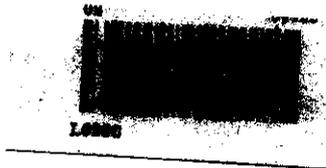


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CORDIERITA: SÍNTESE POR  
PROCESSAMENTO SOL-GEL**



**PATRÍCIA TAVARES DE LIMA**

**Dissertação de Mestrado**

**Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran**

1998



9814637

# AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran pela orientação, apoio, profissionalismo e pelos ensinamentos de vida.
- Ao Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim pela constante orientação, por todo o auxílio na elaboração deste trabalho e, principalmente, pela paciência e amizade.
- À Helena e à Sônia pela amizade e dicas na obtenção dos difratogramas de raios-X e MAS RMN  $^{27}\text{Al}$ , respectivamente.
- Ao pessoal do Laboratório : Bete, Carla, Jair, Leandro, Maria, Nidi, Vânia.
- A todos que moraram comigo em Campinas, sempre num clima de grande companherismo, principalmente a Carmen, Débora, Sá, Lu, Sibov e Amanda.
- À amizade do Daniel, Fábio, Haiduke, Júlio e Karsten.
- À todos os meus amigos, que proporcionaram momentos especiais no decorrer desses anos de convívio, especialmente ao Paulinho, Melissa, Rô, Sapo, Idê, Adélia.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP
- À CAPES pelo apoio financeiro.

**Ao papai Tavares e mamãe Bela que  
acreditaram que a educação é a melhor  
herança e não mediram esforços para  
que este sonho fosse realizado.**

**Às minhas irmãs Lela e Vêu  
pela amizade e companheirismo.**

**Ao Lê, meu querido namorado,  
pelo carinho e companheirismo  
em todos os momentos**

**Ao tio Jairo,  
por estar sempre ao meu lado**

**dedico esta tese**

# Atividades Acadêmicas

## Participação em Congresso:

Lima, P. T. e Bertran, C. A

“Obtenção de Géis Precursores de Cordierita através de Sais Inorgânicos Utilizando o Processo Sol-Gel.”

IV Congresso Interno de Iniciação Científica

23 de setembro de 1996, Campinas - SP

## Trabalho Publicado:

Bertran, C. A.; Lima, P. T. e Thim, G. P.; “Obtenção da Cordierita Através do Processo Sol-Gel, Utilizando Sais Inorgânicos”, *An. Assoc. Bras. Quim.*, **45** (3), 142-146, (1996).

## Trabalhos Submetidos:

Lima, P. T.; Bertran, C. A.; Thim, G. P.

“Cordierite precursor homogeneity. A study of the sol-gel synthesis from aqueous solutions”

submetido para *Journal of Materials Science*

Lima, P. T.; Bertran, C. A.; Thim, G. P.

“Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e Cordierita”

submetido para *Química Nova* e aceito para publicação em 1998

---

# ÍNDICE

|                  |     |
|------------------|-----|
| Abreviaturas     | I   |
| Lista de figuras | II  |
| Resumo           | VI  |
| Abstract         | VII |

## CAPÍTULO 1

|   |    |
|---|----|
| 1 - Introdução .....  | 1  |
| 1.1 - Características da cordierita .....                                     | 2  |
| 1.1.1 - Fases cristalinas da cordierita .....                                 | 2  |
| 1.1.2 - Propriedades e aplicações tecnológicas da cordierita .....            | 4  |
| 1.2 - Principais métodos de preparação da cordierita .....                    | 7  |
| 1.2.1 - Reações de estado sólido .....  | 7  |
| 1.2.2 - Processo sol-gel .....  | 9  |
| 1.2.2.1 - sol-gel polimérico .....  | 10 |
| a) géis formados a partir de alcóxidos.....                                   | 11 |
| b) géis formados a partir de alcóxidos de silício e sais<br>inorgânicos ..... | 16 |
| 1.2.2.2 - sol-gel coloidal .....  | 18 |

## CAPÍTULO 2

|   |    |
|---|----|
| 2 - Objetivos                             | 21 |
| 2.1 - Objetivos gerais da Tese .....      | 21 |
| 2.2 - Objetivos específicos da Tese ..... | 22 |

---

## CAPÍTULO 3

|  |    |
|--|----|
| 3 - Parte experimental.....  | 24 |
| 3.1 - Preparação de xerogéis precursores de cordierita .....   | 24 |
| 3.1.1 - Preparação dos xerogéis com diferentes concentrações<br>de uréia .....                       | 26 |
| 3.1.2 - Preparação dos xerogéis com exposição ao vapor<br>de NH <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O..... | 29 |
| 3.2 - Calcinação dos xerogéis para obtenção da cordierita .....                                      | 31 |
| 3.3 - Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais .....                                      | 31 |
| 3.3.1 - Espectroscopia no infravermelho com Transformada<br>de Fourier (FTIR) .....                  | 31 |
| 3.3.2 - Difração de raios-X .....  | 32 |
| 3.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear .....  | 32 |

## CAPÍTULO 4

|  |    |
|--|----|
| 4 - Resultados e discussão .....   | 33 |
| 4.1 - Formação de géis de sílica a partir de soluções<br>aquosas de metassilicato de sódio.....                    | 36 |
| 4.2 - Formação do xerogel .....  | 46 |
| 4.3 - Influência da concentração de uréia na obtenção da cordierita .....  | 48 |
| 4.4 - Análise dos xerogéis preparados com concentração<br>elevada de uréia .....                                   | 52 |
| 4.5 - Influência da exposição do vapor de NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O na<br>homogeneidade dos xerogéis ..... | 55 |
| 4.6 - Influência da exposição do vapor de NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O na<br>obtenção da cordierita .....     | 59 |

## CAPÍTULO 5

|                      |    |
|----------------------|----|
| 5 - Conclusões ..... | 71 |
|----------------------|----|

## CAPÍTULO 6

|                        |    |
|------------------------|----|
| 6 - Bibliografia ..... | 74 |
|------------------------|----|

## APÊNDICE

|  |    |
|--|----|
| 7 - Experimentos realizados paralelamente à preparação |    |
| dos xerogéis precursores de cordierita .....           | 80 |
| 7.1 - Tratamento da resina trocadora de íons .....     | 80 |
| 7.1.1 - Pré tratamento da resina .....                 | 80 |
| 7.1.2 - Pós tratamento da resina .....                 | 81 |
| 7.2 - Determinação quantitativa de silício .....       | 81 |

# ABREVIATURAS

**MAS NMR = ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico**

**DRX = difratometria de raios-X**

**FTIR = espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

**IV = infravermelho**

# LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Esquema da disposição dos sítios tetraédricos na cordierita.....  | 4  |
| <b>Figura 2:</b> Ilustração esquemática da reação de estado-sólido entre AO e BO <sub>2</sub> .....  | 8  |
| <b>Figura 3:</b> Esquema ilustrativo do processo de formação do gel para sistemas poliméricos .....  | 11 |
| <b>Figura 4:</b> Efeito das características dos precursores alcóxidos na homogeneidade de géis multicomponentes.....   | 14 |
| <b>Figura 5:</b> Esquema ilustrativo do processo de formação do gel para sistemas coloidais .....  | 19 |
| <b>Figura 6:</b> Fluxograma utilizado para a preparação do xerogel precursor da cordierita .....   | 26 |
| <b>Figura 7:</b> Fluxograma utilizado para a preparação do xerogel precursor da cordierita, indicando a etapa em que foi adicionada a uréia .....                            | 28 |
| <b>Figura 8:</b> Fluxograma seguido para a preparação do xerogel precursor da cordierita, em que duas rotas foram utilizadas: com e sem a exposição do vapor de amônia ..... | 30 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 9:</b> Representação esquemática da passagem de um sol para um gel. O processo tridimensional está representado bidimensionalmente .....  | 37 |
| <b>Figura 10:</b> Etapas possíveis para a polimerização do ácido silícico em espécies cíclicas .....  | 41 |
| <b>Figura 11:</b> Modelos moleculares para as espécies de ácido silícico da Figura 10.....  | 42 |
| <b>Figura 12:</b> Representação esquemática da passagem de um sol para um gel.....  | 46 |
| <b>Figura 13:</b> Espectro de RMN-MAS <sup>27</sup> AL do xerogel proveniente da secagem de um gel preparado com razão 2/1 de uréia/sílica (mol/mol) .....  | 49 |
| <b>Figura 14:</b> Espectro de RMN-MAS <sup>27</sup> AL do xerogel proveniente da secagem de um gel preparado com razão 20/1 de uréia/sílica (mol/mol) .....   | 50 |
| <b>Figura 15:</b> Difratoograma de raios - X de xerogéis preparados com diferentes razões de uréia/sílica e aquecidos a 900°C por 48 horas: (a) razão (mol/mol) de uréia/sílica é igual a 2/1; (b) razão (mol/mol) de uréia/sílica igual a 20/1 ..... | 51 |
| <b>Figura 16:</b> Espectros de infravermelho da uréia e dos Xerogéis A e B: (a) infravermelho no Xerogel A; (b) infravermelho no Xerogel B;   |    |

|  |    |
|--|----|
| (c) infravermelho da uréia .....   | 54 |
| <b>Figura 17:</b> Espectros de RMN-MAS- <sup>27</sup> Al do: (a) xerogel A; (b) xerogel B .....  | 57 |
| <b>Figura 18:</b> Espectros de infravermelho do Xerogel A: (a) aquecido a 105 °C por 189 horas; (b) aquecido a 300 °C por 17 horas .....   | 60 |
| <b>Figura 19:</b> Espectro de infravermelho do Xerogel B: (a) aquecido a 105 °C por 189 horas; (b) aquecido a 300 °C por 17 horas .....  | 60 |
| <b>Figura 20:</b> Difratoogramas de raio-X do Xerogel A aquecido a: (a) 105 °C por 189 horas; (b) 300 °C por 17 horas; (□) nitrato de alumínio; (■) biureto; (•) nitrato de magnésio ..... | 62 |
| <b>Figura 21:</b> Difratoogramas de raio-X do Xerogel B aquecido a: (a) 105 °C por 189 horas; (b) 300 °C por 17 horas; (□) nitrato de alumínio; (■)biureto; (•) nitrato de magnésio .....  | 62 |
| <b>Figura 22:</b> Espectro de infravermelho do Xerogel A aquecido a: (a) 900 °C por 10h; (b) 900°C por 48h; (c) 1180°C por 10h .....   | 64 |
| <b>Figura 23:</b> Espectro de infravermelho do Xerogel B aquecido a: (a) 900 °C por 10h; (b) 900°C por 48h; (c) 1180°C por 10h .....   | 65 |
| <b>Figura 24:</b> Difratoogramas de raio-X do: (a) Xerogel A aquecido a 900°C por 10 horas; (b) Xerogel B aquecido a 900°C por 10h.....  | 67 |
| <b>Figura 25:</b> Difratoograma de raio-X do xerogel A aquecido a: (a) 900°C por 48h; (b) 1180°C por 10h .....   | 68 |

**Figura 26:** Difratoograma de raio-X do xerogel B aquecido a: (a)

900°C por 48h; (b) 1180°C por 10h ..... 69

# RESUMO

Neste trabalho, cerâmicas de cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) foram preparadas por processamento sol-gel, a partir de soluções aquosas de metassilicato de sódio, nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e uréia como reagentes precursores. Foi observada, nesta síntese, que a adição de concentrações elevadas de uréia evitou a eflorescência durante a secagem do gel e contribuiu para a formação de complexos de uréia com os cátions metálicos presentes no xerogel, impedindo a formação de espécies hidroxiladas insolúveis. Desta maneira, a elevada homogeneidade do xerogel, fator determinante para a cristalização da cordierita a baixas temperaturas, foi conseguida e preservada pela adição de altas concentrações de uréia. A influência da formação de espécies hidroxiladas dos cátions metálicos, pela exposição do xerogel a vapores de amônia, também foi objeto de estudo deste trabalho. Espectros no IV e de RMN-MAS- $^{27}Al$  evidenciaram a coordenação dos íons alumínio com a carbonila da uréia e a existência destes íons em sítios tetraédricos. Estes espectros também indicaram que o xerogel exposto ao vapor de amônia apresentava maior homogeneidade devido a predominância de íons alumínio em ambiente tetraédrico neste xerogel. A difratometria de raios-X confirmou a cristalização da  $\alpha$ -cordierita em temperaturas menores para os xerogéis expostos ao vapor de amônia.

# ABSTRACT

In this work, cordierite was synthesized by the sol-gel process, using a simple aqueous process from sodium metassilicate, aluminum nitrate and magnesium nitrate as reagents. Three original syntheses route were developed, in order to compare the xerogel homogeneity, since the particle size depends on the process route and the xerogel composition.

The xerogel, formed by gelation of the reagent aqueous solutions, showed segregation of phases. However, the presence of a high concentration of urea, as chelante agent, avoided the salts efflorescence and the precipitation of insoluble hydroxilate cation species, maintaining the gel homogeneity during the gelation and the drying process.

The  $^{27}\text{Al}$  MASNMR spectra for both xerogels, exposed or not to  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  vapor atmosphere, allowed to compare their respective homogeneity degree, because the ratio of  $[\text{Al}(4)/\text{Al}(6)]$  can be correlated with the aluminosilicate homogeneity. An increase in the  $[\text{Al}(4)/\text{Al}(6)]$  ratio represents that more aluminum ion enters into the xerogel network as  $[\text{AlO}_4]$ , causing the enhancement on its homogeneity degree. The  $^{27}\text{Al}$  MASNMR spectra suggested that the xerogel exposed to  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  vapor was more homogeneous than the xerogel that was not exposed, because it was observed more aluminum ions in the tetrahedral coordination in this xerogel.

These results were correlated with XRD spectra for the crystalline phase evolution during the xerogel calcination. The calcination of the xerogels showed different crystallization temperatures, since the most homogeneous xerogel crystallizes to cordierite phases at lowest temperature.

The xerogel not exposed to  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  vapor produced  $\mu$ -cordierite, spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), and quartz, after 48h of calcination at 900 °C. A similar phase evolution occurred for the xerogel exposed to  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  vapor, but the crystallization kinetics and polymorphic transformation were faster in this case. Therefore, the xerogel exposed to  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  vapor was more homogeneous than the one not exposed, because stable cordierite ( $\alpha$ -cordierite) crystallization occurred at low temperature.

# CAPÍTULO 1

## *Introdução*

A necessidade de materiais com elevada resistência mecânica, alto ponto de fusão e propriedades elétricas adequadas, em condições de uso, tais como, altas temperaturas e ambientes corrosivos, tem feito com que vários pesquisadores se dediquem ao processamento de materiais cerâmicos.

Dentre os vários materiais cerâmicos existentes, as cerâmicas de cordierita, cuja denominação foi dada em homenagem ao geólogo francês

P.L.A. Cordier (1777-1861), têm grande aplicação em engenharia elétrica e mecânica por apresentarem propriedades como alta resistividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência mecânica [1,2].

No entanto, muitas dessas propriedades dependem do processo de síntese utilizado e da pureza e homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a cerâmica desejada [2,3]. Desta maneira, dada a relevância destes materiais, a meta norteadora deste trabalho foi fundamentalmente estudar a influência desses fatores na síntese de cerâmicas de cordierita.

## 1.1 Características da cordierita

### 1.1.1 Fases cristalinas da cordierita

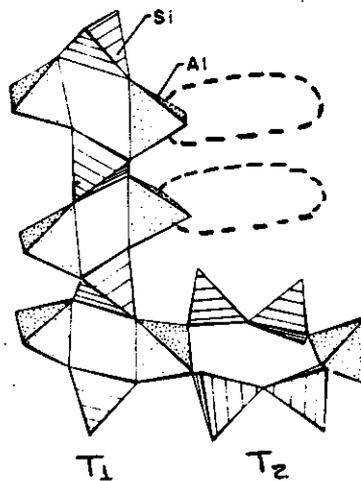
Cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) pode ser obtida em uma forma metaestável,  $\mu$ -cordierita, e duas formas estáveis,  $\alpha$  e  $\beta$ -cordierita [4-6].

