

SÍNTESE DE MULITA POR UMA ROTA SOL - GEL*MULLITE SYNTHESIS BY A SOL - GEL METHOD**SÍNTESIS DE MULITA POR UN MÉTODO SOL-GEL***Aluska do Nascimento Simões Braga**

Professora da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). E-mail: aluskasimoes@hotmail.com | [Orcid.org/0000-0002-7764-6147](https://orcid.org/0000-0002-7764-6147)

José Rosa de Souza Farias

Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Piauí (UFPI). E-mail: joseng2020@ufpi.edu.br | [Orcid.org/0000-0003-2747-6749](https://orcid.org/0000-0003-2747-6749)

Rodrigo Prado Feitosa

Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Piauí (UFPI). E-mail: rooprado@ufpi.edu.br | [Orcid.org/0000-0002-3051-5094](https://orcid.org/0000-0002-3051-5094)

Veruska do Nascimento Simões

Professora do Departamento de Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). E-mail: veruskasimoes@hotmail.com | [Orcid.org/0009-0009-1674-2344](https://orcid.org/0009-0009-1674-2344)

Hélio de Lucena Lira

Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMAT). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Email: helio.lucena@professor.ufcg.edu.br | [Orcid.org/0000-0002-1527-9935](https://orcid.org/0000-0002-1527-9935)

Gelmires de Araújo Neves

Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMAT). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

E-mail: gelmires.araujo@professor.ufcg.edu.br | [Orcid.org/0000-0002-2900-1600](https://orcid.org/0000-0002-2900-1600)

Romualdo Rodrigues Menezes

Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMAT). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Email: romualdo.rodrigues@professor.ufcg.edu.br | [Orcid.org/0000-0003-4316-2168](https://orcid.org/0000-0003-4316-2168)

RESUMO

Mulita é um aluminossilicato que alcançou extensa importância devido às suas excelentes propriedades, tendo uma vasta gama de aplicações, tanto no ramo da cerâmica tradicional como na cerâmica avançada. Assim, estudos voltados para a síntese de mulita têm uma grande importância científica e tecnológica. O método sol-gel destaca-se frente a outros métodos químicos devido a possibilidade de obtenção de materiais com elevada pureza e homogeneidade química e também baixas temperaturas de processamento. Logo, um grande número de pesquisas vem focando seus estudos na obtenção de mulita derivada deste processo. Dessa forma, conhecer os fatores que interferem na síntese é de fundamental importância para obtenção do material com as características desejadas. Sendo assim, este trabalho propõe a análise da influência do solvente na obtenção de mulita por meio de uma rota sol-gel. As amostras foram sintetizadas a 1100 e 1200°C, variando o tempo de secagem em estufa em 1 e 3 dias, e 1, 2, 3 e 4 semanas e, posteriormente, caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise térmica (TG e ATD), adsorção por nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que todos os solventes cristalizam mulita, dependendo do controle das outras variáveis do processo, porém o uso dos álcoois como solventes foi a condição mais indicada.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese, Sol-gel, Mulita

ABSTRACT:

Mullite is an aluminosilicate that has gained extensive importance due to its excellent properties, with a wide range of applications in both traditional and advanced ceramics. Thus, studies focused on mullite synthesis have significant scientific and technological importance. The sol-gel method stands out among other chemical methods due to the possibility of obtaining materials with high purity and chemical homogeneity, as well as low processing temperatures. Therefore, a large number of researches have been focusing their studies on obtaining mullite derived from this process. Thus, understanding the factors that interfere in the synthesis is of fundamental importance for obtaining the material with the desired characteristics. Therefore, this work proposes the analysis of the solvent's influence on the obtention of mullite through a sol-gel route. The samples were synthesized at 1100 and 1200°C, varying the drying time in the oven for 1 and 3 days, and 1, 2, 3, and 4 weeks, and subsequently characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG and DTA), nitrogen adsorption (BET), and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that all solvents crystallize mullite, depending on the control of other process variables, but the use of alcohols as solvents was the most indicated condition.

KEYWORDS: Synthesis, Sol-gel, Mullite

RESUMEN

La mulita es un aluminosilicato que ha alcanzado una importancia significativa debido a sus excelentes propiedades, teniendo una amplia gama de aplicaciones tanto en la cerámica tradicional como en la cerámica avanzada. En este contexto, los estudios orientados a la síntesis de mulita tienen una gran relevancia científica y tecnológica. El método sol-gel se destaca frente a otros métodos químicos por la posibilidad de obtener materiales con alta pureza, homogeneidad química y bajas temperaturas de procesamiento. Por lo tanto, un gran número de investigaciones se han centrado en la obtención de mulita derivada de este proceso. De este modo, conocer los factores que influyen en la síntesis es de fundamental importancia para obtener el material con las características deseadas. En este trabajo se propone analizar la influencia del solvente en la obtención de mulita mediante una ruta sol-gel. Las muestras se sintetizaron a 1100 y 1200°C, variando el tiempo de secado en horno entre 1 y 3 días, y 1, 2, 3 y 4 semanas. Posteriormente, se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (TG y ATD), adsorción de nitrógeno (BET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados mostraron que todos los solventes cristalizan mulita, dependiendo del control de las otras variables del proceso, sin embargo, el uso de alcoholes como solventes fue la condición más indicada.

Palabras clave: Síntesis, Sol-gel, Mulita

INTRODUÇÃO

Entre os compostos do sistema binário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, a mulita ($_{3}\text{Al}_2\text{O}_3\cdot_{2}\text{SiO}_2$) é a única substância que pode existir de forma estável no estado cristalino em altas temperaturas (PASK e SCHNEIDER, 2005). A cerâmica mulita há muito tempo é usada em refratários (LIU et al., 2021), materiais de troca de calor, materiais de isolamento térmico e outros campos industriais devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, boa resistência ao choque térmico e resistência à fluência em altas temperaturas (SCHNEIDER et al., 2015; SULTANA et al., 2024; LI et al., 2024).

