UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

Efeito do pH e da uréia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e alumina

Mestranda: *Carla Cristiane Osawa* Orientador: *Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran*

Março/2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

Osawa, Carla Cristiane.

Os1e Efeito do pH e da uréia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e de alumína / Carla Cristiane Osawa. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Celso Aparecido Bertran.

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

1. Mulita. 2. Sol de alumina. 3. Sol de sílica. 4. pH. I. Bertran, Celso Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha irmã Cibele

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos diretores e professores do Instituto de Química, pelas condições de trabalho proporcionadas.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck por permitir o uso do equipamento ZetaPlus.

Ao pessoal técnico-científico do IQ, especialmente à Raquel, Adélia e Sônia, pelos resultados experimentais obtidos ou pelos treinamentos oferecidos que me permitiram operar adequadamente alguns equipamentos.

Ao Dr. Ítalo Mazali por me auxiliar no uso adequado da mufla (modelo F 1700 – EDG).

Aos funcionários da CPG, da biblioteca, do xerox, das oficinas, da limpeza e da segurança que contribuíram para o bom andamento deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Virgu, Sérgio, Cassiana, Déborah, Lauter, Helder, Karin e à Maria Macêdo, pelas dicas e sugestões ou pela ajuda durante a realização deste trabalho. A Capes pelo auxílio financeiro.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio aos meus estudos.

A minha irmã Cibele por toda sua ajuda e companheirismo nos momentos difíceis.

A todas as outras pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Súmula Curricular

1. FORMAÇÃO

- 1.1. Bacharel em Química TecnológicaInstituição: Instituto de Química/UnicampData de conclusão: Dezembro de 2003
- 1.2. Bacharel em QuímicaInstituição: Instituto de Química/UnicampData de conclusão: Dezembro de 2001

2. ATIVIDADES ACADÊMICAS

2.1. Programa de Estágio Docente (PED) – Grupo II
Disciplina: QG 109 – Química Geral Experimental, turma A
Instituição: Instituto de Química/Unicamp
Período: 1º semestre de 2003

2.2. Iniciação Científica

Projeto: "Adsorção de cátions metálicos ou óxidos inorgânicos sobre partículas de "latex" poliméricos e estudo da formação e propriedades dos filmes de "latex" modificados"

> Orientador (a): Prof. Dra. Elizabeth Fátima de Souza Financiamento: FAPESP Duração: 01/03/01 a 31/12/01

3. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

3.1. Síntese de sol de alumina transparente, a partir de $Al(NO_3)_3$ e uréia

27^a Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latino-americano de Química, Salvador/BA, 2004

3.2. Síntese e caracterização de aluminoxano-benzoato

27^a Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latino-americano de Química, Salvador/BA, 2004

3.3. Misturas de sóis de sílica e de alumina como precursores de mulita

26^ª. Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas/MG, 2003

3.4. Adsorção de cátions e heterogeneidade das partículas de látex de poli(acetato de vinila)

24^ª. Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas/MG, 2001

3.5. Adsorção de cátions e heterogeneidade das partículas de látex de poli(acetato de vinila)

IX Congresso Interno de Iniciação Científica, Ginásio de Convenções/Unicamp, 2001

4. TRABALHOS ACEITOS EM CONGRESSOS

4.1. Formação de mulita (2Al₂O₃.2SiO₂), a partir de precursores com razão molar Al:Si=1:3 e o mecanismo de Sundaresan e Aksay

XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Porto Alegre/RS

4.2. Efeito do ponto isoelétrico na formação de mulita a partir de sóis de sílica e de alumina

XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Porto Alegre/RS

5. ARTIGO ACEITO

5.1. Macedo, M. I. F., Bertran, C. A., Osawa, C. C.; Sol-gel synthesis of pure γ-alumina powder – The role of urea. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.

6. ARTIGO SUBMETIDO

6.1. Osawa, C. C., Bertran, C. A.; Mullite formation from precursors prepared by the sol-gel method using mixtures of alumina and silica sols: Mechanism and pH effect. *Journal of the Brazilian Chemical Society*

Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o efeito do pH e da uréia na síntese de mulita $(3Al_2O_3.2SiO_2)$ pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e de alumina. O efeito do pH na síntese de mulita foi associado às diferenças dos pontos isoelétricos desses dois tipos de sóis. Os estudos foram conduzidos a pH 1, 3, 4, 5, 8 e 10, nas razões molares Al:Si de 1:3 (excesso de sílica) e 3:1 (estequiométrica).

Nos precursores com Al:Si=1:3, após calcinação a 1050 °C, a formação de mulita tetragonal foi determinada pelo consumo das espécies de alumínio (partículas de alumina ou íons Al³⁺) pela sílica disponível, independente da presença da uréia ou do valor do pH, conforme o mecanismo proposto por Sundaresan e Aksay para géis difásicos, enquanto que o excesso de sílica segregava sílica amorfa ou a fase cristobalita. Nos precursores com Al:Si=3:1, a cinética de formação de mulita ortorrômbica a 1141 °C foi descrita pelo mecanismo de Sundaresan e Aksay ou pelo modelo de mudança de fase de Avrami. Entretanto, nesses precursores, o valor do pH determinou a formação de partículas de alumina e de espécies iônicas de alumínio octaédrico, em função da hidrólise e condensação dos íons Al³⁺, além das cargas superficiais das partículas de sílica e de alumina, afetando suas interações. O predomínio de íons Al³⁺ com coordenação octaédrica, nos precursores obtidos em pH 1, levou à formação de α -alumina, além de mulita.

Os valores "estimados" de energia de ativação e de temperatura mínima de formação de mulita, a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina em pH 3, 4, 8 e 10, foram relacionados às interações entre as partículas em função de suas cargas superficiais. Essas "estimativas" também indicaram que a presença da uréia não afeta a formação de mulita, atuando apenas na formação do sol de alumina, com a hidrólise e a condensação dos íons Al³⁺.

Abstract

The main objective of this work was to study the pH and urea effect on the mullite $(3Al_2O_3.2SiO_2)$ synthesis by the sol-gel method, from silica and alumina sols. The pH effect on mullite synthesis was associated to the different isoelectric points of these two kinds of sols. The studies were conducted at pH 1, 3, 4, 5, 8 and 10, with the Al:Si molar ratios of 1:3 (silica in excess) and 3:1 (stoichiometric).

In the precursors with Al:Si=1:3, after calcination at 1050 °C, the tetragonal mullite formation was determined by the consumption of the aluminum species (alumina particles or Al^{3+} ions) by the available silica, apart from the urea presence or the pH value, according to the mechanism proposed by Sundaresan and Aksay for diphasic gels, while the excessive silica segregated amorphous silica or the cristobalite phase. In the precursors with Al:Si=3:1, the kinetics of orthorrombic mullite formation at 1141 °C was described by the Sundaresan and Aksay mechanism or by the Avrami phase transformation model. However, in these precursors, the pH value determined the alumina particle formation or the ionic species of octahedral aluminum, as a function of the Al³⁺ ion hidrolysis and condensation, besides the superficial charges of silica and alumina particles, affecting their interactions. The predominance of Al³⁺ ions with octahedral coordination, in the precursors prepared at pH 1, led to α -alumina formation, besides mullite.

The "estimated" values of the aparent activation energy and the minimum temperature for mullite formation, from silica and alumina mixtures at pH 3, 4, 8 and 10, were related to the interactions between particles as a function of theis superficial charges. These "estimates" also indicated that the presence of urea do not affect mullite formation, acting only on alumina sol formation, with the controlled hidrolysis and condensation of Al^{3+} ions.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO1
1.1 - Mulita
1.2 - Fases cristalinas da mulita4
1.3 - Propriedades e aplicações da mulita
1.4 - Síntese da mulita
1.5 - Método sol-gel
1.6 - Sóis de sílica e de alumina11
1.7 - Efeito do pH em precursores de materiais cerâmicos12
1.8 - Tipos de géis e formação da mulita12
1.9 - Mecanismo de formação da mulita13
1.10 - Efeito da uréia em precursores de materiais cerâmicos15
CAPÍTULO 2 - PROPOSTAS DO TRABALHO
3.1 - Produção e caracterização do sol de sílica
3.2 - Produção e caracterização do sol de alumina19
3.3 - Síntese e caracterização da mulita
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO26
4.1 - Caracterização do sol de sílica
4.2 - Caracterização dos sóis de alumina27
4.2.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al dos sóis de
alumina27

4.2.2 - Tamanho das partículas e polidispersidade dos sóis de sílica e de
alumina
4.3 - Área superficial dos precursores de mulita
4.4 - Difratogramas dos materiais após calcinação a 1050
°C34
4.5 - Estudos de formação de mulita com a técnica de Difração de raios-X
dinâmica44
4.6 - Estudos cinéticos de formação de mulita
4.6.1 - Análise qualitativa
4.6.2 - Análise quantitativa/Modelo de Avrami69
4.6.2.1 - Cinética de formação de mulita72
4.6.2.2 - "Estimativas" de Energia de ativação aparente
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES
CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS ELITURAS 01
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS92
CAPÍTULO 8 – APÊNDICES
8.1 - Apêndice A - Tratamento da resina catiônica 96
82 - Apêndice B - Determinação do teor de sílica por titulação
83 - Anândica C - Curva analítica utilizada na determinação do teor do sódio no
asl de sílice
sol de silica

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição inicial das misturas precursoras de mulita23
Tabela 4.1 - Tamanho de partículas e polidispersidade dos sóis de sílica e de
alumina
Tabela 4.2 - Área superficial dos precursores de mulita
Tabela 4.3 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 173
Tabela 4.4 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al ³⁺ em pH 174
Tabela 4.5 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 374
Tabela 4.6 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 475
Tabela 4.7 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al ³⁺ em pH 475
Tabela 4.8 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 876
Tabela 4.9 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor
obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al ³⁺ em pH 876
Tabela 4.10 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 \pm 3 °C do
precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 1077
Tabela 4.11 - "Estimativas" de energia de ativação aparente (E_a) envolvida no
processo de formação de mulita a partir dos precursores estudados

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagrama de fases do sistema $SiO_2 - Al_2O_3^3$
Figura 1.2 - Projeção da estrutura idealizada da mulita ortorrômbica no plano
ab5
Figura 1.3 – Tijolos de mulita ou de compósitos de mulita e corundum de diversos
formatos e tamanhos6
Figura 1.4 - Isolantes constituídos por compósitos de mulita e corundum6
Figura 1.5 - Peças de mulita, resistentes a temperaturas superiores a 1600 °C7
Figura 1.6 - Cadinhos cilíndricos de mulita da TechMat7
Figura 1.7 - Tubos de mulita utilizados em fornos8
Figura 3.1 - Esquema do procedimento experimental adotado para a produção e
caracterização do sol de sílica18
Figura 3.2 - Esquema do procedimento experimental adotado para a produção e
caracterização do sol de alumina20
Figura 3.3- Esquema do procedimento experimental adotado na síntese e
caracterização de mulita22
Figura 4.1 - Espectro de RMN de 27 Al do sol de alumina (pH ~ 6)28
Figura 4.2 - Espectro de RMN de ²⁷ Al do sol de alumina (pH 1)28
Figura 4.3 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sóis de
sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função
do pH das misturas35
Figura 4.4 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sol de sílica
e íons Al^{3+} (Al:Si = 3:1) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função do pH
das misturas
Figura 4.5 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sóis de
sílica e de alumina (Al:Si = 1:3) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função
do pH das misturas37

Figura 4.6	- Difratog	ramas o	dos mate	riais obti	dos a pa	artir de	e mistura	as de sol de s	ílica
e íons Al ³⁺	(Al:Si = 1)	1:3) ap	ós calcin	ação a 1	050 ± 2	e °C po	or 50 h e	em função do	o pH
das misturas	5	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		•••••				38
Figura 4.7	- Difratog	gramas	dos ma	teriais of	btidos a	ı partiı	de mi	sturas de sói	s de
sílica e de a	lumina (A	1:Si = 1	1:3) após	s calcinaç	ção a 10	50 ± 2	°C por	250 h em fu	nção
do pH das n	nisturas	•••••	••••••		•••••		•••••	•••••	39
Figura 4.8	- Difratog	ramas o	dos mate	riais obti	dos a pa	artir de	e mistura	as de sol de s	ílica
e íons Al ³⁺ ((Al:Si = 1)	:3) apó	s calcina	ição a 10	50 ± 2 °	°C por	250 h	em função de	o pH
das misturas	5	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		•••••				40
Figura 4.9	- Esquema	a de foi	rmação d	de mulita	ı a parti	r de só	ois de sí	lica e de alui	nina
na razão mo	olar Al:Si i	gual a	1:3 ⁴³			•••••	•••••		43
Figura 4.10) - Estudos	s de fo	rmação d	de mulita	i com a	técnic	a de Dit	fração de rai	os-X
dinâmica pa	ara o precu	ursor o	btido a p	partir de	mistura	de só	is de síl	ica e de alui	nina
(Al:Si	= 3	:1)	em	pН	1,	e	em	função	da
temperatura			•••••	•••••		•••••			45
Figura 4.1	l - Estudo	os de fo	ormação	de muli	ta utiliz	ando a	a técnic	a de Difraçã	o de
raios-X dina	âmica para	a o pre	cursor o	btido a p	oartir de	e mistu	ıra de so	óis de sílica	e de
alumina	(Al:Si	=	3:1)	em	рН	3,	em	função	da
temperatura			•••••	•••••	•••••	••••••			46
Figura 4.12	2 - Estudo	os de fo	ormação	de muli	ta utiliz	ando a	a técnic	a de Difraçã	o de
raios-X dina	âmica para	a o pre	cursor o	btido a p	partir de	e mistu	ira de se	óis de sílica	e de
alumina	(Al:Si	=	3:1)	em	рН	4,	em	função	da
temperatura		•••••	• • • • • • • • • • • • • • •	•••••	•••••	•••••			47
Figura 4.13	3 - Estudo	os de fo	ormação	de muli	ta utiliz	ando a	a técnic	a de Difraçã	o de
raios-X dina	âmica para	a o pre	cursor o	btido a p	partir de	e mistu	ira de so	óis de sílica	e de
alumina	(Al:Si	=	3:1)	em	pН	5,	em	função	da
temperatura					•••••	•••••			48

