

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS

THAYS ALLANA OLCOSKI

EFEITO DA ADIÇÃO DE MgO NA SÍNTESE DE MULITA “IN SITU”

PONTA GROSSA  
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS

THAYS ALLANA OLCOSKI

EFEITO DA ADIÇÃO DE MgO NA SÍNTESE DE MULITA “IN SITU”

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

PONTA GROSSA  
2018

O43 Olcoski, Thays Allana  
Efeito da adição de MgO na síntese de mulita “in situ”/ Thays Allana Olcoski. Ponta Grossa, 2018.  
103 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

1. Mulita 2. Aditivos. 3. MgO. 4. Mutilização. 5. Sinterização. 6. Resistência a flexão. 7. Condutividade elétrica. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Engenharia de Materiais. IV. T.

CDD : 620.112

Ficha catalográfica elaborada por Maria Luzia F. Bertholino dos Santos– CRB9/986

THAYS ALLANA OLCOSKI

EFEITO DA ADIÇÃO DE MgO NA SÍNTESE DE MULITA "IN SITU"

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização dos Materiais.

Ponta Grossa, 30 de outubro de 2018.



---

Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto  
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Profa. Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone  
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais  
FZEA/Universidade de São Paulo



---

Dr. Edson Cezar Grzebielucka  
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico este trabalho ao meu irmão Paulinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a N. Sra do Perpétuo Socorro, por me conduzir, me iluminar, e abençoar nessa longa caminhada desses dois anos de mestrado. Por ter me dado força, foco para não desanimar perante as dificuldades e desafios que me foram impostos nesse tempo, seja na vida pessoal ou acadêmica. Só tenho a agradecer a Ela e à Deus por estar concluindo mais uma etapa tão esperada na minha vida, e por estarem me preparando todos os dias para os próximos desafios.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dr<sup>a</sup>. Adriana S. A. Chinellato, por ter aceito me conduzir em mais uma empreitada na vida acadêmica. Pelo apoio, suporte, orientação, palavras amigas nos momentos que mais precisei. Por ter me auxiliado na condução deste estudo. Não tenho palavras para agradecer por esses anos de orientação, e por ter me auxiliado de certa forma a ser a pessoa que sou hoje.

Ao Prof. Dr. Adilson L. Chinellato, por ter me auxiliado na parte de propriedades elétricas, desde a parte teórica até a parte prática, montagem e análise dos dados experimentais. Saiba que sem o teu auxílio eu não poderia ter concluído tão bem o meu trabalho.

Aos colegas Dr. Edson Grzebielucka, Dr.<sup>a</sup> Christiane Lago Ojaimi, pelos seus conhecimentos, conselhos, e auxílio na parte experimental ou análise de dados deste trabalho. A Janaina, amiga que ganhei ao longo dessa jornada, agradeço as conversas, conselhos e palavras amigas, e por termos aprendido uma com a outra nesse tempo. Ao amigo Giovanne, agradeço as conversas, palavras amigas e pela amizade cultivada desde a graduação.

Ao meu namorado Mateus, por ser meu porto seguro, estar do meu lado em todos os momentos, não somente nas minhas alegrias e comemorações, mas nos momentos de estresse, tristeza, mal humor e apuros. Por não me deixar desistir dos meus sonhos e objetivos e por sempre me lembrar que eu consigo e posso alcançar todos eles. Obrigada pela parceria, amor, paciência e compreensão.

À minha mãe, dona Eva, por ter me dado a vida, a educação, por ter me proporcionado a oportunidade de entrar na faculdade, e por me apoiar nas minhas decisões profissionais. Sei que durante esses anos não foi fácil para nós duas, a vida mudou e não foi pouco, e continuamos aqui uma ao lado da outra. Obrigada por

tudo. Principalmente por ter sido mãe e pai ao mesmo tempo e por todo o amor e apoio.

À minha madrinha, Mireille, por me apoiar e acompanhar ao longo da minha jornada. Por sempre estar apta a me ouvir, e por acreditar que eu consigo conquistar todos meus objetivos. Obrigada pelo apoio e carinho de sempre.

Ao meu padrinho, Adilson dos Santos, por acreditar no meu potencial, e mesmo sem nenhum laço de sangue, por me escolher para ser sua filha e me dar o seu amor e carinho.

Aos meus familiares, agregados e amigos que sempre estão ao meu lado e torcendo por minhas conquistas e vitórias.

Ao pessoal do C-Labmu, ao Douglas, ao Milton, ao Laboratório da USP de Pirassununga, por todas as análises feitas durante todo esse tempo, sem vocês esse trabalho não existiria.

Ao pessoal do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, por todo o suporte e apoio ao longo desses dois anos, e por terem acreditado no meu potencial.

À CAPES, por ter financiado este estudo, e por ter me proporcionado o auxílio-bolsa ao longo do mestrado.

“Para ter sucesso, o seu desejo de sucesso deve ser maior do que o seu medo do fracasso.” (Bill Cosby)

## RESUMO

A mulita é a única fase cristalina formada no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sendo um material refratário, com elevado ponto de fusão, excelente resistência ao choque térmico, resistividade elétrica e baixa condutividade térmica. Pode ser usada tanto em aplicações tradicionais quanto avançadas. Para a sua obtenção são necessárias elevadas temperaturas e longos tempos de sinterização, devido a necessidade de alta energia de ativação para ocorrer a difusão dos íons na rede da mulita. Para otimizar o processo, pode ser usado precursores em pó com tamanho de grãos submicrométricos ou usar aditivos de sinterização. Neste estudo foi usado como aditivo o  $\text{MgO}$ , para obter a mulita por sinterização reativa, a partir da mistura de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{SiO}_2$  coloidal, e da mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  coloidal. Para verificar o seu efeito na mulitização e sinterização da mulita nessas composições, foram adicionadas 0,8; 1,6; 2,4; 3,1 e 3,9 % em peso de  $\text{MgO}$ . As composições foram sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C por 4 horas. Inicialmente as composições foram analisadas por dilatometria e análise térmica diferencial e termogravimétrica. E após sinterização foram analisadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, medidas de densidade e porosidade aparentes, microscopia eletrônica de varredura, resistência à flexão em três pontos e espectroscopia de impedância. Pelos resultados obtidos, observou-se que a adição de  $\text{MgO}$  reduziu a temperatura de mulitização e a temperatura de sinterização das composições estudadas, de 1400 °C para em torno de 1350 °C. Além disso, observou-se que, quanto maior o teor de  $\text{MgO}$  e a temperatura de sinterização, maiores e mais anisotrópicos são os grãos de mulita formados e maior é a sua resistência a flexão. Sendo que a composição M5 sinterizada à 1550 °C obteve o maior valor de resistência de 28 MPa. Houve uma redução drástica da porosidade à 1450 e 1550 °C, ao contrário do que ocorreu à 1350 °C, podendo ser observado nas imagens de MEV e pelos valores de porosidade aparente. Sendo que a composição M5 sinterizada à 1550 °C obteve o menor valor de porosidade de 2 %, sendo que a composição M0 sinterizada na mesma temperatura obteve 13,1 %. As composições derivadas da mistura com alumina, obtiveram microestruturas mais densas, com menor porosidade e maior resistência à flexão. A composição MA1 sinterizada à 1450 °C, obteve o maior valor de resistência no valor de 65,2 MPa, devido ao aparecimento da fase vítrea, que reforçou a sua microestrutura. Com o aumento da quantidade de  $\text{MgO}$ , houve a formação da fase espinélio, juntamente com a mulita, restando ainda  $\alpha$ -alumina residual em algumas composições. No ensaio de espectroscopia de impedância, obteve-se apenas um semicírculo na representação de Nyquist, associado a contribuição apenas do interior do grão, com uma capacitância em torno de  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  F. Notou-se que a condutividade elétrica do material é dependente da temperatura de ensaio, que quanto maior a temperatura maior a condutividade. Além do que, o aparecimento de fases como, espinélio, alumina e fase vítrea favoreceram a resistividade elétrica do material, consideravelmente.

**Palavras-chave:** mulita, aditivos,  $\text{MgO}$ , mulitização, sinterização, resistência à flexão, condutividade elétrica.

## ABSTRACT

The mullite is the only crystalline phase formed in the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system, being a refractory material with high melting point, excellent resistance to thermal shock, electrical resistivity and low thermal conductivity. It can be used in traditional and advanced applications. High temperatures and long sintering times are required due to the high activation energy required to diffuse the ions in the mullite network. To optimize the process, power precursors with submicron grain size or using sintering additives. In this study, MgO was used to obtain the reactive sintering mullite from the mixture of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and colloidal  $\text{SiO}_2$ , and the mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and colloidal  $\text{SiO}_2$ . To verify its effect on sintering and sintering of mullite in these compositions, 0,8; 1,6; 2,4; 3,1 and 3,9 wt% MgO were added. The compositions were sintered at 1350, 1450 and 1550 °C for 4 hours. Initially the compositions were analyzed by dilatometry and differential thermal and thermogravimetric analysis. After sintering, they were analyzed by X ray diffraction, X ray fluorescence, apparent density and porosity measurements, scanning electron microscopy, three-point flexural strength and impedance spectroscopy. From the obtained results, it was observed that the addition of MgO reduced the sintering temperature and the sintering temperature of the compositions studied, from 1400 °C to around 1350 °C. In addition, it has been observed that the higher the MgO content and the sintering temperature, the larger and more anisotropic the mullite grains are formed and the greater their flexural strength. The composition M5 sintered at 1550 °C obtained the highest resistance value of 28 MPa. There was a drastic reduction of porosity at 1450 and 1550 °C, contrary to what happened at 1350 °C, which can be observed in the SEM images and the values of apparent porosity. In which the composition M5 sintered at 1550 °C obtained the lowest porosity value of 2%, and the composition M0 sintered at the same temperature obtained 13,1%. The composition MA1 sintered at 1450 °C, obtained the highest value of resistance in the value of 65,2 MPa, due to the appearance of the glassy phase, which reinforced its microstructure. With the increase of the amount of MgO, there was formation of the spinel phase, together with the mullite, remaining residual  $\alpha$ -alumina in some compositions. In the impedance spectroscopy test, only a semicircle was obtained in the Nyquist representation, associated with the contribution of only the interior of the grain, with a capacitance around  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  F. It was noted that the electrical conductivity of the material is dependent on the test temperature, that the higher the temperature the higher the conductivity. In addition, the appearance of phases such as spinel, alumina and vitreous phase favored the electrical resistivity of the material, considerably.

**Keywords:** mullite, additives, MgO, sintering, flexural strength, electrical conductivity.

## LISTA DE FIGURAS

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 3.1 - | Tijolo refratário de mulita fundida .....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 20 |
| FIGURA 3.2 - | Revestimento de mulita em painel de veículos espaciais .....                                                                                                                                                                                                                                                                | 21 |
| FIGURA 3.3 - | Componentes e estruturas de compósitos de mulita reforçados com fibras de mulita .....                                                                                                                                                                                                                                      | 21 |
| FIGURA 3.4 - | Escala de condutividade elétrica $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ / resistividade elétrica $(\Omega \cdot \text{cm})$ .....                                                                                                                                                                                                  | 23 |
| FIGURA 3.5 - | Diagrama de fases alumina – sílica .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| FIGURA 3.6 - | Diagrama de fases ternário da magnésia- alumina- sílica .....                                                                                                                                                                                                                                                               | 32 |
| FIGURA 3.7 - | Uma parte isotérmica do diagrama de fases ternário $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , a $1460^\circ\text{C}$ . Destaque para a composição com adição de 1, 2 e 3 % em peso de MgO .....                                                                                                                             | 33 |
| FIGURA 3.8 - | (a) Espectro de Impedância Ideal: (I) semicírculo dos eletrodos ( $R_g + R_{gb} + R_{el}$ ); (II) semicírculo dos contornos de grãos ( $R_g + R_{gb}$ ); (III) semicírculo do interior dos grãos ( $R_g$ ). (b) Circuito Equivalente Simples representando uma amostra sólida e sua resposta num plano de impedância .....  | 39 |
| FIGURA 5.1 - | Difratograma da porção sólida da sílica coloidal, após secagem na estufa a $110^\circ\text{C}$ , por 3 horas .....                                                                                                                                                                                                          | 51 |
| FIGURA 5.2 - | Difratograma do hidróxido de alumínio, matéria-prima .....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 51 |
| FIGURA 5.3 - | Difratograma do carbonato de magnésio após calcinação à $900^\circ\text{C}$ , por 1 hora .....                                                                                                                                                                                                                              | 52 |
| FIGURA 5.4 - | Difratograma da alumina, matéria-prima .....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 52 |
| FIGURA 5.5 - | Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) da sílica coloidal, após secagem na estufa a $110^\circ\text{C}$ , por 3 horas .                                                                                                                                                                                 | 53 |
| FIGURA 5.6 - | Análises Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do hidróxido de alumínio .....                                                                                                                                                                                                                                  | 53 |
| FIGURA 5.7 - | Análises Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do carbonato de magnésio, antes da calcinação. Destaque para os picos exotérmicos, indicados pelos círculos, da decomposição do $\text{MgCO}_3$ em MgO. Picos I a III, ocorrendo as temperaturas de $250$ , $380$ e $500^\circ\text{C}$ , respectivamente ..... | 54 |

|               |                                                                                                                                                       |    |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 5.8 -  | Distribuição granulométrica das partículas da alumina, do carbonato de magnésio pós calcinação, do hidróxido de alumínio e da sílica coloidal .....   | 55 |
| FIGURA 5.9 -  | Taxa de retração linear versus temperatura das composições M0 a M5 .....                                                                              | 56 |
| FIGURA 5.10 - | Curvas de DSC/TG, da composição M0, que corresponde a mistura de hidróxido de alumínio e sílica coloidal, a uma taxa de 10 °C/min até 1400 °C .....   | 57 |
| FIGURA 5.11 - | Curvas de DSC(mW), das composições de M0 a M5, correspondentes as composições de 0 a 3,9 % em peso de MgO, a uma taxa de 10 °C/min até 1400 °C .....  | 57 |
| FIGURA 5.12 - | Curvas de DSC(mW), das composições MA0 e MA1, correspondentes as composições com 0 e 3,9 % em peso de MgO, a uma taxa de 10 °C/min, até 1400 °C ..... | 58 |
| FIGURA 5.13 - | Difratogramas de raios X da composição M0 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                   | 59 |
| FIGURA 5.14 - | Difratogramas de raios X da composição M1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.....                                                                    | 59 |
| FIGURA 5.15 - | Difratogramas de raios X da composição M2 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                   | 60 |
| FIGURA 5.16 - | Difratogramas de raios X da composição M3 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                   | 60 |
| FIGURA 5.17 - | Difratogramas de raios X da composição M4 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                   | 61 |
| FIGURA 5.18 - | Difratogramas de raios X da composição M5 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.....                                                                    | 61 |
| FIGURA 5.19 - | Difratogramas de raios X da composição MA0 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                  | 63 |
| FIGURA 5.20 - | Difratogramas de raios X da composição MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                  | 63 |
| FIGURA 5.21 - | Difratogramas de raios X das composições de M0 a M5 sinterizadas à 1350 °C .....                                                                      | 65 |
| FIGURA 5.22 - | Difratogramas de raios X das composições de M0 a M5 sinterizadas à 1450 °C .....                                                                      | 65 |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 5.23 - | Difratogramas de raios X das composições de M0 a M5 sinterizadas à 1550 °C .....                                                                                                                                                                                                                         | 66 |
| FIGURA 5.24 - | Difratogramas de raios X das composições de MA0 e MA1 sinterizadas à 1350 °C .....                                                                                                                                                                                                                       | 66 |
| FIGURA 5.25 - | FIGURA 5.25: Difratogramas de raios X das composições de MA0 e MA1 sinterizadas à 1450 e 1550 °C, respectivamente ..                                                                                                                                                                                     | 67 |
| FIGURA 5.26 - | Parte do diagrama ternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO, mostrando onde as composições de M0 a MA1, sinterizadas à 1450 °C, estão no diagrama .....                                                                                                                             | 69 |
| FIGURA 5.27 - | Dados de Densidade Aparente (DA) das composições sinterizadas à 1350, 1450 e 1550°C .....                                                                                                                                                                                                                | 71 |
| FIGURA 5.28 - | FIGURA 5.28: Dados de Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1350, 1450 e 1550°C .....                                                                                                                                                                                                  | 71 |
| FIGURA 5.29 - | Micrografias das composições M0 a M5, sinterizadas à 1350 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente .....                                                                                                                                                                               | 73 |
| FIGURA 5.30 - | Micrografias das composições M0 a M5, sinterizadas à 1450 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente .....                                                                                                                                                                               | 74 |
| FIGURA 5.31 - | Micrografias das composições M0 a M5, sinterizadas à 1550 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente. Destaque para as regiões demarcadas em vermelho, nas regiões para evidenciar a presença de grãos de mulita secundária incorporadas numa fase vítrea, nas composições M4 e M5 ..... | 75 |
| FIGURA 5.32 - | Micrografias das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1350 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente .....                                                                                                                                                                             | 77 |
| FIGURA 5.33 - | Micrografias das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1450 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente .....                                                                                                                                                                             | 78 |

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 5.34 - | Micrografias das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1550 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente .....                                                                                                                                                                                                                                   | 79 |
| FIGURA 5.35 - | Micrografia e Mapeamento de elementos químicos da composição MA1 sinterizada à 1450 °C, obtidas por EDS .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 80 |
| FIGURA 5.36 - | Micrografia e Mapeamento de elementos químicos da composição M4 sinterizada à 1550 °C, obtidas por EDS .....                                                                                                                                                                                                                                                   | 81 |
| FIGURA 5.37 - | : Micrografia, Mapeamento de elementos químicos da composição M5 sinterizada à 1550 °C, obtidas por EDS .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 82 |
| FIGURA 5.38 - | Tensão de fratura das composições MA1 e MA0 sinterizadas à 1350 °C; M0, M2, MA0 e MA1 sinterizadas à 1450 °C e M0, M2, M5, MA0 e MA1 sinterizadas à 1550 °C .....                                                                                                                                                                                              | 83 |
| FIGURA 5.39 - | Representações gráficas de Nyquist, na temperatura de ensaio de 350 °C, das composições MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C. Detalhe para os pontos 1 a 6 indicando as frequências de 1 Hz a 1 MHz, respectivamente .....                                                                                                                                  | 85 |
| FIGURA 5.40 - | Representações gráficas de Nyquist, na temperatura de ensaio de 350 °C, das composições M1, M2, M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C. Detalhe para os pontos 1 a 6 indicando as frequências de 1 Hz a 1 MHz, respectivamente .....                                                                                                                                   | 86 |
| FIGURA 5.41 - | Representação do circuito equivalente (RC) associado a representação gráfica de Nyquist, obtido no <i>software</i> Zview, para todas as medidas feitas no ensaio de impedância. Constituído por um subcircuito composto por um resistor e um capacitor ligados em paralelo, que está associado ao semicírculo da contribuição apenas do interior do grão ..... | 86 |
| FIGURA 5.42 - | Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C .....                                                                                                                                                                                                                            | 88 |
| FIGURA 5.43 - | Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições MA0 e MA1 sinterizadas à 1550 °C .....                                                                                                                                                                                                                                   | 89 |

