

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO E DO ÁCIDO CÍTRICO NA CRISTALIZAÇÃO DA MULITA¹

Tiago Moreira Bastos Campos²
Luciana De Simone Cividanes³
Renata Batista Rivero Garcia³
Elizabeth Yoshie Kawachi⁴
Gilmar Patrocínio Thim⁴

Resumo

Este trabalho relata o efeito da adição de ácido cítrico e do tratamento térmico do precursor na formação de mulita, usando DRX, TGA e MEV. O precursor foi obtido a partir de um sol de sílica, nitrato de alumínio e ácido cítrico. A influência do tratamento térmico foi estudada pela queima de parte dos precursores a 450 °C por 120 horas. Todas as amostras foram calcinadas à temperatura de 1200 °C por 2 horas. A análise de DRX mostrou que o pré-tratamento térmico teve uma grande influência no mecanismo da cristalização de mulita. Foi observada a formação de um espinélio de alumina ao invés da formação de mulita para amostras com ácido cítrico/Al nas proporções 2/1 e 3/1. A quantidade de mulita nas amostras sem o tratamento térmico a 450 °C e calcinadas a 1200 °C varia linearmente com a concentração de ácido cítrico, mas para as amostras com esse pré-tratamento foi observado uma quantidade máxima de mulita formada para a proporção de ácido cítrico/Al igual a 1/1. A análise térmica mostrou que o ácido cítrico tem influência na temperatura de formação de sílica e alumina amorfa, levando à formação simultânea desses óxidos.

Palavras-chave: Mulita; Sol-gel; Ácido cítrico; Tratamento térmico.

EFFECTS OF THERMAL TREATMENT AND OF CITRIC ACID ON THE MULLITE CRYSTALLIZATION

Abstract

This work reports the effect of the citric acid and the thermal treatment of the precursor on the mullite formation, using XRD, TGA and SEM. The precursor was obtained from colloidal silica, aluminum nitrate and citric acid. The influence of thermal treatment was studied by firing part of the precursors at 450 °C for 120 hours. All of the samples were calcined at 1200 °C for 2 hours. DRX analysis showed that the previous thermal treatment had a deep influence on the mechanism of mullite crystallization. It was observed the formation of alumina spinel instead of the mullite formation for the samples with citric acid/Al in the ratio 2/1 and 3/1. The mullite quantity in the samples without the thermal treatment at 450 °C and calcined at 1200 °C varies linearly with citric acid concentrations, but for the samples with this previous treatment it was observed a maximum quantity of formed mullite for the ratio of citric acid/Al equal the 1/1. Thermal analysis showed that citric acid has influence on the temperature of amorphous silica and alumina formation, leading to simultaneous formation of these oxides.

Key words: Mullite; Sol-gel; Citric acid; Thermal treatment.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos - SP. Graduando.*

³ *Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP. Mestranda.*

⁴ *Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP. Doutor.*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Mulita

O mineral mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um material cerâmico com grandes aplicações tecnológicas.^[1] Este material apresenta duas estruturas cristalinas, a tetragonal e a ortorrômbica. A estrutura ortorrômbica, mais estável, corresponde a uma cela unitária de parâmetros: $a=0,76$ nm, $b=0,77$ nm, $c=0,29$ nm; sendo que o cristal apresenta um desdobramento do pico no difratograma de raios-X próximo a 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$), referente aos planos cristalinos 120 e 210. Por outro lado, a estrutura tetragonal ($a=b$) é caracterizada por um único pico no difratograma de raios-X em 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$).^[2-3] Mulita é largamente utilizada em peças sujeitas a grandes esforços mecânicos, ambientes extremamente corrosivos e submetidas a temperaturas elevadas. Como exemplo, pode-se citar: cadinhos, tubos para fornos, termopares, trocadores de calor de alta temperatura (1.450°C), partes de motores e como isolantes em componentes eletrônicos.^[4,5] Atualmente tem sido muito estudado o desenvolvimento de janelas ópticas de mulita numa faixa de comprimento de onda no infravermelho ($3 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$).^[6] As razões que tornam a mulita um material de grande aplicabilidade devem-se às suas excelentes propriedades, incluindo: baixa expansão térmica, baixa condutividade térmica, excelente resistência mecânica, baixa reatividade química, entre outras.^[7]

As propriedades mecânicas da mulita estão diretamente relacionadas às seguintes características: tamanho de poros, uniformidade de grãos e quantidade de material vítreo nos contornos de grãos. Estas características, por sua vez, estão ligadas aos processos de síntese.^[5]

Os mecanismos das reações para a formação de mulita podem variar consideravelmente de acordo com os precursores e os métodos empregados.^[5] Estudos recentes têm enfatizado que precursores quimicamente sintetizados se convertem em mulita em uma faixa de temperatura entre 850°C e 1.350°C , mas há consenso entre os pesquisadores da área de que a escala de homogeneidade química dos precursores é quem determina o mecanismo de formação da mulita e, conseqüentemente, a sua temperatura de cristalização.^[8]

