

Patrícia Tavares de Lima e Celso Aparecido Bertran

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Gilmar Patrocínio Thim

Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - São José dos Campos - SP

Recebido em 2/10/97; aceito em 27/2/98

ROUTES OF SYNTHESIS AND THE HOMOGENEITY OF MULLITE AND CORDIERITE PRECURSORS. Multicomponent ceramics are mainly synthesized by conventional solid-state reaction route and sol-gel routes. In the sol-gel route, colloidal or polymeric gel are involved. In this work, some principles of the chemistry of these routes are discussed and it is illustrated a variety of strategies for obtaining a homogeneous multicomponent precursors.

Keywords: homogeneity; multicomponent precursors; sol-gel.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades químicas, elétricas e mecânicas das cerâmicas avançadas dependem, fundamentalmente, da composição e pureza dos reagentes e do processo de síntese utilizado¹⁻⁷. Outro fator determinante para essas propriedades é a homogeneidade da mistura de substâncias que irão reagir para formar a cerâmica desejada. Esta mistura, com grau de homogeneidade variável, é denominada precursor cerâmico⁸⁻¹³.

O grau de homogeneidade dos precursores está relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas existentes nesse material. Um grau de homogeneidade elevado significa que o material precursor é constituído por partículas com dimensões e distâncias médias da ordem de alguns nanômetros.

O grau de homogeneidade do precursor cerâmico é um parâmetro importante no processo de síntese, por determinar por exemplo, o mecanismo e a temperatura mínima de calcinação para a formação da cerâmica, influenciando decisivamente no tipo e na quantidade de compostos intermediários¹⁴⁻¹⁵.

Materiais cerâmicos têm sido sintetizados por meio de vários processos: reação entre pós reativos, coprecipitação, *spray* pirólise e sol-gel¹⁶⁻¹⁸. Atualmente, o processo sol-gel tem sido muito estudado, por permitir a formação de precursores cerâmicos com elevado grau de homogeneidade. Nesse processo, a síntese do material cerâmico resulta da conversão de um sol em um gel e do gel, geralmente por calcinação, no produto final (óxidos, nitretos, fosfatos), mantendo-se, no entanto, ao longo desse processamento, a homogeneidade do sol e do gel¹⁹⁻²³.

Materiais cerâmicos constituídos por óxidos multielementares representam uma parcela significativa das cerâmicas com aplicação tecnológica bem estabelecida, sendo mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$) bastante representativas desse grupo²⁴⁻³⁰.

As correlações entre as rotas de síntese, a temperatura de cristalização e a formação de intermediários com o grau de homogeneidade dos precursores desses materiais cerâmicos têm sido discutidas, de forma dispersa, na literatura corrente. Assim, o escopo deste trabalho é apresentar uma revisão de diversos métodos de síntese para esses materiais, incluindo o método sol-gel em solução aquosa, pouco discutido na literatura, e analisar, de forma crítica, as relações entre esses métodos e o grau de homogeneidade dos precursores.

2. REAÇÕES ENTRE PÓS REATIVOS

Várias sínteses de cerâmicas, constituídas de óxidos multielementares, têm sido feitas utilizando o método tradicional da reação entre pós reativos. Nesse método, óxidos metálicos apropriados ou carbonatos (ou outros sais convenientes) na forma de pó são calcinados a temperaturas elevadas, permitindo a interdifusão das espécies³¹⁻³³. A cordierita, por exemplo, é obtida a partir de uma mistura de argila, talco e hidróxidos de alumínio, ou pela cristalização de vidros de cordierita calcinados a temperaturas em torno de 1500°C ³¹.

A reação entre pós reativos pode ser exemplificada, esquematicamente, pela formação do óxido multielementar ABO_3 a partir das espécies químicas precursoras AO e BO_2 . Na mistura dos pós de AO e BO_2 , o tamanho e a distribuição das partículas são fatores importantes, pois a formação do produto ABO_3 ocorre preferencialmente nos pontos de contato entre as partículas dos pós, devido à lenta difusão das espécies. Outras espécies químicas intermediárias do tipo A_2BO_4 e AB_2O_5 também podem ser formadas pela reação entre ABO_3 e AO ou BO_2 , comprometendo o nível de pureza do produto desejado e fornecendo um indicativo do grau de homogeneidade da mistura inicial³⁴.