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 5.44 - Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições M1, M2, M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C .....           | 90 |
| FIGURA 5.45 - Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições MA1 sinterizadas à 1450 e 1550 °C e M5 à 1550 °C ..... | 91 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 3.1 - Propriedades termomecânicas da mulita, medidas à temperatura ambiente .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| TABELA 4.1 - Dados em massa de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{SiO}_2$ e sílica coloidal necessários para obter a mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ , ao final do processo. E dados em massa da quantidade de $\text{MgCO}_3$ necessário para obter as porcentagens desejadas de $\text{MgO}$ , sendo estas 0,8; 1,6; 2,4; 3,1 e 3,9 % em peso ..... | 43 |
| TABELA 5.1 - Dados de fluorescência de raios X das matérias-primas .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 50 |
| TABELA 5.2 - Análise de fluorescência de raios X das composições de M0 a MA1, sinterizadas à 1450 °C .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 68 |
| TABELA 5.3 - Análise de fluorescência de raios X, somente dos óxidos que interessam, das composições de M0 a MA1, sinterizadas à 1450 °C .....                                                                                                                                                                                                                                                | 68 |
| TABELA 5.4 - Dados de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à .....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 70 |
| TABELA 5.5 - Dados de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1450 °C .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 70 |
| TABELA 5.6 - Dados de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1550 °C .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 70 |
| TABELA 5.7 - Dados de Condutividade Elétrica $(\Omega.\text{m})^{-1}$ e Energia de Ativação (eV) das composições analisadas por espectroscopia de impedância, obtidos a partir da Equação de Arrhenius 3.1, e de estudos feitos por Soares e colaboradores [63] e Malki e colaboradores [11] .....                                                                                            | 92 |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                               |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                             | 17 |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>                                                                              | 18 |
| 2.1      | Objetivos Específicos                                                                         | 18 |
| <b>3</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                                  | 19 |
| 3.1      | Mulita                                                                                        | 19 |
| 3.2      | Propriedades Elétricas da Mulita                                                              | 22 |
| 3.3      | Diagrama Binário Alumina – Sílica                                                             | 24 |
| 3.4      | Mulitização                                                                                   | 26 |
| 3.4.1    | <i>Mulita Sintética</i>                                                                       | 26 |
| 3.5      | <i>Sílica Coloidal</i>                                                                        | 29 |
| 3.6      | Aditivos de Sinterização para a Mulita                                                        | 31 |
| 3.6.1    | <i>MgO como aditivo de sinterização</i>                                                       | 31 |
| 3.7      | Espectroscopia de Impedância                                                                  | 37 |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                                    | 42 |
| 4.1      | Materiais                                                                                     | 42 |
| 4.1.1    | <i>Caracterização das Matérias-Primas</i>                                                     | 42 |
| 4.2      | Formulação das Composições                                                                    | 42 |
| 4.2.1    | <i>Composições</i>                                                                            | 42 |
| 4.2.2    | <i>Preparação das Composições</i>                                                             | 44 |
| 4.2.3    | <i>Conformação dos Corpos de Prova</i>                                                        | 44 |
| 4.2.4    | <i>Sinterização dos Corpos de Prova</i>                                                       | 44 |
| 4.3      | Caracterização das Composições                                                                | 45 |
| 4.3.1    | <i>Dilatometria</i>                                                                           | 45 |
| 4.3.2    | <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)</i>           | 45 |
| 4.4      | Caracterização das Composições Sinterizadas                                                   | 45 |
| 4.4.1    | <i>Difração de Raios X</i>                                                                    | 45 |
| 4.4.2    | <i>Fluorescência de Raios X</i>                                                               | 46 |
| 4.4.3    | <i>Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)</i>                                     | 46 |
| 4.4.4    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)</i> | 47 |

|          |                                                                                           |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.5      | Propriedade Mecânica – Ensaio de Flexão em três pontos .....                              | 47        |
| 4.6      | Propriedade Elétrica – Espectroscopia de Impedância .....                                 | 48        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                                      | <b>50</b> |
| 5.1      | Caracterização das Matérias-Primas .....                                                  | 50        |
| 5.2      | Caracterização das Composições .....                                                      | 55        |
| 5.2.1    | <i>Dilatometria .....</i>                                                                 | <i>55</i> |
| 5.2.2    | <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG) .....</i> | <i>56</i> |
| 5.3      | Caracterização Estrutural .....                                                           | 58        |
| 5.3.1    | <i>Difração de Raios X (DRX) .....</i>                                                    | <i>58</i> |
| 5.3.2    | <i>Fluorescência de Raios X .....</i>                                                     | <i>68</i> |
| 5.3.3    | <i>Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) .....</i>                           | <i>69</i> |
| 5.3.4    | <i>MEV e EDS .....</i>                                                                    | <i>73</i> |
| 5.4      | Propriedade Mecânica – Ensaio de Flexão em três pontos .....                              | 82        |
| 5.5      | Propriedade Elétrica – Espectroscopia de Impedância .....                                 | 84        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>                                                                    | <b>94</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                  | <b>96</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A mulita é um material refratário de propriedades únicas, sendo a principal fase cristalina formada no sistema binário sílica-alumina. As pesquisas sobre a mulita estão aumentando devido ao seu conjunto de propriedades, como por exemplo, alto ponto de fusão, excelente resistência à fluência e ao choque térmico, baixo coeficiente de expansão térmica, boa refratariedade, baixa condutividade térmica, boa inércia química, além de exibir uma excelente resistência elétrica. Ela é usada em aplicações tradicionais, como por exemplo, em refratários, porcelanas, fornos, e em aplicações avançadas, como por exemplo, em equipamentos eletrônicos de alto desempenho e substratos eletrônicos.

A obtenção desta fase cerâmica precisa de elevadas temperaturas e longos tempos de sinterização para a sua formação, por sua ligação apresentar um alto grau de covalência, e a energia de ativação necessária para a difusão de íons através da rede de mulita ser muito alta. A mulita possui também baixa sinterabilidade na sinterização via estado sólido, justificada pelas baixas taxas de interdifusão dos íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na sua rede.

Com o objetivo de otimizar o processo de obtenção da mulita (mulitização) e sua sinterização, podem ser utilizados precursores em forma de pós com tamanho de grãos submicrométricos, aumentando a área superficial para a sinterização via estado sólido, ou utilizar aditivos de sinterização, que promovam a formação de uma fase líquida ternária durante a sinterização.

Os aditivos de sinterização auxiliam na redução da viscosidade da fase vítrea, facilitando assim a difusão dos íons silício e alumínio pela rede de mulita. A redução da energia de ativação necessária para a difusão, melhora a densificação da mulita e reduz a temperatura de mulitização. Isso torna possível a obtenção de mulita com alta densidade em temperaturas relativamente baixas e com tempos curtos de sinterização. A redução da temperatura de mulitização é de grande interesse para as indústrias de refratários. Os aditivos também podem influenciar na morfologia dos grãos, microestrutura e composição. Muitas pesquisas vêm sendo feitas sobre o efeito da adição desses aditivos, como por exemplo,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , na temperatura de mulitização, características e propriedades da mulita durante a sinterização.

O óxido de magnésio tem sido relatado como um ótimo aditivo de sinterização, sendo um dos mais usados na produção de mulita, por ter um baixo custo e vir de fontes naturais. Ele atua na diminuição da temperatura de sinterização e na redução da porosidade aberta, por gerar uma fase líquida ternária com baixa viscosidade que aumenta a densificação da mulita por sinterização via fase líquida. Dependendo da quantidade de MgO adicionada, pode-se obter uma estrutura homogênea, composta por apenas mulita, porém ao exceder um certo limite pode haver a formação de espinélio além da mulita. Em relação à proporção de MgO, cada estudo focou em uma faixa de porcentagens em peso, não havendo um consenso da quantidade em que o MgO começa a melhorar a densificação e diminuir a temperatura de sinterização e no limite em que pode ser adicionado, para obter apenas mulita, sem a formação de outros compostos indesejados.

## **2 OBJETIVOS**

Esse trabalho tem como objetivo obter mulita por sinterização reativa, a partir da mistura de hidróxido de alumínio e sílica coloidal, e de alumina e sílica coloidal e verificar o efeito da adição de MgO na mulitização e sinterização desse material.

### **2.1 Objetivos Específicos**

1. Sintetizar mulita a partir de uma mistura de sílica coloidal e hidróxido de alumínio, como fonte de sílica e de alumina, respectivamente.
2. Sintetizar mulita a partir de uma mistura de sílica coloidal e alumina.
3. Estudar o comportamento da adição de MgO em diferentes quantidades no processo de mulitização e sinterização do material.
4. Determinar a temperatura ótima de sinterização para obtenção de mulita para as composições com diferentes proporções do aditivo MgO.
5. Caracterizar as mulitas produzidas quanto a sua microestrutura, fases formadas, propriedades mecânicas e propriedades elétricas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Mulita

A mulita é um silicato de alumínio ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), formado de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo a única fase estável formada no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ , à pressão atmosférica desde a temperatura ambiente até aproximadamente  $1800^\circ\text{C}$ . É uma fase sólida que pode ser obtida após a sinterização de um aluminossilicato, sendo muito utilizada em aplicações refratárias tradicionais. Devido às suas condições de formação, por exemplo, baixas pressões e altas temperaturas, a mulita natural é rara de ser encontrada na natureza. Na sua forma natural pode ser encontrada em rochas compostas de quartzo, cristobalita e tridimita. A mulita recebeu esse nome, porque foi encontrada na Ilha de Mull, no Reino Unido, e acredita-se que a sua formação ocorreu por causa de atividades vulcânicas pós-Caledônia, onde depósitos de minerais de argila foram aquecidos pelo contato com o magma, produzindo mulita a altas temperaturas [1]. Nesta ilha encontra-se um dos poucos depósitos de mulita natural, sendo composta por mulita secundária, devido a isso, a mulita usada na produção de materiais cerâmicos é sintetizada. A mulita pode ser encontrada na natureza em dois tipos diferentes de estruturas cristalinas, a tetragonal e ortorrômbica. A ortorrômbica tem composição de 3:2 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e contém 71,8 % em peso de alumina, podendo ser chamada também de mulita secundária, e a tetragonal, que tem composição de 2:1 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ ), possuindo 77,3 % em peso de alumina, que pode ser chamada de mulita primária [1-4].

Este material possui uma grande importância tecnológica, sendo usado tanto em aplicações em cerâmicas tradicionais como em avançadas devido a sua baixa condutividade térmica, excelente resistência à fluência, baixo coeficiente de expansão térmica, alta estabilidade química, baixa condutividade elétrica, resistência à oxidação, excelente resistência à abrasão e à fratura, e excelentes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. A mulita possui também uma ótima estabilidade dimensional a altas temperaturas e uma excelente resistência ao choque térmico, devido a sua baixa expansão térmica, sendo esta uma de suas características mais importante [3-5]. As propriedades da mulita são apresentadas na Tabela 3.1 [6].

TABELA 3.1 - Propriedades termomecânicas da mulita.

| Propriedade                                                                                         | Mulita                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Composição                                                                                          | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Ponto de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )                                                               | $\approx 1830$                               |
| Densidade* ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )                                                      | $\approx 3,2$                                |
| Expansão térmica linear ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )                          | $\approx 4,5$                                |
| Condutividade térmica ( $\text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ ) |                                              |
| ▪ $20^{\circ}\text{C}$                                                                              | 6                                            |
| ▪ $1400^{\circ}\text{C}$                                                                            | 3                                            |
| Resistência mecânica* (MPa)                                                                         | $\approx 200$                                |
| Tenacidade à fratura $K_{\text{Ic}}$ * ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )                        | $\approx 2,5$                                |

\*valores medidos à temperatura ambiente.

FONTE: SCHNEIDER, H. [6].

A mulita é utilizada principalmente em aplicações estruturais e refratárias, em altas temperaturas e ambiente oxidante [3]. Está presente, por exemplo em: louças, porcelanas, refratários, cerâmicas de engenharia, fornos, materiais resistentes à fluência, dispositivos eletrônicos, substratos para conversores catalíticos, entre outros. Na figura 3.1, tem-se uma aplicação técnica da mulita como tijolo refratário de mulita fundida, usado geralmente em tanques de fundição [6].

FIGURA 3.1: Tijolo refratário de mulita fundida.



FONTE: SCHNEIDER, H. [6].

Ao serem expostos a ambientes oxidantes, redutores ou ambientes químicos agressivos em elevadas temperaturas, uma grande parte de materiais cerâmicos e metálicos podem sofrer degradação. A solução para este impasse pode ser um revestimento superficial apropriado para tais condições. E neste caso, como pode ser observado na Figura 3.2, a mulita tem alcançado ótimos resultados sendo usada como revestimento nas estruturas cerâmicas [6].

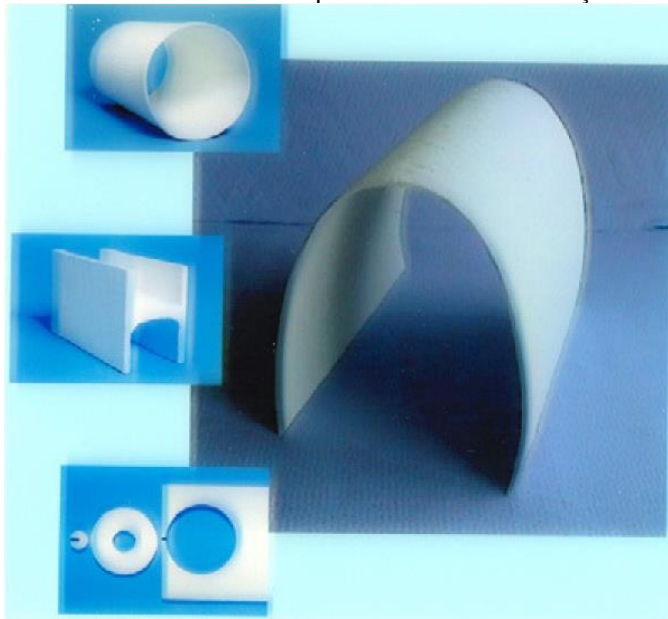
FIGURA 3.2 - Revestimento de mulita em painel de veículos espaciais.



FONTE: SCHNEIDER, H. [6].

A mulita pode ser usada também em compósitos, como matriz de mulita e fibras de mulita. O objetivo desses compósitos de mulita é o aumento da sua tenacidade, e redução da fragilidade. Assim, muitos estudos têm sido realizados para aperfeiçoar o comportamento termo-mecânico de matrizes de mulita, como por exemplo, compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras contínuas, normalmente de  $\alpha$ -alumina e mulita. Esses compósitos podem ser usados em componentes e estruturas de turbinas a gás, tubos de queima, e escudos térmicos para veículos espaciais. A Figura 3.3, mostra um exemplo de uso de compósitos de matriz de mulita [6].

FIGURA 3.3 - Componentes e estruturas de compósitos de mulita reforçados com fibras de mulita.



FONTE: SCHNEIDER, H. [6].

A mulita pode ser produzida com propriedades ópticas, sendo transparente, translúcida ou opaca, o que pode abrir uma série de aplicações em itens ópticos e eletrônicos [3]. Por ter uma baixa constante dielétrica e coeficiente de expansão térmico, uma aplicação para a mulita é como substrato eletrônico, para embalar dispositivos microeletrônicos e circuitos integrados [7]. Além do que, a mulita é um excelente material para isolamento elétrico, devido a sua baixa constante dielétrica ( $\epsilon = 6,5$  a 1 MHz) e condutividade elétrica. Ao se associar a sua baixa constante dielétrica com sua baixa expansão térmica, a mulita pode também ser empregada em equipamentos eletrônicos de alto desempenho [8].

### 3.2 Propriedades Elétricas da Mulita

A estrutura mulita apresenta vacâncias de oxigênio, os quais são defeitos intrínsecos, gerados para manter a neutralidade elétrica. A formação desses defeitos é devido ao balanceamento de cargas, por ocorrer uma troca dos íons silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) por íons alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) nos sítios tetraédricos da sua estrutura, havendo um excesso de carga negativa que é contrabalanceado com a formação de vacâncias de oxigênios [9,10]. Por isso, a mulita que exibe um comportamento de isolante elétrico a temperatura ambiente, pode assumir um comportamento de semicondutor ou até mesmo condutor iônico por íons de oxigênio ao aumentar a temperatura [9]. Esta a condução iônica em altas temperaturas ocorre devido à alta concentração de vacâncias que proporciona um potencial para a difusão de oxigênio na estrutura [10,11].

A presença de impurezas na mulita pode ter certa influência no mecanismo de condução e no valor da sua condutividade elétrica. Meng e colaboradores [9] relataram que além das impurezas influenciarem na condutividade elétrica da mulita, o tratamento térmico e a sua composição também afetam [9].

A condutividade elétrica pode ser equacionada como:

$$\sigma = \left( \frac{\sigma_0}{T} \right) \exp \left( \frac{-E_a}{KT} \right) \quad (3.1)$$

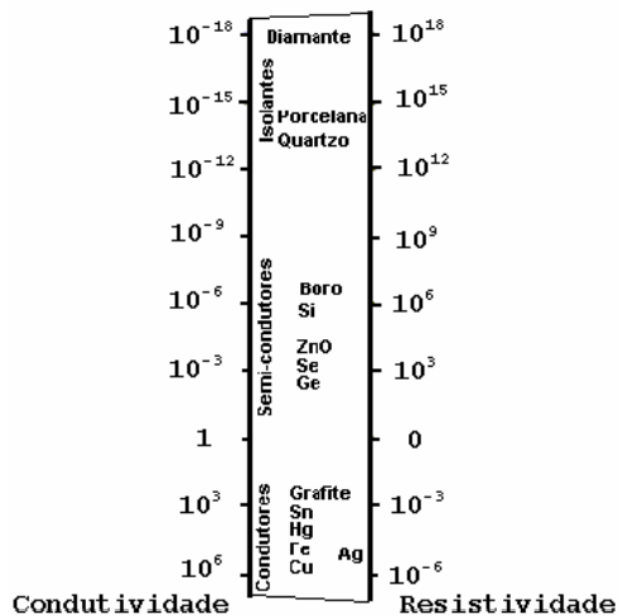
em que  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial e  $E_a$  é a energia de ativação,  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura [9].