Quando a escala de homogeneidade química se dá no nível atômico, ou seja, precursores monofásicos, a formação da mulita normalmente se cristaliza a aproximadamente 980°C . Por outro lado, quando a escala de homogeneidade encontra-se na faixa de nanômetros (de aproximadamente 1 nm a 100 nm), ou seja, precursores difásicos, a formação de mulita normalmente é precedida pela formação de fases transientes, sendo que a cristalização de mulita pode ocorrer em temperaturas próximas de 1.300°C .^[5]

Os géis monofásicos cristalizam a mulita ortorrômbica sem a cristalização de fases intermediárias.^[9-11] Neste caso a energia de ativação está na faixa de 290-400 kJ/mol.^[5] Acredita-se que o processo de cristalização de mulita é controlado pela etapa de nucleação, visto que a velocidade deste processo é dependente da presença de agentes nucleantes.^[12-13] Para os géis difásicos tem-se uma energia de ativação da ordem de 1.000 kJ/mol.^[5] Wei^[14] propôs um modelo para o processo de cristalização baseado na formação de uma interface de mulita entre os grãos de alumina e sílica, e o mecanismo de crescimento seria controlado pela difusão de silício e alumínio nesta interface. Estudos realizados por Wei^[14] e Sundaresan^[15] para os géis difásicos observaram a cristalização de mulita tetragonal e posteriormente em mulita ortorrômbica. Por outro lado, vários autores têm descrito a

formação de uma fase intermediária do composto aluminossilicato (também chamado espinélio), concomitantemente à formação de mulita tetragonal, que precede a formação da mulita ortorrômbica.^[16-17]

O método sol-gel é o mais utilizado para obtenção da mulita, pois origina precursores com elevado grau de homogeneidade e pureza. Este método é dividido em dois estágios: primeiramente ocorrem reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol), e, posteriormente, há a formação da rede tridimensional (gel). Ou seja, ocorre a transição de um sistema na forma líquida com pequenas partículas (sol) para uma forma sólida (gel).^[8]

1.2 Géis com Aditivos Químicos

A cinética de cristalização de mulita é significativamente alterada com a adição de substâncias químicas - ácido cítrico, uréia, EDTA, entre outras - na etapa de formação dos géis precursores. De uma forma geral, a adição destas substâncias ao sol é normalmente empregada para se obter uma boa homogeneidade do precursor. Isso porque a presença destas substâncias reduz a concentração de íons metálicos livres na solução aquosa, através da formação de complexos solúveis e estáveis com íons metálicos. Sendo assim, estes aditivos químicos proporcionam a distribuição uniforme dos íons presentes no sol.^[18] Porém, a adição destes aditivos químicos pode gerar, após a queima, uma quantidade considerável de resíduos de materiais constituídos de carbono. Estes resíduos podem causar a degradação da mulita, no caso de queima em temperaturas entre 1.650°C e 1.800°C, gerando defeitos nos contornos dos grãos.^[19]

Este trabalho visa o estudo do efeito da adição de ácido cítrico e do tratamento térmico do precursor na formação de mulita, obtida pelo método sol-gel, usando as técnicas de DRX, TGA e MEV.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Sol de sílica e nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) foram utilizados como fontes de sílica e alumina, respectivamente, e o ácido cítrico (Synth) foi utilizado como aditivo químico. Silício e alumínio foram utilizados na proporção estequiométrica de mulita, ou seja, na razão molar de Si/Al igual a 1/3 e o ácido cítrico foi utilizado nas razões molares de ácido cítrico / Al^{3+} iguais à 0/1, 1/1, 2/1 e 3/1, denominadas LM-0, LM-1, LM-2 e LM-3, respectivamente. O sol de sílica foi obtido pela passagem da solução aquosa de metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (20% m/m) (Aldrich) através de uma coluna com resina de troca iônica.^[20] A seguir foram adicionados o nitrato de alumínio e o ácido cítrico nas quantidades descritas anteriormente. O gel formou-se em aproximadamente 10 dias, e então foi colocado em estufa a 70°C por 25 dias para a formação do xerogel. O material resultante foi dividido em duas partes: uma parte foi encaminhada diretamente à calcinação a 1.200°C por 2 horas, e a outra se submeteu a um pré-tratamento a 450 °C por 120 horas anteriormente à calcinação a 1.200°C. As amostras anteriormente denominadas como LM-0, LM-1, LM-2 e LM-3, depois do pré-tratamento térmico, são denominadas por LM-0T, LM-1T, LM-2T e LM-3T, respectivamente. O pó resultante de cada queima foi moído, peneirado e misturado com NaCl (Carlo Erba) sólido na proporção de 10% (massa/massa). Essa mistura (precursor mais NaCl) foi submetida à análise de DRX no aparelho Philips modelo PW 1830/1840, usando

radiação $\text{CuK}\alpha$ e operando a 40 kV e 25mA. A razão de altura dos picos (RHP) da mulita ($2\theta=26,2^\circ$; JCPDS 15-0776) pelo do NaCl ($2\theta=31,7^\circ$; JCPDS 05-0628) foi utilizado como parâmetro para realizar a medição relativa da quantidade de mulita formada. Estritamente falando, este método é somente válido se o coeficiente de absorção mássico de todas as amostras são exatamente iguais. Portanto, é possível determinar a quantidade relativa de mulita, pois as composições químicas de todas as amostras são praticamente as mesmas.