Geralmente, a mistura inicial dos precursores apresenta partículas com tamanho entre 1 e 10 μm , sendo necessárias várias etapas de trituração e calcinação para elevar o grau de homogeneidade dessa mistura. A reprodutibilidade do processo de síntese é comprometida pela presença de partículas com diversos tamanhos e pela perda da estequiometria em face da volatilização de algumas espécies ou da formação de intermediários indesejáveis³⁵.

A correlação entre os resultados desse método de síntese e os tamanhos das partículas, que definem o grau de homogeneidade, pode ser exemplificada pela síntese da mulita realizada por Sacks e colaboradores³⁶ e Okada e colaboradores³⁷, em que foram utilizados pó de quartzo com tamanho de partículas de 2 μm e pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanho de partículas entre 0,3 - 0,5 μm , formando mulita entre 1600 e 1700°C . Entretanto, Mizumo e colaboradores³⁸ e Somiya e colaboradores³⁹ prepararam mulita por volta de 1200°C a partir da mistura de Al_2O_3 e SiO_2 com partículas de dimensões coloidais. Nestes casos, o tamanho das partículas determinou uma maior homogeneidade do precursor representado pela mistura das substâncias com dimensões coloidais, resultando em uma temperatura menor para a cristalização.

As reações entre pós reativos ainda são muito utilizadas na

e-mail: bertran@iqm.unicamp.br

preparação de material cerâmico como a mulita e a cordierita, mas devido à necessidade de calcinação em altas temperaturas e à trituração da sílica e da alumina, que apresentam dureza elevada, tem-se buscado processos alternativos que cristalizem essas cerâmicas em temperaturas menores e sem a etapa de trituração. Dentre os vários processos disponíveis, o sol-gel tem apresentado resultados promissores.

3. PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel diferencia-se em relação aos demais pela possibilidade de preparação de géis com o mesmo grau de homogeneidade da solução inicial. Outra vantagem que contribui para o crescente interesse neste processo é a facilidade de modelar os géis, permitindo a obtenção de corpos cerâmicos com formato pré-definido⁴⁰⁻⁵⁰.

Na síntese de cerâmicas multielementares por processo sol-gel, o gel é geralmente seco a baixas temperaturas, transformando-se em um precursor do material cerâmico. A temperatura de calcinação, necessária para a formação da cerâmica, dependerá do grau de homogeneidade do gel inicial e da variação desta nas etapas de secagem e calcinação⁵¹⁻⁵⁵.

Materiais precursores de mulita e cordierita com elevado grau de homogeneidade têm sido preparados a partir de géis coloidais e géis poliméricos⁵⁶. Devido ao elevado grau de homogeneidade dos precursores preparados a partir desses tipos de géis, essas cerâmicas têm sido obtidas em temperaturas menores que as necessárias nas reações de pós reativos, sem que ocorra uma mudança significativa das suas propriedades intrínsecas⁵⁷⁻⁶⁶.

Uma compreensão das interações físico-químicas, envolvidas na formação de géis coloidais e poliméricos, é decisiva para o entendimento e o controle das sínteses por processamento sol-gel, pois estas interações influenciam no grau de homogeneidade dos precursores, na formação de intermediários e, conseqüentemente, na temperatura necessária para a obtenção da cerâmica.

3.1. Sol-Gel Coloidal

Sóis são formados pela dispersão e/ou pela formação de partículas carregadas ou não, com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados⁵⁶.

As partículas que constituem os sóis estão em constante movimento e submetidas a dois tipos de forças: forças atrativas de van der Waals e repulsivas de natureza eletrostática. As cargas superficiais das partículas dos sóis, geradas através da adsorção preferencial de íons ou moléculas, influenciam na estabilização da dispersão coloidal e, portanto, o pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar a estabilidade do sol^{56,67}.

A estabilidade de sóis pode ser descrita pelo modelo chamado DLVO (Derjaguim, Landau, Verwey e Overbeek)⁶⁸⁻⁷⁰. Este modelo trata a estabilidade dos sóis em termos das variações de energia provocadas pela aproximação das partículas. A figura 1 representa a energia total de interação obtida pela soma das energias de atração e repulsão. Se o máximo de energia potencial for grande em comparação com a energia térmica das partículas, o sistema deverá ser estável, caso contrário, irá flocular.

A gelatinização de um sol é um caso particular da floculação em que, além das interações partícula-partícula e partícula-solvente, são também importantes os fatores estérico, a velocidade de crescimento das partículas e o número de núcleos que dão início à sua formação. A figura 2 representa esquematicamente este processo⁵⁶.

