

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SECAGEM EM ESTUFA NA SÍNTESE DE MULITA POR UMA ROTA SOL-GEL

Veruska do Nascimento Simões¹, José Rosa de Souza Farias², Valdeci Bosco dos Santos²,
Aluska do Nascimento Simões Braga¹

¹Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabsMaC), Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, PB, Brasil

²Depto de Engenharia de Materiais, UFPI, Teresina - PI, Brasil.

Resumo: Este trabalho propõe a síntese de mulita por sol-gel, analisando a influência do tempo de secagem em estufa da solução. As amostras foram sintetizadas a 1100 e 1200°C, variando o tempo de secagem em estufa e, posteriormente, caracterizadas por difração de raios X e análise térmica. Os resultados mostraram que a fase só é formada em 1200 °C, independente do tempo de secagem em estufa. As amostras de mulita sintetizadas apresentaram cristalinidade entre 84,5 e 90,6 % e perdas de massa em duas etapas.

Palavras-chave: Síntese; mulita; sol-gel

INTRODUÇÃO

Mulita é uma fase cristalina altamente pesquisada no sistema binário alumina/sílica devido às suas propriedades físicas superiores, como baixa constante dielétrica, baixa expansão térmica, excepcional resistência à fluência, alta resistência ao choque térmico e notável estabilidade térmica (Behera e Bhattacharyya, 2021; Schneider e Komarneni, 2006; Ebadzadeh, 2003).

O primeiro diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ foi publicado em 1909 por Shepherd *et al.* Até o momento (1909), acreditava-se que esse composto binário estável se referia à fase silimanita, cuja fórmula molecular é $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Em 1924, Bowen e Greig mostraram que o aluminossilicato estável presente no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ tem composição $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (3/2) ao invés de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (1/1). Eles descobriram cristais do mineral com fase 3/2 em rochas naturais da ilha de Mull, na Escócia. A sua ocorrência nesta ilha foi o resultado de atividades vulcânicas, que propiciaram o contato entre o magma superaquecido com sedimentos rochosos ricos em Al_2O_3 , produzindo assim o mineral a altas temperaturas (Aksay *et al.*, 1991; Schneider *et al.*, 2008). Bowen e Greig (1924) então propuseram denominar este mineral de mulita.

O material mulita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (Schneider *et al.*, 1994) e teor variado de alumina, caracterizando-se como uma solução sólida.

A estrutura cristalina da mulita é uma estrutura similar a da silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) modificada por defeitos (Angel e Prewitt, 1986). A diferença nas estruturas se deve aos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício ou alumínio. Na silimanita esses sítios são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita esses sítios são desordenados, podendo cada sítio tetraédrico de SiO_4 ser coordenado tanto por um sítio tetraédrico de SiO_4 e dois tetraédricos de AlO_4 , ou dois sítios de SiO_4 e um de AlO_4 , ou ainda, por três sítios tetraédricos de AlO_4 (Schmucker *et al.*, 2005).

A mulita estequiométrica, ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) de estrutura tipo ortorrômbica é formada por cadeias octaédricas de AlO_6 que compartilham seus vértices entre si e são interligados por tetraedros de AlO_4 ou SiO_4 formando cadeias duplas paralelamente ao eixo c (Aksay, *et al.*, 1991; Schneider, *et al.*, 2008; Angel e Prewitt, 1986). A mulita estequiométrica é obtida pela substituição dos íons Si^{+4} por íons Al^{+3} dentro dos sítios tetraédricos e para compensação na carga positiva é criada uma lacuna de oxigênio.

Ao longo dos anos, uma variedade de diferentes rotas de síntese têm sido utilizadas para preparação e investigação do padrão de formação da mulita. No sistema convencional $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a mulita pura é sintetizada a temperaturas superiores a 1500 °C sob condições de alta pressão e a 1650 °C à pressão atmosférica (Fenstermacher e Hummel, 1961; Anilkumar, *et al.* 1998; Mazdiyasn e Brown, 2006). A redução da temperatura de síntese da mulita,

preservando a sua pureza, tornou-se um importante foco de pesquisa.

A técnica de solução-sol-gel ganhou importância e tem sido amplamente empregada para a síntese de pós de mulita (Braga *et al.* 2025; Braga *et al.* 2021; Simões *et al.*, 2020; Braga *et al.* 2020). Ao contrário dos métodos tradicionais que dependem de minerais naturais ou partículas de sílica e alumina de tamanho micrométrico, o processo sol-gel aproveita a mistura atômica, molecular ou em nanoescala de componentes para reduzir a distância de difusão, permitindo a síntese de pós de mulita em temperaturas mais baixas ou em períodos curtos (Schneider e Komarneni, 2006).

