

# INFLUÊNCIA DO ÁCIDO ACÉTICO NA FORMAÇÃO DE MULITA POR SOL-GEL<sup>1</sup>

*Renata Batista Rivero Garcia<sup>2</sup>  
Adriana Silva Pascoli<sup>2</sup>  
Luciana De Simone Cividanes<sup>2</sup>  
Gilmar Patrocínio Thin<sup>3</sup>  
Elizabeth Yoshie Kawachi<sup>3</sup>*

## **Resumo**

O uso de materiais cerâmicos em barreiras térmicas tem crescido nos últimos anos, devido a suas propriedades como estabilidade a corrosão e resistência à fratura. Este trabalho descreve a obtenção de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) por sol-gel, a partir de TEOS e de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , com adição de ácido acético para verificar a sua influência no material final. Foram preparadas quatro soluções, alterando-se a ordem de adição dos reagentes. Estas soluções foram mantidas a 60 °C, sendo observado visualmente que o tempo de formação e secagem do gel foi menor quando na presença de ácido acético. Análise por DRX indicou a presença de mulita a 1200 °C em todos os casos, e pelo MEV diferenças no tamanho das partículas foram verificadas. Verifica-se então que a utilização do ácido acético na síntese da mulita por sol-gel agiliza o processo sem modificar a estrutura pretendida e que a ordem de adição dos reagentes afeta o resultado final, resultando em diferentes graus de cristalização.

**Palavras-chave:** Mulita; Sol-gel; Ácido acético; TBCs.

## **ACETIC ACID INFLUENCE IN THE MULLITE FORMATION BY SOL-GEL**

### **Abstract**

Ceramic materials have been used in thermal barrier coatings due to properties like corrosion and creep resistances. This work describes the obtention of mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) by sol-gel process, using TEOS and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as precursors and the addition of acetic acid to verify its influence in the final material. Four samples were prepared, differing on the order of mixture of the reagents. These samples were kept at 60 °C, and it was observed that the gelation time and the drying period were lower in the presence of acetic acid. XRD analyses indicated the presence of mullite phase at 1200 °C, in all cases. SEM showed differences in particles sizes. Therefore, acetic acid catalyzed mullite synthesis by the sol-gel process, and the order of addition of the reagents affected the final material, resulting in different degrees of crystallization.

**Key words:** Mullite; Sol-gel; Acetic acid; TBCs.

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

<sup>2</sup> *Aluna de mestrado. Departamento de Química- Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos - SP*

<sup>3</sup> *Doutor(a), Departamento de Química- Instituto Tecnológico de Aeronáutica - São José dos Campos - SP*

# 1 INTRODUÇÃO

Devido aos custos com combustíveis de foguetes e com questões ambientais, as pesquisas sobre eficiência de turbinas a gás tem sido intensificadas, gerando a necessidade de materiais resistentes a altas temperaturas. Superligas comumente utilizadas podem ter sua capacidade de resistir a altas temperaturas melhorada com a aplicação de barreiras térmicas (Thermal Barrier Coatings – TBCs), assim se adequando a demanda de novas gerações de turbinas a gás. A aplicação de TBCs sobre as superligas têm como objetivo, portanto, melhorar a eficiência, o aumento da vida útil e a redução de custos na utilização de tais turbinas.<sup>[1]</sup>

As barreiras térmicas convencionais consistem de uma camada de Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ) depositada na superfície da superliga, tendo uma camada de ligação metálica nesta interface.<sup>[2,3]</sup> A vida útil das TBCs é afetada pela composição da camada de ligação e pela temperatura a qual as mesmas são expostas.<sup>[4,5]</sup> Segundo estudos, o que se pode fazer para que haja uma melhora no tempo de vida das barreiras térmicas é a utilização de uma camada de ligação mais resistente à oxidação.<sup>[6]</sup>

A aplicação de TBCs em turbinas a gás tem sido focado para a utilização em lugares limpos porém, com a promessa de novos materiais, a aplicação está se voltando a turbinas industriais e a motores a diesel. No entanto, um problema que afeta a durabilidade desses motores é a corrosão a quente, que ocorre devido à utilização de combustíveis sujos que possuem um alto teor de enxofre e outros contaminantes, como o sódio e o fósforo, os quais aceleram a degradação da camada de superfície. Este processo afeta tanto metais quanto cerâmicas, que são susceptíveis a essa degradação quando expostos a oxidação, redução ou ambientes químicos severos em altas temperaturas.<sup>[1,7]</sup>