Géis coloidais obtidos de sóis de sílica, contendo sais de alumínio e magnésio dissolvidos, têm sido usados para a

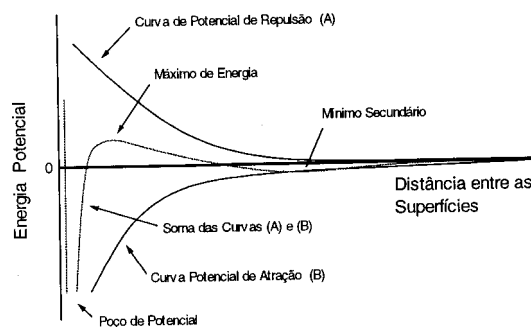


Figura 1. Variação da energia potencial total resultante da soma das energias de repulsão e de atração entre as partículas de um sol.

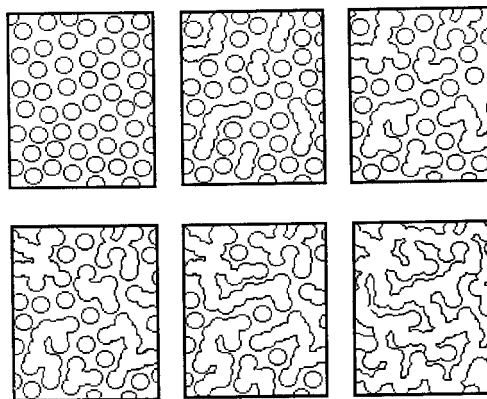


Figura 2. Representação esquemática da passagem de um sol para um gel. O processo tridimensional está representado bidimensionalmente.

preparação de precursores de mulita e cordierita com elevado grau de homogeneidade.

Bertran e colaboradores⁷¹ obtiveram mulita cristalina a partir de uma solução aquosa de metassilicato de sódio, sais de alumínio e uréia. Os sóis de sílica foram obtidos pela diminuição do pH e a agregação das partículas originou um gel coloidal. A mulita foi obtida pela calcinação do gel seco em torno de 1000°C, representando uma diminuição de temperatura de cristalização de cerca de 200°C daquela necessária para a síntese a partir de pós reativos de dimensões coloidais.

Cordierita estável foi obtida em torno de 1100°C por Bertran e colaboradores⁷²⁻⁷³ e Sales e colaboradores⁷⁴, utilizando sóis de sílica, sais de alumínio e magnésio. Entretanto, em torno de 900°C, foi observada a formação dos intermediários μ -cordierita (fase metaestável), quartzo e spinélio ($MgAl_2O_4$). A formação deste intermediário e a segregação de sílica na forma de quartzo são indicativos de que o material precursor não apresenta um elevado grau de homogeneidade.

Estudos de sínteses que utilizam sistemas coloidais mostram que o pH, a temperatura, o tempo de envelhecimento e a natureza dos ânions da solução são determinantes do grau de homogeneidade dos géis e dos precursores cerâmicos preparados por esta rota⁷⁵⁻⁷⁷. Embora a complexidade do controle desses parâmetros dificulte a obtenção de precursores com homogeneidade elevada, este método tem como vantagem o baixo custo dos reagentes, a simplicidade da síntese e a possibilidade de obtenção dos produtos a temperaturas menores que a dos processos com pós reativos.

3.2. Sol-Gel Polimérico

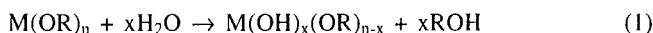
Neste tipo de processo sol-gel, o gel é formado pela interação entre cadeias poliméricas, resultantes da polimerização de

um monômero disperso em um solvente⁷⁸. Os óxidos, que dão origem às cerâmicas, são formados a partir de géis poliméricos obtidos principalmente por dois tipos de reagentes: solução de alcóxidos metálicos ou solução de alcóxido de silício com sais inorgânicos⁷⁸⁻⁸².

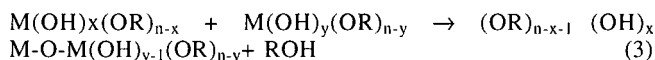
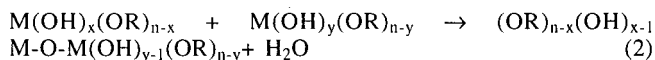
a) Géis formados a partir de alcóxidos metálicos

Alcóxidos têm sido empregados freqüentemente nas sínteses de materiais cerâmicos, principalmente, devido à elevada pureza dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de gelatinização, quando comparados aos géis provenientes de dispersões coloidais⁸³⁻⁸⁶.

