de 1000 °C. Tem-se verificado que pequenas variações nos processos ou nos materiais utilizados,

provocam alterações significativas no mecanismo da síntese e na temperatura de cristalização da mulita.

De uma forma geral o processo sol-gel compreende processos de síntese envolvendo misturas de sóis ou misturas de sóis e sais.

No processo sol-gel as partículas têm tamanho da ordem de dezenas de nanômetros, enquanto que nos processos envolvendo misturas de pós este tamanho é da ordem de micrômetros. O tamanho das partículas nos dois processos é basicamente a grande diferença entre eles.

A Figura 1.8 mostra a estabilidade de sóis de sílica em diversas faixas de pH. Pode-se verificar que a estabilidade dos sóis de sílica é muito dependente do pH e da força iônica do meio.

Na ausência de sais, os sóis de sílica apresentam uma grande estabilidade acima de pH 6-7, sendo que acima de pH 11 os sóis são completamente solúveis. Na faixa de pH entre 5-6 apresentam um mínimo de estabilidade, onde a floculação ocorre facilmente e voltam a apresentar uma estabilidade crescente para pH menor do que 5, com um pico de estabilidade máxima próximo de pH 2.

Na presença de sais é observado uma diminuição da estabilidade dos sóis para pH acima de 6-7, sendo que pequenas concentrações salinas provocam uma mudança significativa na estabilidade dos sóis de sílica.

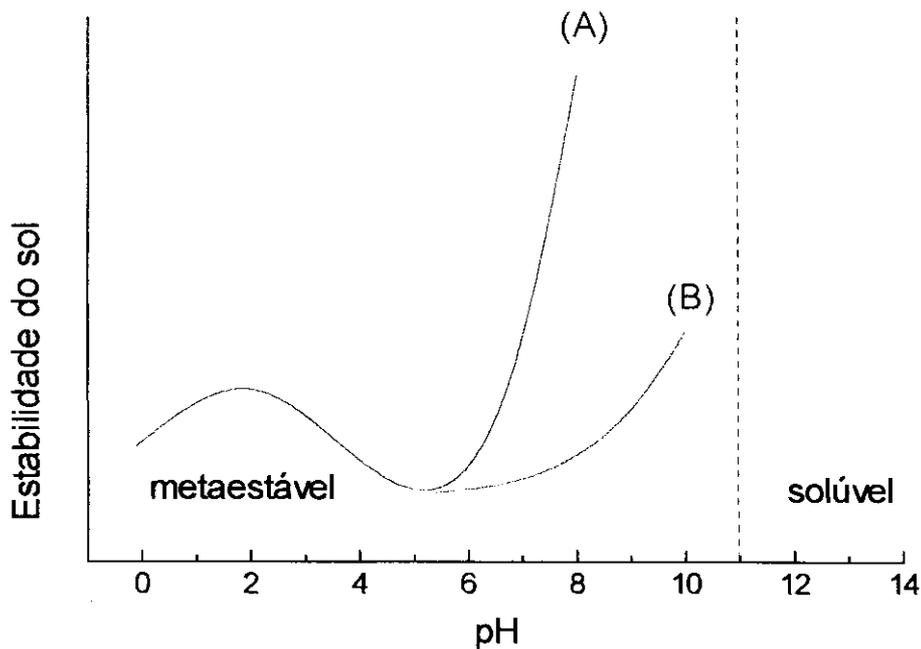


Figura 1.8 - Estabilidade do sol de sílica [54]. (A) Na ausência de sais e (B) na presença de sais.

Utilizando misturas de sóis de sílica e de alumina Ismail e colaboradores, conforme relatado na referência [65], Mizuno e colaboradores [70] e Somiya e colaboradores [71] obtiveram mulita entre 1200 a 1300 °C. A reação para a formação de mulita é a mesma reação que ocorre entre pós de sílica e alumina, porém numa temperatura cerca de 200 °C menor. Esta diferença deve-se ao menor tamanho das partículas envolvidas na reação.

Mizuno e colaboradores [70] sintetizaram mulita através de um método que passava pela formação de um gel. O gel era formado a partir de um sol de sílica misturado com diferentes tipos de sais de alumínio (cloreto, sulfato e nitrato). Durante as etapas de calcinação foi

observado a formação de uma fase espinélio, por volta de 1000 °C, seguida da formação de mulita em temperaturas superiores à 1200 °C.

Nishu e colaboradores, conforme relatado na referência [65], sintetizaram mulita através de um método no qual uma das etapas era um gel, porém, para a formação do gel foi utilizado um sol proveniente da dispersão de sílica gel em água fervente e uma dispersão coloidal de $\text{Al}(\text{OH})_3$, obtida através da precipitação com hidróxido de amônio. Neste último caso a mulita foi formada diretamente através da calcinação à 980 °C, sem a formação da fase espinélio.

A literatura tem reportado um grande número de trabalhos de síntese de mulita nos quais diversos sais de alumínio são a fonte de alumínio. Por outro lado, a maioria dos trabalhos tem usado como fonte de sílica os alcóxidos de silício, principalmente o TEOS (tetraetilortossilicato) e o TMOS (tetrametilortossilicato).

Ossaka preparou mulita através de silicato de sódio e alumem de potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), passando pela formação de um precipitado e longo período de lavagem para a remoção dos componentes indesejáveis. A mulita tetragonal formou-se após a calcinação a 910 °C por 5 horas e a fase ortorrômbica formou-se somente após a calcinação a 1250 °C por 5 horas, não observando-se a formação de fases espinélicas. O grande problema observado foi a manutenção da relação estequiométrica inicial entre alumínio e silício, em virtude da considerável solubilidade dos íons que continham silício nas condições de realização dos experimentos [51].

Os métodos de preparação utilizando um alcóxido de silício e um sal de alumínio têm sido estudados por muitos pesquisadores. Okada e

Otsuka [72] utilizaram TEOS e nitrato de alumínio dissolvidos em etanol e precipitados através da adição de amônia. Nestas condições considera-se que inicialmente ocorre a precipitação do hidróxido de alumínio e a seguir a coprecipitação de sílica. As partículas obtidas são muito pequenas, porém em virtude do processo de coprecipitação ocorre perda da relação estequiométrica. Supõe-se que as partículas sejam constituídas por um núcleo rico em alumina e uma camada externa rica em sílica. O mecanismo de formação da mulita passa pela formação da fase espinélio acima de 980 °C e a formação da mulita ocorre à 1150 °C após aquecimento por 24 horas.

Os métodos que utilizam alcóxido de alumínio e de silício para a obtenção de precipitados têm sido os mais estudados. Nestes métodos os alcóxidos são geralmente dissolvidos em etanol e precipitados através da adição de amônia [54] ou pela decomposição da uréia [54]. Em ambos os casos houve a formação da fase espinélio e de uma pequena quantidade de mulita na temperatura de cerca de 1000 °C, a mulita tornou-se o componente majoritário com a calcinação na temperatura de 1200-1300 °C.

Vários trabalhos têm sido publicados utilizando uma combinação de tetraetilortossilicato (TEOS) e vários sais de alumínio (nitrato, cloreto e sulfato) como materiais de partida para a síntese da mulita, sendo que em uma das etapas do processo ocorre a formação de uma fase gel. As condições experimentais nas quais são preparados estes géis têm determinado as características do mecanismo de formação da mulita. Quando a mulita é formada pela pirólise de um *spray* [73] ou através da formação de um gel obtido pela hidrólise lenta [74], a cristalização da mulita ocorre diretamente de uma matriz amorfa por volta de 1000 °C. No entanto, quando utiliza-se a hidrólise rápida

ocorre a formação da fase espinélica antes da formação da fase mulita [52].

A preparação da mulita utilizando uma solução alcoólica contendo uma mistura de alcóxidos passando por um gel tem sido muito estudada. Como fonte de silício têm sido utilizado, preferencialmente, o tetraetilortossilicato (TEOS) e o tetrametilortossilicato (TMOS) e como fonte de alumínio o isopropóxido de alumínio. Os géis são formados através da reação do alcóxido com a água através do uso de catalisadores básicos ou ácidos [71-77].

A calcinação dos materiais resultantes de géis, formados pela hidrólise catalisadas por um ácido, mostra a formação de uma fase espinélio antes da formação da mulita [65].

A calcinação dos materiais resultantes de géis formados pela reação entre a água e o alcóxido sem a utilização de nenhum catalisador, mais ácido ou básico do que a água, tem apresentado diversos mecanismos de formação da mulita, como exemplo pode-se citar: a formação da mulita diretamente de uma fase amorfa [77], a formação simultânea das fases mulita e espinélio [75,76], ou somente da fase espinélio [65].

A Tabela 1.2 mostra de forma resumida a correlação das principais rotas de síntese e dos materiais utilizados em cada rota com o mecanismo de formação da mulita e a sua temperatura de cristalização. Pode-se observar que para um mesmo tipo de processo, porém partindo-se de precursores diferentes, os mecanismos podem ser completamente diferentes. O mesmo é observado se forem utilizados os mesmos precursores, porém com rotas de sínteses diferentes.

Este conjunto de observações permite concluir que o mecanismo e a temperatura de cristalização da mulita dependem da história prévia do material calcinado.

Tabela 1.2 - Resumo das principais rotas de síntese para mulita. O símbolo * significa que a informação não foi citada na referência.

Reagentes	Fases formadas	Mulita (°C)	Refs.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~0,5 μm) e quartzo (~2 μm)	mulita	1500	[65,66]
Sóis de: Al_2O_3 e SiO_2	mulita	1200-1300	[65-71]
SiO_2 e sais de alumínio	solução→gel→ →espinélio→mulita	1200	[70]
Sílica gel e $\text{Al}(\text{OH})_3$	solução → gel → mulita	980	[65]
Alcóxido de Silício e sal de Alumínio (spray pirólise)	Solução→mulita	1000	[73]
Alcóxido de Silício e sal de alumínio (hidrólise lenta)	solução→gel→ xerogel→mulita	1000	[74]
Alcóxido de Silício e sal de alumínio (hidrólise rápida)	solução→gel→ espinélio→mulita	1200	[52]
Alcóxido de silício e de alumínio (catalisador ácido ou básico)	solução→gel→ espinélio→mulita	*	[65]
Alcóxido de silício e de alumínio (sem catalisador)	solução→gel→ 1-mulita 2-mulita+espinélio 3-espinélio	*	[65,75-77]

1.2.6 - Intermediários e temperatura de cristalização da mulita

Okada e Otsuka estudaram filmes finos de géis envelhecidos a temperatura ambiente e verificaram que o mecanismo de formação da

mulita a partir da calcinação a 1000 °C era muito dependente do tempo de envelhecimento dos géis. A calcinação de materiais provenientes de géis com idade inferior a 45 dias formava unicamente a fase mulita, aqueles com idade entre 45-100 dias formavam a fase espinélio em conjunto com a fase mulita e naqueles com idade superior a 100 dias a fase mulita desaparecia, formando unicamente a fase espinélio [78].

Estas mudanças no mecanismo de formação da mulita foram atribuídas a continuação do processo de polimerização da sílica durante o envelhecimento do gel. Sanz e colaboradores e Taylor e colaboradores também verificaram que somente materiais provenientes de géis recém preparados, formavam mulita na temperatura de 1000 °C. Estes autores observaram que estes materiais apresentavam no espectro de RMN de ^{27}Al um pico atribuído ao alumínio pentacoordenado, o qual desaparecia com o envelhecimento do gel [79,80]. O desaparecimento deste pico no espectro de RMN indicava que a mudança no mecanismo de formação da mulita, em virtude do envelhecimento do gel, estava relacionada com o envelhecimento do hidróxido (ou do óxido) de alumínio e não com o envelhecimento do gel de sílica.

A suposição de que as espécies $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH e até mesmo a Al_2O_3 estejam envolvidas no processo de envelhecimento do gel precursor de mulita, parece bastante razoável, pois elas existem em uma grande variedade de fases estáveis e o processo de envelhecimento poderia levar à uma mistura de fases ou a transformação da fase sintetizada em outra completamente diferente [81]. Portanto, se o processo de síntese não for muito bem controlado, não é possível obter-se a espécie desejada, principalmente com elevado grau de pureza.

A Tabela 1.3 mostra a temperatura para a formação de alumina a partir da decomposição térmica de hidróxido de alumínio. Pode-se verificar que dependendo da rota utilizada para a preparação do hidróxido de alumínio, a alumina forma-se em temperaturas diferentes [82].

Tabela 1.3 - Dependência da temperatura de formação de alumina com procedimento utilizado para precipitação do hidróxido de alumínio [82].

Hidróxido de alumínio precipitado através de:		Temperatura mínima de formação de alumina (°C)
Solução aquosa de amônia		1031
Dióxido de carbono		945
Vapor de amônia		475
Uréia		672
Piridina		478
Carbonato de amônio		409
Hidrazina		350

Os resultados obtidos por diversos pesquisadores e resumidos nas Tabelas 1.1 e 1.2, permitem concluir que as etapas intermediárias e a temperatura de formação de mulita são muito dependentes da rota e dos intermediários formados durante a síntese da mulita.

1.2.7 - Cinética de Cristalização da Mulita

O processo de cristalização da mulita tem sido estudado através do modelo desenvolvido por M. Avrami para a cinética de mudança de fases e através da microscopia eletrônica [53,83].

O modelo matemático proposto por Avrami para o aparecimento de uma nova fase em uma fase homogênea está sujeito a uma série de fatores tais como: a mudança de temperatura, a presença de núcleos e a possibilidade do sistema estar em uma região de metaestabilidade.

Inicialmente a velocidade de crescimento da nova fase é lenta, aumentando progressivamente no decorrer da transformação e tornando-se lenta novamente no final do processo. Este comportamento descreve a maioria dos casos onde ocorrem mudanças de fases. A quantidade da nova fase formada, em função do tempo é representada por uma curva do tipo sigmoidal.

Um grande número de investigações, teóricas e experimentais, têm sido feitas para a compreensão do mecanismo e cinética de mudança de fases. Esses estudos têm mostrado que a nova fase se forma a partir de uma certa quantidade de pequenas sementes, já existentes na fase antiga. Estas sementes são constituídas por: partículas que não pertencem ao sistema e com camadas adsorvidas semelhantes a nova fase, pequenas moléculas ou cristais da nova fase ou ainda, arranjos transitórios de partículas semelhantes à fase a ser formada.

No tratamento matemático, desenvolvido por M. Avrami, considera-se que existe uma certa quantidade fixa (N_0) de sementes da

nova fase por unidade de volume, da fase antiga. As sementes estão distribuídas aleatoriamente no interior da fase a ser transformada e a sua quantidade é uma função do tempo, da temperatura e do processo de síntese da fase antiga.

As sementes podem transformar-se em núcleos e estes aumentam gradativamente de tamanho formando a nova fase.

A quantidade inicial de sementes diminui com o tempo de duas maneiras: a primeira é através da sua transformação em um núcleo e a segunda através do seu englobamento por um núcleo em crescimento.

Algumas vezes é possível verificar experimentalmente, com o auxílio da microscopia, a quantidade e a velocidade de crescimento dos núcleos da nova fase no processo de mudança de fase. Se o núcleo cresce em um meio transparente e a nova fase não for transparente, a quantidade de núcleos pode ser determinada por contagem, caso contrário pode ser feita através da exposição dos núcleos pelo ataque químico.

Essas considerações constituem a base do modelo proposto por M. Avrami. Este modelo permite obter informações a respeito do tipo de nucleação do processo, se ela é instantânea ou progressiva e a respeito do tipo do formato do grão, se é linear, placa ou poliédrico.

No Capítulo de Resultados e Discussões deste trabalho serão apresentadas as correlações entre o modelo proposto por M. Avrami e os resultados experimentais .

1.3 - Propostas do Trabalho

Neste trabalho serão desenvolvidas três rotas originais de síntese da mulita pelo processo sol-gel. O metassilicato de sódio e os sais de alumínio (sulfato e nitrato) serão utilizados como precursores para a sílica e a alumina, respectivamente.

A composição dos xerogéis obtidos em cada rota de síntese será caracterizada através da análise termogravimétrica (TGA) e da espectroscopia no infravermelho. A partir da composição dos xerogéis será determinado o mecanismo de formação da mistura de sílica e alumina, precursora da mulita.

A homogeneidade relativa entre os precursores da mulita para cada rota de síntese, será comparada através da determinação da temperatura de cristalização da mulita.

O estudo do mecanismo de cristalização da mulita será realizado pela análise dos difratogramas de raios-X, através da identificação das fases cristalinas que se formam durante a calcinação do xerogel.

O estudo da cinética de nucleação e crescimento de grãos de mulita a partir da mistura de sílica e alumina será realizado utilizando-se o modelo cinético desenvolvido por Avrami e a Lei da dependência da velocidade das reações químicas com a temperatura, desenvolvida por Arrhenius. A energia de ativação do processo de cristalização da mulita, a partir de uma rota de síntese desenvolvida neste trabalho, será comparada com a energia de ativação para outros processos de síntese relatados na literatura. Essa comparação permitirá a análise do grau de

homogeneidade do material sintetizado durante este trabalho, em relação a alguns xerogéis relatados na literatura.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitirá a observação do formato dos cristalitos e a sua aglomeração, decorrentes do processo de cristalização da mulita.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.0 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 - Preparação dos géis e rotas de síntese da mulita.

Três rotas originais para a síntese da mulita foram estudadas. As rotas utilizaram um sol de partículas de sílica, sais de alumínio e uréia. Devido a semelhança na composição dos xerogéis provenientes de cada rota, estas foram divididas em dois procedimentos e denominados I e II. No Procedimento I, o sal de alumínio formou hidróxido de alumínio antes da formação da alumina e no Procedimento II a alumina formou-se diretamente a partir do sal de alumínio. No procedimento I foram estudados dois métodos de formação do hidróxido de alumínio, chamados de IA e IB.

Os Procedimentos de síntese I e II foram realizados com a finalidade de aumentar o conhecimento do mecanismo de reação do intermediário hidróxido de alumínio na síntese da mulita. Este estudo teve por finalidade analisar as diferenças de homogeneidade entre os xerogéis, pois os xerogéis constituídos por $\text{Al}(\text{OH})_3$ e preparados a partir de sais inorgânicos são mais fáceis de serem estudados do que aqueles preparados a partir de alcóxidos.

Durante a preparação dos géis a partir de soluções de metassilicato de sódio foi necessário que o pH da solução, originalmente entre 12 e 13, passasse para valores entre 2 e 3. A acidificação da solução foi realizada através da adição de uma solução ácida ou através do uso de resina trocadora de cátions.

A variação da velocidade de adição de ácido nas soluções de metassilicato de sódio mostrou a existência de uma correlação entre a

velocidade de acidificação desta solução e o tamanho das partículas constituintes dos sóis. Géis formados a partir de uma velocidade de acidificação lenta são constituídos por sóis com partículas maiores do que aqueles formados por acidificação rápida.

Como a maior homogeneidade do gel precursor da mulita resulta em menor temperatura de formação desta cerâmica, foi utilizado em todos os procedimentos uma metodologia que resultasse na maior velocidade de acidificação das soluções de metassilicato de sódio.

2.1.1 - Procedimento I

À uma solução aquosa de metassilicato de sódio, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PA, Quimis) 10% (m/m) foram adicionadas algumas gotas de azul de bromofenol. A esta solução, com pH na faixa de 12 a 13, foi adicionado rapidamente ácido sulfúrico 0,5M até a viragem do indicador ácido base, indicando que o pH da solução havia se reduzido para cerca de 3. A seguir foi adicionado sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (PA, Vetec) e uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (PA, Merck).

O sulfato de alumínio e uréia foram adicionados na solução precursora do gel na razão (mol/mol) 3/1 de Al para Si e na razão (mol/mol) 9/1 de uréia para silício.

Para a obtenção do hidróxido de alumínio a solução resultante foi tratada com hidróxido de amônio de duas formas diferentes, denominadas de métodos "IA" e "IB" de síntese de mulita.

• Método IA - Formação da mulita pela calcinação do Xerogel IA

A Figura 2.1 apresenta o fluxograma do processo de síntese da mulita pelo método IA. A solução obtida no Procedimento I foi deixada em repouso até a formação de um gel que não exsudasse água durante o corte mecânico. Após a gelatinização o gel foi seco na estufa a 50 °C por aproximadamente 10 dias.

O xerogel resultante foi moído e mantido sob atmosfera de vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ até que o filme líquido formado na superfície do pó apresentasse um valor de pH entre 7 e 8.

A atmosfera de vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ foi obtida colocando-se solução de amônia concentrada em uma cuba de vidro de 1000 mL até a formação de uma camada líquida de 2 cm de altura. Dentro desta cuba foi emborcado um béquer de 100 mL e em cima deste foi colocado o recipiente contendo a amostra a ser exposta. A cuba foi tapada e a solução de amônia concentrada trocada diariamente.

O material resultante foi seco novamente na estufa a 50 °C por 10 dias, moído e lavado com água destilada até apresentar resultado negativo ao teste de sulfato. Para o teste de sulfato foi utilizado uma solução aquosa com a concentração de 1 mol/L em cloreto de bário. O material resultante da etapa de lavagem foi seco a 50 °C por 10 dias e calcinado. As calcinações foram realizadas com os fornos muflas previamente aquecidos e as temperaturas determinadas por indicador de temperatura marca Cole-Parmer, modelo Digi-Sense, com termopar tipo K (cromel-alumel).