Já a resistividade elétrica ( $\rho$ ) pode ser calculada a partir da Equação 3.2:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3.2)$$

Ao analisar a Figura 3.4, pode-se presumir que a resistividade elétrica de materiais condutores, está entre 0 e  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , enquanto os materiais isolantes possuem resistividade entre  $10^9$  a  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ . Já os materiais que possuem resistividade entre 0 e  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , não são bons condutores e nem isolantes elétricos, são os chamados materiais semicondutores, e a sua resistividade pode diminuir com o efeito da temperatura [12]. A mulita pode apresentar o comportamento de um material isolante elétrico à temperatura ambiente, já que a sua resistividade está entre  $10^{10} - 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , o que irá depender do seu tipo de síntese. Porém, pode haver uma redução da resistividade elétrica da mulita, com o aumento da temperatura satisfazendo a equação de Arrhenius (Equação 3.1), que pode atingir o valor de  $10^4 \Omega \cdot \text{m}$  em  $1400^\circ\text{C}$ .

FIGURA 3.4 - Escala de condutividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> / resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).



FONTE: Adaptado de CHAUDHURI, S.P.; BANDYOPADTHYAY, S.; MITRA, N. [12].

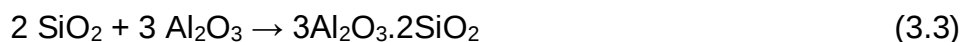
Desse modo, dependendo da temperatura em que se encontrar, a mulita pode apresentar o comportamento tanto de materiais isolantes a semicondutores iônicos por íon de oxigênio [12].

No estudo de Sanad e colaboradores [13], pós de mulita nanocristalina foram preparados a partir do processo de co-precipitação de uma solução de sais monofásicos alcalinos de aluminato de sódio e silicato de sódio, para obter mulita de proporção 3:2. Depois as amostras foram sinterizadas a diferentes temperaturas, entre  $1300$  a  $1600^\circ\text{C}$ , em duas diferentes velocidades de aquecimento, de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e

30°C/min. Segundo Sanad e colaboradores [13], há um aumento da resistividade elétrica de corpos de provas de mulita ao aumentar a temperatura de sinterização dos mesmos, como consequência da densificação dos corpos de provas. Foi relatado que as amostras sinterizadas a uma maior taxa de aquecimento apresentaram valores maiores de resistividade elétrica do que as amostras sinterizadas a uma taxa mais lenta, entre as temperaturas de 1400-1600°C. Assim, quanto maior a temperatura de sinterização da mulita, maior a sua densificação e a sua resistividade elétrica.

### 3.3 Diagrama Binário Alumina – Sílica

Na Figura 3.5, tem-se o diagrama binário da alumina-sílica [4]. Pode ser observado que a mulita possui um estreito campo de composição, sendo a única fase sólida que é estável a pressão atmosférica [6,14]. A mulita é formada com base na interação entre dois óxidos, a alumina e a sílica, em temperaturas acima de 1400 °C, como mostra a equação 3.3 [6]:

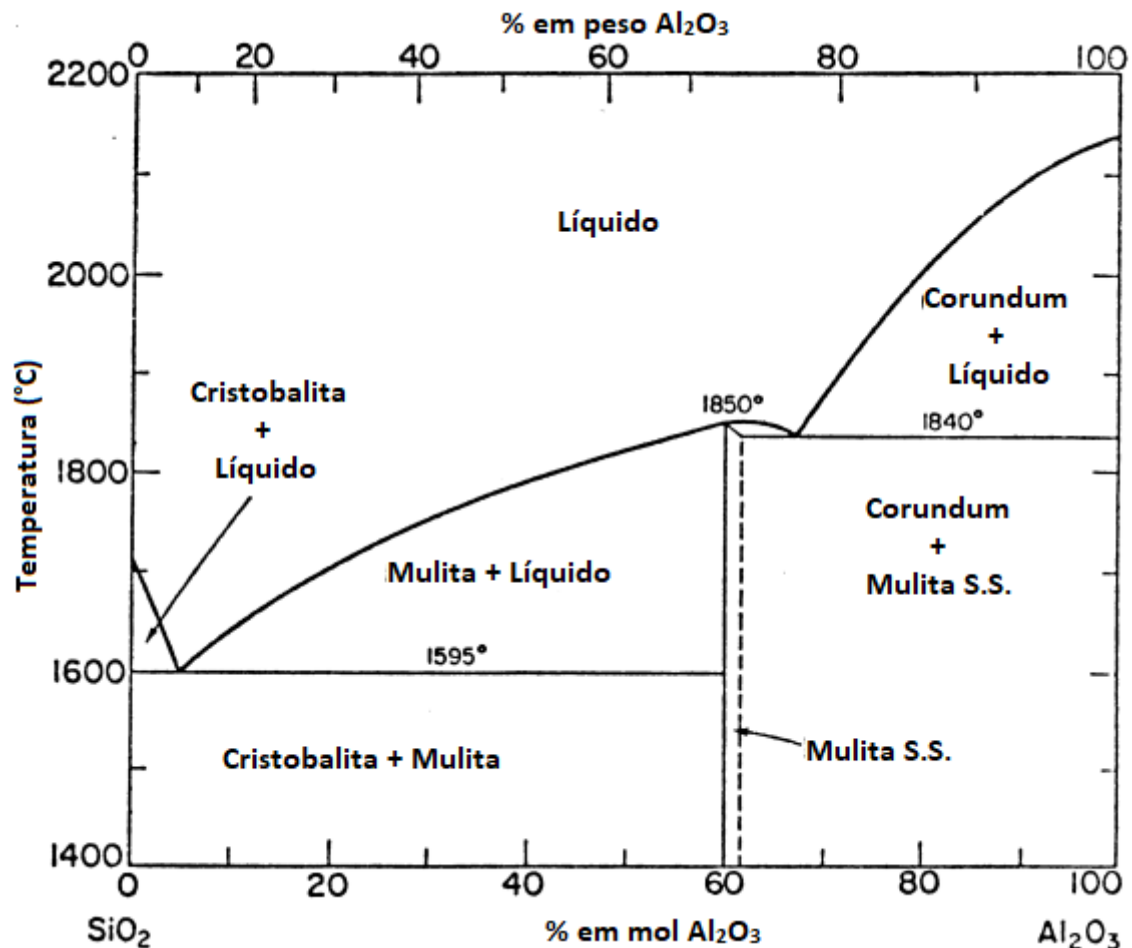


Ao analisar o diagrama (Figura 3.5), nota-se uma extensa faixa de composições onde a alumina e a sílica interagem a elevadas temperaturas. A composição eutética, que consiste numa mistura em torno de 5 % de alumina e 95 % de sílica, correspondem a menor temperatura (1595 °C), em que ocorre a fusão da mistura alumina-sílica. Nesta temperatura começa a reação eutética, onde têm-se a cristalização em simultâneo da sílica (cristobalita) e mulita. O diagrama possui outro ponto eutético entre a alumina e a mulita, a 1840 °C, para a composição com ~ 67 % de alumina. Na faixa de 70,5 e 74 % em peso de alumina há uma solução sólida, e metaestável em aproximadamente 73 e 83 % em peso de alumina [14,15].

A mulita pode ser formada em duas estruturas cristalinas diferentes, a tetragonal e a ortorrômbica, como já mencionado anteriormente. A tetragonal possui composição 2:1 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) com 77,2 % de alumina, sendo rica em alumina, enquanto que a mulita ortorrômbica tem composição de 3:2 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ) com 71,8 % em alumina, rica em sílica, pondera-se que esta composição se forma

sinterização por estado sólido [1,15,16]. A mulita de composição  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  é mais fácil de ser sintetizada por fusão e super-resfriamento, enquanto a de composição  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  é normalmente sintetizada por reação no estado sólido [14].

FIGURA 3.5 - Diagrama de fases alumina – sílica.



FONTE: Adaptado de HORIBE, T.; KUWABARA, S. Bull. Chem. Soc. Jpn., 40 [4] 972-982 (1967).

Gerotto [17], Aksaf e Pask [14] e Liu e colaboradores [18], ao estudarem o diagrama de fases da alumina-sílica relataram que um breve aquecimento até a faixa de temperaturas entre 1500 a 1600 °C pode beneficiar a mulitização, pois abaixo de 1500 °C a saturação do líquido e a dissolução da  $\alpha$ -alumina não são satisfatórias para atingir a proporção estequiométrica da mulita com a quantidade necessária de íons alumínio. Assim, em baixas temperaturas forma-se apenas uma pequena quantidade de mulita acompanhada da formação de cristobalita. Magliano e colaboradores [19] provaram que apenas em temperaturas acima de 1450 °C é possível ocorrer à formação de mulita em grandes quantidades.

### 3.4 Multitização

A mulita é um excelente material refratário, obtido a elevadas temperaturas. As suas propriedades são dependentes, da pureza dos reagentes, da composição, do processo de síntese usado e da homogeneidade da mistura dos precursores da síntese da mulita. Assim, são estudados muitos métodos de síntese da mulita para se alcançar as melhores propriedades estruturais e morfológicas. Também por ser um material raro de ser encontrado na natureza, onde suas reservas naturais não são suficientes, a síntese da mulita “in situ” está cada vez mais importante para as indústrias de cerâmica [20]. Uma ótima solução é o uso de fontes de sílica e alumina para obter a mulita, porque a densificação com esses precursores acontece antes e durante a formação da mulita “in situ” [19].

#### 3.4.1 Mulita Sintética

A mulita sintética é fabricada a partir de diversas técnicas, como processo sol-gel, sinterização reativa de pós de sílica e alumina, processos hidrotérmicos, co-precipitação e processos de deposição química de vapor [20]. Com o uso desses processos, é possível produzir mulita com alta pureza, com baixa temperatura de sinterização e boa densificação [21].

Dependendo das matérias-primas usadas e da técnica empregada na síntese da mulita, os mecanismos das reações podem mudar consideravelmente. Entre 850 a 1350 °C, compostos quimicamente sintetizados formam a mulita, onde o mecanismo de formação é ditado pela sua escala de homogeneidade, o que é influenciado também pela sua temperatura de cristalização. Quando o composto que vai formar a mulita possui um alto grau de homogeneidade, a temperatura de início da formação da mulita fica mais baixa, porém quando o composto apresentar segregações ou heterogeneidade, a temperatura de início de formação da mulita tem um aumento considerável, até mesmo alcançando temperaturas acima de 1400 °C [20].

A formação da mulita acontece pelo mecanismo de nucleação e crescimento, originada da reação da sílica e alumina. Começa com a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de sílica e alumina, à medida que aumenta a temperatura. Ou seja, os íons derivados da alumina difundem-se para

dentro das partículas de sílica, assim originando um líquido silico-aluminoso [19,22]. Com o aumento progressivo da temperatura, a difusão dos íons continua, enquanto a concentração dos íons alumínio vai ficando cada vez maior no líquido originado, até que num determinado momento em que as concentrações de íons silício e alumínio satisfazem a composição estequiométrica do composto mulita, começa a nucleação da mulita, que prossegue com o crescimento por difusão e precipitação [19,22]. Os dois passos mais importantes para que ocorra a mulitização é a dissolução dos íons da alumina no líquido silicoso e a difusão dos mesmos, que são beneficiados pelo aumento da temperatura. Segundo estudos de Sacks e colaboradores [23], entre 1200 a 1500 °C a cinética da reação é ditada pela dissolução da alumina no líquido e não pela difusão dos íons provenientes da alumina. Contudo, Aksay e Pask [14] concluíram em seus estudos, que em sinterizações acima de 1600 °C, a difusão é quem controla a mulitização.

Normalmente, a mulita é gerada pela sinterização reativa de aluminossilicatos, em temperaturas acima de 1000 °C, como silimanita, caulinita, andalusita e cianita. Nesses compostos mais tradicionais, os óxidos estão atômicamente dispersos e possuem normalmente as ligações do tipo Al-O-Si [20]. A caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) por ser de baixo custo ainda é a matéria-prima mais utilizada na formação da mulita [24]. Ao submeter a caulinita a temperatura de 550 °C ocorre uma modificação estrutural, devido à perda de água quimicamente ligada, causando uma reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas, gerando o material metacaulim. A mulitização acontece por dois mecanismos nestes compostos: mulitização primária e secundária. Na primária, em temperaturas de aproximadamente 960 °C têm-se a formação da mulita. Essa mudança acontece devido à transformação de uma fase com estrutura semelhante ao espinélio na mulita. Os compostos que possuem regiões com a estrutura do espinélio, possuem a estrutura Al-O-Si com uma proporção estequiométrica bem próxima a da mulita. Assim, ao aumentar a temperatura, ocorre uma rápida difusão dos íons a pequenas distâncias, promovendo uma reestruturação e inicia-se a nucleação. Nessa reação há um consumo maior dos íons de alumínio, e o metacaulim fica com uma maior concentração de sílica [20].

Já a mulitização secundária acontece pela reação da sílica existente no metacaulim com a alumina derivada da  $\alpha$ -alumina. Liu e colaboradores [18] observaram por análises de difração de raios X (DRX), que nas amostras compostas

por caulim e  $\alpha$ -alumina foram encontrados pequenos picos de mulita, a temperatura de 1200 °C, devido à mulitização primária, e ao aumentar a temperatura para 1300 °C relatou-se um pequeno aumento dos picos de mulita. Na temperatura de 1400 °C foram detectados picos de mulita com maior intensidade enquanto os picos de  $\alpha$ -alumina reduziram consideravelmente.

Mas, a mulita gerada a partir de aluminossilicatos normalmente tem impurezas, principalmente grande concentração de fase vítrea que prejudicam as propriedades do material. Assim, para diminuir os problemas de contaminação, a composição pode ser produzida a partir de mistura de pós, fontes de sílica com elevada pureza e fontes de alumina, compostas de óxidos ou hidróxidos de alumínio. Contudo, é preciso que a sinterização ocorra em temperaturas mais altas, devido à mistura de pós ser com partículas na ordem de micrômetros, o que causa um decréscimo significativo na cinética da reação e síntese da mulita [20].

Nos métodos químicos usados para obter a mulita, coloca-se os íons silício e alumínio em contato direto, preferencialmente já formando a estrutura Al-O-Si, e são usadas reações químicas entre diversos compostos. A técnica sol-gel é baseada na mistura de partículas coloidais de sílica e alumina para ocorrer o contato em nível nanométrico das espécies. A mistura de partículas micrométricas não é diferente do mecanismo de mulitização de partículas coloidais. Porém, pela influência de alguns fatores as misturas coloidais têm maior facilidade na reação química. Um dos fatores, é que os compostos nanométricos possuem uma área superficial maior, o que promove a aceleração da reação, assim são mais reativos, sendo mais fácil a dissolução das partículas de alumina que acontece na interface entre as partículas de alumina e sílica [20]. Também pode influenciar o fato de que a concentração necessária para a mulitização de íons silício e alumínio, por serem grãos pequenos, pode ser conseguido com uma menor quantidade de alumina [23]. Outro fator é que por se tratar de pequenas partículas, a difusão dos íons será de curto alcance. Na técnica sol-gel, a temperatura mínima necessária para formar a mulita é inferior à temperatura usada nas outras técnicas convencionais comentadas [20].

Alguns aspectos podem alterar a temperatura de reação da síntese da mulita, como: condições de mistura, tratamentos térmicos, distribuição de tamanho de partículas dos precursores, relação Al/Si, entre outros. A viscosidade da fase líquida transitória, onde a mulita é formada, e o tipo de processamento é quem controla a estequiometria, a morfologia, o tamanho e a forma dos cristais de mulita

formados [25]. Por fim, a viscosidade da fase líquida transitória é determinada pela sua temperatura e composição [26].

A temperatura de obtenção da mulita depende das condições experimentais, como por exemplo, dos tipos de matérias-primas usadas e das reações químicas que irão acontecer. Durante a mistura, a homogeneização das matérias-primas tem grande importância pelo fato da  $\alpha$ -alumina não reagir rapidamente com a sílica, devido ao caráter covalente das suas ligações, sendo necessária uma grande quantidade de energia para quebrar as ligações da  $\alpha$ -alumina. Além do mais, uma boa homogeneização das partículas promove uma redução da energia necessária para a difusão e acelera a formação da mulita [27].

As propriedades da mulita formada são dependentes da temperatura de sinterização, da presença de mineralizadores e do grau e tipo de ligação entre os precursores, e dependentes desses fatores, estão: quantidade de fase líquida, tamanho e formato dos grãos, formação de cristobalita. A quantidade de precursores misturadas, no caso alumina e sílica influenciam também, porém em menor grau [19].

A sinterabilidade da mulita tem sido objeto de muitos estudos, para obter-se esta com uma maior densificação e a temperaturas mais baixas de sinterização. Kanka e colaboradores [7] relataram que o problema em formar a mulita por sinterização está em encontrar a melhor temperatura de sinterização, sendo esta temperatura em torno de 1700 °C, já que em menores temperaturas não se obtém uma densificação aceitável, maior que 90 %. Porém quando a sinterização é feita em temperaturas muito elevadas, têm-se o crescimento secundários de grãos que prejudicam as propriedades do produto.

### 3.5 Sílica Coloidal

A sílica coloidal é uma dispersão alcalina de partículas potencialmente esféricas em água. Como as suas partículas são bem pequenas, a sílica possui uma superfície quimicamente ativa, com centenas de grupos SiO-H propensos à aglomeração. Por isso, é estabilizada por uma carga iônica, que provoca repulsão entre as partículas, prevenindo uma aglomeração prematura. O íon estabilizador dessa dispersão normalmente é o sódio (até 0,5 % em peso), por ter baixo custo [28]. Devido a sua elevada área superficial, as partículas de sílica coloidal aumentam

a reatividade de sistemas refratários aluminosos, favorecendo a formação de mulita in-situ [29].