A transformação de uma solução de alcóxido em um gel polimérico é devida a três tipos de reações⁸⁷⁻⁸⁸: a hidrólise do alcóxido, e a condensação e polimerização das espécies hidrolizadas. A hidrólise é representada pela equação (1):



Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolizadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou dealcolização, como descrito nas equações (2) e (3):



As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de colóides.

O tipo de solvente, a concentração dos alcóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado⁸⁹⁻⁹¹.

No entanto, na preparação de géis multicomponentes a partir de misturas de alcóxidos, as interações entre os monômeros e a velocidade da hidrólise de cada um deles é determinante para o tipo de cadeia polimérica. A figura 3 mostra, esquematicamente, as diversas possibilidades de formação de cadeias poliméricas. As diferenças de velocidade de hidrólise entre os componentes da mistura precursora do gel podem formar géis com diferentes graus de homogeneidade e diferentes relações estequiométricas entre os oxihidróxidos que irão constituir as cadeias poliméricas⁹²⁻⁹⁵.

Géis multicomponentes precursores de mulita e cordierita, constituídos por cadeias poliméricas lineares de diversos tamanhos, têm sido preparados a partir de tetraetilortossilicato (TEOS), tetrametilortossilicato (TMOS), isopropóxido de alumínio e etóxido de magnésio⁸⁷⁻⁹⁶.

No entanto, a preparação desses géis multicomponentes a partir de alcóxidos de silício é dificultada pela menor velocidade de hidrólise deste alcóxido quando comparada com as velocidades de hidrólise dos alcóxidos de alumínio e de magnésio⁷⁴.

Devido às diferenças nas velocidades de hidrólise e policondensação dos alcóxidos de silício, alumínio e magnésio, as sínteses de mulita e de cordierita têm apresentado a formação de compostos intermediários antes da cerâmica desejada tornar-se a fase majoritária. A formação de um aluminossilicato de baixa cristalinidade do tipo espinélio ($6Al_2O_3SiO_2$), na síntese da mulita, e a formação de espinel ($MgAl_2O_4$), quartzo (SiO_2), enstatita ($MgSiO_3$) e forsterita ($2MgO.SiO_2$), na síntese de cordierita, são indicativos da falta de homogeneidade dos precursores, resultante da dificuldade do controle da velocidade de hidrólise dos alcóxidos empregados⁹⁶⁻⁹⁹.

Para obter precursores com elevado grau de homogeneidade,

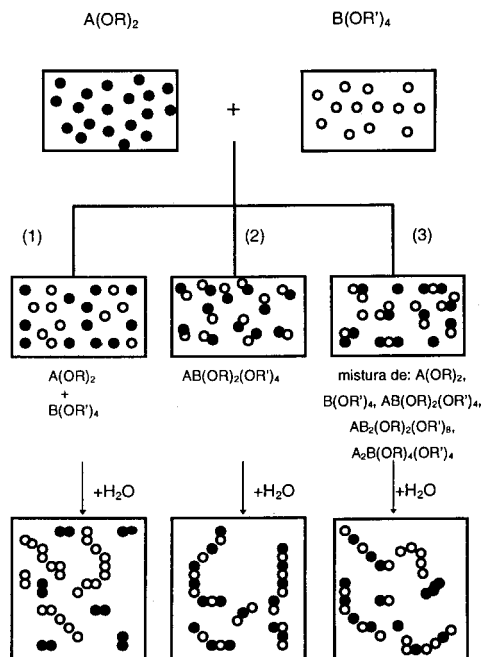


Figura 3. Efeito das características dos precursores alcóxidos na homogeneidade de géis multicomponentes. (1) não ocorre nenhuma reação entre A(OR)₂ e B(OR')₄, mas a velocidade de hidrólise e condensação é muito maior para B(OR')₄, resultando na segregação do componente B. (2) formação de um alcóxido heterometálico, resultando no gel homogêneo -A-O-B-. (3) ocorre uma variedade de reações com a formação de uma mistura de espécies moleculares de diferentes estequiometrias, causando heterogeneidade no gel resultante.

ácidos carboxílicos, β-dicetonas e 2,4-pentanodiona têm sido usados como substâncias quelantes controladoras das velocidades de hidrólise, facilitando o controle da copolimerização¹⁰⁰⁻¹⁰².