Com o objetivo de diminuir o erro da análise (devido a problemas de homogeneidade do NaCl no material a ser analisado), fez-se seis análises de difração de raios-X de 24° a 33° ($2\theta - \text{CuK}\alpha$), obtendo-se então seis valores de RHP. Os dois valores de RHP com o maior desvio foram eliminados, e com os valores restantes foi feito uma média aritmética.

Foi também preparada uma amostra através da mistura do sol de sílica com o ácido cítrico, na proporção de 10% de silício e 90% de ácido cítrico (massa/massa). Esta amostra foi denominada SiAc.

As amostras LM-0, LM-3 e SiAc foram submetidas a análises termogravimétricas. Estas análises foram realizadas entre 30 e 800°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando-se fluxo de ar sintético e em amostras de aproximadamente 0,02 g, em um aparelho da Perkin Elmer modelo TGA 7.

3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra o resultado das análises termogravimétricas das amostras SiAc(A), LM-0(B) e LM-3(C).

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras LM-0, LM-1, LM-2 e LM-3 calcinadas a 1.200°C por 2 horas. Nesta Figura, as fases cristalinas presentes são representadas por: m refere-se à mulita, γ à fase γ -alumina, α à α -alumina e NaCl ao NaCl, utilizado como padrão para quantificar a mulita.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos após a calcinação das amostras LM-0T, LM-1T, LM-2T e LM-3T a 1200°C por 2 horas. Nesta Figura, m refere-se à mulita, α à fase α -alumina, γ à γ -alumina, e refere-se ao espinélio ($\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$) e NaCl ao NaCl.

As Figuras 4 e 5 apresentam a razão RHP em função da razão molar de ácido cítrico / Al^{3+} para as amostras LM-0, LM-1, LM-2, LM-3 (4) e LM-0T, LM-1T, LM-2T e LM-3T (5), calcinadas a 1.200°C por 2 horas.