Segundo Grimshaw (1971) citado por Della (2005) [30],

como a sílica amorfa possui uma estrutura metaestável, esta pode transformar-se lentamente para uma forma cristalina mais estável, com menor energia livre. Assim, se for mantida a uma temperatura superior a 870 °C, em um período longo de tempo, pode ocorrer a cristalização da sílica amorfa em cristobalita.

Na tentativa de formar mulita a partir de fontes de sílica amorfa e de alumina, pode ocorrer o fenômeno de cristalização da sílica amorfa. Gerotto [17] relatou que a mulita é formada pela transformação da microssílica amorfa em líquido entre 1200 e 1300 °C, e depois ocorre a dissolução da alumina neste líquido, e posterior precipitação da mulita. O que acontece é que primeiramente, têm-se a cristalização dos precursores em suas formas estáveis a elevadas temperaturas, neste caso, sendo a cristobalita e a  $\alpha$ -alumina, seguido pela reação entre os precursores originando a mulita. Em seu estudo, com uma combinação de microssílica e  $\alpha$ -alumina, o autor relatou que em corpos de prova sinterizados em torno de 1200 °C tem-se o aparecimento de picos de cristobalita, em torno de 22 °, devido a cristalização da microssílica. Assim, ao analisar os corpos de prova por difração de raios X, após terem sido aquecidos a temperaturas acima de 1200 °C. Observa-se uma diminuição da intensidade dos picos de cristobalita e o surgimento de picos de mulita com baixa intensidade. O que indica que uma parte da cristobalita foi consumida para gerar um líquido silico-aluminoso, que tem fusão em torno de 1260°C. Este líquido causa um acréscimo na taxa de dissolução e de difusão dos precursores, estimulando a precipitação da mulita. Para aumentar a intensidade dos picos de mulita e desaparecer com os picos de cristobalita, é necessário aquecer os corpos de prova a temperaturas acima de 1500 °C. Pois a concentração de saturação no líquido dos íons alumínio e a solubilidade da  $\alpha$ -alumina aumentam, ocorrendo a liberação de uma maior concentração de íons alumínio. O que acaba permitindo que os íons silício precipitados, da cristobalita, sofram dissolução, e reajam e formem uma maior concentração de mulita.

No estudo de Schneider e colaboradores (2005) citado por Brasileiro (2010) [31],

estes estudaram a dependência da temperatura no processamento de geração da mulita ao utilizar misturas de  $\alpha$ -alumina e quartzo,  $\alpha$ -alumina e cristobalita e também  $\alpha$ -alumina e sílica amorfa. Propuseram em seu estudo, que antes de ocorrer a mulitização, ocorre uma reação praticamente completa de cristalização da sílica amorfa para formar cristobalita. Ou seja, a forma de desenvolvimento principal da mulita é por reação no estado sólido entre a cristobalita e a  $\alpha$ -alumina a baixas temperaturas e não através da reação entre a sílica amorfa e a  $\alpha$ -alumina.

### 3.6 Aditivos de Sinterização para a Mulita

Há um crescente interesse em estudos sobre os aditivos de sinterização para a formação da fase mulita, tendo como objetivo melhorar a sinterabilidade do produto final [32]. Na mulita, a densificação geralmente ocorre em temperaturas altas, em torno de 1650 °C. Assim, caso queira diminuir a temperatura de densificação é necessário o uso de aditivos de sinterização ou o emprego de pós finos com altas áreas de superfície [33].

A composição da fase líquida rica em silício, que é importante para a morfologia da mulita, pode ser influenciada pelos níveis de impureza nas matérias-primas, e ser controlada pela adição de aditivos de sinterização. Os aditivos podem variar a composição do líquido, a temperatura eutética e a viscosidade, e por consequência altera a morfologia, a microestrutura e a densificação [34].

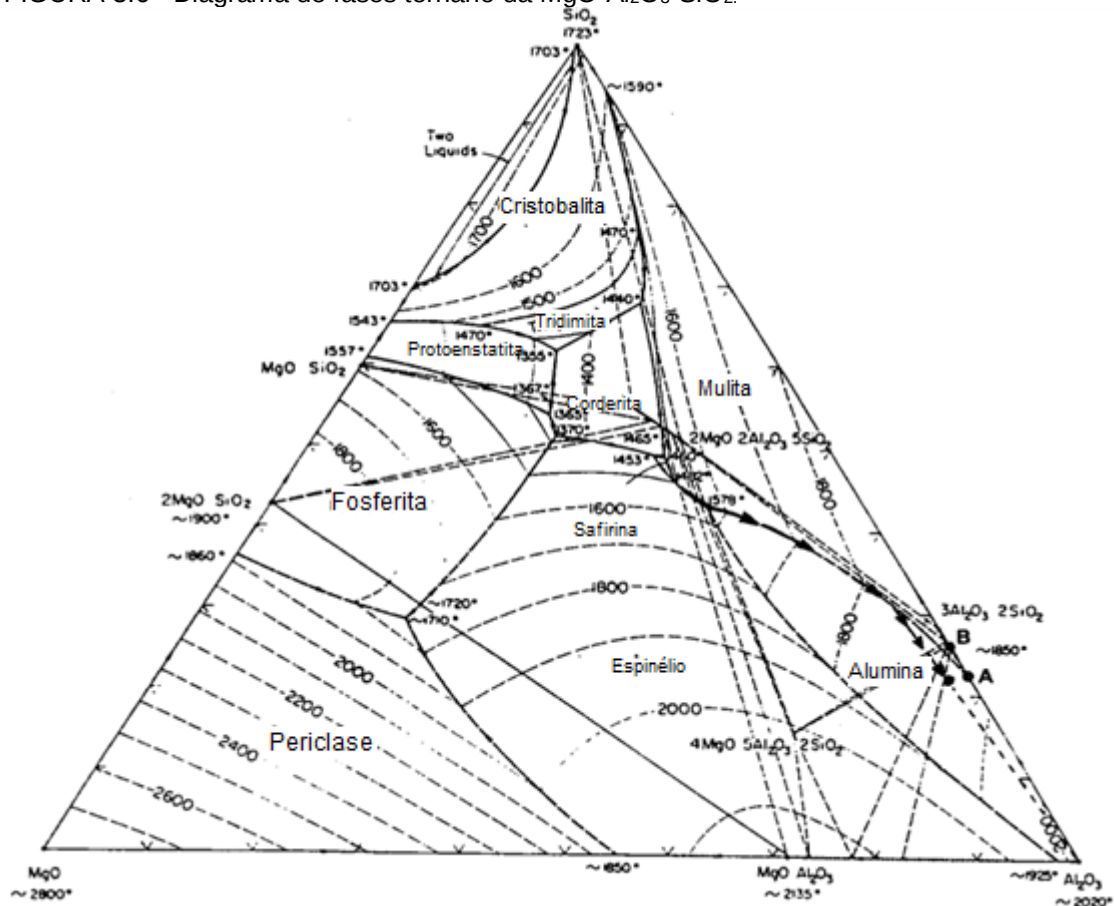
Em seu estudo, Magliano e colaborador [19] relataram que adição de aditivos de sinterização reduz a temperatura de início da reação de mulitização por extinguir a etapa de nucleação da mulita, pelo fato dos íons alumínio dissolvidos no líquido silico-aluminoso precipitarem nas sementes de mulita previamente formadas, sem haver a necessidade de saturação do líquido para iniciar o processo de formação da mulita, podendo ter o crescimento de grãos de mulita a temperaturas mais baixas.

#### 3.6.1 *MgO como aditivo de sinterização*

O óxido de magnésio é um dos aditivos de sinterização mais usados na obtenção de peças de mulita. Devido ao seu baixo custo e ser proveniente de fontes

naturais. O MgO reduz significativamente a porosidade aberta, devido ao fato de poder formar uma fase líquida ternária de baixa viscosidade que causa a densificação por sinterização em fase líquida [34]. O diagrama ternário composto por MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, representado na Figura 3.6, constitui um sistema ternário complexo, onde a formação da mulita está limitada a uma estreita faixa sobre o eixo SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em temperaturas elevadas.

FIGURA 3.6 - Diagrama de fases ternário da  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

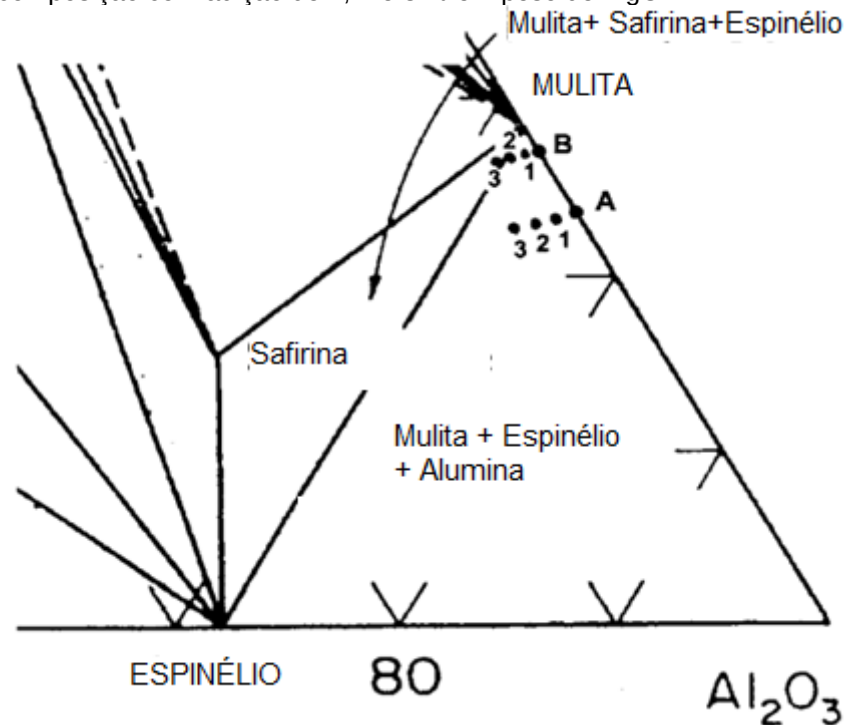


FONTE: Adaptado de MONTANARO, L.; ESNOUF, C.; PERROT, C.; THOLLET, G.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. [22].

De acordo com Montanaro e colaboradores [22], em seu estudo sobre o papel da fase vítrea e do aditivo de sinterização, MgO, na sinterabilidade de dois pós comerciais de mulita. Observou que, nas amostras com adição de MgO, sem a presença de fase vítrea pré-existente, a fase líquida é formada entre o intervalo de temperaturas 1410-1425 °C. Pode ser observado na Figura 3.6, um ponto próximo ao ponto A, com 2 % em peso de MgO, que durante a sinterização a formação da fase líquida deve ocorrer a temperaturas abaixo da temperatura de sinterização final de 1550 °C. Foi constatado que as amostras sinterizadas a 1500 °C por 3 horas,

apresentaram a formação de fases secundárias, devido à adição de MgO. Para entender o que ocorre durante a sinterização, na Figura 3.7, têm-se os pontos A e B, que correspondem ao desenvolvimento das fases para as duas composições sem MgO, seguidos por 3 pontos (1,2,3) de cada composição, que correspondem a adição de 1, 2 e 3 % em peso de MgO, respectivamente. Percebe-se que todas as composições estudadas terminam dentro ou estão bem próximas ao triângulo ternário da mulita, espinélio e alumina, sendo que estas foram às fases encontradas nas amostras.

FIGURA 3.7 - Uma parte isotérmica do diagrama de fases ternário MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, a 1460°C. Destaque para a composição com adição de 1, 2 e 3 % em peso de MgO.



FONTE: Adaptado de MONTANARO, L.; ESNOUF, C.; PERROT, C.; THOLLET, G.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. [22].

Segundo Gouveia e colaboradores [4], que estudaram a sinterização do compósito mulita-cordierita por microondas, pode haver mudanças na densificação do compósito mulita-cordierita no intervalo de temperatura entre 1410-1425 °C, onde há a formação de uma fase líquida devido à interação de MgO com a sílica, que compõem a cordierita. Ao ultrapassar o intervalo de temperatura (1410-1425 °C), começa a atuar o mecanismo de sinterização via fase líquida, o qual permite uma maior densificação por aumentar a difusão na região do contorno de grão, devido à mudança na composição superficial e pela cinética dos mecanismos de sinterização, promovendo uma melhora nas propriedades mecânicas do material obtido. O óxido

de magnésio, que compõe a cordierita, aumenta a densificação da mulita pela desestabilização da composição química da região próxima ao contorno de grão da mulita, levando a uma alteração da composição de  $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  para  $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ , onde o excesso de sílica gera a fase líquida com o óxido de magnésio na região do contorno de grão. Enquanto tiver MgO para formar a fase líquida, o processo de desestabilização seguido da geração da fase líquida com composição MgO-SiO<sub>2</sub> vai continuar ocorrendo. Em alguns casos, pode chegar ao ponto em que forma uma configuração em que existe uma camada de alumina em volta do grão de mulita.

Ismail e colaboradores [35] estudaram a adição de MgO na mulita e relataram que o mesmo aumenta a taxa de sinterização e reduz a temperatura de sinterização da mulita. Mostraram que para melhorar o comportamento de sinterização, é preciso a adição de MgO em quantidades maiores que 0,5 % em peso. Sugeriram que há uma redução da temperatura de formação da mulita com a adição de MgO, devido à difusão do MgO na sílica, que promove a formação de uma fase líquida ao longo dos contornos de grãos [35]. Essa fase líquida de silicato de magnésio altera a morfologia dos grãos, formando grãos aciculares na microestrutura final, e fica como uma fase vítrea nos contornos de grãos. A composição final é composta de mulita rica em alumina, devido à perda de sílica para gerar a fase vítrea [33,35].

Alguns autores, como Chandran e colaboradores [36], Montanaro e colaboradores [22,37], relataram que a adição de MgO na mulita causa a sinterização na presença de fase líquida, em uma faixa de temperaturas bem estreita. Este óxido melhora a densificação da mulita, sendo que a difusão de MgO e SiO<sub>2</sub> promovem a formação de uma fase líquida ao longo do grão de mulita [21].

Atisivan e colaboradores [33] avaliaram a obtenção de mulita por prototipagem (*fused deposition process*), onde foi adicionado uma quantidade de 0 a 1,2 % em peso de MgO na mulita comercial. Foi analisado a influência do MgO na porosidade, na densificação e nas propriedades mecânicas da mulita. Observou-se que o aditivo de sinterização aumenta a resistência à compressão e a retração da mulita, reduzindo a porosidade residual, de acordo com o aumento do teor de MgO e a resistência à compressão aumentou expressivamente, com uma adição de aditivo entre 0,25 (~15 MPa) a 1,2 %p (~34 MPa) de MgO, sendo que sem adição o valor foi de aproximadamente 12 MPa.

No trabalho de Souto e colaboradores [38] foram produzidas amostras de mulita dopadas com 0,1 a 0,5 % em peso de MgO, e não dopadas por compressão

isostática a frio a 200 MPa. As amostras foram sinterizadas a 1500, 1550, 1600 e 1650 °C por 2 horas. Observou-se que a 1600 °C, as amostras não-dopadas obtiveram uma densidade de 88 %, enquanto as amostras dopadas com MgO apresentaram um aumento na sua densidade final, chegando a atingir 99 %, e também obtiveram amostras com uma microestrutura mais homogênea. A adição de 0,5 % em peso de MgO reduziu a temperatura de sinterização de 1650 °C para em torno de 1500 °C, entretanto só foram observados grãos de mulita alongados ao alcançar uma densidade de 99 %, a 1600 °C. A mulita dopada com 0,5 % em peso de MgO e sinterizada a 1600 °C apresentou uma microestrutura mais heterogênea.

No estudo de Hou e colaboradores [39] foram obtidas amostras de mulita porosa, usando como precursores o caulim e a alumina com a adição de diferentes aditivos de sinterização ( $\text{TiO}_2$ , MgO e  $\text{MoO}_3$ ). Foram avaliadas as fases formadas, a microestrutura, a porosidade, as propriedades mecânicas e a distribuição de tamanho dos poros das amostras de mulita. O efeito dos aditivos na temperatura de sinterização foi intenso, pois estes abaixaram o ponto de fusão do líquido rico em sílica. Nas amostras com  $\text{TiO}_2$ , o aditivo retardou a formação da mulita. O dopante MgO favoreceu a formação da mulita secundária e o aparecimento de grãos de mulita com morfologia do tipo agulha. As amostras dopadas com  $\text{MoO}_3$  apresentaram uma menor temperatura de sinterização secundária, ao comparar com as amostras dopadas com MgO. A menor temperatura de sinterização secundária beneficiou o crescimento anisotrópico da mulita, e então dificultou a densificação das amostras. Assim, as amostras dopadas com  $\text{MoO}_3$  obtiveram uma estrutura de esqueleto de rede composta por grãos de mulita acicular e apresentaram uma porosidade aberta de 67 %, exibindo a maior resistência a flexão.

No trabalho de Souto e colaboradores [32] foi avaliado o efeito de MgO e de  $\text{La}_2\text{O}_3$  na sinterização rápida da mulita. Foi usada como matéria-prima uma mulita de alta pureza, que foi dopada com MgO e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Algumas amostras foram sinterizadas pelo método de sinterização convencional, outras num período menor de tempo que a sinterização convencional e outras usando o método de sinterização por microondas em ciclos de sinterização rápida. Observou-se que os aditivos de sinterização afetaram expressivamente a densificação das amostras obtidas pela sinterização rápida, sendo que estas amostras alcançaram os maiores valores de densidade. Porém, a densificação das amostras dopadas é dependente da concentração de aditivos de sinterização. O MgO foi mais efetivo que o  $\text{La}_2\text{O}_3$  na

densificação das amostras. As amostras sinterizadas rapidamente obtiveram microestruturas mais homogêneas em relação às amostras sinterizadas convencionalmente, porém ambas exibiram um tamanho de grão médio semelhante. Na sinterização por microondas apenas as amostras dopadas exibiram altas densidades. A microestrutura das amostras obtidas por sinterização por microondas mostraram-se fortemente dependentes das condições de sinterização.