Alguns silicatos, como a Mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e a Cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), proporcionam uma excelente resistência a ataques por sal de sódio fundido, pois há a formação de compostos sódio-alumínio-silicato que apresentam um alto ponto de fusão (maior que 1573K).<sup>[8,9]</sup> Devido a isso, a mulita tem obtido destaque como barreira térmica, e sua importância tem sido documentada em um grande número de publicações recentes.<sup>[1,7]</sup> Sua notável importância é explicada pela alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade, estabilidade a corrosão e resistência à fratura.<sup>[7,10]</sup>

A obtenção de materiais cerâmicos, como a mulita, pode-se dar através de inúmeras maneiras, como mostra Schneider et al.,<sup>[7]</sup> porém o que vem se destacando é o processo conhecido como Sol-Gel, pois ele é capaz de proporcionar um material com um bom grau de homogeneidade. Este parâmetro é de extrema importância na síntese de um material, pois deste depende a temperatura de calcinação para a formação da cerâmica.<sup>[7,11]</sup>

O processo sol-gel (Solution-Gelation) ocorre por uma transição entre um precursor no estado líquido, o sol, para uma espécie de gel. O termo *sol* pode ser definido como uma dispersão coloidal, contendo partículas entre 1 nm e 100 nm, dispersas em um fluido; já o *gel* corresponde a uma estrutura rígida que imobiliza o líquido.<sup>[12]</sup>

Os casos mais comuns de processo sol-gel envolvem reações de alcóxidos metálicos com água para a formação de um óxido. A preparação de uma cerâmica pela rota sol-gel envolve três etapas: a) hidrólise e condensação (formação de partículas individuais ou polímeros); b) transição da etapa 'a' para a formação de um gel altamente viscoso; c) envelhecimento e secagem para a remoção do solvente, havendo assim a formação de poros.<sup>[13]</sup>

Uma das vantagens deste processo é a temperatura de processamento baixa, que permite um controle maior da estrutura do material e a incorporação de diversos tipos de substâncias, inclusive as orgânicas. O controle das etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final também é uma qualidade desta técnica, o que possibilita a obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas.<sup>[11]</sup>

Segundo Yoko et al.,<sup>[14]</sup> a adição de ácido acético glacial na síntese de aluminossilicatos pela rota sol-gel é útil para que se evite a segregação do alumínio e do silício, evitando também a gelatinização do precursor.

Este trabalho tem como objetivo a síntese de mulita pelo processo sol-gel, verificando a influência que o ácido acético e a ordem de adição dos reagentes pode causar no material final.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas quatro amostras denominadas A1, A2, A3, A4. Para a síntese destas amostras foram utilizados Tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich), Nitrato de Alumínio Nonahidratado (Merck), e ácido acético glacial (99,7%, Synth).

A quantidade utilizada de cada um dos reagentes encontra-se na Tabela 1. A água destilada foi utilizada para solubilizar o nitrato de alumínio e sua quantidade dependeu do preparo da amostra, assim como da ordem de mistura dos reagentes.

**Tabela 1.** Quantidades de reagentes utilizados.

Reagente	Quantidade
TEOS	2,1 mL
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	10,73g
Ácido Acético	2,3 mL

Preparo das amostras:

**A1**

- 1 - Ácido acético + Nitrato de alumínio
- 2 - 10mL de H<sub>2</sub>O
- 3 - TEOS

**A2**

- 1 - TEOS + Ácido Acético
- 2 - Nitrato de Alumínio
- 3 - 5mL de H<sub>2</sub>O

**A3**

- 1 - Nitrato de Alumínio + TEOS
- 2 - Ácido Acético
- 3 - 5mL de H<sub>2</sub>O

**A4**

- 1 - TEOS + Nitrato de Alumínio
- 2 - 5mL de H<sub>2</sub>O
- 3 - Ácido Acético

As amostras A1, A2 e A4 foram submetidas à agitação magnética para mistura dos reagentes. Para a amostra A3, fez-se uma pasta com o Nitrato de Alumínio e o

TEOS em um almofariz, adicionou-se o Ácido Acético na pasta e, após adição de água a mistura, esta foi levada à agitação magnética.