Figura 4.14	- Estudos	s de fo	ormação	de muli	ta utiliz	ando a	técnica	de Difração	o de
raios-X diná	âmica para	o pre	cursor o	btido a j	partir de	mistur	a de só	is de sílica	e de
alumina	(Al:Si	=	3:1)	em	pН	8,	em	função	da
temperatura							•••••		49
Figura 4.15	5 - Estudos	s de fo	ormação	de muli	ta utiliz	ando a	técnica	de Difração	o de
raios-X diná	âmica para	o pre	cursor o	btido a j	partir de	mistur	a de só	is de sílica	e de
alumina	(Al:Si	=	3:1)	em	pН	10,	em	função	da
temperatura	•••••								50
Figura 4.16	- Difratog	gramas	s dos esti	udos de	cinética	de fori	nação c	le mulita a 1	143
°C, a partir	do precurs	sor obt	tido pela	mistura	de sóis	de síli	ca e de	alumina em	pН
1							•••••		57
Figura 4.17	- Difratog	gramas	s dos esti	udos de	cinética	de form	nação d	le mulita a 1	143
°C, a partir	do precur	sor ot	otido pel	a mistur	a de so	l de síl	lica e ío	ons Al ³⁺ em	pН
1							•••••		58
Figura 4.18	- Difratog	gramas	s dos esti	udos de	cinética	de fori	nação d	le mulita a 1	143
°C, a partir	do precurs	sor obt	tido pela	mistura	de sóis	de síli	ca e de	alumina em	pН
3							•••••		59
Figura 4.19	- Difratog	gramas	s dos esti	udos de	cinética	de for	nação d	le mulita a 1	143
°C, a partir	do precurs	sor obt	tido pela	mistura	de sóis	de síli	ca e de	alumina em	pН
4	-		-				••••••		60
Figura 4.20	- Difratog	gramas	s dos esti	udos de	cinética	de fori	nação d	le mulita a 1	143
°C, a partir	do precur	sor ot	otido pel	a mistur	a de so	l de síl	lica e ío	ons Al ³⁺ em	pН
4									61
Figura 4.21	- Difratog	gramas	s dos esti	udos de	cinética	de for	nação d	le mulita a 1	143
°C, a partir	do precurs	- sor obt	tido pela	mistura	de sóis	de síli	ca e de	alumina em	pН
8	1		r						62
									—

Figura 4.22 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1143
°C, a partir do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al^{3+} em pH
8
Figura 4.23 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1143
°C, a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH
10
Figura 4.24 - Curva analítica usada na determinação da massa de mulita
formada70
Figura 4.25 - Representação esquemática da cinética de formação da nova fase,
segundo o modelo de Avrami71
Figura 4.26 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al ³⁺ em
pH 178
Figura 4.27 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina
em pH 378
Figura 4.28 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina
em pH 479
Figura 4.29 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al ³⁺ em
pH 479
Figura 4.30 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir do a partir da mistura de sóis de sílica e de
alumina em pH 880

Figura 4.31 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al ³⁺ em
pH 880
Figura 4.32 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a
1141 \pm 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina
em pH 1081
Figura 4.33 - Curva analítica utilizada na determinação do teor de sódio*
remanescente no sol de sílica

CAPÍTULO 1

1 - Introdução

A Introdução deste trabalho se apresenta organizada na seguinte seqüência:

Inicialmente, será apresentada uma abordagem geral sobre o aluminossilicato denominado mulita, em relação as suas fases cristalinas, suas respectivas estruturas e parâmetros de cela unitária, as propriedades e aplicações industriais da mulita, além dos métodos utilizados na sua síntese, com ênfase ao método sol-gel.

Em seguida, serão analisados os motivos que levaram ao estudo do uso de sóis de sílica e de alumina na síntese de mulita e os efeitos que a variação de pH e a presença da uréia podem exercer sobre a síntese desse material cerâmico.

Finalizando a introdução, serão apresentados alguns mecanismos de formação de mulita, com ênfase no mecanismo proposto por Sundaresan e Aksay e no modelo cinético de mudança de fase proposto por Avrami, além dos diversos métodos que têm sido estudados para a síntese de mulita, tais como misturas de pós reativos e o método sol-gel.

1.1 - Mulita

O nome mulita, dado ao mineral de composição química representada por $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, é derivado da Ilha de Mull na Escócia, onde esse material foi encontrado em rochas pela primeira vez. Em 1924, Bowen e Greig publicaram o primeiro trabalho sobre a ocorrência da mulita, de composição $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ e estrutura cristalina ortorrômbica ^{1, 2}.

A fase mulita é raramente encontrada na natureza, devido as suas condições específicas de formação. Mulita é a única fase cristalina do sistema alumina-sílica, apresentado na Figura 1.1³, formada à pressão atmosférica^{1, 2}.



Figura 1.1 – Diagrama de fases do sistema $SiO_2 - Al_2O_3^3$.

No diagrama de fases apresentado, verifica-se que a fase mulita coexiste com as fases sílica e alumina em função da porcentagem de mols de Al_2O_3 . Num intervalo de 0 a ~60 % mol de Al_2O_3 , há a formação de sílica e mulita (solução sólida, expressa por ss), entre ~60 e ~65 % mol de Al_2O_3 , somente a fase mulita é verificada e entre ~65 e 100 % mol de Al_2O_3 , as fases mulita e alumina são formadas.

A condição de formação à pressão atmosférica, associada à simplicidade de sua composição, faz com que a mulita seja um sistema modelo interessante para o desenvolvimento de procedimentos para a síntese de materiais cerâmicos ⁴.

1.2 - Fases cristalinas da mulita

A fase cristalina mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal ⁵. Essas estruturas dependem da quantidade de alumina presente nas fases cristalinas. Mulita ortorrômbica possui 60 % em mol de Al_2O_3 ($3Al_2O_3.2SiO_2$), enquanto que mulita de estrutura tetragonal possui 66,7 % em mol de Al_2O_3 ($2Al_2O_3.SiO_2$) ⁶, sendo, portanto, mais rica em alumina.

Os parâmetros de uma cela unitária da mulita de estrutura ortorrômbica são iguais a 0,76 nm (a), 0,77 nm (b) e 0,29 nm (c) enquanto que os parâmetros (a) e (b) da cela de mulita tetragonal são iguais. Deste modo, é possível diferenciar a mulita de estrutura tetragonal da mulita de estrutura ortorrômbica pela técnica de Difração de Raio X. O difratograma da mulita ortorrômbica apresenta o desdobramento do pico localizado em ~26° (2 θ - CuK α), referente aos planos cristalinos 120 e 210, enquanto que o difratograma de mulita tetragonal apresenta somente um pico em ~26° (2 θ - CuK α)⁶.

A Figura 1.2 apresenta a estrutura idealizada da mulita de estrutura ortorrômbica⁶.



Figura 1.2 - Projeção da estrutura idealizada da mulita ortorrômbica no plano ab.

Nesta estrutura idealizada, os átomos de silício e de alumínio estão em sítios tetraédricos, indicados por T (Si/Al), distribuídos de forma desordenada. Além disso, os átomos de alumínio também são encontrados em sítios octaédricos, indicados por Al, e em sítios tetraédricos indicados por T* (Al*), que correspondem a átomos de alumínio coordenados a sítios vagos de oxigênio ⁶.

1.3 - Propriedades e aplicações da mulita

Mulita é um material refratário de propriedades únicas, com excelente resistência ao choque térmico, à maioria dos ataques químicos (alta estabilidade química), à abrasão e à fratura, apresentando baixo coeficiente de expansão térmica $(5,62 \times 10^{-6})^{\circ}$ C na faixa de temperatura entre 25 e 1500 °C), baixa condutividade térmica (0,0093 cal/s/cm²/°C/cm a 1400 °C)^{1,7-11}, dentre outras propriedades.

As aplicações da mulita como cerâmica para aplicações estruturais, eletrônicas e ópticas, em função de suas propriedades, teve seu início na metade da década de 1970^{-1} .

Algumas aplicações da mulita ou de compósitos de mulita e de corundum (α alumina) consistem na fabricação de tijolos de diversos formatos (Figura 1.3) ou de isolantes como os produzidos pela companhia chinesa Shandong Lunai Kiln Refractories Co., Ltd (Figura 1.4)¹², além de peças resistentes a altas temperaturas, como as produzidas pela HP Technical Ceramics, do Reino Unido (Figura 1.5), que suportam temperaturas superiores a 1600 °C¹³. Mulita também pode ser utilizada na fabricação de cadinhos, como os cadinhos cilíndricos da TechMat (Rio de Janeiro), apresentados na Figura 1.6¹⁴.



Figura 1.3 – Tijolos de mulita ou de compósitos de mulita e corundum de diversos formatos e tamanhos.



Figura 1.4 - Isolantes constituídos por compósitos de mulita e corundum.



Figura 1.5 - Peças de mulita, resistentes a temperaturas superiores a 1600 °C.



Figura 1.6 - Cadinhos cilíndricos de mulita da TechMat.

Além disso, o material mulita pode ser empregado na fabricação de tubos para fornos (Figura 1.7)¹⁵ e em revestimentos para fornos, como o realizado pela Unifrax, na reforma dos fornos de pirólise da Copene, em 1998, em que todo o revestimento interno foi feito com mulita, visando aumentar a resistência dos fornos à abrasão¹⁶.



Figura 1.7 - Tubos de mulita utilizados em fornos.

1.4 - Síntese da mulita

Devido à necessidade de se produzir mulita de alta qualidade para determinadas aplicações estruturais (algumas delas descritas no item 1.3), a partir da década de 1980 houve um grande progresso na síntese e processamento desse material¹.

As propriedades da mulita estão relacionadas à uniformidade de sua microestrutura ¹⁷. Os precursores amorfos que cristalizam mulita após tratamento térmico devem apresentar, além de alta pureza, um alto grau de homogeneidade na distribuição de seus componentes ¹⁸.

Geralmente, mulita é produzida por decomposição térmica de aluminossilicatos, tais como silimanita, caolinita, andalusita, cianita ³, em temperaturas superiores a 1000 °C ⁷. Porém, o produto final geralmente inclui impurezas que podem deteriorar suas propriedades ^{10, 19}. Para minimizar esses problemas de contaminação, a síntese de mulita pode ser feita partindo-se de misturas de pós, constituídos por óxidos ou hidróxidos de alumínio e por sílica de alta pureza. Porém, são necessárias temperaturas superiores a 1650°C, pois misturas de pós apresentam domínios da ordem de micrômetros ¹¹.

O método mais promissor para a produção de precursores de mulita ou de outros materiais cerâmicos com elevado grau de homogeneidade na distribuição de seus componentes é o método sol-gel¹⁸, que faz com que a temperatura mínima de formação de mulita seja inferior à temperatura utilizada pelos métodos convencionais descritos.

1.5 - Método sol-gel

O método sol-gel de síntese pode ser dividido em dois estágios: a produção de um sol e a transformação do sol em um gel 20 .

A produção de um sol pela dispersão e/ou formação de partículas com diâmetros da ordem de nanômetros em um meio líquido é a primeira etapa do método sol-gel, utilizado na produção de mulita e de outros materiais, cerâmicos ou não ^{20, 21}.

As forças gravitacionais presentes em um sol são desprezíveis e as interações são determinadas por forças de curta distância, tais como as forças atrativas de *van der Waals* e as interações eletrostáticas resultantes das cargas superficiais das partículas ²⁰.

As forças de *van der Waals* resultam de três tipos de interações: dipolo permanente-dipolo permanente (as forças Keesom), dipolo permanente-dipolo induzido (as forças Debye) e dipolo transitório-dipolo transitório (forças London). Essas forças são aproximadamente aditivas e representam uma força atrativa entre as partículas, que pode levar à floculação dos colóides ²⁰.

Para se evitar a agregação entre as partículas constituintes de um sol, é necessário superar a barreira energética de atração entre as partículas. Isso pode ser feito criando-se uma repulsão eletrostática entre as partículas, o que evita a aproximação entre elas ²⁰.

Essa estabilização por repulsão eletrostática pode ser descrita pela teoria *DLVO* (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek). A teoria *DLVO* assume que a força resultante entre as partículas em suspensão é a soma entre as forças atrativas de *van der Waals* e as de repulsão eletrostática, criadas pelas cargas superficiais das partículas 20 .

No caso de óxidos hidratados, os íons H^+ e OH^- determinam as cargas superficiais das partículas ao protonar ou desprotonar as ligações MOH das superfícies das partículas, segundo as Equações 1 e 2²⁰.

 $M-OH + H^+ \longrightarrow M-OH_2^+ (1)$ $M-OH + OH^- \longrightarrow M-O^- + H_2O (2)$

Deste modo, o valor do pH determina as cargas superficiais dos óxidos (Equações 1 e 2).

O pH em que as partículas dos óxidos são neutras, isentas de cargas superficiais, é denominado *ponto de carga zero* (PZC) ou *ponto isoelétrico*²⁰. Em um valor de pH superior ao ponto isoelétrico, o equilíbrio apresentado na Equação 2 é predominante e é deslocado para a formação dos produtos, resultando em partículas negativamente carregadas. Por outro lado, em um pH inferior ao do ponto isoelétrico, o equilíbrio apresentado na Equação 1 é predominante e as partículas desse óxido se apresentam com cargas positivas.

Portanto, o valor do pH de um sol constituído por partículas dispersas de um ou mais tipo de óxido metálico influencia a estabilidade da dispersão, podendo levar à peptização, ao crescimento, à coagulação, à aglomeração e a interações específicas entre as partículas ^{18, 22}.

1.6 - Sóis de sílica e de alumina

A maioria dos trabalhos reportados na literatura sobre aluminossilicatos obtidos com o método sol-gel utiliza *TEOS* (tetraetilortossilicato), como formador de sol de sílica, e alcóxidos ou um sal de alumínio, como fonte de alumínio. Poucos trabalhos utilizam um sol de alumina como fonte de alumínio ou um precursor constituído pela mistura de sóis de sílica e de alumina em solução aquosa.