Dong e colaboradores [40] estudaram a obtenção de mulita a partir de cinzas volante recicladas, que é o resíduo silico-aluminoso da queima do carvão, e bauxita com adição de MgO. Estas amostras foram sinterizadas a temperaturas relativamente baixas, entre 1500-1550 °C, em relação à temperatura de sinterização necessária para que ocorra a densificação da mulita. Analisaram a densificação das amostras em função do teor de MgO e da temperatura de sinterização. Com base em seus resultados, relataram que a adição de MgO atua de forma efetiva na sinterização, principalmente em temperaturas acima de 1450 °C. Pode-se confirmar que o MgO permite a formação de uma fase líquida ternária rica em sílica que contém MgO. Notou-se uma melhora na resistência mecânica em amostras com MgO, devido à presença de grandes cristais de mulita alongados interligados acima de 1450 °C, pelo aumento da densificação. Com a adição de MgO houve uma ligeira diminuição no coeficiente de expansão linear das amostras a 1300°C, pela formação de  $\alpha$ -cordierita de baixa expansão, porém há um ligeiro aumento no coeficiente de expansão linear em temperaturas acima de 1400 °C, pela formação de coríndon e do espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

Li e colaboradores [5] analisaram os efeitos de MgO e temperatura de sinterização nas propriedades e na microestrutura de amostras de mulita obtidas a partir de uma mistura de cinzas volante de carvão que possuem um alto teor de alumínio e bauxita. De acordo com seus resultados, as amostras contendo 4 % em peso de MgO aquecidas de 1100 a 1500 °C, tiveram um aumento na sua densidade aparente e resistência a flexão. Com o aumento da temperatura de sinterização pode-se obter amostras de mulita com resistência a flexão de até 169 Mpa, sinterizadas a 1500 °C com uma adição de 2 % em peso de MgO. Observou-se nos resultados de difração de raios X, que para temperaturas de sinterização acima de 1400 °C as fases coríndon, cordierita e cristobalita somem, mostrando que o MgO é efetivo em promover o processo de obtenção da mulita. Porém, após uma diminuição na porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente, com

4 % em peso de MgO, observou-se um aumento destes ao adicionar 8 % em peso na mesma temperatura de 1500 °C. A adição de MgO beneficiou a formação da fase líquida e promoveu o processo de sinterização e a densificação em elevadas temperaturas de sinterização.

Heraiz e colaboradores [41] investigaram a influência da adição de MgO e dos parâmetros de sinterização na densificação e formação da mulita, a partir de uma mistura de caulim e alumina. A adição de MgO foi de 1 a 6 % em peso. As amostras foram sinterizadas a temperaturas de 1500, 1550, 1600 e 1650 °C em 2, 4, 6 e 8 horas. Além de afetar a formação da mulita, o MgO promoveu o crescimento dos grãos de mulita. Nas amostras com 0, 1 e 2 % em peso de MgO, obteve-se apenas mulita. Já nas amostras com 3 % em peso, além da mulita, foi observada a presença de alumina. Porém, nas amostras com maior teor de MgO, 4, 5 e 6% em peso, houve a formação de três fases, a mulita, alumina e espinélio. Com a adição de 1 % em peso de MgO, houve um aumento na densidade de todas as amostras, sendo que quanto maior a temperatura e tempo de sinterização, maior a densidade. No entanto, nas amostras com maior teor de MgO, foram obtidas densidade mais baixas a elevadas temperaturas, e densidades maiores foram encontradas nas amostras sinterizadas a temperaturas mais baixas para quase todos os tempos. Com base nos resultados, pode-se concluir que a adição de MgO melhorou a densificação da maioria das amostras, exceto das amostras contendo 4, 5 e 6 % em peso, sinterizadas a uma temperatura de 1650 °C durante 8 horas.

### 3.7 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica para caracterizar a maioria das propriedades elétricas dos materiais quando estão interligados a eletrodos condutores de eletricidade [42]. É utilizada principalmente para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (semicondutores, iônicos ou dielétricos) e dispositivos eletrônicos, mas também pode-se obter informações sobre as propriedades físicas e químicas do sistema [43,44]. As medições elétricas são feitas com dois eletrodos iguais ligados às faces da amostra na forma de um paralelepípedo retangular ou um cilindro circular, onde é aplicado um estímulo elétrico (uma tensão ou corrente com valor conhecido) e observa-se a resposta resultante, seja esta em corrente ou tensão [43,44]. Essas medições elétricas são

feitas automaticamente entre uma faixa de frequências que engloba em torno de 10  $\mu\text{Hz}$  até 32 MHz, com os equipamentos comerciais disponíveis [43]. Os resultados obtidos podem estar relacionados com as propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, utilizando termos que envolvem variáveis complexas [44]. Podem ser aplicados diferentes tipos de estímulos, porém normalmente é empregada uma tensão alternada do tipo senoidal e são medidas as partes imaginária e real da impedância complexa em relação à frequência. As curvas da parte real ( $Z_{\text{Re}}$ ) e imaginária ( $Z_{\text{Im}}$ ) da impedância em relação à frequência formam o espectro de impedância no caso do sistema constituído pela amostra e os dois eletrodos [44].

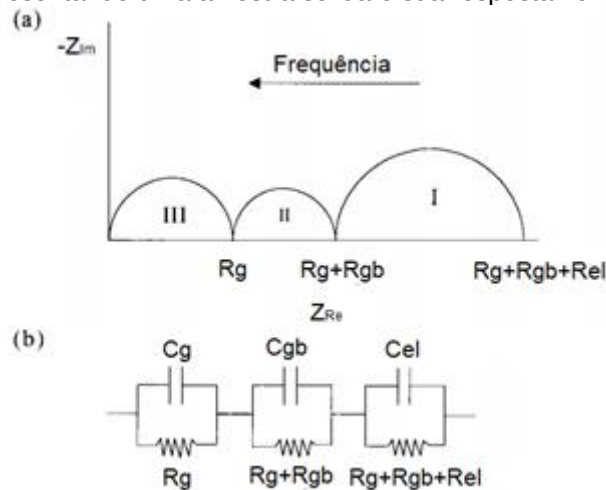
Vários processos em escala microscópica fundamentais acontecem em toda a amostra quando é estimulada eletricamente, a soma desses processos nos dá uma resposta elétrica geral. Estes processos abrangem o transporte de elétrons por meio dos condutores eletrônicos, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodo-amostra e o fluxo de átomos carregados ou aglomerados de átomos por meio de defeitos na amostra. A corrente, que nada mais é do que o fluxo de partículas carregadas é dependente da resistência ôhmica da amostra e dos eletrodos e das taxas de reação nas interfaces eletrodo-amostra. Outro fator que pode impedir o fluxo são as anomalias nas estruturas de bandas de energia em qualquer contorno de grão existente (principalmente com a presença de segundas fases nessas regiões) e pela presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina da amostra [42].

Esta técnica ajuda a avaliar a dependência da impedância complexa em relação à frequência do estímulo elétrico. Possui grande importância no estudo de materiais cerâmicos policristalinos, especialmente por conta da probabilidade de separação das diferentes respostas resultantes da interação do campo elétrico AC com o sistema físico constituído por eletrodos/grão/contorno de grão/segundas fases [45].

Caso fosse um sistema ideal, os dados de espectroscopia de impedância num grande intervalo de frequências seriam representados como vários semicírculos no plano complexo  $Z_{\text{Re}}-Z_{\text{Im}}$ , chamado de representação gráfica de Nyquist, onde a contribuição de cada processo (contorno de grão, interior de grão e eletrodos e contatos) da impedância geral da amostra é mostrado como um semicírculo, como pode ser observado na Figura 3.8 (b). Assim, pode-se tratar a amostra como uma rede dos sub-circuitos que estão ligados em série, onde cada subcircuito abrange

resistência e capacitância interligadas em paralelo, como está sendo exemplificado na Figura 3.8 (a). Pode-se chamar esse esquema de circuito equivalente. Para cada sub-circuito (capacitor e resistor em paralelo), a resposta no plano complexo é a origem de um semicírculo, em que seu centro estará sob o eixo real ( $Z_{re}$ ). Desse modo, o circuito equivalente pode ser montado para todas as amostras em estudo, baseando-se nos resultados alcançados pelo ensaio de espectroscopia de impedância [46].

FIGURA 3.8 - (a) Espectro de Impedância Ideal: (I) semicírculo dos eletrodos ( $R_g + R_{gb} + R_{el}$ ); (II) semicírculo dos contornos de grãos ( $R_g + R_{gb}$ ); (III) semicírculo do interior dos grãos ( $R_g$ ). (b) Circuito Equivalente Simples representando uma amostra sólida e sua resposta num plano de impedância.



FONTE: Adaptado de JIANG, S.P.; LOVE, J.G.; BADWAL, S.P.S. [46].

Após o ensaio de impedância, para ajudar na interpretação dos dados obtidos, pode-se utilizar diferentes modelos. Por exemplo, circuitos equivalentes, como é o caso do gráfico Nyquist, ou outros que buscam correlacionar as propriedades e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que acontecem no interior da amostra ou ocorrem nas suas interfaces [43]. Porém para avaliar materiais sólidos, o gráfico de Nyquist é o mais apropriado.

Os parâmetros que provem do espectro de impedância são separados geralmente em duas categorias:

- aqueles pertinentes ao material em si, por exemplo: condutividade, constante dielétrica, mobilidade dos portadores de carga, concentrações de equilíbrio de espécies carregadas, taxa de geração/recombinação de cargas;
- aqueles pertinentes à interface formada por eletrodo-material, por exemplo: taxas de adsorção-reação, capacitância da região interfacial e coeficientes de difusão, injeção e acumulação de carga [42].

A espectroscopia de impedância auxilia no entendimento da influência que cada região da microestrutura da amostra tem nas suas propriedades elétricas, por ser uma excelente técnica em obter características elétricas. E com isso gera uma vasta gama de informações que pode-se obter através de correlações com os dados de resistência e capacitância. É de grande importância entender o que ocorre no contorno de grão, em estudos onde têm-se a adição de auxiliares de sinterização, por conta que o contorno de grão exibe um efeito bloqueante na presença de impurezas e segregação de dopantes [47].

Uma característica que pode interferir no espectro de impedância é a existência de porosidades na estrutura da amostra. Pelo fato desta se comportar como uma fase diferente, com propriedades nulas, a sua existência é notada e interfere no momento de obter os dados empíricos no ensaio de impedância. Não ocorre o aparecimento de nenhum arco por sua presença, mas os diâmetros dos arcos ligados ao interior e ao contorno de grão sofrem alteração. Mesmo que possa ser visto esse efeito no diagrama de Nyquist, não há uma forma de definir o grau ou o tipo de porosidade existente na amostra. Só é possível quando se tiver conhecimento prévio das propriedades elétricas (constante dielétrica e condutividade elétrica) de ambos grão e contorno de grão [42].

No cálculo da condutividade elétrica da contribuição de cada parte do sistema (grão, contorno de grão e eletrodos), considera-se que a amostra é uma microestrutura homogênea com um circuito equivalente. Para encontrar o valor da condutividade elétrica do grão utiliza-se a equação 3.4 [47]:

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (3.4)$$

Onde:

$\sigma_g$ : condutividade do grão

$R_g$ : resistência do grão

$L$ : espessura da amostra

$A$ : área do eletrodo

E para o cálculo da resistência elétrica de todos os contornos de grão que compõem a amostra utiliza-se a equação 3.5:

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (3.5)$$

$R_{cg}$ : resistência dos contornos de grão.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Como matérias-primas foram utilizadas neste trabalho: hidróxido de alumínio Hidral 710 comercializado pela Almatís, como fonte de alumina; alumina A3000 da Almatís; sílica coloidal, com cerca de 30% de sílica em sua composição, que foi cedida pela empresa DIATOM e como fonte de óxido de magnésio, foi utilizado o carbonato de magnésio, com 40% de MgO. Todas as matérias-primas foram usadas como recebidas.

#### 4.1.1 Caracterização das Matérias-Primas

A sílica coloidal, o hidróxido de alumínio, a alumina e o carbonato de magnésio foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) e distribuição de tamanho de partícula. Para a caracterização da sílica coloidal, esta foi seca na estufa a 110°C por 3 horas e em seguida o pó foi desaglomerado num almofariz de ágata. Para o carbonato de magnésio, cerca de 3 gramas foram calcinados à 900°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para identificar se após a calcinação haveria apenas MgO na sua composição.

A difração de raios X foi feita variando-se  $2\theta$  de 5 a 90°, com velocidade de varredura de 2°/min, num equipamento Rigaku, modelo Ultima IV. A fluorescência de raios X foi feita num equipamento Shimadzu, modelo EDX 700. DTA/TG foi feita a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura de 1280°C num equipamento STA 409 EP NETZCH e a distribuição de tamanho de partículas foi feita num equipamento Cilas, modelo 920.

### 4.2 Formulação das Composições

#### 4.2.1 Composições

A composição estudada nesse trabalho é a da mulita  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , a qual foi obtida a partir da mistura de hidróxido de alumínio e de sílica coloidal e de uma mistura de alumina e de sílica coloidal. Diferentes quantidades de óxido de

magnésio 0,8; 1,6; 2,4; 3,1 e 3,9 % em peso, foram adicionados à composição da mulita, para verificar o seu efeito na temperatura de formação da mulita e na sua sinterização.

Inicialmente, para produzir as composições iniciais, foram feitos os cálculos da massa necessária dos precursores, para obter uma massa final de 50g de pó de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  com as diferentes quantidades de MgO.

Na Tabela 4.1 é apresentado os valores em massa de hidróxido de alumínio, alumina, sílica coloidal, sílica, para obter a composição final de 100% de mulita, mantendo a proporção de 3:2 da mulita, e os valores de massa de carbonato de magnésio e de MgO para compor as diferentes porcentagens de aditivo que foram adicionadas nas composições iniciais. Para isso, foi necessário o cálculo de quanto de hidróxido de alumínio e de sílica coloidal seria usado para obter a quantidade de alumina, e de sílica, encontrada para obter 100 %  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . E o mesmo precisou ser feito com o carbonato de magnésio para saber quanto seria usado deste para alcançar as porcentagens em peso desejadas de MgO. Na Tabela 4.1 as composições designadas por M0 a M5 referem-se as composições de mistura de hidróxido de alumínio e sílica coloidal, com diferentes quantidades de MgO e as composições designadas por MA0 e MA1, referem-se a mistura de alumina e sílica coloidal.

TABELA 4.1 - Dados em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e sílica coloidal necessários para obter a mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , ao final do processo. E dados em massa da quantidade de  $\text{MgCO}_3$  necessário para obter as porcentagens desejadas de MgO, sendo estas 0,8; 1,6; 2,4; 3,1 e 3,9 % em peso.

| Comp. | % p. MgO | Massa (g) $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Massa (g) $\text{Al}(\text{OH})_3$ | Massa (g) $\text{SiO}_2$ | Massa (g) $\text{SiO}_2$ Coloidal | Massa (g) MgO | Massa (g) $\text{MgCO}_3$ |
|-------|----------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------------|
| M0    | 0        | 35,9                              | 54,91                              | 14,1                     | 46,82                             | 0             | 0                         |
| M1    | 0,8      | 35,9                              | 54,91                              | 14,1                     | 46,82                             | 0,403         | 1,007                     |
| M2    | 1,6      | 35,9                              | 54,91                              | 14,1                     | 46,82                             | 0,806         | 2,015                     |
| M3    | 2,4      | 35,9                              | 54,91                              | 14,1                     | 46,82                             | 1,209         | 3,023                     |
| M4    | 3,1      | 35,9                              | 54,91                              | 14,1                     | 46,82                             | 1,612         | 4,03                      |
| M5    | 3,9      | 35,9                              | 54,91                              | 14,1                     | 46,82                             | 2,015         | 5,038                     |
| MA0   | 0        | 35,9                              | -                                  | 14,1                     | 46,82                             | -             | -                         |
| MA1   | 3,9      | 34,55                             | -                                  | 13,55                    | 44,99                             | 1,93          | 4,9                       |

FONTE: O Autor.

#### *4.2.2 Preparação das Composições*

Primeiramente, foram pesadas as quantidades necessárias de hidróxido de alumínio, alumina, sílica coloidal e carbonato de magnésio, para cada uma das composições. Após a pesagem, os precursores foram colocados em um jarro de polietileno (NALGENE) com bolas de zircônia e 120 ml de álcool isopropílico que foi utilizado como meio de homogeneização para completar a mistura, já que a sílica coloidal é composta por 69,5% de água. Assim, as composições foram misturadas no moinho de bolas, por 6 horas.

Depois de efetuada a mistura, a suspensão obtida com cada uma das composições foram secas, com um fluxo de ar quente e colocadas na estufa à 110 °C por 1 hora para completar a secagem. Em seguida, foram desaglomeradas numa peneira de malha de nylon de 80 mesh.

#### *4.2.3 Conformação dos Corpos de Prova*

Após a secagem, um corpo de prova de cada composição foi conformado por prensagem uniaxial com uma pressão de 130 MPa, num molde cilíndrico de 6 mm de diâmetro, sendo utilizado ácido oléico como lubrificante. Essas amostras foram usadas para fazer análise de dilatométrica.

Para o estudo da sinterização foram conformados corpos de prova de cada composição, por prensagem uniaxial com uma pressão de 70 MPa, num molde de 8 mm de diâmetro.

#### *4.2.4 Sinterização dos Corpos de Prova*

A sinterização dos corpos de prova foi feita com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min até a temperatura de sinterização, com patamar de 4 horas. As temperaturas de sinterização estudadas foram 1350, 1450 e 1550 °C e foram escolhidas baseadas na análise de dilatométrica.

### 4.3 Caracterização das Composições

#### 4.3.1 Dilatometria

Primeiramente, as composições feitas pela mistura de sílica coloidal com hidróxido de alumínio, com adição de 0 a 3,9 % em peso de MgO foram caracterizadas por dilatometria, que consiste na medida da dilatação ou retração dos sólidos com o aumento da temperatura. Com esta técnica de caracterização foi possível identificar a temperatura de sinterização ótima para cada composição, e após análise dos resultados foram decididas as temperaturas de sinterização das amostras a serem analisadas e comparadas.

A dilatometria foi feita até a temperatura de 1500°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, num equipamento Setaram modelo Setsys Evolution.

#### 4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)

Com o intuito de verificar as temperaturas em que ocorrem as reações de formação de mulita e as perdas de massa associadas à decomposição das matérias-primas utilizadas, foram feitas análises de DSC e TG. A análise foi feita utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 1500 °C, num equipamento Setaram modelo Setsys Evolution.

