

SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

BRAGA, A.N.S.¹; FARIAS, R. M. C.¹; CORDEIRO, V.V.¹; NEVES, G.A.¹; LIRA, H.L.¹; MENEZES, R.R.¹

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Av.

Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

Alluskynha@hotmail.com

RESUMO

Nos últimos anos há um interesse considerável no estudo e aplicação da mulita, devido as suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, as quais estão correlacionadas com o método de síntese utilizado. Visando atingir melhores propriedades estruturais e morfológicas, muitos métodos de síntese vêm sendo estudados, onde destaca-se o método Pechini, que é hoje um dos métodos mais viáveis e bem sucedida técnica utilizada na preparação de materiais nanométricos. Sendo assim, este trabalho propõe a produção de pós de mulita pelo método Pechini. A influência de diferentes rotas de síntese foi investigada. O material foi sinterizado a 1100°C/2h, 1200°C/2h e 1400°C/2h, e caracterizado por difração de raios X (DRX) e análise térmica (TG/DTG e ATD). Os resultados mostraram que a rota de síntese não interferiu na formação das fases formadas, e a mulita para ambas as rotas, foi formada a partir de 1200°C.

Palavras-chave: Síntese, mulita e método Pechini.

INTRODUÇÃO

Mulita é a única fase cristalina estável no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sob pressão atmosférica^(1,2). Possui excelentes propriedades, dentre elas: baixa expansão térmica ($20/200^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), alta estabilidade térmica, baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), boa resistência mecânica e resistência à fluência, boa estabilidade em ambientes químicos severos, entre outras^(3,4). Além do fato de que, as matérias-primas para sua produção (ex: alumina, sílica, silicatos de alumínio, folhas de silicatos ricos em Al_2O_3 , argilas, entre outros) são vastamente encontradas na natureza⁽²⁾.

As propriedades das cerâmicas de mulita dependem, por sua vez, principalmente, da composição, pureza dos reagentes, da homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a mulita e do processo de síntese utilizado. Nesse sentido, muitos métodos de síntese vêm sendo estudados a fim de atingir melhores propriedades estruturais e morfológicas, tais como: sinterização reativa de pós de alumina e sílica⁽⁵⁾, processo sol-gel⁽⁶⁾, co-precipitação⁽⁷⁾, processos hidrotérmicos⁽⁸⁾ e processos de deposição química de vapor⁽⁹⁾.

Dentre os métodos de síntese utilizados na obtenção de mulita, destaca-se o método Pechini. Conhecido como uma rota de temperatura versátil e baixa, apresenta vantagens como alta eficiência e possibilidade de preparar composições complexas a uma temperatura relativamente baixa⁽¹⁰⁾.

Por outro lado, não se observa na literatura estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando o método Pechini. Assim, acredita-se que o desenvolvimento de mulita utilizando Pechini, é uma tecnologia inovadora, com elevado potencial tecnológico. Desta maneira o objetivo deste trabalho é a produção de mulita pelo método Pechini.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da mulita pelo método Pechini, foram analisadas duas rotas distintas de síntese. Na primeira rota, denominada de rota A, a síntese foi realizada da seguinte maneira: Foi adicionado 50 ml de água destilada e 50 ml de álcool etílico em um becker a uma temperatura de aproximadamente 70°C . Então o ácido cítrico foi adicionado. Posteriormente,

os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados. O agente polimerizante, etileno glicol, foi adicionado após homogeneização desta mistura prévia sob agitação contínua, e então foi aumentada a temperatura da placa até 120°C de forma a dar início, às reações de esterificação e poliesterificação e formação do gel.

Na segunda rota, denominada de rota *B*, a síntese se deu da seguinte maneira: Foi adicionado 25 ml de água destilada e 25 ml de álcool etílico em um becker, e então adicionado o TEOS, a uma temperatura de aproximadamente 70°C, onde essa solução permaneceu em agitação. Ao mesmo tempo, em outro becker, sob as mesmas condições, foi adicionado o nitrato de alumínio, que também permaneceu em agitação. Após total dissolução dos precursores, os mesmos foram misturados, e permaneceram sob agitação e aquecimento constantes, para total homogeneidade do sistema. Logo após, foi adicionado o ácido cítrico, de forma fracionada, e em seguida, adicionado o etileno glicol. A temperatura da placa foi aumentada para 120°C, formando o segundo gel de mulita.