A  $\mu$ -cordierita apresenta estrutura cristalina  $\beta$ -hexagonal (grupo espacial  $P6_222$ ), correspondendo a uma cela unitária com os parâmetros próximos a:  $a=b=0,520$  nm e  $c=0,535$  nm [3]; a  $\alpha$ -cordierita, conhecida como indialita, apresenta estrutura cristalina hexagonal “desordenada” (grupo espacial  $P6/mmc$ ), correspondendo a uma cela unitária com os parâmetros próximos a:  $a=b=0,977$  nm e  $c=0,935$  nm [5,6]; a  $\beta$ -cordierita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica “ordenada” (grupo espacial

Cmcc), correspondendo a uma cela unitária com os parâmetros próximos a:  $a=0,972$  nm,  $b=1,706$  nm e  $c=0,934$  nm. Esta última cristaliza a temperaturas mais elevadas que a  $\alpha$ -cordierita, porque a estrutura cristalina da  $\beta$ -cordierita é proveniente do ordenamento dos átomos de silício e alumínio na estrutura da  $\alpha$ -cordierita [5,6].

A identificação das fases cristalinas da cordierita pode ser feita utilizando a técnica de difração de raios-X. Apesar da semelhança entre os difratogramas de raios-X da  $\alpha$ -cordierita e  $\beta$ -cordierita, estas duas fases cristalinas podem ser diferenciadas pelo desdobramento do pico localizado em torno de  $29^\circ$  ( $2\theta$ ) no difratograma quando ocorre a cristalização da  $\beta$ -cordierita [4].

Na cordierita, os átomos de alumínio e de silício se ligam covalentemente ao oxigênio, constituindo a estrutura da rede da cerâmica, e são conhecidos como formadores de rede. Na  $\alpha$  e  $\beta$ -cordierita, os átomos de alumínio e silício se encontram distribuídos nesta rede em dois grupos de sítios tetraédricos formados pelos átomos de oxigênio: sítios tetraédricos que formam cadeias ( $T_1$ ) e sítios tetraédricos que formam anéis ( $T_2$ ) [6,7]. A Figura 1 apresenta um esquema da disposição dos sítios tetraédricos na cordierita.



**Figura 1:** Esquema da disposição dos sítios tetraédricos na cordierita [7]. As linhas pontilhadas representam posições similares de tetraédros do grupo  $T_2$ .

Os íons de magnésio são conhecidos como modificadores de rede, pois se ligam ionicamente aos oxigênios da rede. Os átomos de magnésio ficam distribuídos em sítios octaédricos existentes na rede da cordierita. A literatura descreve a existência de outros íons, como os de manganês e os de ferro, que também podem exercer a função de modificadores de rede da cordierita através da ocupação de alguns dos sítios octaédricos [6,7].

## 1.1.2 Propriedades e Aplicações tecnológicas da cordierita

Como foi afirmado na introdução deste trabalho, cerâmicas de cordierita têm grande aplicação em engenharia mecânica e elétrica por apresentarem alta resistividade elétrica e alta resistência mecânica [2,3].

Além disso, uma das mais importantes propriedades das cerâmicas de cordierita é o baixo coeficiente de expansão térmica ( $2 \times 10^{-6} / K$ ), pois permite que um corpo construído com este material varie muito pouco suas dimensões quando submetido a uma variação significativa da temperatura [2, 8].

Devido a essas propriedades, as cerâmicas de cordierita são largamente utilizadas em equipamentos ou partes de equipamentos sujeitas a temperaturas elevadas. Como exemplo, pode-se citar cadinhos, tubos para fornos e termopares, trocadores de calor de alta temperatura ( $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), partes de motores, revestimento de foguetes e isolantes em componentes eletrônicos [9].

No entanto, as propriedades químicas, elétricas e mecânicas apresentam uma grande dependência da pureza dos reagentes e do processo de síntese utilizado. Assim, variando-se estes parâmetros, pode-se obter cerâmicas de cordierita com diferentes características, como por exemplo, o tamanho dos poros, a uniformidade dos grãos e a quantidade de material vítreo [10, 11]. Outro fator importante para a obtenção das propriedades desejadas é a homogeneidade da mistura das substâncias que irão reagir para formar a cerâmica. Essa mistura, com grau de homogeneidade variável, é denominada precursor cerâmico [12-14].

O grau de homogeneidade dos precursores está relacionado ao tamanho e à distribuição das partículas existentes nesse material. Um grau

de homogeneidade elevado significa que o material precursor é constituído por partículas com dimensões e distâncias médias da ordem de alguns nanômetros [15].

Este grau é também um parâmetro importante no processo de síntese, determinando, por exemplo, a temperatura mínima de calcinação para a formação da cerâmica e o tipo e a quantidade de compostos intermediários que se formarão durante o processo de calcinação [16,17]. Na preparação de cerâmicas de cordierita, por exemplo, a partir da calcinação de um precursor de homogeneidade elevada, é possível obter  $\alpha$ -cordierita diretamente da  $\mu$ -cordierita, sem a formação de outras espécies intermediárias; no entanto, a calcinação de um precursor de baixa homogeneidade pode levar à formação de uma mistura de  $\alpha$ -cordierita com outros intermediários, como quartzo, espinélio ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), forsterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) e enstatita ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) [13].

O estudo dos métodos de preparação de cerâmicas tem possibilitado correlacionar a temperatura de cristalização da cerâmica e a formação de intermediários durante a síntese com o grau de homogeneidade dos precursores [18-20]. Portanto, dada a importância desta correlação, nesta parte da introdução, serão apresentados, de forma sucinta, os métodos mais utilizados na preparação de cerâmicas, principalmente cerâmicas de cordierita, e analisadas as relações entre esses métodos e o grau de homogeneidade dos precursores.

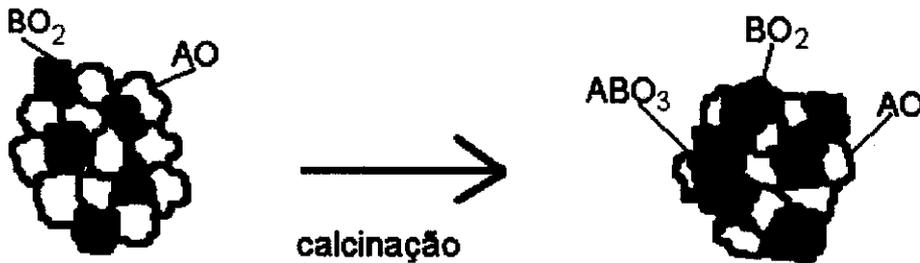
## 1.2 Principais métodos de preparação de cordierita

### 1.2.1 Reações de estado sólido

Várias sínteses de cerâmicas, constituídas de óxidos multielementares, como é o caso da cordierita, têm sido feitas utilizando o método tradicional da reação de estado sólido. Nesse método, óxidos metálicos ou carbonatos (ou outros sais), na forma de pó, são calcinados a temperaturas elevadas, permitindo a interdifusão das espécies [21-23]. A cordierita, por exemplo, é obtida a partir de uma mistura de argila, talco e hidróxidos de alumínio, calcinados a temperaturas em torno de 1500 °C [21].

A Figura 2 exemplifica esquematicamente a reação de estado sólido, pela formação do óxido multielementar  $ABO_3$ , a partir das espécies químicas precursoras  $AO$  e  $BO_2$ . Na mistura dos pós de  $AO$  e  $BO_2$ , o tamanho e a distribuição das partículas são fatores importantes pois, devido à lenta difusão das espécies, a formação do produto  $ABO_3$  ocorre preferencialmente nos pontos de contato entre as partículas dos pós. Outras espécies químicas intermediárias do tipo  $A_2BO_4$  e  $AB_2O_5$  também podem ser formadas pela reação entre  $ABO_3$  e  $AO$  ou  $BO_2$ ,

comprometendo o nível de pureza do produto desejado e fornecendo um indicativo do grau de homogeneidade da mistura inicial [24].



**Figura 2:** Ilustração esquemática da reação de estado sólido entre  $AO$  e  $BO_2$  [24].

Geralmente, a mistura inicial dos precursores apresenta partículas com tamanho entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , sendo necessárias várias etapas de trituração e calcinação para elevar o grau de homogeneidade dessa mistura. A reprodutibilidade do processo de síntese é comprometida pela presença de partículas com diversos tamanhos e pela perda da estequiometria em virtude da volatilização de algumas espécies ou da formação de intermediários indesejáveis [24].

As reações de estado sólido ainda são muito utilizadas na preparação de materiais cerâmicos como a cordierita, mas devido à necessidade de calcinação em temperaturas elevadas e à dureza elevada da sílica e da alumina, dificultando a trituração, tem-se buscado processos

alternativos de preparação dos precursores cerâmicos que cristalizem esses materiais em temperaturas menores e sem a etapa de trituração. Dentre os vários processos descritos pela literatura [18-20], o sol-gel tem apresentado resultados promissores.

## 1.2.2 Processo sol-gel

O processo sol-gel tem sido muito estudado por permitir a formação de vários precursores cerâmicos com elevado grau de homogeneidade. Nesse processo, a síntese do material cerâmico resulta da conversão de um sol em um gel e do gel, geralmente por calcinação, no produto final (óxidos, nitretos, fosfatos), mantendo-se, no entanto, ao longo desse processamento, a homogeneidade do sol e do gel [25-29].

O processo sol-gel diferencia-se em relação à reação de estado sólido pela possibilidade de preparar géis com um grau de homogeneidade semelhante ao da solução inicial. Outra vantagem inerente a este processo e que contribui para o seu interesse crescente é a facilidade de modelar os géis, permitindo a obtenção de corpos cerâmicos com formato pré-definido [30-34].

Na síntese de cerâmicas multielementares por processo sol-gel, o gel é geralmente seco a baixas temperaturas, transformando-se em um precursor do material cerâmico, denominado xerogel. A temperatura de calcinação, necessária para a formação da cerâmica desejada, dependerá

do grau de homogeneidade do gel inicial e de sua variação durante as etapas de secagem e calcinação [35-39].

Precursores cerâmicos com elevado grau de homogeneidade têm sido preparados a partir de géis coloidais e géis poliméricos. O elevado grau de homogeneidade dos precursores preparados a partir desses tipos de géis tem permitido que materiais cerâmicos sejam obtidos em temperaturas menores que as necessárias nas reações de estado sólido [32-38].

Uma compreensão das interações físico-químicas, envolvidas na formação de géis coloidais e poliméricos, é decisiva para o entendimento e o controle das sínteses por processamento sol-gel, pois estas interações influenciam no grau de homogeneidade dos precursores, na formação de intermediários e, conseqüentemente, na temperatura necessária para a obtenção da cerâmica.

### 1.2.2.1 Sol- gel polimérico

Neste tipo de processo sol-gel, o gel é formado pela interação entre cadeias poliméricas (Figura 3), resultantes da polimerização de um monômero disperso em um solvente [40].



**Figura 3:** Esquema ilustrativo do processo de formação do gel para sistemas poliméricos [40].

A cordierita é formada a partir de géis poliméricos obtidos principalmente por dois tipos de reagentes: a partir de uma solução de alcóxidos de silício, magnésio e alumínio ou a partir de uma solução de alcóxido de silício com sais de alumínio e magnésio [41-43].

#### a) géis formados a partir de alcóxidos

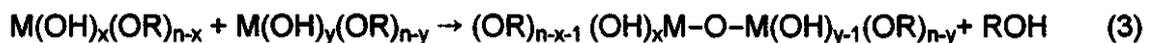
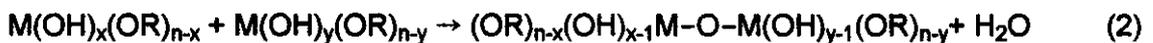
Alcóxidos têm sido empregados freqüentemente nas sínteses de materiais cerâmicos, principalmente, devido à elevada pureza dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de formação de géis, quando comparados aos géis provenientes de dispersões coloidais [44].

A transformação de uma solução de alcóxido em um gel polimérico é devida a dois tipos de reações: a hidrólise do alcóxido e a condensação

das espécies hidrolizadas [45, 46]. A hidrólise é representada pela equação (1):



Simultaneamente à hidrólise, ocorre a condensação entre as espécies hidrolizadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou dealcolização, como descrito nas equações (2) e (3), respectivamente:



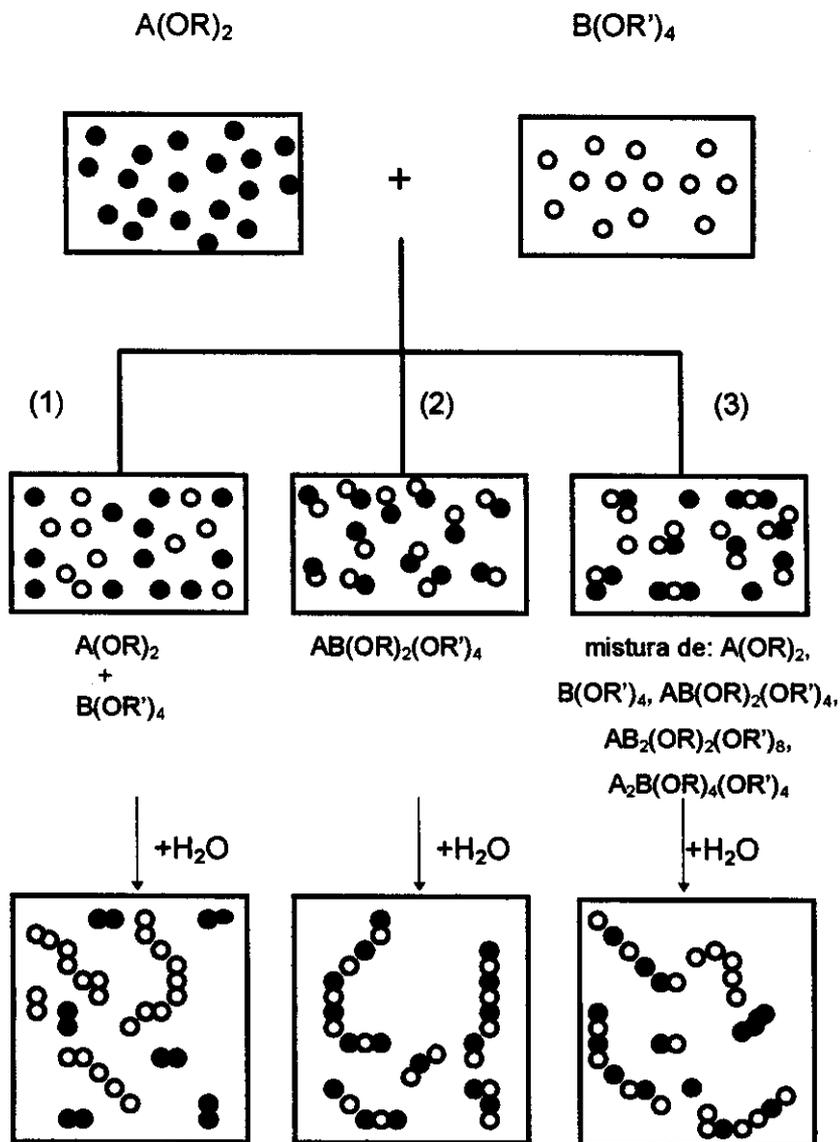
As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de géis coloidais.

O tipo de solvente, a concentração dos alcóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise e de condensação e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado [47-49].

No entanto, na preparação de géis multicomponentes a partir de misturas de alcóxidos, as interações entre os monômeros e a velocidade

da hidrólise de cada um deles é determinante para o tipo de cadeia polimérica. A Figura 4 mostra, esquematicamente, as diversas possibilidades de formação de cadeias poliméricas. As diferentes relações estequiométricas entre os alcóxidos que irão constituir as cadeias poliméricas e as diferenças de velocidade de hidrólise entre os componentes da mistura precursora do gel podem formar géis com diferentes graus de homogeneidade [50].

Géis multicomponentes precursores de cordierita, constituídos por cadeias poliméricas de diversos tamanhos, têm sido preparados a partir de tetraetilortossilicato (TEOS), tetrametilortossilicato (TMOS), isopropóxido de alumínio e etóxido de magnésio [45-49]. No entanto, a preparação desses géis multicomponentes a partir de alcóxidos de silício é dificultada pela menor velocidade de hidrólise deste alcóxido quando comparada com as velocidades de hidrólise dos alcóxidos de alumínio e de magnésio [4].



**Figura 4:** Efeito das características dos precursores alcóxidos na homogeneidade de géis multicomponentes. (1) não ocorre nenhuma reação entre  $A(OR)_2$  e  $B(OR')_4$ , mas a velocidade de hidrólise e condensação é muito maior para  $B(OR')_4$ , resultando na segregação do componente B. (2) formação de um alcóxido heterometálico, resultando no gel homogêneo -A-O-B-. (3) ocorre uma variedade de reações com a formação de uma mistura de espécies moleculares de diferentes estequiometrias, causando heterogeneidade no gel resultante [50].