### 4.4 Caracterização das Composições Sinterizadas

#### 4.4.1 Difração de Raios X

Para identificar as fases formadas após sinterização, os corpos de prova foram caracterizados por difração de raios X.

O difratômetro de raios X usado foi da marca Rigaku, modelo MiniFlex, com radiação  $K_{\alpha(Cu)} = 1,54060 \text{ \AA}$ , operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro usada foi de 2 °/min, variando o 2 $\theta$  de 5 a 90 °. Os espectros foram identificados utilizando-se o software padrão do difratômetro da Shimadzu XDR-6000 V4.1.

#### 4.4.2 Fluorescência de Raios X

Para fazer uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos que estão presentes nas amostras após sinterização, as amostras foram submetidas à fluorescência de raios X. Com essa análise, foi possível identificar no diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ , as fases que deveriam ser formadas.

A fluorescência de raios X foi feita num equipamento Shimadzu, modelo EDX 700.

#### 4.4.3 Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)

Com o intuito de verificar o efeito da adição de MgO na densificação das amostras de mulita, a porosidade aparente (PA) e a densidade aparente (DA) foram medidas utilizando o Princípio de Arquimedes. Para isso, após a sinterização, as amostras foram imersas em água durante 24 horas e depois foram feitas as medidas de peso imerso e peso úmido. Em seguida as amostras foram secas em estufas por 24 horas, e foi medido o peso seco. A densidade aparente (DA), em  $\text{g/cm}^3$ , foi calculada pela equação 4.1:

$$DA = \left( \frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times d_l \quad (4.1)$$

onde  $m_s$  é a massa do sólido;  $m_u$  é a massa do sólido com os poros preenchidos de líquido,  $m_i$  é a massa do sólido, com os seus poros preenchidos de líquido e imerso neste e  $d_l$  é a densidade do líquido, que depende da temperatura em que foram feitas as medidas [48].

Para determinar a porosidade aparente (PA) do sólido, em porcentagem, foi usada a equação 4.2, que indica a porcentagem de porosidade aberta no sólido [48].

$$PA = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

#### *4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)*

Para caracterizar a microestrutura formada, observar a densificação das composições e a porosidade residual, foi utilizada a MEV. Para isto, as amostras primeiramente foram embutidas em resina de poliéster para auxiliar no seu manuseio no lixamento e polimento. No lixamento foram usadas lixas de diferentes granulometrias e no polimento foi usada pasta de diamante.

Depois de terem sido lixadas e polidas, as amostras foram retiradas da resina e foi feito um ataque térmico, em que as amostras foram submetidas a uma temperatura 50 °C abaixo da sua temperatura de sinterização, por 15 minutos. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEJA 3.

Após a análise microestrutural e caracterização estrutural, algumas amostras foram analisadas por EDS. Para isso foi usado o EDS acoplado a um microscópio MEV-FEG (microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo) da marca TESCAN, modelo MIRA3.

#### **4.5 Propriedade Mecânica – Ensaio de Flexão em três pontos**

Com o intuito de avaliar a resistência mecânica da mulita obtida com diferentes porcentagens de MgO e temperaturas de sinterização, foi feito o ensaio de flexão de três pontos. Para este ensaio, foram conformados corpos de prova no formato de barras retangulares com 50 mm de comprimento e 10 mm de largura, utilizando uma pressão de 49 MPa. Foram feitos 8 corpos de prova de cada uma das composições. Foram analisadas as composições que apresentaram as menores porosidades aparentes.

O ensaio foi realizado numa máquina universal de ensaios, da marca Shimadzu, modelo AG1 10kN, com uma taxa de carregamento de 1,5 mm/min.

#### 4.6 Propriedade Elétrica – Espectroscopia de Impedância

Com o objetivo de analisar se há mudanças significativas no valor da resistividade elétrica da mulita de acordo com a variação da porcentagem de MgO, foram feitas medidas elétricas por espectroscopia de impedância.

Com base nos resultados de difração de raios X, densidade aparente e porosidade aparente, foram escolhidas 8 (oito) composições de acordo com as diferentes temperaturas de sinterização a serem analisadas por espectroscopia de impedância.

Para esta análise, foram então confeccionadas uma amostra de cada composição, na forma de pastilha com 10 mm de diâmetro. Depois, as amostras foram sinterizadas e as superfícies foram lixadas com lixa 400 mesh para tirar as imperfeições e deixar as suas faces da amostra paralelas e com espessura em torno de 1 a 2 mm de espessura.

As amostras foram então pintadas com tinta de platina PT-I marca Fuelcell Materials, e em seguida foram aquecidas, no forno Box Lindberg Blue, até a temperatura de 1100 °C por cerca de 30 minutos. Esta tinta é utilizada como eletrodo na amostra.

Para serem feitas as análises de medida elétrica, foi utilizado um equipamento potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30, em que as amostras são colocadas dentro de um forno cilíndrico, para serem feitas medidas em diferentes temperaturas, variando de 300 a 700 °C, com intervalo de 50 °C. As medidas foram feitas usando atmosfera de ar sintético, com uma tensão de 300 mV e frequência de 1 Hz a 1 MHz.

A partir do potenciostato, os dados foram coletados utilizando o *software* FRA (*Frequency Response Analyser*), e estes dados foram analisados no *software* Zview, sendo obtidos valores de resistência. Com base nos resultados de resistência do material foram calculados os valores de resistividade e condutividade elétrica de cada uma das amostras, utilizando as Equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$\rho = \frac{R.l}{A} \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.4)$$

Onde:

$\rho$  = resistividade ( $\Omega.m$ )

$R$  = resistência ( $\Omega$ )

$l$  = espessura da amostra (m)

$A$  = área de seção da amostra ( $m^2$ )

$\sigma$  = condutividade ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup>

E para calcular a energia de ativação ( $E_a$ ), foi usada a Equação 4.5 de Arrhenius.

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{kT} \right] \quad (4.5)$$

Onde:

$T$  = a temperatura absoluta (K)

$E_a$  = energia de ativação

$k$  = constante de Boltzmann.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização das Matérias-Primas

Na Tabela 5.1, é apresentada a análise de fluorescência de raios X das matérias-primas utilizadas neste estudo: sílica coloidal, hidróxido de alumínio, alumina e carbonato de magnésio após a calcinação. Com base na análise percebe-se que a sílica corresponde a 99,78 % em peso da porção sólida da sílica coloidal, que no hidróxido de alumínio 99,83 % em peso corresponde à  $\alpha$ -alumina, enquanto que na alumina 99,65 % em peso corresponde somente a  $\alpha$ -alumina e no óxido de magnésio, 97,66 % em peso corresponde ao MgO.

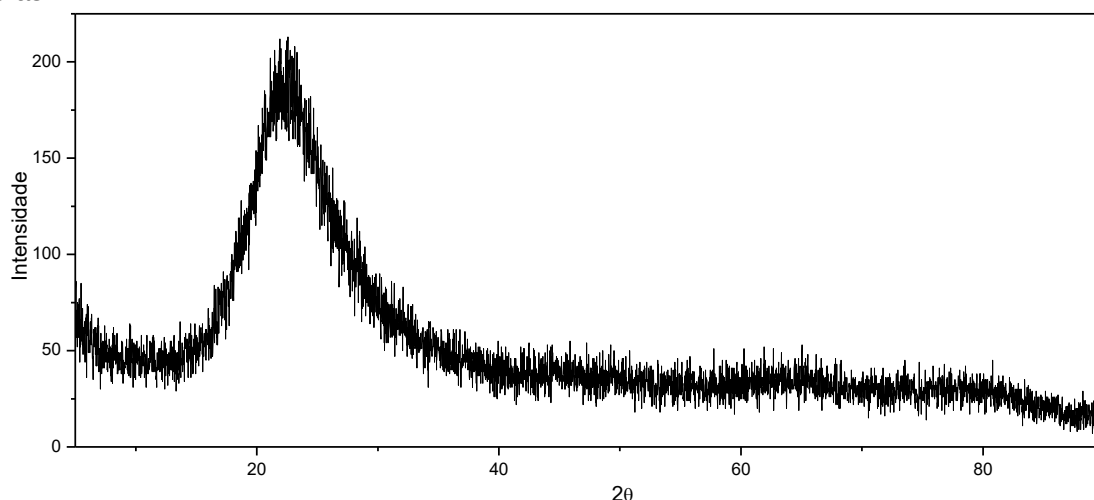
TABELA 5.1 - Dados de fluorescência de raios X das matérias-primas.

| Óxido (%)                      | SiO <sub>2</sub> | Al(OH) <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   |
|--------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 99,78            | -                   | -                              | -     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                | 99,83               | 99,65                          |       |
| MgO                            | -                | -                   | -                              | 97,66 |
| SO <sub>3</sub>                | 0,16             | 0,09                | -                              | -     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,06             | 0,06                | -                              | 0,05  |
| CuO                            | -                | 0,01                | 0,05                           | -     |
| CaO                            | -                | -                   | 0,11                           | 1,91  |
| SiO <sub>2</sub>               | -                | -                   | -                              | 0,38  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -                | -                   | 0,12                           | -     |
| TiO <sub>2</sub>               | -                | -                   | 0,06                           | -     |

FONTE: O Autor.

A Figura 5.1 apresenta o difratograma da sílica coloidal, no qual se pode observar apenas um pico largo e de baixa intensidade entre 15 e 30 °, indicando que a sílica que compõem a sílica coloidal é amorfa [49].

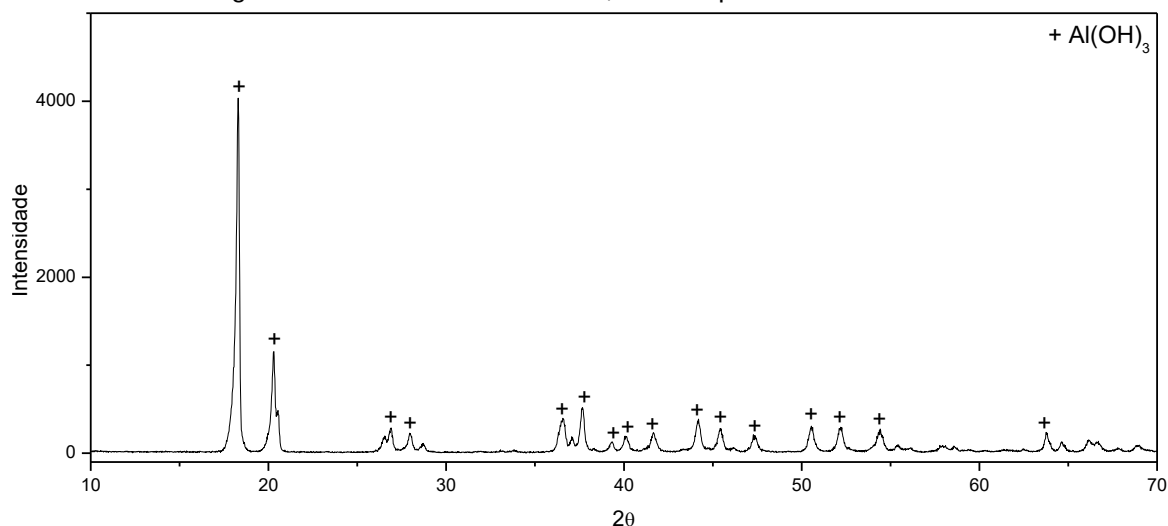
FIGURA 5.1 - Difratoograma da porção sólida da sílica coloidal, após secagem na estufa a 110 °C, por 3 horas.



FONTE: O Autor.

Nas Figuras 5.2 a 5.4 são apresentados os difratogramas do hidróxido de alumínio, carbonato de magnésio após a calcinação e da alumina, respectivamente. Pode-se observar, na Figura 5.2, apenas picos característicos da gibsita natural ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), de ficha padrão JCPDS 33-0018, que é composta pelo hidróxido de alumínio com estrutura monoclinica [50].

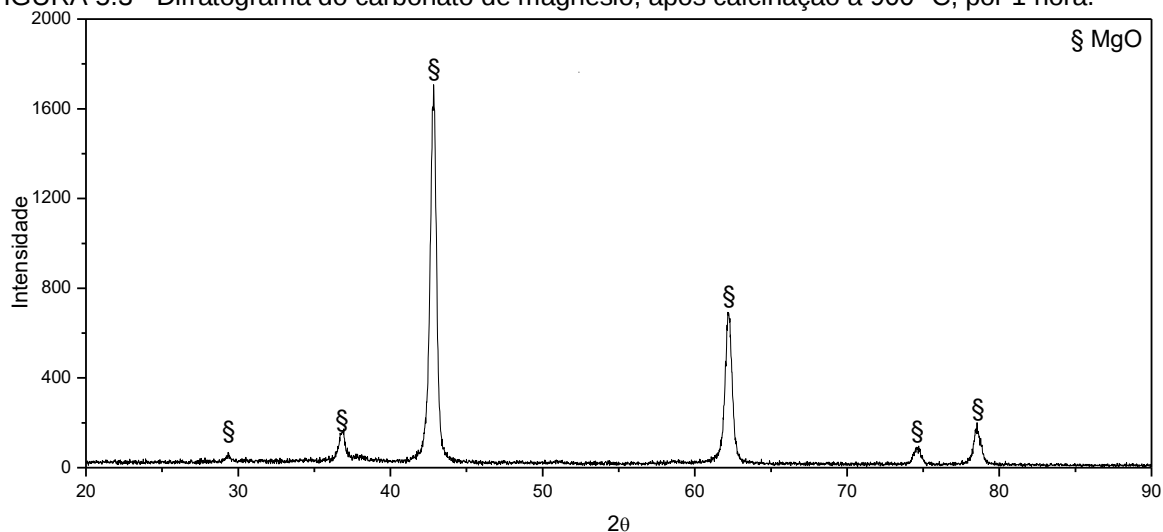
FIGURA 5.2 - Difratoograma do hidróxido de alumínio, matéria-prima.



FONTE: O Autor.

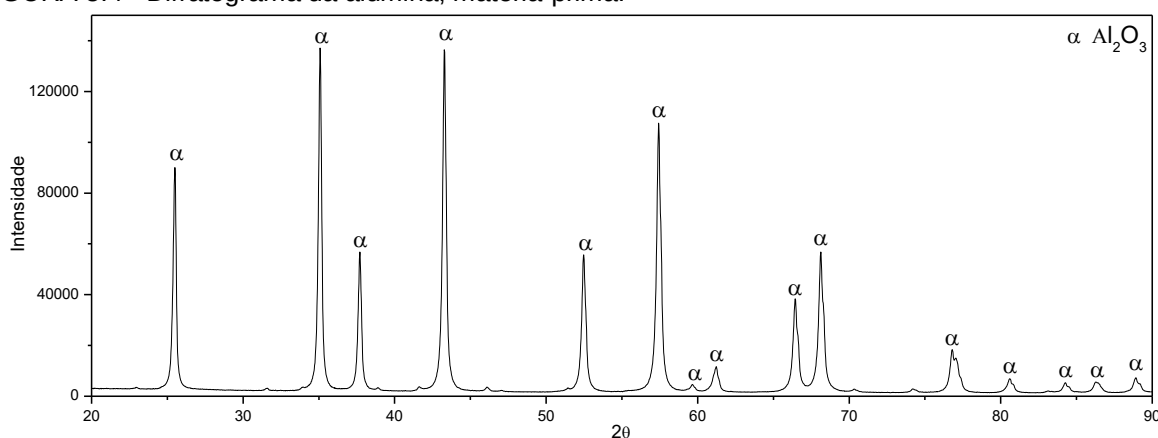
Na Figura 5.3, pode-se identificar apenas os picos referentes ao óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), com ficha padrão 19-0771 e na Figura 5.4, observa-se apenas picos característicos da  $\alpha$ -alumina, de ficha padrão JCPDS 10-0173, com estrutura hexagonal [51].

FIGURA 5.3 - Difratoograma do carbonato de magnésio, após calcinação à 900 °C, por 1 hora.



FONTE: O Autor.

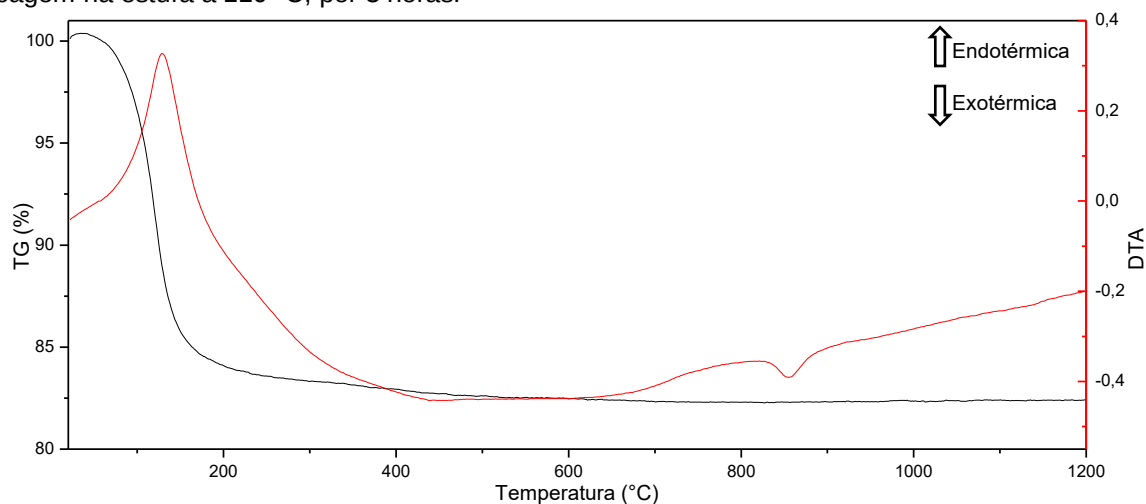
FIGURA 5.4 - Difratoograma da alumina, matéria-prima.



FONTE: O Autor.

Na Figura 5.5, que apresenta a análise térmica diferencial e termogravimétrica da sílica coloidal, pode-se constatar que houve uma perda de massa de cerca de 17,5 %, entre 50 °C e 400 °C. Essa perda de massa está associada à eliminação de água adsorvida nas partículas de sílica. Na curva de DTA, observa-se um pico endotérmico em cerca de 150 °C devido a eliminação da água adsorvida, e outro pico exotérmico em torno de 870 °C, que está associado à cristalização da sílica amorfa, pois esta transformação necessita de energia térmica para quebrar as ligações da sílica amorfa e reordená-las e formar uma rede cristalina [30]. Nakata et al [52], relataram o aparecimento de um pico exotérmico em torno de 990 °C que correspondia a cristalização da sílica amorfa da casca do arroz em cristobalita.

