ANÁLISE DO USO DE DIFERENTES SOLVENTES E DO TEMPO DE SECAGEM NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO SOL-GEL

Veruska do Nascimento Simões[1], José Rosa de Souza Farias[2], Valdeci Bosco dos Santos[2], Aluska do Nascimento Simões Braga[1]

[1]Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabsMaC), Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, PB, Brasil
[2]Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina - PI, Brasil.

Resumo: Este trabalho propõe a síntese de mulita por sol-gel, analisando a influência do álcool isopropílico e do tetrahidrofurano (THF) como solventes, além da variação do tempo de secagem em estufa. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e análise térmica. Os resultados mostraram que a fase mulita só é formada em 1200 °C, para todos os solventes e independente do tempo de secagem em estufa, porém o uso do THF resulta em maior heterogeneidade das amostras.

Palavras-chave: Síntese; mulita; sol-gel

INTRODUÇÃO

Como consequência de sua raridade mineralógica e em função de suas excelentes propriedades físicas, os depósitos naturais de mulita não conseguem atender ao crescimento da demanda, tornando, assim, a síntese desse material a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2, cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada (Mazdiyasni e Brown, 1972; Tuan e Chen, 2001; Kong *et al*., 2004; Lee e Rainforth, 1994; Behera e Bhattacharyya, 2021).

Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente, mulita sintética é produzida por vários métodos (Sacks *et al*., 1997; Amutharani e Gnanam, 1999; Chaudhuri e Patra, 1997; Somiya *et al*., 1990; Hirata *et al*., 1990; Wang *et al*., 2026).

Os mecanismos das reações para a formação da mulita podem variar consideravelmente de acordo com os precursores e os métodos empregados (Schneider *et al*., 1994). Precursores quimicamente sintetizados se convertem em mulita em uma faixa de temperatura entre 850 e 1350°C, sendo que, a sua escala de homogeneidade química é quem determina o mecanismo de formação da mulita e, consequentemente, a sua temperatura de cristalização. Quando há um alto grau de homogeneidade, a temperatura de início de formação da mulita é baixa (Osawa, 2004), no entanto, quando há heterogeneidade ou segregações, mesmo utilizando precursores químicos, a temperatura de formação da mulita é consideravelmente aumentada, podendo atingir temperaturas superiores a 1400°C.

Em se tratando dos métodos químicos utilizados na obtenção da mulita, todos consistem em colocar íons alumínio e silício em contato íntimo, de preferência com a estrutura Al-O-Si já formada. Para isso, utilizam-se reações químicas entre diversos tipos de compostos. Por exemplo, no método sol-gel, que se baseia na mistura de íons de Al e Si, visando o contato em nível nanométrico das espécies através de processos de gelificação, o mecanismo de mulitização para partículas coloidais não difere do proposto para mistura de partículas micrométricas. A homogeneidade em nível atômico dos precursores favorece a reação de mulitização em virtude de diversos fatores. Primeiramente, compostos nanométricos são mais reativos facilitando a dissolução das partículas de alumina que ocorre na interface entre as partículas de sílica e alumina. O aumento da área superficial acelera a reação (Ismael, 2006). Outro fator relevante é que a quantidade estequiométrica para mulitização de íons alumínio e silício em grãos pequenos pode ser alcançada com a dissolução de menores quantidades de alumina (Sacks *et al*., 1997). O terceiro aspecto está relacionado com as partículas pequenas, uma vez que estas não precisam difundir grandes dimensões (Schneider *et al*., 1994).

Com base nas observações da literatura, verifica-se que o método químico mais utilizado para produção de mulita é o método sol-gel (Chu *et al*., 1997; Braga *et al*, 2025; Braga *et al*, 2021; Simões *et al*, 2020; Braga *et al*, 2020), que faz com que a temperatura mínima de formação de mulita seja inferior à temperatura utilizada pelos métodos convencionais. Porém, 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 de diferentes solventes e 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. Foram utilizados como solventes o álcool isopropílico (Cinética, PA), e o tetrahidrofurano (THF, Nuclear, 99%).

Inicialmente, 100 ml de cada solvente em estudo foi aquecido a 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 (0,074 mm), 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.

As amostras foram denominadas de Iso e THF, quando foram usados os solventes álcool isopropílico e o THF, respectivamente, 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, CuKα) 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 Cristalinity 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 1(a) e 1(b) ilustram os difratogramas de raios X das amostras Iso e THF, que usaram álcool isopropílico e THF como solventes, respectivamente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h.