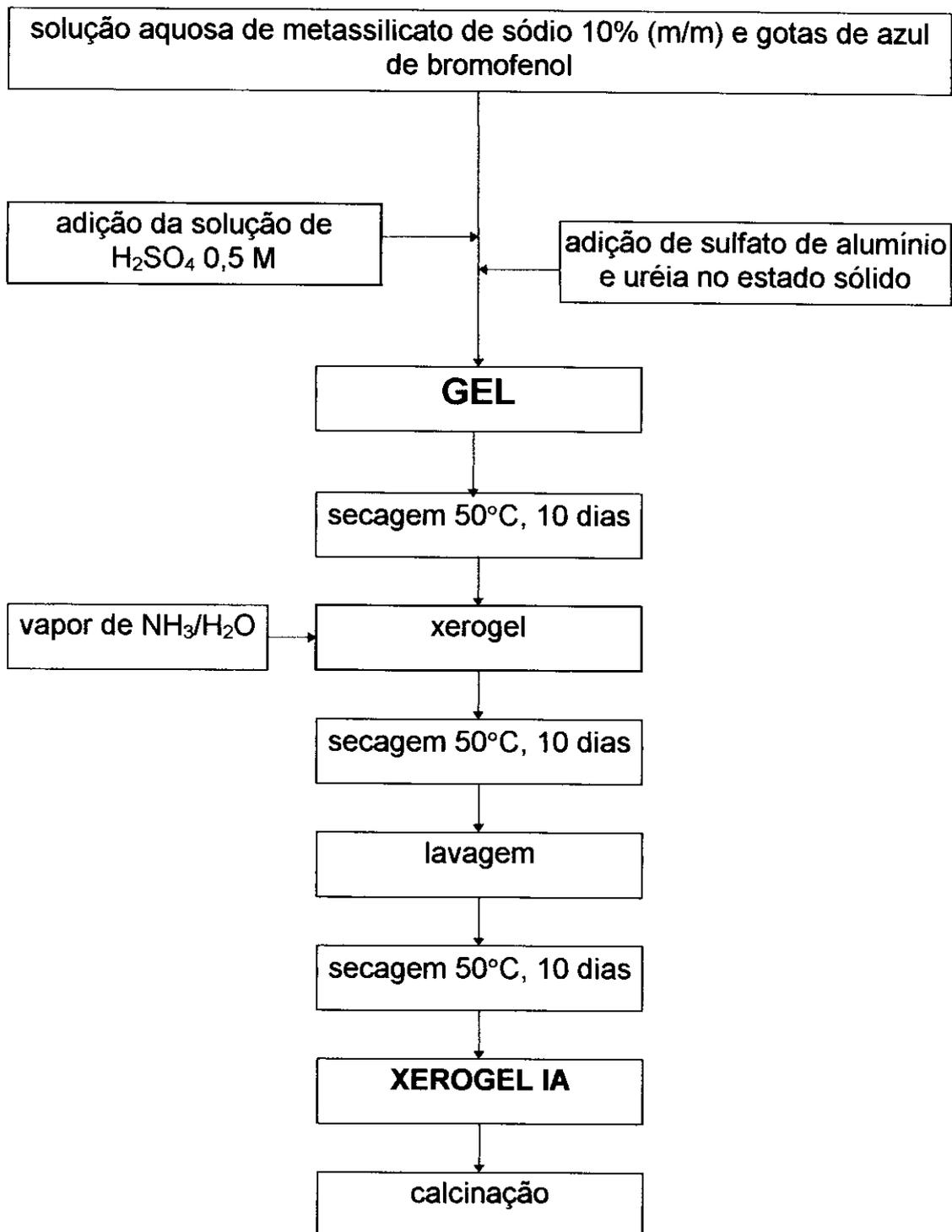


Figura 2.1 - Fluxograma da síntese da mulita pelo Método "IA".

•Método IB - Formação da mulita pela calcinação do Xerogel IB

A Figura 2.2 apresenta o fluxograma do processo de síntese da mulita pelo método IB. No método IB a solução precursora do gel, descrita no Procedimento I, foi colocada na atmosfera de vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ imediatamente após a preparação, até que o pH atingisse um valor entre 7 e 8. O sistema para exposição ao vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ foi o mesmo utilizado no método IA.

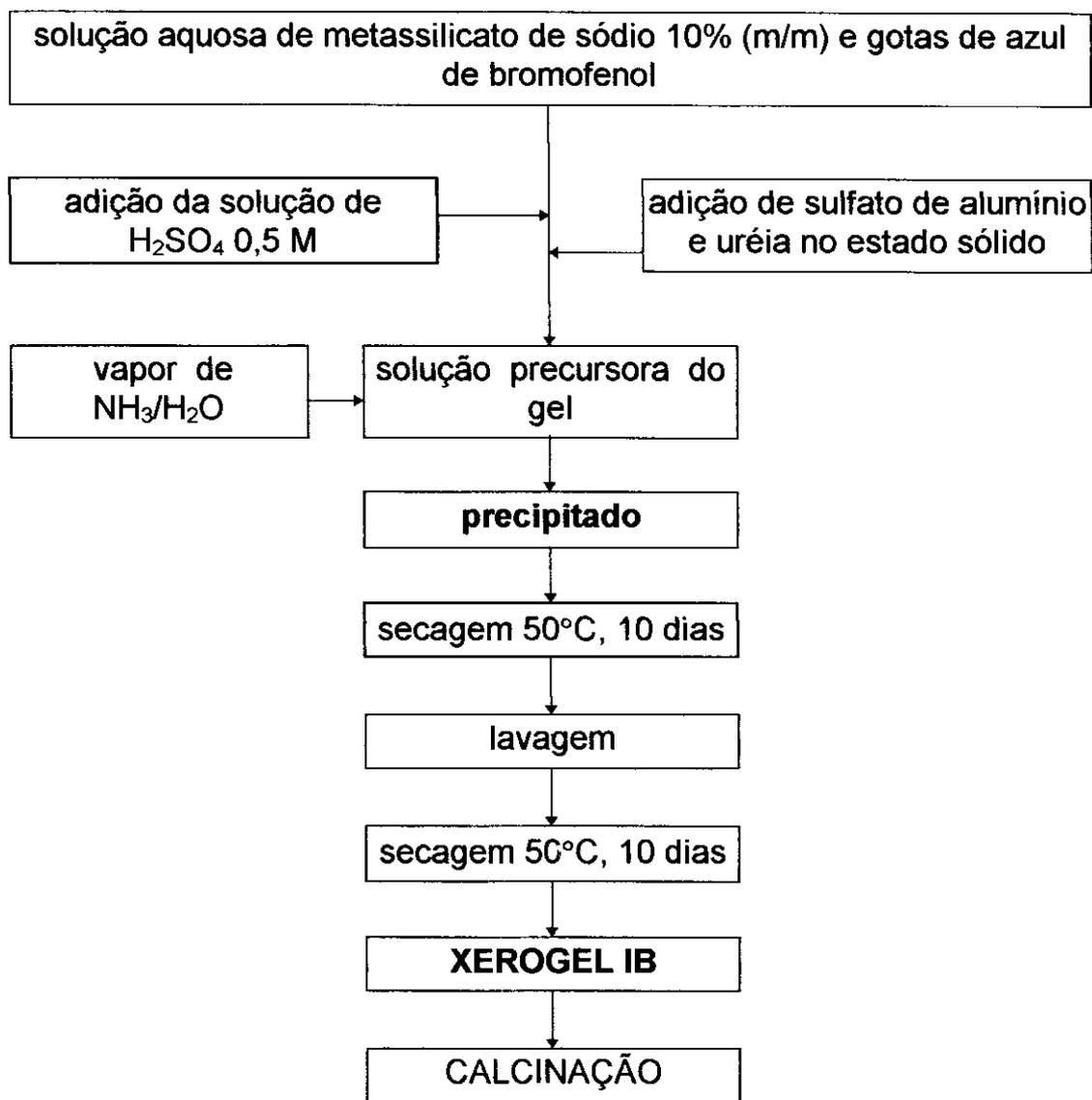


Figura 2.2 - Fluxograma da síntese da mulita pelo Método "IB"

O material resultante foi seco na estufa a 50 °C por 10 dias, moído e lavado com água destilada até apresentar resultado negativo ao teste de sulfato. Para o teste de sulfato foi utilizado uma solução aquosa com a concentração de 1 mol/L em cloreto de bário. Em seguida seco a 50 °C por 10 dias e calcinado. As calcinações foram realizadas com os fornos muflas previamente aquecidos e as temperaturas determinadas por indicador de temperatura marca Cole-Parmer, modelo Digi-Sense, com termopar tipo K (cromel-alumel).

2.1.2 - Procedimento II

Uma solução aquosa 20% (m/m) em metassilicato de sódio $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PA, Quimis) foi adicionada em um béquer contendo resina trocadora de cátions (IR120, Rohm and Haas) previamente tratada. A solução foi mantida em contato com a resina até que o pH atingisse um valor entre 6 e 7. A relação volumétrica de resina úmida/solução de metassilicato de sódio foi de 2/1. Rapidamente a mistura foi filtrada a vácuo e foram adicionadas algumas gotas de HNO_3 1 mol/L, reduzindo o pH para cerca de 3. Três alíquotas da solução foram tituladas para a determinação do teor de Si. A partir do valor do teor de Si encontrado, foram adicionados $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (PA, Reagen) e uréia (PA, Merck) sólidos, em quantidades suficientes para obter-se uma razão (mol/mol) de Al/Si igual a 3/1 e uma razão (mol/mol) de uréia/Si igual a 9/1.

A solução foi colocada em um béquer, tapada com um vidro de relógio e mantida em repouso o tempo necessário para a formação de um gel que não exsudasse água quando submetido ao corte. O gel foi seco em um estufa a 50 °C por 20 dias, para a formação do xerogel. O xerogel foi guardado em dessecador com sílica gel até ser calcinado.

O procedimento para as calcinações do Xerogel II é igual aquele utilizado para o Xerogel IA e IB.

A Figura 2.3 apresenta um fluxograma resumido do procedimento utilizado.

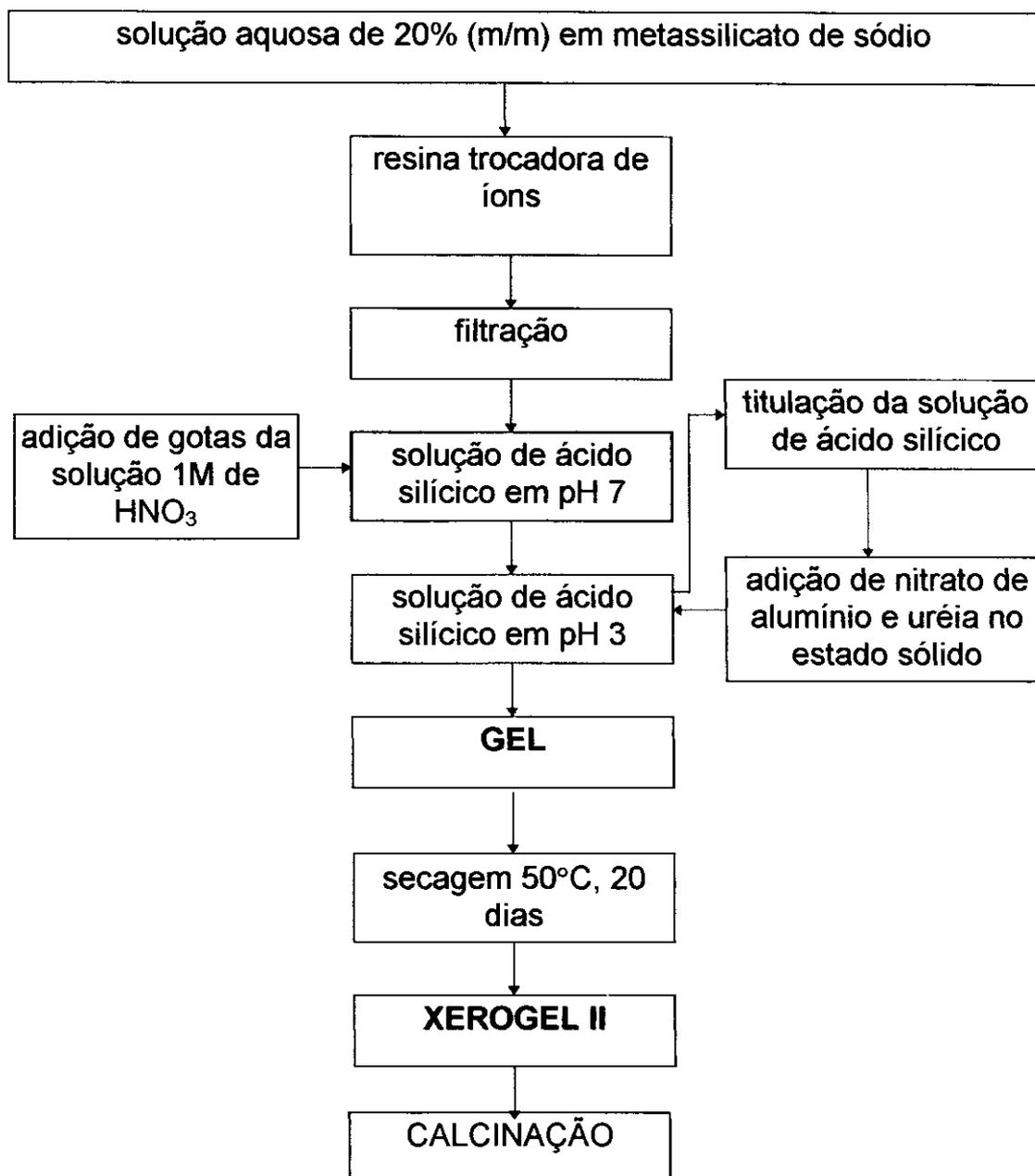


Figura 2.3 - Fluxograma esquemático da síntese da mulita pelo Procedimento II.

2.2 - Variação da velocidade de acidificação das soluções de metassilicato de sódio.

Géis preparados com diferentes velocidades de acidificação formaram-se em tempos diferentes e foi observado a existência de uma correlação entre o tempo de gelatinização e os níveis de homogeneidade dos xerogéis.

O estudo da variação da velocidade de acidificação das soluções de metassilicato de sódio foi realizado pela adição, a diferentes velocidades, de um volume fixo de ácido sulfúrico a um volume fixo da solução de metassilicato de sódio.

A 25 mL de uma solução aquosa 10% (m/m) em metassilicato de sódio foram adicionados com diferentes velocidades, através de uma bomba peristáltica, 12,5 mL da solução aquosa 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. Foram utilizados os seguintes tempos de adição da solução ácida: 0, 4, 8,5 e 25 minutos. O tempo "zero" foi considerado como uma adição tão rápida quanto possível.

Os sóis resultantes foram selados em ampolas de vidro e mantidos a 30 °C em um banho termostático (marca Blue-M) até o instante de formação do gel. O instante de formação do gel foi considerado aquele no qual a ampola pudesse ser inclinada e o menisco acompanhasse a inclinação da ampola, comportando-se como um sólido.

2.3 - Variação do pH em função do tempo de adição da solução ácida.

O estudo da variação do pH das soluções de metassilicato de sódio em função do tempo de adição de solução ácida foi realizado pela adição, à diferentes velocidades, de um volume fixo de ácido sulfúrico a um volume fixo da solução de metassilicato de sódio.

A 25 mL de uma solução 10% (m/m) de metassilicato de sódio foram adicionados com diferentes velocidades, através de uma bomba peristáltica, 12,5 mL da solução aquosa 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. Foram utilizados os seguintes tempos de adição da solução ácida: 5 e 25 minutos. O pH da solução de metassilicato de sódio foi medido, durante a adição, com papel indicador universal de pH, marca Merck, com precisão de uma unidade de pH.

2.4 - Cinética de cristalização da mulita. Obtenção dos parâmetros para o modelo de Avrami.

•Calcinação dos xerogéis

Os xerogéis preparados pelo Procedimento II foram calcinados a várias temperaturas por diferentes tempos. Forno tipo mufla foi utilizado para as calcinações e a temperatura monitorada através de um termopar tipo K (cromel-alumel) acoplado a um indicador de temperatura da marca Cole-Parmer modelo Digi-Sensi. Depois da temperatura ter-se estabilizado, foram colocados simultaneamente

dentro do forno vários cadinhos (mulita/zircônia), contendo os xerogéis preparados pelo Procedimento II.

Os cadinhos foram retirados do forno sucessivamente, de forma a obter ao final do procedimento amostras calcinadas por tempos diferentes à temperatura constante. Este procedimento foi repetido para as temperaturas de 1020, 1050 e 1100 °C. Na região do forno onde foram colocados os cadinhos a variação de temperatura foi de ± 5 °C. Para evitar diferenças de temperaturas no interior do forno, os cadinhos foram colocados na mesma região em que foi feita a calibração da temperatura.

Depois do material ter-se resfriado, adicionou-se uma massa conhecida de fluoreto de cálcio a uma massa conhecida do pó resultante da calcinação. A adição do fluoreto de cálcio foi feita para permitir a quantificação da mulita formada através da análise por difração de raios-X. A concentração de fluoreto de cálcio em todas as amostras foi de aproximadamente 25% (m/m).

•Curva de calibração para a quantificação da mulita formada na calcinação sucessiva dos xerogéis.

A Figura 2.4 mostra uma curva de calibração construída a partir de difratogramas de raios-X de misturas de mulita pura (utilizada como padrão) e fluoreto de cálcio.

A curva representa a razão entre a altura do pico do difratograma de raios-X da mulita a 26° (2θ) e a altura do pico do difratograma de raios-X do CaF_2 a 28° (2θ) em função da razão massa de mulita/massa

de CaF_2 . A Figura 2.4 foi utilizada para determinar a fração de mulita formada pela calcinação dos xerogéis a diferentes temperaturas e tempos de calcinação [84].

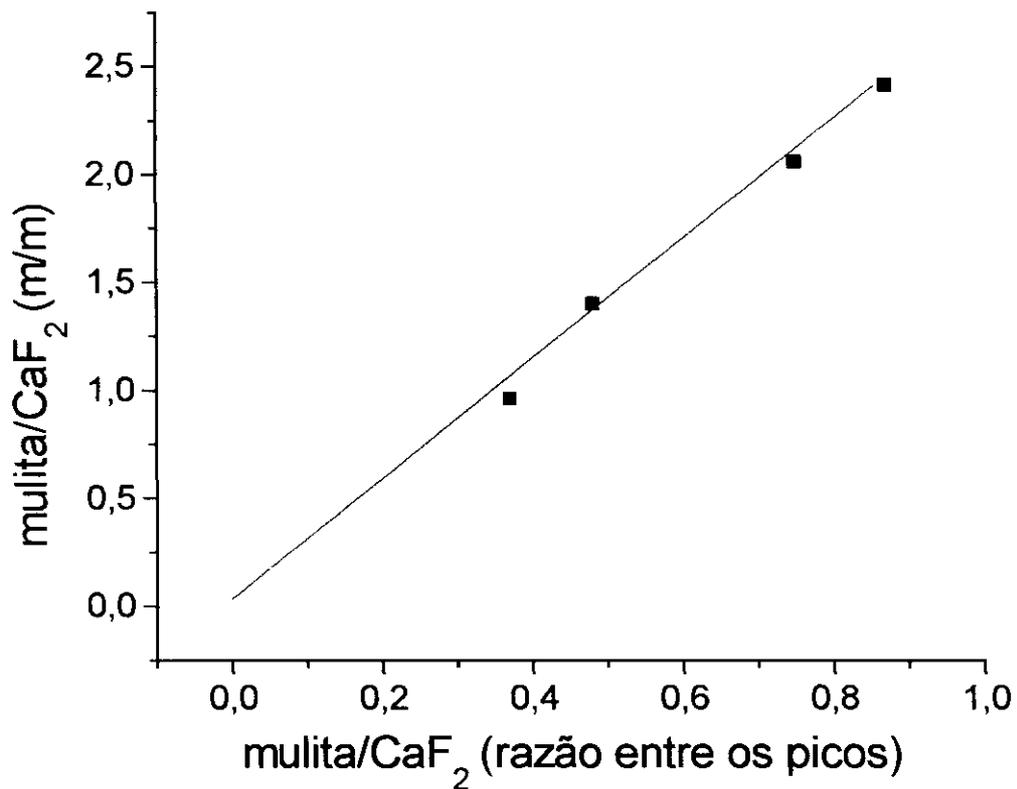


Figura 2.4 - Curva de calibração para a determinação da massa de mulita formada. Reta ajustada por regressão linear, onde:

coeficiente linear= $0,00 \pm 0,05$,

coeficiente angular $2,78 \pm 0,08$ e

coeficiente de correlação $R=0,99869$.

2.5 - Instrumentação e técnicas analíticas utilizadas na caracterização dos materiais.

•Espectroscopia no Infravermelho

Para as análises de espectroscopia no infravermelho foi utilizado o aparelho marca Perkin Elmer modelo série 1600. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr utilizando-se aproximadamente a concentração de 1% (m/m) da amostra em KBr.

•Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho marca Du Pont modelo 951 thermogravimetric Analyzer.

•Difração de raios-X

A técnica da difração de raios-X para o método do pó foi utilizada tanto para caracterização da mulita quanto para a quantificação da mulita formada durante a calcinação. Foram utilizados dois difratogramas de raios-X., sendo que o instrumento marca Shimadzu mod. XD-3A, radiação $\text{CuK}\alpha$, foi utilizado para as análises dos materiais preparados através do procedimento I e o instrumento marca Philips mod. PW 1380, com radiação $\text{CuK}\alpha$, foi utilizado para as análises dos materiais preparados pelo Procedimento II.

•Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises microscópicas foi utilizado um aparelho da marca Jeol modelo JXA-840A. As amostras foram embutidas com resina epóxida no centro de um cilindro de baquelite de 3 cm de raio. O conjunto foi submetido ao polimento mecânico com partículas de sílica de 0,25 μ m e posteriormente ao ataque químico com a solução aquosa de HF 25% (m/m) por 8 minutos. Para a microscopia eletrônica de varredura foi depositado um filme fino de ouro pela técnica de "sputtering".

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões sobre o trabalho desenvolvido nesta Tese de Doutorado serão apresentados na seqüência empregada para a síntese da mulita:

- 1º) Formação de géis de sílica a partir de soluções aquosas de metassilicato de sódio.
- 2º) Processo de formação do xerogel.
- 3º) Mecanismo de transformação do xerogel em mulita por calcinação.
- 4º) Cinética de formação de mulita por calcinação dos xerogéis obtidos pelo Procedimento II.

3.1 - Formação de géis de sílica a partir de solução aquosa de metassilicato de sódio.

Como foi descrito no Capítulo de Procedimentos Experimentais, o pH da solução aquosa de metassilicato de sódio, empregada como precursora dos sóis utilizados nos Procedimentos I e II, foi diminuído para valores próximos de 3 antes da adição de sais de alumínio e uréia. A necessidade desta redução é evitar a formação de um precipitado durante a adição do sal de alumínio.