Os dois géis formados, provenientes da rota *A* e da rota *B*, foram então pirolisados à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/ min. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados e passados em peneira malha #200. Os pós de mulita, das duas rotas, foram então calcinados nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1400°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Desta forma, os pós obtidos foram denominados em função da rota de síntese e da temperatura de calcinação. Os pós obtidos pela rota *A*, calcinados a 1100°C, 1200°C e 1400°C foram denominados G2/1100, G2/1200 e G2/1400, respectivamente. E os pós obtidos pela rota *B*, calcinados a 1100°C, 1200°C e 1400°C foram denominados G4/1100, G4/1200 e G4/1400, respectivamente.

Os pós de mulita obtidos da calcinação foram então submetidos à análises de difração de raios X. A análise foi realizada em difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação α do cobre e varredura de 10 a 70°. Paralelamente a calcinação do gel, foi realizada a caracterização do gel obtido através de análise térmica, a fim de avaliar as perdas de massa ocorridas durante o aquecimento do material. Essa análise foi realizada em um analisador térmico, modelo TA-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de

10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1000°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras G2/1100, G2/1200, G2/1400 sintetizadas pela rota A, nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1400°C, respectivamente. Onde os picos identificados por *M* estão relacionados com a fase cristalina mulita, os picos identificados por *A* com a α -alumina, por fim os identificados por *S* com a fase espinélio.

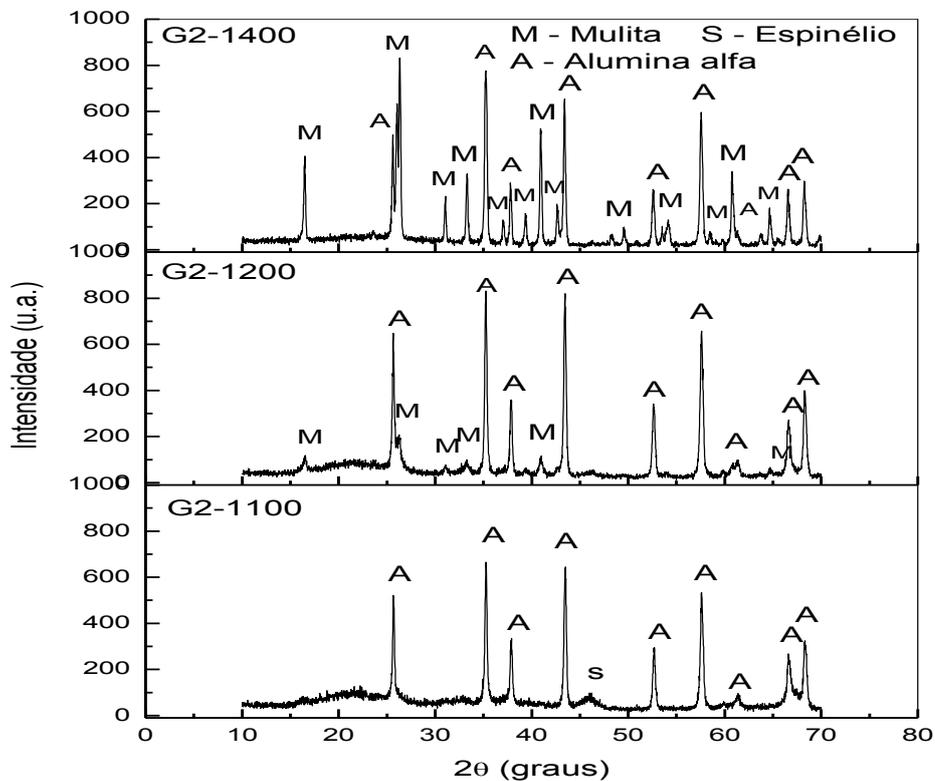


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras das amostras G2/1100, G2/1200 e G2/1400, sintetizadas pela rota A, nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1400°C/2h, respectivamente.

Analisando os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pela rota A, é possível observar que a amostra calcinada a 1100°C, apresenta picos característicos apenas da fase α -alumina (ficha padrão JCPDS 46-1212), com

apenas um discreto pico de espinélio $Al_{1,9}Si_{0,05}O_{2,95}$ (ficha padrão JCPDS 37-1483), indicando que a temperatura de 1100°C não foi suficiente para a formação da fase mulita. O desenvolvimento de fase espinélio durante a síntese de mulita é bem conhecida na literatura, sendo caracterizada como uma fase intermediária, precursora, que se desenvolve em alguns sistemas (dependendo das matérias-primas utilizadas e condições de aquecimento) durante a síntese da mulita. No presente estudo o seu aparecimento em temperatura da ordem de 1100°C indica que provavelmente os átomos Al e Si não estão intimamente associados em um nível atômico, sendo necessário o aquecimento em maiores temperaturas para a formação da mulita.