Uma quinta amostra foi preparada sem ácido acético, para servir como branco. Esta foi denominada Ap.

Ap

1 - Nitrato de Alumínio + TEOS

2 - 10mL de H<sub>2</sub>O

Todas as amostras foram preparadas em temperatura ambiente, e a temperatura de secagem em estufa (Tafem 515C) foi de 60°C, estas permaneceram na estufa até a secagem total, ou seja, até formação do gel seco. Depois de secas, parte das amostras foi caracterizada por Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (Second, TG/DTA 6200). A outra parte das amostras foi sinterizada a 1.200°C em um forno Brasimet (EDG10P-S) e análises de Difratoograma de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (DRX e MEV) foram realizadas, em um equipamento Philips modelo PW 1830/1840 com radiação CuK $\alpha$ , operando a 40V e 25mA e em uma microscópio de varredura Jeol, modelo JSM-5310 respectivamente.

### 3 RESULTADOS

A análise visual das amostras recém preparadas, contendo ácido acético e submetidas a 60°C, indicou que a formação do gel iniciou em menos de 24h e que o início de secagem se deu em 120 h aproximadamente. A amostra branco gelatinizou-se em aproximadamente 32 h e o início de secagem em torno de 168 h. A Tabela 2 apresenta o comportamento morfológico das amostras em relação ao aparecimento de trincas e à coloração.

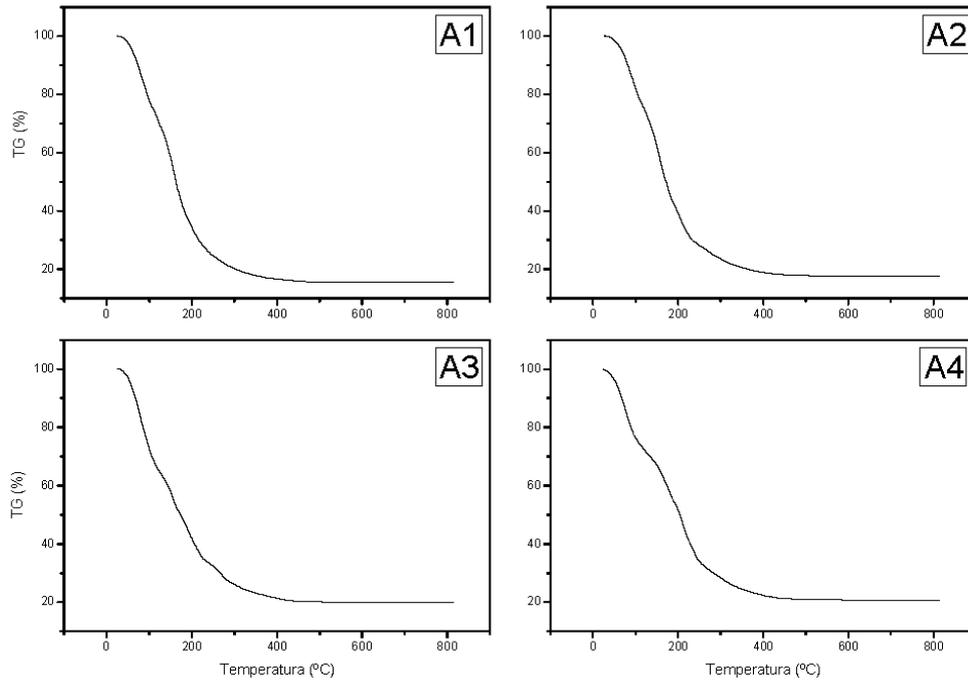
**Tabela 2.** Aspecto visual das amostras.