Devido às diferenças nas velocidades de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício, alumínio e magnésio, tem-se observado a formação de compostos intermediários antes da  $\mu$ -cordierita tornar-se a fase majoritária durante a etapa de calcinação. A formação de espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) e forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), na síntese de cordierita, são indicativos da baixa homogeneidade do precursor cerâmico. A baixa homogeneidade do precursor está relacionada à dificuldade do controle da velocidade de hidrólise dos alcóxidos empregados [34, 51-52].

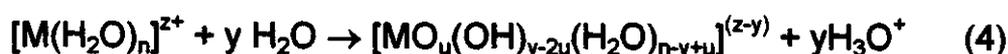
Para obter precursores com elevado grau de homogeneidade a partir de uma mistura de alcóxidos de silício, magnésio e alumínio, ácidos carboxílicos,  $\beta$ -dicetonas e 2,4-pentanodiona têm sido usados como substâncias quelantes controladoras das velocidades de hidrólise [53-55].

Como exemplo, pode-se citar Selvaraj e colaboradores [55], que obtiveram um material precursor da cordierita de elevado grau de homogeneidade, resultando em  $\alpha$ -cordierita a 1040 °C sem a formação de intermediários, utilizando 2,4-pentanodiona como controlador da velocidade de hidrólise dos alcóxidos de alumínio e magnésio.

b) géis formados a partir de alcóxidos de silício e sais inorgânicos

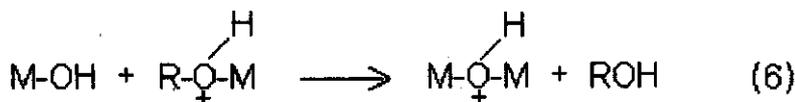
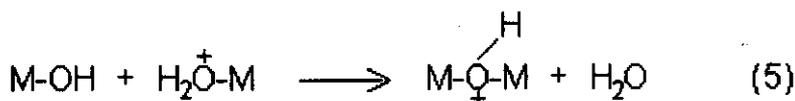
Devido às diferenças de velocidades de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício, alumínio e magnésio nas sínteses de cordierita, têm-se substituído os alcóxidos mais reativos por sais hidratados em combinação com tetraetilortossilicato (TEOS) [56, 57].

As reações de hidrólise dos sais inorgânicos e a condensação das espécies hidrolizadas em meio aquoso podem formar uma grande variedade de espécies químicas, como indicado pela equação (4).



A hidrólise destes sais, controlada pelo ajuste do valor de pH das soluções, pode resultar em um cátion metálico ligado a três tipos diferentes de ligantes: aquo ( $H_2O$ ), hidroxio ( $OH^-$ ) e oxo ( $O^{2-}$ ) [58].

O gel é formado pela reação de condensação entre as espécies hidrolizadas segundo os mecanismos de olação e oxolação [59]. A reação de olação, representada esquematicamente pelas equações (5) e (6), entre as espécies hidrolizadas do tipo  $[M(OH)_x(H_2O)_{n-x}]^{(z-x)+}$ , sendo  $x < n$ , resulta na formação de ligações do tipo M-OH-M pela substituição nucleofílica do grupo aquo pelo grupo hidroxio, sendo a labilidade da ligação  $H_2O-M$  um fator determinante da cinética da reação [40].



De forma análoga ao discutido na equações (2) e (3) para o gel polimérico, a reação de oxolação entre os íons do tipo  $[\text{MO}_x(\text{OH})_{n-x}]^{(n+x-z)}$ , sendo  $x < n$ , resulta na formação de ligações do tipo M-O-M [51].

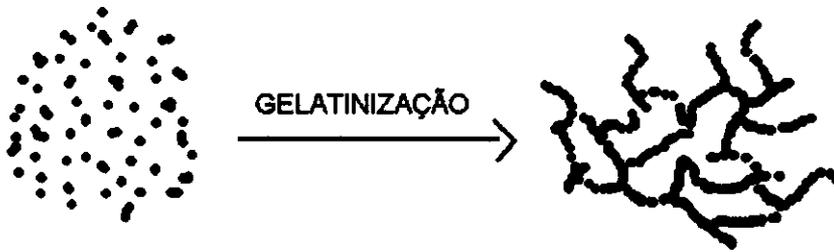
A dependência desses diferentes mecanismos em relação aos métodos de elevação do pH, durante o processo de formação do gel, causa diferenças na homogeneidade de géis e precursores de cordierita, formados a partir de alcóxidos de silício e sais. Por exemplo, Saha e colaboradores [60] obtiveram a cordierita por meio da calcinação de um gel preparado a partir da hidrólise e condensação de uma solução alcoólica de TEOS, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, seguida de calcinação a 1300 °C. Para a formação do gel, o pH foi aumentado pela adição de solução de hidróxido de amônio e foi verificado que o mecanismo de cristalização da  $\alpha$ - cordierita passou pela formação de  $\mu$ -cordierita, espinélio e cristobalita.

Nessa síntese, é razoável supor que a elevação de pH resultou inicialmente na precipitação do hidróxido de alumínio e magnésio seguida da coprecipitação e adsorção do sol de sílica. Durante a etapa de

calcinação, este material é desidratado, formando um núcleo rico em alumina e óxido de magnésio e uma camada externa rica em sílica. Portanto, a substituição dos alcóxidos mais reativos por sais hidratados em combinação com tetraetilortossilicato (TEOS) e a hidrólise rápida destes sais, utilizando hidróxido de amônio, dificultam a obtenção de géis multicomponentes com alto grau de homogeneidade. Desta maneira, a cristalização da  $\alpha$ -cordierita a partir deste método ocorre a temperaturas mais elevadas do que no método que utiliza uma mistura de alcóxidos.

### 1.2.2.2 Sol- gel coloidal

Géis coloidais são formados a partir de crescimento e agregação de partículas coloidais (sóis), que ficam dispersas em solução. Os sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido. A união entre estas partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal e formar géis [61]. A Figura 5 representa, esquematicamente, este processo.



**Figura 5:** Esquema ilustrativo do processo de formação do gel para sistemas coloidais [40].

As partículas que constituem os sóis estão em constante movimento e submetidas a dois tipos de forças: forças atrativas de van der Waals e repulsivas de natureza eletrostática. As cargas superficiais das partículas dos sóis, geradas através da adsorção preferencial de íons ou moléculas, influenciam na estabilização da dispersão coloidal e, portanto, o pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar a estabilidade do sol [61, 62].

Na formação do gel, além das interações partícula-partícula e partícula-solvente, são também importantes o fator estérico, a velocidade de crescimento das partículas e o número de núcleos que dão início à sua formação.

Estudos de sínteses que utilizam sistemas coloidais mostram que o pH e o tempo de envelhecimento são determinantes do grau de homogeneidade dos géis e dos precursores cerâmicos preparados por esta rota [62, 63].

Embora a complexidade do controle desses parâmetros dificulte a obtenção de precursores com homogeneidade elevada, este método tem como vantagem o baixo custo dos reagentes, a simplicidade da síntese e a possibilidade de obtenção dos produtos a temperaturas menores que a dos processos utilizando reações de estado sólido.

# CAPÍTULO 2

## *Objetivos*

### 2.1 Objetivos gerais da tese

Os objetivos gerais desta Tese referem-se a:

- dar continuidade ao desenvolvimento de projetos relacionados à preparação de materiais cerâmicos por processamento sol-gel.
- avançar na direção da obtenção de precursores homogêneos que formem materiais cerâmicos a temperaturas cada vez menores, pois este é um fator importante do ponto de vista tecnológico.

- contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos e da cinética de formação destes materiais.

## 2.2 Objetivos específicos da tese

Os objetivos específicos deste trabalho referem-se a:

- preparar cordierita por meio de uma rota mais simples e de menor custo em relação às rotas que usam alcóxidos como reagentes.
- estudar a influência da uréia nos processos de formação de xerogéis.
- estudar a influência da formação de espécies hidroxiladas de alumínio, através da exposição do xerogel ao vapor de amônia, na temperatura de cristalização da cordierita.

# CAPÍTULO 3

## *Parte Experimental*

### 3.1 Preparação dos xerogéis precursores de cordierita

Para a preparação dos xerogéis precursores de cordierita, foi utilizado um procedimento genérico apresentado a seguir:

A 100,0 mL de uma solução 20% (m/m) de metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , PA, Quimis) foram adicionados 16,0 mL de  $\text{HNO}_3$  1 mol/L. Em seguida, a solução foi tratada com resina de troca iônica (IR 120, Rohm and Hass), previamente regenerada e lavada com água destilada. A

relação volumétrica de resina/solução de metassilicato de sódio utilizada foi de 2/1.

A mistura de resina/solução foi filtrada à pressão reduzida, e a solução de ácido silícico resultante apresentou pH = 1, determinado com papel indicador universal (Merck). Em seguida, três alíquotas da solução foram tituladas para a determinação do teor de silício [18,19].

A determinação do teor de silício permitiu que fossem adicionados os sais sólidos  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (PA, Reagen) e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PA, Merck) em quantidades suficientes para que, após a calcinação do xerogel (gel seco a 60 °C), pudesse ser obtido um material com a composição da cordierita (60% de  $\text{SiO}_2$ , 22% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 18% de  $\text{MgO}$ ).

A solução obtida foi mantida em frascos plásticos tampados até a formação do gel (aproximadamente 20 dias). Após esse processo, o frasco foi destampado e permaneceu à temperatura ambiente até que ocorresse uma diminuição de volume do gel em torno de 20% (aproximadamente 10 dias). Em seguida, o gel foi transferido para uma cápsula de porcelana e colocado em uma estufa a 60°C, por aproximadamente 20 dias, até a secagem completa do material. O xerogel resultante desta secagem foi guardado em dessecador com sílica gel.

A Figura 6 mostra o fluxograma do procedimento utilizado para a preparação dos xerogéis precursores de cordierita:

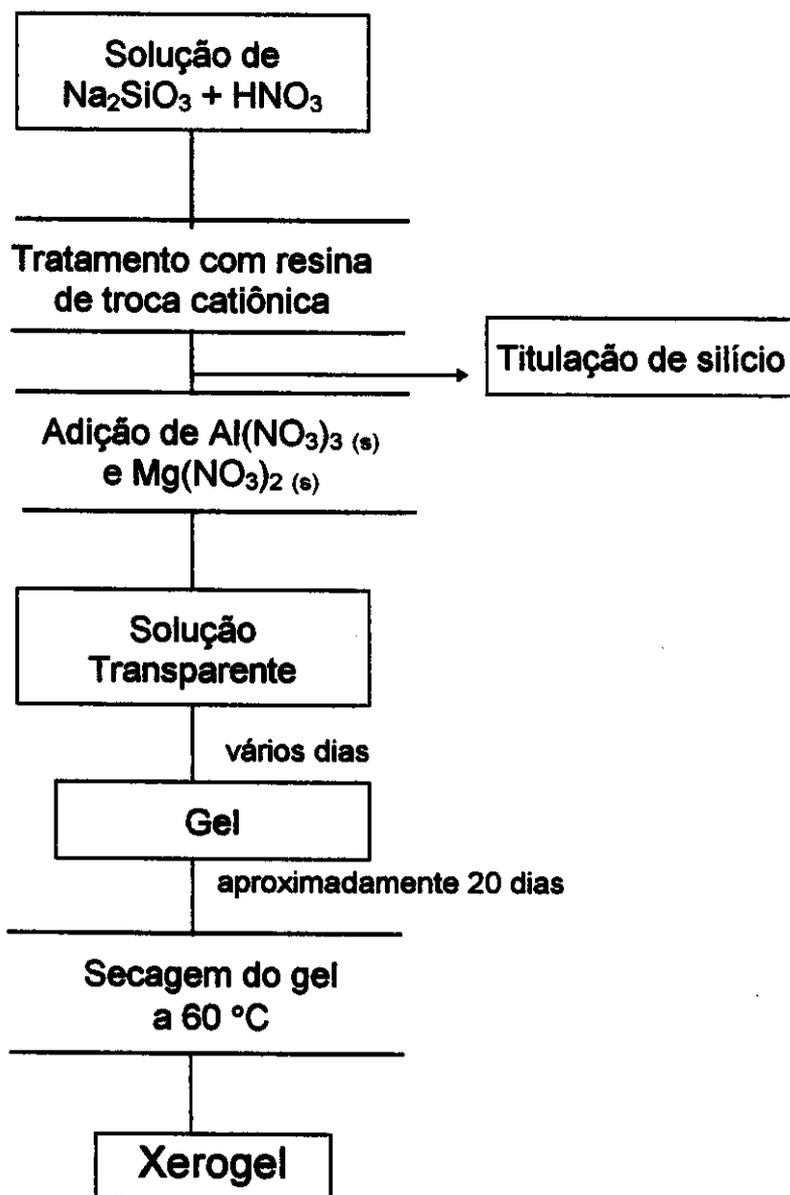


Figura 6: Fluxograma utilizado para a preparação do xerogel precursor da cordierita.

### 3.1.1 Preparação dos xerogéis com diferentes concentrações de uréia

Para a preparação de géis e xerogéis na presença de uréia, foi utilizado o procedimento descrito na Figura 6, com a adição de uréia sólida (PA, Merck) juntamente com os sais sólidos de alumínio e magnésio.

A uréia sólida foi adicionada à solução aquosa de metassilicato de sódio e sais de alumínio e magnésio em duas concentrações bastante diferentes, para que fosse possível verificar a influência desta substância na homogeneidade dos xerogéis:

i) uréia sólida foi adicionada até que a razão (mol/mol) de uréia/sílica correspondesse a 2/1. Esta proporção foi utilizada porque se observou, na literatura [64], que, em experimentos de hidrólise homogênea utilizando uréia como geradora de amônia pelo aquecimento a 80°C. Esta razão de uréia garante a hidrólise completa do nitrato de alumínio em hidróxido de alumínio.

ii) uréia sólida foi adicionada até que a razão (mol/mol) de uréia/sílica correspondesse a 20/1. Esta razão foi utilizada porque é muito próxima da concentração de saturação da uréia em solução aquosa

A Figura 7 mostra o fluxograma seguido para a preparação dos xerogéis precursores de cordierita com a adição de uréia sólida:

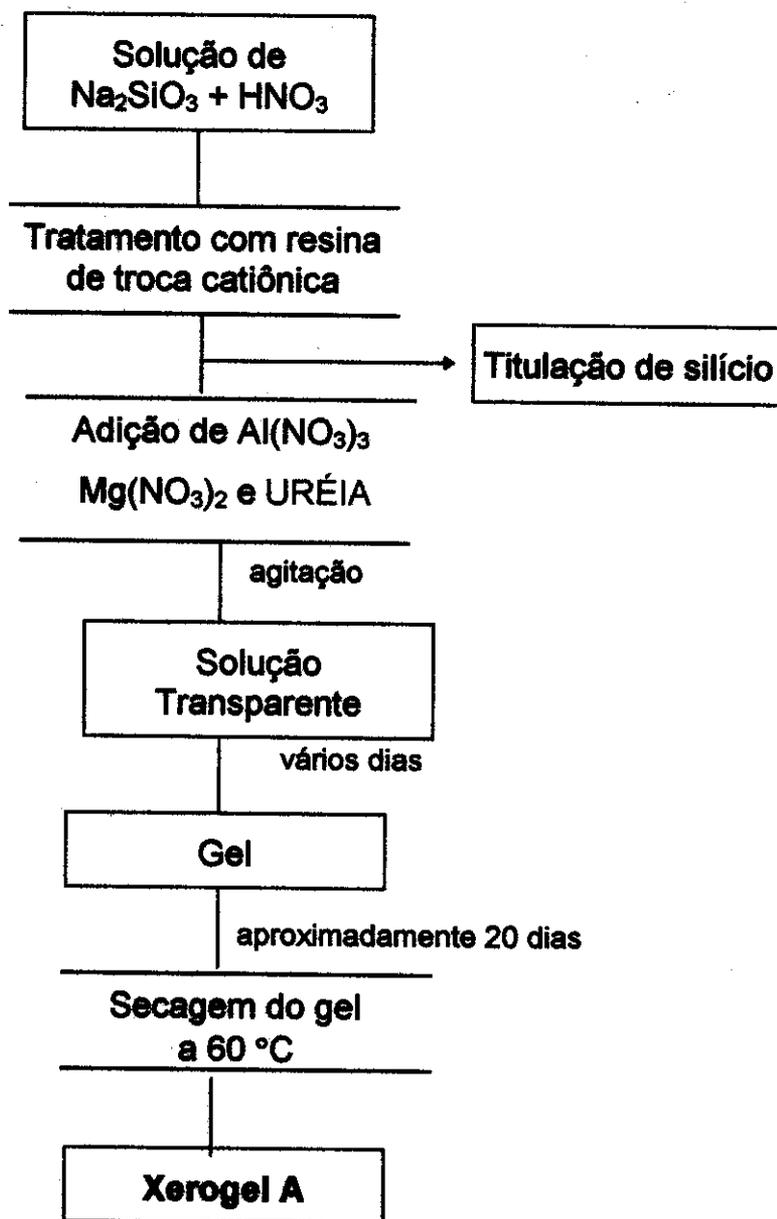


Figura 7: Fluxograma utilizado para a preparação do xerogel precursor da cordierita, indicando a etapa em que foi adicionada a uréia.