Com a elevação da temperatura para 1200°C, já é possível identificar a fase mulita (ficha padrão JCPDS 15-0776), porém observa-se picos referentes à fase α -alumina, sendo esta a fase majoritária. Com o aumento da temperatura para 1400°C, os picos característicos da fase mulita se tornam mais pronunciados, indicando um aumento na sua quantidade no sistema estudado.

Com o aumento da temperatura o processo de difusão dos íons metálicos aumenta, favorecendo a formação da fase desejada, no entanto, a amostra G2-1400, ainda possui a α -alumina como fase secundária. Esse fato é explicado, provavelmente, pelo fato de que, os íons metálicos em solução interagem com o ácido cítrico em maior ou menor grau. Onde esse grau de interação é medido pela relação entre os íons quelatados e os íons livres, denominada constante de estabilidade⁽¹¹⁾. Como o alumínio possui elevado índice de estabilidade, apresenta também alta interação com o ácido cítrico, enquanto o silício apresenta baixo índice de estabilidade, e conseqüentemente baixa interação com o ácido cítrico. Dessa forma, o que possivelmente pode estar ocorrendo nesta reação é que o íon alumínio formou o quelante com o ácido cítrico, enquanto o íon silício permaneceu na solução, com isso os íons de silício e alumínio foram separados durante a síntese ao invés de serem unidos (em um nível atômico), dificultando a formação da mulita. Uma maior intimidade, em nível atômico, entre os íons metálicos, favorece o desenvolvimento da mulita, no entanto não é isso que se observa, verificando a formação de grande quantidade de alumina, como se a alumina estivesse isolada do silício durante o aquecimento, reforçando a hipótese que a

constante de estabilidade do Si é baixo e que o Si e o Al estão “isolados” no gel pelo ester formado durante a gelificação.

Tentando solucionar tal problema, a síntese da mulita foi feita pela rota B, onde os precursores da alumina e da sílica (nitrato de alumínio e TEOS) foram mantidos em solução sob agitação, antes da adição do ácido cítrico, visando à formação da ligação Si-O-Al, facilitando o início da mulitização.

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios X das amostras G4/1100, G4/1200 e G4/1400, sintetizadas pela rota B, nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1400°C/2h, respectivamente. Onde os picos identificados por *M* estão relacionados com a fase cristalina mulita, os picos identificados por *A* com a α -alumina, por fim os identificados por *S* com a fase espinélio.

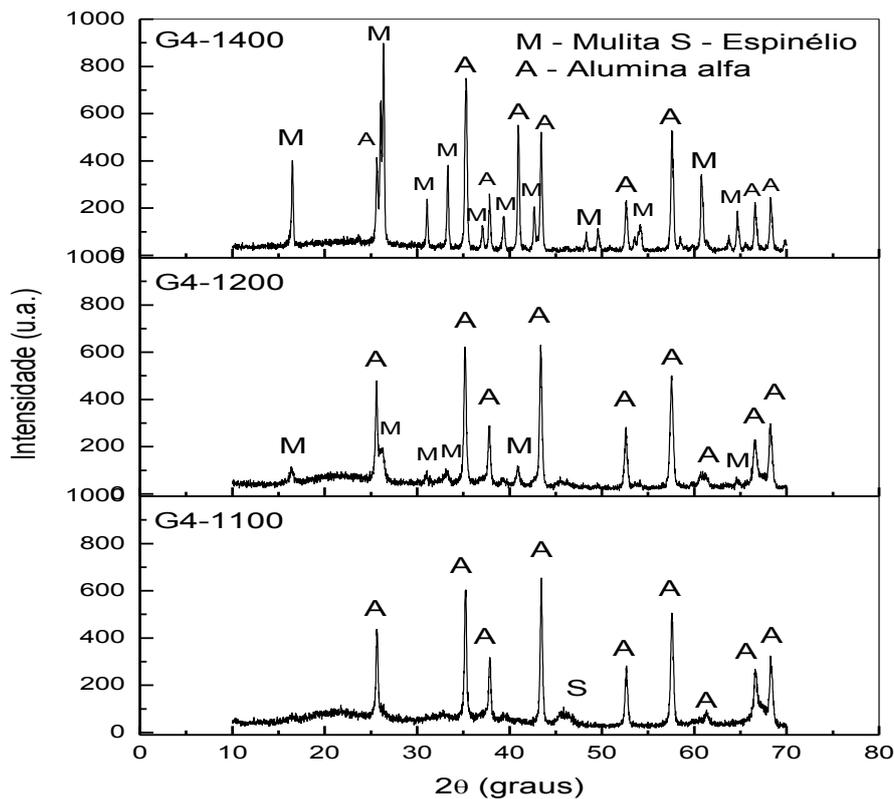


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras das amostras G4/1100, G4/1200 e G4/1400, sintetizadas pela rota B, nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1400°C/2h, respectivamente.