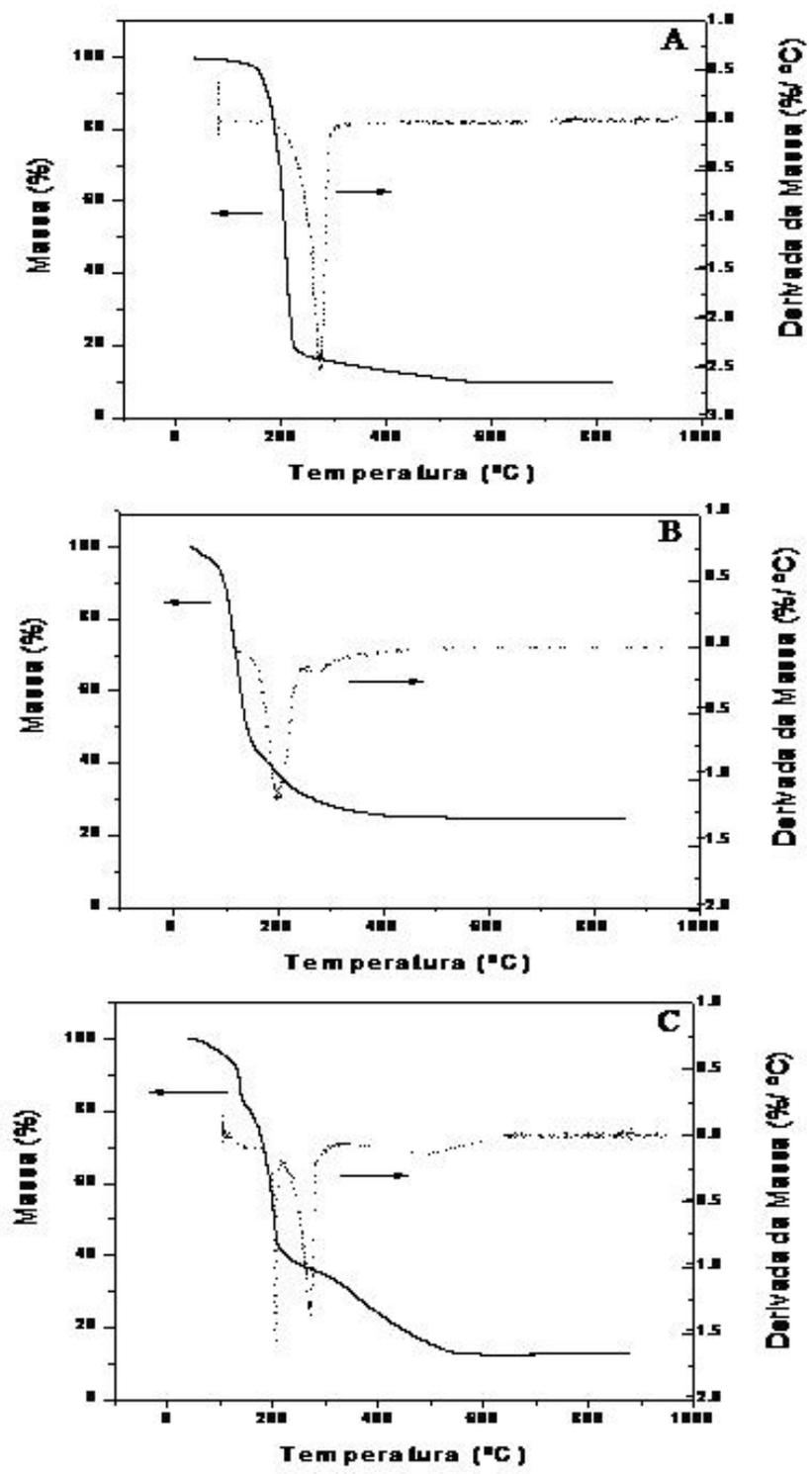


Figura 1: Análises termogravimétricas das seguintes amostras: SiAc(A), LM-0(B) e LM-3(C).

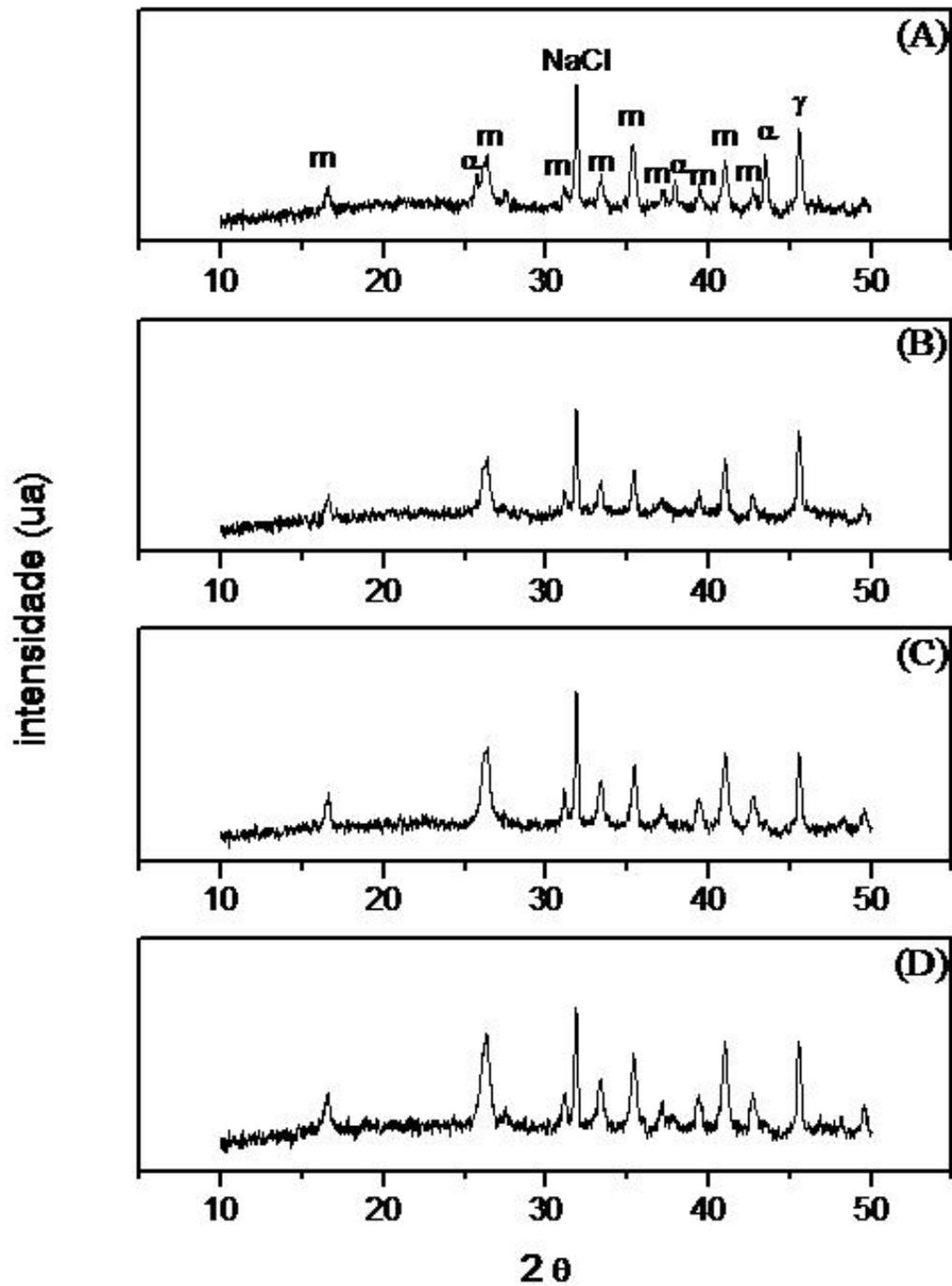


Figura 2: Difratograma de raios-X das amostras LM-0(A), LM-1(B), LM-2(C) e LM-3(D) queimadas a 1.200°C por duas horas, m=mulita α = α -alumina, γ = γ -alumina e NaCl=NaCl.