Os sóis de sílica e de alumina utilizados neste trabalho apresentam a característica interessante de possuírem pontos isoelétricos distintos. O ponto isoelétrico da sílica está em torno de 2²³ e o ponto isoelétrico da alumina é próximo de 7²⁴. Deste modo, em uma mistura constituída por esses dois tipos de sóis, o pH do meio reagente determina as cargas superficiais das partículas de sílica e de alumina e, conseqüentemente, deve afetar as interações entre elas.

Em um valor de pH localizado entre os valores dos pontos isoelétricos desses dois sóis (2 < pH < 7), as partículas de sílica e de alumina se apresentam com cargas opostas, o que é propício a se promover uma heterocoagulação, uma dispersão de uma espécie sobre outra. As interações existentes entre mais de um tipo de partícula, em alguns casos, podem ser descritas por modificações na teoria *DLVO*, pois a teoria *DLVO* é capaz de descrever somente a estabilidade de um colóide constituído por partículas iguais, em condições de diluições infinitas ^{24, 25}.

Entretanto, as interações presentes em sistemas dispersos contendo mais de um tipo de partículas são pouco estudadas, suas propriedades e os fatores que governam tais interações são pouco compreendidos.

1.7 - Efeito do pH em precursores de materiais cerâmicos

São raros os trabalhos reportados na literatura que descrevem a dependência da homogeneidade de distribuição dos componentes dos precursores de quaisquer materiais cerâmicos ou a uniformidade de suas microestruturas em função do pH.

Alguns autores estudaram o efeito do pH em precursores de α -alumina²⁶ e de mulita^{27, 28} sintetizados pelo método sol-gel. Esses autores verificaram somente que o valor do pH da solução inicial afetava a morfologia das partículas.

Wang et al ²⁴ também verificaram que uma variedade de morfologias, resultantes da heterocoagulação de partículas de Al_2O_3 ou de MgO e de partículas de SiO_2 dispersas em etanol, poderia ser obtida com o controle da estabilidade coloidal dos componentes através do controle do pH do meio. Entretanto, o efeito do pH no mecanismo da transição de sol para gel não está bem estabelecido.

1.8 – Tipos de géis e formação de mulita

A união entre as partículas presentes em um determinado sol, por processos de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, com a formação de um gel ou de precipitados ²⁰.

Os géis coloidais são caracterizados por possuírem estruturas organizadas sólidas, rígidas e elásticas, permeadas por um líquido, enquanto que nos precipitados pode haver domínios ricos em um determinado componente.

No método sol-gel utilizado na síntese de mulita, após a etapa de formação de um gel coloidal ou de precipitados contendo domínios ricos em alumínio e silício, há uma sucessão de etapas, geralmente associadas a tratamentos térmicos, que resultam na formação de mulita cristalina²⁰. Os géis coloidais ou os precipitados formados são secos, geralmente a temperaturas próximas da ambiente, transformando-se em precursores de mulita. Esses precursores são calcinados e a temperatura de calcinação, necessária à formação de mulita, depende do grau de homogeneidade do gel inicial ¹⁸. Quando o gel apresenta um alto grau de homogeneidade, a temperatura mínima de formação de mulita é baixa.

Deste modo, a distribuição dos componentes e o comportamento observado na calcinação dos géis torna possível classificá-los em monofásicos e difásicos²⁹.

Os géis monofásicos precursores de mulita exibem mistura de íons Al e Si em escala molecular e possuem ligações Al-O-Si. Nesse caso, os precursores continuam amorfos até a formação de mulita após calcinação a ~1000 °C ²⁹.

Os géis difásicos são constituídos por domínios ricos em alumina e em sílica e podem ser obtidos a partir misturas de sóis coloidais ou misturas de um sol e de um sal em meio aquoso, geralmente *TEOS* (tetraetilortossilicato) e sais de alumínio ³⁰. Em géis difásicos, a fase mulita pode ser formada a partir da reação entre sílica amorfa e aluminas de transição (δ -, γ - ou θ -alumina) ou através da reação entre a sílica amorfa e o espinélio de aluminossilicato, uma fase cristalina isoestrutural com a γ -alumina, ou ainda é possível que essas duas rotas reacionais existam simultaneamente. A temperatura mínima de formação de mulita a partir de géis difásicos é tipicamente de ~1150 a 1350 °C ^{22, 29}.

1.9 - Mecanismos de formação da mulita

O mecanismo de formação de mulita pode variar consideravelmente dependendo dos materiais de partida e dos métodos de síntese utilizados ⁵.

No processo de síntese de mulita a partir de misturas de pós reativos, a formação de mulita ocorre no ponto de contato entre alumina e sílica e a reação é

controlada por difusão de sílica e de alumina, de modo que as quantidades iniciais de sílica e de alumina não afetam o estágio inicial de formação de mulita⁴.

Por outro lado, quando alumínio e silício são misturados em nível molecular, como ocorre no método sol-gel de síntese, a formação de mulita não é mais controlada por difusão. No caso de géis monofásicos, o controle ocorre por nucleação, pois os núcleos de mulita se encontram homogeneamente distribuídos nesses géis ⁵.

Entretanto, no caso de géis difásicos, esses núcleos podem não estar homogeneamente distribuídos, devido ao efeito de diversos fatores envolvidos no processo de formação de mulita, tais como diferenças de tamanho de partículas dos constituintes contendo Al e Si, razão molar Al:Si dos materiais precursores, programação de aquecimento, temperatura e tempo de duração da calcinação dos géis etc⁴.

As razões molares Al:Si dos materiais de partida podem afetar a temperatura de formação de mulita, além de originar outras fases cristalinas, tais como corundum (α -alumina) ou cristobalita, em géis de composição diferente da estequiométrica da mulita, que corresponde à razão molar Al:Si igual a 3:1⁵.

Entretanto, há controvérsias entre os mecanismos de formação de mulita a partir de géis difásicos apresentados na literatura ^{Erro! Indicador não definido.}.

Dentre os mecanismos de formação de mulita apresentados na literatura, partindo-se de géis difásicos, é possível destacar o mecanismo proposto por Sundaresan e Aksay ³¹. Esses autores propuseram que a formação de mulita ocorria por nucleação e crescimento de matrizes compostas por alumina de transição (δ -, γ - ou θ -alumina) e sílica amorfa.

Segundo os autores, existem duas fases puras em géis difásicos. Uma delas é constituída por alumina de transição e a outra, por sílica amorfa. Com o tratamento térmico, a alumina se dissolve na fase constituída por sílica, originando uma matriz composta por aluminossilicatos. Quando a concentração de alumina presente nessa

matriz excede uma concentração crítica de nucleação, ocorre a formação de núcleos de mulita que crescem com a difusão e incorporação de alumina. A velocidade de crescimento dos núcleos de mulita é governada pela velocidade de dissolução da alumina na fase amorfa constituída por aluminossilicatos ou por outros processos, tal como "Ostwald ripening", que descreve a dissolução seguida de precipitação de partículas menores em partículas maiores.

Por outro lado, Avrami propôs um modelo cinético quantitativo de mudança de fase, a partir de uma fase homogênea constituída por núcleos da nova fase, sob condições isotérmicas ³²⁻³⁴. Partindo-se de uma cinética de formação de mulita, representada pelo modelo de Avrami, torna-se possível quantificar a energia de ativação envolvida no processo de formação de mulita ³⁵.

1.10 - Efeito da uréia em precursores de materiais cerâmicos

A uréia pode influenciar o grau de homogeneidade de precursores de materiais cerâmicos obtidos com o método sol-gel. Precursores de mulita e de cordierita, preparados em meio saturado em uréia, apresentaram alto grau de homogeneidade e, conseqüentemente, temperaturas de cristalização inferiores às reportadas ^{26, 35, 36}.

A uréia exerce um controle na hidrólise e condensação de íons Al^{3+} ao atuar como um agente quelante para o íon Al^{3+} , reduzindo a fração de íons Al^{3+} hidratados em solução. Uma solução concentrada de Al^{3+} e uréia, sob aquecimento controlado, forma um sol e um gel transparente de alumina ^{37, 38}. Desse modo, o emprego de íons Al^{3+} e uréia pode ser uma alternativa aos alcóxidos de alumínio, freqüentemente utilizados na preparação de mulita com o método sol-gel, pois esses alcóxidos apresentam hidrólise rápida e de difícil controle, o que possibilita uma segregação de fases ²⁵.

Além disso, a uréia também influencia as propriedades do gel, evitando-se a destruição de sua estrutura e a segregação de fases ³⁷.

Neste trabalho, a uréia foi empregada na etapa de produção do sol de alumina, a partir de uma solução saturada em Al^{3+} e uréia. O efeito da uréia na cinética de formação de mulita foi avaliado.

CAPÍTULO 2

2 - Propostas do trabalho

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do pH nos precursores de mulita, sintetizados com o método sol-gel, a partir de misturas contendo sóis de sílica e de alumina em diferentes valores de pH, uma vez que o pH do meio determina as cargas superficiais das partículas de sílica e de alumina em função da diferença dos pontos isoelétricos entre elas, conseqüentemente afetando suas interações e a homogeneidade de distribuição desses componentes resultante nos precursores estudados.

A avaliação do efeito do pH foi realizada a partir da verificação das temperaturas mínimas de formação de mulita em função da composição dos precursores, utilizando-se a técnica de Difração de raios-X dinâmica, além de "estimativas" das energias de ativação aparente envolvidas na formação de mulita. As "estimativas" das energias de ativação aparente foram determinadas a partir do ajuste das cinéticas de formação de mulita a 1141 °C ao modelo cinético de Avrami.

A partir dos resultados de temperatura mínima de formação de mulita e das "estimativas" de energia de ativação, também é objetivo deste trabalho propor mecanismos para o efeito do pH e elaborar hipóteses sobre a adequação do mecanismo proposto por Sundaresan e Aksay e do modelo cinético de Avrami.

Outro aspecto a ser investigado é o efeito da uréia na cinética de formação de mulita.

CAPÍTULO 3

3 - Procedimento Experimental

Neste trabalho, foi estudada a formação de mulita a partir precursores obtidos a partir de misturas constituídas por sóis de sílica e de alumina ou por sol de sílica e íons Al^{3+} nas razões molares Al:Si iguais a 1:3 (condição de excesso de sílica) ou 3:1 (proporção estequiométrica da mulita), que correspondem, respectivamente, a 22 e 60 % mol de Al_2O_3 , nos valores de pH iguais a 1, 3, 4, 5, 8 e 10.

3.1 - Produção e caracterização do sol de sílica

A Figura 3.1 esquematiza o procedimento experimental utilizado na produção e caracterização do sol de sílica.



Figura 3.1 - Esquema do procedimento experimental adotado para a produção e caracterização do sol de sílica.
O sol de sílica (pH 2) foi obtido pela passagem de aproximadamente 500 mL de uma solução de metassilicato de sódio (Nuclear) 10% (m/V) em aproximadamente 1 kg de resina catiônica na forma H⁺ (IR 120, Rohm & Haas, capacidade de troca de 44 mg Na⁺/g) devidamente tratada, para que a "troca" dos íons Na⁺ por íons H⁺ fosse otimizada, conforme o procedimento descrito no Apêndice A. O sol de sílica assim obtido foi utilizado imediatamente após o preparo.

O teor de sódio presente no sol de sílica foi determinado com a técnica de Fotometria de Chama (Analyser). Soluções padrões de Na⁺, nas concentrações 1,0; 2,0 e 3,0 × 10⁻³ mol/L, foram preparadas com NaCl (Mallinckrodt) e água deionizada, e a partir delas, foi feita uma curva analítica de resposta do instrumento versus concentração de Na⁺ para a determinação do teor de sódio presente no sol de sílica.

A concentração de sílica foi determinada pela média de dois resultados da titulação do sol de sílica com uma solução de hidróxido de sódio padronizada, segundo o procedimento descrito na literatura e apresentado no Apêndice B²³.

O diâmetro efetivo das partículas e a polidispersidade do sol de sílica foram determinados por espectroscopia de correlação de fótons (PCS), utilizando-se um equipamento ZetaPlus (Brookhaven Instruments) com o software Bi-MAS. O sol de sílica recém preparado foi adicionado em uma cubeta de 3 mL, que foi levada diretamente para análise no equipamento.

3.2 - Produção e caracterização do sol de alumina

A Figura 3.2 esquematiza o procedimento experimental utilizado na produção e caracterização do sol de alumina.



Figura 3.2 - Esquema do procedimento experimental adotado para a produção e caracterização do sol de alumina.

Primeiramente, foi preparada uma solução aquosa de íons Al^{3+} saturada em Al^{3+} e uréia. Cerca de 70 g de nitrato de alumínio (Vetec) foram adicionados em 100 mL de água deionizada, com agitação magnética, e posterior adição de 152 g de uréia (Reagen), de modo que a razão molar Al^{3+} :uréia fosse igual a 1:13. O volume total da solução foi medido em uma proveta a fim de se determinar a concentração de íons Al^{3+} presentes na solução.

Em seguida, a solução foi filtrada em filtro Millipore 0.22 µm para remoção de contaminantes, prevenindo-se, deste modo, uma nucleação heterogênea durante a etapa de formação do sol.

Alíquotas de aproximadamente 50 mL dessa solução foram armazenadas em erlenmeyers de 250 mL e mantidas em aquecimento em estufa a ~80 °C durante um período de tempo próximo a 2 dias para que o pH da solução, inicialmente 3, atingisse o valor aproximado de 6, resultando em um sol transparente de alumina.

Em uma das alíquotas desse sol de alumina foi feito o ajuste de pH com a adição de ácido nítrico concentrado (PA, Merck), de modo que seu valor de pH se reduzisse para 1. Tanto o sol de alumina em pH ~ 6 quanto o sol em pH 1 foram caracterizados com as técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 27 Al (RMN de 27 Al) e de Correlação de Fótons (PCS).

Para a técnica de RMN de ²⁷Al, cerca de 2 mL de cada sol de alumina foram adicionados em tubos de RMN de 10 mm de diâmetro e caracterizados no espectrômetro Bruker AC 300/P, operando a 78,2 MHz, com largura da janela de 100,0 KHz e pulso de 90° . Os espectros foram obtidos com intervalos entre pulsos de 0.5 s e desacoplador desligado, utilizando-se uma solução de Al(NO₃)₃ 1,0 mol/L como referência (0 ppm).