A velocidade de redução do pH da solução de metassilicato de sódio de cerca de 12 para cerca de 3 para a formação do sol de sílica, mostrou-se um parâmetro importante na preparação de xerogéis com

elevado grau de homogeneidade. Esta homogeneidade se reflete no valor de temperatura mínima na qual a mulita se cristaliza a partir do xerogel.

Os géis apresentaram a seguinte correlação com o tempo de adição de ácido:

a) Os géis obtidos a partir de uma adição lenta de ácido (alguns minutos) à solução de metassilicato de sódio apresentaram um tempo de gelatinização da ordem de algumas horas e eram translúcidos.

b) Os géis obtidos da adição rápida de ácido (alguns segundos) à solução de metassilicato de sódio apresentaram um tempo de gelatinização de aproximadamente 20 dias e eram transparentes como vidro.

A opacidade apresentada pelos géis resultantes da adição lenta de ácido é uma indicação de que as partículas constituintes dos géis, eram grandes o suficiente para espalhar a luz visível, enquanto que, a transparência dos géis resultantes da adição rápida é uma indicação de que as partículas do sol que dão origem a estes géis são muito pequenas, não dispersando a luz visível.

Estas duas hipóteses, associadas à variação do tempo de gelatinização com o tempo de acidificação concordam com o modelo proposto para a formação de sóis de sílica a partir de soluções aquosas de metassilicato de sódio. Este modelo assume que a etapa limitante para o crescimento das partículas de sílica envolve a reação química entre as espécies protonadas ($\equiv\text{Si-OH}$) e as desprotonadas ($\equiv\text{Si-O}^-$)

dos grupos silanóis [85]. As reações químicas entre as espécies protonadas e desprotonadas serão apresentadas posteriormente.

A transformação da solução de metassilicato de sódio em gel passa pelas etapas de crescimento e agregação das partículas. As partículas crescem com o aumento do tamanho das unidades poliméricas de ácido silícico e agregam-se através da união de uma partícula à outra [86].

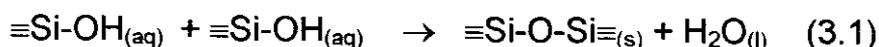
• **Agregação de partículas de um sol de sílica**

O processo de transformação de um sol de sílica em um gel é resultante da agregação das partículas do sol dando origem a uma rede tridimensional, permeada pelo líquido constituinte do sol original [8].

A Figura 1.4, apresentada na Introdução do trabalho, mostrou o comportamento da variação da energia potencial entre duas partículas de um sol de sílica em função da distância interparticular e como ela é afetada pela força iônica do meio. Sob o ponto de vista energético, a agregação ocorre quando a variação de energia do sistema é maior que um certo valor máximo de energia potencial, resultante das forças elétricas de interação entre as partículas do sol.

• Crescimento das partículas

As partículas de um sol de sílica são esféricas com o interior constituído basicamente por sílica anidra e a parte externa por silanóis. O seu crescimento ocorre pela reação química entre dois grupos silanóis de moléculas diferentes, formando água e uma molécula com uma maior quantidade de unidades Si-O-Si.



3.1.1 - Estabilidade de sóis de sílica em função do pH e da força iônica

A Figura 1.8, apresentada na Introdução do trabalho (Capítulo 1) mostrou o comportamento da estabilidade de sóis de sílica, provenientes da acidificação da solução de metassilicato de sódio em função do pH e da força iônica. A curva mostrou que na faixa de pH 2 a 3 os sóis de sílica apresentam um valor máximo de estabilidade, enquanto que a força iônica influencia negativamente a estabilidade dos sóis de sílica em pH acima de 5. A Figura também mostrou que acima de pH 5 e na presença de sais, os sóis de sílica são menos estáveis do que em pH 2-3 e apresentam uma maior velocidade de agregação.

A Figura 3.1 mostra os resultados do tempo de gelatinização do sol na faixa de pH 2-3 em função do tempo de adição do ácido sulfúrico. Depois que o sol atingiu a faixa de pH 2-3 foi adicionado sulfato de alumínio e uréia.

Como pode ser observado o tempo de gelatinização diminui com o aumento do tempo de adição do ácido, mostrando uma dependência

acentuada para a adição de ácido realizada rapidamente e sendo praticamente independente para tempos de adição superiores a 5 minutos.

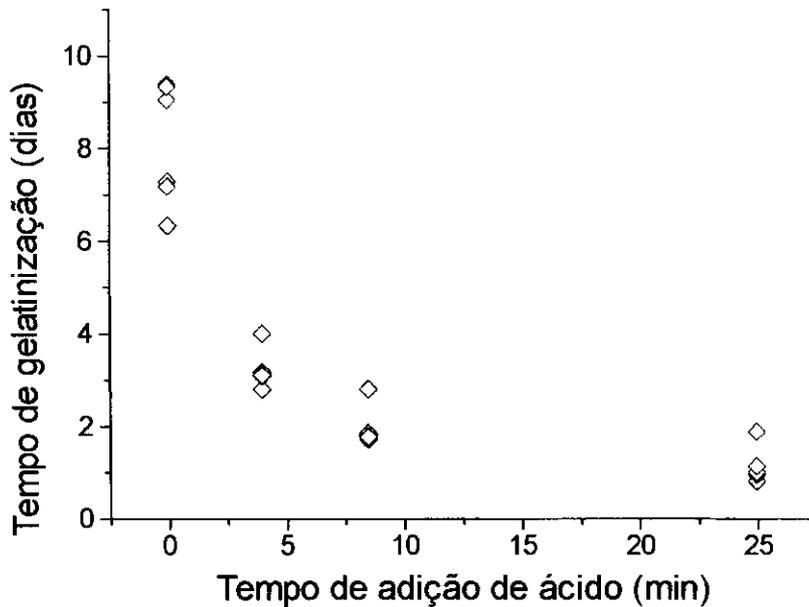


Figura 3.1 - Variação do tempo de gelatinização com o tempo de adição de ácido.

Para a obtenção dos sóis de sílica utilizados nos Procedimentos I e II, a partir da solução de metassilicato de sódio, o pH da solução passa de 12-13 para 2-3, através da adição de ácido sulfúrico ou pela adição da solução à resina de troca iônica.

A Figura 3.2 mostra os resultados da variação do pH de 25 mL de uma solução aquosa 10% (m/m) em metassilicato de sódio em função do tempo de adição de 12,5 mL de uma solução aquosa 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. Pode ser observado que durante a mudança de pH 12 para 3, o sistema mantém-se em pH acima de 5 e depois rapidamente atinge a faixa 2-3 .

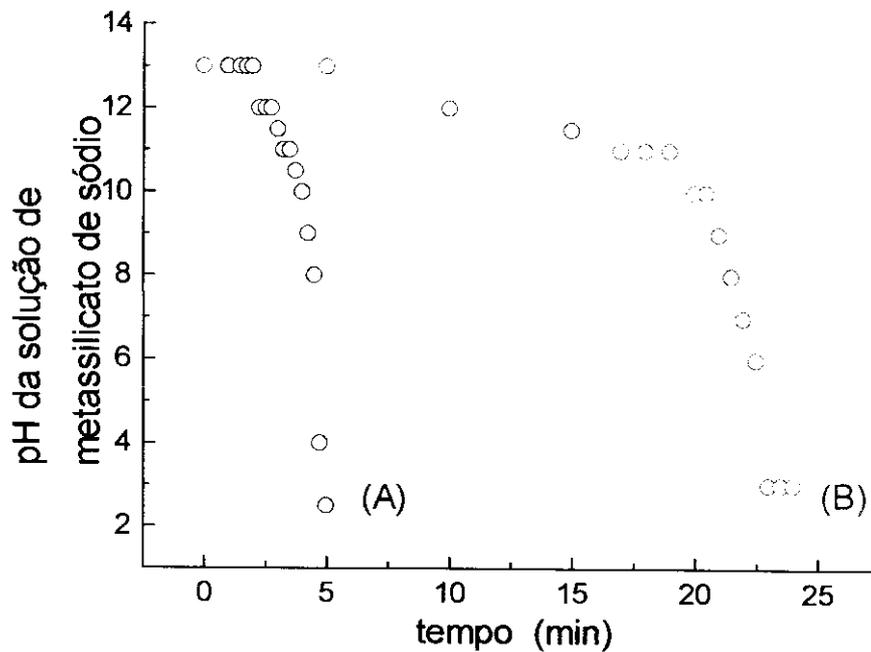


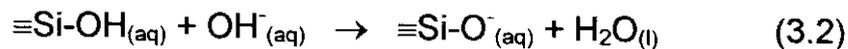
Figura 3.2 - Variação do pH da solução de metassilicato em função do tempo de adição do ácido. Na Figura (A) significa tempo de adição de ácido sulfúrico de 5 minutos e (B) tempo de adição ácido sulfúrico de 25 minutos.

As curvas 1.8 e 3.2 mostram que durante a etapa de acidificação da solução de metassilicato de sódio o sistema passa por duas regiões de pH que apresentam estabilidade distintas para os sóis de sílica.

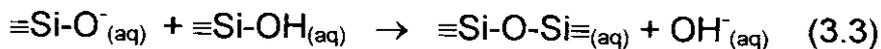
Uma das regiões corresponde a valores de pH entre 5 e 12 e a outra corresponde a valores entre 2 e 3. As diferenças na estabilidade dos sóis de sílica nas duas regiões de pH determinam os diferentes mecanismos no crescimento e agregação dos sóis de sílica e na velocidade de gelatinização.

3.1.2 - Mecanismo de crescimento e agregação de sóis de sílica

R.Iler [86] propôs um mecanismo de crescimento das unidades poliméricas de sílica, baseado no efeito catalítico da espécie OH^- . Segundo o modelo proposto, o processo de crescimento é catalisado pela presença do grupo hidroxila, o qual reage rapidamente com certos grupos do ácido silícico, formando uma espécie desprotonada ($\equiv\text{Si-O}^-$) carregada negativamente. Esta espécie química reage lentamente com um grupo protonado ($\equiv\text{Si-OH}$) do ácido silícico formando uma molécula de maior massa molar. As equações químicas, apresentadas a seguir, ilustram a proposta de Iler para a formação de um dímero.



rápida



lenta

Na faixa de pH entre 2 e 3 o sol apresenta uma concentração de OH^- da ordem de 10^{-11} mol/L. Considerando o fato desta espécie comportar-se como um catalisador no mecanismo de condensação das partículas do sol, resultando na sua agregação e condensação, pode-se propor que este seja o mecanismo responsável pela gelatinização lenta observada nos géis obtidos com um tempo curto de adição de ácido.

Outro fato que contribui para os processos de agregação e condensação é a variação do pK dos silanóis com o aumento da massa molar da cadeia na qual eles estão ligados.

A capacidade dos grupos silanóis formarem uma espécie desprotonada depende da constante de ionização do silanol e do pH do meio. O pK dos grupos silanóis diminui com a quantidade de átomos de silício que constituem o silanol e com a diminuição da razão OH/Si na macromolécula. Portanto, os silanóis apresentam o pK decrescente na seguinte forma: monômero (pK = 9,9), dímero, trímero, tetrâmero, formas cíclicas e altamente polimerizadas (pK = 6,7) [86].

Como já foi visto, no mecanismo proposto por Iler a velocidade de crescimento das partículas depende da reação entre as espécies protonadas e desprotonadas, cujas concentrações dependem da concentração de OH⁻. A velocidade de crescimento das partículas na faixa de pH 5-12 deve ser maior do que na faixa 2-3, pois com o aumento do pH ocorre um aumento da seguinte relação $\equiv\text{Si-O}^-/\equiv\text{Si-OH}$. Cálculos feitos para síis em pH 10 indicam que a razão $\equiv\text{Si-O}^-/\equiv\text{Si-OH}$ é da ordem de 1, enquanto que em pH 3 a razão é da ordem de 1×10^{-7} .

Segundo o modelo proposto por R.Iler, o efeito catalítico do grupo OH⁻ aumenta significativamente a concentração das espécies desprotonadas dos compostos derivados dos silanóis. Em virtude da etapa lenta do processo de crescimento dos síis de sílica ser a reação química entre uma espécie desprotonada e uma protonada, os síis de sílica passam a crescer mais rapidamente com a elevação da concentração dos compostos desprotonados. Quanto maior é a massa molar do grupo silanol maior é a força do ácido formado, aumentando a concentração das espécies desprotonadas.

Em resumo, os síis de sílica provenientes da solução de metassilicato de sódio na faixa de pH entre 5-12 crescem em uma velocidade bastante elevada em função da alta concentração de OH⁻ e

do aumento da força dos ácidos formados (em virtude do aumento do tamanho dos sóis). A presença de sais na solução tornam a velocidade de aglomeração bastante acentuada, em virtude da diminuição da espessura da dupla camada elétrica, diminuindo, conseqüentemente o tempo de gelatinização. Por outro lado, os sóis de sílica na faixa de pH 2-3 devem apresentar uma pequena velocidade de crescimento e aglomeração. A velocidade lenta de crescimento deve ser função da baixa concentração de OH^- , assim como, a velocidade de aglomeração é lenta em virtude do sol estar numa faixa de pH que correspondente a um valor máximo de estabilidade.

3.1.3 - Caracterização dos géis em função do tempo de adição do ácido.

Para a obtenção do sol, a partir da solução de metassilicato de sódio, a solução passa da faixa de pH 12-13 para 2-3. Durante esta etapa de diminuição de pH, o sol permanece por um certo período de tempo na faixa de pH entre 5-12, conforme pôde ser verificado na Figura 3.2, onde a velocidade do processo de crescimento e aglomeração das partículas dos sóis de sílica é muito rápida.

Desta forma o sol obtido na faixa de pH entre 2 e 3, porém com um tempo elevado de residência na faixa entre 5 e 12, é composto por partículas de sílica com dimensões maiores do que o sol preparado com baixo tempo de residência na faixa de pH entre 5 e 12.

Levando-se em conta o fato de que, independente do tempo de adição do ácido, os géis são sempre preparados a partir de uma solução de metassilicato de sódio com a mesma concentração, a quantidade de átomos de silício disponíveis para a formação das partículas sóis de sílica é sempre constante. Conseqüentemente, os

sóis preparados a partir da adição lenta de ácido são constituídos por partículas de maiores dimensões e em menor quantidade do que aquelas presentes em um sol preparado com adição mais rápida.

•Tempo de gelatinização da sílica na faixa de pH entre 2-3 em função do tempo de adição de ácido.

A partir do exposto no item 3.13 pode-se afirmar que o sol preparado na faixa de pH entre 2 e 3, com elevado tempo de residência na faixa entre 5 e 12 é composto por sóis de sílica com partículas grandes e parcialmente agregadas. Conseqüentemente, este sol apresenta um tempo de gelatinização relativamente curto, quando comparado com o sol de curto tempo de residência na faixa entre 5 e 12.

O sol preparado na faixa de pH 2-3, pela adição rápida do ácido permanece um curto período de tempo na faixa de pequena estabilidade (pH 5 a 12). Em função disto, os sóis de sílica são constituídos por partículas muito menores do que aquelas gerados através da adição lenta de ácido. Como este sol é constituído por partículas de pequenas dimensões e pouco agregadas, os grupos silanóis apresentam um valor de pK maior do que o pK dos silanóis presentes nas partículas grandes.

O maior valor de pK associado a baixa concentração de OH^- no sol constituído por partículas menores a pH 2-3, diminui significativamente a concentração das espécies desprotonadas em relação a concentração das espécies protonadas presentes nos sóis com partículas grandes. Como conseqüência o processo de crescimento e agregação das partículas dos sóis preparados pela

diminuição rápida do pH é mais lento do que aquele preparado pela diminuição lenta do pH.

Quando o gel é preparado através da acidificação mais rápida da solução de metassilicato de sódio, as partículas de sílica são menores, e com uma concentração maior, necessitando portanto, de um tempo maior de gelatinização do que os géis preparados através de uma adição mais lenta de ácido.

Este modelo de formação do gel em função da redução do pH de soluções de metassilicato de sódio confirmam as observações experimentais, pois um gel preparado pela adição rápida de ácido, apresenta um tempo de gelatinização muito longo (dezenas de dias) e é praticamente transparente. Enquanto que, géis preparados através da acidificação lenta (por exemplo 20 minutos) apresentam um tempo de gelatinização de algumas horas e são praticamente opacos.

3.1.4 - Determinação do tempo de adição do ácido para a preparação de géis precursores da mulita.

Em função do que foi exposto, para a síntese da mulita, os géis foram preparados com tempo de acidificação tão rápido quanto possível, pois desta forma as partículas de sílica que se formariam durante o processo de gelatinização e secagem do gel seriam as menores possíveis.

3.2 - Formação dos xerogéis - Análise dos processos associados à secagem e manutenção da homogeneidade.

Durante a preparação dos xerogéis a uréia foi adicionada em concentração elevada nas soluções precursoras dos géis (Procedimentos I e II). A uréia agiu como um agente químico controlador de secagem (DCCA) no processo de secagem dos géis para a formação dos xerogéis. Estes agentes permitem que o gel seque sem perder a sua homogeneidade.

Os xerogéis formados através dos Procedimentos I e II são constituídos por compostos completamente diferentes. O xerogel preparado pelo Procedimento I é constituído por hidróxido ou oxihidróxidos de alumínio e sílica. O xerogel preparado pelo Procedimento II é composto por nitrato de alumínio, uréia e sílica.

Esta diferença na composição faz com que estes materiais passem por processos químicos completamente diferentes durante a calcinação para a formação da mulita, e apresentem um comportamento muito distinto quanto a reprodutibilidade da temperatura de cristalização e rendimento de mulita em função do tempo de calcinação.

Os xerogéis preparados segundo o Procedimento I, por serem constituídos de hidróxido ou oxihidróxido de alumínio, apresentam o fenómeno de envelhecimento (mudança de morfologia com o tempo), conforme relatado por Wade e colaboradores [87].

Este fenômeno fez com que o tempo de estocagem do xerogel determinasse variações nos resultados obtidos pela sua calcinação.

Os xerogéis preparados segundo o Procedimento II não apresentaram este envelhecimento, permitindo obter-se a partir de sua calcinação, resultados muito reprodutíveis para as temperaturas de cristalização e rendimento de mulita em função do tempo de calcinação.

3.2.1 - Secagem do gel

A secagem do gel preparado a partir de uma solução aquosa de metassilicato de sódio é uma das etapas mais importantes do processo de síntese da mulita. A elevada homogeneidade da mistura de sílica e de alumina, necessária para a formação de mulita a baixa temperatura (por volta de 1000 °C), só é obtida se durante a etapa de secagem não houver segregação de reagentes. A segregação dos reagentes forma regiões, dentro do xerogel, com proporções de sílica e sais de alumínio diferentes daquela necessária para a cristalização da mulita, resultando na diminuição da homogeneidade do xerogel.

Testes realizados com géis de sílica e géis de sílica com sais dissolvidos sem a presença da uréia mostraram que os xerogéis, gerados pela secagem destes géis, transformaram-se em uma mistura de pós após a secagem a 50 °C. Foi observado que estes xerogéis perdiam a homogeneidade durante a secagem, pois na superfície do xerogel formaram-se longas agulhas cristalinas. No entanto, os xerogéis formados pela secagem dos géis de sílica contendo uréia dissolvida e os géis de sílica contendo sais e uréia dissolvidos formaram xerogéis com elevado grau de homogeneidade, pois o xerogel era formado por

grandes blocos monolíticos e não apresentavam, na análise visual, a formação de estruturas cristalinas.

Para a obtenção da mulita a baixa temperatura é necessário a utilização de xerogéis com elevada homogeneidade. Portanto, foi adicionado a uréia durante a preparação da solução precursora do gel, para que ela agisse como um agente químico controlador de secagem (DCCA).

Os géis preparados com DCCA apresentam uma distribuição uniforme de poros, apresentando um desvio padrão muito pequeno com relação ao tamanho médio [88,89]. Compostos orgânicos tais como: formamida, ácido oxálico e uréia têm sido muito utilizados como agentes secantes [88,89], demonstrando um controle eficiente na formação dos poros durante o processo de secagem.

A uréia foi utilizada como agente controlador da secagem nos géis preparados a partir de soluções aquosas de metassilicato de sódio em virtude da facilidade de seu manuseio e da sua elevada solubilidade em água.

Para que a uréia mantenha o elevado nível de homogeneidade do xerogel durante o processo de secagem, é necessário que antes da secagem a 50 °C o gel passe por um processo de secagem a temperatura ambiente. O processo de secagem a temperatura ambiente resulta no aumento da elasticidade do gel, na diminuição do seu volume e na ausência de exsudação de líquido com o corte.

O gel pode tornar-se pó durante a etapa inicial de secagem, se não for utilizado um agente controlador da secagem, em virtude da pressão exercida pelo líquido dentro dos seus poros. Para descrever

este fenômeno, será considerado que a estrutura rígida do gel dará origem à formação de poros. Este conjunto de poros serão tratados como um conjunto de capilares interligados e preenchidos com a fase líquida do gel.

A pressão do líquido no interior de um capilar é descrita pela seguinte equação:

$$P_i = 2 \gamma \cos\theta / r \quad (3.1)$$

onde: " P_i " é a pressão hidrostática no interior do capilar " i ", " γ " é a tensão superficial do líquido que está dentro do poro, " θ " é o ângulo de contato entre o líquido e o material constituinte do capilar e r_i é o raio do capilar [90].

A tensão superficial (γ) é uma característica do solvente (água e sais dissolvidos) e o ângulo de contato (θ) é característica da interface entre o solvente e o material constituinte do gel (sílica hidratada), portanto eles são os mesmos para todos os poros.

Para evitar a desintegração do gel de sílica durante o processo de formação do xerogel é necessário que todos os poros tenham aproximadamente o mesmo diâmetro e estejam eqüidistantes entre si. Desta forma, a força exercida no interior dos poros será a mesma em todos os pontos, impedindo que uma região entre dois poros se rompa devido à diferença entre as forças exercidas na parede de cada poro [88].

