

INFLUÊNCIA DA RAZÃO ÁCIDO CÍTRICO/CÁTIONS METÁLICOS NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

A. N. S. Braga^{1*}, D. L. Costa¹, R. M. C. Farias¹, G. A. Neves¹, H. L. Lira¹, R. R. Menezes¹

*Autor Correspondente: Alluskynha@hotmail.com

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

RESUMO

Mulita é um material cerâmico com grandes aplicações tecnológicas. Sua síntese vem sendo extensivamente estudada devido as suas excelentes propriedades. Desta forma, este trabalho propõe a obtenção de mulita pelo método Pechini. A quantidade de ácido cítrico/cátions metálicos em proporções 3:1 e 1:1 foram investigados, de modo a entender a sua influência na obtenção da fase mulita. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e análise térmica (TG/DTG e ATD). Os resultados mostraram que a razão ácido cítrico/cátions metálicos influencia na formação da fase formada, sendo a mulita obtida apenas na proporção 1:1. Com a elevação da proporção para 3:1 observou-se a formação da fase alumina.

Palavras-chave: síntese, mulita, método Pechini.

INTRODUÇÃO

Há um interesse considerável nas últimas décadas no estudo e aplicação da mulita, devido às suas 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^(1,2).

Por possuir essas propriedades mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização reativa de pós de alumina e sílica⁽³⁾, processo sol-gel⁽⁴⁾, co-precipitação⁽⁵⁾, processos hidrotérmicos⁽⁶⁾ e processos de deposição química de vapor⁽⁷⁾.

Dentre os métodos químicos, destaca-se o método Pechini, em relação a outras técnicas, devido as suas vantagens, tais como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinações relativamente baixas, controle direto e preciso da estequiometria

de sistemas complexos, pós-cerâmicos com partículas muito finas, simplicidade de processamento e maior reprodutibilidade⁽⁸⁾.

Devido as muitas vantagens deste método, o Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multi-componentes. Porém, pouco se observou na literatura⁽⁹⁾ estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando o método Pechini.

Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a produção de mulita pelo método Pechini, avaliando a influencia da razão ácido cítrico/cátions metálicos na obtenção da fase.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da mulita pelo método Pechini, primeiramente foi adicionado 100 ml de álcool etílico em um becker a uma temperatura de aproximadamente 70°C em uma placa de aquecimento. Então o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados. Essa mistura prévia permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada durante oito horas. Após esse tempo, o etileno glicol foi então adicionado ao sistema, e então foi aumentada a temperatura da placa até 120°C, formando o gel. O gel foi calcinado à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Em seguida, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz e passados em peneira malha #200, e calcinado na temperatura de 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo as amostras denominadas P1/1200, quando a proporção ácido cítrico/cátions foi 1:1, e 32/1200 quando a proporção ácido cítrico/cátions foi de 3:1.

Os pós 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 $K\alpha$ do cobre e varredura de 10 a 70°. Também foi realizada a caracterização da amostra na forma de gel (antes da calcinação) e na forma de pó (após calcinação) por análise térmica. Essa análise foi realizada em um analisador térmico, modelo TA-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1200°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras 32/1200 e P1/1200, sintetizadas pelo método Pechini, variando a proporção entre ácido cítrico e os cátions metálicos em 3:1 e 1:1, respectivamente.

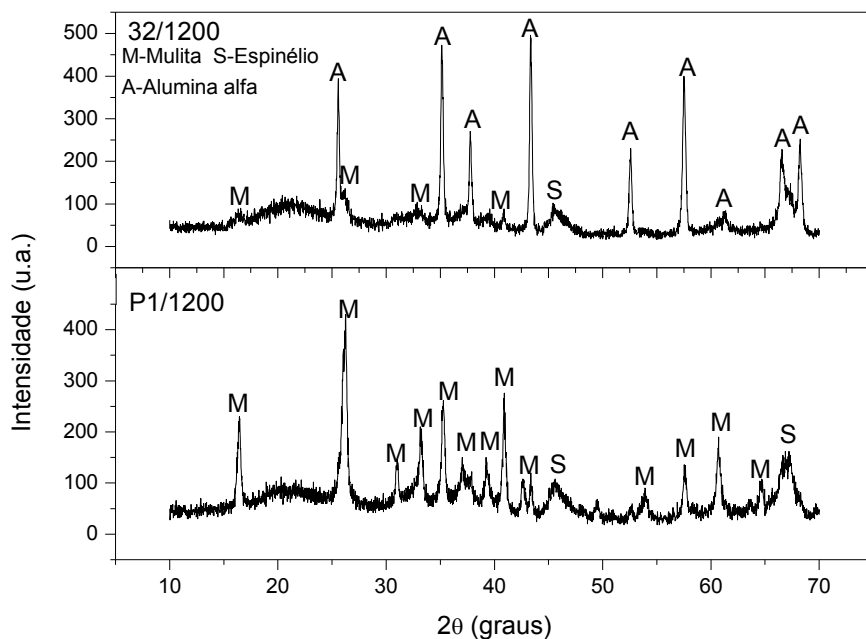


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras 32/1200 e P1/1200 sintetizadas pelo método Pechini, variando a razão ácido cítrico/cátions em 3:1 e 1:1, respectivamente.

Analisando o difratograma de raios X da amostra 32/1200, que usou a relação ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1, percebe-se a formação predominante da α -alumina (ficha padrão JCPDS 46-1212), com discretíssimos picos de mulita (ficha padrão JCPDS 15-0776) e espinélio (ficha padrão JCPDS 37-1483). 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 o alumínio apresenta alta interação com o ácido cítrico, enquanto o silício apresenta 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, quando da adição do etileno glicol e formação da rede polimérica tridimensional, características do método Pechini, ao invés de serem unidos (em um nível atômico), dificultando a formação da mulita.

Outro fator, que provavelmente colaborou para tais resultados, foi o fato da relação entre o ácido cítrico e os cátions metálicos ser 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. Assim, os íons alumínio ficam totalmente envolvidos pelo ácido, impossibilitando sua interação com os íons silício que estão em solução, favorecendo a formação da alumina em detrimento da mulita.

Por outro lado, verifica-se que ao se alterar a proporção ácido/cátions para 1:1, amostra P1/1200, ocorreu a cristalização da mulita, com formação de discretos picos de espinélio em aproximadamente 45° e 67°. Provavelmente isto ocorre, pois ao se diminuir a proporção ácido cítrico/cátions metálicos, os íons alumínio continuam formando o quelante com o ácido cítrico, porém como a quantidade de ácido foi diminuída, o alumínio não foi totalmente quelatado, possuindo sítios reativos que reagiram com os íons silício em solução, formando a mulita. Diante disto, supõem-se que a proporção ácido cítrico/cátions metálicos igual a 1:1 é a adequada para a síntese de mulita pelo método Pechini.

Como apenas a amostra P1/1200 obteve mulita cristalina e como fase majoritária, somente esta amostra será analisada quanto ao seu comportamento térmico, por TG/DTG e ATD.

As Figs. 2 e 3 apresentam as curvas TG/DTG e ATD, respectivamente, da amostra P1, em função da temperatura.

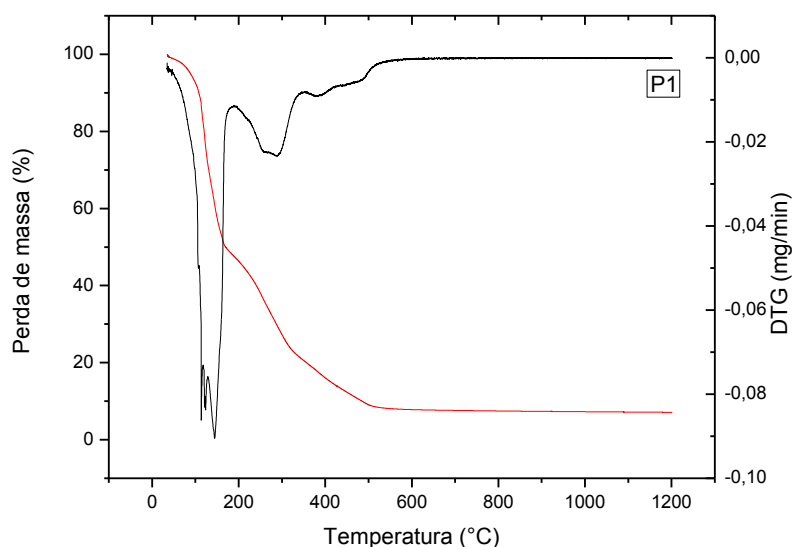


Figura 2: Curvas de TG/DTG da amostra P1, sintetizada pelo método Pechini.

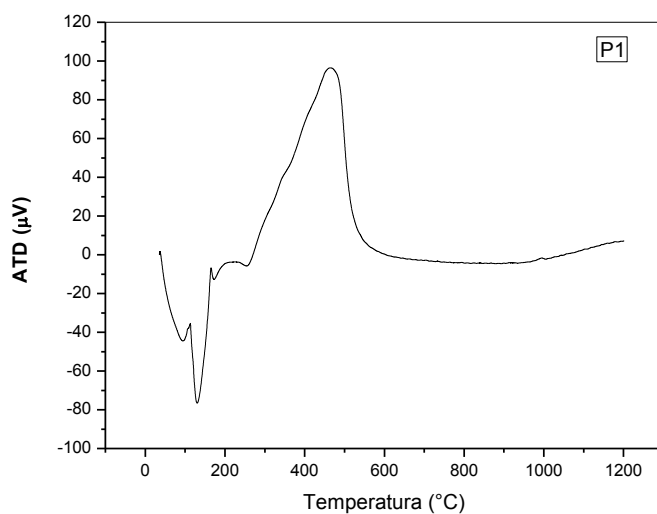


Figura 3: Curva de ATD da amostra P1, sintetizada pelo método Pechini.

Pode-se observar por meio da Fig. 2, que a curva referente à TG da amostra P1, apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro que ocorre aproximadamente na faixa de 100°C à 190°C corresponde a perda de água residual do gel e do álcool ainda presente no material. O segundo, ocorre na faixa de 190°C à 580°C, a qual se observa a maior perda de massa, referente a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico

liberando óxidos de carbono e nitrogênio na forma de gás (a matéria orgânica presente no material esta relacionada ao ácido cítrico e ao etileno glicol adicionados ao sistema, além do material advindo do TEOS). A partir de 580°C, a perda de massa permanece constante. Com isso, o material teve uma perda de massa total de aproximadamente 92%.

A curva de ATD do gel (Fig. 3) apresenta dois picos endotérmicos de maior intensidade e outro menor, em faixas associadas a perdas de massa. Há um grande pico exotérmico em aproximadamente 450°C, relacionado a queima do material orgânico, aja vista o ensaio foi realizado em atmosfera de ar sintético. O que evidencia que a grande perda de material ocorre até aproximadamente 450°C. Dessa forma, o gel sintetizado foi calcinado na temperatura de 450°C, visando a eliminação da matéria orgânica antes da queima a 1200°C.

A Fig. 4 apresenta a curva de ATD da amostra P1 pirolisada a 450°C.

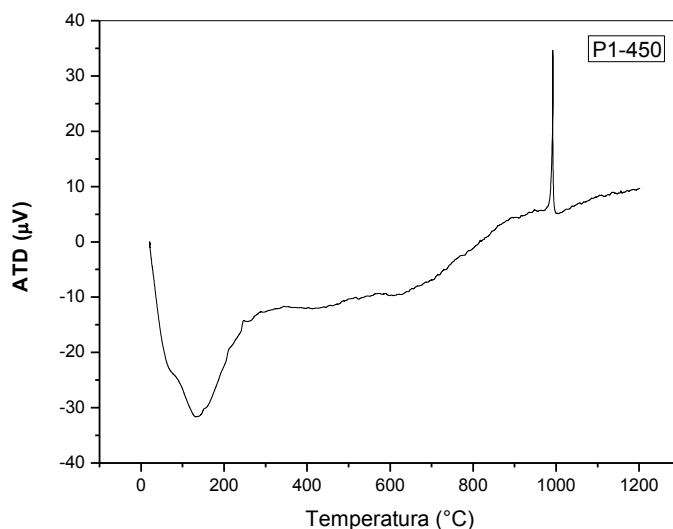


Figura 4: Curva de ATD da amostra P1 pirolisada a 450°C, sintetizada pelo método Pechini.

Através da Fig. 4, percebe-se uma inflexão em 990°C, ficando nítido o início da cristalização da mulita nesta temperatura. A curva de ATD também apresenta uma banda endotérmica em 130°C, referentes à perda de água, devido à umidade que amostra provavelmente absorveu, e a resquícios de matéria orgânica.

CONCLUSÕES

O método Pechini é eficaz na obtenção de mulita. No entanto, a variação da razão ácido cítrico/cátions metálicos influencia na formação das fases formadas, onde ao se usar a proporção ácido/cátions igual a 3:1 a cristalização da alumina é favorecida, enquanto ao se usar a proporção ácido/cátions igual a 1:1 a mulita é obtida como fase majoritária, apenas com formação de discretos picos de espinélio. Concluindo-se que a proporção ácido cítrico/cátions metálicos igual a 1:1 é a adequada para a obtenção de mulita pelo método Pechini.

REFERÊNCIAS

- (1) DOKKO, P. C.; PASK, J. A.; MAZDIYASNI, K. S. High-temperature mechanical properties of mullite under compression. ***Journal American Ceramic Society***, v.60, p.150-155, 1977.
- (2) 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. ***Journal of Materials Science***, v.31, p.4581-4589, 1996.
- (3) 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.
- (4) AMUTHARANI, D.; GNANAM, F. D. Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite. ***Materials Science and Engineering***, v.264, p.254-261, 1999.
- (5) CHAUDHURI, S.P.; 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.
- (6) SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M., YANAGUCHI, T. Mullite powder 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.
- (7) 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. A. **American Ceramic Society**, Westerville, Ohio, p.323-38, 1990.

(8) KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristic of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polimer Complex Method, **Bulletin of the Chemical Society**, v.72, p.1427-1443, 1999.

(9) BRAGA, A.N.S.; FARIAS, R. M. C.; CORDEIRO, V.V.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; MENEZES, R.R. Síntese de mullita pelo método Pechini. **Anais** do 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasil, 2014.

INFLUENCE OF REASON CITRIC ACID/ METAL CATIONS IN THE SYNTHESIS OF MULLITE BY PECHINI METHOD

ABSTRACT

Mullite is a ceramic material with high technological applications. Its synthesis has been extensively studied due to their excellent properties. Thus, this paper proposes to obtain mullite by Pechini method. The amount of acid citric/metal cations in proportions of 3:1 and 1:1 were investigated in order to understand their influence in obtaining the mullite phase. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG/DTG and DTA). The results showed that the ratio citric acid/metal cations influence on the formed phase with the mullite obtained only in proportion 1:1. With the increase of the ratio to 3:1 was observed the formation of the alumina layer.

Key-words: synthesis, mullite, Pechini method.