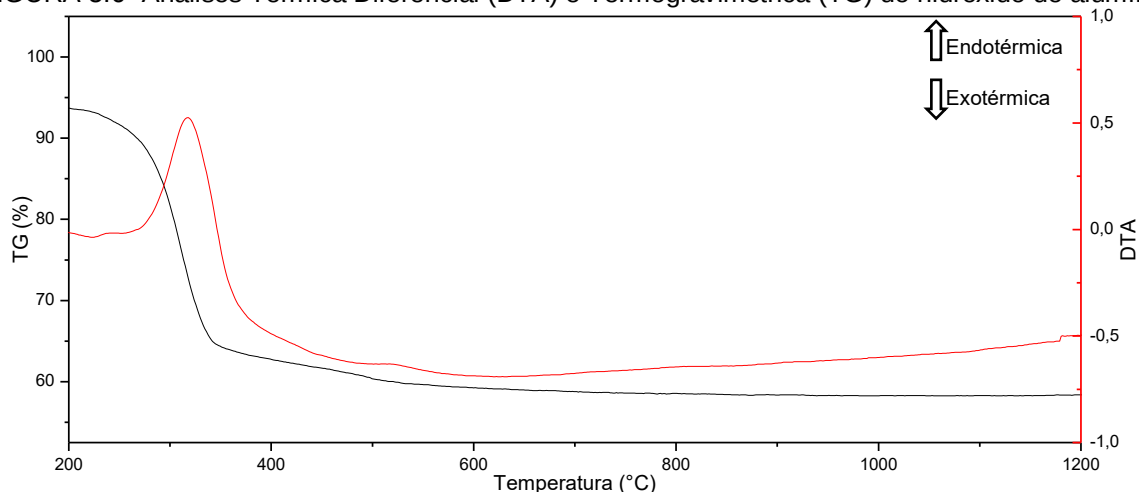
FIGURA 5.5 - Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) da sílica coloidal, após secagem na estufa a 110 °C, por 3 horas.



FONTE: O Autor.

Na Figura 5.6, têm-se as análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do hidróxido de alumínio. Pode-se observar a perda de massa de aproximadamente 43 % na curva de TG, devido à decomposição do hidróxido de alumínio, acompanhado de um pico endotérmico, em cerca de 320°C, na curva de DTA [53]. Pode-se perceber o fim do processo de decomposição térmica na curva de TG, em aproximadamente 1000 °C. Sabe-se que o fator principal para essa alta perda de massa até 1000 °C é devido à conversão do hidróxido de alumínio em diferentes fases de alumina de transição, como por exemplo,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  [54]. Na curva de DTA, pode-se constatar que em torno de 1180 °C, tem-se um leve aumento da intensidade da curva, que pode indicar a transformação de  $\theta$ -alumina em  $\alpha$ -alumina, pois esta transformação ocorre em torno de 1200 °C [54].

FIGURA 5.6 -Análises Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do hidróxido de alumínio.

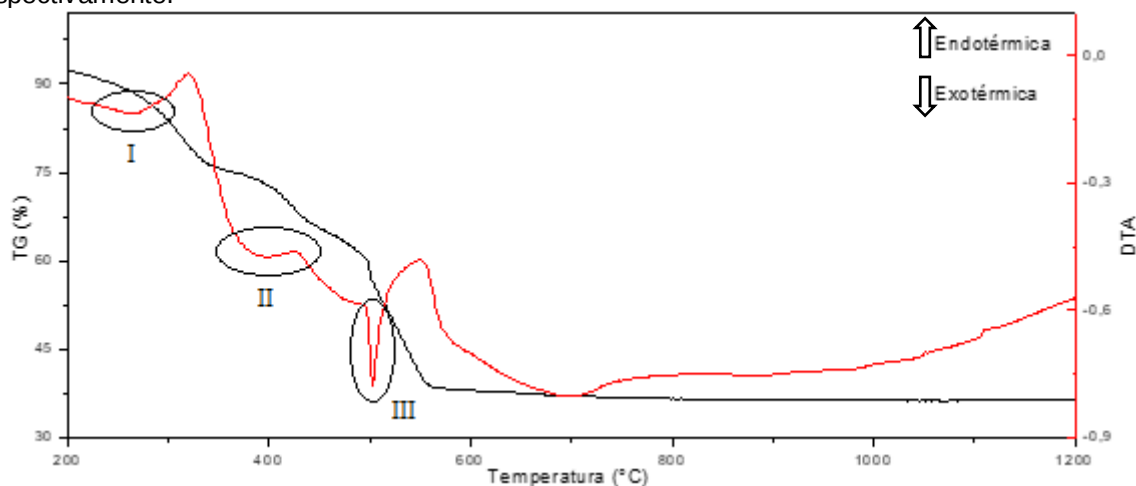


FONTE: O Autor.

Na Figura 5.7, têm-se as análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do carbonato de magnésio. O importante a se destacar nestas análises é a transformação do carbonato de magnésio em óxido de magnésio, como mostra a equação 5.1 [51], que é caracterizado por picos exotérmicos que ocorrem em cerca de 250 °C, 380 °C e em 500 °C, como pode ser observado na curva de DTA. Na curva de TG, pode-se perceber que cerca de 64 % da massa é perdida [55].



FIGURA 5.7 - Análises Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do carbonato de magnésio, antes da calcinação. Destaque para os picos exotérmicos, indicados pelos círculos, da decomposição do  $\text{MgCO}_3$  em  $\text{MgO}$ . Picos I a III, ocorrendo as temperaturas de 250, 380 e 500 °C, respectivamente.



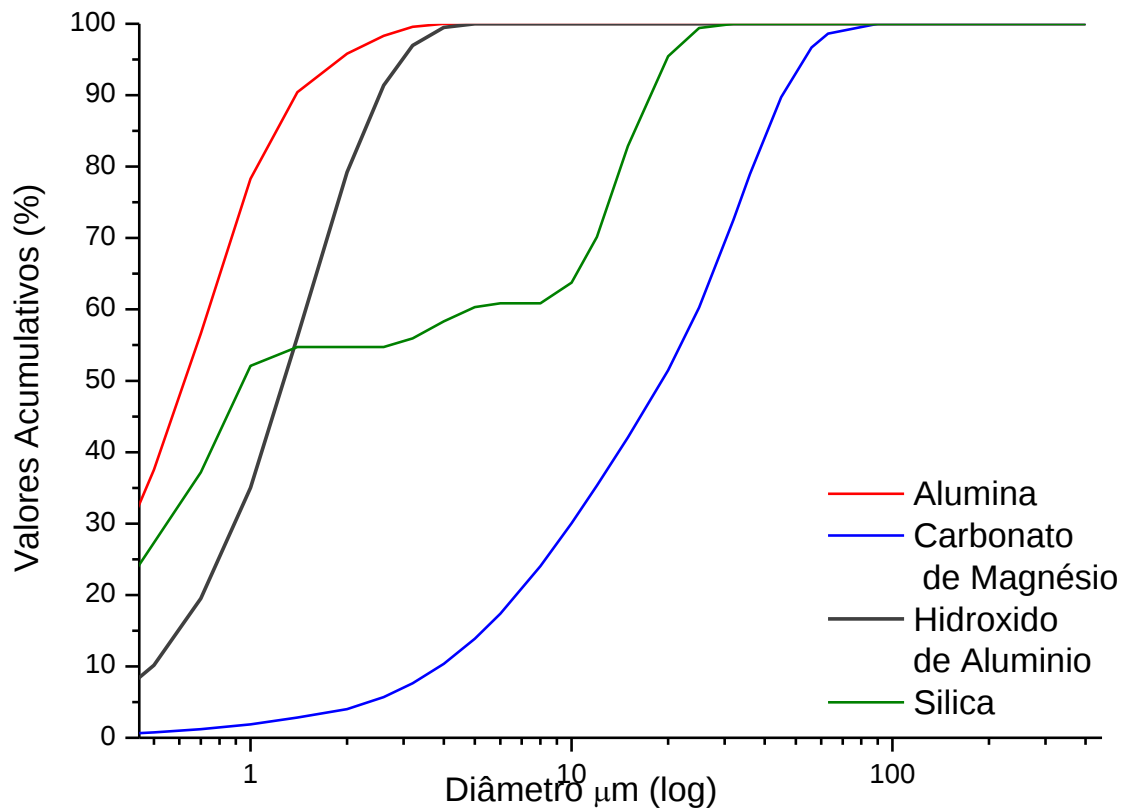
FONTE: O Autor.

Na Figura 5.8, têm-se a análise de distribuição de tamanho de partículas da alumina, do carbonato de magnésio pós calcinação, do hidróxido de alumínio e da sílica coloidal. Essa análise mostra que o tamanho médio das partículas de alumina é de 0,77  $\mu\text{m}$ , possuindo uma distribuição de tamanho bem fino, com  $D_{10} = 0,27 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 0,62 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 1,38 \mu\text{m}$ , onde suas partículas possuem um tamanho inferior à 2  $\mu\text{m}$ . Pode-se perceber que a sílica coloidal apresenta um tamanho médio de partículas de 6,49  $\mu\text{m}$ , e uma distribuição de tamanho estreita, com  $D_{10} = 0,28 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 0,95 \mu\text{m}$  e  $D_{90} = 17,65 \mu\text{m}$ , sendo composta por partículas com diâmetro inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

O carbonato de magnésio após calcinação, com base na Figura 5.8, apresenta um tamanho médio de partículas de 22,47  $\mu\text{m}$ , possuindo uma distribuição de tamanho de partículas larga, com  $D_{10} = 3,88 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 19,12 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}$

= 45,40  $\mu\text{m}$ , onde suas partículas apresentam um tamanho inferior a 50  $\mu\text{m}$ . E o hidróxido de alumínio possui um tamanho médio das partículas de 1,43  $\mu\text{m}$ , apresentando uma distribuição fina, com  $D_{10} = 0,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 1,27 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 2,52 \mu\text{m}$ , onde suas partículas apresentam um diâmetro médio inferior a 3  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 5.8 - Distribuição granulométrica das partículas da alumina, do carbonato de magnésio pós calcinação, do hidróxido de alumínio e da sílica coloidal.



FONTE: O Autor.

## 5.2 Caracterização das Composições

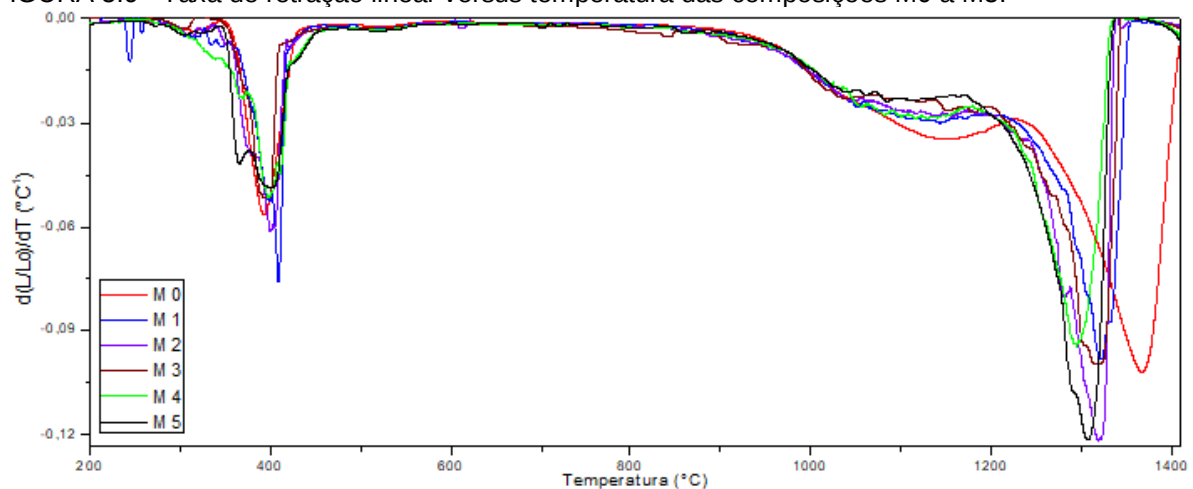
### 5.2.1 Dilatometria

A Figura 5.9 mostra a taxa de retração linear versus a temperatura para as composições M0 a M5. Observa-se que há duas regiões em que ocorre uma alta taxa de retração para todas as composições. A primeira acontece num intervalo entre 300 e 450  $^{\circ}\text{C}$  que pode estar associada à perda de água estrutural do hidróxido de alumínio, como mencionado na análise de DTA/TG do hidróxido de alumínio, na Figura 5.6, que ocorreu em torno de 320  $^{\circ}\text{C}$ . E a segunda máxima taxa de retração acontece num intervalo entre 1250 e 1400  $^{\circ}\text{C}$ , a qual provavelmente está associada à densificação do material. Pode-se perceber também que, as composições M1 a M5, que possuem MgO em sua composição, apresentaram a sua

taxa máxima de retração em temperaturas menores que da composição M0. Esse fato está de acordo com os resultados encontrados por Montanaro et al. [37] e Dong e colaboradores [40], que mostraram que a adição de MgO favorece a diminuição da temperatura de densificação do material, apresentando uma taxa de retração mais alta do que a composição sem MgO.

Com isso, pode-se decidir que as temperaturas de sinterização que iriam ser estudadas seriam de 1350, 1450 e 1550 °C e o tempo de sinterização padrão de 4 horas.

FIGURA 5.9 - Taxa de retração linear versus temperatura das composições M0 a M5.

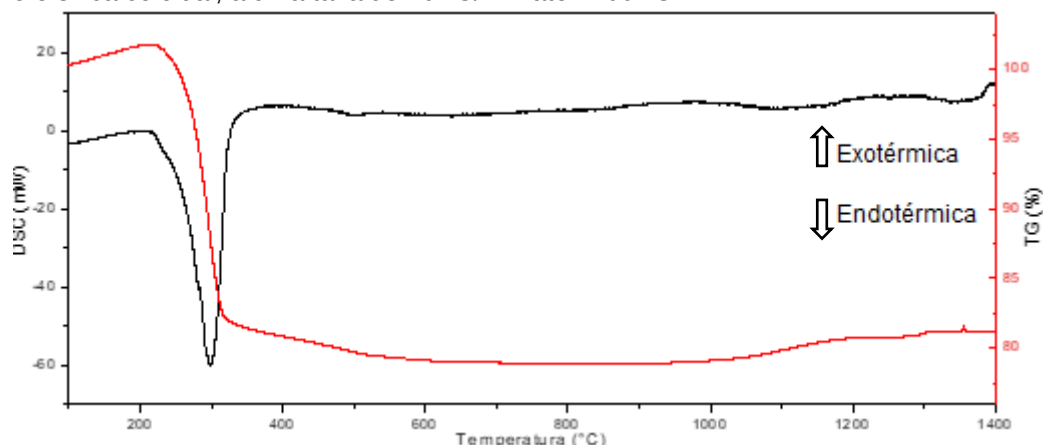


FONTE: O Autor.

### 5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 5.10 mostra a curva de DSC/TG da composição M0, que consiste na mistura de hidróxido de alumínio e sílica coloidal. Pela figura, pode-se perceber um pico endotérmico na curva de DSC em aproximadamente 300 °C, que está associado à decomposição do hidróxido de alumínio [53]. Nota-se na curva de TG que há uma perda de massa associada a essa decomposição. Essa perda de massa também está relacionada à eliminação da água adsorvida na sílica, em torno de 22 %. Em torno de 700 °C a perda de massa cessa. Em aproximadamente 1400 °C têm-se um pico exotérmico, que está associado à mulitização, concordando com o trabalho de Magliano [55], onde este relata que em torno de 1300 °C começa a nucleação da mulita com a formação do líquido metaestável, e quando atinge a temperatura de 1400 °C ocorre a nucleação da mulita em maior quantidade.

FIGURA 5.10 - Curvas de DSC/TG, da composição M0, que corresponde a mistura de hidróxido de alumínio e sílica coloidal, a uma taxa de 10 °C/min até 1400 °C.

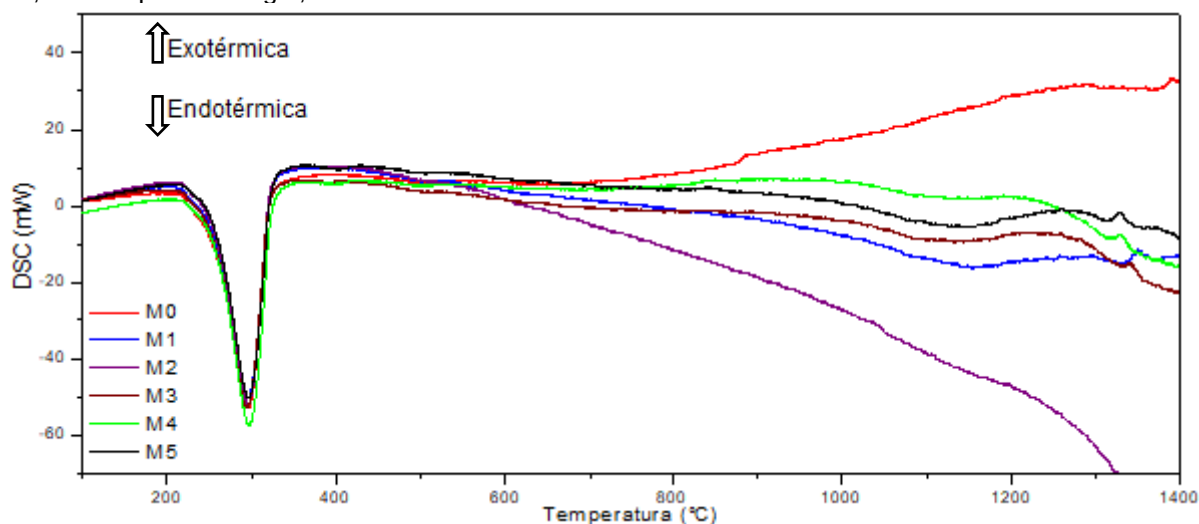


FONTE: O Autor.