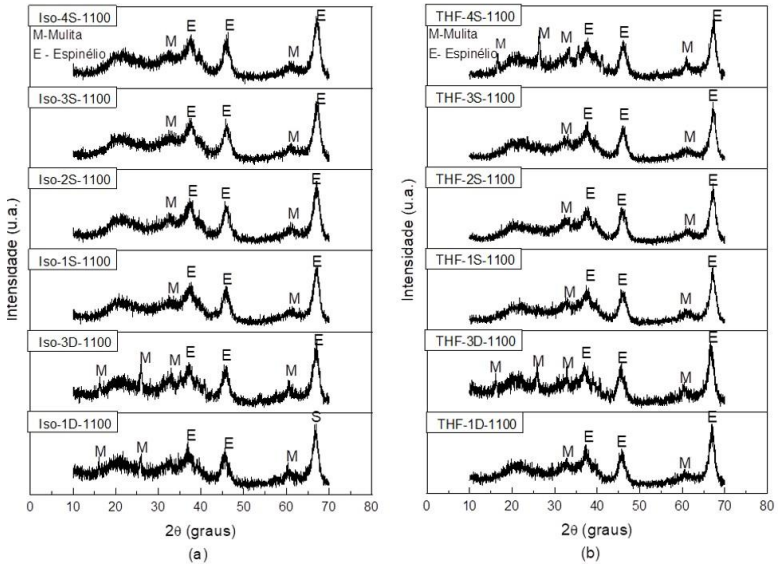


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras Iso (a) e THF (b), que usaram álcool isopropílico e THF como solventes, respectivamente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 1, percebe-se comportamento similar para ambos os solventes, ou seja, em 1100 °C a amostra é praticamente amorfa, com formação de alguns picos referentes ao início da cristalização da mulita e de espinélio. Todavia, estudos anteriores mostram a formação da mulita em 1100° C, em condições de síntese semelhantes à deste trabalho, e usando os mesmos solventes (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, com a elevação da concentração, a quantidade de solvente foi diminuída, aumentando a viscosidade da solução, dificultando a dissolução e posterior interação dos íons, e consequentemente, a formação da fase mulita.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores de cristalinidade da amostra Iso e da amostra THF, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h. Observou-se que na amostra Iso, o aumento do tempo em estufa tende a diminuir a cristalinidade da amostra, como pode ser visto através dos padrões de difração, que apresentaram mais picos referentes ao início da cristalização da mulita, para 1 e 3 dias. Este comportamento não está bem claro e pode estar associado a decomposição do espinélio para formação da mulita com o decorrer das semanas, mas que não se completou formando mulita, em virtude da elevada viscosidade do gel, fazendo com que após 4 semanas diminuísse a quantidade de espinélio, mas não ocorresse um aumento significativa de mulita (possivelmente apenas alguns núcleos nanométricos). Para a amostra THF, o aumento do tempo em estufa não alterou significativamente a cristalinidade da amostra.

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

Amostra	**Cristalinidade (%)**
	Iso (1100°C)
Iso-1D	40,9
Iso-3D	37,5
Iso-1s	29,1
Iso-2s	28,1
Iso-3s	25,9
Iso-4s	32,4

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

Amostra	**Cristalinidade (%)**
	THF (1100°C)
THF-1D	31,2
THF-2D	39,5
THF-1s	24,6
THF-2s	28,7
THF-3s	27,7
THF-4s	30,6

As Figuras 2(a) e 2(b) ilustram os difratogramas de raios X das amostras Iso e THF, que usaram álcool isopropílico e THF como solventes, respectivamente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1200°C/2h.

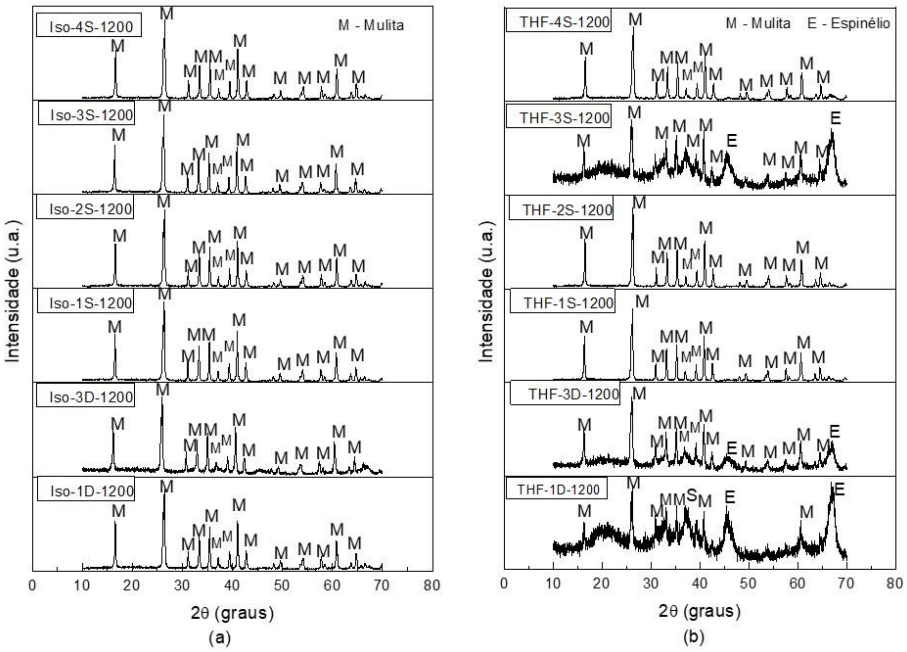


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras Iso (a) e THF (b), que usaram álcool isopropílico e THF como solventes, respectivamente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1200°C/2h.

Analisando os difratogramas da Figura 2, nota-se que, para ambos os solventes, com a elevação da temperatura para 1200°C, a cinética da reação é aumentada, favorecendo a formação da fase mulita. Porém, ao se utilizar o THF como solvente, apenas as amostras que ficaram na estufa a partir de 1 semana apresentaram difratogramas mais cristalinos, semelhantes aos obtidos com o uso do álcool como solvente, o que pode estar relacionado a elevada heterogeneidade química no gel quando do uso do THF. Percebe-se também uma anomalia ao se passar da segunda para a terceira semana, após queima à 1200 °C, de diminuição significativa da cristalinidade. Este comportamento não foi compreendido até o momento, tendo sido feita uma nova síntese que demonstrou o mesmo comportamento.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores de cristalinidade da amostra Iso e da amostra THF, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1200°C/2h.

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

Amostra	**Cristalinidade (%)**
	Iso (1200°C)
Iso-1D	88,9
Iso-3D	86,0
Iso-1s	89,4
Iso-2s	90,2
Iso-3s	90,4
Iso-4s	90,1

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

Amostra	Cristalinidade (%)
	Iso (1200°C)
THF-1D	37,8
THF-2D	54,2
THF-1s	89,2
THF-2s	90,6
THF-3s	47,3
THF-4s	88,8

Para a amostra Iso à temperatura de 1200 °C não se observou alterações significativas na cristalinidade das amostras. Os dados referentes a cristalinidade da amostra THF, corroboram com o que foi observado e relatado a partir do difratograma de raios X da Figura 2.

A Figura 3 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra Iso, que usou álcool isopropílico como solvente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas

.

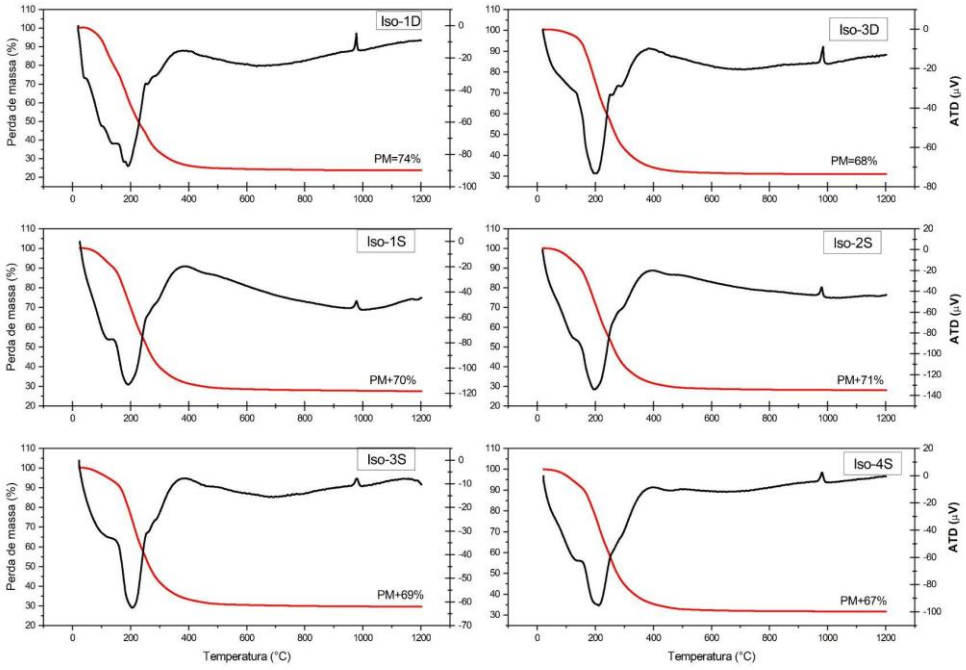


Figura 3. Curvas de TG e ATD da amostra Iso, que usou álcool isopropílico como solvente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas.

De acordo com a Figura 3, percebe-se que as amostras apresentam curvas de TG similares, com duas etapas de decomposição independente do tempo de permanência em estufa. Com etapas de decomposição de 50°C à 167°C e de 167°C à 466°C para 1 dia em estufa, de 66°C à 237°C e 237°C à 472°C para 3 dias, de 60°C à 247°C e de 247°C à 475°C para 1 semana, de 55°C à 255°C e de 255°C à 484°C para 2 semanas, de 65°C à 253°C e de 253°C à 488°C para 3 semana, de 57°C à 254°C e de 254°C à 500°C para 4 semanas. A primeira etapa

correspondendo a eliminação da água e do álcool, e segunda etapa correspondendo a combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos, para todas as amostras. As perdas de massa foram de 74%, 68%, 70%, 71%, 69%, 67%, referente a 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas em estufa, respectivamente.

Percebe-se que as curvas de DTA praticamente não diferem em todas as amostras. Apresentando uma banda endotérmica em 200°C referente as perdas de massa, um ombro exotérmico em 400°C referente a formação dos óxidos e um pico exotérmico em 985°C referente a cristalização da mulita.

A Figura 4 ilustra as curvas de TG e ATD da amostra THF, que usou THF como solvente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas.

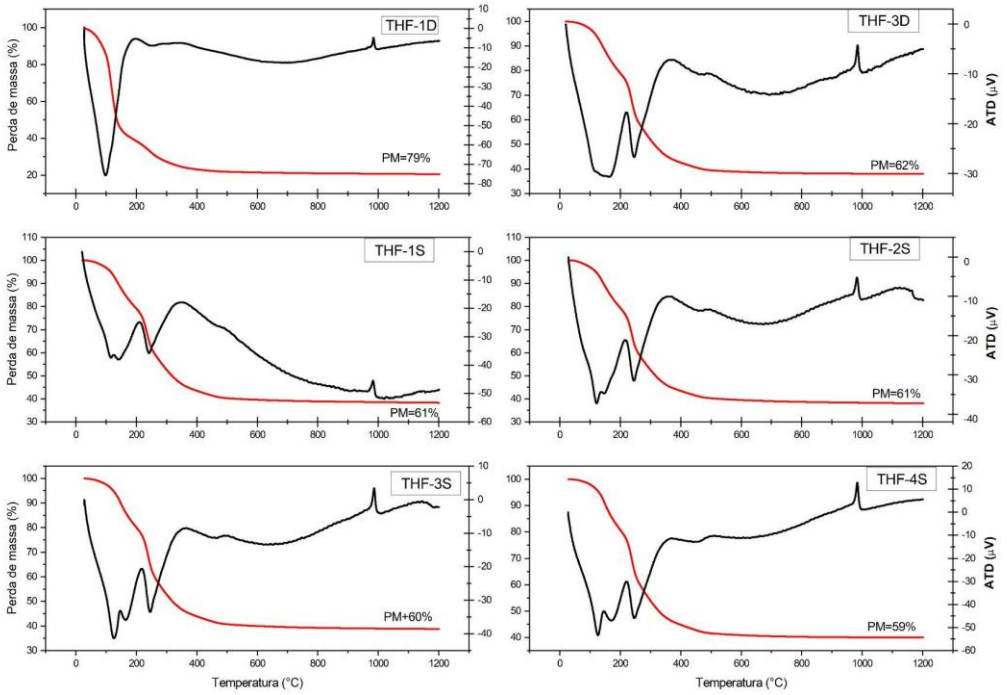


Figura 4. Curvas de TG e ATD da amostra THF, que usou THF como solvente, com tempo de permanência em estufa de 1 e 3 dias e 1, 2, 3 e 4 semanas.

De acordo com a Figura 4, as amostras sintetizadas com THF apresentaram comportamento térmico similar, independente do tempo de permanência em estufa. Onde as decomposições ocorrem nas mesmas faixas de temperaturas (de 51°C-149°C e de 149°C-440°C para 1 dia em estufa, de 55°C-223°C e de 223°C-536°C para 3 dias, de 43°C-252°C e de 252°C-535°C para 1 semana, de 50°C-248°C e de 248°C-559°C para 2 semanas, de 50°C-260°C e de 260°C-527°C para 3 semanas, de 53°C-253°C e de 253°C-528°C para 4 semanas) para todas as amostras, referentes a evaporação da água, do THF e a decomposição da matéria orgânica e dos precursores.

A amostra que permaneceu apenas 1 dia em estufa (THF-1D) apresenta uma menor faixa de temperatura para decomposição, comparada com as demais amostras. Isso ocorreu devido a maior quantidade de água e de solvente, ainda presente na amostra, o que retarda a interação entre as espécies químicas, facilitando o processo de decomposição. As perdas de massa foram de 79%, 62%, 61%, 61%, 60%, 59%, referente a 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas em estufa, respectivamente.

As curvas de ATD mostraram uma banda endotérmica que ocorre em aproximadamente 150°C a 171°C referente as perdas de massas. Um ombro exotérmico, na faixa de 400°C, indicando a

formação dos óxidos de silício e alumínio, e o pico exotérmico em 980°C, referente ao início da cristalização da mulita.

CONCLUSÃO

A rota sol-gel usando o álcool isopropílico e o THF como solventes, foi eficaz na obtenção da fase mulita, porém o uso do tetrahidrofurano resulta em elevada heterogeneidade química no gel. De forma geral, a variação do tempo de permanência em estufa pouco influenciou na formação da fase, para ambos os solventes estudados. A temperatura de calcinação de 1200 °C foi a indicada na obtenção da fase desejada, tanto com o uso do álcool isopropílico como com o uso do THF. Todas as amostras apresentaram decomposição térmica em duas etapas, em faixas de temperaturas semelhantes e referentes as mesmas perdas de massa.

REFERÊNCIAS

Amutharani, D. e Gnanam, F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. **Materials Science and Engineering,** v.264, p.254-261,1999.

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.

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.

Chaudhuri, S.P. e Patra, S.K. Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite.**Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.97, p.105-111, 1997**.**

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

Hirata, Y.; Aksay, I.A.; Kurita, Hori, S.; Kaji, H. Processing of mullite powders processed by Chemical Vapor Deposition.In Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceram. Trans., Vol. 6 , edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. **American Ceramic Society**, Westerville, Ohio, 323-38, 1990.

Ismael, M. R. **Sílica Coloidal como Agente Ligante Para Concretos Refratários**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

Kong, L. B.; Zhang, T. S.; Chen, Y. Z.; Ma, J.; Boey, F.; Huang, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process. **Ceramics International**, v. 30, p. 1313-1317, 2004.

Lee, W.E. e Rainforth, W. M. Structural oxides I: Al2O3 and mullite. In: Ceramic microstructure property control by processing, **Chapman & Hall**, London, UK, 1994.

Mazdiyasni, K. S. e Brown, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate. **Journal American Ceramic Society**, v.55, p.548-552, 1972.

Osawa, C.C. **Efeito do pH e da ureia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e de alumina**. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Físico-Química. Universidade Estadual de Campinas, 2004.

Sacks, M. D.; Wang, K.; Scheiffle, G.W.; Bozkurt, N. Effect of composition on mullitisation behavior of α-alumina/silica micro composite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, p.663-672, 1997.

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

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.

Somiya, S., Yoshimura, M., Suzuki, M., Yanaguchi, T. Mullite poder from hidrothermal processing.In Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. **American Ceramic Society**, Westerville, Ohio, 287-297, 1990.

Tuan, W.H., Chen, C.Y. The processing of kaolin powder compact. **Ceramics International**, v.27, p.795-800, 2001.

Wang, B.; Wang, L.; Zhang, Y.; Ma, J.; Yu, Y.; Sun, F.; Shi, J.; Kong, L.; Zheng, L. **Monolithic mullite aerogels via an organic-inorganic hybridization strategy enabled by chitosan: Structure and thermal properties**. Journal of the European Ceramic Society, v. 46, 2026