Os diâmetros efetivos das partículas e a polidispersidade dos sóis de alumina também foram determinados por Espectroscopia de Correlação de Fótons, adotando-se o mesmo procedimento utilizado para a caracterização do sol de sílica, descrito no item 3.1.

3.3 - Síntese e caracterização da mulita

A Figura 3.3 esquematiza o procedimento experimental utilizado na síntese e caracterização da mulita.



Figura 3.2 - Esquema do procedimento experimental adotado na síntese e caracterização de mulita.

O sol de sílica (pH 2) e o sol de alumina (pH ~ 6), recém preparados, ou a solução aquosa de Al(NO₃)₃ 0,70 mol/L utilizada como fonte de alumínio, foram misturados, sob agitação magnética, nas razões Al:Si molares iguais a 1:3 e 3:1 (proporção estequiométrica da mulita de composição $3Al_2O_3.2SiO_2$), em quantidades suficientes para que o volume final da solução fosse de ~100 mL. O

ajuste do pH dessas misturas precursoras de mulita foi controlado com adição de ácido nítrico concentrado ou de hidróxido de amônio concentrado (PA, Mallinckrodt). Para as medidas dos valores de pH dessas misturas, utilizaram-se tiras de papel indicador na faixa de 0 a 14 (Merck). As tiras de papel indicador de pH foram utilizadas por permitirem o controle do valor de pH dos precursores de mulita até o instante próximo ao final da secagem desses materiais.

A Tabela 3.1 apresenta a composição inicial, as razões molares Al:Si e os valores de pH dos precursores obtidos pelas misturas precursoras de mulita utilizadas neste trabalho.

Precursores	Composição inicial	Razão molar Al:Si	pH das misturas
a	Sol de sílica + sol de	1:3	1, 3, 4, 5, 8 e 10
	alumina		
b	Sol de sílica + íons Al^{3+}	1:3	1, 3, 4, 8 e 10
c	Sol de sílica + sol de	3:1*	1, 3, 4, 5, 8 e 10
	alumina		
d	Sol de sílica + íons Al^{3+}	3:1*	1, 4, 8

 Tabela 3.1 - Composição inicial das misturas precursoras de mulita.

* razão Al:Si correspondente à mulita estequiométrica 3Al₂O₃· 2SiO₂.

As misturas foram armazenadas em cápsulas de porcelana e levadas ao aquecimento a ~50 °C. Essa temperatura de aquecimento foi estabelecida pois nesta temperatura, a termólise ou decomposição da uréia, representada pela Equação 1 ³⁰ e que resulta na variação de pH, não é significativa.

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$
 (1)

O pH dessas misturas foi monitorado durante o aquecimento e ajustado quando necessário.

Após a secagem, cerca de 2 g de cada precursor seco de mulita foi levado ao forno do tipo mufla, modelo 3000/3P (EDG), inicialmente à temperatura ambiente, operando com rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 1050 \pm 2 °C, temperatura em que permaneceram por 50 h. Os precursores com a razão molar Al:Si igual a 1:3 (**a** e **b**) também foram calcinados a 1050 \pm 2 °C durante 250 h.

Os precursores com a razão molar Al:Si igual a 3:1 (**c** e **d**) sofreram um prétratamento antes de serem realizados os estudos com a técnica de Difração de raios-X Dinâmica ou os estudos de cinética de formação de mulita. Esse pré-tratamento consistiu na eliminação do material volátil presente (uréia, nitrato etc), seguido de um controle de granulometria dos pós resultantes.

Aproximadamente 7 g dos precursores de mulita ($\mathbf{c} \in \mathbf{d}$) foram calcinados a 450 ± 2 °C em um forno do tipo mufla modelo 3000/3P (EDG) durante ~4 h para eliminação do material volátil. Os materiais resultantes foram triturados e tiveram a granulometria controlada por uma peneira com abertura de 45 µm. As áreas superficiais desses materiais foram determinadas em um analisador Flow Sorb II 2300 (Micromeritics), com N₂ como gás adsorvente. O cálculo das áreas superficiais foi feito com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Os materiais pré-tratados obtidos pela mistura dos dois sóis na razão molar Al:Si igual a 3:1 (c) foram caracterizados com a técnica de Difração de Raios X Dinâmica. Nesta técnica, os materiais foram levados ao Difratômetro de raios-X (Shimadzu, modelo XRD-6000), com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5418$ Å), operando a 40 kV, com corrente de 30 mA, varredura de 20/min e acessório de aquecimento, para a obtenção de difratogramas a 1050, 1100, 1150 e 1200 °C, monitorando-se a formação de mulita e/ou de outras fases cristalinas em função do tratamento térmico aplicado. A velocidade de aquecimento utilizada até que o equipamento atingisse 1050 °C foi de 10 °C/min, enquanto que para atingir as demais temperaturas, a velocidade foi de 2 °C/min. As amostras permaneceram durante 5 min nas temperaturas de interesse até o início da coleta dos dados dos difratogramas, entre 10 e 50° (20 - CuK α), com varredura de 20/min.

Para os estudos de cinética de formação de mulita e para as "estimativas" de energia de ativação aparente, os materiais pré-tratados constituídos inicialmente pela mistura dos dois sóis e também aqueles cuja fonte de alumínio era a solução aquosa de íons Al^{3+} , na razão molar Al:Si igual a 3:1, (**c** e **d**, com exceção do precursor obtido em pH 5) foram calcinados a 1141 ± 3 °C por intervalos de tempo próximos a 3; 4; 5,5; 7 e 10 h. Cerca de 100 mg desses materiais foram calcinados num forno do tipo mufla, Modelo F 1700 (EDG), pré-aquecido a 900 °C.

Para a quantificação da fração de mulita presente nesses materiais após calcinação, utilizando-se a técnica de Difração de Raios-X, foi feita a adição de fluoreto de cálcio, de modo que a concentração de CaF_2 fosse 25% (m/m)³⁷. O fluoreto de cálcio adicionado funcionou como um padrão interno de calibração, o que permitiu quantificar as frações de mulita formada a partir das intensidades dos picos de mulita e CaF_2 , conforme será apresentado no item 4.6.2.

Os difratogramas dos materiais após a calcinação foram obtidos no difratômetro (Shimadzu, modelo XRD-6000), com fonte de radiação CuK α , 40kV, 30mA, varredura de 20/min e faixa de varredura entre 5 e 70° (2 θ - CuK α).

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e Discussão

Os resultados e as discussões deste trabalho estão apresentados na seguinte seqüência:

1) Caracterização dos sóis de sílica e de alumina.

2) Caracterização dos materiais submetidos a um pré-tratamento (calcinação a 450 ± 2 °C por ~4 h e controle da granulometria dos pós resultantes).

 Resultados dos difratogramas de raios-X dos materiais após calcinação a 1050 °C.

4) Resultados dos estudos dinâmicos de Difração de raios-X.

5) Cinética de formação de mulita: avaliação qualitativa da Energia de Ativação aparente.

4.1 - Caracterização do sol de sílica

Para a determinação do teor de sódio presente no sol de sílica, utilizou-se a técnica de Fotometria de Chama, e a curva analítica, mostrada no Apêndice C (Figura 4.33). O teor de sódio presente no sol de sílica foi determinado como sendo da ordem de 10^{-3} mol/L.

O teor de sílica presente nesse sol foi quantificado por titulação com hidróxido de sódio. O teor de sílica foi de 4×10^{-1} mol/L, ou seja, de ~ 400 vezes superior ao teor de sódio, o que indica que a troca iônica de íons Na⁺ por H⁺ na resina foi eficiente.

4.2 - Caracterização dos sóis de alumina

Para caracterizar os sóis de alumina em pH 1 e ~6 foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al e de Correlação de Fótons.

4.2.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al dos sóis de alumina

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de 27 Al (RMN 27 Al) do sol de alumina a pH ~ 6 e a pH 1 estão apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.



Figura 4.1 - Espectro de RMN de 27 Al do sol de alumina (pH ~ 6).



Figura 4.2 - Espectro de RMN de ²⁷Al do sol de alumina (pH 1).

Segundo a Figura 4.1, verifica-se a presença de uma banda pouco intensa em 7.7 ppm e de um pico bem definido e intenso localizado em 63.5 ppm, com um ombro localizado a 69.5 ppm. O primeiro pico corresponde à presença de íons Al^{3+} com coordenação octaédrica, enquanto que o outro pico e seu ombro correspondem aos íons Al^{3+} tetraedricamente coordenado ³⁹. Deste modo, há um predomínio de íons alumínio com coordenação tetraédrica no sol de alumina em pH ~ 6.

Para o sol em pH 1, o espectro de RMN de ²⁷Al apresentado na Figura 4.2, mostra um pico bem intenso localizado em -5.8 ppm e um outro pico muito menos intenso em 63.5 ppm, correspondentes, respectivamente, aos íons Al³⁺ com coordenação octaédrica e tetraédrica ³⁹. Portanto, há um predomínio de íons Al³⁺ com coordenação octaédrica.

A partir da análise dos espectros de RMN de ²⁷Al dos sóis de alumina (Figuras 4.1 e 4.2), verifica-se que há a diminuição da concentração das espécies de alumínio tetraédrico e o correspondente aumento da concentração de espécies de alumínio octaédrico com a diminuição do pH do meio. Este comportamento pode ser explicado pela hidrólise do íon alumínio (Equação 1)^{20, 39, 40}.

 $[Al(OH_2)_6]^{3+} + yH_2O \implies [AlO_u(OH)_{y-2u}(OH_2)_{6-y+u}]^{(3-y)} + yH_3O^+$ (1) (Aqua-ácido)

A hidrólise do íon Al^{3+} é controlada pelo pH do meio e resulta em alumínio coordenado aos ligantes aquo (H₂O) ou hidroxo (OH⁻), dependendo do grau de hidrólise ⁹.

O aumento do pH, causado pela produção de amônia de forma homogênea e lenta pela termólise da uréia ¹⁸, leva à condensação das espécies de alumínio, que pode ser representada segundo os mecanismos de olação e oxolação ^{20, 40}, formando hidróxidos polinucleares ou oxohidróxidos ²⁰.

A olação corresponde a um ataque nucleofílico de grupos OH⁻ no cátion metálico (alumínio) hidratado, positivamente carregado (Equação 2), em que o

grupo OH^- é o nucleófilo e H_2O é o grupo abandonador, formando uma ponte hidróxi²⁰.

$$Al \stackrel{\Theta}{\longrightarrow} H + Al \stackrel{\oplus}{\longrightarrow} OH_2 = [Al \stackrel{O}{\longrightarrow} Al]^+ + H_2O \quad (2)$$

Já a oxolação é uma reação de condensação em que uma ponte "oxo" é formada entre dois centros metálicos. Ela pode ocorrer através de uma reação de substituição nucleofílica do tipo SN_2 (Equação 3), seguida de eliminação de água para formar a ligação Al-O-Al (Equação 4)^{20,40}.

$$Al - OH + Al - OH - Al - OH - Al - OH (3)$$

$$Al = O^{-}Al = Al^{+} Al^{-}O^{-}Al + H_{2}O \quad (4)$$

A primeira etapa da oxolação (Equação 3) é catalisada por uma base, que desprotona os ligantes hidroxo, gerando nucleófilos mais fortes, segundo as Equações 5 e 6.

$$Al = OH + OH^{-} = Al = O^{-} + H_2O$$
 (5)
 $Al = O^{-} + Al = OH = Al = O^{-}Al + OH^{-}$ (6)

Por outro lado, a segunda etapa da oxolação (Equação 4) é catalisada por ácidos que protonam os ligantes hidroxo, gerando melhores grupos abandonadores. O mecanismo da segunda etapa de oxolação está descrito pelas Equações 7 e 8²⁰.

Comparada à olação, a oxolação ocorre em uma faixa maior de pH, mas por possuir duas etapas, a cinética de oxolação é mais lenta e não controlada por difusão. Geralmente a cinética de oxolação é minimizada no ponto isoelétrico, em que espécies $[AlO_{3-n}(OH)_{2n-3}]^0$ são predominantes e as etapas 5 a 8 não são catalisadas ²⁰.

A adição de ácido ao sol de alumina levou ao deslocamento do equilíbrio da Equação 8 e, conseqüentemente, das Equações 7 e 3, de modo a hidrolizar as ligações Al-O-Al das partículas de alumina constituintes do sol, originando espécies moleculares hidroxiladas e iônicas de alumínio, predominantemente com coordenação octaédrica²⁰.

4.2.2 - Tamanho das partículas e polidispersidade dos sóis de sílica e de alumina

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da determinação do tamanho de partículas e da polidispersidade dos sóis de sílica e de alumina.

Tine de sel	pH do sol	Diâmetro efetivo	Polidispersidade
Tipo de soi		(nm)	da amostra
Sílica	2	47	0,434
Alumina	~ 6	196	0,092
Alumina	1	34	0,923

 Tabela 4.1 - Tamanho de partículas e polidispersidade dos sóis de sílica e de alumina.

Os valores de polidispersidade obtidos pelo equipamento indicam o grau de polidispersidade da amostra. Uma amostra com polidispersidade igual a 1 é muito polidispersa, constituída por mais de um uma distribuição de diâmetros de partículas, ou seja, essa amostra possui partículas de diversos tamanhos, enquanto que uma amostra com polidispersidade igual a 0 é monodispersa, constituída por partículas de mesmo diâmetro.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.1, o valor do pH dos sóis de alumina, afetava a polidispersidade e o tamanho das partículas desses sóis, além de exercer influência na coordenação predominante dos íons alumínio (octaédrica ou tetraedricamente), conforme os espectros de RMN de ²⁷Al (Figuras 4.1 e 4.2).

O tamanho das partículas do sol de alumina em pH 1 foi bem menor que o tamanho das partículas do sol de alumina em pH ~ 6 (Tabela 4.1) e a polidispersidade do sol de alumina em pH 1 era maior do que a do sol em pH ~ 6 , que apresentava menor distribuição do diâmetro de suas partículas constituintes.