Como exemplo podemos citar Selvaraj e colaboradores¹⁰², que obtiveram um material precursor da cordierita de elevado grau de homogeneidade, resultando em α-cordierita a 1040°C sem a formação de intermediários do tipo espinel, quartzo, enstatita e forsterita, utilizando 2,4-pentanodiona como controladora da velocidade de hidrólise dos alcóxidos de alumínio e magnésio.

b) Géis formados a partir de alcóxidos de silício e sais inorgânicos

Devido às diferenças de velocidades de hidrólise e policondensação dos alcóxidos de silício, alumínio e magnésio nas sínteses de mulita e de cordierita, têm-se substituído os alcóxidos mais reativos por sais hidratados em combinação com tetraetilortossilicato (TEOS)¹⁰³⁻¹⁰⁵. Por meio do controle da velocidade de hidrólise e de condensação das espécies hidroxiladas tem sido possível a obtenção de géis e precursores cerâmicos com grau de homogeneidade elevado.

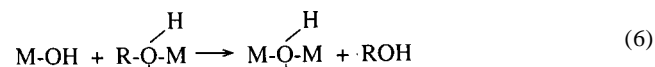
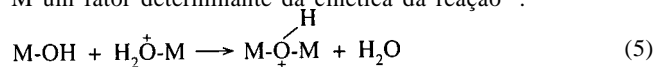
As reações de hidrólise dos sais inorgânicos e a condensação das espécies hidrolizadas em meio aquoso podem formar uma grande variedade de íons e moléculas, como indicado pela equação (4).



A hidrólise destes sais, controlada pelo ajuste do valor de pH das soluções, resulta em um cátion metálico ligado a três tipos diferentes de ligantes: aquo (H₂O), hidróxido (OH⁻) e oxo (O²⁻), dependendo do grau de hidratação¹⁰⁶.

O gel é formado pela reação de condensação entre as espécies hidrolizadas segundo os mecanismos de oxolação e oxolação¹⁰⁷. A reação de oxolação, representada esquematicamente pelas reações 5 e 6, entre as espécies hidrolizadas do tipo

$[M(OH)_x(H_2O)_{n-x}]^{(z-x)+}$, sendo $x < n$, resulta na formação de ligações do tipo M-OH-M pela substituição nucleofílica do grupo aquo pelo grupo hidróxido, sendo a labilidade da ligação H_2O-M um fator determinante da cinética da reação⁷⁸.



De forma análoga ao discutido nas equações 2 e 3 para o gel polimérico, a reação de oxolação entre os íons do tipo $[MO_x(OH)_{n-x}]^{(n+x-z)}$, sendo $x < n$, resulta na formação de ligações do tipo M-O-M⁷⁸.

A dependência desses mecanismos em relação aos métodos de elevação do pH, durante o processo de gelatinização, causam diferenças na homogeneidade de géis e precursores de mulita e cordierita, formadas a partir de alcóxidos de silício e sais.

Okada e colaboradores¹⁰⁸ obtiveram a mulita por meio da calcinação de um gel preparado a partir da hidrólise e condensação de uma solução alcoólica de TEOS e nitrato de alumínio. Para a gelatinização, o pH foi aumentado pela adição de solução de hidróxido de amônio. Mulita também foi preparada por I. Jaymes e colaboradores^{109,110} utilizando os mesmos precursores, porém fazendo com que o aumento do pH ocorresse através da termólise da uréia a 80°C. Na síntese em que o processo de hidrólise e condensação foi realizado pela adição de hidróxido de amônio, foi verificado que o mecanismo de cristalização de mulita passou pela formação da fase tipo espinélio a 980°C e a mulita tornou-se a fase majoritária a partir de 1150°C, enquanto no processo que utilizou a termólise da uréia a mulita cristalizou diretamente do precursor amorfo por volta de 960°C, indicando a maior homogeneidade neste último caso.

A menor homogeneidade dos precursores obtidos pela hidrólise dos sais com hidróxido de amônio durante a gelatinização também foi observado por Saha e colaboradores¹¹¹ na síntese de cordierita, que obtiveram esse material a partir de um gel preparado pela mistura de TEOS, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio seguida de calcinação a 1300°C, passando pela formação de μ -cordierita, espinélio e cristobalita.