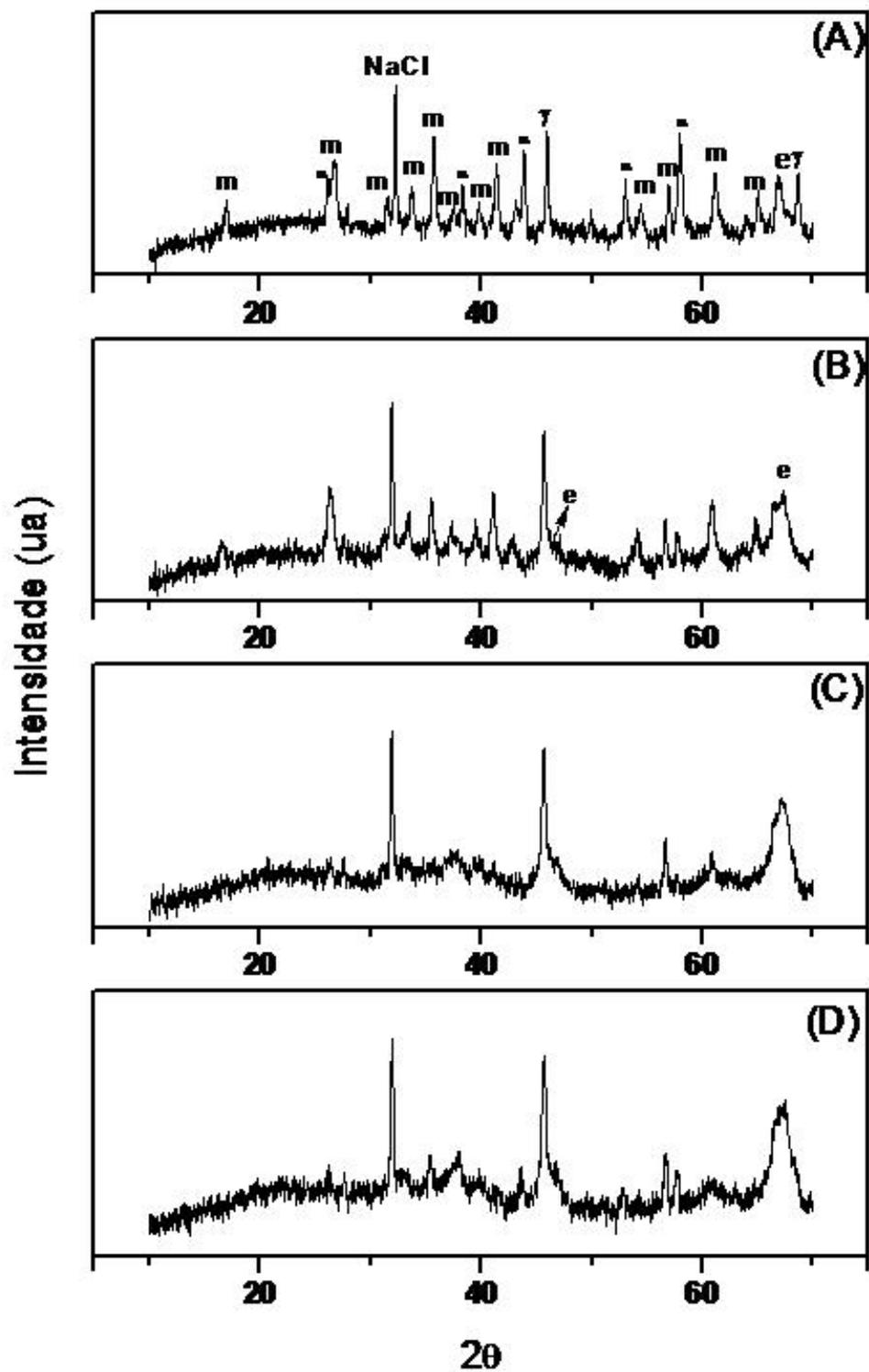


Figura 3: Difratoograma de raios-X das amostras LM-0T (A), LM-1T (B), LM-2T (C) e LM-3T (D) queimadas a 1.200°C por 2 horas, m=mulita α - α -alumina, γ = γ -alumina, e=espinélio ($\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$) e NaCl=NaCl.