A partir dos espectros de RMN de ²⁷Al e da caracterização dos sóis de alumina quanto as suas polidispersidades e tamanho das partículas constituintes, é possível afirmar que a adição de ácido ao sol de alumina, resultando em pH 1, levou à peptização das partículas de alumina, gerando partículas menores, como resultado do deslocamento do equilíbrio das Equações 3, 7 e 8, apresentadas no item 4.1, de

modo a despolimerizar ou hidrolizar as cadeias de alumina, originando partículas menores ou espécies moleculares hidroxiladas de íons alumínio predominantemente com coordenação tetraédrica, ou espécies iônicas de alumínio com coordenação octaédrica.

4.3 - Área superficial dos precursores de mulita

Os materiais precursores de mulita, obtidos a partir de misturas de sol de sílica e sol de alumina ou íons Al^{3+} , na razão molar Al:Si igual a 3:1, após submetidos ao pré-tratamento (calcinação a 450 °C por ~ 4 h e controle da granulometria dos pós resultantes) foram caracterizados quanto à área superficial.

Os resultados de área superficial dos materiais pré-tratados estão apresentados na Tabela 4.2.

Composição dos Precursores	Valor do pH	Área superficial (m²/g)
Sol de sílica + sol de alumina	1	160
Sol de sílica + sol de alumina	3	0
Sol de sílica + sol de alumina	4	12
Sol de sílica + sol de alumina	5	0
Sol de sílica + sol de alumina	8	3
Sol de sílica + sol de alumina	10	50
Sol de sílica + íons Al ³⁺	1	100
Sol de sílica + íons Al ³⁺	4	330
Sol de sílica + íons Al ³⁺	8	300

Tabela 4.2 - Valores de área superficial dos materiais pré-tratados.

Segundo a Tabela 4.2, as áreas superficiais desses materiais pré-tratados, provenientes da mistura de sol de sílica e de íons Al^{3+} nos valores de pH iguais a 1, 4 e 8 e da mistura de sol de sílica e de alumina em pH 1 foram altas. Entretanto, as áreas superficiais dos materiais pré-tratados, provenientes de misturas de sóis de sílica e de alumina, nos valores de pH iguais a 1, 3, 4, 5, 8 e 10 foram reduzidas. Esses resultados indicam que a presença de partículas de sílica e de alumina nas misturas dos dois sóis fez com que, após calcinação a 450 °C, esses materiais sofressem um processo de densificação, concomitantemente à redução significativa de suas áreas superficiais. No caso dos materiais provenientes dos precursores em pH 3 e 5, as áreas superficiais eram 0 m²/g, ou seja, foram inferiores ou estavam no limite de detecção do equipamento.

Por outro lado, é possível que a uréia, presente no sol de alumina, tenha exercido algum efeito na densificação desses materiais. Resultados semelhantes foram verificados em precursores de cordierita, preparado a partir de sol de sílica ou *TEOS* e nitrato de alumínio e de magnésio com ácido cítrico usado como aditivo, após calcinação a baixas temperaturas ⁴¹.

4.4 - Difratogramas dos materiais após calcinação a 1050 °C

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os difratogramas dos materiais precursores de mulita, obtidos a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina ou íons Al^{3+} com razões molares Al:Si iguais a 3:1 e 1:3, nos valores de pH estudados, após calcinação a 1050 ± 2 °C durante 50 h. As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas desses mesmos precursores, porém, após calcinação a 1050 ± 2 °C durante 250 h.

As atribuições dos picos presentes nos difratogramas, indicadas nas Figuras 4.3 a 4.8, foram feitas por comparação das posições dos picos (2θ - CuK α)

fornecidas por JCPDS 27-0605, JCPDS 46-1212, JCPDS 15-0776 e JCPDS 47-1308, respectivamente, para cristobalita, α -alumina, mulita e a fase espinélio ou γ alumina.

As fases cristalinas espinélio e γ -alumina possuem parâmetros de retículo cristalino muito próximos e estruturas cristalinas idênticas, do tipo cúbico ⁴². Logo, não é possível diferenciar essas duas fases com a técnica de Difração de Raio X.



Figura 4.3 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função do pH das misturas.

(A = α -alumina, E/ γ = espinélio e/ou γ -alumina, S = sílica amorfa).



Figura 4.4 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sol de sílica e íons Al^{3+} (Al:Si = 3:1) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função do pH das misturas.

(A = α -alumina, M = mulita, E/ γ = espinélio e/ou γ -alumina, S = sílica amorfa)



Figura 4.5 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 1:3) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função do pH das misturas.

$$(C = cristobalita, M = mulita, S = sílica amorfa)$$



Figura 4.6 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sol de sílica e íons Al^{3+} (Al:Si = 1:3) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 50 h em função do pH das misturas.

$$(C = cristobalita, M = mulita, S = sílica amorfa)$$



Figura 4.7 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 1:3) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 250 h em função do pH das misturas.

(C = cristobalita, M = mulita, S = sílica amorfa)



Figura 4.8 - Difratogramas dos materiais obtidos a partir de misturas de sol de sílica e íons Al^{3+} (Al:Si = 1:3) após calcinação a 1050 ± 2 °C por 250 h em função do pH das misturas.

(C = cristobalita, M = mulita, S = sílica amorfa)

Segundo os difratogramas apresentados na Figura 4.3, verifica-se que o pH dos materiais precursores de mulita com razão molar Al:Si igual a 3:1 influenciou a formação das fases segregadas. O difratograma do material obtido em pH 1, após calcinação a 1050 \pm 2 °C, apresentou alguns picos bem definidos de α -alumina, além do halo característico de sílica amorfa em ~22° (2 θ - CuK α)² e da segregação da fase espinélio ou de γ -alumina. Por outro lado, somente a segregação da fase espinélio ou γ -alumina e de sílica amorfa são verificadas nos difratogramas provenientes dos materiais precursores obtidos nos valores de pH iguais a 3, 4, 5, 8 e 10, após calcinação nas mesmas condições.

Esse mesmo comportamento foi verificado para os precursores de mulita preparados a partir de misturas de sol de sílica e de íons Al^{3+} , ao invés do sol de alumina, com razão molar Al:Si igual a 3:1, nos valores de pH iguais a 1, 4 e 8, conforme indicado nos difratogramas da Figura 4.4. Porém, provavelmente em função do tempo de tratamento térmico, os difratogramas dos precursores em pH 1 e 4 já apresentaram alguns picos pouco intensos, porém característicos de mulita.

Entretanto, nos difratogramas apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6 para os materiais precursores de mulita a partir de sol de sílica e de sol de alumina ou íons Al³⁺, com razão molar Al:Si igual a 1:3, não se observou o efeito do valor do pH nas fases formadas, que também foram indiferentes à presença da uréia, utilizada em grande excesso durante a etapa de formação do sol de alumina.

Porém, verificou-se para os precursores preparados na razão Al:Si igual a 1:3 a formação de mulita tetragonal, uma fase rica em alumina, caracterizada por somente um pico em ~26° no difratograma ⁶, e de sílica amorfa, caracterizada pelo halo característico de amorfo centrado em ~22°, ou de cristobalita, com o pico em ~22° (20 - CuK α), após calcinação a 1050 °C. A formação das fases sílica e mulita a partir desses precursores (razão molar Al:Si = 1:3 ou 22 % mol de Al₂O₃) era prevista pelo diagrama de fases apresentado na Figura 1.1. Após a calcinação desses precursores a 1050 °C em um período maior de tempo (250 h), verificou-se que nos difratogramas apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8 que os picos relativos à fase cristobalita em ~22° de cada difratograma apresentaram aumentos significativos nas intensidades, o que indica uma maior cristalização dessa fase, em relação às intensidades dos picos de mulita que praticamente não apresentaram aumento significativo.

Além disso, os difratogramas desses precursores, após calcinação a 1050 ± 2 °C por 250 h (Figuras 4.7 e 4.8), foram muito similares, o que indicou que a presença de uréia, assim como o valor do pH desses precursores, não afetou as fases cristalinas formadas.

A partir dos difratogramas obtidos com a calcinação a 1050 ± 2 °C dos precursores partindo-se de misturas de sóis de sílica e de alumina, em condições de excesso de sílica (razão molar Al:Si igual a 1:3), é possível propor um mecanismo de formação de mulita tetragonal.

Para os precursores preparados nos valores de pH entre 2 e 8 (pH 3, 4 e 5), as partículas de alumina (de cargas positivas) estariam cercadas pelas partículas de sílica (de cargas negativas), devido a sua quantidade excessiva e à atração eletrostática entre esses dois tipos de partículas. O consumo das partículas de alumina pelas partículas de sílica levou à formação de mulita tetragonal, segundo o esquema apresentado na Figura 4.9, e o excesso de sílica segregou sílica amorfa ou a fase cristobalita.



Figura 4.9 - Esquema de formação de mulita a partir de sóis de sílica e de alumina na razão molar Al:Si igual a 1:3⁴³.

Segundo os difratogramas de todos os materiais calcinados a 1050 ± 2 °C (Figuras 4.3 a 4.8), a formação de mulita tetragonal ocorria em valores de pH em que as partículas de sílica e de alumina apresentavam cargas iguais (pH 1, 8 e 10) ou opostas (pH 3, 4 e 5), e também independente de haver predomínio de partículas de alumina (pH 8) ou de íons Al³⁺ (pH 1). Isso indica que a formação de mulita a partir de precursores contendo excesso de sílica era determinada pela reação entre as partículas de alumina e de sílica ou espécies de alumínio e partículas de sílica, em função da quantidade excessiva de sílica, minimizando o efeito do pH, o que permite afirmar que o mecanismo de formação de mulita a partir desses precursores foi descrito conforme o mecanismo de Sundaresan e Aksay (apresentado no item 1.9).

Por outro lado, os precursores de mulita com razão molar Al:Si igual a 3:1, após calcinação a 1050 °C por 50 h, originaram as fases α -alumina (somente para os precursores em pH 1) e γ -alumina e/ou espinélio e sílica amorfa. Isso sugere que a formação de mulita a partir desses precursores era dependente do pH de meio e deve passar por uma etapa intermediária, com a formação de γ -alumina e/ou espinélio, que, incorporados na sílica, levam à formação de mulita.

4.5 - Estudos de formação de mulita com a técnica de Difração de raios-X dinâmica

Foram realizados estudos de formação de mulita, utilizando-se a técnica de Difração de raios-X dinâmica, com os materiais precursores pré-calcinados a 450 ± 2 °C e com granulometria controlada. Esses materiais foram preparados a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina com razão molar Al:Si igual a 3:1, nos valores de pH iguais a 1, 3, 4, 5, 8 e 10.

As Figuras 4.10 a 4.15 apresentam os difratogramas com as atribuições dos picos indicadas para os materiais, após o aquecimento e estabilização de temperatura do sistema de aquecimento que foi acoplado ao Difratômetro de raios-X.



Figura 4.10 - Estudos de formação de mulita com a técnica de Difração de raios-X dinâmica para o precursor obtido a partir de mistura de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) em pH 1, em função da temperatura.



Figura 4.11 - Estudos de formação de mulita utilizando a técnica de Difração de raios-X dinâmica para o precursor obtido a partir de mistura de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) em pH 3, em função da temperatura.

 $(E/\gamma = espinélio e/ou \gamma$ -alumina, M = mulita)



Figura 4.12 - Estudos de formação de mulita utilizando a técnica de Difração de raios-X dinâmica para o precursor obtido a partir de mistura de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) em pH 4, em função da temperatura.



Figura 4.13 - Estudos de formação de mulita utilizando a técnica de Difração de raios-X dinâmica para o precursor obtido a partir de mistura de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) em pH 5, em função da temperatura.



Figura 4.14 - Estudos de formação de mulita utilizando a técnica de Difração de raios-X dinâmica para o precursor obtido a partir de mistura de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) em pH 8, em função da temperatura.



Figura 4.15 - Estudos de formação de mulita utilizando a técnica de Difração de raios-X dinâmica para o precursor obtido a partir de mistura de sóis de sílica e de alumina (Al:Si = 3:1) em pH 10, em função da temperatura.

Os difratogramas das Figuras 4.10 a 4.15 apresentaram diferenças na temperatura mínima de formação de mulita em função do pH das misturas precursoras. Segundo esses difratogramas, a temperatura mínima de formação de mulita para o precursor obtido em pH 8 (Figura 4.14) foi de 1100 °C, enquanto que nos demais precursores, obtidos em pH 1, 3, 4, 5 e 10 (Figuras de 4.10 a 4.13 e Figura 4.15), a formação de mulita ocorreu somente após tratamento térmico a 1150 °C.

Essa diferença na temperatura mínima de formação de mulita, em função do valor do pH dos precursores, indica que a formação dessa fase cristalina é influenciada pela natureza dos precursores e que, muito provavelmente, a formação de mulita a partir do precursor obtido em pH 8 é favorecida, o que pode ser conseqüência de uma distribuição mais favorável das partículas de alumina e de sílica, em função das interações entre elas.

Além disso, os materiais resultantes dos precursores com a razão estequiométrica da mulita (Al:Si = 3:1) formaram mulita de retículo cristalino ortorrômbico, caracterizado pelo desdobramento do pico em ~26 (2θ - CuK α), indicados nas Figuras 4.10 a 4.15, que corresponde aos planos cristalinos 120 e 210 da fase mulita, enquanto que os precursores contendo excesso de sílica (razão molar Al:Si igual a 1:3) formaram apenas mulita tetragonal, conforme apresentado no item 4.4. Esses resultados indicam que as estruturas cristalinas de mulita formadas dependem da composição inicial dos precursores (razão molar Al:Si) e do mecanismo envolvido no processo de formação deste material.

Entretanto, nos difratogramas obtidos com a técnica de Difração de raios-X (DRX) dinâmica, para o precursor obtido em pH 1 e também para os demais precursores, verificou-se a formação somente da fase mulita, de retículo cristalino ortorrômbico, enquanto que no difratograma do precursor obtido em pH 1 após calcinação a 1050 ± 2 °C (Figura 4.3), obtido com a técnica de DRX convencional, houve formação da fase α -alumina. As diferentes fases formadas provenientes do

precursor obtido em pH 1 pode ser atribuída às diferenças de tratamentos térmicos aos quais esse precursor foi submetido.