	Trincas	Cor
1	Não possui	Branca
2	possui	Branca
3	possui	Branca
4*	30% não / 70%possui*	30% transparente / 70% branca *
p	possui	Amarela

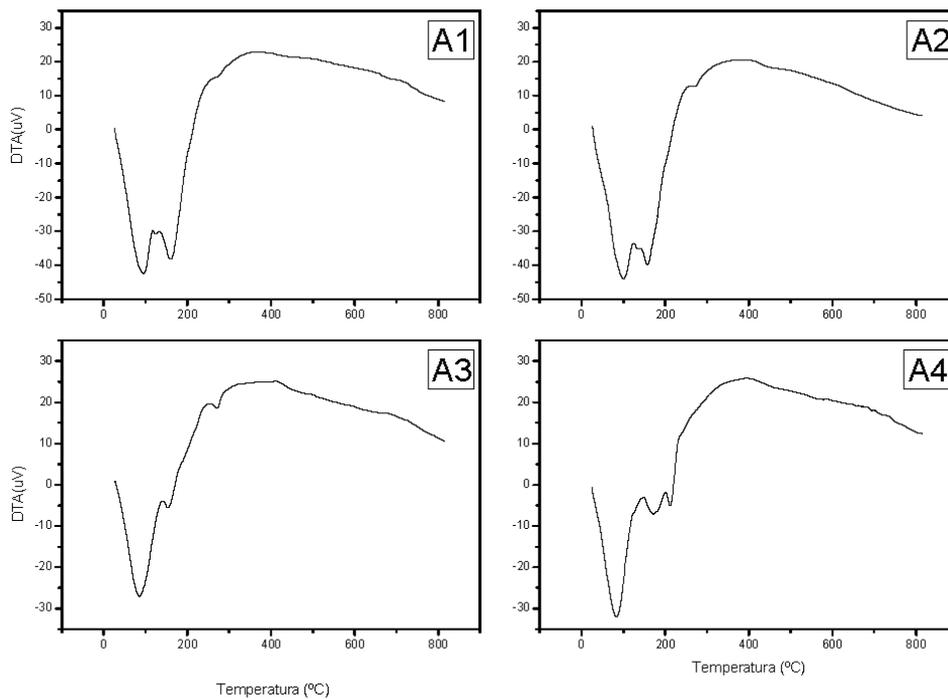
*\*parte do material obtido durante a secagem apresentou-se transparente e sem trincas, e a outra parte, na cor branca e com trincas*

#### DTA/TG

Os resultados de TG e DTA realizados em ar encontram-se nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Em todas as amostras a perda de massa foi aproximadamente de 80% e foram observados eventos endotérmicos em faixas entre 95°C e 105°C, e em aproximadamente 170°C. Na amostra A4 observou-se um evento endotérmico por volta de 210°C e nas amostras A1, A2 e A3 o mesmo evento em 275°C, sendo este quase imperceptível na amostra A4. Por volta de 400°C vê-se sutilmente um evento exotérmico em todas as amostras.