Estudos feitos com o uso da formamida para géis preparados a partir de tetraetilortossilicato (TEOS) mostraram que a formamida não

reage com o TEOS ou o solvente (álcool etílico), porém, foi verificado que géis preparados com formamida apresentaram uma diminuição na velocidade de polimerização e um aumento na velocidade de crescimento dos sóis de sílica [88]. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo do efeito do DCCA para géis provenientes de soluções aquosas de metassilicato de sódio, porém pode-se considerar que os efeitos devem ser semelhantes.

Alguns resultados recentes obtidos em nosso grupo de pesquisa também têm indicado a possibilidade de haver uma provável interação química entre o íon $Al^{3+}_{(aq)}$ e a uréia, em soluções aquosas concentradas desta substância. Talvez esta interação também contribua para a manutenção da homogeneidade final do xerogel durante a etapa de secagem do gel.

3.3 - Composição dos xerogéis

3.3.1 - Xerogel IA

A Figura 3.3 mostra o resultado da análise por termogravimetria (TGA) da amostra preparada pelo Procedimento IA. O termograma mostra 3 patamares distintos de perda de massa em função da temperatura. Para a análise dos processos envolvidos em cada patamar foi assumido que a mistura obtida no final do termograma é composta somente de sílica e de alumina, na proporção estequiométrica da mulita.

A Figura 3.4 representa o termograma de um xerogel constituído exclusivamente de sílica e preparado pelo mesmo procedimento empregado na obtenção do xerogel precursor da mulita. O xerogel de sílica foi obtido a partir de uma solução de metassilicato de sódio (10%*m/m*), ácido, água e uréia. A concentração destas substâncias no xerogel de sílica é a mesma utilizada no xerogel precursor da mulita.

O termograma da Figura 3.4 mostra que o xerogel de sílica perde menos de 5% de massa até a temperatura atingir 500 °C. A partir deste valor de temperatura até 950 °C a perda de massa não é mais significativa.

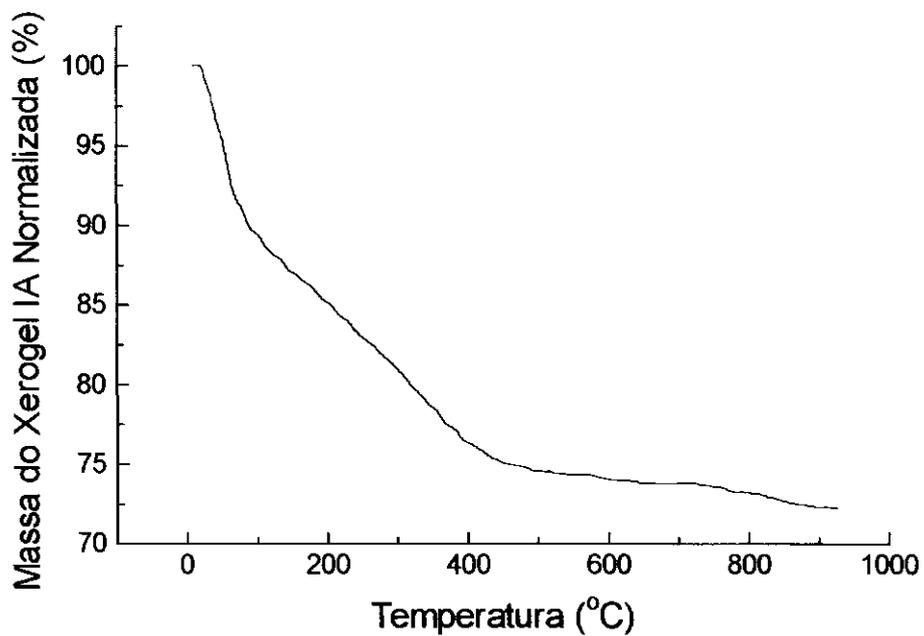


Figura 3.3. Termograma de um xerogel preparado pelo Procedimento IA (Xerogel IA). Velocidade de aquecimento: 10 °C/min.

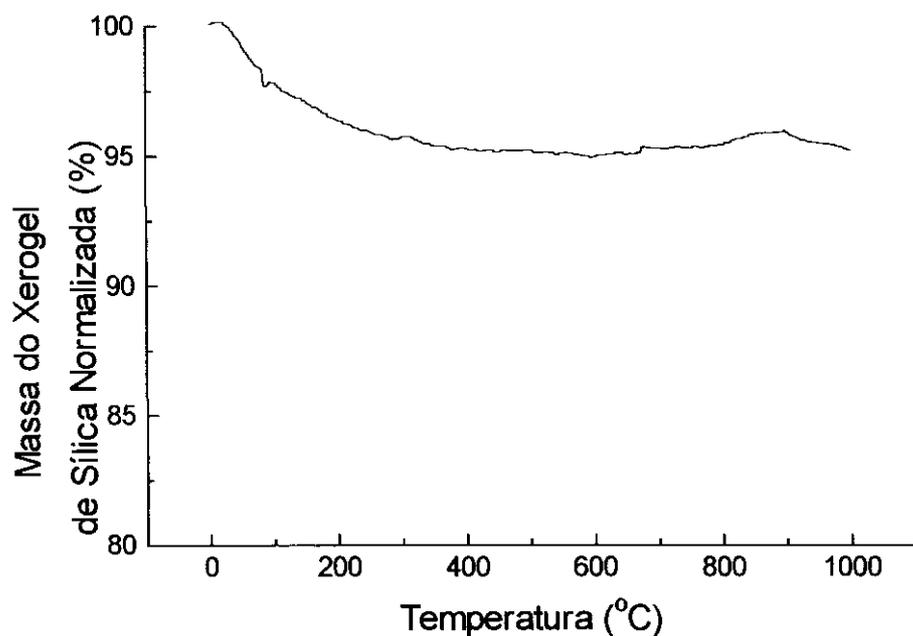


Figura 3.4. Termograma de um xerogel de sílica. Velocidade de aquecimento: 10 °C/min .

Um mol de mulita equivale a 426g e contém 2 mols de sílica, portanto a sílica deve perder cerca de 6 g de água, correspondendo a cerca de 1% da massa total da mulita. A partir do resultado obtido para o xerogel constituído apenas de sílica, foi considerado que praticamente toda a perda de massa do Xerogel IA, precursor da mulita, estivesse associada às transformações dos oxihidróxido ou hidróxido de alumínio que o constitui.

Esta aproximação e o resultado da variação de massa do termograma do Xerogel IA mostram que o alumínio está presente na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, transformando-se em Al_2O_3 a cerca de 900 °C. A transformação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em Al_2O_3 corresponde a uma variação de massa no Xerogel IA de cerca de 28%. Portanto, é razoável supor que o xerogel seja constituído basicamente de hidróxido de alumínio e sílica na razão estequiométrica 3/2 de alumina/sílica.

3.3.2 - Xerogel IB

Os termogramas das amostras preparadas pelo Método B são semelhantes aos termogramas das amostras preparadas pelo método A. As diferenças entre os termogramas são as temperaturas em que ocorrem as sucessivas desidratações do hidro-oxihidróxido de alumínio para a formação da alumina, porém nos dois casos as variações de perda de massa são muito próximas. Portanto, pode-se concluir também que a mulita preparada a partir do Xerogel IB, cristaliza-se a partir de uma mistura de Al_2O_3 e SiO_2 .

A comparação da cinética de cristalização da mulita a partir dos dois xerogéis mostrou diferenças na homogeneidade da mistura de

sílica e alumina preparadas a partir dos dois xerogéis. O estudo da cinética de cristalização da mulita será apresentado nas seções posteriores.

3.3.3 - Xerogel II

A Figura 3.5 mostra o termograma do xerogel preparado pelo Procedimento II e a Figura 3.6 o termograma do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ utilizado como reagente na preparação do Xerogel II.

Comparando o termograma do Xerogel II (Figura 3.5) com o termograma do xerogel de sílica (Figura 3.4), pode-se considerar, também neste caso, que a perda de massa da sílica contribui muito pouco para a variação total da massa do Xerogel II. Desta forma pode-se considerar que toda variação de massa resultante do aquecimento do Xerogel II provém da decomposição da uréia e no nitrato de alumínio.

Como pode ser observado no termograma do nitrato de alumínio a perda de massa do sal ocorre em um único processo entre 150 °C e 350 °C. O termograma do Xerogel II mostra uma perda de massa na mesma faixa de temperatura daquela verificada para o nitrato de alumínio. Nos dois casos não é observado uma perda de massa significativa em temperaturas acima de 350 °C.

De maneira análoga às considerações feitas durante a análise dos termogramas dos Xerogéis IA e IB, pode-se considerar que a partir de 350 °C o Xerogel II reduz-se a uma mistura de sílica e alumina.

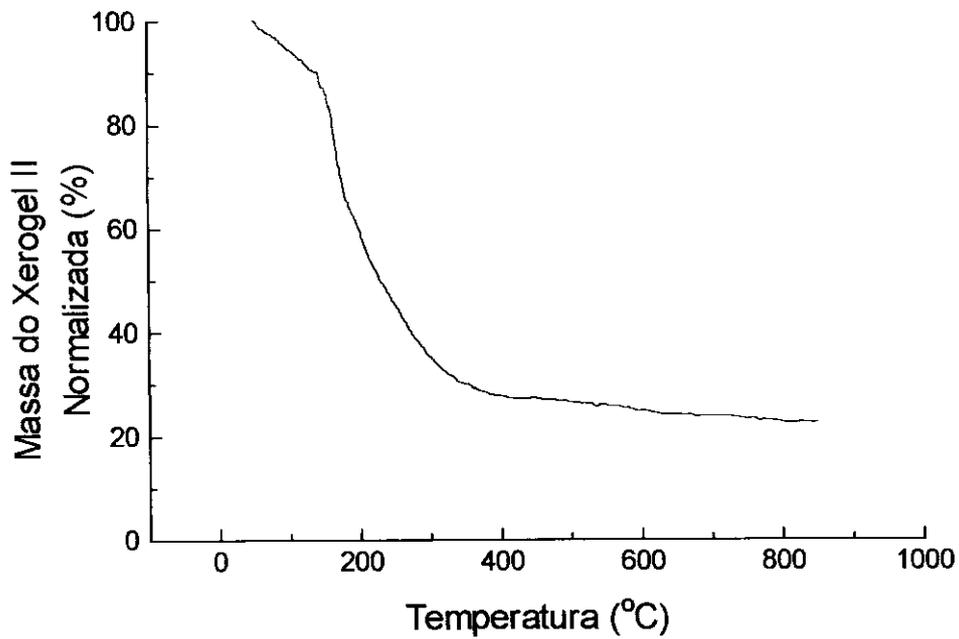


Figura 3.5 - Termograma do Xerogel II. Velocidade de aquecimento: 10 °C/min.

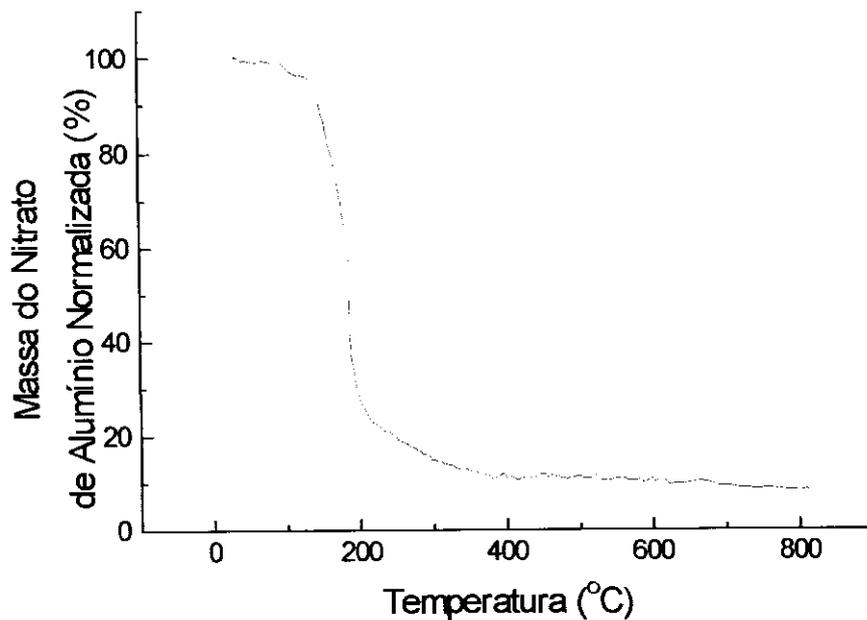
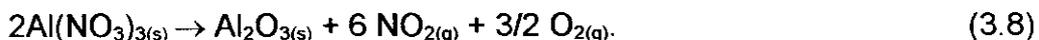
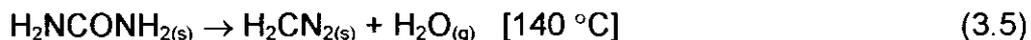
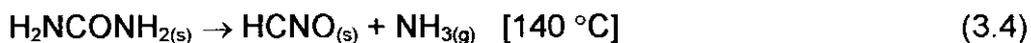


Figura 3.6 - Termograma do nitrato de alumínio. Velocidade de aquecimento: 10 °C/min .

A decomposição térmica do Xerogel II, mostrado na Figura 3.5, ocorre segundo dois processos distintos de perda de massa. O primeiro processo, que ocorre até 120 °C, refere-se ao processo de secagem do xerogel, correspondendo a perda de cerca de 10% da massa do Xerogel II. O segundo processo ocorre na faixa de temperatura de 120 a 350 °C, a partir da qual não se observa mudança significativa no valor da massa. O segundo processo corresponde às reações de decomposição da uréia e da decomposição do nitrato de alumínio.

As equações químicas descritas a seguir mostram a seqüência de decomposição da uréia [91-92] e do nitrato de alumínio [93].



A análise das temperaturas de decomposição do triureto, indicada nas equações químicas (3.4 a 3.7), e a temperatura de início de decomposição do nitrato de alumínio, verificada no termograma do nitrato de alumínio, mostra que a partir de uma certa temperatura deve ocorrer a decomposição simultânea do nitrato de alumínio e do triureto, gerando produtos gasosos e uma mistura de Al_2O_3 e SiO_2 .

3.3.4 - Comparação dos mecanismos de transformação dos Xerogéis I e II em misturas de sílica e alumina.

As misturas de sílica e alumina resultantes da calcinação dos xerogéis preparados pelos Procedimentos I e II são formadas a partir de reagentes e reações químicas diferentes. No Xerogel I ocorre a desidratação do hidróxido de alumínio e da sílica para a formação da mistura de sílica e alumina. Enquanto que, no Xerogel II a alumina forma-se diretamente através da decomposição do nitrato de alumínio. A sílica deve formar-se por um processo semelhante durante a calcinação dos dois xerogéis.

Durante a formação da mistura de sílica e alumina a partir do Xerogel II ocorre a liberação de amônia pela decomposição da uréia. A liberação da amônia poderia levar à formação do hidróxido de alumínio também no Xerogel II.

Para verificar esta hipótese foi necessário preparar um sólido semelhante ao Xerogel II, porém sem a adição de metassilicato de sódio. Este procedimento foi necessário porque a sílica apresenta uma banda de absorção larga em 1100 cm^{-1} , coincidente com a banda de absorção do hidróxido de alumínio. Para tal, foi preparada uma mistura dos sólidos uréia e nitrato de alumínio na mesma proporção usada para a preparação do Xerogel II. Esta mistura foi submetida ao mesmo processo de secagem do Xerogel II e calcinada a 220 °C por 6, 29, 53 e 120 horas.

A Figura 3.7 representa os espectros no infravermelho de amostras de uma mistura de nitrato de alumínio e uréia, na proporção

utilizada na preparação do gel, secas a 50 °C por 20 dias e após calcinação a 220 °C.

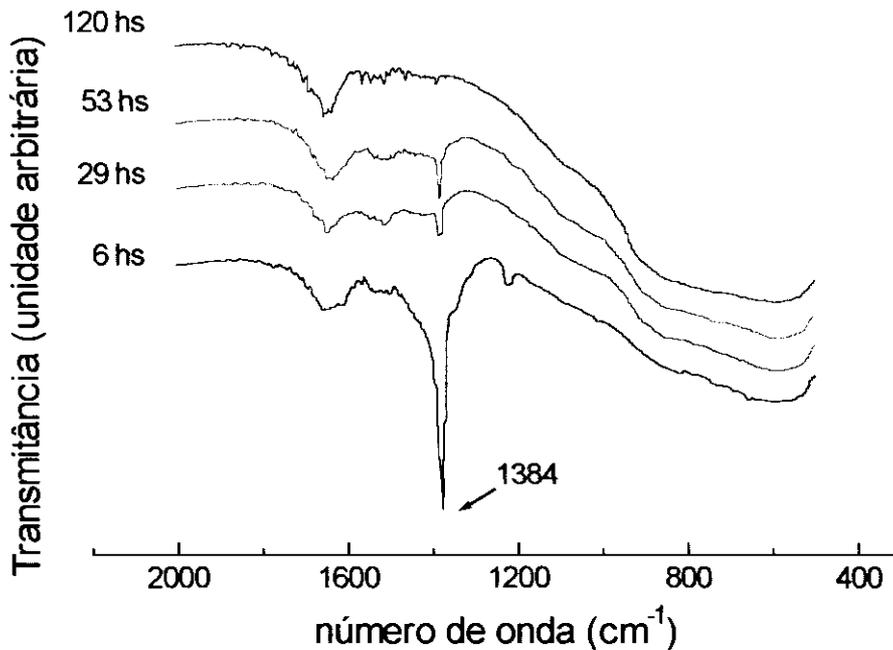


Figura 3.7 - Espectro no infravermelho de misturas de nitrato de alumínio e de uréia.

A Figura 3.7 mostra inicialmente a presença do pico referente a presença de grupos NO_3^- (1384 cm^{-1}), que diminui de intensidade com aumento do tempo de aquecimento, até desaparecer completamente. Não é verificada a presença de picos intensos na região de 1100 cm^{-1} , comprovando o fato de que o nitrato de alumínio transforma-se diretamente em alumina, sem passar pelo intermediário hidróxido de alumínio.

Além da diferença na composição dos xerogéis, o que resulta na formação da mistura de sílica e alumina por etapas diferentes, os

Xerogéis I e II mostraram um comportamento muito distinto quanto ao envelhecimento das amostras na temperatura ambiente. A calcinação do Xerogel I envelhecido pode formar partículas de alumina com propriedades diferentes daquelas formadas pela calcinação do Xerogel II.

O envelhecimento do xerogel I, pode levar à formação de oxihidróxido de alumínio com diferentes morfologias e diversos graus de hidratação, devido principalmente às condições de armazenamento, a idade e o tipo de íons que compõe a solução na qual foi precipitado o hidróxido de alumínio [87].

O xerogel II não mostrou nenhum sinal de envelhecimento quando mantido por longos períodos (meses) dentro de um dessecador. Enquanto que, o Xerogel I mostrou sinais evidentes de envelhecimento, dependendo, principalmente, do tempo de estocagem do xerogel no dessecador.

O envelhecimento dos xerogéis influencia diretamente a reprodutibilidade do processo de cristalização da mulita, pois dependendo das características da mistura de sílica e alumina, o mecanismo e a cinética de cristalização da mulita podem ser profundamente diferentes.

O efeito do envelhecimento na formação da mistura de sílica e alumina pode ser analisado nos espectros de raios-X apresentados na Figura 3.8. Os difratogramas apresentados nesta Figura são provenientes do Xerogel IA mantido num dessecador por diversos tempos e depois calcinados a 1050 °C por 18 horas .

Pela análise da Figura 3.8 pode-se observar uma mudança significativa no mecanismo de cristalização da mulita com o tempo de envelhecimento da amostra. Isto pode ser observado através da formação de novos compostos cristalinos (cristobalita, uma fase da sílica), e a não formação da mulita no tempo de calcinação necessário para a cristalização de um gel mais novo.

Tem sido relatado na literatura que a natureza das ligações químicas, o grau de homogeneidade e a estrutura do xerogel, afetam a cinética de cristalização, a sinterização e a microestrutura da mulita [94-95].

O envelhecimento do Xerogel I, o qual contém hidróxido de alumínio, pode provocar uma profunda alteração no tamanho das partículas reagentes para a formação da mulita. Esta alteração do tamanho das partículas altera significativamente a homogeneidade do xerogel, formando diferentes tipos de estrutura. Portanto, o envelhecimento do xerogel altera o mecanismo e a cinética de cristalização da mulita.

Nas figuras 3.8 e 3.9 pode-se observar os picos característicos da mulita e da cristobalita. A formação da cristobalita deve ter ocorrido em virtude do envelhecimento do xerogel. Este envelhecimento deve ter provocado um aumento no crescimento das partículas de hidróxido e/ou oxihidróxido de alumínio diminuindo o grau de homogeneidade da mistura de sílica e alumina. Este fato deve ter gerado, durante a calcinação do xerogel I, regiões com concentrações relativamente altas de sílica, levando à cristalização da cristobalita .

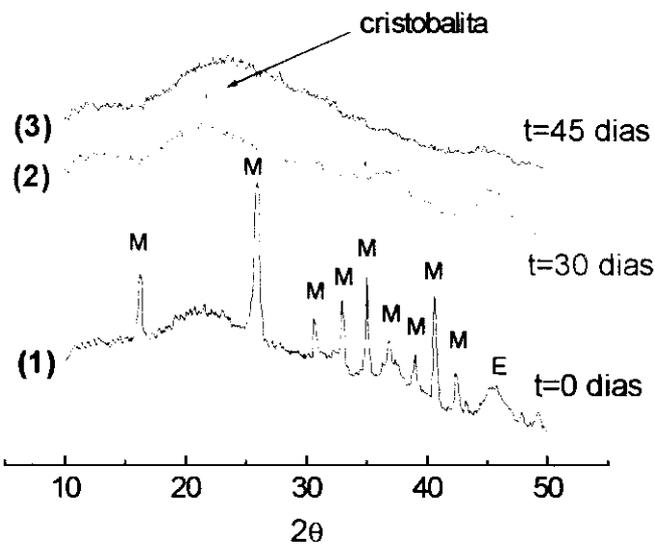


Figura 3.8 - Difratoogramas de raios-X de amostras do Xerogel IA calcinado a 1050 °C por 18 horas. A amostra 2 é 30 dias mais velha do que a amostra 1 e a amostra 3 é 45 dias mais velha do que a amostra 1. As idades dos xerogéis foram medidas a partir da data de calcinação da amostra 1. M = mulita e E = espinélio.