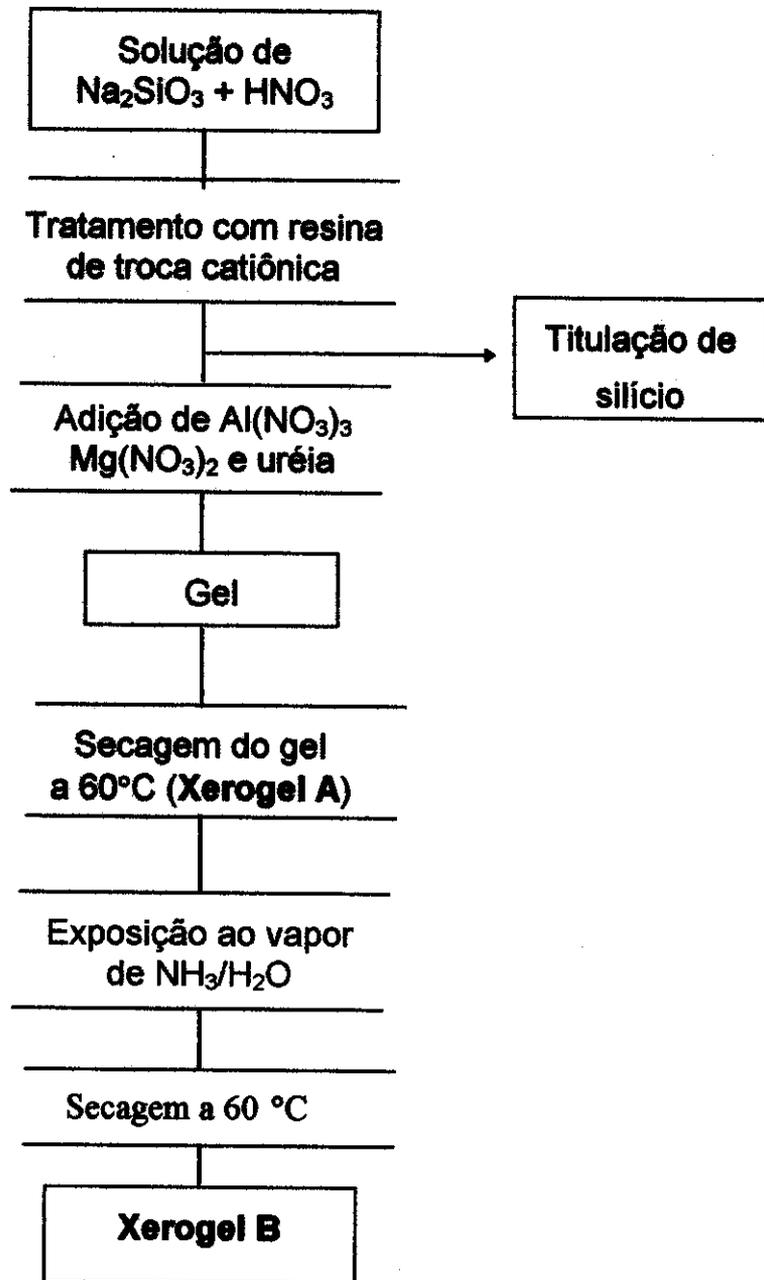
### 3.1.2 Preparação dos xerogéis com exposição ao vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Para se verificar a influência da formação de espécies hidroxiladas de alumínio na temperatura de cristalização da cordierita, os xerogéis foram expostos ao vapor de amônia, utilizando-se o procedimento descrito no fluxograma da Figura 8, em que o Xerogel A, resultante da secagem a  $60^\circ\text{C}$ , foi mantido sobre uma atmosfera de amônia/água.

Neste experimento, o xerogel resultante da secagem a  $60^\circ\text{C}$  (Xerogel A) foi mantido em uma atmosfera de vapor de amônia/água até a formação de uma pasta com pH entre 7 e 8 (aproximadamente 3 dias), medido com papel indicador. Esta pasta foi seca novamente na estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 20 dias e foi denominada Xerogel B.

A atmosfera de vapor de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  foi obtida colocando-se uma solução de amônia de concentração 8 mol/L em uma cuba de 1000 mL até a formação de uma camada líquida de 2 cm de altura. Dentro desta cuba foi emborcado um béquer de 100 mL e, em cima deste, colocado o recipiente contendo a amostra a ser exposta. A cuba foi tampada e a solução de amônia trocada diariamente.

y



**Figura 8:** Fluxograma seguido para a preparação do xerogel precursor da cordierita, em que duas rotas foram utilizadas: com e sem exposição ao vapor de amônia.

## 3.2 Calcinação dos xerogéis para a obtenção de cordierita

O tratamento térmico dos xerogéis para a preparação de cordierita foi feito em uma mufla (marca Robertshaw-Divisão Pyrotec, 0-1400°C) previamente aquecida e as temperaturas determinadas por um indicador de temperatura da marca Cole-Parmer, modelo Digi-Sense, com termopar tipo K (cromel-alumel).

## 3.3. Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais

### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de espectroscopia no infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, na região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr cujas concentrações foram adequadas para permitir a obtenção dos espectros com transmitância entre 20 e 70 %.

### 3.3.2 Difração de raios X

Os materiais cristalinos e o processo de cristalização foram investigados por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , pelo método do pó.

### 3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos com amostras sólidas em um aparelho Bruker AC-300P, aplicando-se a técnica de ângulo mágico para o  $^{27}\text{Al}$ , a uma frequência de 78 MHz, tempo de aquisição 0,09 s, campo magnético de 7,05 T e rotação em 4 KHz.

# CAPÍTULO 4

## *Resultados e Discussão*

Como foi estabelecido no Capítulo 2, referente aos objetivos, uma das metas mais importantes deste trabalho foi tentar obter cordierita via processamento sol-gel, utilizando uma rota mais simples e de menor custo em relação às rotas que utilizam alcóxidos como reagentes de partida. Desta maneira, foi proposta uma rota de síntese sol-gel, em que géis coloidais, precursores de cordierita, foram preparados utilizando-se soluções aquosas de metassilicato de sódio, nitrato de alumínio e nitrato

de magnésio. Esses reagentes de partida têm um custo bastante reduzido e o trabalho experimental apresenta grande simplicidade quando comparado aos métodos que utilizam alcóxidos.

No entanto, a adição dos sais de alumínio e magnésio à solução de metassilicato de sódio, que possui pH em torno de 12, leva à formação de precipitados insolúveis, como os hidróxidos de alumínio e magnésio.

A formação desses precipitados, na solução aquosa, faz com que o procedimento utilizado para a obtenção da cordierita não corresponda ao processamento sol-gel. Este sistema fica parecido com o da reação de estado sólido, em que os hidróxidos metálicos, na forma de pó, são posteriormente calcinados a temperaturas elevadas. Conforme descrito na introdução, na reação de estado sólido, é necessária a calcinação desses hidróxidos a temperaturas elevadas devido à dificuldade de interdifusão das espécies químicas.

Desta maneira, foi necessário reduzir o pH da solução de metassilicato de sódio. Conforme descrito no capítulo referente à parte experimental, a redução do pH foi feita utilizando-se uma resina que trocou os íons sódio existentes na solução por íons  $H^+$ , obtendo-se uma solução de ácido silícico.

A redução do pH, utilizando resina trocadora de cátions, também possui a vantagem de diminuir a concentração de íons sódio na solução,

que levaria à formação de  $\text{Na}_2\text{O}$  durante o processo de calcinação do xerogel.

Em pH baixo, o ácido silícico polimeriza através de reações de condensação, levando à formação de oligômeros com diferentes graus de polimerização. Estes oligômeros não formam precipitados com os cátions  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  adicionados a esta solução porque as constantes de ionização dos oligômeros são muito pequenas e, portanto, o equilíbrio de dissociação está praticamente deslocado para as formas protonadas devido à elevada concentração do  $\text{H}^+$ . A seguir, estão apresentados os valores das constantes de ionização do ácido silícico conforme relatado por Scherban [65].

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / [\text{H}_4\text{SiO}_4] = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] / [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$K_3 = [\text{H}^+] [\text{HSiO}_4^{3-}] / [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}$$

Em pH baixo, espécies poliméricas do ácido silícico reagem entre si, dando origem ao gel coloidal de sílica, ao invés de reagirem com os cátions  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  presentes na solução. Assim, o gel formado por este procedimento será composto por uma rede de sílica permeada por uma solução aquosa contendo  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ .

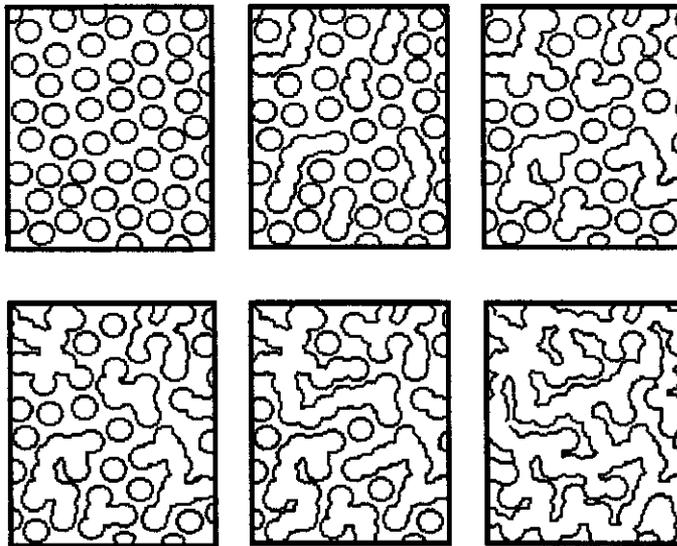
Desta maneira, iremos iniciar nossas discussões abordando a formação de géis coloidais de sílica, provenientes de soluções aquosas de metassilicato de sódio.

## 4.1 Formação de géis de sílica a partir de soluções aquosa de metassilicato de sódio

Conforme proposto anteriormente, iremos iniciar nossa discussão abordando a formação de géis coloidais de sílica, utilizando como reagente de partida uma solução aquosa de metassilicato de sódio.

Géis coloidais de sílica são formados a partir do processo de crescimento e agregação de partículas coloidais de sílica (sóis), que estão dispersas na solução aquosa conforme representado pela Figura 9.

Primeiramente, será discutido como estas partículas coloidais de sílica, necessárias para a formação do gel, serão formadas a partir da solução de metassilicato de sódio e o seu comportamento com a variação do pH da solução.



**Figura 9:** Representação esquemática da passagem de um sol para um gel. O processo tridimensional está representado bidimensionalmente [61].

Conforme descrito anteriormente, é necessária a redução do pH da solução de metassilicato de sódio para se evitar a precipitação dos sais de alumínio e magnésio, adicionados posteriormente a esta solução.

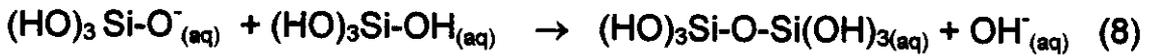
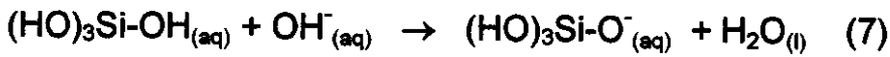
A velocidade de redução do pH da solução de metassilicato de sódio mostrou-se um parâmetro importante na formação dos sóis de ácido silícico.

Foi observado através de experimentos prévios que, se o pH da solução de metassilicato de sódio não fosse reduzido quase que instantaneamente para valores próximos de 1, os sóis obtidos apresentariam um tempo de gelatinização da ordem de algumas horas e os géis resultantes seriam translúcidos. Estes experimentos prévios foram feitos através da passagem da solução de metassilicato de sódio por uma

coluna contendo a resina trocadora de cátions. As mesmas observações, em relação ao tempo de gelatinização dos sóis de ácido silícico e as características do gel formado, foram verificadas quando o pH final deste sol não fosse da ordem de 1, ou seja, quando a resina trocadora de cátions não se apresentava completamente regenerada e portanto não trocava eficientemente os íons sódio por  $H^+$ .

A opacidade, verificada no gel obtido por estes experimentos, indicava que as partículas do sol eram grandes o suficiente para espalhar a luz visível. O crescimento elevado das partículas do sol, dando origem a géis translúcidos, pode ser justificado pela permanência do sol, por um tempo relativamente longo, na faixa de pH entre 2 e 7 (ponto isoelétrico é próximo de 2), quando a solução de metassilicato de sódio teve seu pH reduzido de 12 para valores próximos de 1.

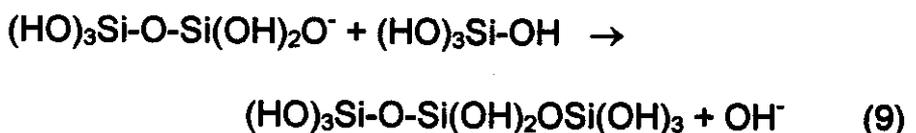
Segundo modelo proposto por Iler [61], o processo de crescimento dos sóis de sílica nesta faixa de pH, ou seja, entre 2 e 7, é catalisado pela presença do grupo hidroxila ( $OH^-$ ). A hidroxila reage com espécies poliméricas do ácido silícico, formando uma espécie desprotonada ( $\equiv Si-O^-$ ) carregada negativamente. Esta espécie química reage com um grupo protonado ( $\equiv Si-OH$ ) do ácido silícico, formando uma molécula de maior massa molar. As equações 7 e 8, apresentadas a seguir, ilustram a formação de uma ligação entre dois grupos  $Si-OH$  do ácido silícico:



O peculiar crescimento dos sóis de sílica nesta faixa de pH pode ser explicado pela variação do  $\text{pK}_a$  dos grupos silanóis com o aumento da massa molar. A seguir, está representado qualitativamente, em ordem decrescente, a variação do  $\text{pK}_a$  para diferentes espécies poliméricas do ácido silícico:



Segundo a literatura [61], o monômero  $\text{Si(OH)}_4$  tem um  $\text{pK}_a$  da ordem de 9,9 e espécies altamente poliméricas tem um  $\text{pK}_a$  da ordem de 6,7. Assim, as espécies oligoméricas são ácidos mais fortes que os monômeros do ácido silícico, fazendo com que a desprotonação desses oligômeros pela hidroxila se processe mais facilmente. Por exemplo, a espécie dimérica, sendo um ácido mais forte que o monômero do ácido silícico, formará um trímero a partir de um dímero ionizado com o monômero do ácido silícico protonado, como demonstrado pela equação:



Segundo Iler [61], a existência de um trímero linear, como demonstrado na equação 9, é pouco provável. Acredita-se, no entanto, que a formação de um tetrâmero linear, a partir da reação entre dímeros protonados e desprotonados, ocorra com maior frequência. A proximidade de grupos  $\equiv\text{SiOH}$  protonados e desprotonados, no tetrâmero linear, leva ao fechamento da espécie, formando um tetrâmero cíclico. Com a formação de espécies cíclicas, os monômeros e os dímeros irão reagir preferencialmente com estas espécies devido ao seus grupos silanóis altamente ionizáveis, formando espécies cíclicas cada vez maiores. Portanto, os sóis, formados na faixa de pH entre 2 e 7, são espécies químicas tridimensionais de elevadas massas moleculares.