Para a caracterização dos materiais utilizando-se a técnica de DRX convencional, as amostras foram calcinadas em um intervalo de tempo da grandeza de horas, enquanto que para os estudos dinâmicos de DRX, as amostras pré-tratadas (calcinação prévia a 450 \pm 2 °C por ~4 h e controle da granulometria dos pós resultantes) foram aquecidas a 1050 °C, mantidas nessa temperatura por alguns minutos antes da obtenção dos respectivos difratogramas e seqüencialmente aquecidas a temperaturas maiores para obtenção dos respectivos difratogramas, conforme o procedimento descrito no item 3.3.

Como o aquecimento dos precursores de mulita utilizado na técnica de DRX dinâmica não é equivalente ao tratamento térmico empregado em muflas, é esperado que diferentes resultados sejam obtidos com essas duas técnicas. Entretanto, a técnica de DRX dinâmica foi utilizada com o objetivo de determinar e comparar as temperaturas mínimas de formação de mulita a partir dos precursores na proporção estequiométrica da mulita (razão molar Al:Si = 3:1) nos diferentes valores de pH, a fim de se obter indicativos em relação ao efeito do pH nesses precursores.

4.6 - Estudos cinéticos de formação de mulita

Para avaliar as diferenças entre os materiais precursores e, conseqüentemente, o efeito do pH sobre o processo de formação de mulita de forma mais precisa, foi feito um estudo de cinética isotérmica de formação de mulita a 1141 ± 3 °C por 3; 4; 5,5; 7 e 10 h.

Os precursores estudados foram preparados a partir de misturas de sóis de sílica e de alumina nos valores de pH iguais a 1, 3, 4, 8 e 10 e por sol de sílica e íons

 Al^{3+} , nos valores de pH iguais a 1, 4 e 8, na razão molar Al:Si igual a 3:1, prétratados (calcinação prévia a 450 ± 2 °C e controle da granulometria dos materiais resultantes).

A cinética de formação de mulita foi avaliada de modo qualitativo e quantitativo, no qual foram "estimadas" as energias de ativação aparente envolvidas na formação de mulita.

4.6.1 - Análise qualitativa

A análise qualitativa consistiu em avaliar as fases formadas durante a cinética de formação de mulita após calcinação dos materiais precursores a 1141 ± 3 °C por 3; 4; 5,5; 7 e 10 h.

As Figuras 4.16 a 4.23 apresentam os difratogramas dos materiais obtidos a partir dos precursores constituídos por misturas de sóis de sílica e de alumina ou sol de sílica e íons Al^{3+} nos valores de pH iguais a 1, 3, 4, 8 e 10.

Os picos atribuídos ao fluoreto de cálcio, indicados nas Figuras 4.16 a 4.23, foram comparados aos valores de JCPDS 35-0816. Fluoreto de cálcio foi adicionado como padrão interno de calibração a fim de se quantificar a fração de mulita formada nos materiais calcinados, conforme apresentado será no item 4.6.2.



 $(A = \alpha$ -alumina, E/γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF_2 = fluoreto de cálcio, S = sílica amorfa)


(A = α -alumina, E/ γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF₂ = fluoreto de cálcio, S = sílica amorfa)



 $(A = \alpha$ -alumina, E/γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF_2 = fluoreto de cálcio, S = sílica amorfa, M = mulita)



Figura 4.16 – Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 1.

(A = α -alumina, E/ γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF₂ = fluoreto de cálcio, S = sílica amorfa, M= mulita)



Figura 4.17 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 1.

 $(A = \alpha\text{-alumina}, M = \text{mulita}, E/\gamma = \text{espinélio e/ou } \gamma\text{-alumina}, CaF_2 = \text{fluoreto}$ de cálcio)



Figura 4.18 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 3.

(M = mulita, E/γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF_2 = fluoreto de cálcio)



Figura 4.19 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 4.

(M = mulita, E/γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF_2 = fluoreto de cálcio)



Figura 4.20 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a $1141 \pm 3 \, {}^{\circ}$ C, a partir do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 4.

 $(M = mulita, E/\gamma = espinélio e/ou \gamma-alumina, CaF_2 = fluoreto de cálcio, S = sílica amorfa)$



Figura 4.21 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 8.

 $(M = mulita, E/\gamma = espinélio e/ou \gamma$ -alumina, $CaF_2 = fluoreto de cálcio, S = sílica amorfa)$











Figura 4.22 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 8.

(M = mulita, E/γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF_2 = fluoreto de cálcio)

10 h



Figura 4.23 - Difratogramas dos estudos de cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 10.

(M = mulita, E/γ = espinélio e/ou γ -alumina, CaF₂ = fluoreto de cálcio)

Nos difratogramas dos materiais após calcinação a 1141 \pm 3 °C e provenientes das misturas de sol de sílica e de sol de alumina ou de íons Al³⁺, na razão molar Al:Si igual a 3:1, nos valores de pH iguais a 1, 3, 4, 8 e 10 (Figuras 4.16 a 4.23), verificam-se, na maioria dos materiais, picos largos ou pouco definidos, centrados em ~38°, ~45° (em alguns difratogramas, ocultado pelo pico de CaF₂ ou verificado por um ombro em ~45) e em ~67° (2 θ - CuK α), que podem ser atribuídos à fase γ -alumina ou à fase espinélio, além de um halo característico de material amorfo em ~22°, atribuído à sílica².

Tanto os picos da fase γ -alumina e/ou espinélio quanto o halo de sílica amorfa diminuem de intensidade ou desaparecem no decorrer da cinética, concomitantemente com o aumento da fração de mulita formada. Isso sugere que deve haver uma incorporação de γ -alumina na sílica amorfa, para formar a fase espinélio, cujo consumo leva à formação da fase mulita, o que indica que o mecanismo de formação de mulita pode ser descrito segundo o mecanismo proposto por Sundaresan e Aksay.

Entretanto, nos difratogramas dos materiais obtidos após calcinação a 1141 \pm 3 °C dos precursores de mulita obtidos em pH 1 e apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17, verifica-se a formação da fase cristalina α -alumina, além da fase mulita. A fase mulita pode ser identificada no difratograma do material após calcinação por 7 h (Figura 4.16d), pelos picos pouco intensos e centrados em ~16° e ~26° (20 -CuK α). Já a formação de mulita a partir do precursor preparado a partir de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 1, foi verificada a partir de 4 h de calcinação, conforme indicado na Figura 4.17.

A formação de α -alumina a partir do precursor de mulita proveniente da mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 1 pode estar associada ao predomínio de espécies iônicas de alumínio com coordenação octaédrica, já que também foi verificada a formação de α -alumina após calcinação nas mesmas condições do

precursor obtido a partir de sol de sílica e íons Al³⁺, de coordenação octaédrica em pH 1.

4.6.2 - Análise quantitativa/Modelo de Avrami

A análise quantitativa da cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C foi feita a partir da quantificação da fase mulita formada nos materiais calcinados, por comparação com um padrão interno, o fluoreto de cálcio, adicionado aos materiais antes da realização dos difratogramas. Tal quantificação foi feita a partir do cálculo das frações de mulita formada nos materiais após calcinação a 1141 ± 3 °C.

Para isso, determinou-se, inicialmente, a altura dos picos mais intensos de mulita e de fluoreto de cálcio de cada difratograma, localizados, respectivamente, em ~26 e ~28 (2θ - CuK_{α}). As alturas foram expressas pela razão A_M/A_F,

A razão entre a massa de mulita presente no material calcinado e a massa de fluoreto de cálcio (M_M/M_F) foi determinada a partir da Equação 9, proveniente da curva analítica de massa de mulita versus razão entre as alturas dos picos de mulita e de CaF₂ apresentada na Figura 4.25³⁵.

 $M_{M} / M_{F} = (2,78 \pm 0,08) \times A_{M} / A_{F}$ (9)



Figura 4.24 - Curva analítica usada na determinação da massa de mulita formada.

A massa de mulita presente em cada amostra foi determinada a partir da razão entre as massas de mulita e de CaF_2 (M_M/M_F), obtida da Figura 4.24, e da massa conhecida de fluoreto de cálcio adicionado a uma massa conhecida dos materiais calcinados.

A fração de mulita formada (α) foi determinada pela razão entre a massa de mulita e a massa do material após calcinação.

A partir dos resultados de fração normalizada de mulita formada em função do tempo, foram construídos gráficos aos quais foram ajustadas curvas que representassem o comportamento sigmoidal previsto pelo modelo de Avrami. O ajuste permitiu comparar qualitativamente os valores relativos das energias de ativação aparente associadas à transformação dos precursores amorfos preparados a diversos valores de pH em mulita cristalina. O modelo cinético proposto por Melvin Avrami ³³⁻³⁵ representa a cinética de formação de uma fase, a partir de uma fase homogênea, em condições isotérmicas. Neste modelo, assume-se que a fração de fase formada a partir da fase homogênea precursora, em função do tempo, é representada por uma curva do tipo sigmoidal, apresentada na Figura 4.25.



Figura 4.25 - Representação esquemática da cinética de formação da nova fase, segundo o modelo de Avrami.

O modelo considera que inicialmente, num instante zero, há uma quantidade fixa (N_o) de sementes da nova fase, distribuídas aleatoriamente, por unidade de volume da fase antiga. Essas sementes podem se transformar em núcleos da nova fase, na etapa de *nucleação*, correspondente ao intervalo entre 0 e ~25% da nova fase. Os núcleos da nova fase aumentam gradativamente de tamanho com uma

velocidade constante, na etapa de *crescimento*, correspondente a um intervalo aproximado de 25 a 75% da nova fase. A partir do instante em que um núcleo em crescimento se aproxima de outros núcleos, seu crescimento é restrito, o que limita esse crescimento na direção do ponto de contato, entre ~75 e 100% da nova fase $^{33-}$.

4.6.2.1 - Cinética de formação de mulita

A cinética de formação de mulita a 1141 \pm 3 °C foi acompanhada pela determinação da fração de mulita formada nos materiais precursores de mulita (a partir de misturas de sol de sílica e de sol de alumina ou íons Al³⁺, com razão molar Al:Si igual a 3:1, e preparadas em pH iguais a 1, 3, 4, 8 e 10) em função do tempo de calcinação, de aproximadamente 3; 4; 5,5; 7 e 10 h.

As Tabelas 4.3 a 4.10 apresentam as frações calculadas de mulita (α) presentes nos materiais calcinados a 1141 ± 3 °C e os valores utilizados nos cálculos. As abreviaturas indicadas nas Tabelas possuem o seguinte significado:

Tempo (min): Tempo de calcinação dos materiais, expresso em minutos.

Material (g): massa do material, em gramas, após calcinação a 1141 ± 3 °C.

CaF₂ (g): massa de fluoreto de cálcio, em gramas, adicionada ao material calcinado.

 A_M/A_F : razão entre a altura do pico a 26° (2 θ) de mulita e a altura do pico a 28° (2 θ) de fluoreto de cálcio no difratograma de uma massa conhecida do material ao qual foi adicionada uma massa também conhecida de CaF₂.

 M_M/M_F : razão entre a massa de mulita presente no material e a massa de fluoreto de cálcio adicionado. A massa de mulita foi obtida através da Equação 9 (curva analítica).

Mulita (g): massa de mulita, em gramas, formada na calcinação do precursor, obtida pela expressão: Mulita (g) = CaF_2 (g) × M_M/M_F .

 α : fração de mulita formada, obtida pela razão entre a massa de mulita e a massa do material calcinado.

Tabela 4.3 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 1.

Tempo	Material	$\mathbf{C}_{\mathbf{a}}\mathbf{F}_{\mathbf{a}}(\mathbf{a})$	A / A	М /М	Mulita (a)	~	
(min)	(g)			1 VI M/1VIF	winna (g)	a	
188	0,0427	0,0145	0	0	0	0	
234	0,0464	0,0154	0	0	0	0	
328	0,0489	0,0169	0	0	0	0	
418	0,0483	0,0160	0	0	0	0	
599	0,0447	0,0150	$1,2 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-1}$	

Tempo	Material	CaF. (a)	A = -/ A =	M/M_	Mulita (g)	a
(min)	(g)			TATW\ TATE	Munta (g)	u
188	0,0449	0,0225	0	0	0	0
234	0,0436	0,0190	$1,3 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-1}$
328	0,0410	0,0199	$2,5 \times 10^{-1}$	6,9 × 10 ⁻¹	1,0 × 10 ⁻²	2,4× 10 ⁻¹
418	0,0496	0,0163	$3,7 \times 10^{-1}$	1,0	$1,6 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-1}$
599	0,0513	0,0173	$4,0 \times 10^{-1}$	1,1	$1,9 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-1}$

Tabela 4.4 – Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor pela mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 1.

Tabela 4.5 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 3.

Tempo (min)	Material (g)	CaF ₂ (g)	A _M /A _F	M_M/M_F	Mulita (g)	α
180	0,0559	0,0190	$5,6 \times 10^{-2}$	1,6 × 10 ⁻¹	$3,0 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-2}$
240	0,0629	0,0216	$1,5 \times 10^{-1}$	$4,1 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$
327	0,0645	0,0211	$2,8 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-1}$
440	0,0629	0,0205	$5,4 \times 10^{-1}$	1,5	$3,1 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-1}$
595	0,0594	0,0198	$7,0 \times 10^{-1}$	1,9	$3,8 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-1}$

Tempo	Material		A / A	M /M	Mulita (a)	a
(min)	(g)			IVIM/IVIF	Winna (g)	u
180	0,0392	0,0133	0	0	0	0
240	0,0542	0,0179	$5,4 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$
327	0,1167	0,0393	$3,4 \times 10^{-2}$	9,4 × 10 ⁻²	$3,7 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$
440	0,0528	0,0172	$4,4 \times 10^{-1}$	1,2	$2,1 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-1}$
595	0,0916	0,0303	$6,9 \times 10^{-1}$	1,9	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-1}$

Tabela 4.6 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 4.

Tabela 4.7 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 4.