Nas sínteses em que foi utilizado hidróxido de amônio nas etapas de hidrólise e condensação, é razoável supor que a elevação de pH resultou inicialmente na precipitação do hidróxido de alumínio e/ou magnésio seguida da coprecipitação e adsorção do sol de sílica sobre ele. Na calcinação, este material é desidratado, formando um núcleo rico em alumina e/ou óxido de magnésio e uma camada externa rica em sílica. Na síntese em que foi utilizada a precipitação homogênea por meio da termólise da uréia, foram obtidos precursores com elevado grau de homogeneidade, uma vez que a lenta e homogênea geração de amônia provoca simultaneamente a hidrólise do íon alumínio e a policondensação das espécies hidrolizadas de Al e Si, resultando em um gel constituído, pelo menos em parte, por uma rede composta por copolímeros do tipo Si-O-Al¹¹²⁻¹¹³.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações feitas neste trabalho, sobre as diversas rotas de síntese de materiais cerâmicos, mostram que o mecanismo e a temperatura de cristalização de materiais cerâmicos, tais como a mulita e a cordierita, a partir de seus precursores dependem fundamentalmente da história prévia do material calcinado.

Na síntese de cerâmicas multielementares, que apresentam dois ou mais tipos de cátions, é necessário um entendimento adequado e profundo da química envolvida em cada processo, devido ao elevado número de interações possíveis entre os diferentes componentes químicos.

O processo sol-gel tem sido cada vez mais aceito e oferece vantagens em relação aos métodos tradicionais de reações de

estado sólido, como baixa temperatura de síntese, curto tempo de processamento, elevada homogeneidade e pureza.

O processamento sol-gel através de géis coloidais apresenta um grande número de parâmetros complexos para serem controlados, entretanto, este método tem como vantagem o baixo custo dos reagentes quando comparado aos alcóxidos, a simplicidade da síntese e a possibilidade de obtenção dos produtos a temperaturas menores que a dos processos com pós reativos.

Apesar da maioria das sínteses de aluminossilicatos pelo processo sol-gel relatadas até o momento terem-se concentrado em misturas de alcóxidos, pode-se verificar que a utilização de sais inorgânicos, em substituição aos alcóxidos mais reativos, também apresenta-se como uma opção viável na obtenção destes materiais a baixa temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES.

REFERÊNCIAS

1. Pinero, M.; Barrera-Solano, C.; Jimenez-Solis, C.; Esquivias, L.; Zarzycki, J.; *Ceram. Trans.* **1996**, *74*, 471.
2. Gensse, C.; Chowdhry, U.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, *72*, 297.
3. Saccani, A.; Sandrolini, F.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; *J. Mater. Sci.* **1996**, *31* 5993.
4. Mukherjee, S. P.; Zarzycki, J.; Traverse, J. P.; *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 341.
5. Weinberg, M. C.; Neilson, G. F.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 132.
6. Hench, L. L.; Prass, M.; Phalippou, J.; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1982**, *3*, 477.
7. Yoldas, B. E.; *J. Non-Cryst Solids* **1982**, *51*, 105.
8. Hirose, Y.; Doi, H.; Kamigaito, O.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1984**, *3*, 153.
9. Malm, J. O.; Bovin, J. O.; *Microsc. Microstruct. Micronal.* **1990**, *1*, 387.
10. Tummala, R. R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 895.
11. Poetzing, J. E.; Risbud, S. M.; *J. Phys.* **1985**, *46*, C 4.
12. Olivier-Broudic, V.; Guille, J.; Han, B. S.; Werckmann, J.; Faber, J.; Humbert, P.; Carriere, B.; *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *109*, 77.
13. Allen, G. D.; Risbud, S. M.; *J. Electron. Mater.* **1987**, *16*, 423.
14. Yoldas, B. E.; *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 6667.
15. Barboux, P.; Griesmar, P.; Ribot, F.; Mazerolles, L.; *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 343.
16. Yamawe, M.; Aso, S.; Okano, S.; Sakaino, T.; *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 865.
17. Bernier, J. C.; *Powder Metall. Intern.* **1986**, *18*, 164.
18. Vesteghem, H.; Di Giampaolo, A. R.; Dauger, A.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, *6*, 1187.
19. Dislich, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 363.
20. Broudic, J. C.; Vilminot, S.; Bernier, J. C.; *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *A 109*, 28.
21. Kazakos, A. M.; Komarneni, S.; Roy, R.; *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 1095.
22. Lim, B. C.; Jang, H. M.; *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 2427.
23. Gregoly, A. G.; Veasey, T. J.; *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 1312.
24. Milberg, M. E.; Blair, H. D.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1977**, *60*, 372.
25. Evans, D. L.; Fisher, G. R.; Geiger, J. E.; Martin, F. W.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1980**, *63*, 629.
26. Lachman, I. M.; Bagley, R. D.; Lewis, R. M.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1981**, *60*, 202.
27. Vekey, R. C.; Majumdar, A. J.; *Glass Technol.* **1974**, *15*, 71.
28. Agrawal, D. K.; Stubican, V. S.; Mehrotra, Y.; *J. Am.*