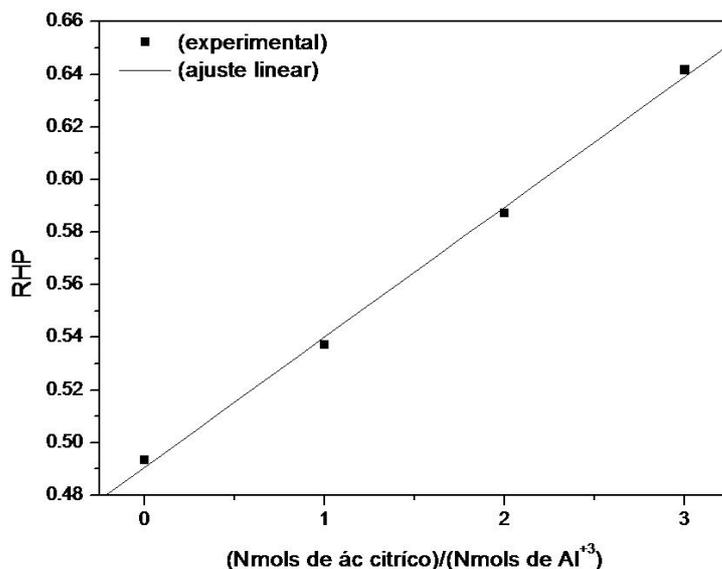


Figura 4: RHP em função da razão molar de ácido cítrico por alumínio utilizada na preparação das amostras que não sofreram pré-tratamento.

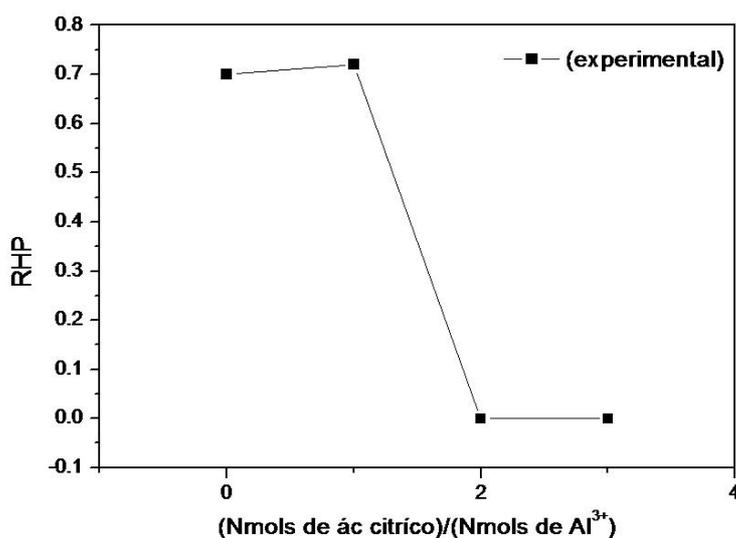


Figura 5: RHP em função da razão molar de ácido cítrico por alumínio utilizada na preparação das amostras que sofreram pré-tratamento.

4 DISCUSSÃO

Pela curva TGA representada na Figura 1A nota-se que a decomposição da amostra preparada apenas com ácido cítrico e sílica ocorre em uma única etapa, na faixa de temperatura entre 140°C e 240°C, que compreende 82% da transformação, sendo que o pico ocorre a 210°C. Esta transformação está em concordância com o mecanismo proposto por Eype^[21] e Fischer.^[22] Segundo eles, o ácido cítrico, quando aquecido, sofre um processo de desidratação e descarboxilação, denominado de destilação destrutiva. Neste processo são formados produtos de decomposição do ácido cítrico como o anidrido itacônico (C₅H₄O₃), o ácido aconítico (C₆H₆O₆) e o ácido itacônico (C₅H₆O₄). Este mecanismo explica a perda de massa observada em torno dos 200°C. O restante de massa que não foi perdida até 240°C corresponde à sílica.

Analisando o TGA mostrado na Figura 1B, observa-se que o processo de decomposição do xerogel LM-0 ocorre em três etapas. Na primeira existe a maior perda de massa, que corresponde a 56% e ocorre entre 64°C e 173°C. Essa etapa é atribuída à decomposição de nitrito de alumínio e da água.^[23] A segunda etapa corresponde à perda de massa de 15% e ocorre entre 173°C e 400°C. Esta etapa pode ser atribuída à desidratação de grupos Al-OH levando à formação de Al₂O₃. A terceira etapa ocorre nas temperaturas de 400°C a 525°C e leva a uma perda de massa de 1%. Esta última etapa é explicada pela condensação e desidratação de grupos silanóis.^[24,25]