Tempo	Material	CaF ₂ (g)	A / A	М /М	Mulita (g)	a
(min)	(g)			IVIM/IVIF	Munta (g)	u
177	0,0298	0,0087	0	0	0	0
238	0,0495	0,0166	$1,4 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-1}$
328	0,0200	0,0065	$3,2 \times 10^{-1}$	8,9 × 10 ⁻¹	$5,8 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-1}$
420	0,0473	0,0158	$4,9 \times 10^{-1}$	1,4	$2,2 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-1}$
601	0,0533	0,0172	$7,2 \times 10^{-1}$	2,0	$3,4 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-1}$

Tempo (min)	Material (g)	CaF ₂ (g)	A _M /A _F	M _M /M _F	Mulita (g)	α
180	0,0367	0,0123	0	0	0	0
240	0,0295	0,0094	$8,7 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-2}$
330	0,0540	0,0180	$2,5 \times 10^{-1}$	7,0 × 10 ⁻¹	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-1}$
420	0,0542	0,0185	$6,1 \times 10^{-1}$	1,7	$3,1 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-1}$
595	0,0665	0,0228	$7,1 \times 10^{-1}$	2,0	$4,6 \times 10^{-2}$	$6,9 \times 10^{-1}$

Tabela 4.8 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 8.

Tabela 4.9 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 8.

Tempo	Material	$\mathbf{C} \mathbf{a} \mathbf{F}_{\mathbf{a}}(\mathbf{a})$	A / A	ла /ла	Mulita (g)	C'
(min)	(g)			IVIM/IVIF	winna (g)	a
177	0,0550	0,0186	0	0	0	0
238	0,0401	0,0138	0	0	0	0
328	0,0660	0,0221	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
420	0,0392	0,0133	$7,8 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-2}$
601	0,0584	0,0211	$1,0 \times 10^{-1}$	2,8 × 10 ⁻¹	$5,9 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-1}$

Tempo	Material	CaF ₂ (g)	A = -/ A =	M/M_	Mulita (a)	a
(min)	(g)		AM/AF	IVIM/IVIF	Winna (g)	u
188	0,0595	0,0198	0	0	0	0
234	0,0505	0,0167	$7,0 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-2}$
328	0,0726	0,0240	1,9 × 10 ⁻¹	$5,3 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$
418	0,0531	0,0182	$3,8 \times 10^{-1}$	1,1	$1,9 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-1}$
599	0,0486	0,0160	$7,1 \times 10^{-1}$	2,0	$3,1 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-1}$

Tabela 4.10 - Frações de mulita formada após calcinação a 1141 ± 3 °C do material obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 10.

A partir dos resultados mostrados nas Tabelas 4.4 a 4.10, foram construídos os gráficos de cinética de formação de mulita, expressos em fração normalizada de mulita formada em função do tempo de calcinação dos materiais, apresentados nas Figuras 4.26 a 4.32.

Não foi construído o gráfico da cinética de formação de mulita a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 1, já que, segundo a Tabela 4.3, a fração de mulita formada foi somente quantificada após ~10 h de calcinação, embora alguns picos de mulita de baixa intensidade tenham sido identificados no material após calcinação por ~7 h (Figura 4.16d).

Para cada curva cinética obtida, foi ajustada uma sigmóide, utilizando-se a versão 6.1 do programa Origin. Além disso, foi selecionada uma faixa linear, que corresponderia ao crescimento dos núcleos de mulita presentes nos precursores amorfos. Esta faixa linear está representada nos gráficos por uma reta, localizada aproximadamente entre 25 a 75% de fração de mulita.



Figura 4.26 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 1.



Figura 4.27 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 3.



Figura 4.28 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 4.



Figura 4.29 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 4.



Figura 4.30 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 8.



Figura 4.31 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al³⁺ em pH 8.



Figura 4.32 - Fração normalizada de mulita formada versus tempo de calcinação a 1141 ± 3 °C do precursor obtido a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 10.

Segundo as Figuras 4.26 a 4.32, verificam-se diferenças significativas entre os diversos ajustes sigmoidais das curvas cinéticas obtidas em função da composição inicial e do pH dos materiais precursores de mulita.

Os ajustes das curvas obtidas para as cinéticas de formação de mulita a partir dos precursores preparados em pH 8 (Figuras 4.30 e 4.31) foram os que mais se aproximaram de uma curva sigmóide, quando comparados aos demais ajustes. Isso indica que o processo de formação e o crescimento dos grãos de mulita nesses precursores podem ser representados pelo modelo de Avrami, o que permite considerar que o gel e o precursor amorfo obtido a partir desse gel apresentava um alto grau de homogeneidade de distribuição de seus componentes. Entretanto, as cinéticas de formação de mulita a partir dos demais precursores (a partir das misturas de sol de sílica e íons Al³⁺ ou misturas de sóis de sílica e de alumina em pH 1, 3, 4 e 10 (Figuras 4.26 a 4.29 e 4.32)) não se ajustaram à curva sigmoidal, o que revela que essas cinéticas de formação de mulita não poderiam ser representadas pelo modelo cinético de Avrami, devido à baixa homogeneidade dos precursores. Muito provavelmente, para esses casos deve haver uma etapa de difusão das espécies e alterações na composição desses precursores para a formação da fase mulita, o que mostra uma boa concordância com o mecanismo de formação de mulita proposto por Sundaresan e Aksay.

No caso dos precursores obtidos em pH 1, após calcinação a 1141 \pm 3 °C, verificou-se que tanto a fase mulita, quanto a fase α -alumina foram formadas. Isso pode ser resultado da presença de heterogeneidades nesses precursores, o que pode indicar a presença de grandes domínios de fases contendo espécies de alumínio no precursor amorfo.

4.6.2.2 - "Estimativas" de Energia de ativação aparente

A partir da seção linear da sigmóide ajustada aos resultados experimentais, apresentadas nos gráficos das Figuras 4.26 a 4.32, foram feitas "estimativas" da energia de ativação aparente envolvida no processo de formação de mulita a partir de cada precursor estudado, assim como a razão entre elas e a energia "estimada" para o precursor preparado em pH 4.

Para o intervalo de crescimento aproximadamente linear (indicado por uma reta nas cinéticas das Figuras 4.26 a 4.32), a variação da fração de mulita formada $(\Delta \alpha)$ no intervalo de tempo correspondente a essa variação (Δt) pode ser considerada como a velocidade de formação de mulita (*v*).

Segundo indicado na Equação 10, a velocidade de formação de mulita é proporcional a k, a constante de velocidade de formação de mulita. A energia de ativação aparente (E_a) pode ser estimada a partir dessa constante (valor de k) pelas Equações 10 e 11.

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta t} = v \propto k \ (10)$$

$$k = A \times e^{\frac{E_a}{RT}}$$
 (11) (Equação de Arrhenius)

Na Equação 11, A é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

A Equação de Arrhenius aplicada a reações no estado sólido é descritiva e faz uma analogia com a representação de processos no estado gasoso através da teoria de colisão das velocidades de reação. Entretanto, assume-se que a Equação de Arrhenius forneça uma descrição muito satisfatória de dependência de k com T, já que muitos sistemas apresentam uma boa aproximação linear do gráfico de logkversus T^{I} .

Com as considerações mencionadas, a Equação de Arrhenius foi aplicada a cada cinética de formação de mulita e, assumindo-se que o fator pré-exponencial (*A*) é constante para todas as cinéticas, a razão entre as constantes de velocidade de formação de mulita permitiu comparar qualitativamente a grandeza das energias de ativação aparente envolvidas no processo de formação de mulita a partir dos precursores estudados.

As "estimativas" de energia de ativação aparente foram feitas em comparação à energia de ativação aparente envolvida no processo de formação de mulita a partir da mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 4 (E_{4a}). A Tabela 4.11 apresenta os valores relativos de energia de ativação aparente "estimadas" para a formação de mulita a partir de cada precursor de mulita estudado.

Composição inicial do precursor de mulita	рН	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$	E_a	Estimativa de <i>E_a</i>
Sol de sílica + íons Al ³⁺	1	5×10^{-3}	E_{1b}	$E_{1b} < E_{4a}$
Sóis de sílica + sol de alumina	3	3×10^{-3}	E_{3a}	$E_{3a} = E_{4a}$
Sol de sílica + sol de alumina	4	3×10^{-3}	E_{4a}	$\mathbf{E_{4a}}$
Sol de sílica + íons Al^{3+}	4	3×10^{-3}	E _{4b}	$E_{4b} = E_{4a}$
Sol de sílica + sol de alumina	8	6×10^{-3}	E _{8a}	$E_{8a} < E_{4a}$
Sol de sílica + íons Al^{3+}	8	7×10^{-3}	E _{8b}	$E_{8b} \approx E_{8a}$
Sóis de sílica + sol de alumina	10	3×10^{-3}	E _{10a}	$E_{10a} = E_{4a}$

Tabela 4.11 - "Estimativas" de energia de ativação aparente (E_a) envolvida no processo de formação de mulita a partir dos precursores estudados.

Segundo os resultados de "estimativas" de energia de ativação aparente (Tabela 4.11), a formação de mulita a partir dos precursores preparados a pH 1 e 8 é favorecida pois eles apresentaram menores valores "estimados" de energia de ativação aparente para a formação de mulita.

Para o precursor de mulita obtido a partir da mistura de sol de sílica e íons Al^{3+} em pH 1, a formação de mulita deve ter ocorrido em função da dissolução de parte da alumina na sílica. Como nesse caso devem ser formados domínios de alumina amorfa, também se observa a segregação de α -alumina durante a calcinação. As fases mulita e α -alumina também foram verificadas após calcinação

a 1141 ± 3 °C do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 1, conforme descrito no item 4.6.1. Os dois resultados anteriores reforçam a hipótese do efeito da presença de íons Al^{3+} na segregação da fase α -alumina. No sol de alumina em pH 1, há predomínio de espécies iônicas de alumínio com coordenação octaédrica, além de partículas de alumina da ordem de 30 nm, já que o espectro de RMN de ²⁷Al desse sol indicou o predomínio de íons Al^{3+} com coordenação octaédrica. Nesse caso, observou-se que a formação de mulita e α -alumina a partir desse precursor era semelhante a do precursor obtido pela mistura de sol de sílica e íons Al^{3+} .

Por outro lado, no precursor obtido em pH 8, a partir de sóis de sílica e de alumina, há um predomínio de partículas de alumina maiores que as encontradas no sol de alumina em pH ~6, com ~200 nm de diâmetro médio, negativamente carregadas, além de partículas de sílica com cargas negativas. A repulsão entre essas partículas de cargas iguais nesse precursor resulta em uma distribuição de partículas de sílica e de alumina no gel formado a partir da mistura dos dois sóis e no material precursor de mulita dele obtido, que deve ser favorável à formação de mulita, resultando em uma energia de ativação aparente de formação de mulita menor que a dos demais precursores (Tabela 4.11).

A menor barreira energética envolvida na formação de mulita a partir do precursor obtido pela mistura de sóis de sílica e de alumina em pH 8 também foi confirmada pela menor temperatura de formação de mulita (1100 °C) em relação aos demais precursores, verificada nos estudos dinâmicos de Difração de Raio X.

A "estimativa" de energia de ativação aparente envolvida na formação de mulita a partir do precursor obtido pela mistura entre os sóis de sílica e de alumina em pH 10 também deveria ser relativamente baixa, caso as interações repulsivas entre as partículas de sílica e de alumina fossem o único parâmetro que determina a formação de mulita. Porém, segundo indicado na Tabela 4.10, a energia de ativação "estimada" para a formação de mulita a partir desse precursor foi relativamente alta

e igual à energia "estimada" para a formação de mulita a partir do precursor de comparação ($E_{10a} = E_{4a}$), proveniente da mistura dos dois sóis em pH 4.

Os resultados relatados mostram que as menores energias de ativação e a temperatura reduzida de formação de mulita ocorreram nos sistemas nos quais os precursores foram formados a partir de misturas nas quais as espécies predominantes eram partículas com cargas superficiais iguais (mistura de sóis de sílica e de alumina ou de sol de sílica e íons alumínio em pH 8), em que a presença de espécies iônicas de alumínio foi minimizada.

Por outro lado, as cinéticas de formação de mulita a partir dos precursores em pH 3 e 4 apresentavam maiores "estimativas" de energia de ativação aparente. Esses resultados indicam que a presença de partículas de sílica com cargas negativas e partículas de alumina com cargas positivas, levando à heterocoagulação, resulta na distribuição desses componentes nos precursores de modo desfavorável à formação de mulita.

As temperaturas mínimas de formação de mulita, verificadas com a técnica de Difração de raios-X dinâmica, a partir dos precursores obtidos pela mistura dos dois sóis em pH 3 e 4 eram superiores à obtida partindo-se do precursor em pH 8, o que também indicava que a formação de mulita a partir dos precursores em pH 3 e 4 foi desfavorecida.

Deste modo, as "estimativas" de energia de ativação aparente e as temperaturas mínimas de formação de mulita puderam ser relacionadas com as interações entre as partículas constituintes das misturas dos sóis iniciais em função de suas cargas superficiais, determinadas pelo pH do meio, conforme proposto pela teoria *DLVO*.

Os resultados deste trabalho podem ser sumarizados por:

A) Nos precursores de mulita contendo a razão molar Al:Si igual a 3:1 (proporção estequiométrica da mulita de composição 3Al₂O₃.2SiO₂), o valor do pH do meio pode exercer dois efeitos:

 o valor do pH determinou as cargas superficiais das partículas e/ou espécies de sílica e de alumina, presentes nos diferentes precursores de mulita, afetando suas interações e, conseqüentemente, as distribuições dessas partículas/espécies nos precursores de mulita estudados;

 além das cargas superficiais, o pH determinou, para alguns valores, a presença de espécies iônicas que também influenciaram o processo de formação de mulita.

B) Nos precursores de mulita preparados na razão molar Al:Si igual a 1:3 (excesso de sílica), o valor do pH do meio não afetou o mecanismo de formação de mulita, que deve ser determinado pela reação entre as espécies de alumínio e a sílica presente em grande excesso, favorecendo a etapa de dissolução de alumina na sílica amorfa e levando à formação de mulita, conforme o mecanismo proposto por Sundaresan e Aksay.