- Ceram. Soc.* **1986**, 69, 847.
29. Mecartney, M. L.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, 6, 370.
 30. Chaim, R.; Heuer, A. H.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 1512.
 31. Morrell, R.; *Proc. Br. Ceram. Soc.* **1979**, 28, 53.
 32. Beall, G. H.; Ritter, H.; *Bull. Am. Ceram. Soc.* **1976**, 55, 579.
 33. Shelestak, L. J.; Chavez, R. A.; Mackenzie, J. D.; *J. Non-Cryst Solids* **1978**, 27, 83.
 34. Rao, C. N. R.; Nagarajan, R.; Vijayaraghavan, R.; *Supercond. Sci. Technol.* **1993**, 6, 1.
 35. Bourdillon, A.; Tan Bourdillon, N. X.; *High Temperature Superconductors*; Processing and Science, Academic Press, Inc., San Diego, 1994, p 108.
 36. Sacks, M. D.; Pask, J. A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, 65, 65.
 37. Okada, K.; Otsuka, N.; Somiya, S.; *Ceramic Bulletin* **1991**, 70, 1633.
 38. Mizuno, M.; Shiraishi, M.; Saito, H.; in *Ceramics Transactions*; Somiya, S.; Davis, R. F.; Pask, J. A., Ed.; American Ceramic Society; Westerville, OH, 1990, p 413.
 39. Somiya, S.; Yoshimura, M.; Suzuki, M.; Yamaguchi, T.; in *Ceramics Transactions*; Somiya, S.; Davis, R. F.; Pask, J. A., Ed.; American Ceramic Society; Westerville, OH, 1990, p 287.
 40. Roy, R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1956**, 39, 145.
 41. Roy, D. M.; Roy, R.; *Am. Mineral.* **1954**, 39, 957.
 42. Roy, R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, 52, 344.
 43. Roy, D. M.; Roy, R.; *Am. Mineral* **1955**, 40, 147.
 44. McCarthy, G. J.; Roy, R.; McKay, J. M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, 54, 637.
 45. Ulrich, D. R.; *Chem. Eng. News* **1990**, 1, 28.
 46. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
 47. Yajima, S.; Hasegawa, H.; Hayashi, J.; Iimura, M.; *J. Mater. Sci.* **1978**, 13, 2569.
 48. Sakka, S.; Kamiya, K.; *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 31.
 49. Dislich, H.; Hussmann, E.; *Thin Solid Films* **1981**, 77, 129.
 50. Yoldas, B. E.; O'Keefe, T. W.; *Appl. Opt.* **1979**, 18, 3133.
 51. Roy, R.; Hoffmann, D. W.; Komarneni, S.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1984**, 63, 459.
 52. Newnham, R. E.; Skinner, D. P.; Cross, L. E.; *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 525.
 53. Newnham, R. E.; *J. Mater. Edu.* **1985**, 7, 601.
 54. Roy, R.; *Science* **1987**, 238, 1664.
 55. Suwa, Y.; Roy, R.; Komarneni, S.; *Mater. Sci. Eng.* **1986**, 83, 151.
 56. Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979, p 365.
 57. Zelinski, B. J. J.; Uhlmann, D. R.; *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 42, 1069.
 58. Colomban, PH.; *Ceramics International* **1989**, 15, 23.
 59. Werckmann, J.; Pancrazi, F.; Phalippou, J.; Sorrentino, F.; Zarzycki, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 81.
 60. Nogami, M.; Ogawa, S.; Nagasaka, K.; *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 4339.
 61. Hölland, W.; Plumet, E. R.; Duvigneaud, P. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 205.
 62. Monros, G.; Carda, J.; Tena, M. A.; Escribano, P.; Alarcon, J.; *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 351.
 63. Yoldas, B. E.; *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 38/39, 81.
 64. Yoldas, B. E.; *J. Mater. Sci.* **1979**, 14, 1843.
 65. Dislich, H.; *Glass Tech. Ber.* **1971**, 44, 1.
 66. Vesteghem, H.; Di Giampado, A. R.; Dager, A.; *Science of Ceramics* **1988**, 14, 321.
 67. Livage, J.; Lemerle, J.; *Ann. Rev. Sci.* **1982**, 12, 103.
 68. Buscall, R.; Ottewill, R. H.; in *Polymer Colloids*; Buscall, R.; Corner, T.; Stageman, J. F., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers, New York, p 145.
 69. Derjaguin, B. V.; Landau, L.; *Acta Phys. Chim.* **1941**, 14, 633.
 70. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*; ed. Elsevier 1948.
 71. Thim, G. P.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1997.
 72. Bertran, C. A.; Lima, P. T.; Thim, G. P.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* **1996**, 45, 142.
 73. Bertran, C. A.; Lima, P. T.; Thim, G. P.; *J. Mater. Sci.* (submetido).