**Figura 1.** TG das amostras A1, A2, A3 e A4.



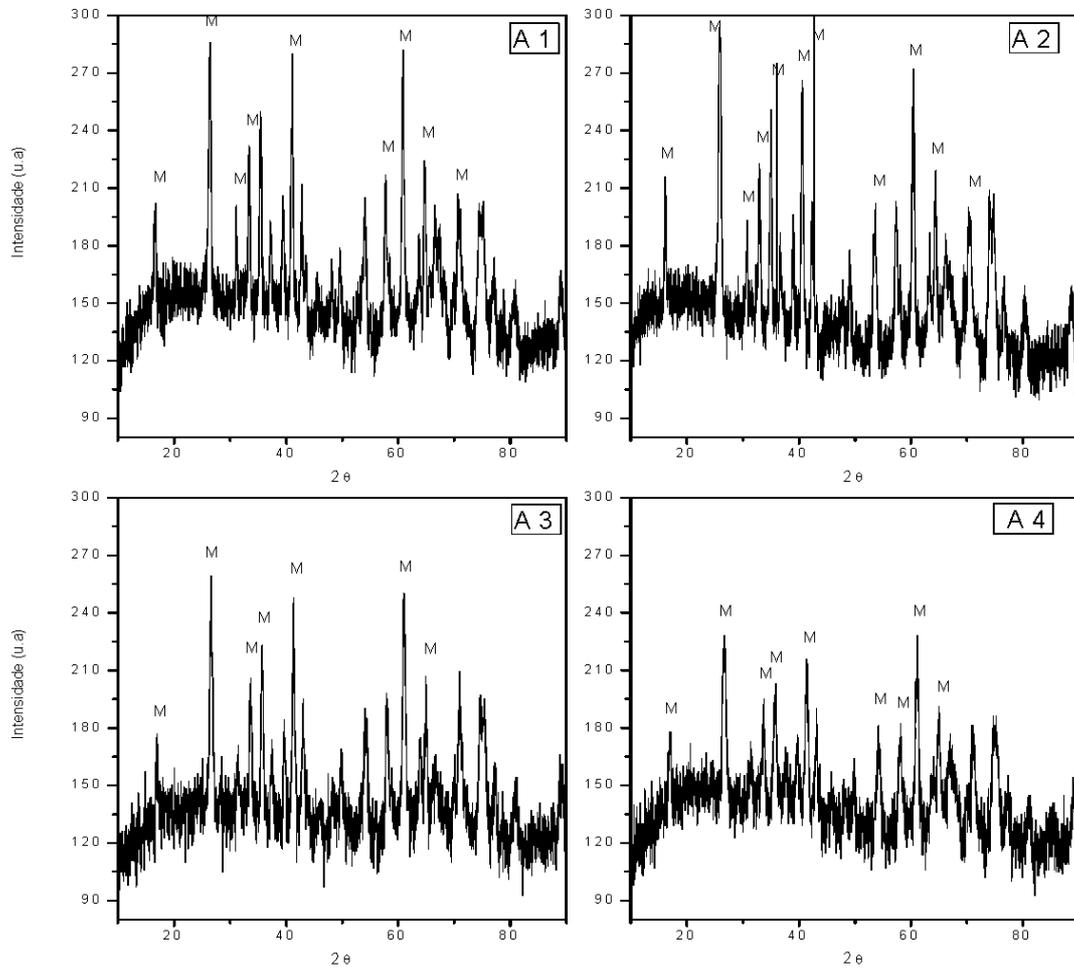
**Figura 2.** DTA das amostras A1, A2, A3 e A4.

## DRX

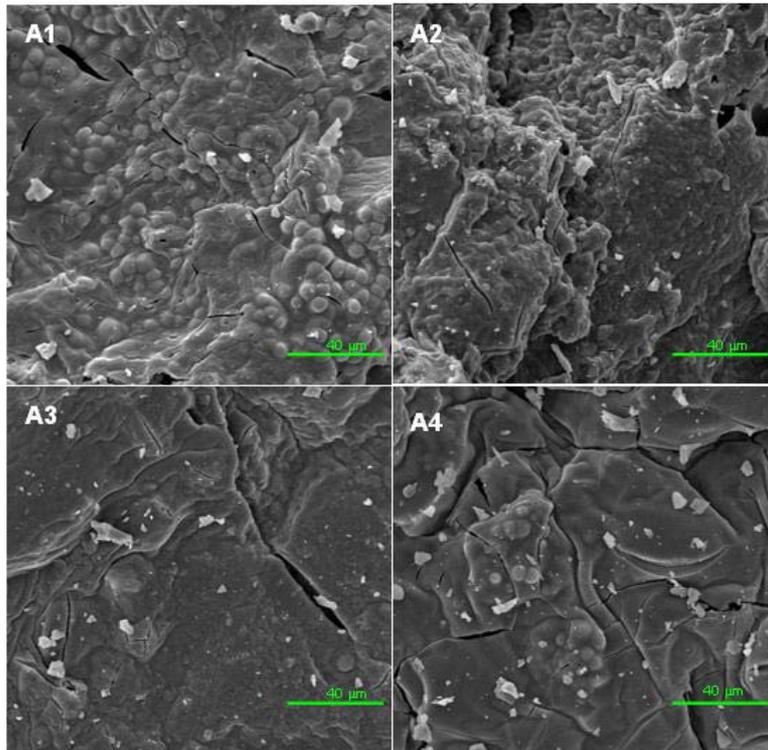
Em todas as análises obtidas por DRX, verificou-se a formação da mulita, quando tratadas a 1.200°C. A Figura 3 mostra os gráficos correspondentes às análises realizadas.