O processamento sol-gel é uma rota de síntese baseada em solução, empregada para obter materiais híbridos, materiais cerâmicos, orgânicos-inorgânicos e vidros como pós, aerogéis, fibras, ou filmes. Como uma rota de síntese em solução, possui várias vantagens em relação às rotas tradicionais de processamento de materiais, tais como: temperaturas mais baixas, homogeneidade química acima da média, controle de estequiometria, criação de nanopartículas de geometria restrita, alta pureza dos produtos, etc. (Chaturvedi e Islam, 2021). Essa metodologia incorpora a transformação de nada mais que um líquido (sol) em um sólido (gel). Isso ocorre quando o precursor passa por uma série de reações de hidrólise e condensação para criar uma barreira coloidal, após a qual as partículas se solidificam em uma nova fase, que nada mais é do que o gel. As reações de condensação ocorrem após o início das reações de hidrólise. Uma alta concentração de espécies hidrolisadas excita uma maior taxa de condensação (Chaturvedi e Islam, 2021). Quando as reações de condensação ocorrem, um sistema tridimensional se forma abrangendo o volume do sol. Isso resulta em um aumento na viscosidade do sol (Goyal e Gupta, 2019). Após um determinado tempo, ocorre um aumento absurdo da viscosidade; além disso, o tempo é considerado como 'tempo de gelificação'. O tempo de gelificação depende das características e da quantidade dos reagentes e da temperatura em que a gelificação é executada, catalisador empregado, tipos e quantidades de solventes, valores de pH, etc (Goyal, e Singh, 2020).

Assim, um grande número de parâmetros pode influenciar as propriedades finais dos materiais sintetizados pela rota sol-gel. Deste modo, este trabalho propõe investigar a influência do tempo de secagem da solução em estufa, na formação da fase mulita, por tal rota.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de mulita foram preparadas por uma rota sol-gel, utilizando-se como precursores nitrato de

alumínio nona-hidratado (Neon, 98%) e tetraetilortossilicato (TEOS, Fluka, 99%). Os precursores foram utilizados de modo a se obter uma proporção de Al:Si de 3:1. Foi utilizado como solvente o álcool etílico (Santa Cruz, PA). Inicialmente, 100 ml do solvente foi aquecido à 60 °C, em seguida, foram adicionados 19,51 ml de TEOS e 105,52 g de nitrato de alumínio. Esse sistema foi agitado durante 5 minutos a 60 °C, e então colocado em estufa para formação do gel. O tempo de permanência na estufa foi variado em 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas, com temperatura controlada em 60°C. Os géis obtidos foram calcinados a 450 °C durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados, passados em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e calcinados nas temperaturas de 1100 e 1200 °C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção da fase mulita.

A Figura 1 apresenta o fluxograma da síntese.

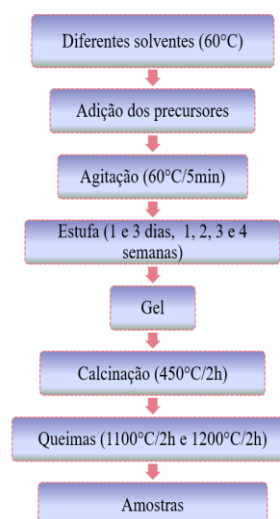


Figura 1: Fluxograma da síntese.

As amostras foram denominadas de Etil, acompanhadas das siglas 1D, 3D, 1S, 2S, 3S, 4S, referentes à um dia, três dias, uma semana, duas semanas, três semanas e quatro semanas de secagem em estufa, respectivamente.

Os materiais foram analisados por difração de raios X (Shimadzu, XRD-6000, CuK α) para identificação das fases presentes e cálculo de cristalinidade. Na identificação das fases componentes das amostras foram utilizadas fichas do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). A cristalinidade foi obtida no programa da Shimadzu Crystallinity o qual utilizou o coeficiente de correção Lorentz, onde foi possível calcular o percentual de fase cristalina. Foram caracterizados também por análise termogravimétrica

e diferencial (TG/ATD, Shimadzu, TA-60), em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10°C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2a e 2b ilustram os difratogramas de raios X das amostras, variando o tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100 e 1200°C/2h, respectivamente.