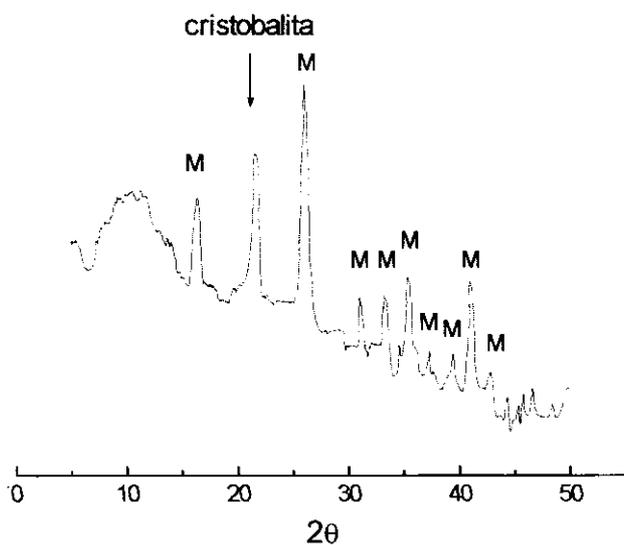


Figura 3.9 - Difratoograma de raios-X de uma amostra do Xerogel IA calcinado a 1050 °C por 18 horas. Xerogel envelhecido por 15 dias. M= mulita e E= espinélio .

O envelhecimento que foi verificado no Xerogel I não deve estar correlacionado com o envelhecimento da sílica, pois nenhum tipo de envelhecimento foi verificado no Xerogel II.

Os resultados experimentais (Figuras 3.8 e 3.9) indicam que a presença do hidróxido de alumínio provoca um processo de envelhecimento dos xerogéis precursores da mulita. Este envelhecimento afeta a reprodutibilidade da síntese da mulita em termos do tempo necessário para a cristalização e na formação dos intermediários. Dependendo da idade do xerogel, pode ocorrer a cristalização somente da mulita, da mulita mais a cristobalita, somente a cristobalita ou formar somente, uma mistura amorfa.

Desta forma, xerogéis precursores da mulita provenientes da precipitação homogênea, da hidrólise de alcóxidos e da exposição ao vapor de amônia necessitam de um rigoroso controle para minimizar o efeito do envelhecimento do xerogel.

As sínteses da mulita provenientes de xerogéis que não contêm hidróxido de alumínio e que contêm um agente controlador de secagem, podem ser utilizadas com maior facilidade nos estudos de cinética de cristalização por não estarem sujeitas a esse envelhecimento.

3.4 - Homogeneidade das misturas de sílica e alumina.

O nível de homogeneidade dos precursores utilizados para a síntese de materiais cerâmicos está relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas das substâncias que irão reagir para formação do material cerâmico. Um grau de homogeneidade muito elevado significa que os reagentes sólidos são constituídos por partículas com dimensões e distância média da ordem de alguns nanômetros. Têm-se observado que a temperatura necessária para a síntese de diversos tipos de materiais, entre eles $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, LiNbO_3 , cordierita e a própria mulita, diminui, quando a mistura reativa é composta de precursores com elevado grau de homogeneidade [94,96].

Pela análise das Figuras 3.10 e 3.11, pode-se observar que a mulita preparada a partir do Xerogel IA e do Xerogel II cristaliza na mesma temperatura e no mesmo tempo de calcinação. Isto indica que as misturas de sílica e alumina, originadas destes xerogéis, devem apresentar grau de homogeneidade semelhante.

Pela análise da Figura 3.12 pode-se observar que a mulita preparada a partir do Xerogel IB necessita de uma temperatura e tempo de calcinação muito maior para a cristalização. Isto indica que a homogeneidade da mistura de sílica e alumina preparada a partir do Xerogel IB é menor do que a homogeneidade das misturas de sílica e alumina preparadas partir dos Xerogéis IA e II. Essas diferenças no grau de homogeneidade está relacionado com tamanho dos aglomerados de hidróxido de alumínio formados durante a preparação dos Xerogéis IA e IB.

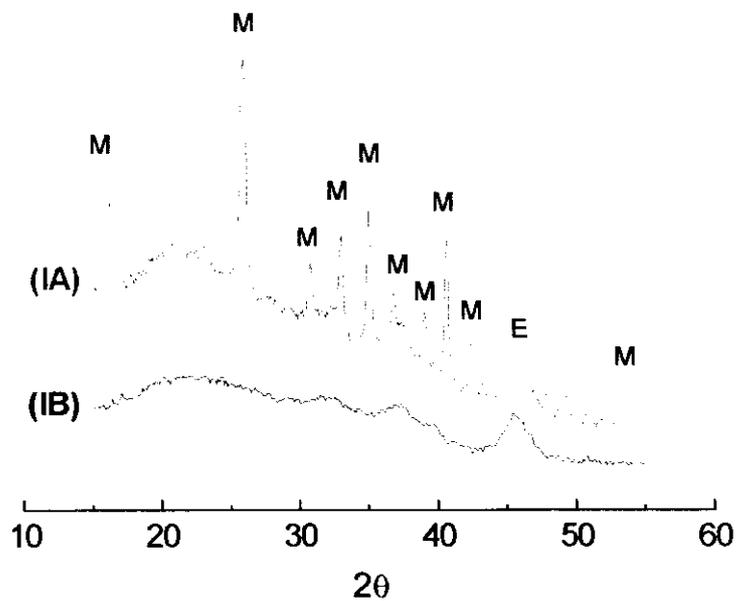


Figura 3.10 - Difratoigramas de raios-X de amostras preparadas a partir dos Xerogéis IA e IB (recém preparados) e calcinadas à 1050 °C por 18 horas. M=mulita e E=Espinélio.

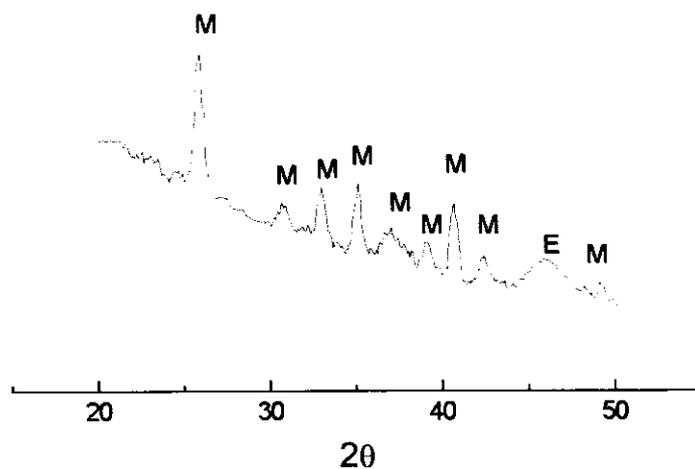


Figura 3.11 - Difratoigramas de raios-X de amostra preparada a partir do Xerogel II (recém preparado) e calcinada 1050 °C por 18 horas. M=mulita e E=Espinélio .

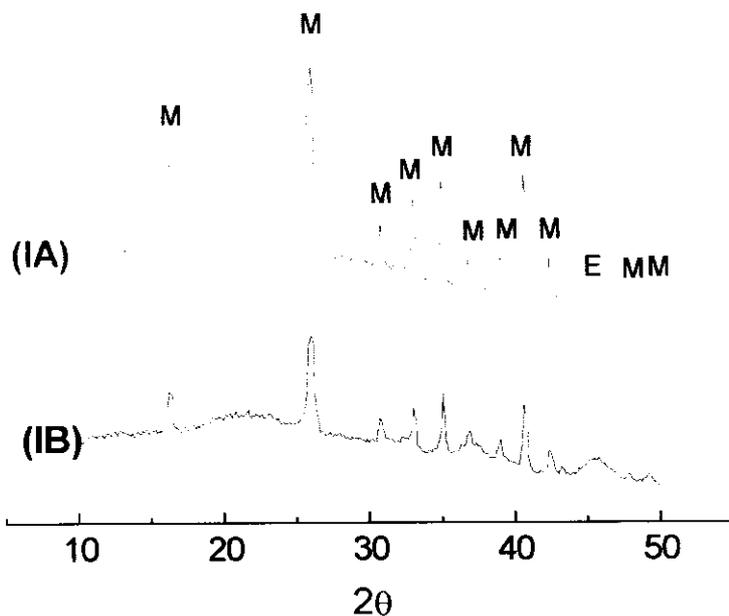


Figura 3.12 - Difratoogramas de raios-X de amostras preparadas a partir da calcinação dos Xerogéis IA e IB (recém preparados). **(IA)**. = amostra preparada pela calcinação do Xerogel IA a 1060 °C por 72 horas. **(IB)** = amostra preparada pela calcinação do Xerogel IB a 1140 °C por 60 horas. M=mulita e E=Espinélio

3.4.1 - Comparação da homogeneidade das misturas de sílica e alumina preparadas a partir dos Xerogéis IA e IB.

A diferença observada na temperatura de cristalização da mulita a partir dos xerogéis IA e IB está relacionada com a homogeneidade da mistura de sílica e alumina. Esta homogeneidade, está, por sua vez, relacionada com o processo de preparação dos xerogéis. A grande diferença, na preparação dos dois xerogéis, é a existência de um gradiente de concentração de NH_3 durante o processo de elevação do pH e a diferença de mobilidade iônica do íon Al^{3+} em cada um deles .

Em virtude da elevada mobilidade iônica dos íons em um meio de baixa viscosidade, as reações químicas entre íons em meio aquoso são normalmente muito rápidas. Portanto, a reação química entre o cátions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ e o ânion $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$, para a formação do hidróxido de alumínio deve ser mais rápida no caso do Procedimento IB do que a reação que utiliza como reagentes os cátions Al^{3+} que estão formando um sal sólido, dentro da rede do xerogel como ocorre no Procedimento IA.

3.4.2 - Formação de aglomerados formados no Xerogel IB

A elevada velocidade da reação de formação do hidróxido de alumínio em solução e o baixo valor da constante de equilíbrio para a sua reação de precipitação, a partir da adição de uma base, ($\sim 10^{-30}$), tendem a manter o pH do meio constante e formando uma camada de hidróxido de alumínio, em uma dada área na frente de propagação do vapor para o interior da solução. Após a subida do pH na frente de propagação do vapor, ocorre a coprecipitação da sílica sobre os aglomerados de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Isto determina diferentes graus de homogeneidade e tamanho dos aglomerados que compõe o xerogel [94].

3.4.3 - Formação de aglomerados no Xerogel IA

A reação química para a formação do hidróxido de alumínio a partir dos íons Al^{3+} fixos, como um sal sólido na estrutura do xerogel, com o vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ deve apresentar uma constante de equilíbrio da mesma ordem de grandeza da reação em meio aquoso. Como os

íons Al^{3+} estão relativamente presos da estrutura do xerogel, a sua mobilidade iônica é menor do que os íons em solução (Xerogel IB), portanto os aglomerados de hidróxido de alumínio formados no Xerogel IA são menores do que aqueles formados no Xerogel IB.

3.5 - Caracterização e mecanismo de formação da mulita.

A mulita é cristalizada a baixa temperatura (1050 °C) utilizando-se como precursor o Xerogel IA e o II, no entanto, com o Xerogel IB a cristalização ocorre em uma temperatura superior a 1050 °C. Como pôde ser verificado nas Figuras 3.10, 3.11 e 3.12.

Nos três métodos de síntese estudados foi verificado que a cristalização da mulita passa, pela etapa de formação de um intermediário de pouca cristalinidade, rico em alumina e normalmente chamado de "espinélio" ($\sim 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

Nas Figuras 3.10, 3.11 e 3.12 pode-se observar os picos referentes a mulita, cuja posição e intensidade relativa correspondem aos valores fornecidos pelo JCPDS 15-776 [94]. A banda larga a 45 °(2 θ) nos difratogramas é característica da formação da fase espinélica, cuja intensidade e posição correspondem ao JCPDS 10-425 [94,97]. Este resultado indica que mulita é formada simultaneamente ou a partir da fase espinélica. Isto concorda com as informações provenientes da literatura, onde foi observado que a cristalização da mulita, a partir deste tipo de xerogéis, ocorre em conjunto ou a partir da fase espinélica [53-99].

3.6 - Cinética de cristalização da mulita preparada a partir do Xerogel II.

Devido à dificuldade de controlar o envelhecimento dos xerogéis do Procedimento I, a cinética de cristalização da mulita foi estudada utilizando-se os xerogéis resultantes do Procedimento II. Este estudo foi feito utilizando-se o modelo proposto por M. Avrami [11-13] para crescimento isotérmico de novas fases dentro de uma matriz homogênea. Os dados experimentais que melhor ajustaram-se ao modelo desenvolvido por M. Avrami foram aqueles provenientes das sínteses realizadas em temperaturas mais elevadas.

As curvas ajustadas pelo modelo de Avrami foram utilizadas para a determinação da energia de ativação do processo de cristalização da mulita a partir da calcinação do Xerogel II. Para a determinação da energia de ativação foi utilizada a expressão de Arrhenius. O valor obtido para a energia de ativação foi comparado com os valores obtidos por outros autores, para outras rotas de síntese e que também utilizaram o processo sol-gel.

3.6.1 - Análise qualitativa da cinética de cristalização da mulita

A Figura 3.13 mostra uma seqüência de difratogramas de raios-X onde pode-se observar o processo de cristalização da mulita a partir do Xerogel II, na temperatura de 1050 °C. Pode-se observar que até 15 horas de calcinação a fração, α , (%m/m) de mulita formada é muito pequena. Apesar de pouco intenso, observa-se claramente a formação do pico da mulita a 26° (2 θ), porém os outros picos estão no mesmo nível do ruído do sinal. Os picos intensos, na amostra calcinada por 15

horas, são referentes à presença do fluoreto de cálcio, o qual foi adicionado na amostra, depois de calcinada, para ser utilizado como padrão interno na quantificação da mulita.

A Figura 3.13 também mostra que a mulita cristaliza-se acompanhada da fase cristalina espinélica, a qual corresponde ao ombro em 45° (2θ) em todas as temperaturas. A concentração desta fase cristalina diminui com o tempo de calcinação, porém é difícil avaliar precisamente esta diminuição, pois o ombro correspondente a esta fase está muito próximo de um dos picos correspondentes ao fluoreto de cálcio.

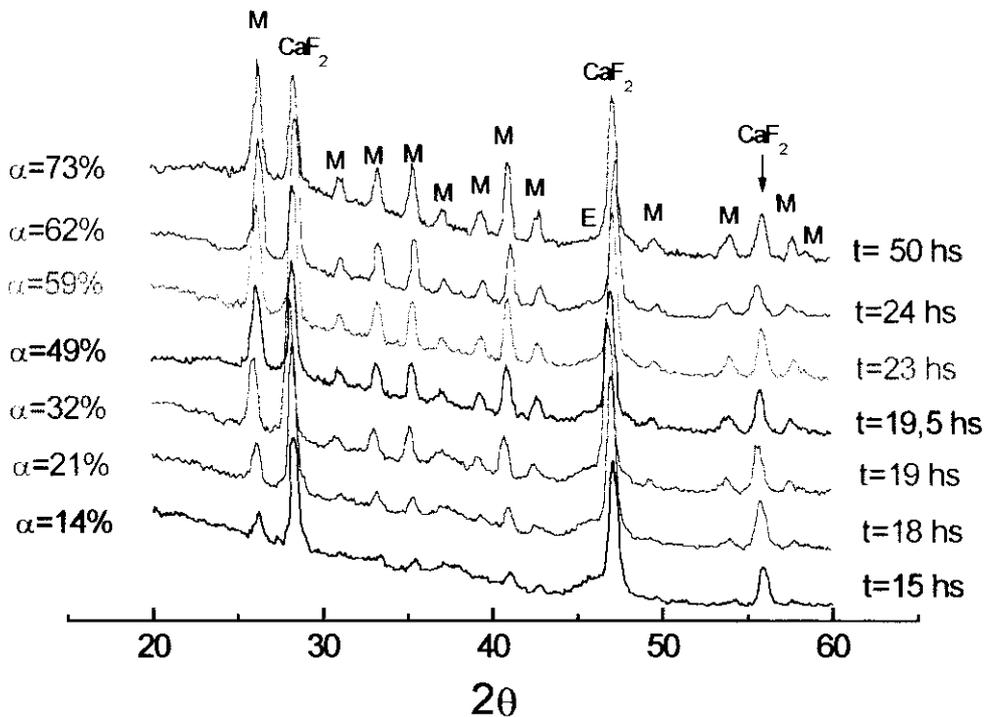


Figura 3.13 - Seqüência de difratogramas mostrando a cristalização da mulita na temperatura de 1050 °C.

A concentração do fluoreto de cálcio foi mantida em torno de 25% (m/m) em todas as amostras. Pode-se observar que a intensidade do pico a 26° da mulita aumenta em relação ao pico a 28° (2 θ) do fluoreto de cálcio, com o aumento do tempo de calcinação. Isto indica que a quantidade de mulita existente no material calcinado, aumenta com o tempo de calcinação.

Os difratogramas apresentados na Figura 3.13 mostram que a velocidade média de cristalização de mulita apresenta valores muito distintos em três intervalos de tempo diferentes. A velocidade média foi obtida através da razão entre a variação da quantidade de mulita formada pela correspondente variação do tempo de calcinação.

A Tabela 3.1 apresenta os valores das velocidades médias e os respectivos intervalos de tempo. Pode-se observar claramente que a velocidade média de cristalização da mulita, a partir da calcinação do Xerogel II, apresenta valores muito distintos nos três intervalos de tempo indicados na tabela.

Tabela 3.1 - Variação da velocidade média de cristalização da mulita.

Intervalo de tempo, t, (h)	velocidade média, $\Delta\alpha/\Delta t$, ([%m/m]/h)
0-18	1
18-24	7
24-50	0,4

A velocidade média de cristalização é da ordem de 1(%m/m)/h até completar 18 horas de calcinação do Xerogel II. No intervalo de tempo entre 18-24 horas a velocidade média de cristalização aumenta

bruscamente, para cerca de 7 (%m/m)/h. Depois de completado 24 horas de calcinação a velocidade média de cristalização volta a diminuir, sendo que no intervalo de tempo 24-50 horas a velocidade média de cristalização é da ordem de 0,4(%m/m)/h. Portanto, existem três faixas (I, II e III) de intervalos de tempo de calcinação, onde o sistema apresenta velocidades média bastante distintas para a cristalização da mulita.

De maneira qualitativa pode-se afirmar que a mulita cristaliza em 3 processos distintos, os quais ocorrem nos três intervalos de tempo (I, II e III), onde a velocidade média de cristalização da mulita apresenta valores muito diferentes. Esses processos podem ser correlacionados qualitativamente com as premissas para o uso do modelo de Avrami.

I - A pequena velocidade inicial de cristalização está correlacionada com a pequena quantidade de núcleos que geram os cristais de mulita. A velocidade de cristalização aumenta com o aumento da quantidade de núcleos e este período inicial de tempo, onde a velocidade de transformação é baixa, é chamado de “tempo de incubação”.

A concentração dos núcleos está relacionada com a quantidade de sementes existentes naquele instante e a probabilidade das sementes transformarem-se em núcleos em crescimento. A probabilidade de uma semente transformar-se em um núcleo em crescimento é uma característica própria do sistema e depende da temperatura.

II - A partir do instante em que existe uma concentração elevada de núcleos em crescimento, o sistema passa a formar uma grande quantidade de mulita em um pequeno intervalo de tempo. Cada núcleo

torna-se um centro de aumento de massa da mulita dentro da matriz amorfa. Neste período de tempo o tamanho dos núcleos aumenta rapidamente, pois existe reagente em abundância e a probabilidade de um núcleo encostar no outro, limitando o crescimento de um deles ou de ambos, é muito pequena.

III - A partir do instante em que começar a faltar reagentes ou os núcleos começarem a encostar-se uns aos outros, a velocidade de crescimento volta a diminuir.

3.6.2 - Análise quantitativa da cinética de cristalização da mulita- Modelo de Avrami

A cinética de cristalização da mulita, dentro de uma matriz amorfa, foi estudada utilizando o modelo matemático desenvolvido por M. Avrami na década de 40. Este modelo matemático, desenvolvido para descrever a cinética de formação de uma nova fase dentro de uma matriz homogênea, foi inicialmente aplicado para o estudo da formação de fases no aço e atualmente tem sido muito utilizado para o estudo da formação e crescimento de cristais de mulita no interior de matrizes amorfas de Al_2O_3 e SiO_2 [53,83].

Para o desenvolvimento do modelo matemático, Avrami partiu do princípio de que existe uma certa quantidade de sementes, que não aumenta com o tempo, no interior da matriz homogênea. Essas sementes podem ser partículas de poeira, arranjos aleatórios de moléculas semelhantes ao arranjo das moléculas de nova fase e etc. Considera-se que, no instante zero, exista N_0 sementes. Este número de sementes diminui com o tempo pela sua transformação em núcleos ou pelo seu englobamento durante o crescimento dos núcleos.

O volume da nova fase dentro da fase homogênea, a partir da qual ela se forma, é determinada pela resolução da seguinte integral:

$$V = \int_0^t v(t,z) N(z) dz \quad (3.2)$$

onde $N(z)$ significa a quantidade de sementes existentes no instante z e $v(t,z)$ significa o volume ocupado por um núcleo com o tempo de vida igual a $t-z$, sendo $z \leq t$.

No caso de um núcleo com crescimento esférico, o volume do núcleo em função do tempo é dado pela expressão:

$$v(t,z) = (4\pi/3)r^3(t,z) \quad (3.3),$$

portanto, neste caso de crescimento na forma esférica, pode-se definir que $(4\pi/3)$ é igual a um certo fator de formato e "r" o raio de crescimento do núcleo.