## MEV

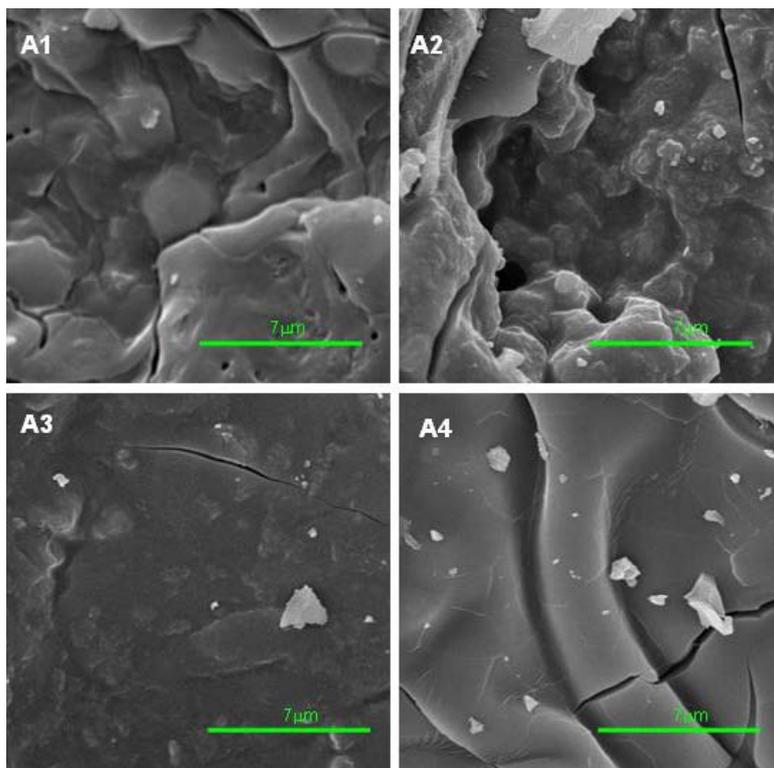
As Figuras 4 e 5 apresentam micrografias das amostras A1, A2, A3 e A4 com aumento de 1000x e 5000x, respectivamente.



**Figura 3.** Análises de DRX das amostras A1, A2, A3 e A4.



**Figura 4.** MEV, aumento de 1000x.



**Figura 5.** MEV, aumento de 5000x

#### 4 DISCUSSÃO

A análise por TG mostrou que aproximadamente 80% do material seco refere-se à água e ao etanol presos na cadeia polimérica do gel. A perda destas substâncias pode ser acompanhada por DTA, observando-se picos endotérmicos referentes à

evaporação de água livre (na faixa de 95°C a 105°C) e de remoção de água e etanol presos no material (170°C até 275°C). Para a amostra A4, a eliminação destas substâncias ocorreu a uma temperatura mais baixa que no caso das outras amostras, podendo ser um indicativo da diferença causada pela seqüência de adição dos reagentes, o que ocasionou a menor cristalinidade do material caracterizado por DRX. Estudos mais detalhados deverão ser realizados para confirmar estas suposições.

Ainda analisando as curvas de DTA, observa-se um evento exotérmico em torno de 400 °C, referente à condensação do silanol ( $\text{Si}(\text{OH}_4)$ ).

As análises de DRX nos mostraram a presença de Mulita a 1200 °C em todas as amostras, porém observa-se a presença de um halo amorfo referente à sílica e picos pouco resolvidos de mulita, o que indica que não houve cristalização total das mesmas. Foi possível observar que a seqüência de mistura dos reagentes afetou o resultado final, pois o difratograma A2 apresenta um pico em 35,8° aproximadamente, sendo que este não corresponde a mulita e cuja atribuição não foi possível, este gráfico aparece deslocado e o pico em 42° supostamente é uma superposição de picos. Já o gráfico referente à amostra A4 apresenta picos com uma intensidade menor do que as demais, o que nos faz supor que esta amostra sofreu menor grau de conversão a mulita. Avaliação mais detalhada dos precursores da mulita, da temperatura e do tempo de cristalização deverá ser realizada para certificar as variações ocasionadas pela seqüência de adição dos reagentes.