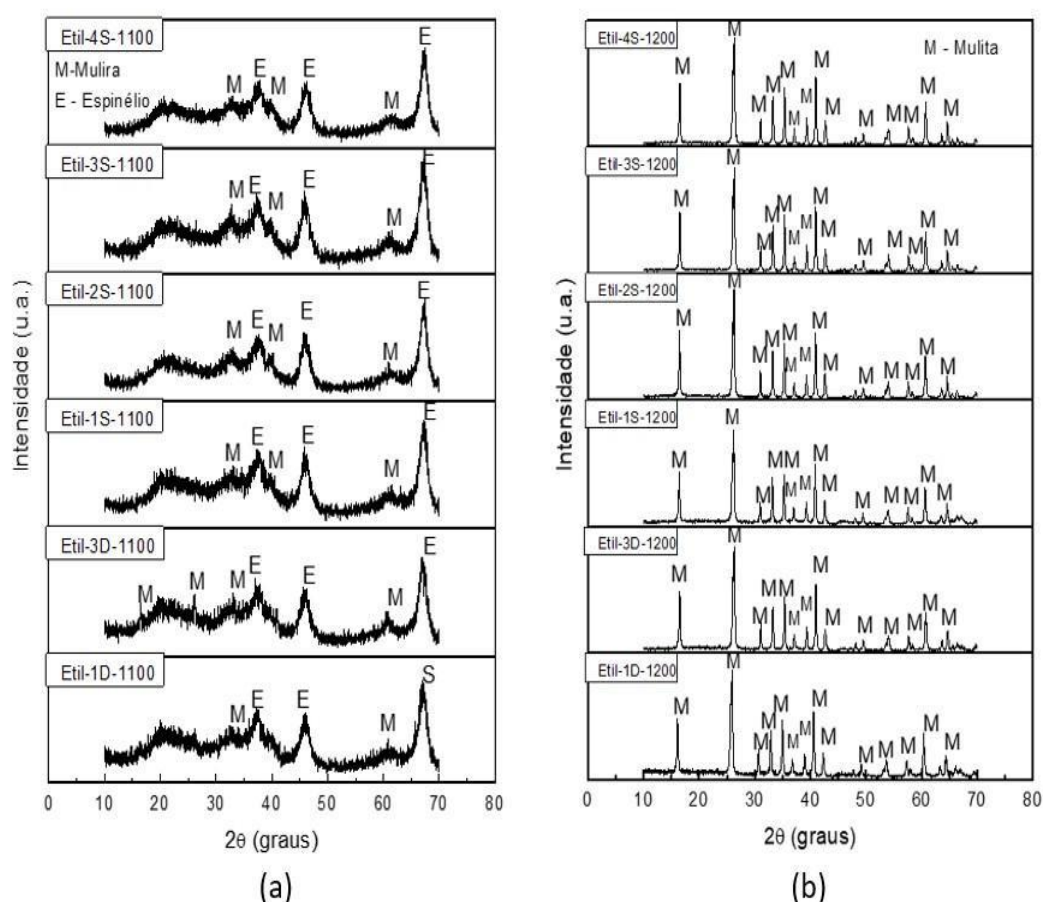


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h

Analisando os difratogramas da Figura 2(a), percebe-se a formação de algumas bandas referentes ao início da cristalização da mulita, de espinélio e grandes bandas amorfas. Porém, estudos anteriores mostram a formação da mulita em 1100°C, em condições de síntese semelhantes à deste trabalho (Braga *et al.*, 2025). Possivelmente, isso ocorreu pois no presente trabalho foi utilizado uma maior quantidade dos reagentes, resultando em uma maior concentração da solução, comparada com os dados da literatura (Braga *et al.*, 2025). Desta forma, devido à alta concentração da solução, a viscosidade aumentou rapidamente, prendendo os íons numa rede rígida tridimensional, dificultando sua interação e a formação da mulita. Assim, a solução preparada ficou muito concentrada e

ocorreu maior heterogeneidade química no sistema, o que foi refletido em uma cinética de reação mais lenta.

Com o aumento da temperatura para 1200°C (Figura 2b), há o aumento da energia cinética do sistema, possibilitando a interação entre os íons, formando a mulita.

A Tabela 1 apresenta os valores de cristalinidade das amostras, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100 e 1200°C/2h. Como exibido nos difratogramas da Figura 1, as amostras aumentam a cristalinidade com a elevação da temperatura. Porém não se observa alterações significativas na cristalinidade das amostras com o tempo de permanência em estufa (1 e 3 dias, 1,

2, 3 e 4 semanas), para ambas as temperaturas de calcinação.