A Figura 10 mostra esquematicamente o processo de crescimento dos sóis de ácido silícico. A Figura 11 apresenta esquematicamente os polímeros tridimensionais, formados a partir da condensação de partículas do ácido silícico. Nesta figura, as esferas correspondem aos átomos de oxigênio arranjados tetraédricamente sobre os átomos de silício.

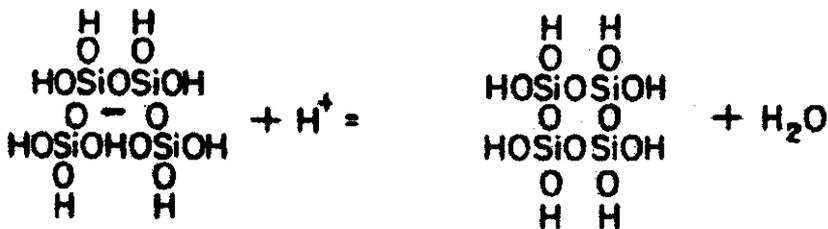
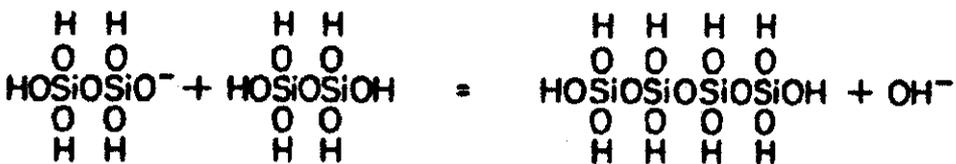
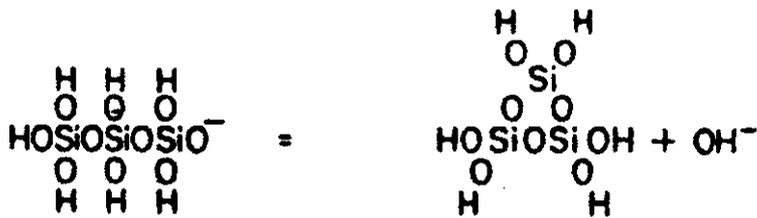
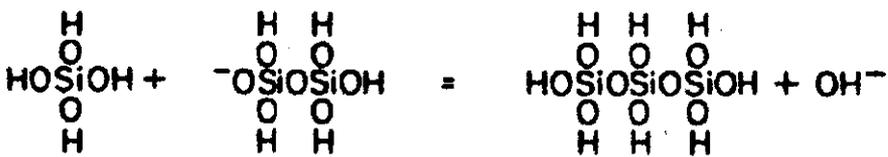
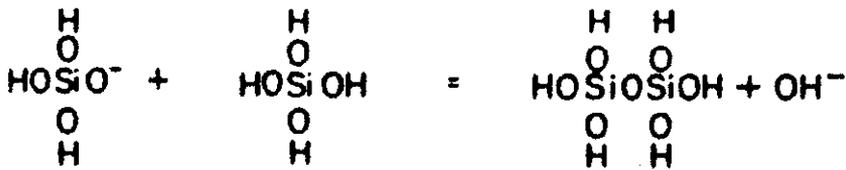
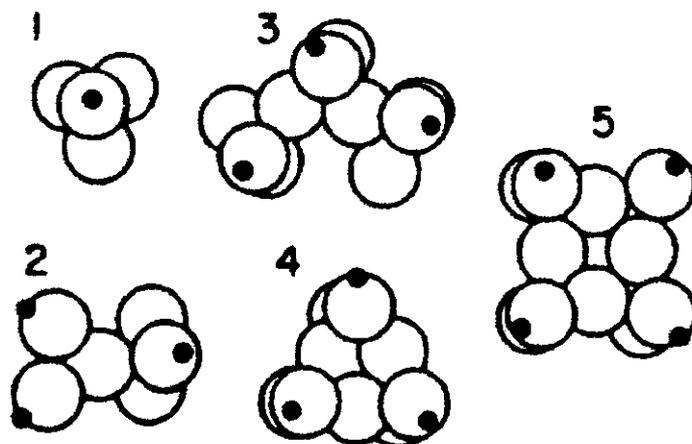


Figura 10: Etapas possíveis para a polimerização do ácido silícico em espécies cíclicas [61].



**Figura 11:** Modelos moleculares para as espécies de ácido silícico da Figura 10. As esferas representam átomos de oxigênio e os pontos negros representam os átomos de hidrogênio. (1)  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ; (2)  $(\text{OH})_3\text{OSiOSi}(\text{OH})_3$ ; (3)  $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3$ ; (4)  $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_3$ ; (5)  $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_4$ . A existência do trímero cíclico é questionável [61].

Entretanto, foi observado, através de experimentos prévios, que se o pH da solução de metassilicato de sódio fosse reduzido quase que instantaneamente para valores próximos de 1, os sóis obtidos apresentavam um tempo de gelatinização da ordem de alguns dias e os géis resultantes eram transparentes. A transparência, verificada no gel obtido por estes experimentos, indicava que as partículas do sol eram muito pequenas, não dispersando a luz visível. O tamanho reduzido das partículas do sol, dando origem a géis transparentes, pode ser justificado pela permanência do sol, por um tempo relativamente curto, na faixa de pH

entre 2 e 7 quando a solução de metassilicato de sódio teve seu pH reduzido de 12 para valores próximos de 1.

O mecanismo de crescimento das unidades monoméricas do ácido silícico, quando o pH é reduzido rapidamente para valores próximos de 1, permanecendo um tempo relativamente curto em pH na faixa de 2 e 7, está relacionado com o efeito catalítico da espécie  $H^+$ . Segundo este mecanismo, o íon  $H^+$  protona o ácido silícico, formando uma espécie do tipo  $\equiv Si-(OH_2)^+$ , carregada positivamente. Essa espécie química reage com um grupo  $\equiv Si-OH$  do ácido silícico, formando um dímero. As equações químicas, apresentadas a seguir, ilustram este mecanismo [40,61].



Conforme discutido anteriormente, as espécies monoméricas possuem um pKa maior do que as espécies oligoméricas e, portanto, estas são ácidos mais fortes do que aquelas. A maior acidez das espécies oligoméricas dificulta a sua protonação e, conseqüentemente, dificulta a formação de espécies oligoméricas com massa molar cada vez maiores através da reação entre as espécies protonadas com espécies do grupo  $\equiv SiOH$ .

Portanto, os sóis formados através da rápida redução do pH da solução de metassilicato de sódio para valores próximos de 1 são espécies de pequenas dimensões, fazendo com que a sua gelatinização origine um gel transparente. Este é um ponto positivo na preparação de géis coloidais provenientes da gelatinização de sóis com baixa massa molar, pois faz com que ocorra um aumento do grau de homogeneidade do sistema.

Desta maneira, pode-se concluir que o sol obtido em meio ácido, porém com um tempo elevado de permanência em pH na faixa entre 2-7, é composto por partículas com dimensões maiores do que o sol preparado pela rápida redução do pH, cujo tempo de permanência na faixa de pH entre 5 e 7 é curto.

Estas observações tiradas da literatura e de alguns resultados prévios fizeram com que optássemos pela redução rápida do pH da solução de metassilicato de sódio para a realização dos experimentos relacionados aos objetivos da tese, em que o menor tamanho das partículas dos sóis indicam uma maior homogeneidade do sistema.

A conversão do sol em um gel coloidal ainda não é completamente compreendida, devido aos diversos fatores que podem afetar este tipo de sistema, conforme relatado no Capítulo 1, referente a introdução. Mas acredita-se que o mecanismo desta conversão sol-gel esteja relacionado, em parte, ao efeito catalítico do grupo hidroxila. Quando as partículas dos sóis coloidais de sílica colidem, acredita-se que ocorra uma reação do tipo

Si-O-Si, catalisada pelo grupo hidroxila. Desta maneira, o mecanismo proposto para a transição sol-gel é o mesmo proposto anteriormente para a polimerização dos monômeros de ácido silícico quando a solução de metassilicato de sódio permanecia longo período na faixa de pH entre 2 e 7, originando partículas de elevadas massas molares. A Figura 12 mostra a agregação de duas partículas de sóis de sílica para a transformação sol-gel.

Este mecanismo de conversão sol-gel justificaria o elevado tempo de gelatinização (aproximadamente 20 dias) dos sóis obtidos pela rápida redução do pH da solução de metassilicato de sódio, em que a baixa concentração de grupos hidroxilas reduziria a velocidade de agregação das partículas do sol.

O mesmo raciocínio pode ser empregado para justificar a rápida gelatinização dos sóis (algumas horas) provenientes da lenta redução do pH da solução de metassilicato de sódio, em que a permanência da solução por um tempo mais elevado na faixa de pH entre 2 e 7, indica uma concentração maior de grupos hidroxilas, em pH acima do ponto isoelétrico, que catalisariam a transformação sol-gel, diminuindo o tempo necessário para esta conversão.

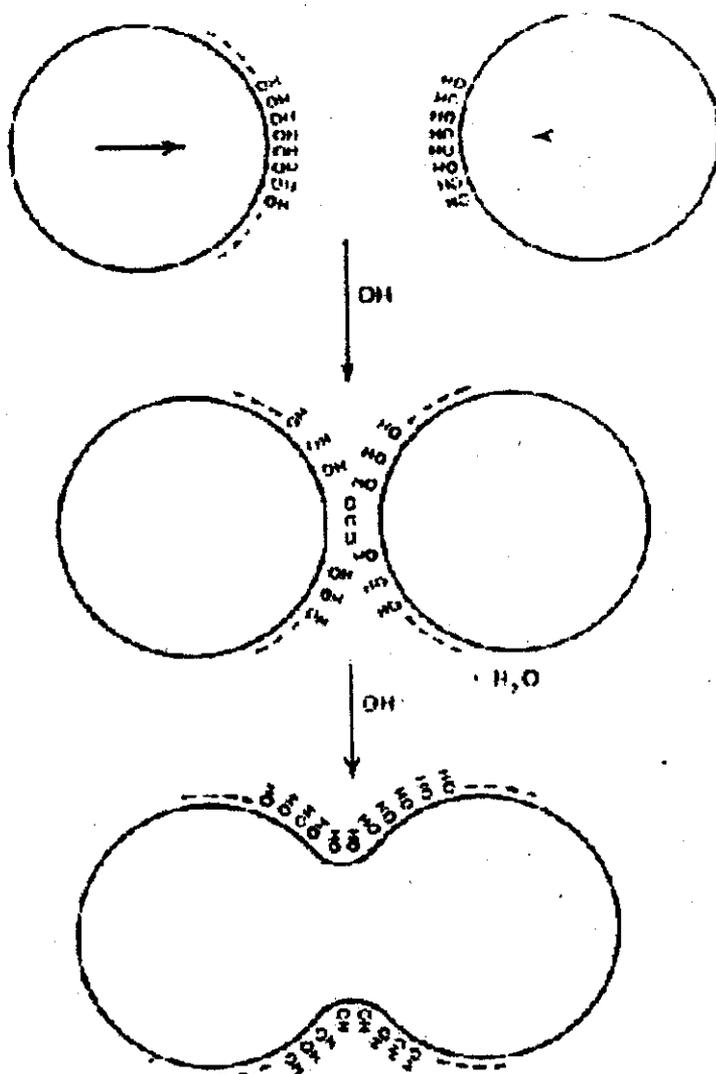


Figura 12: Representação esquemática da passagem de um sol para um gel. Com pouca repulsão, a colisão resulta na formação de ligações entre as partículas [61]

## 4.2 Formação do xerogel

Conforme descrito anteriormente, experimentos prévios indicaram que géis com elevada homogeneidade eram preparados quando a solução de metassilicato de sódio tinha seu pH reduzido rapidamente para valores próximos de 1. Estes resultados fizeram com que optássemos pela rápida

redução do pH da solução de metassilicato de sódio na preparação de géis derivados de cordierita, pois para a obtenção da cerâmica de cordierita a baixas temperaturas de calcinação é necessário que o precursor cerâmico apresente elevado grau de homogeneidade.

A secagem desse gel, definido como uma rede tridimensional de ligações Si-O-Si, permeada pelo líquido constituinte da solução (íons de alumínio, íons de magnésio e contra íons), formando o xerogel, é uma das etapas mais importantes do processo de síntese da cordierita. A elevada homogeneidade do xerogel, necessária para a formação de cordierita a temperaturas consideradas baixas para este tipo de cerâmica (por volta de 1000 °C), só é possível se, durante a etapa de secagem, não houver segregação de reagentes. A segregação dos reagentes forma regiões, dentro do xerogel, com proporções de sílica e sais de alumínio e magnésio diferentes daquela necessária para a cristalização da cordierita. Assim, estas segregações contribuem para uma diminuição significativa da homogeneidade do xerogel.

Nas sínteses realizadas conforme indicado na Figura 6, situada no Capítulo 3, em que o gel de sílica está permeado por uma solução aquosa contendo os íons alumínio e magnésio, foi observada a segregação de sais na superfície do gel durante o processo de secagem deste.

No entanto, nas sínteses de géis derivados de cordierita realizadas da mesma maneira, porém com a adição de uréia em concentrações

elevadas na solução inicial, não apresentaram nenhuma segregação de sais durante a secagem do gel. Neste caso, observou-se a formação de grandes blocos monolíticos sem nenhuma eflorescência na superfície.

### 4.3 Influência da concentração de uréia na obtenção da cordierita

Para a obtenção da cordierita, em temperaturas consideradas baixas para esta cerâmica, é necessária a utilização de xerogéis com elevada homogeneidade. A presença de uréia nos sóis, em concentrações elevadas, possibilitou a secagem dos géis sem a ocorrência de segregação de sais.

Para estudar de forma quantitativa a influência da uréia sobre o processo de secagem do xerogel e, conseqüentemente sobre a sua homogeneidade, foram preparados géis com duas razões mol/mol de uréia/sílica: 2/1 e 20/1.

Os xerogéis obtidos por estas duas rotas de síntese foram analisados pela técnica de RMN-MAS-<sup>27</sup>Al, pois esta técnica permite o estudo da coordenação dos íons alumínio. Este estudo é um bom indicativo do grau de homogeneidade do xerogel pois, segundo resultados provenientes da literatura [55], a presença de íons alumínio em

coordenação tetraédrica indica uma possível incorporação destes na rede da sílica, aumentando a homogeneidade do xerogel.

A Figura 13 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear para o xerogel obtido da secagem de um gel preparado com razão 2/1 de uréia/sílica (mol/mol). Neste espectro, verifica-se apenas uma banda por volta de -8 ppm atribuída a íons alumínio com coordenação octaédrica.

A Figura 14 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear para o xerogel obtido da secagem de um gel preparado com razão 20/1 de uréia/sílica (mol/mol). Neste espectro pode ser verificado uma banda por volta de -10 ppm, correspondente a íons alumínio em coordenação octaédrica, e uma banda por volta de 50 ppm, correspondente a íons alumínio com coordenação tetraédrica.