Pela micrografia de varredura é possível observar que as partículas na amostra A2 são menores em relação a A1 e A4, fato que pode ser verificado pelo diâmetro das partículas com formato esférico presentes na superfície dos agregados de partículas. Observa-se que as partículas na amostra A1 e A4 apresentam diâmetro médio estimado em torno de 6µm, enquanto a amostra A2 apresenta superfície rugosa, não sendo possível delimitar com precisão as partículas que compõem o agregado, como mostra a Figura 4. Nas ampliações mostradas na Figura 5, pode-se verificar a presença das partículas que compõem os agregados, o que permite fazer uma estimativa de que as partículas em A2 são aproximadamente 25% menores que as outras, com um valor estimado de diâmetro de 4µm. A superfície das amostras A1 e A4 apresenta-se lisa, o que pode caracterizar um menor grau de homogeneidade do compósito após sinterização, em que partículas esféricas de uma fase deveriam se dispersar homogeneamente na matriz.

O motivo da presença de picos não identificados na amostra A2 pode ser devido à homogeneidade da solução, pois há mistura do TEOS com ácido acético o que poderia iniciar o processo de gelatinização antes da homogeneização do alumínio, tornando assim uma mistura menos homogênea.

## **5 CONCLUSÃO**

Pelo processo sol-gel obteve-se mulita, a adição de ácido acético na síntese agilizou o período de gelatinização e secagem das amostras. A diferença na mistura dos reagentes no preparo das amostras interferiu no resultado final, resultando em materiais mais cristalinos que outros e em tamanhos de partículas diferentes, como mostra as micrografias de varredura.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à colaboração dos técnicos de laboratório do Departamento de Química do ITA, Silvio, Eduardo e Sandra; ao Braga Instrumentos Científicos, pelas análises de TG e DTA; ao Inpe, nas pessoas Francisco e Maria Lúcia, responsáveis pelas análises de DRX e MEV respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- 1 RAMACHANDRA, C., LEE, K. N., TEWARI, S. N. Durability of TBCs with a surface environmental barrier layer under thermal cycling in air and in molten salt. *Surface and Coatings Technology*, v. 172, p. 150-157, 2003.
- 2 MILLER, A. R., LOWELL, C. E. Failure mechanisms of thermal barrier coatings exposed to elevated temperatures. *Thin Solid Films*. v. 95, p. 265-273, 1982.
- 3 ALI, M. Y., NUSIER, S. Q., NEWAZ, G. M. Mechanics of damage initiation and growth in a TBC/superalloy system. *International Journal of Solids and Structures*. V, 38. p. 3329-3340, 2001.
- 4 STECURA, S. Effects of yttrium, aluminum and chromium concentrations in bond coatings on the performance of zirconia-yttria thermal barriers. *Thin Solid Films*. v.73, n.2, p. 481-489, 1980.
- 5 STECURA, S. Two-layer thermal barrier coatings. I. Effects of composition and temperature on oxidation behavior and failure. *Thin Solid Films*. v.182, p.121-139, 1989.
- 6 PINT, B. A., WRIGHT, I. G., LEE, W. Y., ZHANG, Y., PRÜßNER, K., ALEXANDER, K. B. Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. *Materials Science and Engineering*. v. 245, n. 2, p. 201-211. 1998.
- 7 SCHNEIDER, H., SCHREUER, J., HILDMANN, B. Structure and properties of mullite -- a Review. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 28. P. 329-344. 2008.
- 8 LEE, K. N. Key Durability Issues With Mullite-Based Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. v. 122, n.4, p. 632-636. 2000.
- 9 LEE, K. N., JACOBSON, N. S., MILLER, R. A. Refractory oxide coatings on SiC ceramics. *MRS Bulletin*. v.19, n. 10, p. 35-38. 1994.
- 10 YOGO, T., AKSAY, I. A. Synthesis of Mullite Fibre from an Aluminosiloxane precursor. *J. Mater. Chem*. v. 4, p. 353-359, 1994.
- 11 LIMA, P. T., BERTRAN, C. A., THIN, G. P., Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mullita e cordierita. *Química Nova*. v.21, p. 608-613, 1998.
- 12 ALFAYA, A. A. S., KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*. v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- 13 WACHTMAN, J. B., HABER, R. A., *Ceramic Films and Coatings*. Piscataway. Noyes Publications. 1993.
- 14 OHYAMA, M., KOZUKA, H., YOKO, T. Sol-Gel preparation of ZnO films extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films*. v. 306, p. 78-85, 1997.