Tabela 1. Cristalinidade das amostras, variando o tempo de permanência em estufa de 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100 e 1200°C.

Amostras	Cristalinidade (%)	
	1100°C	1200°C
Etil-1D	31,1	88,9
Etil-3D	34,5	84,5
Etil-1S	29,0	88,0
Etil-2S	29,5	91,4
Etil-3S	30,6	90,6
Etil-4S	28,2	90,6

A Figura 3 ilustra as curvas de TG e ATD das amostras, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas.

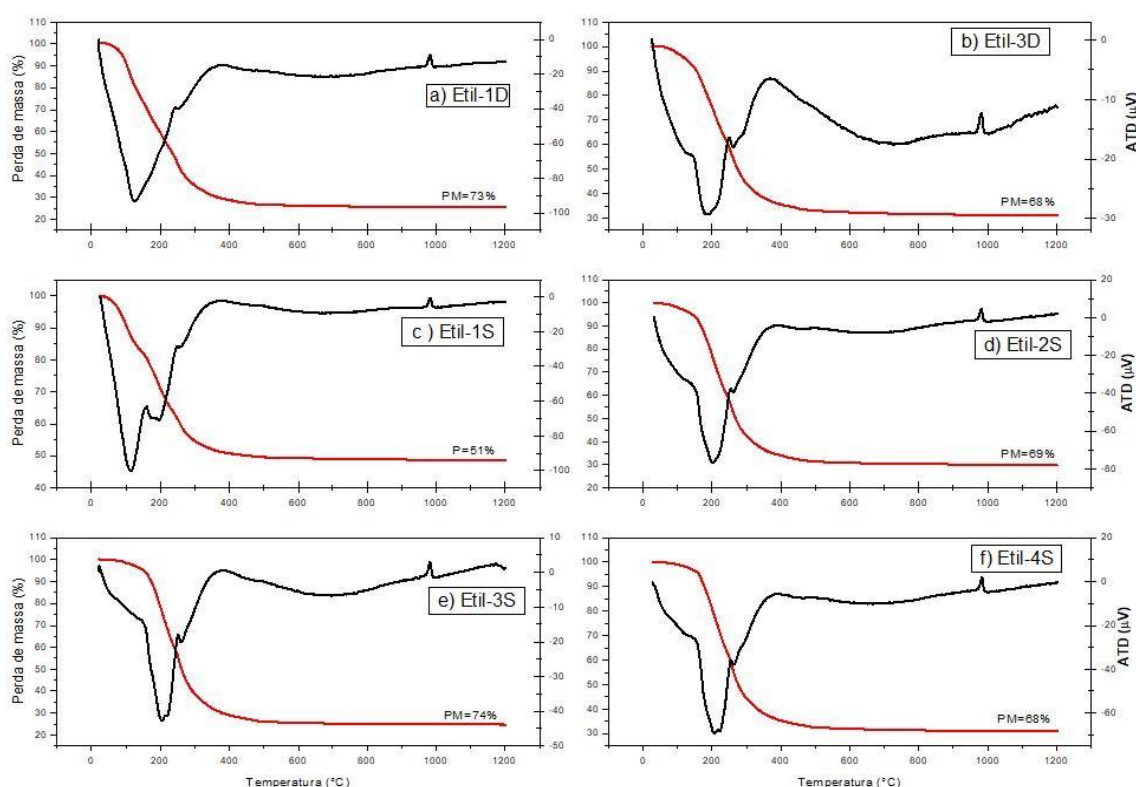


Figura 3. Curvas de TG e ATD das amostras, variando o tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas

De acordo com as curvas de TG, as amostras apresentaram um comportamento térmico que ocorreu em duas etapas, com faixas de temperaturas semelhantes, independente do tempo de permanência em estufa. Sendo a primeira etapa de 40 à 255°C para 1 dia em estufa, de 60 à 255°C para 3 dias, de 50 à 252°C para 1 semana, de 67 à 255°C

para 2 semanas, de 70 à 252°C para 3 semanas e de 85 à 252°C para 4 semanas em estufa, correspondendo a eliminação da água e do álcool. A segunda etapa ocorreu de 255 à 475°C para 1 dia, de 255 à 475°C para 3 dias, 252 à 470°C para 1 semana, de 255 à 487°C para 2 semanas, de 252 à 495°C para 3 semanas e de 252 à 500°C para 4 semanas em



estufa, correspondendo a combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos. As perdas de massa foram de 73%, 68%, 51%, 69%, 74%, 68%, referente a 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas em estufa, respectivamente.