Observando os difratogramas da Figura 2, das amostras sintetizadas pela rota B, percebe-se que estas apresentam o mesmo perfil dos difratogramas das amostras sintetizadas pela rota A, ilustrando exatamente as mesmas fases formadas, para cada temperatura estudada. Ou seja, para a amostra G4/1100, houve a formação apenas da α -alumina com discreta formação de espinélio. E com a elevação da temperatura para 1200°C e 1400°C ocorre a formação da fase mulita, porém, ainda com formação de α -alumina. O que mostra que a variação nas rotas de síntese não interferiu na formação das fases. Ou seja, apesar dos íons terem sido adicionados antes na solução, isso não foi suficiente para formação da ligação Si-O-Al, possivelmente o tempo, usado neste trabalho (aproximadamente 20 minutos) para interação desses íons foi insuficiente para o desenvolvimento de ligações Si-O-Al.

Outro fator, que provavelmente colaborou para tais resultados, foi o fato de que neste trabalho usamos a relação entre o ácido cítrico e os cátions metálicos de 3:1, o que favoreceu o aumento da rede polimérica em relação aos íons metálicos, com isso, foi aumentada ainda mais a distância entre os íons Si e Al, dificultando a formação da fase desejada.

Como a rota de síntese não interferiu na formação das fases, foi escolhida apenas a amostra sintetizada pela rota A para a realização da análise por TG/DTG e ATD, a fim de verificar o comportamento térmico que pode sofrer ao longo do seu aquecimento frente a sua estabilidade

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas TG/DTG e ATD em função da temperatura, respectivamente.

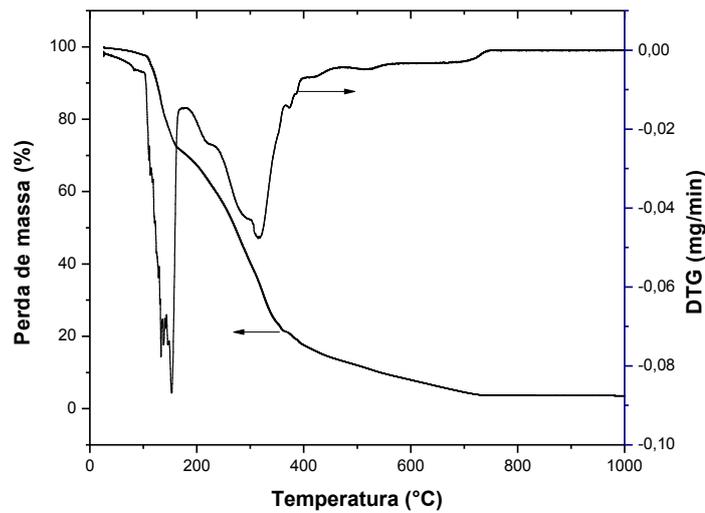


Figura 3: Curvas de TG/DTG do G2 sintetizado pelo método Pechini

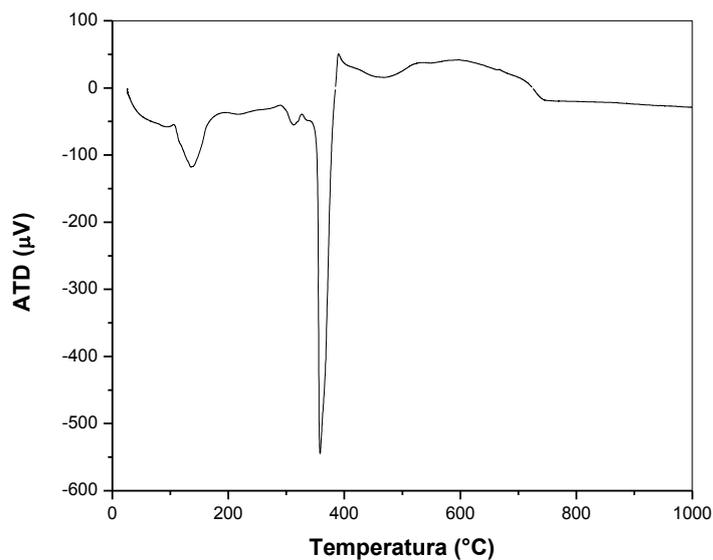


Figura 4: Curva de ATD do G2 sintetizado pelo método Pechini.

Pode-se observar por meio da Figura 3, que a curva referente à TG da amostra G2, apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro que ocorre na faixa de 100°C à 160°C corresponde a perda de água presente no material. O segundo e principal evento, que ocorre na faixa de 160°C à 720°C, a qual se observa a maior perda de massa, referente a decomposição térmica dos precursores metálicos (TEOS e nitrato de alumínio), liberando óxidos de carbono e nitrogênio na forma de gás, e da matéria orgânica ainda presente no

material relacionada ao ácido cítrico e ao etileno glicol adicionados ao sistema. A partir de 730°C, a perda de massa permanece constante. Com isso, o material teve uma perda de massa total igual a 96,4%.

A curva de ATD do gel (Figura 4), apresenta vários picos endotérmicos, dois de maior intensidade e outros menores, em faixas associadas a perdas de massa. O que esta relacionada ao fato das decomposições observadas no gel serem eventos endotérmicos, quando em atmosfera inerte. A curva de ATD também mostra que a grande perda de material ocorre até aproximadamente 450°C. Dessa forma, o gel sintetizado foi pirolisado na temperatura de 450°C, visando a eliminação da matéria orgânica antes das calcinações.

CONCLUSÕES

Mediante os resultados obtidos, tem-se às seguintes conclusões:

A mulita foi formada através do método Pechini, a partir da temperatura de 1200°C. A variação nas rotas de síntese do método Pechini, não alteraram a formação da fase desejada, sendo necessário a modificação das rotas de síntese estudadas, visando a obtenção da mulita como fase pura, em temperaturas de síntese mais baixas. E as análises de TG/DTG e ATD confirmam a liberação de água e gases, com ruptura da cadeia polimérica, para posterior formação da fase desejada.

REFERÊNCIAS

- (1)AKSAY, L.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. Mullite for structure, electronic, and optical applications. J. Am. Ceram. Soc., v.74, p.2343-2358, 1991.
- (2)SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite- A review. J. Eur. Ceram. Soc., v.28, p. 329-344, 2008.
- (3)DOKKO, P.C.; PASK, J.A.; MAZDIYASNI, K.S. High-temperature mechanical properties of mullite under compression. J. Am. Ceram. Soc., v.60, 1977.
- (4) JAYMES, I.; DOUY, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, J.P. Characterization of mono and diphasic mullite precursor powders prepared by aqueous routes, Al

and Si MAS-NMR spectroscopy investigations. J. Mater. Sci., v.31, p.4581-4589, 1996.

(5) SACKS, M. D.; WANG, K.; SCHEIFFLE, G.W.; BOZKURT, N. Effect of composition on mullitisation behavior of α -alumina/silica micro composite powders. J. Am. Ceram. Soc., v.80, p.663-672, 1997.

(6) AMUTHARANI, D.; GNANAM, F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. Mater. Sci. Eng., v.264, p. 254-261,1999.

(7) CHAUDHURI, S.P.; PATRA, S.K. Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite. Trans. J. Br. Ceram. Soc., v.97, p.105-111, 1997.

(8) SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M., YANAGUCHI, T. Mullite powder from hidrothermal processing. J. Am. Ceram. Soc., p. 287-317, 1990.

(9) HIRATA, Y.; AKSAY, I.A.; KURITA, HORI, S.; KAJI, H. Processing of mullite powders processed by CVD. J. Am. Ceram. Soc., p. 323-338,1990.

(10) MACALIK, L.; TOMASZEWSKI, P. E.; LISIECKI, R.; HANUZA, J. The crystal structure, vibrational and luminescence properties of the nanocrystalline $\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ obtained by the Pechini method. J. Solid State Chem., v. 181, p. 2591-2600, 2008.

(11) WALCO, S.A. Todo sobre los Quelatos, Cartilla-Quelatos. Colombia, v.10, 1997.

SYNTHESIS OF MULLITE BY PECHINI METHOD

ABSTRACT

In recent years there has been considerable interest in the study and application of mullite, due to their chemical, physical and mechanical properties, which are correlated with the synthesis method used. Aiming to achieve better structural and morphological properties, many synthetic methods have been studied, which highlights the Pechini method, which is today one of the most viable methods and successful technique used in the preparation of nanomaterials. Thus, this paper proposes the production of mullite powders by the Pechini method. The influence of different routes of synthesis was investigated. The material was sintered at 1100°C/2h, 1200°C/2h and 1400°C/2h, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG / DTG and DTA). The results showed that the route of synthesis did not interfere in the formation of phases formed, and mullite for both routes, was formed from 1200°C.

Key-words: Synthesis, mullite and Pechini method.