Nos casos onde os núcleos não crescem radialmente e seu crescimento varia em diferentes direções, "r" é a direção média de crescimento do núcleo.

Generalizando pode-se considerar que o volume ocupado por um único núcleo que cresce nas três dimensões é descrito pela seguinte expressão:

$$v(t,z)=\sigma r^3(t,z), \quad (3.4)$$

onde “ σ ” representa o fator de formato.

A partir desta expressão genérica pode-se definir que o volume ocupado por um núcleo que cresce em duas dimensões é descrito pela seguinte expressão:

$$v(t,z)=\sigma' r^2(t,z), \quad (3.5)$$

e o volume ocupado por um núcleo que cresce em um única direção:

$$v(t,z)=\sigma'' r^1(t,z) \quad (3.6).$$

O modelo desenvolvido por Avrami considera que os núcleos crescem a uma velocidade constante (G). Na realidade, a partir do instante em que um núcleo encosta no outro, o seu crescimento nesta direção fica limitado pelo crescimento do outro núcleo. Para resolver este problema, Avrami considerou que, a princípio os núcleos crescem independentemente do contato entre eles e corrigiu esta limitação do crescimento na direção do contato, dividindo o volume ocupado pela sobreposição dos vários núcleos, pela quantidade de núcleos que participam da sobreposição.

Considerando que a probabilidade, (n), de uma semente se transformar em um núcleo seja uma função da temperatura e das características do sistema e que “ G ” represente a velocidade de crescimento de um núcleo na direção de seu raio médio, a resolução da integral, para uma transformação em função do tempo e a

temperatura constante (uma transformação isotérmica), é representada pela resolução da equação 3.2.

Para resolver a integral 3.2 considera-se como condição de contorno que cada solução, matematicamente possível, represente uma das combinações possíveis entre os valores de “n” e os valores da potência dos raios médios representando os tipos de crescimento dos núcleos. Como existem dois valores possíveis para “n” (grande ou pequeno) e três valores possíveis para o tipo de crescimento (uma, duas ou três dimensões) existirão seis soluções possíveis para a resolução da integral 3.2. As resoluções da integral 3.2, para os valores limites de n e para diversas geometrias de crescimento de núcleo estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resoluções para os casos limites da integral 3.2.

“n”	tipo de crescimento	Resolução da integral (3.2)	Número da equação
pequeno	3 dimensões	$V=1-\exp(-\sigma G^3 N_0 n t^4)/4$	3.7
grande	3 dimensões	$V=1-\exp(-\sigma G^3 N_0 t^3)$	3.8
pequeno	2 dimensões	$V=1-\exp(-\sigma' G^2 N_0 n t^3)/3$	3.9
grande	2 dimensões	$V=1-\exp(-\sigma' G^2 N_0 t^2)$	3.10
pequeno	1 dimensão	$V=1-\exp(-\sigma'' G N_0 n t^2)/2$	3.11
grande	1 dimensão	$V=1-\exp(-\sigma'' G N_0 t)$	3.12

As equações mostradas na Tabela 3.2 podem ser descritas pela equação geral:

$$V=1-\exp(-Bt^\kappa) \quad (3.13)$$

onde B e κ são constantes que representam os parâmetros que adequam a expressão geral da cinética de mudança de fase para um caso particular.

A expressão matemática $V=1-\exp(-Bt^\kappa)$ representa uma sigmóide. O significado desta expressão matemática vem ao encontro da análise qualitativa da cinética de cristalização da mulita, apresentada anteriormente.

Essa expressão indica que inicialmente o sistema passa por uma fase caracterizada pela velocidade baixa de crescimento dos cristais, chamada de tempo de incubação. Uma fase de velocidade elevada de crescimento dos cristais na qual os núcleos podem crescer livremente, pois não encontram impedimento estérico e no final do processo, a velocidade diminui novamente, em virtude do impedimento ao crescimento causado pelo contato de um núcleo com o outro.

Para comparar o modelo que descreve o crescimento do núcleo com os resultados experimentais usa-se a razão entre dois tempos de transformação da fase antiga na fase nova. Por conveniência Avrami escolheu a razão entre o valor do tempo necessário para transformar 75% da fase antiga na fase nova e o valor do tempo necessário para transformar 25% da fase antiga na fase nova. Esta razão aplicada para cada um dos casos limites representados pelas equações 3.7 a 3.12, resulta respectivamente na raiz quarta, terceira, quadrada e primeira da seguinte relação:

$$\log(1-0,75)/\log(1-0,25) = 4,82 \quad (3.14)$$

Os valores resultantes destas raízes estão apresentados na Tabela 3.3, para os casos limites, correspondentes às duas probabilidades de transformação de uma semente em um núcleo e aos três diferentes tipos de crescimentos dos núcleos:

Tabela 3.3 - Situações de contorno das equações 3.7 a 3.12. Onde r^* significa a razão entre os tempos necessários para que ocorra 75% e 25% de formação da nova fase.

n		n		tipo de crescimento
pequeno		grande		
1,48	$\leq r^* \leq$	1,69		3 dimensões
1,69	$\leq r^* \leq$	2,2		2 dimensões
2,2	$\leq r^* \leq$	4,82		1 dimensão

A cinética de cristalização da mulita, obtida pela calcinação do Xerogel II está representada pelas isotermas nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.16. A quantidade de mulita formada, em função do tempo de calcinação foi determinada utilizando-se a curva de calibração representada pela Figura 2.4.

As Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 mostram os dados experimentais e os resultados intermediários dos cálculos da determinação da fração de mulita formada. Os valores de tempo de calcinação e fração de mulita formada foram utilizados para a elaboração das Figuras 3.14, 3.15 e 3.16. Os símbolos nos cabeçalhos das tabelas têm os seguintes significados :

Tempo (min) = Tempo de calcinação do Xerogel II.

A_M/A_F = Razão entre a altura do pico a 26° (2θ) da mulita e a altura do pico a 28° (2θ) do fluoreto de cálcio nos difratogramas de raios-X de cada amostra,

M_M/M_F = Razão entre a massa de mulita presente no Xerogel II calcinado e a massa do fluoreto de cálcio adicionado na amostra. Este valor foi obtido pelo uso da curva de calibração da Figura 2.4, através da expressão $M_M/M_F = 2,78 \times A_M/A_F$,

CaF_{2(s)} (g) = Massa de fluoreto de cálcio, em gramas, adicionada ao produto da calcinação do Xerogel II,

Mulita_(s) (g) = Massa de mulita, em gramas, formada pela calcinação do Xerogel II. Este valor é obtido através da seguinte expressão:

$$\text{Mulita(g)} = \text{CaF}_2(\text{g}) \times M_M/M_F,$$

Xerogel II_(s) calcinado (g) = Massa do Xerogel II após a calcinação e

α = Fração de mulita formada, obtida pela seguinte expressão:

$$\text{Mulita(g)}/\text{Xerogel II (g)}.$$

Tabela 3.4 - Cálculos para a determinação da fração de mulita formada (α) para a calcinação do Xerogel II a 1020 °C. Esta Tabela foi utilizada na confecção da Figura 3.14.

Tempo (min)	A_M/A_F	M_M/M_F	CaF_{2(s)} (g)	Mulita_(s) (g)	Xerogel II_(s) calcinado (g)	α
0	0	0	0	0	0	0
4395	0,47	1,3	0,1705	0,22	0,7610	0,29
5755	0,50	1,4	0,1641	0,23	0,7053	0,32
6120	0,73	2,0	0,1589	0,32	0,6038	0,53
6745	0,98	2,7	0,1453	0,40	0,6193	0,64
7200	0,77	2,1	0,1945	0,42	0,7840	0,53
7515	0,96	2,7	0,1500	0,40	0,5685	0,70
8185	0,73	2,0	0,1142	0,23	0,4108	0,56
8658	0,81	2,3	0,0867	0,20	0,3534	0,55
8960	1,0	2,8	0,1424	0,40	0,6372	0,62
15915	1,1	3,1	0,0987	0,29	0,4232	0,68

Tabela 3.5 - Cálculos para a determinação da fração de mulita formada (α) para a calcinação do Xerogel II a 1050 °C. Esta Tabela foi utilizada na confecção da Figura 3.15.

Tempo (min)	A_M/A_F	M_M/M_F	CaF_{2(s)} (g)	Mulita_(s) (g)	Xerogel II_(s) calcinado (g)	α
0	0	0	0	0	0	0
740	0,13	0,36	0,0493	0,018	0,2006	0,09
840	0,12	0,33	0,0630	0,021	0,3008	0,07
900	0,24	0,67	0,0730	0,049	0,3507	0,14
1000	0,27	0,75	0,0580	0,044	0,2343	0,19
1080	0,27	0,75	0,0945	0,071	0,3534	0,20
1155	0,79	2,2	0,1241	0,27	0,5531	0,49
1230	0,53	1,5	0,0611	0,090	0,1841	0,49
1260	0,38	1,1	0,0784	0,083	0,3341	0,25
1305	0,65	1,8	0,1030	0,1861	0,4113	0,45
1380	0,86	2,4	0,1147	0,27	0,4653	0,59
1440	0,82	2,3	0,1003	0,23	0,3667	0,62
1680	0,58	1,6	0,1177	0,19	0,4074	0,47
1690	0,83	2,3	0,0985	0,22	0,3855	0,59
3000	1,1	3,1	0,1013	0,31	0,4243	0,73

Tabela 3.6 - Cálculos para a determinação da fração de mulita formada (α) para a calcinação do Xerogel II a 1100 °C. Esta Tabela foi utilizada na confecção do gráfico da Figura 3.16.

Tempo (min)	A_M/A_F	M_M/M_F	CaF_{2(s)} (g)	Mulita_(s) (g)	Xerogel II_(s) calcinado (g)	α
15	0	0	0,0604	0	0,1071	0
20	0	0	0,0588	0	0,1088	0
25	0	0	0,0599	0	0,1070	0
60	0	0	0,0062	0	0,1085	0
80	0,20	0,56	0,0287	0,016	0,0493	0,34
100	0,23	0,63	0,0225	0,014	0,0387	0,37
120	0,46	1,3	0,0321	0,040	0,0574	0,72
180	0,51	1,4	0,0741	0,105	0,1321	0,80
300	0,49	1,4	0,0284	0,040	0,0493	0,78
435	0,57	1,6	0,0473	0,075	0,0840	0,89
495	0,56	1,6	0,0479	0,075	0,0848	0,87
560	0,52	1,5	0,0284	0,041	0,0515	0,80

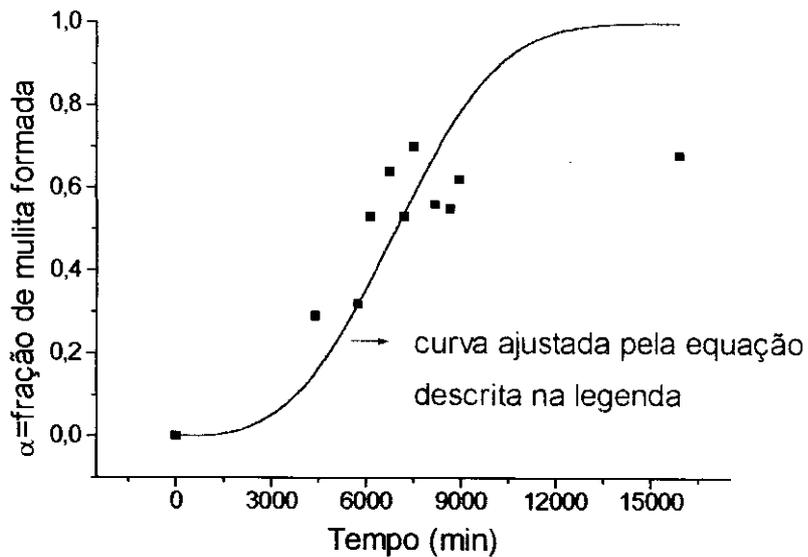


Figura 3.14 - Fração de mulita formada em função do tempo de calcinação a 1020 °C. A Curva foi ajustada pelo programa Origin 3.5 segundo a equação: $\alpha=1-\exp(-Bt^\kappa)$; onde $\kappa=3,1$ e $B=8,0 \times 10^{-13}$ 1/min.

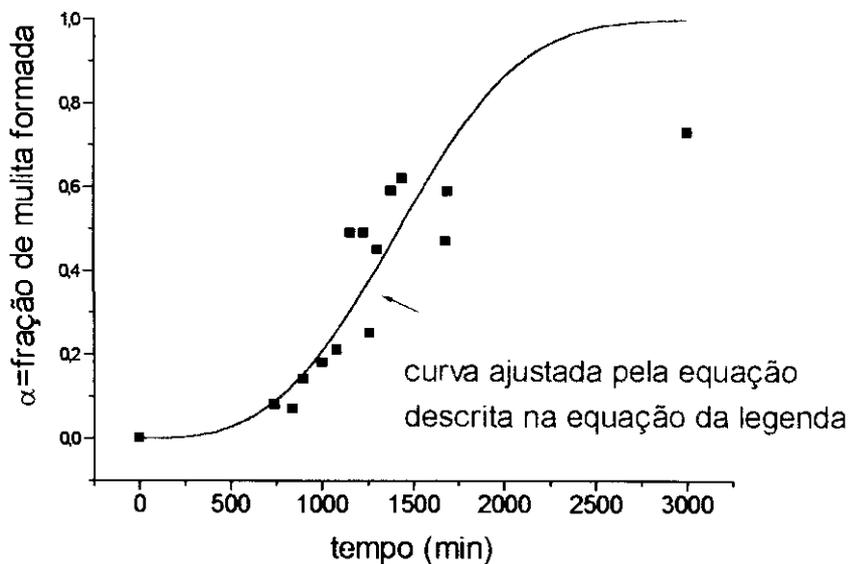


Figura 3.15 - Fração de mulita formada em função do tempo de calcinação a 1050 °C. A Curva foi ajustada pelo programa Origin 3.5 segundo a equação: $\alpha=1-\exp(-Bt^\kappa)$; onde $\kappa=3,1$ e $B=1,2 \times 10^{-10}$ 1/min.

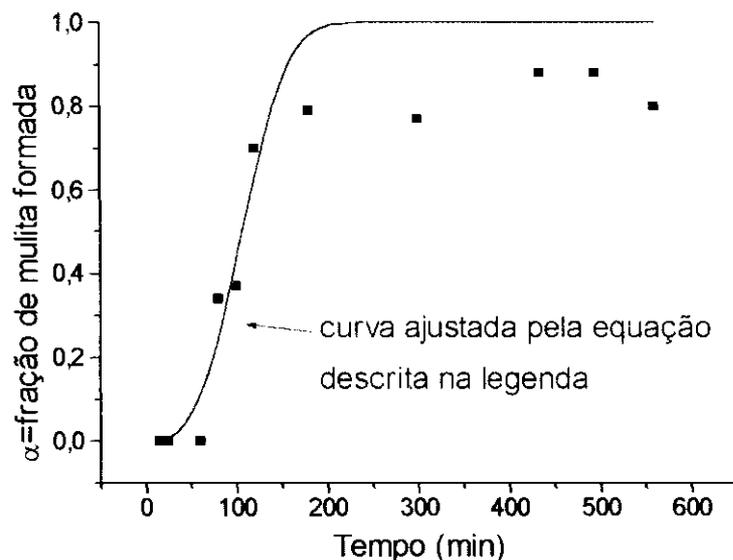


Figura 3.16 - Fração de mulita formada em função do tempo de calcinação a 1100 °C. A Curva foi ajustada pelo programa Origin 3.5 segundo a equação: $\alpha=1-\exp(-Bt^\kappa)$; onde $\kappa=3,1$ $B=3,5 \times 10^{-7}$ 1/min.

Para os ajustes dos dados experimentais segundo a equação $\alpha=1-\exp(-Bt^\kappa)$, nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.16 foi necessário fixar o valor de uma das constantes (B ou κ). O ajuste sem fixar uma das constantes apresentava mais de uma solução matemática quando os resultados experimentais apresentavam uma grande dispersão com relação ao valor médio.

Para resolver este problema o valor de κ foi mantido constante e igual a 3,1. O valor 3,1 é a média entre os valores de κ encontrados na literatura para processos de cristalização da mulita pelo método sol-gel [53].

Os valores de κ e B podem ser determinados independentemente de duas formas:

A primeira é através do próprio ajuste da curva sem fixar nenhuma das constantes. Para a determinação das constantes desta forma é necessário que os valores experimentais apresentem uma dispersão muito pequena com relação aos valores médios. Nos trabalhos apresentados na literatura que utilizaram esse método de determinação, os autores fizeram a calcinação em temperaturas mais elevadas (1250-1300 °C) e muitas vezes utilizaram medidas quantitativas dinâmicas para a determinação da fração de mulita formada. Estes valores experimentais ajustaram-se bem à equação proposta por Avrami e foi obtido um valor de κ próximo de 3 [53].

No segundo método aplica-se o logaritmo na equação de Avrami duas vezes, desta forma os valores experimentais ajustam-se a uma equação de uma reta, cujo coeficiente angular é o κ . Nos trabalhos apresentados na literatura que utilizaram esse método para a determinação do valor de κ , o valor encontrado não concordou com as observações microscópicas realizadas pelos próprios autores [83].

As isotermas das Figuras 3.14, 3.15 e 3.16 apresentam um bom ajuste somente para uma parte do processo de cristalização da mulita. O desajuste ao modelo proposto é tanto maior quanto menor é a temperatura de calcinação. As isotermas, para a cristalização da mulita pelo processo sol-gel, apresentadas na literatura, mostraram que o modelo de Avrami descrevia todo o processo de transformação da mistura SiO_2 e Al_2O_3 em mulita [53,83].

Nos trabalhos apresentados na literatura foram utilizadas temperaturas de calcinação da ordem de 1200 a 1300 °C . Provavelmente esta seja a razão pela qual os autores dos trabalhos citados obtiveram um bom ajuste ao modelo de Avrami. O fato das medidas terem sido realizadas a temperaturas mais elevadas, poderia estar mascarando outro tipo de mecanismo que compõe a cinética de cristalização da mulita, como por exemplo, a difusão de reagentes e produtos.

Os resultados mostrados nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.16 mostraram que existe um período de incubação, que depende da temperatura e depois do qual, ocorre um rápido processo de crescimento de grãos. Isto indica que nesta etapa, a velocidade de formação de mulita é controlada pela presença (ou ausência) de sementes para a formação dos núcleos de mulita.

A Tabela 3.7 contém o valor de τ^* calculado para os resultados da calcinação do Xerogel II para as temperaturas de 1020, 1050 e 1100 °C, sendo que τ^* representa a razão entre o tempo necessário para a formação de 75% de mulita e o tempo necessário para a formação de 25%.

Tabela 3.7 - Determinação do valor de τ^* para o processo de formação da mulita a partir da calcinação do Xerogel II.

Temp. (°C)	τ^*
1020	1,67
1050	1,66
1100	1,67

Comparando os valores de Γ^* das Tabelas 3.3 e 3.7 conclui-se que a probabilidade de transformação de uma semente em um núcleo em crescimento pode ser considerada grande e que os cristalitos de mulita crescem nas três dimensões.

Outra evidência de que os cristais de mulita preparada pela calcinação do Xerogel II crescem em 3 dimensões é o ajuste da equação de Avrami aos nossos dados experimentais para o valor de κ igual a 3,1.

A conclusão de que os cristalitos de mulita crescem nas três dimensões concordam com os nossos resultados de microscopia eletrônica de varredura e com os resultados de microscopia citados na literatura [83].

Analisando as equações descritas pelo modelo de Avrami que descrevem as transformações de fase nas situações de contorno para valores de n e tipo de crescimento (equações 3.7 a 3.12), pode-se concluir que a equação que melhor descreve a cinética de cristalização da mulita a partir da calcinação do Xerogel II é:

$$V=1-\exp(-\sigma G^3 N_0 t^3) \quad (3.8)$$

Analisando as expressões 3.7 a 3.12 e comparando com a equação geral 3.13 pode-se observar que o parâmetro B é função dos parâmetros σ e N_0 que estão ligados às características da fase antiga e com a forma do núcleo da nova fase. Além destes parâmetros, B também é função dos parâmetros n e G que dependem da temperatura.

Experimentalmente observa-se uma dependência linear entre o $\log(B)$ com o inverso da temperatura absoluta, análoga à dependência da constante de velocidade de uma reação. Assim,

$$\log B = A + m/T, \quad (3.15)$$

A Figura 3.17 mostra o ajuste da equação 3.15 aos dados experimentais.

Os valores experimentais de “B”, as temperaturas e os valores calculados para a elaboração dos gráficos estão apresentados na Tabela 3.8. Nesta tabela Temperatura (°C) significa a temperatura de calcinação do Xerogel II e a Constante “B” (1/min) o valor da constante ajustada pelo programa Origin 3.5 para cada isoterma.

Tabela 3.8 - Tratamento dos dados experimentais para a confecção do gráfico da Figura 3.17.

Temperatura (°C)	Inverso da Temperatura (1/K)	Constante “B” (1/min)	log(B)
1020	$0,77 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-13}$	-12,10
1050	$0,76 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-10}$	-9,92
1100	$0,73 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-7}$	-6,46

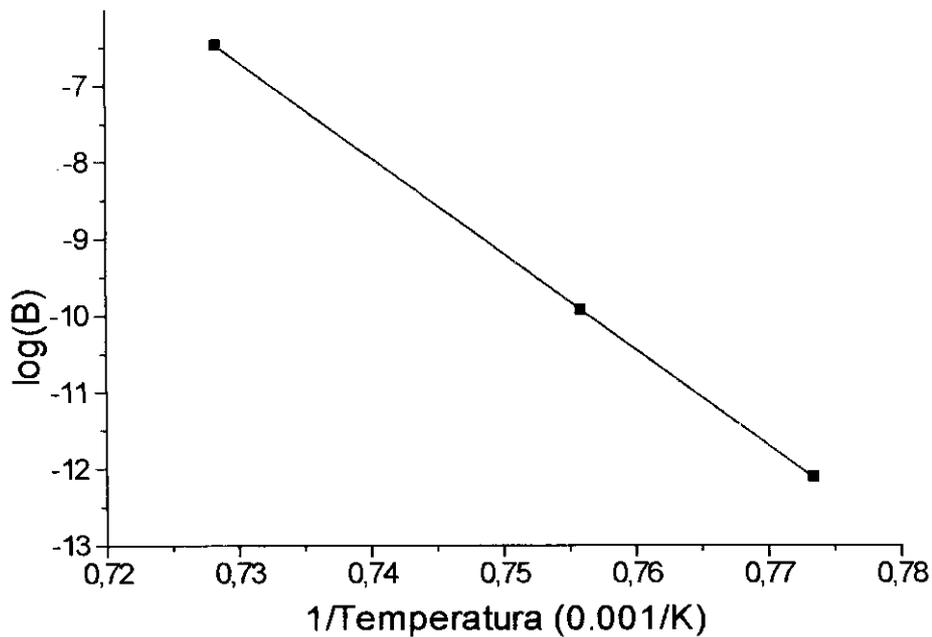


Figura 3.17 - Comportamento do logaritmo natural de B com o inverso da temperatura absoluta.