Todas as curvas de ATD apresentaram perfis semelhantes, independente do tempo de permanência em estufa das amostras, possuindo uma banda endotérmica em aproximadamente 200 °C referente as perdas de massa pela eliminação da água e do álcool, combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos; e dois picos exotérmicos, em aproximadamente 400 e 985°C, referentes a formação dos óxidos de alumínio e silício e a cristalização da mulita, respectivamente.

CONCLUSÃO

A rota sol-gel usando álcool etílico como solvente foi eficaz na obtenção da fase mulita. A variação do tempo de permanência em estufa não influenciou a formação da fase. Porém, a alta concentração da solução diminuiu a cinética de cristalização. A temperatura de calcinação de 1200 °C foi a indicada na obtenção da fase desejada, com elevada cristalinidade. Todas as amostras apresentaram decomposição térmica em duas etapas, em faixas de temperaturas semelhantes e referentes as mesmas perdas de massa.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pela disponibilização de infraestrutura e recursos essenciais para a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

- Anilkumar, G.M.; Mukundan, P., Warriar, K.G.K. **Low temperature mullitization in boehmite tetraethoxysilane gel precursor containing γ -alumina and mullite nucleating seeds**, Chem. Mater. 10, 1998.
- Angel, R.J.; Prewitt, C.T. Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure. **American Mineralogist**, v.71, p.1476-1482, 1986.
- Behera, P.S.; Bhattacharyya, S. **Effect of different alumina sources on phase formation and densification of single-phase mullite ceramic – Reference clay alumina system**, Mater. Today Commun. 26, 2021.
- Bowen, N.L.; Greig, J.W. The system Al_2O_3 - SiO_2 . **Journal of the American Ceramic Society**, v.7, p.238-410, 1924.
- Braga, A.N.S.; Farias, J.R.S.; Feitosa, R. P.; Simões, V.N.; Lira, H.L.; Neves, G. A.; Menezes, R., **Síntese de mulita por uma rota sol - gel**. Desafios: Revista

interdisciplinar da universidade federal do Tocantins, v. 12, p. 1-18, 2025.

Braga, A.N.S.; Carvalho, G. K. G.; Lira, H.L.; Neves, G. A.; Menezes, R. **Influência de diferentes solventes na síntese de mulita por sol-gel**. Materia-Rio de Janeiro, v. 26, p. 1, 2021.

Braga, A.N.S.; Carvalho, G. K. G.; Simoes, V. N.; Menezes, R. **Structural evaluation of Mulita Synthesized by the Sol-Gel method**. Brazilian Journal of Development, v. 6, p. 69078-69087, 2020.

Chaturvedi, R.; Islam, A. **SOL-GEL synthesis of mullite coatings**. Materials Today: Proceedings. v. 37, 2021.

Ebadzadeh, T.; **Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties**, Materials Science and Engineering: A 355, 2003.

Fenstermacher, J.E.; Hummel, F.A. **High-temperature mechanical properties of ceramic materials: IV, sintered mullite bodies**, J. Am. Ceram. Soc. 44, 1961.

Goyal, M.; Gupta, B. **Analysis of shape, size and structure dependente thermodynamic properties of nanowires**, High Temperatures-High Pressures. v. 48, 2019.

Goyal, M.; Singh, M. **Size and shape dependence of optical properties of nanostructures**, Appl. Phys. A, v. 126, 2020.

Mazdiyasn, K.S.; Brown, L.M. **Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite)**, J. Am. Ceram. Soc. 55, 2006.

Schneider, H.; Komarneni, S.E. **Mullite**, John Wiley & Sons, 2006.

Schneider, H.; Schreuer, J.; Hildmann, B. Structure and properties of mullite- A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p. 329-344, 2008.

Schneider, H.; Okada, K.; Pask, J. **Mullite and mullite ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1994.

Schmucker, M.; Schneider, H.; Mackenzie, K.J.D.; Smith, M.E.; Carrol, D.L. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Distribution in tetrahedral double chains of mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, p.2935-2937, 2005.

Shepherd, E. S.; Rankin, G. A.; Wright, W. The binary system of alumina and silica, lime and magnesia. **American Journal of Science**, v.28, p.301, 1909.



Simões, V. N.; Carvalho, G. K. G.; Farias, J. R. S.; Braga, A. N. S. **Use of Tetrahydrofuran (THF) as a solvent in the synthesis of mullite by Sol Gel.** Brazilian Journal of Development, v. 6, p. 73056, 2020.