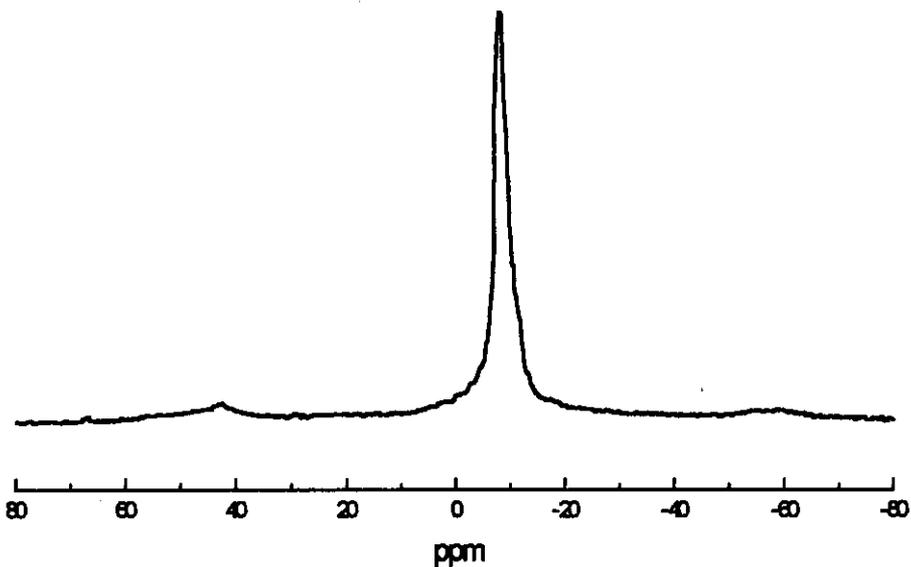
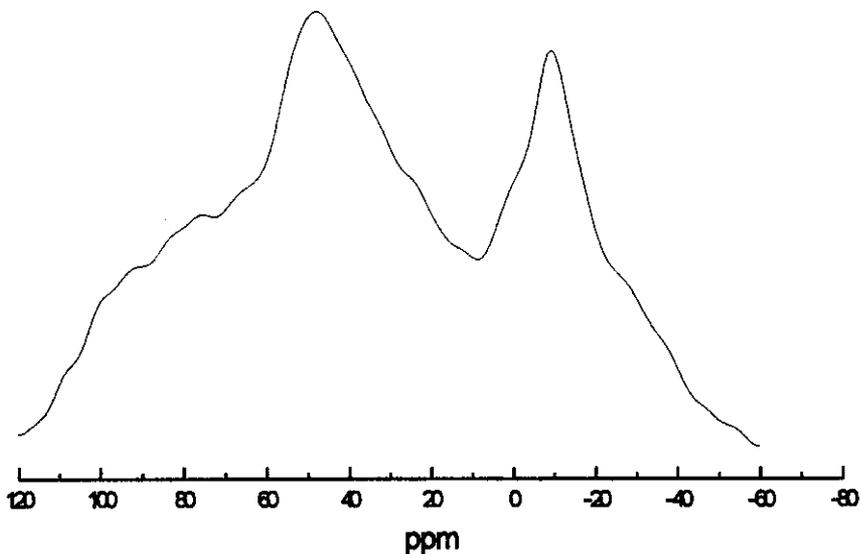


Figura 13: Espectro de RMN-MAS-<sup>27</sup>Al do xerogel proveniente da secagem de um gel preparado com razão 2/1 de uréia/sílica (mol/mol).

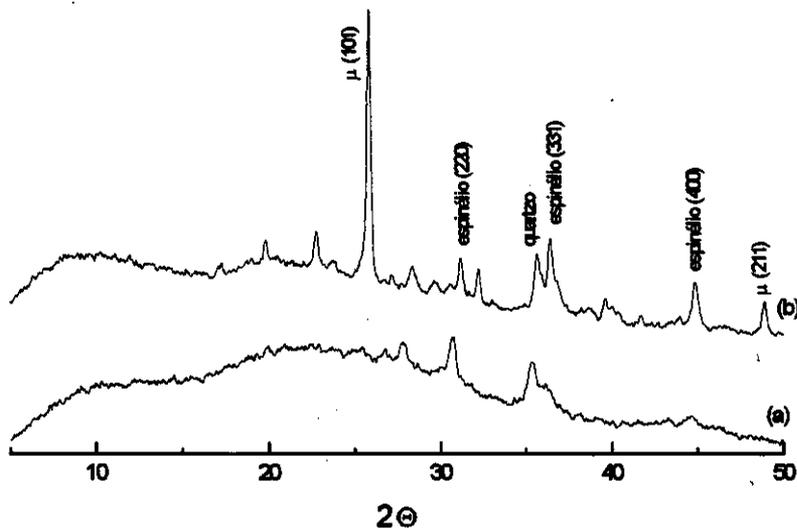


**Figura 14:** Espectro de ressonância magnética nuclear do xerogel proveniente da secagem de um gel preparado com razão 20/1 de uréia/sílica (mol/mol).

A presença de íons alumínio em ambiente tetraédricos, no xerogel obtido da secagem de um gel preparado com razão 20/1 de uréia/sílica (mol/mol), indica uma maior homogeneidade deste em relação ao xerogel preparado com uma menor razão de uréia/sílica.

A análise, por difração de raios-X, dos pós provenientes da calcinação dos xerogéis, preparados com diferentes razões de uréia/sílica, confirmaram as análises feitas nos espectros de ressonância magnética nuclear. Os difratogramas de raios-X mostraram diferenças significativas na temperatura de cristalização da cordierita, indicando, portanto, diferenças significativas na homogeneidade dos xerogéis obtidos a partir da secagem de géis preparados com duas razões diferentes de uréia/sílica.

Na Figura 15, estão representados os difratogramas de raios X dos materiais resultantes da calcinação dos xerogéis, provenientes da secagem de géis preparados com as duas razões de uréia/sílica, a 900°C por 48 horas.



**Figura 15:** Difratograma de raios-X de xerogéis preparados com diferentes razões de uréia/sílica e aquecidos a 900 °C por 48 horas: (a) razão (mol/mol) de uréia/sílica igual a 2/1; (b) razão (mol/mol) de uréia/sílica igual a 20/1.

A calcinação do xerogel, preparado com razão mol/mol de uréia/sílica 20/1, resultou na formação da  $\mu$ -cordierita conjuntamente com outras fases cristalinas (quartzo e espinélio), sendo a  $\mu$ -cordierita a fase cristalina majoritária. Entretanto, o difratograma de raios-X da amostra resultante da calcinação do xerogel, preparado com concentração mol/mol

de uréia/sílica 2/1, não apresentou picos característicos das cordieritas. Estes resultados confirmam as análises feitas nos espectros de ressonância magnética nuclear, em que a presença de íons alumínio com coordenação tetraédrica, no xerogel preparado com a maior razão uréia /sílica, indicava um maior grau de homogeneidade deste xerogel em relação ao xerogel preparado com uma razão menor. Desta forma, pode-se supor que, para o xerogel preparado com menor razão uréia/sílica, a formação de fases cristalinas da cordierita irá ocorrer quando o xerogel for calcinado a temperaturas mais elevadas, devido ao baixo grau de homogeneidade desse xerogel.

## **4.4 Análise dos xerogéis preparados com concentração elevada de uréia**

O objetivo central do trabalho foi preparar cordierita a baixas temperaturas, utilizando reagentes de baixo custo. No entanto, para este objetivo ser atingido foi necessário sintetizar xerogéis de elevada homogeneidade, pois os xerogéis são os precursores da síntese por processamento sol-gel. Desta maneira, os demais experimentos deste trabalho foram realizados a partir de xerogéis obtidos da secagem de géis preparados com concentrações elevadas de uréia, pois, conforme discutido anteriormente, estes xerogéis apresentaram maior homogeneidade.

A influência da adição de uréia, no sol de sílica contendo os íons  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ , foi verificada nas etapas de secagem do gel precursor da cordierita. A adição de uréia, em elevadas concentrações, impediu que fosse observada a eflorescência durante a secagem do gel, evitando, portanto, a formação de agregados que comprometeriam a homogeneidade do xerogel.

A influência da concentração elevada da uréia foi estudada para os xerogéis preparados segundo a Figura 8, indicada no Capítulo 3, referente a parte experimental. Nestes experimentos, o Xerogel A corresponde ao xerogel obtido diretamente da secagem do gel preparado com concentração elevada de uréia, e o Xerogel B corresponde ao xerogel obtido após a exposição do Xerogel A ao vapor de amônia/água, seguida de nova secagem.

A Figura 16 mostra o espectro no infravermelho dos Xerogéis A e B, preparados com elevada concentração de uréia. A análise dos espectros no infravermelho indica que há uma interação química entre os cátions existentes no xerogel e a uréia. Esta interação pode ser observada através do deslocamento da banda característica do estiramento da carbonila da uréia.

Na Figura 16(c) pode-se identificar a banda em  $1686\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento CO da uréia [66], enquanto que nas Figuras 16(a) e 16(b), espectros de infravermelho dos Xerogéis A e B

respectivamente, indicam que a uréia interage com espécies químicas presentes no xerogel através do átomo de oxigênio da carbonila. Em ambos os casos há uma diminuição de 1686 para 1664  $\text{cm}^{-1}$  do número de onda correspondente ao estiramento do grupo CO [67,68].

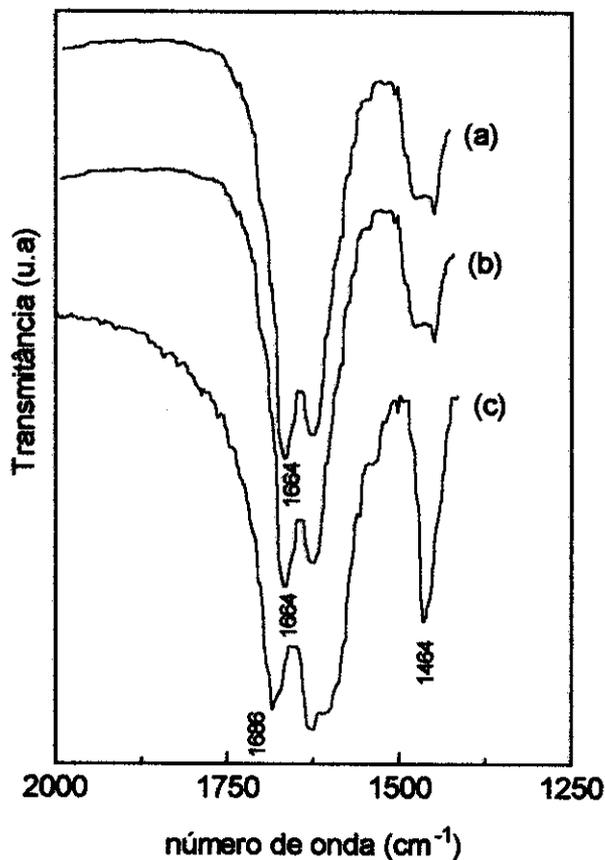
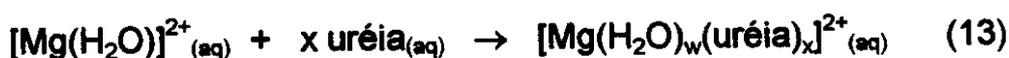


Figura 16: Espectros no infravermelho: (a) Xerogel A; (b) Xerogel B; (c) uréia.

As informações obtidas através da análise dos espectros no infravermelho permitem propor que a uréia pode estar formando complexos com os cátions alumínio e magnésio presentes nos xerogéis, conforme

proposto pelas equações (12) e (13). A formação destes complexos pode ser um dos fatores determinantes para o grau de homogeneidade dos xerogéis, pois diminuiria a velocidade de hidrólise dos cátions alumínio e magnésio existentes na solução, evitando que estes precipitem na forma de espécies hidroxiladas insolúveis [50]



A literatura [69] descreve um valor baixo para a constante de estabilidade do complexo da uréia com cátions de magnésio e cálcio ( $K=0,49$  para um ligante e  $K=0,12$  para dois ligantes), porém pelo fato de os experimentos terem sido feitos a elevadas concentrações de uréia, faz com que a formação destes complexos ocorra, apesar do valor reduzido da constante de estabilidade.

## 4.5 Influência da exposição do vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ na homogeneidade dos xerogéis.

O emprego de alcóxidos de silício e alcóxidos de alumínio e magnésio tem possibilitado a obtenção de cordierita a temperaturas menores que por outros processos de síntese, como, por exemplo, o

método do estado sólido. Segundo a literatura [4,55], esta diminuição da temperatura de cristalização da cordierita é devida às reações de hidrólise e posterior condensação das espécies hidroxiladas, levando a formação de ligações do tipo Si-O-Metal durante a gelatinização. A formação desse tipo de ligação durante a gelatinização faz com que os xerogéis obtidos da secagem destes géis apresentem elevada homogeneidade e, conseqüentemente, uma menor temperatura de calcinação é necessária para a cristalização da cordierita a partir deste xerogel.

Estas observações fizeram com que uma das propostas desse trabalho fosse hidroxilar os cátions metálicos existentes no Xerogel A para aumentar a grau de homogeneidade deste. Desta maneira, foi associado o efeito das concentrações elevadas de uréia na preparação do Xerogel A, com a exposição deste ao vapor de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ . O xerogel proveniente da exposição do Xerogel A ao vapor de amônia foi denominado de Xerogel B, conforme descrito no Capítulo 3.

Os Xerogéis A e B foram analisados por RMN-MAS- $^{27}\text{Al}$ , pois, conforme relatado anteriormente, esta técnica é uma ferramenta muito útil no estudo da coordenação dos íons de alumínio [55]. O estudo da coordenação dos íons alumínio por esta técnica, fornece dados importantes sobre a homogeneidade dos xerogéis, pois é possível verificar se os íons alumínio apresentam coordenação tetraédrica. Este tipo de

coordenação indica uma provável incorporação desses íons na rede da sílica.

A Figura 17 mostra os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , utilizando a técnica de ângulo mágico, para os Xerogéis A e B. A banda por volta de -10 ppm, em ambos os xerogéis, pode ser atribuída a complexos do íon  $\text{Al}^{+3}$  com uréia, em coordenação octaédrica, pois, em meio ácido, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  do íon  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  podem ser deslocadas pela uréia [69]. Esta informação complementa a análise do infravermelho destes materiais, confirmando a complexação de moléculas de uréia com os cátions de alumínio existentes no xerogel.

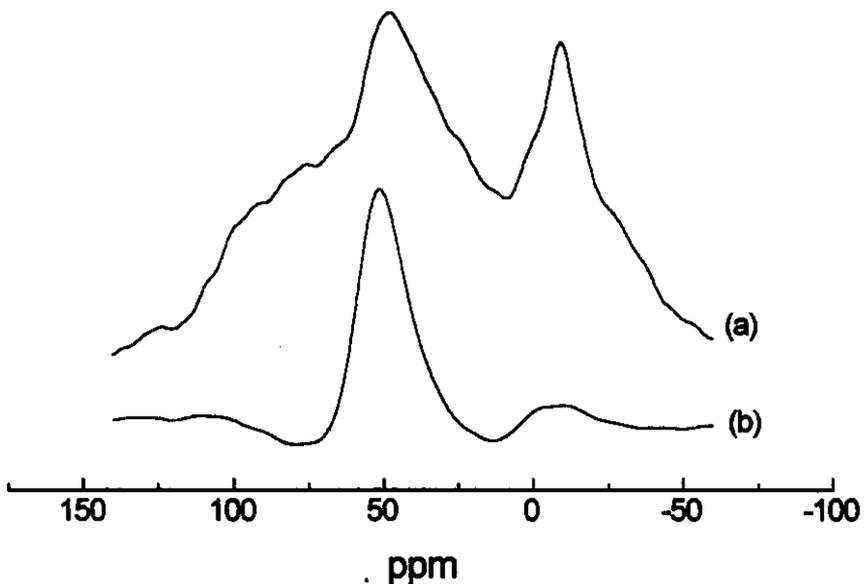


Figura 17: Espectros de RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  do: (a) Xerogel A; (b) Xerogel B;

Para ambos os xerogéis também foi verificada uma banda em torno de 50 ppm correspondendo aos átomos de alumínio com coordenação tetraédrica. A presença de íons alumínio tetraédrico nestes xerogéis facilita a incorporação de átomos de alumínio na rede da sílica, permitindo a formação de cadeias do tipo Si-O-Al [55].

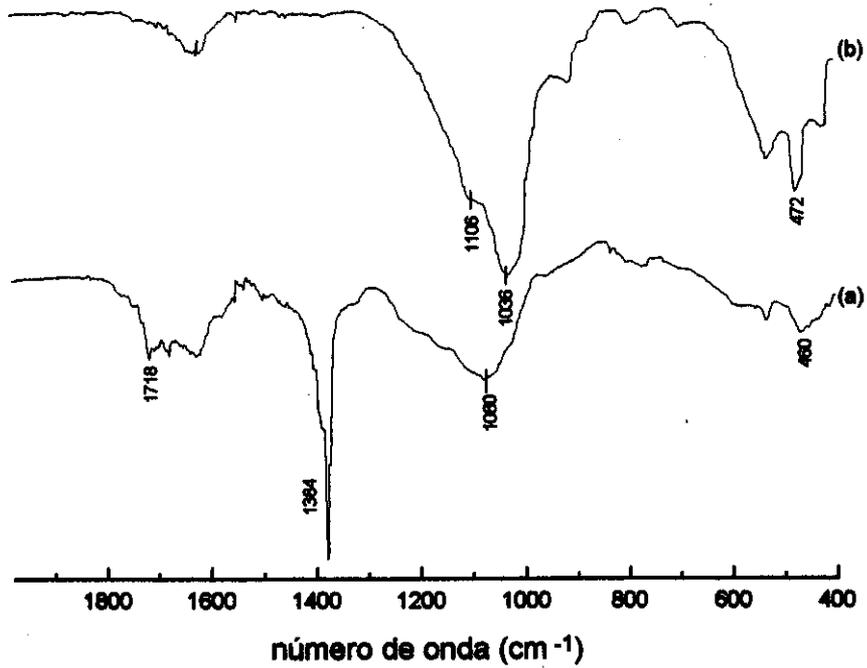
A análise qualitativa desses espectros de ressonância magnética nuclear indica que uma maior quantidade de átomos de alumínio se encontra em ambiente tetraédrico nos xerogéis submetidos ao vapor de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  (Xerogel B) do que em relação ao xerogel não exposto ao vapor (Xerogel A). Portanto, a exposição do xerogel ao vapor de amônia favoreceu a formação da espécie tetracoordenada em detrimento da formação da espécie octacoordenada. Segundo resultados provenientes da literatura [55], esta maior relação da espécie tetraédrica em relação à espécie octaédrica indica uma maior homogeneidade do xerogel, devido à provável incorporação dos íons alumínio na rede da sílica.