A curva representada na Figura 1C mostra a existência de três etapas no processo de decomposição do xerogel LM-3. A primeira etapa corresponde a 18,5% da perda de massa, e ocorre entre 50°C e 150°C. Esta etapa está relacionada à primeira etapa observada na Figura 1B e pode ser atribuída à decomposição do nitrito de alumínio e da água. A segunda etapa está relacionada ao único pico representado na Figura 1A, e pode ser atribuída à decomposição do ácido cítrico. Esta etapa corresponde à perda de massa de 45,8% e ocorre entre 150°C e 280°C. A terceira etapa ocorre a 280°C - 570°C e corresponde a uma perda de massa de 23,1%. Ela está relacionada à segunda e à terceira etapa da Figura 1B. Esta etapa corresponde à desidratação de grupos Al-OH levando à formação de Al₂O₃ e também à condensação e desidratação de grupos silanóis. Enquanto no xerogel precursor de mulita sem a presença de ácido cítrico (LM-0) o óxido de alumínio é formado a 173°C - 400°C e o óxido de sílica a 400°C - 525°C, no xerogel precursor de mulita em que há a presença de ácido cítrico (LM-3) estes óxidos são formados simultaneamente a 280°C - 570°C, em uma única etapa. Como na amostra preparada com ácido cítrico os óxidos são formados todos juntos em uma única etapa, diferentemente da amostra que não contém o aditivo, pode-se concluir que a homogeneidade é maior quando há a presença do ácido cítrico.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras LM-0, LM-1, LM-2 e LM-3, ou seja, são as amostras preparadas com razão molar de ácido cítrico / Al³⁺ iguais a zero, 1, 2 e 3 que não passaram pela etapa de pré-tratamento térmico a 450°C. Os picos identificados por m estão relacionados com a fase cristalina mulita (JCPDF 15-0776), aqueles identificados por γ com a fase cristalina γ -alumina (JCPDF 47-1308), α à α -alumina (JCPDF 46-1212) e por NaCl com a fase NaCl (JCPDF 05-0628). O NaCl foi adicionado na mesma proporção em todas as amostras precursoras de mulita após a queima a 1.200°C por DUAS horas, e será utilizado para quantificar relativamente a fase mulita.

A Figura 2A, referente ao difratograma da amostra preparada sem ácido cítrico, mostra a cristalização de mulita tetragonal (t-mulita) e das fases α e γ da alumina. No entanto, os difratogramas apresentados nas Figuras 2B, 2C e 2D não mostram a formação da fase α -alumina. Em todas as amostras ocorreu a cristalização simultânea de t-mulita e γ -alumina. A Figura 4 apresenta a relação entre as intensidades das alturas dos picos (RHP) da mulita ($2\theta=26,2^\circ$) com a do NaCl ($2\theta=31,7^\circ$) em relação à razão molar de ácido cítrico / Al³⁺. Pode-se observar que a quantidade relativa de mulita cristalizada é diretamente proporcional com a razão molar de ácido cítrico presente nas amostras sem o pré-tratamento.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras LM-0T, LM-1T, LM-2T, LM-3T, as quais foram termicamente pré-tratadas a 450°C e posteriormente calcinadas a 1.200°C por duas horas. Pode-se observar que houve a

cristalização da fase α -alumina somente para o xerogel LM-0T e das fases γ -alumina e espinélio ($\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$, JCPDF 37-1483) em todas as amostras. A cristalização da mulita (t-mulita) ocorreu somente nas amostras LM-0T e LM-1T, as quais foram preparadas sem ácido cítrico e na razão molar ácido cítrico / Al^{3+} igual a 1, respectivamente. Isto mostra que a elevada concentração de ácido cítrico em conjunto com o pré-tratamento diminui significativamente a homogeneidade das amostras precursoras de mulita. A Figura 5 apresenta um gráfico mostrando como a razão entre as intensidades dos difratogramas de raios-X dos picos da mulita ($2\theta=26,2^\circ$) e NaCl ($2\theta=31,7^\circ$), definidos pela quantidade RHP, varia com a razão molar de ácido cítrico / Al^{3+} presente em cada amostra. Pode-se observar que as amostras LM-0T e LM-1T têm, praticamente, as mesmas quantidades relativas de mulita, porém este valor é igual a zero para as amostras LM-2T e LM-3T, uma vez que não foi observada a cristalização de mulita nestas amostras. Entretanto, a quantidade de mulita formada pela queima dos precursores LM-0T e LM-1T é superior em relação a todas as outras amostras (pré-tratadas ou não).

A diferença na cinética da reação de cristalização ocasionada pelo pré-tratamento pode ser considerada evidência de uma possível mudança de mecanismo químico da formação do material. Esta mudança pode ocorrer através da formação de compostos à baixa temperatura que alteram diretamente a cinética da reação, podendo aumentar a formação de mulita ou a formação de outros aluminossilicatos como o espinélio.

Vale ressaltar que há evidências de que o gel obtido é um gel difásico, pois temos a formação de mulita tetragonal e de fases intermediárias.

5 CONCLUSÃO

Com os TGAs pôde-se observar que o ácido cítrico aumenta a homogeneidade da amostra, uma vez que, quando preparada em sua presença, os óxidos são formados todos juntos em uma única etapa. Já quando a amostra é preparada sem a presença do aditivo, a formação dos óxidos ocorre em duas etapas.

Foi também observado a influência do pré-tratamento térmico na cristalização de mulita. As amostras preparadas com razão molar de ácido cítrico / Al^{3+} nas proporções 0/1 e 1/1 com o pré-tratamento apresentaram um rendimento de mulita superior em relação a todas as outras amostras (com e sem pré-tratamento), sendo que a amostra preparada na razão molar igual a 1/1 mostrou o maior rendimento dentre todas. Entretanto as amostras que não sofreram o pré-tratamento, ao contrário das que passaram por ele, apresentaram um aumento linear da quantidade de mulita formada em relação à concentração de ácido cítrico. Além disso, todas as amostras sem o pré-tratamento formaram mulita, enquanto entre aquelas que sofreram pré-tratamento, somente as amostras com razão molar de ácido cítrico / Al^{3+} nas proporções 0/1 e 1/1 formaram mulita.

Com essas observações, pode-se concluir que o pré-tratamento influenciou a formação do material, levando a uma mudança no mecanismo químico da reação. Isso porque a formação de compostos à baixa temperatura pode alterar diretamente a cinética da reação, aumentando a formação de mulita ou levando à formação de outros aluminossilicatos, como o espinélio de alumina.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e CNPq e a colaboração do INPE e AMR-CTA.

REFERÊNCIAS

- 1 BOWEN, N.L.; GREIG, J.W.; ZIES, E.G. Mullite, a silicate of alumina. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, v. 14, n. 9, p. 183-91, 1924.
- 2 LI, D.X.; Thomson, W.J. Mullite Formation from Nonstoichiometric Diphasic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 10, p. 2382-87, out. 1991.
- 3 OSSAKA, J. Tetragonal Mullite-like Phase from Co-precipitated Gels. *Nature*, v. 191, n. 4792, p. 1000-1001, set. 1961.
- 4 DOKKO, P.C.; PASK, J.A.; MAZDIYASNI, K.S. *Journal American Ceramic Society*, 60 [3-4] 150-55, 1977.
- 5 SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. Mullite and Mullite Ceramics, In.: John Wiley & Sons (ed), New York, 1994, p. 200.
- 6 TAKEI, T.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; OKADA, K. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 2487, 2001.
- 7 SCHNEIDER, H; OKADA, K.; PASK, J.A. Mullite Synthesis. *Mullite and Mullite Ceramics*, 1994, p.105-140.
- 8 THIM, G. P. Mulita: Síntese por Processamento Sol-Gel e Cinética de Cristalização. 1997. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Química, Unicamp, Campinas – SP – Brasil.
- 9 LIM, B.C.; JANG, H.M. Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel. *Journal of Materials Research*, v. 6, n.11, p. 2427-2434, 1991.
- 10 BAN, T., et al. Characterization of Low Temperature Mullitization. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 6, n.2, p. 127-132, 1996.
- 11 AKSAY, I.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. Mullite for structural, electronic and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n.10, p. 2343-2358, 1991.
- 12 ZIEGLER, G., et al. Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 2521-2533, 2001.
- 13 THIM, G.P., et al. Crystallization Kinetics of orthorrombic mullite from diphasic gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 304, n. 1-3, p. 19-24, 2002.
- 14 WEI, W.C.; HALLORAN, W.J. Transformation Kinetics of Diphasic Alumino-silicate Gels. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 71, p. 581-587, 1988.
- 15 SUNDARESAN, S.; AKSAY, I.A. Mullitization of diphasic aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 10, p. 2388-2392, 1991.
- 16 HULLING, J.C.; MESSING, G.L. Epitactic nucleation of spinel in aluminosilicate gels and its effect on mullite crystallization. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 2374-2381, 1991.
- 17 CHAKRABORTY, A.K.; DAS, S. Al-Si spinel phase formation in diphasic mullite gels. *Ceramics International*, v. 29, p. 27-33, 2003.
- 18 SOUZA JR, A.V. Sínteses de Cordierita por sol-gel utilizando TEOS ou ácido silícico. A influência do ácido cítrico na cristalização. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas – SP – Brasil.

- 19 SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. Mullite. In: Wiley-VCH (ed), 2005, cap. 3, p. 236-238
- 20 CAMPOS, A.L.; KAWACHI, E.Y.; OLIVEIRA, T.C.; THIM, G.P. Mullite crystallization mechanism obtained from kinetic parameters determination for seeded and non-seeded gel. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v. 122, n. 3, p. 169, 2005.
- 21 EYPE, S. Dictionary of Organic Compounds. Oxford University Press, New York, 1965, p. 715.
- 22 FISCHER, J.W.; MERWIN, L.H.; NISSAN, R.A. NMR Investigation of the Thermolysis of Citric Acid. Applied Spectroscopy, v. 49, ed. 1, p. 120, 1995.
- 23 LEE, S-J., KRIVEN, W.M.. J. Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-Polymerization Route. American Ceramic Society, v. 81, p. 2605, 1998.
- 24 SACKS, M.D.; TSEUNG-YUEN, T.; LEE, S.Y. Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sulfate. Ceramic Bulletin, v. 63, p. 301, 1984.
- 25 VILLEGAS, M.A.; FERNÁNDEZ, J.M. Thermal evolution and densification of R_2O-SiO_2 gels. Journal Materials Science, v. 23, p. 2142, 1988.