C) As "estimativas" de energia de ativação aparente, apresentadas na Tabela 4.10, também indicaram que os precursores que diferiram quanto à composição, presença de uréia (sol de alumina) e ausência de uréia, e foram preparados em um mesmo pH apresentaram energias de ativação iguais ou muito próximas. Tal comportamento sugere que a presença de uréia não afeta a cinética de formação de mulita a partir dos precursores estudados. A termólise da uréia deve ter atuado somente na formação das partículas de alumina presentes no sol de alumina estabilizado em pH ~ 6, controlando a hidrólise e condensação dos íons Al³⁺ presentes, resultando em partículas de alumina nas quais os íons alumínio se encontram predominantemente com coordenação tetraédrica.

4.7. Considerações finais

As temperaturas de formação de mulita, verificadas neste trabalho, foram inferiores às reportadas na literatura para sínteses de mulita a partir de géis difásicos, o que indica que o grau de homogeneidade dos precursores de mulita obtidos era alto.

Entretanto, o fato das temperaturas de formação de mulita serem superiores a 1000 °C, indicara que os precursores foram formados a partir de géis difásicos. Nesses precursores, o alto grau de homogeneidade deve ter sido resultado do processo de formação dos precursores que deve ter originado domínios da fase com tamanho da ordem de nanômetros, reduzindo muito os caminhos de interdifusão entre as espécies químicas reagentes que levaram à formação da fase mulita.

A temperatura mínima necessária à formação de mulita a partir de precursores contendo excesso de sílica (1050 °C) foi inferior à verificada para os precursores com razão molar Al:Si igual a 3:1 que originam mulita após calcinação a 1141 °C. Esses resultados indicaram que a maior disponibilidade de sílica presente nos precursores de mulita na razão molar Al:Si igual a 1:3 fez com que a etapa de difusão das espécies reagentes de alumínio e de sílica fosse mais eficiente, devido aos caminhos mais curtos (proximidade dessas espécies), fazendo com que a formação de mulita necessitasse de uma temperatura inferior.

CAPÍTULO 5

5- Conclusões

As temperaturas mínimas de formação de mulita a partir dos precursores estudados foram relativamente baixas e inferiores às reportadas na literatura como típicas para géis difásicos (na faixa de ~1150 a 1350 °C), o que revela o alto grau de homogeneidade desses géis.

O mecanismo de formação de mulita a partir de géis difásicos, proposto por Sundaresan e Aksay, demonstrou-se válido para a formação de mulita a partir de precursores obtidos na razão molar Al:Si igual a 1:3, pois o consumo das espécies de alumínio pela sílica presente em excesso determinou a formação de mulita tetragonal a 1050 ± 2 °C e o excesso de sílica segregou sílica amorfa ou cristobalita. Nesse caso, o efeito do pH do meio foi minimizado.

A cinética de formação de mulita a 1141 ± 3 °C, a partir de precursores com razão molar Al:Si igual a 3:1 (razão estequiométrica da mulita) também pode ser descrita pelo mecanismo de Sundaresan e Aksay e representada pelo o modelo de mudança de fase de Avrami.

Entretanto, para esses precursores na razão estequiométrica da mulita, o valor do pH do meio exerceu dois efeitos. O valor do pH determinou a presença de partículas de alumina e/ou de espécies iônicas de alumínio octaédrico, além das cargas superficiais das partículas de sílica e de alumina presentes nos diferentes precursores. Esses dois fatores afetaram as interações entre as partículas, resultando em distribuições dessas espécies, energeticamente favoráveis ou não à formação de mulita. Os resultados das "estimativas" de energia de ativação e de temperatura mínima de formação de mulita ortorrômbica puderam ser relacionados às interações entre as partículas de sílica e de alumina, em função de suas cargas superficiais, determinadas pelo pH de preparação dos precursores.

Por outro lado, a presença de uréia nos precursores de mulita estudados não afetou a cinética de formação de mulita ou as fases segregadas. O efeito da uréia deve estar associado somente à formação das partículas de alumina presentes no sol de alumina, exercendo um controle na hidrólise e condensação dos íons Al³⁺.
CAPÍTULO 6

6 - Perspectivas futuras

 i) O estudo da cinética de formação de mulita deve ser refeito para misturas de sóis de sílica e de alumina, nos diversos valores de pH estudados, a diversas temperaturas, permitindo uma determinação quantitativa da Energia de ativação aparente envolvida na formação de mulita.

ii) O efeito do pH sobre as cargas das partículas de sóis constituídos por óxidos e, conseqüentemente, sobre a homogeneidade dos precursores preparados a partir de misturas desses sóis deve ser estudado para outros sistemas, procurando expandir o entendimento das interações entre as partículas e os íons que delas se originam em função da mudança de pH.

CAPÍTULO 7

7 - Referências

¹ Aksay, I. A.; Dabbs, D. M.; Sarikaya, M.. Mullite for structural, electronic, and optical applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2343-2358, **1991**.

² Padmaja, P.; Anilkumar, G. M.; Mukundan, P.; Aruldhas, G.; Warrier, K. G. K. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. *Int. J. Inorg. Mat.*, 3, 693-698, **2001**.

³ Mazel, F.; Gonon, M.; Fantozzi, G. Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 453-461, **2002**.

⁴ Vol'khin, V. V.; Kazakova, I. L.; Halwax, E.; Pongratz, P. Formation of mullite in highly homogeneous mixtures of Al_2O_3 and SiO_2 at relatively low temperatures. *Russ. Gen. Chem.*, 69, 1861-1865, **1999**.

⁵ Li, D. X.; Thompson, W. J. Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors. *J. Am Ceram. Soc*, 74, 2382-2387, **1991**.

⁶ Johnson, B. R.; Kriven, W. M.; Schneider J.. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2541-2562, **2001.**

⁷ Jain, D. C. Minerals Review. Am. Ceram. Soc. Bull., 76, 118, **1997.**

⁸ Davis, R.F.; Pask, J. A.; High Temperature Oxides, Academic Press, New York, **1971.**

⁹ Bavanwal, R.; Vellar, M. P.; Garcia, R., Laine, R. M. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: Powder characterization and sintering behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, *84*, 951-961, **2001**.

¹⁰ Kim, J. W.; Lee, J. E.; Jung, Y. G.; Jo, C. Y.; Lee, J. H.; Paik, U. Synthesis behavior and grain morphology in mullite ceramics with precursor pH and sintering temperature. *J. Mater. Res.*, *18*, 81-87, **2003**.

¹¹ Kansal, P.; Laine, R. M.; Babonneau, F. A processable mullite precursor prepared by reacting silica and aluminum hydroxide with triethanolamine in ethylene glycol: Structural evolution on pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2597-2606, **1997.**

¹² <u>http://www.lunaiyaoye.com.cn/eng/product-1.htm</u>

¹³ <u>http://www.tech-ceramics.co.uk/prodt.htm</u>

¹⁴ <u>http://www.techmat.com.br/cadinhos.htm</u>

¹⁵ http://www.earthwaterfire.com/stc.htm

¹⁶ <u>http://www.quimica.com.br/revista/qd400/isolantes1.htm</u>T

¹⁷ Sueyoshi, S. S.; Soto, C. A. C. Fine pure mullite powder by homogeneous precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1145-1152, **1998**.

¹⁸ Chu, L.; Tejedor-Tejedor, M.I.; Anderson, M.A. Particulate sol-gel route for microporous silica gels, *Microporous mater.*, 8, 207-213, **1997**.

¹⁹ Skoog, A. J.; Moore, R. E. Am. Ceram. Soc. Bull., 67, 1180-1185, 1988.

²⁰ Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., 1990.

²¹ Lima, P. T.; Bertran, C. A.; Thim, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita, *Quim. Nova*, 21, 608-613, **1998**.

²² Jin, X. H.; Gao, L.; Guo, J. K. The structural change of diphasic mullite gel studied by XRD and IR spectrum analysis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1307-1311, **2002.**

²³ Iler, R. K. The chemistry of silica. John Wiley & Sons, Inc., **1979**.

²⁴ Wang, G.; Nicholson, P.S. Heterocoagulation in ionically stabilized mixedoxide colloidal dispersions in ethanol. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1250-1256, **2001**.

²⁵ Fisher, M.L.; Colic, M.; Rao, M.P.; Lange, F.F. Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 713-718, **2001.**

²⁶ Sharma, P. K.; Varadan, V. V.; Varadan, V. K. A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size α-Al₂O₃ with high surface area. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 659-666, **2003**.

²⁷ Kim, J. W.; Lee, J. E.; Jung, Y. G. Synthesis behavior and grain morphology in mullite ceramic with precursor pH and sintering temperature. *Mater. Res. Soc.*, 18, 81-87, **2003.**

²⁸ Lee, J. E.; Kim, J. W.; Jung, Y. G.; Jo, C. Y.; Paik, U. Effect of precursor pH and sintering temperature on synthesizing and morphology of sol-gel processed mullite. *Ceram. Int.*, 28, 935-940, **2002.**

²⁹ Hong, S. H.; Messing, G.L. Anisotropic grain growth in diphasic gelderived titania-doped mullite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1269-1277, **1998**.

³⁰ Jaymes, I.; Douy, A.; Massiot, D.; Busnel, J. P. Synthesis of a mullite precursor from aluminum nitrate and tetraethoxysilane via aqueous homogeneous precipitation: an ²⁷Al and ²⁹Si liquid- and solid-state NMR spectroscopic study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2648-2654 **1995**.

³¹ Sundaresan, S.; Aksay, I. A. Mullitization of diphasic aluminosilicate gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2388-2392, **1991**.

³² Avrami, M. Kinetics of phase change I. General Theory. J. Chem. Phys., 7, 1103-1112, **1939.**

³³ Avrami, M. Kinetics of phase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. J. Chem. Phys., 8, 212-224, **1940**.

³⁴ Avrami, M. Kinetics of phase change III. Granulation, phase change, and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 9, 177-184, **1941.**

³⁵ Thim, G. P. Mulita: Síntese por processamento sol-gel, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, **1997**.

³⁶ Bertran, C. A.; Lima, P. T.; Thim, G. P.; Obtenção da cordierita através do processo sol-gel utilizando sais inorgânicos, *Anais Assoc. Bras. Quim.*; 45, 142-146, **1996.**

³⁷ Thim, G. P.; Bertran, C. A.; Barlette, V. E.; Macêdo, M. I. F.; Oliveira, M. A. S. Experimental and Monte Carlo simulation: the role of urea in mullite synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 759-763, **2001.**

³⁸ Macêdo, M. I. F. Síntese de alumina por processamento sol-gel: cinética e morfologia, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, **1999**.

³⁹ Akitt, J. W.; Mann, B. E. ²⁷Al NMS Spectroscopy at 104.2 MHz, *J. Magn. Res.*, 44, 584-589, **1981**.

⁴⁰ Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp (editors). Advanced zeolite science and applications, J. C. Jansen, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1994.**

⁴¹ de Souza Jr, A. V. Sínteses de cordierita por sol-gel utilizando TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico na cristalização, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, **2003**.

⁴² Chakraborty, A. K.; Das, S. Al-Si spinel phase formation in diphasic mullite gels. *Ceram. Int.*, 29, 27-33, **2003.**

⁴³ Okada, S.; Otsuka, N. Review of mullite synthesis routes in Japan. *Ceram. Bull.*, 70, 1633-1640, **1991.**

CAPÍTULO 8

8 - Apêndices

8.1 - Apêndice A - Tratamento da resina catiônica

Primeiramente, adicionou-se uma solução aquosa de ácido clorídrico 2 mol/L em quantidade suficiente para cobrir a resina catiônica (IR120, Rohm & Haas). Após um período de tempo mínimo de 24 horas, a resina foi lavada com água destilada até o momento em que o valor do pH da água de lavagem, medido com papel indicador de pH (Merck), fosse igual ao da água destilada. Em seguida, a resina foi armazenada em uma coluna para a retirada da água e posterior passagem da solução de metassilicato de sódio, para se efetuar a troca de íons H⁺ por Na⁺, obtendo-se sol de sílica.

Após a utilização da resina na obtenção do sol de sílica, ela foi lavada com água destilada para eliminar os íons não adsorvidos, a solução de metassilicato de sódio remanescente ou o sol de sílica que não foi coletado. Em seguida, a resina foi tratada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol/L em quantidade suficiente para cobri-la totalmente e mantida em descanso por 24 horas. Após esse período de tempo, a resina foi lavada com água destilada para a eliminação dos íons Na⁺ presentes não adsorvidos na resina, foi tratada com a solução aquosa de ácido clorídrico 2 mol/L e armazenada até o momento em que seria utilizada novamente para a obtenção do sol de sílica.

8.2 - Apêndice B - Determinação do teor de sílica por titulação ²³

Para a determinação da concentração do teor de silício presente no sol de sílica, foi calculada a média de dois valores obtidos através da titulação com hidróxido de sódio, descrita a seguir.

Em cada alíquota de 10 mL do sol de sílica, adicionaram-se 20 mL de água destilada e dissolveram-se 3 g de fluoreto de sódio (PA, Merck). Em seguida, adicionaram-se 33 gotas de ácido fluorídrico (PA, Merck) e 40 gotas de um indicador composto por fenolftaleína, na concentração 0,1% (m/m), azul de bromotimol, na concentração 0,2% (m/m), etanol e água destilada.

Com uma bureta de 25 mL, devidamente preenchida com a solução aquosa de hidróxido de sódio padronizada de concentração próxima a 3 mol/L (PA, Vetec), foram adicionadas gotas dessa solução até que a mistura adquirisse uma cor azul esverdeada. Em seguida, adicionaram-se 200 mL de água destilada em ebulição. O volume gasto do titulante foi anotado e a titulação prosseguiu até que a mistura apresentasse uma coloração azul.

A variação do volume do titulante gasto (diferença entre os volumes de hidróxido de sódio gastos na segunda e na primeira viragem) foi utilizada na determinação da concentração de silício presente no sol de sílica, já que na titulação ocorre a seguinte reação:

 $SiF_{6}^{-2}_{(aq)} + 4OH_{(aq)}^{-} \longrightarrow Si(OH)_{4}_{(aq)} + 6F_{(aq)}^{-}$

8.3 - Apêndice C – Curva analítica utilizada na determinação do teor de sódio no sol de sílica



Figura 4.33 - Curva analítica utilizada na determinação do teor de sódio* remanescente no sol de sílica.

*O teor de sódio foi determinado pela técnica de Fotometria de Chama.