## 4.6 Influência da exposição do vapor de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ na obtenção da cordierita.

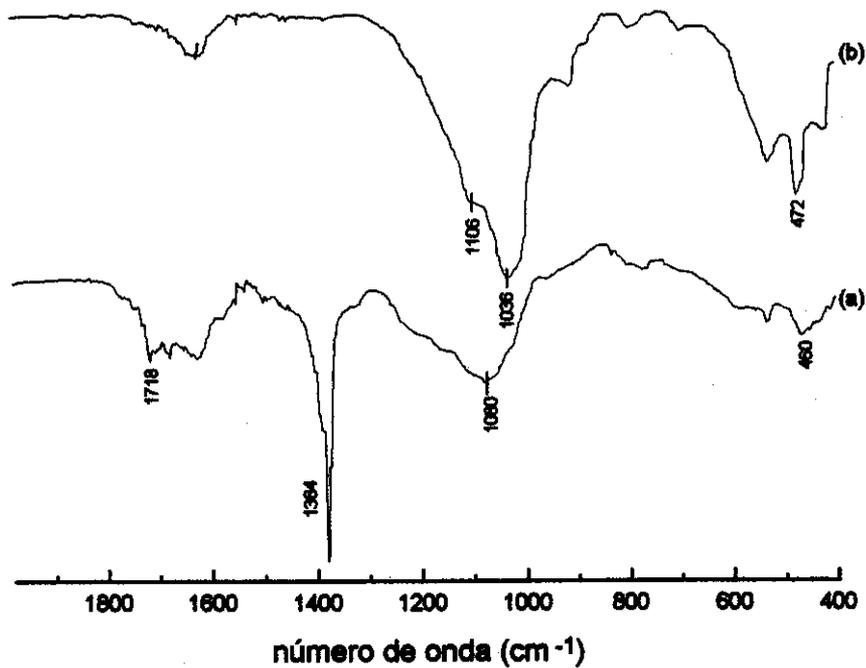
Para confirmar a hipótese do aumento do grau de homogeneidade no Xerogel B, devido a presença de íons alumínio tetraédricos em maior proporção, foi realizada uma série de experimentos, em que os Xerogéis A e B foram calcinados a várias temperaturas para ser analisado o tempo e a temperatura de cristalização das fases referentes a cordierita.

Os materiais provenientes da calcinação dos Xerogéis A e B foram analisados por espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios-X. As Figuras 18 e 19 mostram os espectros no infravermelho dos Xerogéis A e B, respectivamente, aquecidos a  $105^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ . Nas figuras 18(a) e 19(a) observa-se uma banda em  $1718\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento CO do biureto ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$ ), que é um dos produtos da termólise da uréia [70].

Nas Figuras 18 e 19, observa-se também a evolução da banda de absorção em  $1384\text{ cm}^{-1}$ , característica dos íons  $\text{NO}_3^-$ , mostrando seu total desaparecimento a temperaturas maiores que  $300^\circ\text{C}$ . As bandas por volta de  $1080$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ , associadas com a ligação Si-O, foram observadas em todas as temperaturas analisadas, indicando a formação de uma rede de Si-O no xerogel [71].



**Figura 18:** Espectros no infravermelho do Xerogel A: (a) aquecido a 105 °C por 189 horas; (b) aquecido a 300 °C por 17 horas.

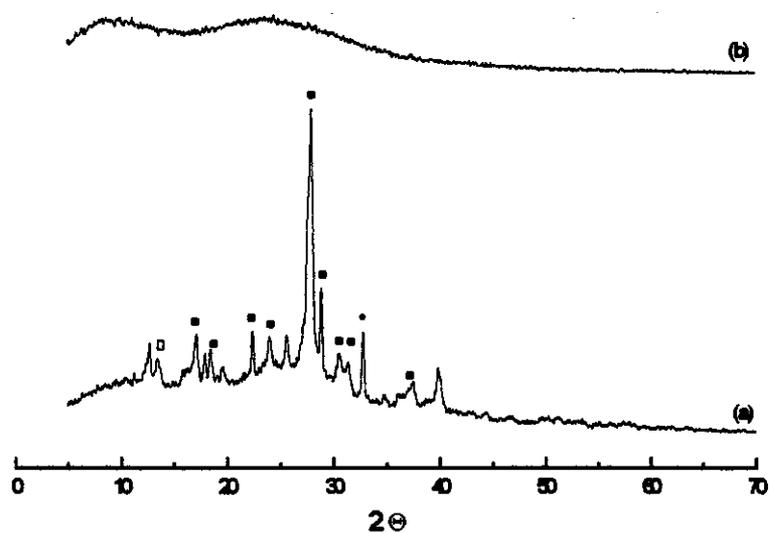


**Figura 19:** Espectro no infravermelho do Xerogel B: (a) aquecido a 105 °C por 189 horas; (b) aquecido a 300 °C por 17 horas.

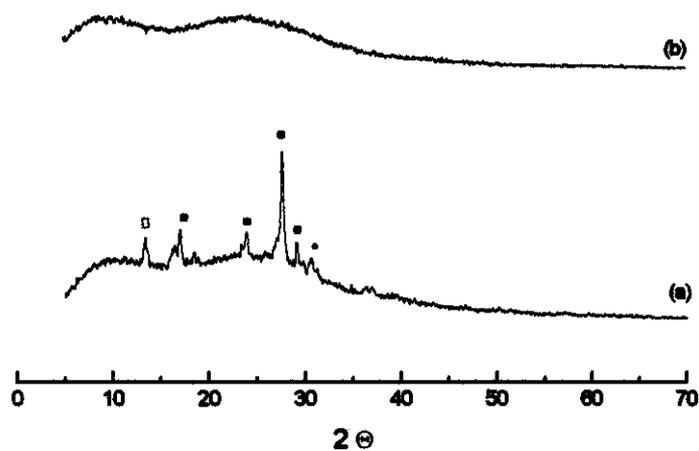
Nas Figuras 18(a) e 19(a), pode ser observada uma banda por volta de  $1080\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento da ligação Si-O. Na Figura 18(a) e 19(a), foi observada uma banda a  $460\text{ cm}^{-1}$ , geralmente associada com a vibração “bending” da ligação O-Si-O. Esta banda apresentou um deslocamento para números de onda maiores (por volta de  $472\text{ cm}^{-1}$ ) quando houve um aumento da temperatura de calcinação dos xerogéis, conforme mostrado pela Figura 18(b) e 19(b).

A técnica de difração de raios-X mostra-se adequada para a verificação da periodicidade da estrutura cristalina a médias e longas distâncias. Nas Figuras 20 e 21, estão apresentados os difratogramas de raios X para os Xerogéis A e B, respectivamente, aquecidos a  $105\text{ °C}$  e  $300\text{ °C}$ . Pela análise dos difratogramas verificou-se que a  $105\text{ °C}$  aparecem os picos referentes ao biureto, confirmando as observações feitas no infravermelho para esta temperatura. Entre  $300$  e  $850\text{ °C}$  foi observada a ausência de picos finos associados às reflexões, tratando-se, portanto, de um material não cristalino.

A técnica de difração de raios X permitiu verificar que o material permaneceu amorfo quando a amostra foi calcinada entre  $300$  e  $850\text{ °C}$ . Esta informação é importante pois, segundo a literatura [4], a fase referente a  $\mu$ -cordierita (fase metaestável da cordierita) se cristaliza a partir de uma fase amorfa.



**Figura 20:** Difratogramas de raios X do Xerogel A aquecido a: (a) 105 °C por 189 horas; (b) 300 °C por 17 horas; ( $\square$ ) nitrato de alumínio; ( $\blacksquare$ ) biureto; ( $\bullet$ ) nitrato de magnésio.

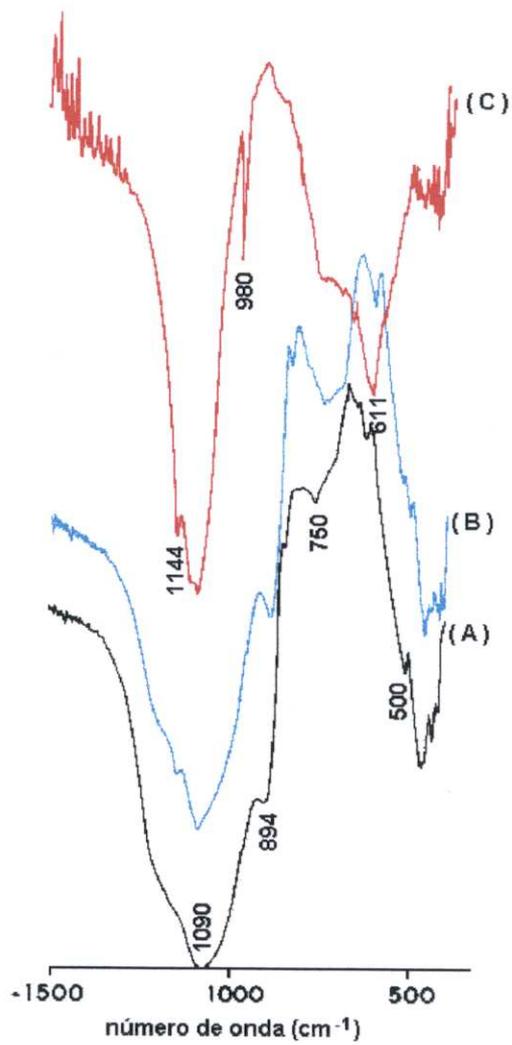


**Figura 21:** Difratogramas de raios X do Xerogel B aquecido a: (a) 105 °C por 189 horas; (b) 300 °C por 17 horas; ( $\square$ ) nitrato de alumínio; ( $\blacksquare$ ) biureto; ( $\bullet$ ) nitrato de magnésio.

Xerogéis calcinados a temperaturas maiores que 900°C foram também analisados pela técnica de espectroscopia no infravermelho. As Figuras 22 e 23 apresentam os espectros no infravermelho para os Xerogéis A e B respectivamente, calcinados a 900 e 1180 °C.

A Figura 22 apresenta o espectro no infravermelho do xerogel não exposto ao vapor de amônia (Xerogel A) calcinado a 900 e 1180 °C. Foi possível verificar a presença da banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , característica do espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), no espectro da amostra calcinada a 900 °C, e seu desaparecimento, quando a amostra foi calcinada a 1180 °C.

Com o aquecimento, foi observado (espectros no infravermelhos da Figura 22) o aumento relativo da banda localizada em  $611\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração Al-O [4], e a diminuição relativa da banda localizada em  $894\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 22(c) observa-se a banda em  $980\text{ cm}^{-1}$ , característica da ligação Si-O-M [4].



**Figura 22:** Espectro no infravermelho do Xerogel A aquecido a: (a) 900°C por 10h; (b) 900°C por 48h; (c) 1180°C por 10h.

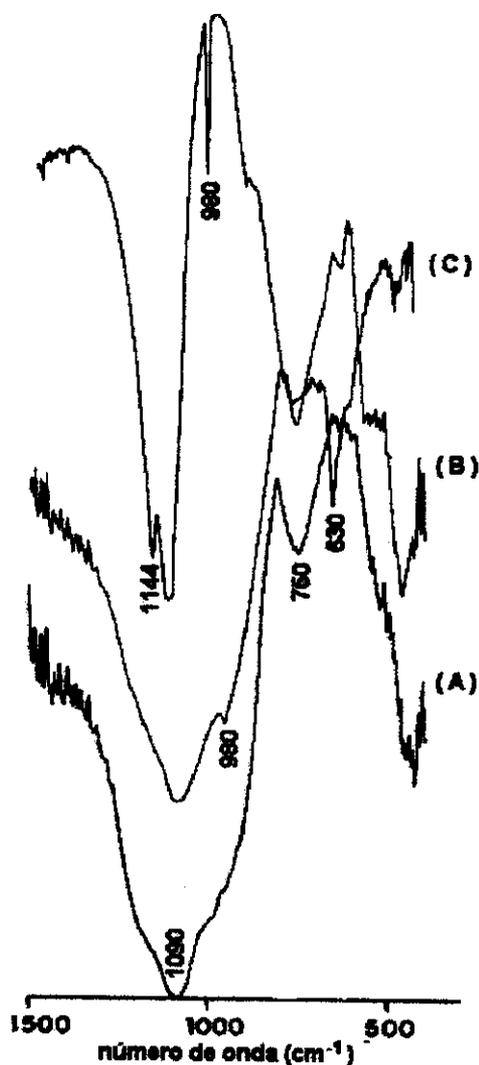


Figura 23: Espectro no infravermelho do Xerogel B aquecido a: (a) 900 °C por 10h; (b) 900°C por 48h; (c) 1180°C por 10 h.

A Figura 23 (b) mostra o espectro no infravermelho do Xerogel B, exposto ao vapor de amônia calcinado a 900 °C por 48 h, em que foi possível verificar a banda referente à formação da ligação Si-O-M em 980  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que esta formação ocorreu em uma temperatura menor do

que no Xerogel A, não exposto ao vapor de amônia, em que esta banda foi observada somente quando o material foi calcinado a 1180 °C.

A verificação da formação da ligação Si-O-M em uma temperatura menor para o Xerogel B em relação ao Xerogel A através da análise pela espectroscopia no infravermelho confirmaram as observações feitas pela técnica de ressonância magnética nuclear, em que as diferenças em relação à proporção de alumínio tetracoordenado entre estes xerogéis indicavam uma maior homogeneidade do xerogel exposto ao vapor de amônia e, conseqüentemente, a incorporação dos íons alumínio na rede da sílica em uma temperatura mais baixa. Estas observações refletiram na temperatura necessária para a cristalização da cordierita nos Xerogéis A e B. A evolução das fases, para as amostras calcinadas de ambos os xerogéis, foi analisada por espectroscopia de raios X.

Na Figura 24, estão representados os difratogramas de raios X dos Xerogéis A e B aquecidos a 900 °C durante 10 horas. Na Figura 24(b), o difratograma de raios X do Xerogel B calcinado a 900 °C mostrou que a  $\mu$ -cordierita é a fase cristalina majoritária em relação às outras fases cristalinas. Entretanto, na Figura 24(a), o difratograma de raios X do Xerogel A calcinado a 900 °C mostrou que o pico característico da  $\mu$ -cordierita não se apresentou predominante em relação às outras fases, que são características do espinélio e do quartzo.

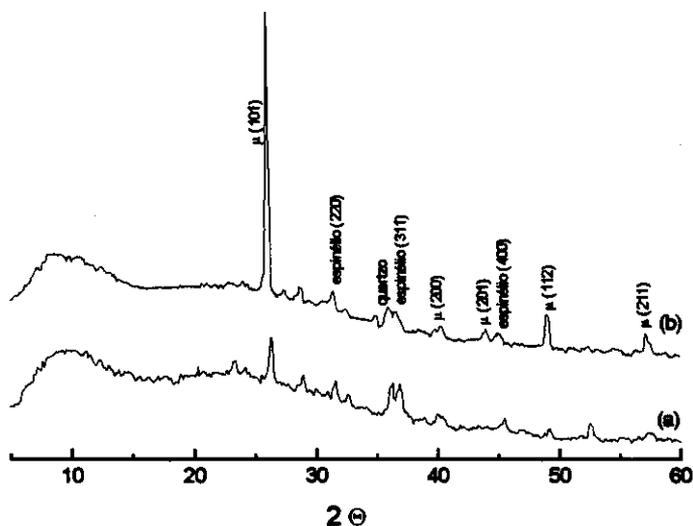


Figura 24: Difratomogramas de raios X do: (a) Xerogel A aquecido a  $900^\circ\text{C}$  por 10 horas; (b) Xerogel B aquecido a  $900^\circ\text{C}$  por 10h.