Diante disso, vários métodos têm sido usados para preparar pós de mulita altamente reativos, que incluem principalmente reação no estado sólido, tratamento hidrotérmico, deposição química de vapor, precipitação e métodos sol-gel (CHEN et al., 2021; SUEYOSHI E SOTO, 1998; QIU et al., 2016; YAO E LOU, 2012; CHEN et al., 2022; JANA E RAY, 2020). Devido à sua versatilidade e boa reproduzibilidade, o processo sol-gel continua sendo o método mais eficiente para a produção de mulita de alta pureza para aplicações avançadas (CIVIDANES et al., 2010; LAMARA et al., 2022; LIU et al., 2023; ZHANG et al., 2024). O método sol-gel geralmente consiste na preparação de uma solução, formação de gel, pirólise de baixa temperatura e processo de sinterização de alta temperatura. No processo de preparação da solução, alcóxidos metálicos e sais metálicos são comumente usados como matéria-prima para a preparação de sóis precursores (BRAGA et al., 2019). O produto final pode ter diversas estruturas, pois um grande número de parâmetros pode ser modificado neste método, tais como: controle das condições de gelificação, solventes, hidrólise do precursor, policondensação, condensação do gel e secagem/calcinação (BRAGA et al., 2021; DUYMAZ et al., 2016; ŠEGOTA et al., 2011; CARVALHO et al., 2022). Entre estes parâmetros, o solvente da síntese sol-gel já demonstrou ser de extrema importância em ditar as propriedades químicas dos pós preparados (BRAGA et al., 2021; DUYMAZ et al., 2016; WIRANWETCHAYAN et al., 2017; BO et al., 2018; VENTURINI et al., 2019).

WIRANWETCHAYAN et al. (2017) estudaram o efeito de diferentes álcoois como solventes na preparação de filmes de TiO_2 pelo método sol-gel, e demonstraram que os diferentes solventes influenciaram significativamente a morfologia, grau de cristalinidade e *band gap* das amostras de TiO_2 . VENTURINI et al. (2019) mostraram a variação nas propriedades mecânicas de ferritas de cobalto sintetizadas com diferentes solventes. BRAGA et al. (2021) estudaram o efeito de diversos solventes na síntese de mulita por uma rota sol-gel, e comprovaram a influência do tipo de solvente na cristalinidade e morfologia das amostras. FONSECA et al. (2022) analisaram a influência de

solventes alcoólicos na obtenção de adsorventes de sílica, e concluíram que tanto o desempenho da adsorção como a estrutura mesoporosa da sílica foram inteiramente dependentes do tipo de solvente utilizado.

Assim, diante da forte influência que o tipo de solvente exerce nas propriedades finais dos materiais sintetizados pelo método sol-gel, o presente trabalho teve como objetivo estudar a síntese de mulita por tal rota, analisando o efeito de diferentes solventes.

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 etílico (Santa Cruz, PA), álcool isopropílico (Cinética, PA), tetrahidrofurano (THF, Nuclear, 99%); água com pH ácido (pH ~ 2, corrigido com HCl, Fmaia) e água com pH básico (pH ~ 12, corrigido com NH₄OH, Vetec). Inicialmente, 100 ml de cada solvente em estudo foi aquecido a 60 °C, em seguida, foram adicionados 5,21 ml de TEOS e 28,17g 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 nº200 (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.

As amostras foram denominadas de Etil, Iso, THF, AC e AB quando foram usados os solventes álcool etílico, álcool isopropílico, THF, água acidificada e água basificada, 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. A Tabela 1 indica a nomenclatura das amostras para cada condição de síntese usada.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras

Amostra	Solvente	Tempo de secagem em estufa
Etil-1D	Álcool etílico	1 dia
Etil-3D	Álcool etílico	3 dias
Etil-1S	Álcool etílico	1 semana
Etil-2S	Álcool etílico	2 semanas
Etil-3S	Álcool etílico	3 semanas
Etil-4S	Álcool etílico	4 semanas
Iso-1D	Álcool isopropílico	1 dia
Iso-3D	Álcool isopropílico	3 dias
Iso-1S	Álcool isopropílico	1 semana
Iso-2S	Álcool isopropílico	2 semanas
Iso-3S	Álcool isopropílico	3 semanas
Iso-4S	Álcool isopropílico	4 semanas
THF-1D	Tetrahidrofurano	1 dia
THF-3D	Tetrahidrofurano	3 dias
THF-1S	Tetrahidrofurano	1 semana
THF-2S	Tetrahidrofurano	2 semanas
THF-3S	Tetrahidrofurano	3 semanas
THF-4S	Tetrahidrofurano	4 semanas
AC-1D	Água acidificada	1 dia
AC-3D	Água acidificada	3 dias
AC-1S	Água acidificada	1 semana
AC-2S	Água acidificada	2 semanas

AC-3S	Água acidificada	3 semanas
AC-4S	Água acidificada	4 semanas
AB-1D	Água basificada	1 dia
AB-3D	Água basificada	3 dias
AB-1S	Água basificada	1 semana
AB-2S	Água basificada	2 semanas
AB-3S	Água basificada	3 semanas
AB-4S	Água basificada	4 semanas

Fonte: Os autores (2024)

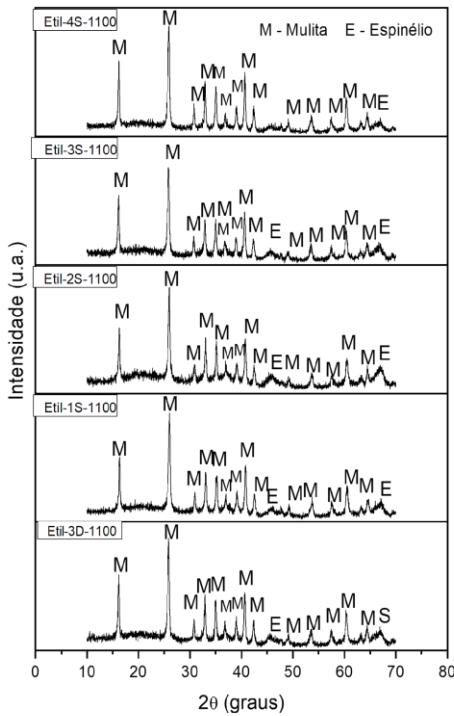
Os materiais foram analisados por difração de raios X (Shimadzu, XRD-6000, CuK α) para identificação das fases presentes. Na identificação das fases componentes das amostras foram utilizadas fichas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Foram caracterizados também por análise termogravimétrica e diferencial (TG/ATD, Shimadzu, TA-60), em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10°C/min; determinação da área superficial por adsorção de N₂ (Micromeritics, ASAP 2020) e análise dos aspectos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips, XL-30 FEG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

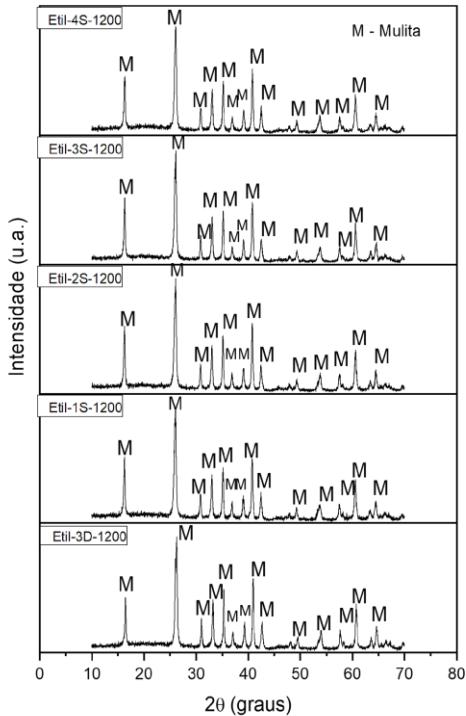
As Figuras 1(a) e 1(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra etil, que usou álcool etílico como solvente, com tempo de secagem em estufa de 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h. A amostra que permaneceu 1 dia na estufa, não gelificou, impossibilitando sua análise.

Figura 1 – Difratogramas de raios X da amostra Etil, que usou álcool etílico como solvente, com tempo de secagem em estufa de 3 dias, 1, 2,3 e 4 semanas, calcinadas a)1100°C/2h e b)1200°C/2h.

A)



B)



Fonte: Os autores (2024)

Analizando os difratogramas de raios X da amostra Etil, que usou álcool etílico como solvente, percebe-se que independente da temperatura de queima (1100°C ou 1200°C), em apenas 3 dias de permanência em estufa a mulita foi formada (JCPDS 15-0776). Na temperatura de 1100 °C ocorreu também a formação do espinélio $\text{Al}_{11.9}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ (JCPDS 37-1483). Nota-se que o aumento da temperatura de calcinação de 1100 para 1200 °C provocou um aumento da cristalinidade das amostras.

Em trabalhos anteriores (BRAGA *et al.*, 2021) foi visto que em uma rota sol-gel de gelificação lenta (refluxo), também usando álcool etílico como solvente, apenas a alumina foi formada.

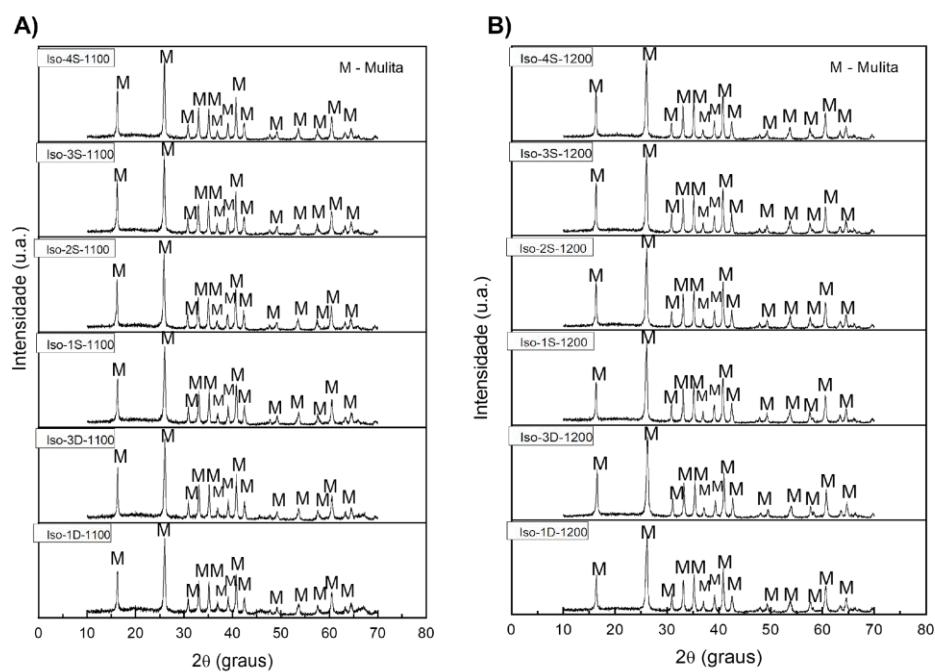
Provavelmente, o sucesso da rota usada nesta pesquisa na obtenção da mulita deve-se ao rápido aquecimento promovido na etapa da secagem em estufa, onde a evaporação do solvente foi suficiente para o desenvolvimento de núcleos de mulita, que permitiram sua cristalização e crescimento. Deve-se destacar também o fato da solução ter sido agitada por apenas 5 minutos, e, em seguida, ter sido levada à estufa, o que possivelmente não provocou a total dissolução dos reagentes e sua mistura em nível atômico, deixando pequenas partículas que podem ter agido como núcleos heterogêneos de nucleação, e com isso a concentração foi elevada mais rapidamente, aumentando a cinética da reação, e assim, possibilitando a formação da mulita na amostra que permaneceu apenas 3 dias em estufa.

OLIVEIRA *et al.* (2010) também sintetizaram mulita por um processo sol-gel semelhante ao usado neste trabalho, com agitação da solução por também

5 minutos. A fase mulita pura foi obtida em 1000 °C, porém com 4 semanas de permanência do gel em estufa.

As Figuras 2(a) e 2(b) ilustram os difratogramas de raios X da amostra iso, com tempo de secagem em estufa de 1 e 3 dias e por 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em 1100 °C/2h e 1200 °C/2h, respectivamente.

Figura 2 – Difratogramas de raios X da amostra Iso, com tempo de secagem em estufa de 1 e 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em a) 1100 °C/2h e b) 1200 °C/2h.

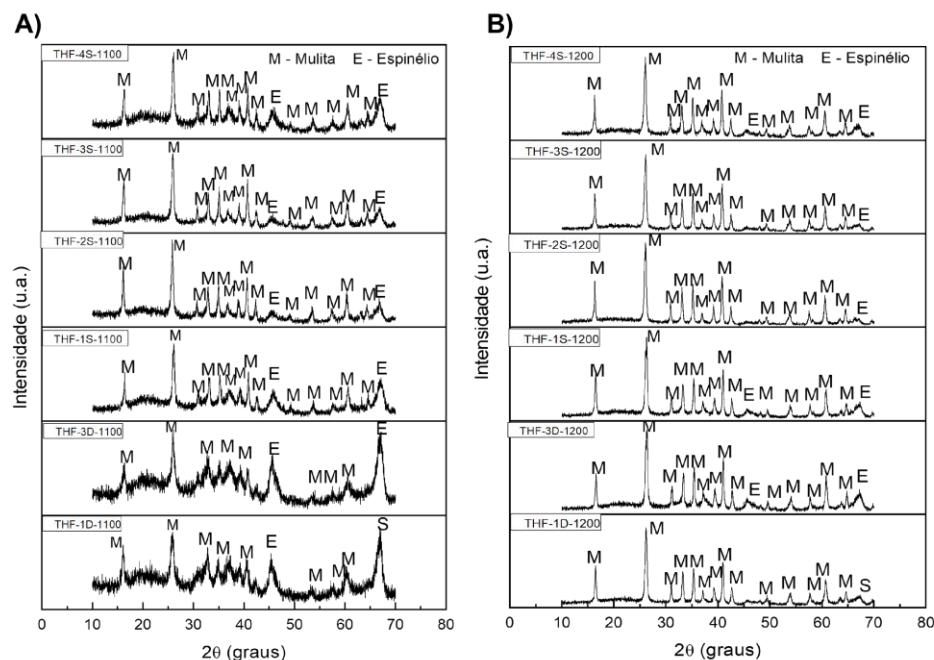


Fonte: Os autores (2024)

Analizando os difratogramas da Figura 2, percebe-se que a mulita é formada já em 1100°C, com apenas 1 dia de permanência em estufa. Diferente do que ocorreu quando se usou o álcool etílico, onde foram necessários 3 dias em estufa para formação do gel e obtenção da mulita. Provavelmente, isso ocorreu pois o álcool etílico (24,1) apresenta maior constante dielétrica que o álcool isopropílico (18,3) (RAMANA *et al.*, 2013), levando a uma melhor dissolução dos precursores, o que dificultou a formação de ligações cruzadas no sistema e, consequentemente, retardaram a gelificação.

As Figuras 3(a) e 3(b) ilustram os difratogramas de raios X 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 e 1200°C/2h, respectivamente.

Figura 3 – Difratogramas de raios X da amostra THF, 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.

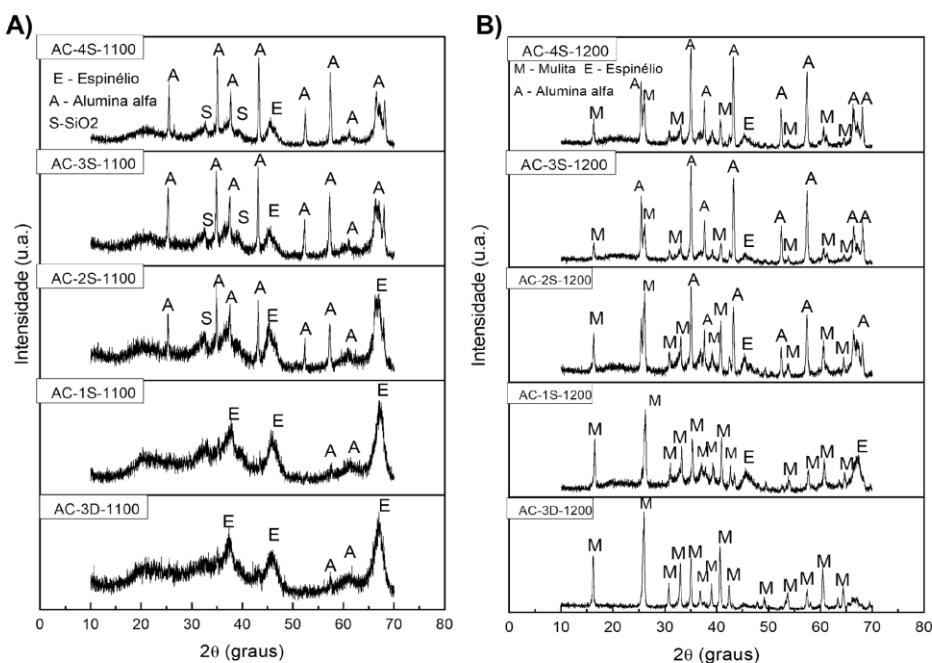


Fonte: Os autores (2024)

Nas amostras calcinadas a 1100°C, usando o THF como solvente, com apenas 1 dia de permanência em estufa, observa-se picos característicos da fase mulita, porém nota-se grande quantidade de espinélio e de material amorfó. Esse comportamento pode estar relacionado a baixa temperatura de evaporação (66 °C) e baixa constante dielétrica do THF (7,5) (KOLLING, 1991), resultando em dissolução não eficiente dos precursores e, consequentemente, precipitação de fases. Todas as amostras calcinadas a 1200 °C formaram mulita com maior cristalinidade, independente do tempo de permanência em estufa, pois em maior temperatura há uma maior cinética de difusão dos íons, resultando em uma maior homogeneidade química no sistema.

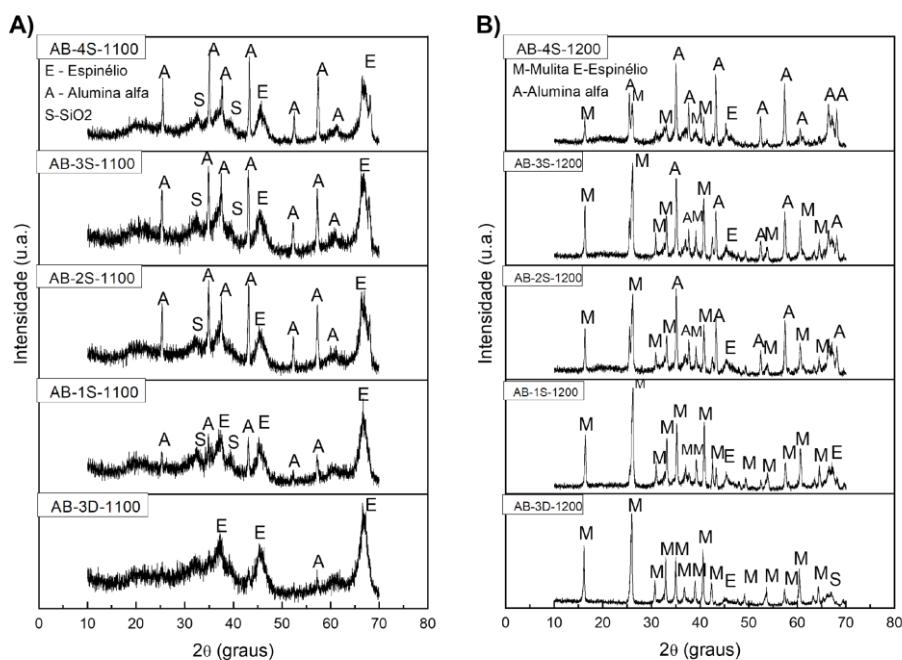
As Figuras 4(a e b) e 5 (a e b) ilustram os difratogramas de raios X da amostras que usaram água acidificada e água basificada como solventes, respectivamente. Para tais solventes as amostras que permaneceram 1 dia na estufa, não gelificaram.

Figura 4 – Difratogramas de raios X da amostra AC, que usou água acidificada como solvente, com tempo de permanência em estufa de 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.



Fonte: Os autores (2024)

Figura 5 – Difratogramas de raios X da amostra AB, que usou água basificada como solvente, com tempo de permanência em estufa de 3 dias, 1, 2, 3 e 4 semanas, calcinadas em a) 1100°C/2h e b) 1200°C/2h.



Fonte: Os autores (2024)

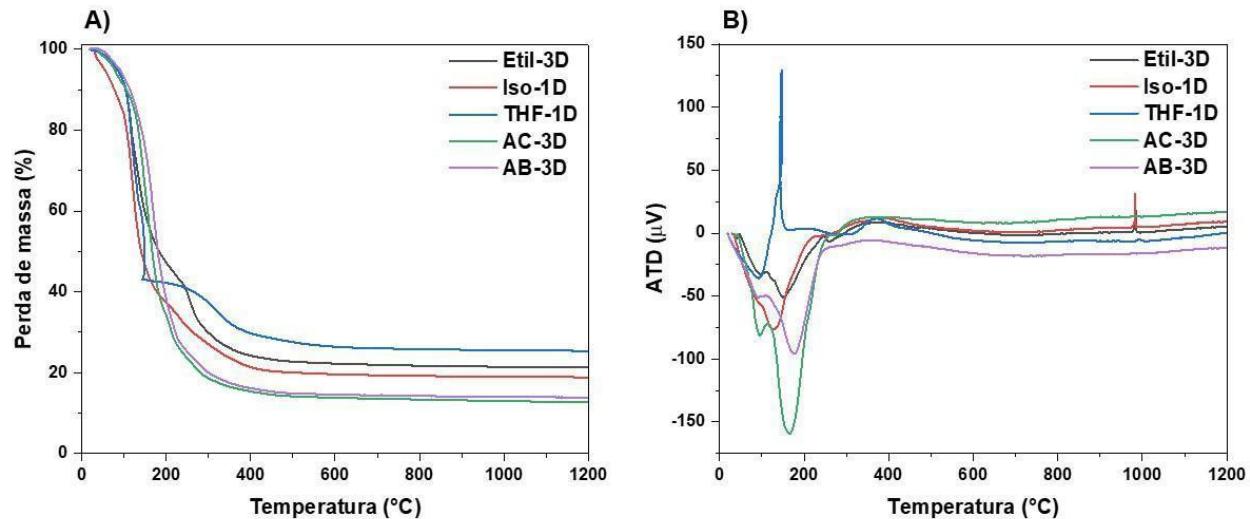
Ao se usar água como solvente, independente se acidificada ou basificada, os padrões de DRX são semelhantes. Nas amostras calcinadas a 1100 °C (4a e 5a), percebe-se a formação de espinélio, com grande quantidade de material amorfó e alguns picos referentes à fase alumina (JCPDS 46-1212) e a sílica cristalina (JCPDS 96-900-1582).

Ao se utilizar a água como solvente, ocorre a hidrólise do TEOS e das partículas de sílica, o que dificultou a formação da mulita (BRAGA *et al.*, 2019). Também foram necessários 3 dias de permanência em estufa para gelificação das amostras que usaram a água como solvente. Essa dificuldade em gelificar após 1 dia foi a mesma encontrada no álcool etílico (Figura 1), devido a elevada constante dielétrica de tais solventes. No caso da água, o valor da constante dielétrica é 80 (WANG *et al.*, 2020) sendo maior do que de todos os solventes usados nesta pesquisa, dificultando a formação de ligações entre os precursores e a formação da rede tridimensional, o gel. A água também é o solvente analisado com maior temperatura de evaporação, então a aproximação entre os precursores também é mais lenta.

Com a elevação da temperatura para 1200°C (4b e 5b), aumenta-se a mobilidade dos íons, aumentando a cinética de cristalização, formando a mulita como fase pura nas amostras que permaneceram 3 dias em estufa. Com o aumento do tempo em estufa, forma-se além da mulita, espinélio e alumina, possivelmente devido a maior hidrólise do TEOS com o aumento do tempo, o que ocasiona segregação.

Foram realizadas as demais caracterizações apenas das amostras que obtiveram a fase mulita com menor tempo em estufa e calcinadas a 1200°C, para todos os solventes. A Figura 6 ilustra as curvas de TG (a) e ATD (b) das amostras.

Figura 6 – Curvas de a) TG e b) ATD das amostras



Fonte: Os autores (2024)

Analisando as curvas de TG da Figura 6 observa-se um padrão semelhante para as amostras que usaram os álcoois etílico e isopropílico, onde os processos de decomposição ocorreram em 2 etapas. Para ambos os álcoois usados como solventes, a primeira etapa corresponde a eliminação da água e dos álcoois, e a segunda etapa corresponde a combustão da matéria orgânica e a decomposição térmica dos precursores metálicos.

Na amostra Etil-3D, a primeira etapa ocorreu no intervalo de 60-255°C, e a segunda etapa ocorreu no intervalo de 255 à 440 °C. Para a amostra Iso-1D, a primeira etapa ocorreu no intervalo de 40 à 150°C, e a segunda etapa ocorreu no intervalo de 150 à 435°C. As perdas de massa foram semelhantes, sendo de 76% para a amostra Etil-3D e de 80% para a amostra Iso-1D.

Analisando as curvas de ATD (6b), percebe-se que estas apresentam, assim como a TG, os mesmos padrões para as amostras Etil e Iso. Possuem uma banda endotérmica em aproximadamente 200°C para a amostra Etil e em 160 °C para a amostra Iso, referente às perdas de massa, um ombro exotérmico em aproximadamente 400°C referente a formação dos óxidos, e um pico exotérmico em aproximadamente 990°C, referente a cristalização da mulita.

Na amostra THF-1D o processo de decomposição ocorreu em 55-148°C para a primeira etapa, e de 148-432°C para a segunda etapa, referentes a

evaporação da água, do THF e a decomposição da matéria orgânica e dos precursores. Percebe-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu em uma menor faixa de temperatura, comparada com os demais solventes, o que é indicativo da cinética do processo de decomposição térmica, que é bem mais rápido quando se usa o THF como solvente, devido a sua baixa temperatura de evaporação e baixa constante dielétrica. A perda de massa da amostra THF-1D foi de 73%. A curva de ATD da amostra THF-1D apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 150 °C, que é referente a formação da rede de ligações Si-O-Si e Al-O-Al, devido a rápida liberação do solvente THF, sugerindo que a formação desta rede é responsável pela liberação de calor, fornecendo este pico exotérmico na ATD (BRAGA *et al.*, 2021; KANSAL *et al.*, 1997). Também apresenta um discreto ombro exotérmico, em aproximadamente 400 °C, atribuído a formação dos óxidos, e um discretíssimo pico exotérmico em aproximadamente 998°C referente ao início da cristalização da mulita.

Quando se usa a água como solvente, acidificada e basificada, as curvas apresentam o mesmo perfil térmico, onde as perdas de massa ocorrem em uma única etapa. Na amostra AC-3D ocorreu de 66-422°C, e na amostra AB-3D ocorreu de 50-450°C. Essas perdas de massa são referentes a evaporação da água, e da decomposição da matéria orgânica e dos precursores.

A amostras AC-3D e AB-3D apresentaram as mesmas perdas de massa, de aproximadamente 85 %. As curvas de ATD mostram apenas uma banda endotérmica em aproximadamente 170°C, referente as perdas de massa que ocorrem nas amostras que usaram água como solvente.

A Tabela 2 apresenta os valores das propriedades textuais das amostras Etil-3D, Iso-1D, THF-1D, AC-3D e AB-3D, calcinadas a 1200°C. Onde SBET corresponde ao valor da área superficial determinada pelo método BET e V_p ao volume de poro e D_p ao diâmetro médio de poros, calculados pelo método BJH.

Tabela 2 – Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) das amostras Etil-3D, Iso-1D, THF-1D, AC-3D e AB-3D.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (\AA)
Etil-3D	3,5	0,0093	126,0
Iso-1D	10,6	0,0365	140,3
THF-1D	6,1	0,0268	181,5
AC-3D	8,8	0,0238	112,7
AB-3D	6,7	0,0246	150,1

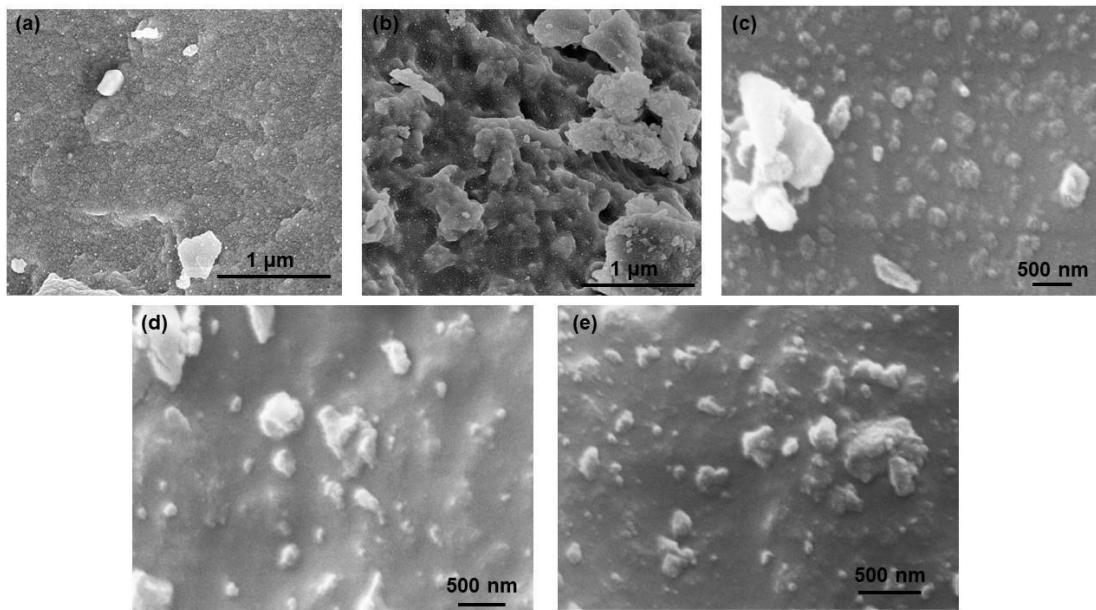
Fonte: Os autores (2024)

De acordo com a Tabela 2, nota-se que todas as amostras apresentam um baixo valor de área superficial. Provavelmente, isso ocorre devido a uma agregação que as partículas sofreram quando sintetizadas por essa rota sol-gel. Os valores médios de diâmetro dos poros são todos de dimensões mesoporosas.

Todas as amostras apresentaram baixos valores de área superficial. Isto é indicativo de que o material é altamente reativo, e com isso houve uma maior tendência à agregação das partículas. De maneira geral, as amostras apresentaram valores de área superficial, maiores do que os valores obtidos por outras rotas sol-gel (BRAGA *et al.*, 2021).

A Figura 7 exibe a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura das amostras Etil-3D (a), Iso-1D (b), THF-1D (c), AC-3D (d) e AB-3D (e).

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura, com amplificação de 20.000 vezes, das amostras a) Etil-3D, b) Iso-1D, c) THF-1D, d) AC-3D e e) AB-3D.



Fonte: Os autores (2024)

Analisando as micrografias das amostras percebe-se uma similaridade na morfologia de todas, sendo estas uniformes, formada por partículas nanométricas na ordem de 100 a 500 nm, imersas em uma aparente matriz de fase vítrea. Todas as amostras sintetizadas apresentam-se, aparentemente, mais agregadas (compostas por grandes agregados) que as amostras sintetizadas por outras rotas sol-gel (BRAGA *et al.*, 2021), em virtude, possivelmente da presença de maior quantidade de fase vítrea. Provavelmente isso ocorre devido a rápida reação e menor homogeneidade que ocorre nessa rota de processamento.

CONCLUSÃO

O método sol-gel é eficaz na obtenção de mulita, porém, o tipo de solvente, o tempo de secagem em estufa e a temperatura de calcinação, influenciam a formação das fases, a homogeneidade química, e a cristalinidade. O uso dos álcoois, etílico e isopropílico, proporcionaram a formação da fase mulita em temperaturas mais baixas e com maior grau de cristalinidade. De maneira geral, as amostras obtidas pela rota sol-gel estudada apresentaram baixas áreas superficiais e uma morfologia formada por grandes agregados e considerável quantidade de fase vítrea. Comprova-se, assim, a eficiência do método sol-gel na obtenção da fase mulita, bem como a influência dos solventes, obtendo-se resultados distintos para cada um dos parâmetros estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro que viabilizou a realização desta pesquisa. Expressamos nossa gratidão, também, ao Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pelo fornecimento das instalações e infraestrutura necessárias para o desenvolvimento dos experimentos. O apoio institucional e técnico fornecido por ambas as entidades foi fundamental para o sucesso deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- BO, L.; HU, Y.; ZHANG, Z.; BALANAY, M.; FAN, H.; TONG, J. Highly efficient oxidation of cyclopentene catalyzed by magnetically recoverable Ca-Co ferrite spinels with high solvent selectivity. **Polyhedron**, v. 154, p. 182-188, 2018.
- BRAGA, A. N. S.; SIMÕES, V. N.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Influence of the solvent type on the synthesis of mullite by the Pechini method. **Cerâmica**, v.65, n.375, p.388-393, 2019.
- BRAGA, A. N. S.; CARVALHO, G. K. G.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Influence of different solvents in the synthesis of mullite by sol-gel. **Revista Matéria**, v.26, n.2, 2021.
- CARVALHO, G. K.; FARIAS, J. R. S.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, A. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R.; OSAJIMA, J. A.; BRAGA, A.; SILVA-FILHO, E. C. HAp/β-TCP Biphasic Ceramics Obtained by the Pechini Method: An Antibacterial Approach. **Minerals**, v. 12, 2022.
- CHEN, L.; WANG, Z.; HU, S.; QIN, X.; XUE, Z.; ZHOU, G.; WANG, S. Infrared transparent mullite ceramics fabricated by solid-state reactive sintering. **Ceramics International**, v. 47, n. 10, p. 13762-13768, 2021.
- CHEN, L.; WANG, Z.; XUE, Z.; ZHOU, G.; WANG, S. Preparation of mullite ceramics with equiaxial grains from powders synthesized by the sol-gel method. **Ceramics International**, v.48, n. 4, p. 4754-4762, 2022.
- CIVIDANES, L. S.; CAMPOS, T. M. B.; RODRIGUES, L. A.; BRUNELLI, D. D.; THIM, G. P. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.55, n. 1, p. 111–125, 2010.
- DUYMAZ, B.; YIGIT, Z. V.; ŞEKER, M. G.; DÜNDAR, F. Antibacterial properties of sol-gel derived TiO₂ nanoparticles. **Acta Physica Polonica A**, v. 129, p. 872–874, 2016.
- FONSECA, R. L. M.; SAMPAIO, D.; MAYRINK, T. F.; ALCAMAND, H. A.; PALHARES, H. G.; NUNES, E. H. M.; HOUWARD, M. Influence of the alcoholic solvent and gelation temperature on the structural and water vapor adsorption properties of silica adsorbents synthesized by sol-gel method without catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 342, 2022.
- JANA, A.; RAY, D. Synthesis and characterization of sol-gel derived monophasic mullite powder. **Cerâmica**, v. 66, p. 307-313, 2020.
- KANSAL, P., LAINE, R.M., BABONNEAU, F. A processable mullite precursor prepared by reacting silica and aluminum hydroxide with triethanolamine in ethylene glycol: structural evolution on pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p.2597–2606, 1997.

KOLLING, O. W. Dielectric Characterization of Cosolvent Systems Containing Tetrahydrofuran. **Transactions of the Kansas Academy of Science**, v. 94, n. 3, p. 107-115, 1991.

LAMARA, S.; SAHNOUNE, F.; SAHEB, N.; REDAOUI, D.; LAZIRI, K. Kinetics of mullitization from sol-gel synthesized precursors. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 6, 2022.

LI, Y.; WANG, H.; LI, S.; BAI, C.; LIU, F. Preparation of mullite whisker foam ceramics and exploration of its application in adsorption. **Ceramics International**, v. 50, n. 1, p. 934-940, 2024.

LIU, Y.; YIN, H.; TANG, Y.; XIN, Y.; YUAN, H.; REN, X.; WAN, Q. Synthesis mechanism and properties of lightweight mullite-corundum refractories obtained through high temperature liquid-assisted micrometer-scale Kirkendall effect. **Ceramics International**, v. 47, n. 7, p.9234-9244, 2021.

LIU, Q.; WU, C.; ZHAN, L.; LIU, W.; YAO, S.; WANG, J.; MA, Y. Effect of residual carbon on the phase transformation and microstructure evolution of alumina-mullite fibers prepared by sol-gel method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 3, p. 1039-1050, 2023.

OLIVEIRA, T. C.; RIBEIRO, C. A.; BRUNELLI, D. D.; RODRIGUES, L. A.; THIM, G. P. The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2980-2985, 2010.

PASK, J. A.; SCHNEIDER, H. Phase equilibria and stability of mullite. In: SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S., eds. **Mullite**. Weinheim: Wiley-VCH, p. 227-249, 2005.

QIU, L.; TONG, L.; GONG, A.; LI, F.; LIU, Y. Preparation of polycrystalline high temperature refractory mullite fibers via precursor method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.124, n. 6, p. 725-729, 2016.

RAMANA, C. H. V. V.; KUMAR, A. B. V. K.; KUMAR, A. S.; KUMAR, M. A.; MOODLEY, M. K. Dielectric and excess dielectric constants in non-polar + polar binary liquid mixtures of toluene with alcohols at 303, 313 and 323 K. **Thermochimica Acta**, v. 566, p. 130-137, 2013.

SCHNEIDER, H.; FISCHER, R. X.; SCHREUER, J. Mullite: Crystal structure and related properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 10, p. 2948-2967, 2015.

ŠEGOTA, S.; ĆURKOVIĆ, L.; LJUBAS, D.; SVETLIČIĆ, V.; HOURA, I. F.; TOMAŠIĆ, N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1153-1160, 2011.

SUEYOSHI, S. S.; SOTO, C. A. C. Fine pure mullite powder by homogeneous precipitation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1145-1152, 1998.

SULTANA, F.; YANG, N.; XU, C.; MONROE, J.; EL-GHANNAM, A. Synthesis and characterization of functionally graded SiC-mullite thermal material. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 330, 2024.

VENTURINI, J.; WERMUTH, T. B.; MACHADO, M. C.; ARCARO, S.; ALVES, A. K.; VIEGAS, A. C.; BERGMANN, C. P. The influence of solvent composition in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe2O4): A route to tuning its magnetic and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 12, p. 3442-3449, 2019.

WANG, L.; LIU, C.; SHEN, S.; XU, M.; LIU, X. Low dielectric constant polymers for high speed communication network. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 4, p. 138-148, 2020.

WIRANWETCHAYAN, O.; PROMNOPAS, S.; THONGTEM, T.; CHAIPANICH, A.; THONGTEM, S. Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method. **Surface and Coatings Technology**, v. 326, p. 310-315, 2017.

YAO, R. Q.; LOU, J. Z. Research and application of polycrystalline mullite fiber device. **Advanced Materials Research**, v. 487, p. 253-257, 2012.

ZHANG, H.; ZHANG, Y.; WANG, B.; YANG, J. Preparation and characterization of continuous alumina-based fiber reinforced with orientated mullite whisker. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 109-115, 2024.