 74. Sales, M.; Alarcón, J.; *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 2341.
 75. Matijevec, E.; *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 22.
 76. Matijevec, E.; *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1976**, 61, 24.
 77. Matijevec, E.; *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 1193.
 78. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Química Nova*, **1995**, 18, 171.
 79. Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E.; *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2933.
 80. Nazar, L. F.; Klein, L. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, C-85.
 81. Wood, T. E.; Siedle, A. R.; Hill, J. R.; Skarjune, R. P.; Goodbrake, C. J.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 180, 97.
 82. Klopogge, J. T.; Seykens, D.; Jansen, J. B. H.; Geus, J. W.; *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, 152, 207.
 83. Karagedov, G.; Feltz, A.; Neidnicht, B.; *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 6396.
 84. Hardy, A. B.; Gowda, G.; McMahon, T. J.; Riman, R. E.; Rhine, W. E.; Bowen, H. K.; *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*; Wiley, New York, 1988, p. 407.
 85. Ravindranathan, P.; Breval, E.; Komarneni, S.; Roy, R.; *Mater. Lett.* **1989**, 8, 161.
 86. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P.; *Metal Alkoxides*; Academic Press, New York, 1978, p. 209.
 87. Guglielmi, M.; Carturan, G.; *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 16.
 88. Anfsten, N. J.; Kaufmann, R.; Dislich, H.; in: Proc. Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites; Hench, L. L.; Ulrich, D. R., Eds, Wiley, New York, 1984, p. 189.
 89. Dislich, H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, 73, 599.
 90. Yoldas, B. E.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, 65, 387.
 91. Yamane, M.; Inoue, S.; Nakazawa, K.; *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 15.
 92. Yoldas, B. E.; *J. Mater. Sci.* **1977**, 12, 1203.
 93. Klein, L. C.; Garvey, G. J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 38-39, 45.
 94. Brinker, C. J.; Mukherjee, S. P.; *J. Mater. Sci.* **1981**, 16, 1980.
 95. Kakahana, M.; *J. Sol-gel Sci. and Technology* **1996**, 6, 7.
 96. Jancke, H.; Unger, B.; Muller, R.; *J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 514.
 97. Sakka, S.; Kamiya, K.; *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 42, 403.
 98. Hoffman, D. W.; Roy, R.; Komarneni, S.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, 67, 468.
 99. Hirata, Y.; Sakeda, K.; Matsushita, Y.; Shimada, K.; Ishihara, Y.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 995.
 100. Livage, J.; Babonneau, F.; Chatry, M.; Coury, L.; *Ceram. Int.* **1997**, 23, 13.
 101. Hoebbel, D.; Reinert, T.; Schmidt, H.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 435, 461.
 102. Selvaraj, V.; Komarneni, S.; Roy, R.; *J. Amer. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 3663.
 103. Li, D. X.; Thomson, W. J.; *J. Mater. Res.* **1990**, 5, 1963.
 104. Huling, J. C.; Messing, G. L.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 1725.
 105. Huling, J. C.; Messing, G. L.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 2374.
 106. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C.; *Prog. Solid State*

- Chem.* **1988**, 18, 259.
107. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; “*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*” Academic Press, San Diego, LA, 1990.
108. Okada, K.; Hoshi, Y.; Otsuka, N.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, 5, 1315
109. Jaymes, I.; Douy, A.; Massiot, D.; Busnel, J.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 2648.
110. Jaymes, I.; Douy, A.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1995**, 4, 7.
111. Saha, S. K.; Pramanik, P.; *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 2855.
112. Huling, J. C.; Messing, G. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147-148, 213.
113. Okada, K.; Otsuka, N.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69, 652.