Nas Figuras 25 e 26 estão apresentadas os difratogramas de raios X do Xerogel A e B, respectivamente, calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por um período de 48 horas. A análise destes difratogramas permite verificar melhor as diferenças entre os xerogéis expostos (Xerogel B) e não expostos ao vapor de amônia (Xerogel A). Na Figura 25(b), pode-se observar que o Xerogel A cristalizou-se em  $\alpha$ -cordierita via  $\mu$ -cordierita, espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e quartzo.

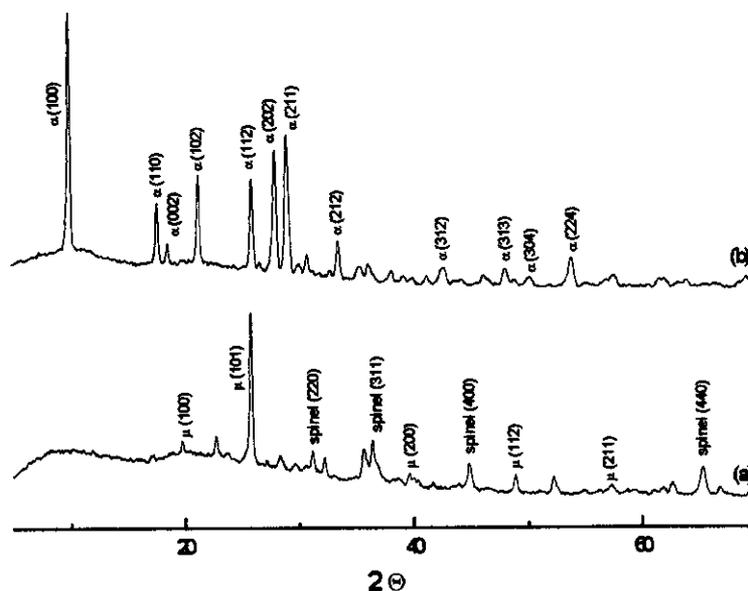


Figura 25: Difratograma de raio-X do xerogel A aquecido a: (a) 900°C por 48h; (b) 1180°C por 10h.

Uma evolução similar de fases ocorreu para o Xerogel B, Figura 26, mas a cinética de cristalização e transformação polimórfica foi mais rápida neste do que no Xerogel A. Na Figura 26(a) pode-se observar a formação da  $\alpha$ -cordierita quando o Xerogel B foi aquecido a 900 °C por 48 horas, enquanto que na Figura 25(a) não foi possível observar os picos referentes à  $\alpha$ -cordierita quando o Xerogel A foi calcinado nesta mesma temperatura e tempo. Pelas análises apresentadas, conclui-se que para o Xerogel B, submetido ao vapor de amônia, a cristalização da  $\alpha$ -cordierita ocorre a uma temperatura mais baixa, pois já a 900 °C por 48 horas, verifica-se, na mistura de fases, a presença de picos característicos da cordierita estável.

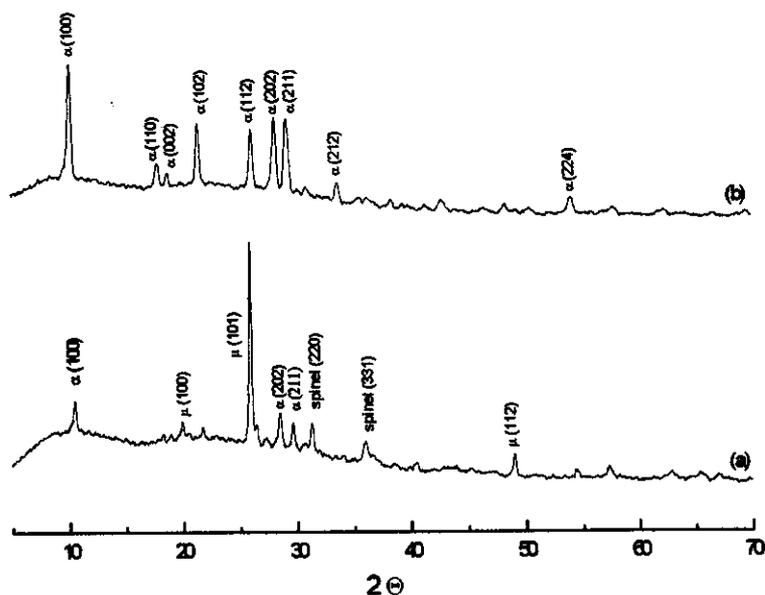


Figura 26: Difratoograma de raios X do xerogel B aquecido a: (a) 900°C por 48h; (b) 1180°C por 10h.

A diferença de temperatura de cristalização da  $\alpha$ -cordierita, observada pela análise de raios X para ambos os xerogéis calcinados, e a formação da ligação Si-O-M, no Xerogel B, em uma temperatura menor do que no Xerogel A, conforme visto pelo espectro no infravermelho, estão relacionadas com as diferenças de homogeneidade verificada pela técnica de RMN. Baseando-se nas considerações acima, verificamos que o Xerogel B, submetido ao vapor de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ , é mais homogêneo que o Xerogel A, o qual não foi submetido ao vapor de amônia, pois é necessária uma menor temperatura para a cristalização da  $\alpha$ -cordierita. Estas informações confirmam os resultados obtidos pelo RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$ , em

que a presença de alumínio tetracoordenado indica uma maior homogeneidade da mistura. Portanto, a exposição do xerogel ao vapor de amônia favoreceu a formação da espécie tetracoordenada em detrimento da formação da espécie hexacoordenada, necessitando de uma menor temperatura para a cristalização da  $\alpha$ -cordierita.

Portanto, a utilização de concentrações elevadas de uréia durante a gelatinização de soluções aquosas de metassilicato de sódio e sais inorgânicos, associada à exposição do xerogel ao vapor de amônia, mostrou-se bastante viável para a preparação de cordierita. Esses xerogéis cristalizaram  $\alpha$ -cordierita em temperaturas próximas de  $1000^{\circ}\text{C}$ , sendo que esta temperatura é muito próxima da observada para a cristalização da  $\alpha$ -cordierita a partir de xerogéis obtidos da secagem de géis preparados a partir de alcóxidos de silício, alumínio e magnésio.

# CAPÍTULO 5

## *Conclusões*

O estudo da síntese de cordierita por processamento sol-gel, a partir de soluções aquosas de metassilicato de sódio e de sais inorgânicos, mostrou-se bastante viável e permite algumas conclusões:

i) géis com elevada homogeneidade são obtidos quando a solução de metassilicato de sódio tem seu pH reduzido rapidamente para valores próximos de 1. A transparência verificada no gel obtido por este

procedimento indica que as partículas do sol são muito pequenas, não dispersando a luz visível.

ii) nesta síntese, observou-se a necessidade da adição de uréia, em elevadas concentrações, à solução de metassilicato de sódio e de sais inorgânicos, para que a homogeneidade da solução fosse mantida durante os processos de gelatinização e secagem. A presença de uréia em concentrações elevadas possibilitou a secagem dos géis sem a ocorrência de segregação de sais. As técnicas de espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear, com rotação de ângulo mágico, mostraram a formação de complexos de uréia com cátions metálicos presentes no xerogel, que evita a formação de espécies insolúveis que comprometem a homogeneidade do xerogel.

iii) os espectros de RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  indicam uma predominância de íons alumínio em ambientes tetraédricos quando o xerogel foi exposto ao vapor de amônia. A presença de íons alumínio em sítios tetraédricos indicam uma maior homogeneidade do xerogel, devido à facilidade de incorporação desses íons na rede da sílica. Portanto, a formação de espécies hidroxiladas dos cátions metálicos, pela exposição dos xerogéis ao vapor de amônia, contribuiu para o aumento da homogeneidade do xerogel. Esta

homogeneidade refletiu no abaixamento da temperatura para a cristalização da  $\alpha$ -cordierita.

iv) os xerogéis expostos ao vapor de amônia cristalizaram  $\alpha$ -cordierita pela calcinação a 900°C por 48 horas. Esta temperatura é muito próxima da observada para a cristalização da  $\alpha$ -cordierita em xerogéis obtidos com a secagem de géis preparados a partir de alcóxidos de silício, alumínio e magnésio. Portanto, o método proposto neste trabalho é bastante viável para a síntese de cordierita a temperaturas consideradas relativamente baixas, além do método ser conveniente em função do custo e simplicidade de execução.

# CAPÍTULO 6

## *Referência Bibliográfica*

1. Dana, J. D.; "Manual de Mineralogia", editora da Universidade de São - Paulo, Rio de Janeiro, 1969; p. 423.
2. Nogami, M.; Ogawa, S.; Nagasaka, K.; *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 4339.
3. Chaim, R.; Heuer, A. H.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1512.
4. Sales, M.; Alarcón, J.; *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2341.
5. Gibbs, G. V.; *Am. Mineral.* **1966**, *51*, 1068.
6. Meagher, E. P.; Gibbs, G. V.; *Can. Miner.* **1977**, *15*, 43.
7. Hyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Putnis, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3218.

8. Ishitsuka, M.; Sato, T.; Endo, T.; Shimada, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, C342.
9. Chahal, El L.; Werckmann, J.; Pourroy, G.; Esnouf, C.; *J. Cryst. Growth* **1995**, *156*, 99.
10. Pinero, M.; Barrera-Solano, C.; Jimenez-Solis, C.; Esquivias, L.; Zarzycki, J. *Ceram. Tran.* **1996**, *74*, 471.
11. Sacconi, A.; Sandrolini, F.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; *J. Mater. Sci.* **1996**, *3*, 5993.
12. Hirose, Y.; Doi, H.; Kamigaito, O.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1984**, *3*, 153.
13. Malm, J. O.; Bovin, J. O.; *Microsc. Microstruct. Microanal.* **1990**, *1*, 387.
14. Olivier-Broudic, V.; Guille, J.; Han, B. S.; Werckmann, J.; Faber, J.; Humbert, P.; Carriere, B.; *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *109*, 77.
15. Bertran, C. A.; Lima, P. T.; Thim, G. P.; *Quimica Nova* (submetido).
16. Yoldas, B. E.; *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 6667.
17. Barboux, P.; Griesmar, P.; Ribot, F.; Mazerolles, L.; *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 343.
18. Yamawe, M.; Aso, S.; Okano, S.; Sakaino, T.; *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 865.
19. Bernier, J. C.; *Powder Metall. Intern.* **1986**, *18*, 164.
20. Vesteghem, H.; Di Giampaolo, A. R.; Dauger, A.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, *6*, 1187.
21. Morrell, R.; *Proc. Br. Ceram. Soc.* **1979**, *28*, 53.

22. Beall, G. H.; Ritter, H.; *Bull. Am. Ceram. Soc.* **1976**, *55*, 579.
23. Shelestak, L. J.; Chavez, R. A.; Mackenzie, J. D.; *J. Non-Cryst Solids* **1978**, *27*, 83.
24. Rao, C. N. R.; Nagarajan, R.; Vijayaraghavan, R.; *Supercond. Sci. Technol.* **1993**, *6*, 1.
25. Dislich, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 363.
26. Broudic, J. C.; Vilminot, S.; Bernier, J. C.; *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *A* 109, 28.
27. Kazakos, A. M.; Komameni, S.; Roy, R.; *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 1095.
28. Lim, B. C.; Jang, H. M.; *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 2427.
29. Gregoly, A. G.; Veasey, T. J.; *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 1312.
30. Roy, R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, *52*, 344.
31. Ulrich, D. R.; *Chem. Eng. News* **1990**, *1*, 28.
32. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
33. Yajima, S.; Hasegawa, H.; Hayashi, J.; Imura, M.; *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 2569.
34. Sakka, S.; Kamiya, K.; *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 31.
35. Roy, R.; Hoffmann, D. W.; Komameni, S.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1984**, *63*, 459.
36. Newnham, R. E.; Skinner, D. P.; Cross, L. E.; *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 525.
37. Newnham, R. E.; *J. Mater. Edu.* **1985**, *7*, 601.

38. Roy, R.; *Science* **1987**, *238*, 1664.
39. Suwa, Y.; Roy, R.; Komamemi, S.; *Mater. Sci. Eng.* **1986**, *83*,151.
40. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quimica Nova* **1995**, *18*, 171.
41. Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E.; *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2933.
42. Nazar, L. F.; Klein, L. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, C-85.
43. Kloprogge, J. T.; Seykens, D.; Jansen, J. B. H.; Geus, J. W.; *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *152*, 207.
44. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P.; "Metal Alkoxides"; Academic Press, New York, 1978; p.209.
45. Guglielmi, M.; Carturan, G.; *J. Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 16.
46. Anfsten, N.J.; Kaufmann, R.; Dislich, H.; in: "Proc. Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites"; Hench, L.L. and Ulrich, D.R., Eds., Wiley, New York, 1984; p 189.
47. Dislich, H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *73*, 599.
48. Yoldas, B. E.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, *65*, 387.
49. Yamane, M.; Inoue, S.; Nakazawa, K.; *J. Non-Cryst Solids*, **1982**, *48*, 15.
50. Kakihana, M.; *J. Sol-gel Sci. and Technology* **1996**, *6*, 7.
51. Hoffman, D. W.; Roy, R.; Komamemi, S.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 468.

52. Hirata, Y.; Sakeda, K.; Matsushita, Y.; Shimada, K.; Ishihara, Y.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 995.
53. Livage, J.; Babonneau, F.; Chatry, M.; Coury, L.; *Ceram. Int.* **1997**, *23*, 13.
54. Hoebbel, D.; Reinert, T.; Schmidt, H.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *435*, 461.
55. Selvaraj, V.; Komarneni, S.; Roy, R.; *J. Amer. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 3663.
56. Li, D. X.; Thomson, W. J.; *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 1963.
57. Huling, J. C.; Messing, G. L.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 2374.
58. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C.; *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
59. Brinker, C. J.; Scherer, G.W.; "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Academic Press, San Diego, LA 1990.
60. Saha, S. K.; Pramanik, P.; *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2855.
61. Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979.
62. Livage, J.; Lemerle, J.; *Ann. Rev. Sci.* **1982**, *12*, 103.
63. Matijevic, E.; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 22.
64. Jaymes, I.; Douy, A.; Massiot, D.; Busnel, J.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2648.
65. Scherban, J. D.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, *177*, 1200.

66. Yamaguchi, A.; Miyazawa, T.; Shimanouchi, T.; Mizushima, S.;  
*Spectrochim Acta* **1957**, *10*, 170.
67. Penland, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1575.
68. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and  
coordination Compounds"., Wiley-Interscience, New York; p 269.
69. Wood, T. E.; Siedle, A. R.; Hill, J. R.; Skarjune, R. P.; Goodbrake, C. J.;  
*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 97.
70. Podsiadlo, S.; *Termochimica Acta* **1995**, *256*, 375.
71. Sales, M.; Alarcon, J.; *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 5153.

# APÊNDICE

## 7 Experimentos realizados paralelamente a preparação dos xerogéis precursores de cordierita

### 7.1 Tratamento da resina trocadora de íons

#### 7.1.1 Pré tratamento da resina

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

### 7.1.2 Pós tratamento da resina

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

## 7.2 Titulação de silício

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

Em cada uma das alíquotas foi adicionado 20 mL de água destilada e dissolvido 3,0 g de NaF (PA, Baker). Terminada a dissolução foi adicionado 33 gotas de HF (PA, Merck) e 40 gotas do coquetel de indicadores composto pela mistura de 1/1 (v/v) da solução alcoólica 0,1% (m/m) de fenolftaleína e da solução aquosa 0,2% (m/m) do azul de bromotimol. Com o uso de uma bureta foi adicionado algumas gotas da

solução aquosa de NaOH com concentração próxima de 3 mol/L, até obter-se uma coloração azul esverdeada. A seguir foi adicionado 200 mL de água destilada aquecida a 100 °C. Foi anotado o valor do volume ocupado pelo NaOH na bureta e adicionado novamente NaOH até que a solução apresentasse um azul intenso (desvio relativo 3%). A variação do volume do NaOH foi utilizada para a determinação da concentração de Si, sabendo-se que a titulação ocorre segundo a seguinte equação química:

