

## EFEITO DO TETRAHIDROFURANO COMO SOLVENTE NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

A. N. S. Braga<sup>1\*</sup>, V. B. Santos<sup>1</sup>, V.N.Simões<sup>2</sup>, G. A. Neves<sup>2</sup>, H. L. Lira<sup>2</sup>, R. R. Menezes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Piauí- Av. Universitária, s/n – Ininga – Teresina, PI – Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

\*Autor Correspondente: [Aluskasimoes@hotmail.com](mailto:Aluskasimoes@hotmail.com)

### RESUMO

*Mulita tem sido considerada interessante nas últimas décadas, devido às suas propriedades. Os mecanismos de reação na formação de mulita podem variar de acordo com os precursores e os métodos empregados. Com o objetivo de obter mulita por uma síntese química promissora e pouco estudada em sua produção, o presente trabalho se propõe a sintetizar mulita pelo método Pechini. Investigou-se a cinética de cristalização da mulita a partir do uso do tetrahidrofurano como solvente. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), análise térmica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram a formação da fase mulita, porém em conjunto com a fase alfa-alumina. A análise térmica confirmou a ruptura da cadeia polimérica antes da formação das fases cristalinas, apresentando uma perda de massa total de 97%. O MEV evidenciou uma morfologia formada por grandes agregados, prejudicando as propriedades de refração e desempenho do material.*

Palavras Chave: Síntese, Mulita, Tetrahidrofurano, Pechini.

### INTRODUÇÃO

Mulita é um aluminossilicato com vastas aplicações tecnológicas, devido suas excelentes propriedades químicas e físicas. A literatura reporta vários métodos para a obtenção de mulita (1), porém o método sol-gel tem sido um

dos mais estudados por gerar produtos com elevada pureza e homogeneidade, além de sua versatilidade e boa reprodutibilidade (2). A técnica sol-gel pode ser executada através de diferentes soluções, sejam elas coloidais ou poliméricas, ou através de diferentes rotas, como por exemplo, pela metodologia Pechini (3-5).

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido em 1967 (6). Resumidamente esta rota consiste na quelatação de cátions metálicos, formando complexos metálicos estáveis ao reagir com o ácido cítrico. Na sequência ocorre, uma reação de poliesterificação, a partir do etileno glicol, resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado (7). A idéia principal da rota é manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, ou seja, que os íons metálicos estejam distribuídos atomisticamente por toda a estrutura polimérica (8).

Devido as muitas vantagens desta rota, o método Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multicomponentes (9-11). Porém, deve-se destacar que pouco se observa na literatura estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando a rota Pechini (12, 13). Além do fato que, a escolha do tipo de solvente afeta diretamente as propriedades do produto final obtido, interferindo significativamente na homogeneidade química do sistema e nas características microestruturais do material obtido

Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a produção de mulita pelo método Pechini, avaliando a influência do THF como solvente na obtenção da fase.

## MATERIAIS E MÉTODOS

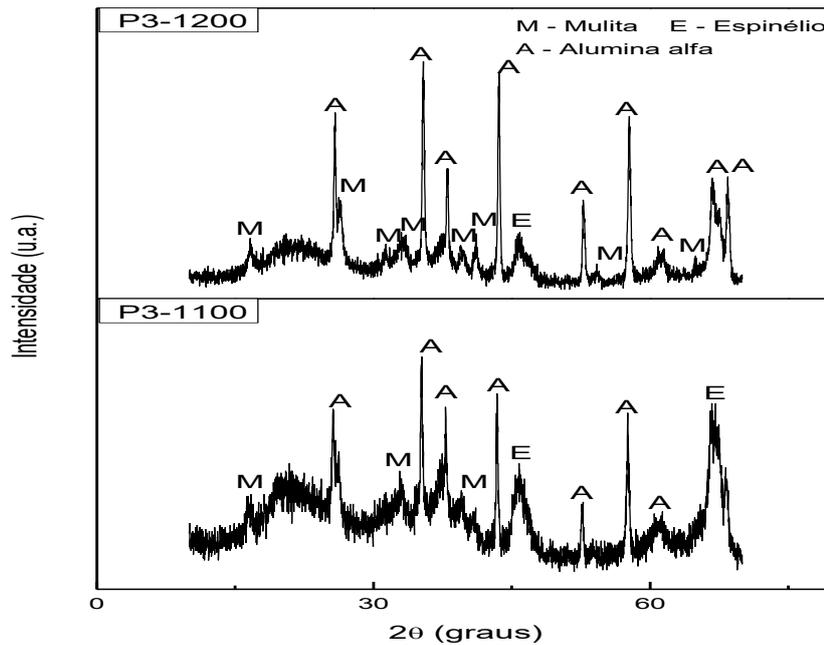
Para a preparação da mulita pelo método Pechini, primeiramente foi adicionado 100 ml de THF em um becker a uma temperatura de aproximadamente 70°C em uma placa de aquecimento. Então, o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados. A proporção usada entre o ácido cítrico e os cátions metálicos foi de 1:1. 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 passado em peneira malha #200, e calcinado nas temperaturas de 1100 e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Desta forma, as amostras foram denominadas, em função da temperatura de calcinação, de P3/1100 e P3/1200, quando calcinadas a 1100 e 1200°C, respectivamente.

Os pós obtidos da calcinação foram submetidos à análise de difração de raios X. A análise foi realizada em difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação  $\alpha$  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 ar, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1200°C. Os aspectos morfológicos foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta finalidade utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios X das amostras P3/1100 e P3/1200, sintetizadas usando THF como solvente e calcinadas nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, respectivamente.



**Figura 1:** Difratogramas de raios X das amostras P3/1100 e P3/1200 calcinadas nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, respectivamente.

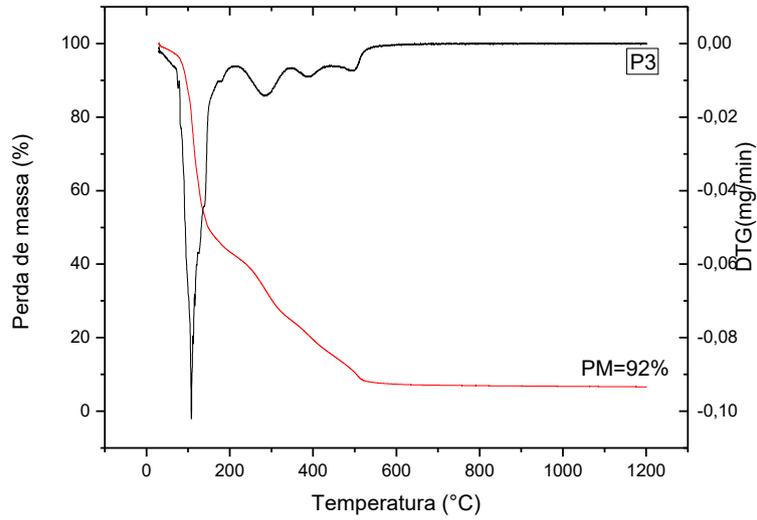
De acordo com os difratogramas da Figura 1, percebe-se que a amostra P3 calcinada a 1100°C possui bandas amorfas, formação de espinélio e picos referente a cristalização da mulita, mas também da fase  $\alpha$ -alumina, com 40,3% de cristalinidade. Com a elevação da temperatura para 1200°C ocorreu a diminuição das bandas amorfas e da fase espinélio, com um maior desenvolvimento de mulita, apresentando um aumento da cristalinidade para 50,8%, mas ainda com a existência da  $\alpha$ -alumina como fase cristalina predominante.

Nesta reação, verifica-se que ocorreu a cristalização da  $\alpha$ -alumina como fase majoritária, em detrimento da fase mulita. Isto, possivelmente, aconteceu, pois a molécula do THF é formada por um anel benzeno, tendo, assim, um grupo bem volumoso apresentando um caráter básico muito fraco e conseqüentemente, uma baixa solubilidade para o ácido cítrico, o que provocou segregações dos íons Al e Si, dificultando o processo de difusão e reação.

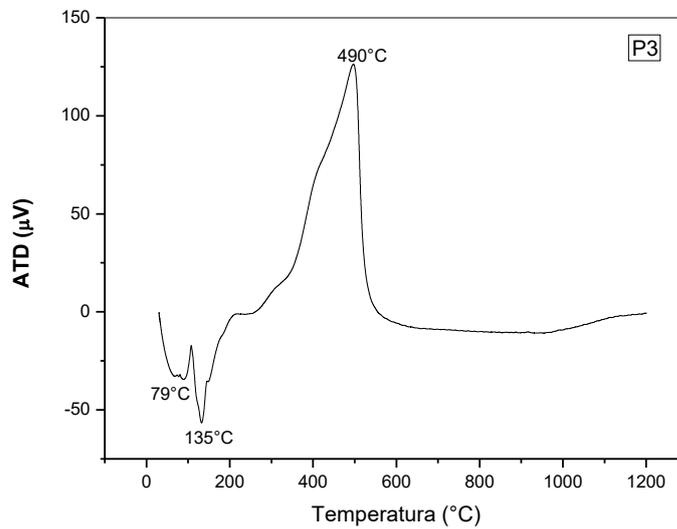
Outro fator que provavelmente colaborou para estes resultados foi o fato do THF possuir uma baixa temperatura de ebulição (66°C), com isto a solução rapidamente aumentou sua viscosidade, devido a evaporação do solvente,

dificultando ainda mais a interação dos íons de Al e Si, acentuando as heterogeneidades do sistema.

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de TG/DTG e ATD, respectivamente, da amostra P3.



**Figura 2:** Curvas de TG/DTG da amostra P3.

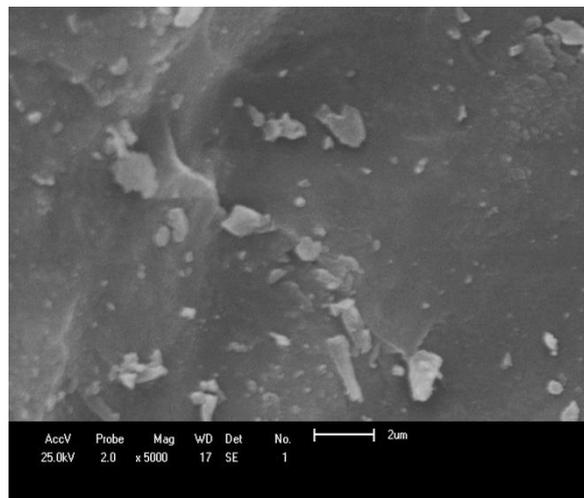


**Figura 3:** Curva de ATD da amostra P3.

Pode-se observar por meio da Figura 2, que a curva referente à TG da amostra P3, apresenta três eventos de perda de massa. O primeiro que ocorre aproximadamente na faixa de 52°C à 151°C e o segundo ocorre na faixa de 151°C à 308°C, ambos correspondem a perda de água residual do gel e do THF ainda presente no material. O terceiro, ocorre na faixa de 308°C à 550°C, 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 550°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, Figura 3, apresenta dois picos endotérmicos em 79°C e 135°C, referentes a perda de água residual do gel e do THF. Observa-se ainda um intenso pico exotérmico em aproximadamente 490°C, relacionado a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico, evidenciando que a grande perda de material ocorre nesta temperatura.

A Figura 4 exhibe a morfologia da amostra P3/1200 obtida por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 4:** Microscopia eletrônica de varredura da amostra P3/1200.

Analisando a micrografia da Figura 4, percebe-se que a amostra P3 é formada por agregados, sendo estes de formato irregular. Os agregados formados possuem um tamanho aparentemente grande, provavelmente devido as heterogeneidades que ocorrem no gel quando do uso do THF como

solvente, o que favorece a segregação das fases, e conseqüentemente, a formação desses grandes agregados. Através dos resultados de cristalinidade foi visto a formação de uma significativa quantidade de material amorfo, isso possivelmente também contribuiu para agregar as partículas por capilaridade.

## CONCLUSÕES

Foi possível perceber a forte influência dos solventes na obtenção da fase, onde o uso do THF como solvente proporcionou a cristalização da mulita pelo método Pechini, em ambas as temperaturas de calcinação, porém a fase  $\alpha$ -alumina foi a fase majoritária. As amostras obtidas também apresentaram um elevado teor de fase amorfa, conseqüência das características do solvente utilizado, que dificultou o processo de difusão e reação. As amostras apresentaram uma perda de massa de 92%, possuindo uma morfologia formada por grandes agregados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEPI pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. Mullite and mullite ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [2] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.
- [3] NEIVA, L. S.; SIMÕES, A. N.; OLIVEIRA, M. J.C.; RIBEIRO, M. A.; LEAL, E.; GAMA, L. Influence of Preparation Method of the CeO<sub>2</sub> over their Structural Characteristics. Mater. Sci. Forum (Online) v.727-728, p.1256-1259, 2012.
- [4] RICHARD, H. J.; JULIE, B., TSIGE, G.; BRIAN, J. I.; CARTER, J. D. Synthesis of the p-type semiconducting ternary oxide CuAlO<sub>2</sub> using the Pechini method. Mater. Res. Bull, v.48, p.3916-3918, 2013.

- [5] ILIC, S.; ZEC, S.; MILJKOVIC, M.; POLETI, D.; POŠARAC-MARKOVIC, M.; JANAC´KOVIC, DJ.; MATOVIC, B. Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite. *J. Alloy. Compd.* v.612, p.259-264, 2014.
- [6] PECHINI, M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U.S. Patent 3.330.697, 1967.
- [7] KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristic of complex multicomponent oxides prepared by polimer complex method, *B. Chem. Soc. Jpn.*, v. 72, p.1427-1443, 1999.
- [8] KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, v. 6, p. 7-55, 1996.
- [9] HSIEH, T. H.; YEN, S. C.; RAY, D. T. A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceram. Int.*, v. 38, p. 755-759, 2012.
- [10] HE, G.; CAI, J. H.; NI, G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method. *Mater. Chem. Phys.*, v.110, p.110-114, 2008.
- [11] CHEN, X. Y.; LI, Z.; BAO, S. P.; JI, P. T. Porous MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (Eu<sup>3+</sup>), Dy<sup>3+</sup> (M = Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method: The effect of solvents. *Opt. Mater.*, v.34, p. 48-55, 2011
- [12] BRAGA, A.N.S.; FARIAS, R. M. C.; CORDEIRO, V.V.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; MENEZES, R.R. Síntese de mulita pelo método Pechini. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014. Anais do 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014. v. 58. p. 644-654.
- [13] BRAGA, A. N. S.; COSTA, D. L.; FARIAS, R. M. C.; NEVES, G. A.; LIRA, H.L.; MENEZES, R.R. Influência da razão ácido cítrico/cátions metálicos na síntese de mulita pelo método Pechini. In: Congresso Brasileiro de Engenharia

e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. Anais do 21° Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2014, p.175-182.

## EFFECT TETRAHYDROFURAN AS SOLVENT IN THE SYNTHESIS OF MULLITE BY THE PECHINI

### ABSTRACT

*Mullite has been considered interesting in recent decades, due to its properties. The reaction mechanisms in the mullite formation may vary according to the precursor and the methods employed. In order to get mullite by a promising chemical synthesis and understudied in its production, this paper aims to synthesize mullite by Pechini method. We investigated the mullite crystallization kinetics from use of tetrahydrofuran as solvent. The samples were characterized by diffraction of X-ray (XRD), thermal analysis and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results showed the formation of mullite, but together with the alpha alumina phase. Thermal analysis confirmed the disruption of the polymer chain prior to the formation of crystalline phases, with a total weight loss of 97%. The SEM showed a morphology consists of large aggregates, damaging the properties of refractory and performance of the material.*

Key-words: Synthesis, Mullite, Tetrahydrofuran, Pechini.