A curva da Figura 3.17 foi ajustada aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados através do programa Origin 3.5 e apresentou os seguintes parâmetros de ajuste: coeficiente linear $A = (84,0 \pm 0,4)$, coeficiente angular $m = (-125 \times 10^3 \pm 500)K$ e coeficiente de correlação $R = 0,99999$.

Substituindo-se as constantes “A” e “m” na equação 3.15 determina-se a equação matemática que descreve B em função de T,

$$B = \exp[(84,0 \pm 0,4) - (125 \times 10^3 \pm 500)/T], \quad (3.17)$$

Substituindo-se a função B(T) na equação 3.13, obtém-se a equação geral que descreveria a cinética de cristalização da mulita a partir do Xerogel II, se o modelo de Avrami fosse obedecido em toda a

extensão da reação. Nesta equação “T” é a temperatura em kelvin e “t” é o tempo de calcinação em minutos.

$$V = 1 - \exp[-(\exp(84,0 \pm 0,4) - ((125000 \pm 500)/T)t^{3,1})] \quad (3.18)$$

3.6.3 - Análise microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a comparação da quantidade de mulita formada a partir da calcinação do Xerogel II e para analisar o formato e a aglomeração dos cristalitos.

A quantidade de mulita formada, foi avaliada através da análise das microfotografias obtidas de amostras do Xerogel II calcinado a 1100 °C por diversos tempos e comparada com os valores previstos pela Figura 3.16, a qual descreve a cinética de cristalização da mulita a partir da calcinação do Xerogel II a 1100 °C.

Para que fosse possível realizar a análise microscópica, as amostras foram preparadas pelo embutimento dos pós calcinados em uma resina epóxida, polidas e atacadas quimicamente, conforme descrito no Procedimento Experimental.

A microfotografia mostrada na Figura 3.18 apresenta uma vista geral de uma das amostras. É possível identificar claramente as partículas do material calcinado preso na resina epóxida. Para a análise dos cristalitos foi escolhida uma região de uma partícula da amostra e esta foi observada com grande ampliação .

A microfotografia mostrada na Figura 3.19 mostra a superfície de uma das partículas mostradas na Figura 3.18. A marca retangular e escura no centro da partícula é uma região da partícula que foi exposta por longo tempo ao feixe de elétrons.

A microfotografia apresentada na Figura 3.20 mostra a ampliação de uma região de uma das partículas da Figura 3.18, onde o ataque químico revelou a estrutura do interior de uma partícula de uma amostra calcinada a 1100 °C por 100 minutos. Pode-se observar que os cristalitos de mulita apresentam o formato prismático (alongados com relação ao raio). As regiões escuras formaram-se pela remoção do material intergranular pelo ataque químico e pela porosidade natural do material. O formato dos cristalitos está de acordo com as observações relatadas na literatura, mostrando que a cristalização realizada a temperaturas relativamente baixas (~1100 °C) forma cristais alongados com relação ao raio [100]. É possível identificar algumas regiões nas quais os cristalitos começam a unir-se para a formação dos grãos.

As microfotografias das amostras do Xerogel II calcinadas por 100 minutos (amostra 02) e 500 minutos (amostra 05) estão apresentadas nas microfotografias das Figuras 3.21 e 3.22 que, para facilitar a comparação, foram obtidas com a mesma ampliação. É possível verificar que a amostra 02 apresenta uma razão entre a região escura/clara muito maior do que a mesma razão para a amostra 05.

A quantidade de mulita formada nas amostras 02 e 05 foram determinadas utilizando-se a curva ajustada pela equação do método de Avrami, apresentada na Figura 3.16 e os valores obtidos estão mostrados na Tabela 3.9. Estes valores concordam com análise visual das microfotografias das Figuras 3.20 e 3.21, indicando que quanto

maior o tempo de calcinação, para uma mesma temperatura e xerogel, maior é a quantidade de mulita formada.

Tabela 3.9 - Porcentagem massa/massa de mulita formada nas microfotografias.

tempo de calcinação (min)	α(fração de mulita formada) %(m/m)
100	40
500	85

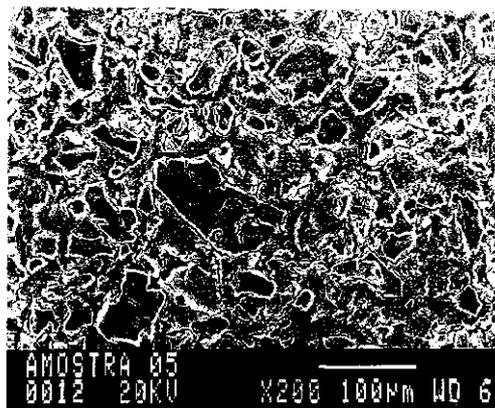


Figura 3.18 - Microfotografia mostrando as partículas presas na resina epóxida.

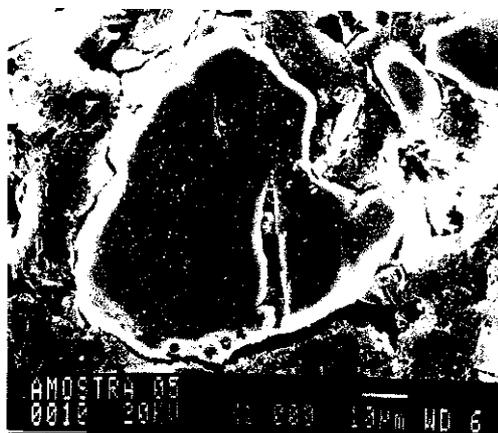


Figura 3.19 - Microfotografia mostrando uma partícula que foi analisada.



Figura 3.20 - Microfotografia mostrando os cristalitos de mulita.

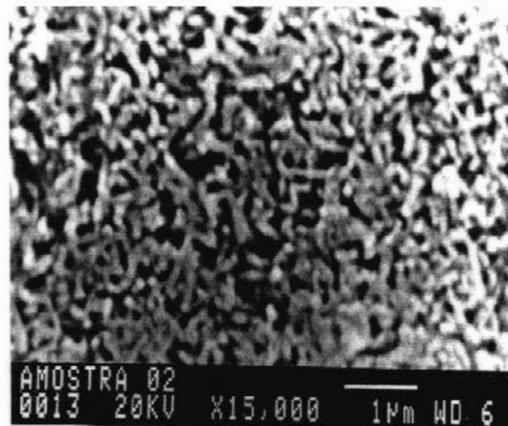


Figura - 3.21 - Microfotografia da amostra 02, calcinada a 1100 °C por 100 minutos.

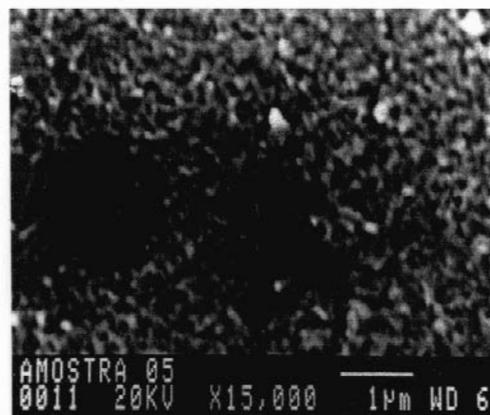


Figura 3.22 - Microfotografia da amostra 05, calcinada a 1100 °C por 500 minutos.

3.6.4 - Homogeneidade do Xerogel II. Comparação com os xerogéis da literatura.

A homogeneidade dos xerogéis que formam mulita tem sido avaliada pelos seguintes parâmetros: altura relativa do pico correspondente ao alumínio pentacoordenado no espectro de RMN de ^{27}Al [101], temperatura de início de cristalização da mulita [50], pico exotérmico a 980 °C na Análise Térmica Diferencial (DTA) [102].

Nestas referências os parâmetros citados foram usados para avaliar qualitativamente o grau de homogeneidade de xerogéis obtidos a partir de diversas rotas de síntese. Porém na cristalização da mulita a partir da calcinação desses xerogéis a diversas temperaturas, o tempo de calcinação normalmente não foi considerado.

Neste trabalho a homogeneidade do Xerogel II foi comparada com a homogeneidade de xerogéis relatados na literatura pela utilização de dois parâmetros: a energia de ativação dos processos de cristalização da mulita calculada segundo a expressão de Arrhenius para os diversos xerogéis e a temperatura e o tempo necessário para atingir a concentração de 50% (m/m) de mulita nos xerogéis calcinados (curva TTT).

A energia de ativação de cristalização da mulita foi calculada utilizando a expressão de Arrhenius. Segundo Arrhenius a constante de velocidade de uma reação química no estado gasoso pode ser descrita pela equação:

$$k = A e^{(-\Delta G^* / R T)}, \quad (3.19)$$

onde:

k é a constante de velocidade da reação, A é o fator pré-exponencial que depende da frequência de choques, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em kelvin e ΔG^* é a energia de ativação do processo.

Se for medido o tempo necessário para a reação química atingir sempre a mesma variação de formação de produtos, em diversas temperaturas e aplicando o logaritmo na equação anterior, obtém-se:

$$\ln(1/t) = C - (\Delta G^*/R)1/T, \quad (3.20)$$

onde:

t é tempo necessário para atingir a mesma variação na concentração dos produtos, C uma constante e T a temperatura do sistema em kelvin.

Embora o modelo, originalmente tenha sido desenvolvido para reações em gases, ele tem sido aplicado para o estudo de reações em meio sólido por diversos autores [53,83]. Neste caso a energia de ativação passa a ser chamada de “energia de ativação aparente”, pois esta energia representa um certo valor de energia que deve ser fornecida ao sistema para que a reação aconteça, o que não é necessariamente correspondente ao valor da energia de ativação do processo, descrito com o correto formalismo físico-químico.

A Tabela 3.10 apresenta os valores experimentais e os valores calculados para a elaboração do gráfico mostrado na Figura 3.23, onde:

Temperatura (°C) = É a temperatura em graus Celsius utilizada na calcinação do Xerogel II.

Inverso da Temperatura (1/K) = É o inverso da temperatura em kelvin, utilizada na calcinação do Xerogel II.

tempo (min) = É o tempo de calcinação, em minutos, para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita no xerogel II calcinado.

ln(1/tempo) = É o logaritmo neperiano de 1/tempo de calcinação em minutos.

Tabela 3.10 - Tratamento dos dados experimentais para o cálculo da energia de ativação aparente. Os dados apresentados na tabela foram utilizados para confecção do gráfico da Figura 3.23

Temperatura (°C)	Inverso da Temperatura (1/K)	tempo (min)	ln(1/tempo)
1020	0,00077	6937	-8,84
1050	0,00076	1395	-7,24
1100	0,00073	107	-4,67

A Figura 3.23 mostra a curva utilizada para o cálculo da energia de ativação aparente para a cristalização da mulita a partir da calcinação do Xerogel II. Esta energia pode ser calculada utilizando-se a expressão (3.20) e o coeficiente angular da reta ajustada da Figura 3.23.

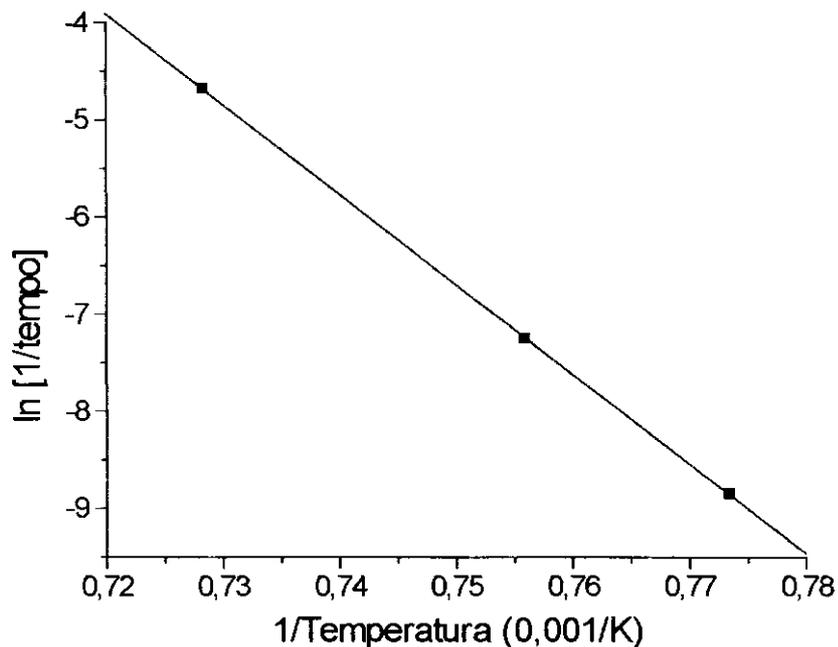


Figura 3.23 - Curva para a determinação de energia de ativação aparente.

A reta da Figura 3.23 foi ajustada utilizando o programa Origin 3.5 pelo método dos mínimos quadrados e apresentou os seguintes parâmetros de ajuste: coeficiente linear = $(62,7 \pm 0,4)$, coeficiente angular = $(-92640 \pm 500)K$ e coeficiente de correlação = 0,9999.

A Tabela 3.11 apresenta o valor de energia de ativação aparente para diversas sínteses de mulita que utilizam o processo sol-gel. Sendo que cada uma das sínteses utiliza precursores diferentes para a obtenção da mistura de sílica e alumina. Nesta tabela os símbolos têm o seguinte significado:

NA = significa nitrato de alumínio

AG^{*} (kJ/mol) = Energia de ativação aparente para cada síntese.

Reagentes= Os reagentes utilizados como precursores de sílica e alumina nos diversos processos sol-gel.

Ref= A referência bibliográfica de onde foram obtidas as informações da tabela.

Tabela 3.11 - Resumo de processos sol-gel que utilizam diferentes reagentes e alguns valores da energia de ativação aparente.

AG[*] (kJ/mol)	Reagentes	Ref.
1034	TEOS e boemita	[83]
770	Xerogel II	
328	TEOS e NA	[103]

Analisando a Tabela 3.11 pode-se observar que a energia de ativação aparente para a cristalização da mulita a partir do Xerogel II é maior do que a energia de ativação aparente para o processo de cristalização da mulita a partir do xerogel composto por TEOS e nitrato de alumínio [100]. A grande diferença entre os dois processos é a fonte de sílica, já que os dois utilizam nitrato de alumínio como fonte de alumina. Portanto, pode-se concluir que as partículas de sílica formadas pela decomposição do TEOS devem ser menores do que as partículas geradas através da calcinação do Xerogel II.

Como a energia de ativação aparente para a cristalização da mulita a partir do xerogel composto por TEOS e boemita [83] é maior do que a energia de ativação aparente para a cristalização da mulita a partir do Xerogel II e admitindo que as partículas de sílica geradas pela

decomposição do TEOS são menores do que aquelas geradas pela calcinação do Xerogel II, pode-se concluir que o processo de calcinação do Xerogel II deve formar partículas de alumina com dimensões menores do que aquelas geradas através do processo que utiliza a boemita.

Outra forma de comparar a homogeneidade do Xerogel II com a homogeneidade de outros xerogéis é comparar, a temperatura necessária para atingir, num mesmo intervalo de tempo, a concentração 50% (m/m) de mulita durante a calcinação de diversos xerogéis.

Para realizar essa comparação foram utilizadas as curvas isotermas ajustadas pelo método de Avrami e obtidas para cada temperatura de calcinação do Xerogel II (Figuras 3.14, 3.15 e 3.16) e as isotermas fornecidas nas referências descritas na Tabela 3.11.

A Tabela 3.12 apresenta os reagentes precursores da alumina e da sílica para diversos processos sol-gel. Nesta tabela o cabeçalho tem o seguinte significado:

Sínteses = É o símbolo que representa a combinação de reagentes utilizados em cada rota de síntese. Este símbolo corresponde ao mesmo símbolo que foi utilizado na Tabela 3.13 e na Figura 3.24.

Reagentes= Os reagentes utilizados como precursores de alumina e sílica.

Ref. A referência bibliográfica de onde foram obtidas as informações.

Tabela 3.12 - Descrição da sínteses utilizadas para a comparação da homogeneidade.

Sínteses	Reagentes	Ref.
(A)	TEOS e boemita	[83]
(B)	Sílica e boemita coloidais	[53]
(C)	10%(m/m) TEOs e NA + 90% gel do item B.	[53]
(D)	75%(m/m) TEOs e NA + 25% gel do item B.	[53]
Xerogel II	Metassilicato de sódio e NA	

A Tabela 3.13 mostra os dados experimentais e os valores obtidos da literatura para a confecção da Figura 3.24. Os valores referentes ao Xerogel II foram extraídos das curvas ajustadas dos gráficos das Figuras 3.14, 3.15 e 3.16. Para as outras sínteses foi necessário a digitalização das isotermas apresentadas nos referidos artigos. Com o auxílio do programa Origin 3.5, das curvas digitalizadas apresentadas nos artigos e das Figuras 3.14, 3.15 e 3.16 foram determinados os tempos necessários para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita, no xerogel calcinado em cada temperatura. Na Tabela 3.13 o cabeçalho tem o seguinte significado:

Síntese - Corresponde às sínteses descritas na Tabela 3.12.

tempo (min) - É o tempo, em minutos, necessário para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita no xerogel calcinado na temperatura indicada.

log[tempo] - É o logaritmo natural do tempo (min), referido anteriormente.

Temp. (°C) - É a temperatura de calcinação do Xerogel II em graus Celsius .

Tabela 3.13 - Dados para a confecção da Figura 3.24.

Síntese	tempo (min)	log[tempo]	Temp. (°C)
(A)	164,9	2,22	1250
(A)	825,0	2,92	1225
(A)	2291	3,36	1200
(B)	56,6	1,75	1250
(B)	227,0	2,35	1225
(B)	825,0	2,91	1200
(C)	15,4	1,18	1250
(C)	55,4	1,79	1225
(C)	189,7	2,28	1200
(D)	69,1	1,84	1200
(D)	306,6	2,48	1175
(D)	1565	3,19	1150
Xerogel II	107	2,03	1100
Xerogel II	1412	3,15	1050
Xerogel II	6760	3,83	1020

A Figura 3.24 mostra que, o logaritmo neperiano do tempo necessário para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita no xerogel calcinado, em função da temperatura, ajusta-se a uma equação de uma reta. Se for fixado um certo valor de tempo de calcinação é possível determinar a temperatura que seria necessária para alcançar a transformação proposta.

A comparação destas temperaturas fornece uma comparação da homogeneidade de cada xerogel, sendo que a homogeneidade do xerogel aumenta com a diminuição dessa temperatura.

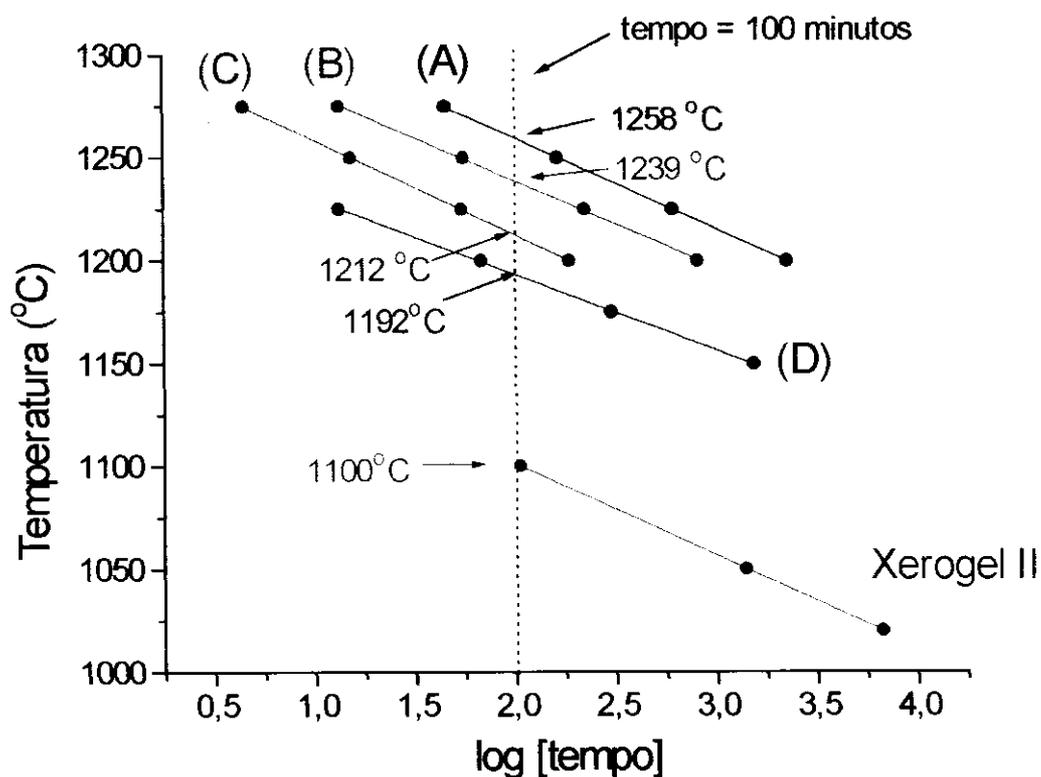


Figura 3.24 - Diagrama TTT para a formação de 50% de mulita, a partir de diversos precursores. As letras ao lado de cada reta indicam a síntese utilizada, conforme a Tabela 3.13.

A partir das curvas mostradas na Figura 3.24 foram determinados os valores de temperatura necessários para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita nos xerogéis calcinados por 100 minutos.

A Tabela 3.14 apresenta os resultados da análise da Figura 3.24 e o cabeçalho tem o seguinte significado:

Sínteses = Corresponde às sínteses descritas nas Tabelas 3.12 e 3.13 e aos índices ao lado de cada reta da Figura 3.24.

Reagentes= Corresponde aos reagentes utilizados em cada síntese.

Temp. (° C)= Temperatura necessária para atingir a concentração de 50% (m/m) no xerogel calcinado por 100 minutos.

Tabela 3.14 - Temperatura necessária para atingir a concentração de 50% (mm) em mulita nos xerogéis calcinados por 100 minutos.

Sínteses	Reagentes	Temp. (°C)
(A)	TEOS e boemita	1258
(B)	Sílica e boemita coloidais	1239
(C)	10%(m/m) TEOS e NA + 90% gel do item B.	1212
(D)	75%(m/m) TEOS e NA + 25% gel do item B.	1192
Xerogel II	Metassilicato de sódio e NA	1100

A comparação das temperaturas, para atingir a concentração de 50% (m/m) em mulita para cada xerogel calcinado por 100 minutos, fornece informações comparativas a respeito da homogeneidade dos xerogéis.

Analisando a Tabela 3.14 pode-se observar que entre os xerogéis comparados, o xerogel utilizado para a síntese da mulita e desenvolvido neste trabalho apresenta o maior nível de homogeneidade, mesmo para o caso onde utiliza-se boemita e TEOS. Tal comportamento vem ao encontro dos valores obtidos para a energia de ativação aparente, onde

foi verificado que energia de ativação aparente para o processo de cristalização da mulita pela calcinação do Xerogel II é menor do que a energia de ativação aparente para o mesmo processo a partir do xerogel composto por TEOS e boemita.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

4.0 - CONCLUSÃO

O estudo das várias sínteses de mulita por processamento sol-gel mostrou a viabilidade de preparação de xerogéis, a partir de soluções de sais inorgânicos, que cristalizam a mulita em temperaturas próximas de 1000 °C.

Esses xerogéis cristalizam a mulita em temperaturas próximas de 1000 °C, sendo que esta temperatura é muito próxima para a observada para a cristalização de mulita a partir de xerogéis obtidos de TEOS e alcóxidos de alumínio.

Os xerogéis onde os íons Al^{3+} foram transformados em hidróxidos antes do processo de calcinação apresentaram um processo contínuo de envelhecimento. Este processo resultou no aumento das temperaturas necessárias para cristalizar mulita devido a segregação de fases. Este envelhecimento não foi observado nos xerogéis formados por sílica, nitrato de alumínio e uréia.

A cinética de cristalização da mulita, a partir do Xerogel II, foi estudada utilizando-se o modelo cinético para formação de novas fases desenvolvido por M. Avrami. Os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo para as temperaturas de cristalização mais elevadas. Este fato sugere que a difusão de reagentes, além do processo de nucleação e crescimento dos núcleos, contribui significativamente para a velocidade da reação nestas temperaturas mais baixas.

A determinação das constantes κ e B relacionadas ao modelo de Avrami e a sua variação com a temperatura, possibilitou a determinação de uma equação geral, que descreve a cinética de

cristalização da mulita a partir do Xerogel II em função do tempo e da temperatura de calcinação.

A energia de ativação aparente do processo de cristalização foi determinada pelo uso da expressão de Arrhenius, através da variação da constante de velocidade da reação química em função da temperatura de calcinação. O valor obtido da energia de ativação aparente foi comparado com os valores da literatura e permitiu concluir que as partículas de sílica obtidas em meio aquoso, pela condensação do ácido silícico, são maiores do que as formadas pelo processo de hidratação e condensação do TEOS. Por outro lado, as partículas de alumina geradas a partir da decomposição do nitrato de alumínio são menores do que as obtidas pela decomposição de formas hidroxiladas deste íon.

Apesar dos resultados experimentais encontrados neste trabalho mostraram a viabilidade da síntese da mulita, a baixa temperatura, utilizando basicamente sais inorgânicos, a síntese de aluminossilicatos e outros tipos de cerâmicas por processo sol-gel, tem se concentrado nos processos nos quais os precursores utilizados para a preparação do gel são freqüentemente alcóxidos.

O interesse no processamento sol-gel a partir de alcóxidos é justificável se levarmos em conta que, os produtos formados no processo de hidrólise deste material seguida da polimerização e condensação que irá resultar no gel, serão álcool e água e um gel com viscosidade controlada, permitindo a aplicação em filmes finos ou o puxamento como fibras.

A vantagem de se obter como produtos da reação de formação do gel apenas álcool e água, em um meio de síntese geralmente

alcoólico é permitir, por exemplo, a secagem supercrítica do gel, resultando em um xerogel monolítico. A grande vantagem tecnológica da obtenção de um xerogel monolítico, com forma definida é a de evitar a necessidade do processamento típico para a conformação de objetos cerâmicos como: moagem e homogeneização de misturas de pós com dureza elevada, prensagem destas misturas e sinterização a temperaturas muito altas.

Entretanto, apesar das vantagens do processamento sol-gel, a partir de alcóxidos, elas não devem ser generalizadas a qualquer processamento sol-gel. Para muitos casos, o processamento sol-gel a partir de misturas de precursores alcóxidos - sal ou colóide - sal pode ser conveniente, em função do custo e simplicidade de execução. Como pôde ver verificado através da análise dos resultados provenientes da Tabela 3.11 e 3.14, onde o precursor de mulita preparado através de nitrato de alumínio, ácido silícico e uréia, mostrou a formação de uma mistura de alumina e de sílica com maior homogeneidade do que por exemplo o precursor preparado com TEOS e boemita.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.Avrami, *J.Chem.Phys.*, **7**, 1103 (1939).
- [2] M.Avrami, *J.Chem.Phys.*, **8**, 212 (1940).
- [3] M.Avrami, *J.Chem.Phys.*, **9**, 177 (1941).
- [4] J. Livage e J. Lemerle, *Ann.Rev.Sci.*, **12** 103-122 (1982).
- [5] Duncan J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed.Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo", São Paulo, 1975, pag. 1.
- [6] J.P.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", ed. Cornell Univ. Press., New York 1953, , pag. 672.
- [7] Noboru Tohge, Msahiro Tatsumisago e Tsutomu Minami, *J. Non-Crystalline Solids*, **121** 443-447 (1990).
- [8] Hiroshi Hirashima e Kazumi Sudoh, *J. Non-Crystalline Solids*, **145** 51-54 (1992).
- [9] T.Tsuchiya e Ando, *J. Non-Crystalline Solids*, **121** 250-253 (1990).
- [10] E.Wu, K.C.Chen e J.D.Mackiense, in: Better Ceramics Through Chemistry, eds. by C.J.Brinker, D.E.Clarck and D.R.Ulrich, North-Holland, New York, , pag. 169 (1984).
- [11] Ralph K. Iler, "The Chemistry of Silica", ed. by John Wiley & Sons, , pag. 365 (1979).
- [12] M.Guglielmi e G.Carturan, *J. Non-Crystalline Solids*, **100** 16-30.(1988).
- [13] L.Levane e I.M.Thomas, *US Pat.* 3,640,093 (1972).
- [14] M.Yamane, S.Inoue e K.Nakazawa, *J. Non-Crystalline Solids*, **48** 153 (1988).
- [15] S.Doeuff, M.Henry, C.Sanchez e J. Livage, *J. Non-Crystalline Solids*, **89** 84 (1987).

- [16] S.Doeuff, M.Henry, C.Sanchez e J. Livage, *J. Non-Crystalline Solids*, **89** 30(1987).
- [17] C.Sanches, F.Babonneau, S.Doeuff e A.Leaustic, "Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites, Eds. J.D.Machienzie and D.R. Ulrich, San Diego, (1986).
- [18] A. Campero, R.Arroyo, C.Sanchez e. J. Livage, Proc. Third Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites, eds. J.D.Machienze and D.R.Ulrich, San Diego, 23-27 (1987).
- [19] J.C.Debsikdar, *J. Mat. Sci.*, **20** 4454 (1985).
- [20] D.C. Bradley, R.C. Mehrota e D.P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, New York, (1978).
- [21] E. Hiemenz, *Acc. Chem. Res.*, **14** 22-29 (1981).
- [22] Donald R. Ulrich, *J. Non-Crystalline Solids*, **100** 174-193 (1988).
- [23] C.J.Brinker e G.W.Scherer, "Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", ed. Academic Press, Inc., New York, pag.237 (1990).
- [24] E.Matijevic, *Acc.Chem.Res.*, **14** 22-29 (1981).
- [25] E.Matijevic, *Prog. Colloid Polym.Sci.*, **61** 24-35 (1976).
- [26] E.Matijevic, *Pure Appl.Chem.*, **50** 1193-1210 (1978).
- [27] Duncan J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed.Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo", São Paulo, pag. 130 (1975).
- [28] R.Buscall e R.H. Ottewill, eds. R.Buscall T.Corner and J.F.Stageman, "Polymer Colloids", Elsevier Applied Science Publishers", New York, pag. 149.
- [29] Duncan J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed.Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo", São Paulo, pag. 102 (1975).

- [30] C.J.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", ed. Academic Press, Inc., New York, pag.240 (1990).
- [31] Duncan J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed.Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo", São Paulo, pag. 104 (1975).
- [32] R.Buscall e R.H. Ottewill, eds. R.Buscall T.Corner and J.F.Stageman, "Polymer Colloids", Elsevier Applied Science Publishers", New York, pag. 145.
- [33] E.D.Schukin, A.V.Pertsov and E.A.Amélina, "Química Coloidal", ed. Mir, Moscou, pag.193 (1988).
- [34] A.J.Bard and L.R.Faulkner, "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", ed.John Wiley & Sons, New York, , pag. 8-10 (1980).
- [35] O. Stern, "Z.Elektrochem.", **30**, 568 (1924).
- [36] Duncan J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed.Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo", São Paulo, pag. 108 (1975).
- [37] B.V. Derjaguin e L. Landau, *Acta Phys.-Chim.*, URSS, **14** 633 (1941).
- [38] E.J.W. Verwey e J.T.G.Overbeek, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids" ed. Elsevier (1948).
- [39] R.K.Iler, "The Chemistry of Silica", ed. John Wiley & Sons, Inc., pag.176 (1979).
- [40] R.K.Iler, "The Chemistry of Silica", ed. John Wiley & Sons, Inc., pag.257 (1979).
- [41] Duncan J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed.Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo", São Paulo, pag.8 (1975).
- [42] N.L. Bowen, J.W.Greig e E.G.Zies, *J. Wash. Acad. Sci.*, **14**, [9] 183-91(1924).
- [43] N.L.Bowen e J.W.Greig, *J.Am. Ceram. Soc.*, **7** [4] 238-43 (1924).

- [44] J.Grofcsik e F.Tamas, Publusing House of The Hungarian Academy of Sciences, Budapeste, Hungria, 1961.
- [45] W.H.Bauer, I.Gordon e C.H.Moore, *J.Am.Ceram.Soc.*, **33** [4] 140-43 (1950).
- [46] W.H.Bauer e I. Gordon, *J.Am.Ceram.Soc.*, **34** [8] 250-54 (1951).
- [47] R.F.Davis e J.A. Pask, "Mullite", pp. 37-76 in High Temperature Oxides, Part IV. Ed. A.M.Alper, Academic Press, New York, 1971.
- [48] S.Prochazka e F.J.Klug, *J.Am.Ceram.Soc.*, **66** [12] 874-80 (1983).
- [49] P.C.Dokko, J.A. Pask e K.S.Mazdiyasi, *J.Am.Ceram.Soc.*, **60** [3-4] 150-55 (1977).
- [50] D.X.Li e W.J.Thomson, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** [10] 2382-87 (1991).
- [51] J.Ossaka, *Nature*, **191** [4792] 1000-1001 (1961).
- [52] K. Okada e N. Otsuka, *J.Am.Ceram.Soc.*, **69** [9] 652-56 (1986).
- [53] J.C.Huling e G.L.Messing, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** [10] 2374-81(1991).
- [54] H.Schneider, K.Okada e J.Pask, "Mullite and Mullite Ceramics", ed. John Wiley & Sons, New York, (1994) pag.200.
- [55] K.Hamano, M.Hayashi, H.Ishikawa, M.Hibino, K.Izumitani and S.Okada, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Ceramics Prepared from Kaolim. In.: Abstracts of Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, Paper nr.3E27.
- [56] M.G.M.U. Ismail, Z.Nakai e S.Somiya, *J.Am.Ceram.Soc.*, **70** C7-C8 (1987).
- [57] M.Ishitsuka, T. Sato, T.Endo e M. Shimada, *J.Am.Ceram.Soc.*, **70** C342-C346 (1987).
- [58] W.Kolleberg, *J.Mat.Sci.*, **23** 3321-3325 (1988).
- [59] G. R. Anotis, P. Chantikul, B. R. Lawn e D .B. Marshall, *J.Am.Ceram.Soc.*, **64** 533-538 (1981).

- [60] G.W.Brindley e M.Nakahira, *J. Am.Ceram.Soc.*, **42** [7] 311-14 (1959).
- [61] G.W.Brindley e M.Nakahira, *J. Am.Ceram.Soc.*, **42** [7] 319-24 (1959).
- [62] H.Schneider e A.Majdic, *Ceramurgia Int.*, **5** 31-36 (1979).
- [63] H.Schneider e A.Majdic, *Ceramurgia Int.*, **6** 32-37 (1980).
- [64] H.Schneider e A.Majdic, *Sci. Ceram.*, **11** 191-196 (1981).
- [65] K. Okada, N. Otsuka e S. Somiya, *Ceramic Bulletin* **70** [10] 1633-1640 (1991).
- [66] M.D.Sacks e J.A.Pask, , *J. Am.Ceram.Soc.*, **65** 65-70 (1982).
- [67] W.Guse e D.Mateika, *J.Cryst. Growth*, **22** 237-240 (1974).
- [68] H.Saalfeld e W.Guse, *Ceram. Trans.* **6**, 73-101 (1990).
- [69] I. Shindo, *Ceram. Trans.* **6** 103-113 (1990).
- [70] M.Mizuno, M.Shiraishi, e H.Saito, pag. 413-24. in *Ceramics Transactions*, vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed.by S.Somiya , R.F.Davis e J.A.Pask, American Ceramic Society, (1990).
- [71] S.Somiya, M.Yoshimura, M.Sizuki e T.Yamaguchi", pag. 287-310 in *Ceramics Transactions*, vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed.by S.Somiya , R.F.Davis e J.A.Pask, American Ceramic Society, (1990).
- [72] K. Okada, Y.Hoshi e N.Otsuka, *J.Mater.Sci.Lett.* **5** 1315-1318 (1986).
- [73] S.Kanzaki, H.Tabata, T.Kumazawa, e S.Ohta, *J.Am.Ceram.Soc.*, **68** [1] (1985).
- [74] D.W.Hoffman, R.Roy, *J.Am.Ceram.Soc.*, **67** [7] 468-71(1984).
- [75] T. Kumazawa, S.Ohta, S.Kanzaki e H.Tabata, pp. 401-11 in *Ceramics Transactions*, vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed.by S.Somiya , R.F.Davis e J.A.Pask, American Ceramic Society, (1990).

- [76] Y.Hirata, K. Sakeda, Y.Matsushita, K. Shimada e Y.Ishihara, *J.Am.Ceram.Soc.*, **72** [6] 995-1002 (1989).
- [77] S.Mitachi, M.Matsuzawa, K.Kaneko, S.Kanzaki e H.Tabata, pp.275-310 in in *Ceramics Transactions*, vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed.by S.Somiya , R.F.Davis e J.A.Pask, American Ceramic Society, (1990).
- [78] K.Okada e N.Otsuka, pp. 425-34 in in *Ceramics Transactions*, vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed.by S.Somiya , R.F.Davis e J.A.Pask, American Ceramic Society, (1990).
- [79] J.Sanz, I.Sobrados, A.L.Cavaliere, P.Pena, S.de Aza e J.Moya, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** [10] 2398-403 (1991).
- [80] A.Taylor e D.Holland, *J.Non-Cryst.Solids*, **152** [1-17] (1993).
- [81] K.Wade e A.J.Banister, "Comprehensive Inorganic Chemistry", editado por Pergamon Press, London
- [82] C.Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", editado por Elsevier Publishing Company, NY, (1963).
- [83] W-C. Wei e J.W.Halloran, *J.Am.Ceram.Soc.*,**71** [7]581-87 (1988).
- [84] T.Nakamura, T.Kodama e M.Ishihara, *Analyst*, **113**, 1737-1741(1988).
- [85] R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", editado por John Wiley & Sons, Inc., New York, pag. 209 (1979).
- [86] R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", editado por John Wiley & Sons, Inc., New York, pag. 214 (1979).
- [87] K.Wade e A.J.Banister, "Comprehensive Inorganic Chemistry", editado por Pergamon Press, London, pag 1033.
- [88] D.R.Ulrich, *J.Non-Cryst.Solids*, **100** [174-193] (1988).
- [89] A.H.Boonstra, T.N.M. Bernardes e J.J. Smits, *J.Non-Cryst.Solids*, **109** [141-152] (1989).
- [90] I.N. Levine. "Physical Chemistry" ed. por McGraw-Hill, New York, pag. 348 (1983).

- [91] S.Podsiadlo, *Thermochimica Acta*, **256** [375-380] (1995)
- [92] S.Podsiadlo, *Thermochimica Acta*, **256** [367-373] (1995).
- [93] J.E.Huheey; "Química Inorgânica, princípios de estrutura e reatividade", 2ª edição, ed.por Harla, Harper and Row Latino Americana,São Paulo,SP, pag. 330-331(1981).
- [94] B.E. Yoldas, *J.Mat.Sci*, **27** [6667-6672] (1992).
- [95] B.E.Yoldas e D.P. Partlow, *J.Mat.Sci*, **25** [1895] (1988).
- [96] P.Barboux, P.Griesmar, F.Ribot e L.Mazerolles, *J.Solid State Chem.*,**117** 343-350 (1995).
- [97] D.X.Li e W.J.Thomson, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** [3] 574-78 (1991).
- [98] A.K. Chakraborty, *J.Mat.Sci*. **29** 6131-6138 (1994).
- [99] W-C, Wei, J.W.Halloran, *J.Am.Ceram.Soc.*,**71**[3]166-172(1988).
- [100] H.Schneider, K.Okada e J.Pask, "Mullite and Mullite Ceramics", ed. John Wiley & Sons, New York, (1994) pag.165
- [101] Sanz, I.Sobrados, A.L.Cavaliere, P.Pena, S.de Aza e J.Moya, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74** [10] 2398-403 (1991).
- [102] W.G.Fahrenholtz, S.L.Hietala, P.Newcomer, N.R.Dando, D.M.Smith e C.J.Brinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2393-97 (1991).
- [103] D.X.Li e W.J.Thomson, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73** [4] 964-69 (1990)

APÊNDICE I - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

I.1 - Tratamento da resina trocadora de íons

• Pré tratamento da resina

A resina catiônica IR120 foi inicialmente imersa em uma solução de HCl por 24 horas e depois filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado atingisse o pH da água de lavagem, medido com papel indicador de pH. Após este ponto foi realizado teste de presença de cloretos com uma solução 1 mol/L de nitrato de prata. Com o resultado do teste negativo a resina está em condições de ser utilizada, caso contrário o processo de lavagem terá continuidade até o teste apresentar resultado negativo.

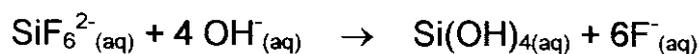
• Pós tratamento da resina

Depois do uso com a solução de metassilicato de sódio, a resina foi misturada com uma solução aquosa 3 mol/L de NaOH, em quantidade suficiente para o cobri-la totalmente por 24 horas. A seguir foi lavada com água destilada até que o pH da água sobrenadante fosse o mesmo da água de lavagem. A seguir foi adicionado 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.

I.2 - Titulação de silício

Foram retiradas três alíquotas, de 10 mL cada, do filtrado da mistura de ácido silícico e da resina com o auxílio de uma pipeta volumétrica. As três alíquotas foram tituladas utilizando-se procedimentos independentes entre si. Foi utilizado o valor médio das três titulações para a determinação da quantidade de silício na amostra.

Em cada uma das alíquotas foi adicionado 20 mL de água destilada e dissolvido 3,0 g de NaF (PA, Baker). Terminada a dissolução foi adicionado 33 gotas de HF (PA, 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 foi adicionado algumas gotas da solução aquosa de NaOH com concentração próxima de 3 mol/L (determinada pela padronização com ácido ftálico), até obter-se uma coloração azul esverdeada. A seguir foi adicionado 200 mL de água destilada fervente. Foi anotado o valor do volume ocupado pelo NaOH na bureta e adicionado novamente NaOH até que a solução apresentasse um azul intenso. A variação do volume do NaOH foi utilizada para a determinação da concentração de Si, sabendo-se que a titulação ocorre segundo a seguinte reação química:



•Preparação da mulita utilizada como padrão.

A mulita utilizada como padrão, para a obtenção da curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de mulita nos materiais calcinados, foi obtida partindo do material obtido através do método A do Procedimento I à 1400°C por 3 dias.

O pó resultante foi imerso em uma solução aquosa 50% (m/m) de HF durante 24 horas. O material restante foi filtrado e lavado com água destilada, até que o teste de fluoreto fosse negativo.

I.3 - Medidas de pH

Em função da impossibilidade do uso de eletrodos composto por membrana de vidro para a medição do pH, a medição sempre foi realizada utilizando-se indicadores ácido base ou fitas indicadoras de pH (Merck) com precisão de uma unidade de pH. Nas medições realizadas com indicadores ácido base, o indicador utilizado foi descrito no Procedimento Experimental, no entanto, a ausência de qualquer especificação do método para a medição de pH significa que foi utilizada fita indicadora de pH .