A Figura 5.11 apresenta as curvas de DSC das composições de M0 a M5 para comparação. Pela figura observa-se que, como esperado, todas as composições apresentam, na temperatura em torno de 300°C, um pico endotérmico referente à decomposição do hidróxido de alumínio.

Em aproximadamente 1400 °C, pode-se observar o pico exotérmico para a composição M0, o qual está relacionado à formação da mulita. Percebe-se que, nas composições que contém MgO esse pico está deslocado para temperaturas menores do que em M0, estando em torno de 1350 °C. Ismail e colaboradores [35], relataram que a presença de MgO diminui a energia livre superficial do sistema difásico  $\alpha$ -alumina-sílica, aumentando a reatividade, que causa a redução da temperatura de formação da mulita, ao comparar com a composição sem MgO.

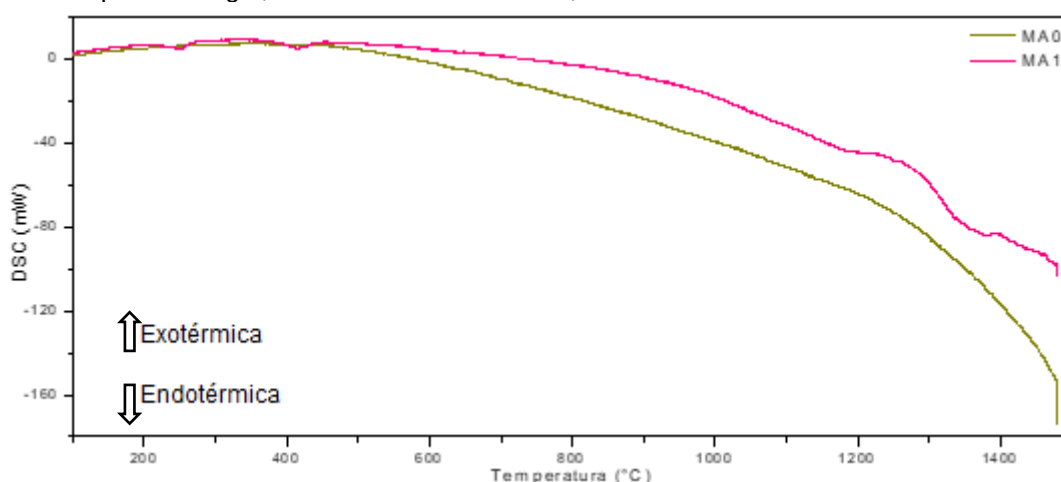
FIGURA 5.11 - Curvas de DSC, das composições de M0 a M5, correspondentes as composições de 0 a 3,9 % em peso de MgO, a uma taxa de 10 °C/min até 1400 °C.



FONTE: O Autor.

A Figura 5.12 apresenta a curva de DSC das composições MA0 e MA1, que correspondem as misturas de alumina, sílica coloidal e carbonato de magnésio, com 0 e 3,9 % em peso de MgO. Pode-se notar que não foi possível identificar nenhum pico endotérmico ou exotérmico na curva de DSC da composição MA0, enquanto que na curva de DSC da composição MA1, pode-se notar que, com a adição de óxido de magnésio aparecem alguns picos endotérmicos de baixa amplitude em torno de 250 °C, 420 e um pico exotérmico em torno de 1400 °C. Os picos em aproximadamente 250 e 420 °C podem estar relacionados à decomposição do carbonato de magnésio em óxido de magnésio, como mostrado anteriormente na curva de DTA deste, na Figura 5.7. E o pico exotérmico em torno de 1400 °C, semelhantemente como na Figura 5.11, está relacionado à formação da mulita.

FIGURA 5.12 - Curvas de DSC, das composições MA0 e MA1, correspondentes as composições com 0 e 3,9 % em peso de MgO, a uma taxa de 10 °C/min, até 1400 °C.



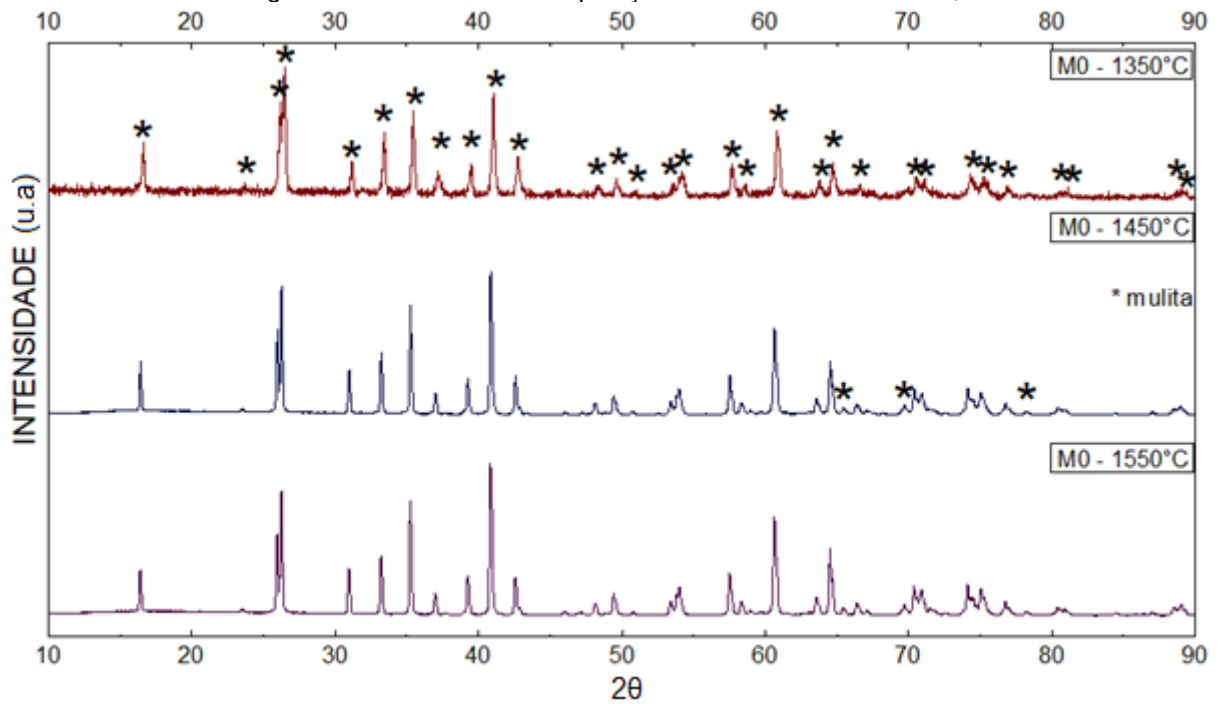
FONTE: O Autor.

### 5.3 Caracterização Estrutural

#### 5.3.1 Difração de Raios X (DRX)

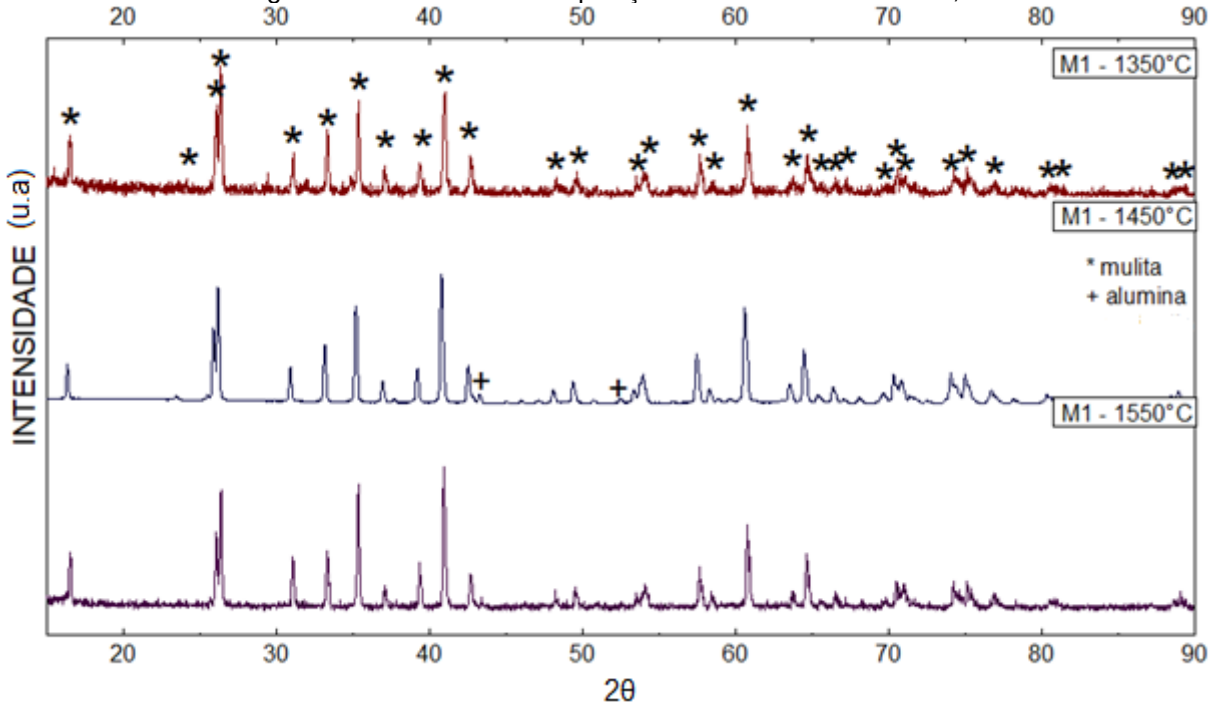
Nas Figuras 5.13 a 5.18 são apresentadas as difrações de raios X das composições M0 a M5 sinterizadas nas temperaturas de 1350, 1450 e 1550 °C, respectivamente.

FIGURA 5.13 - Difratogramas de raios X da composição M0 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



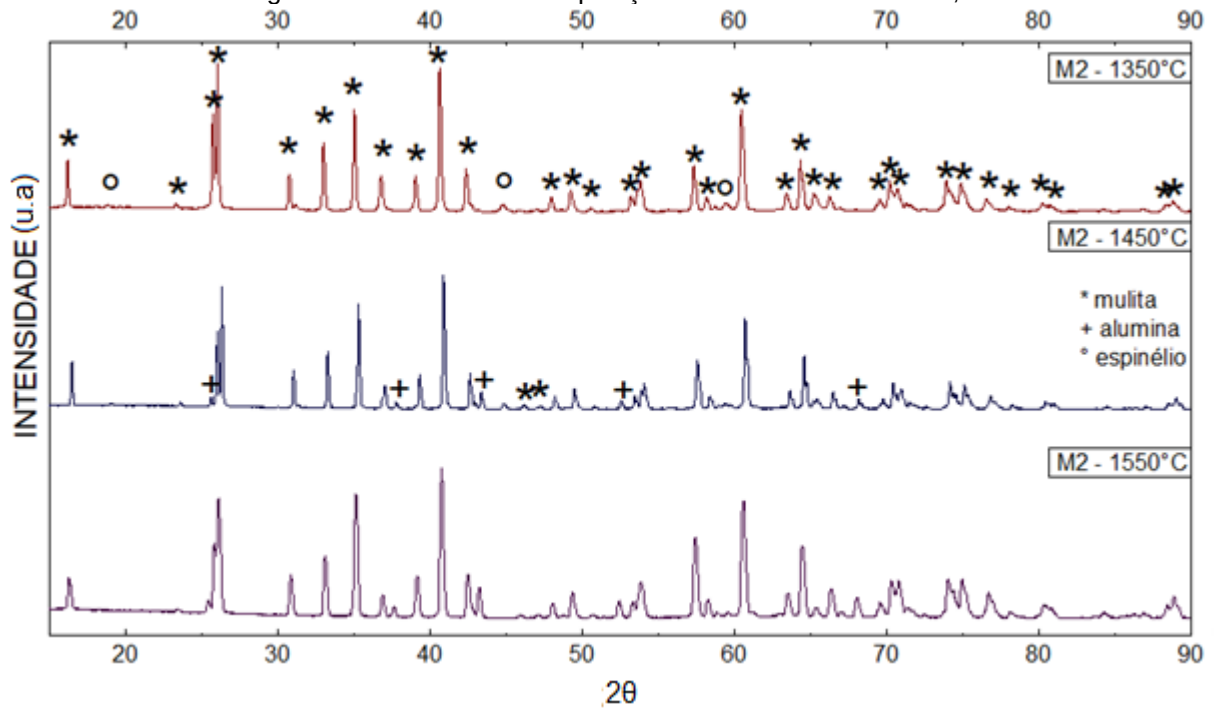
FONTE: O Autor.

FIGURA 5.14 - Difratogramas de raios X da composição M1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



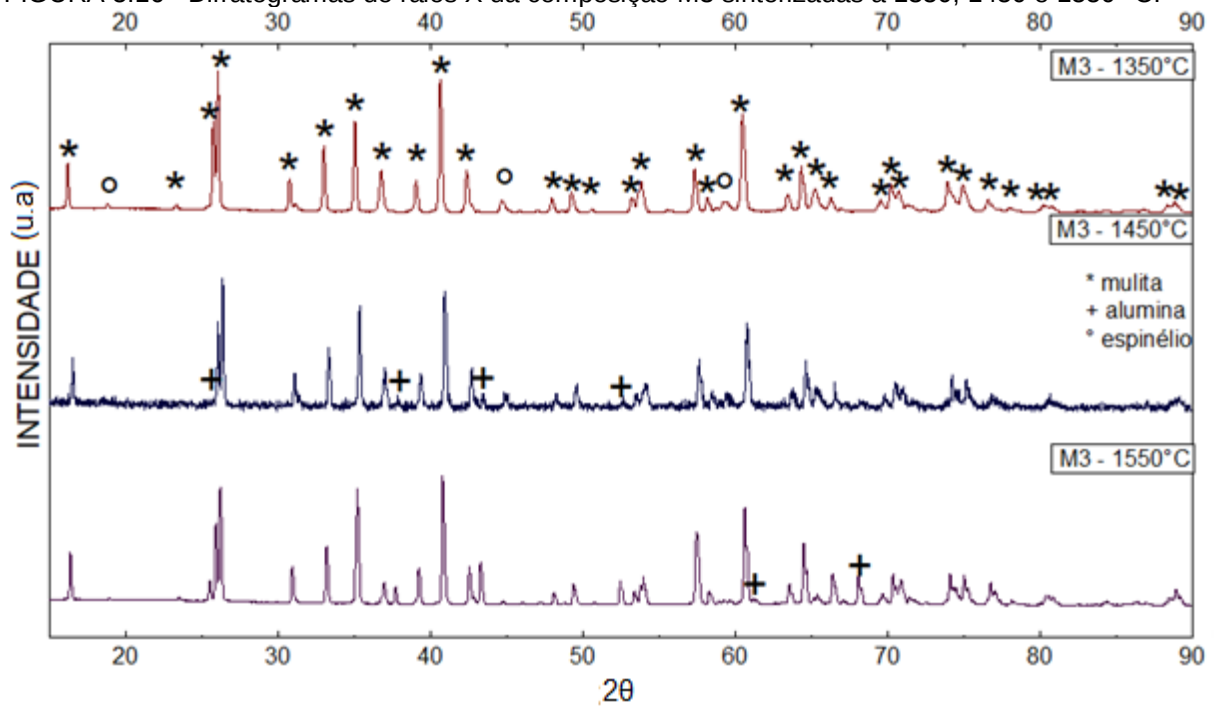
FONTE: O Autor.

FIGURA 5.15 - Difratogramas de raios X da composição M2 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



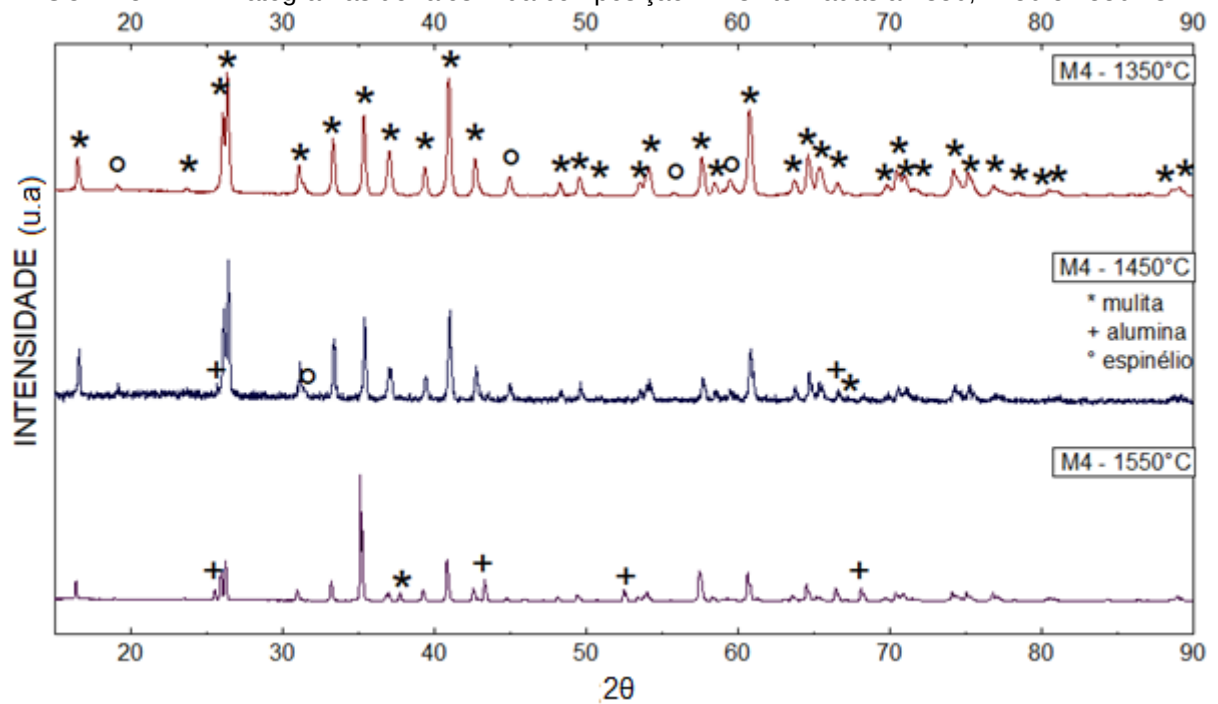
FONTE: O Autor.

FIGURA 5.16 - Difratogramas de raios X da composição M3 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



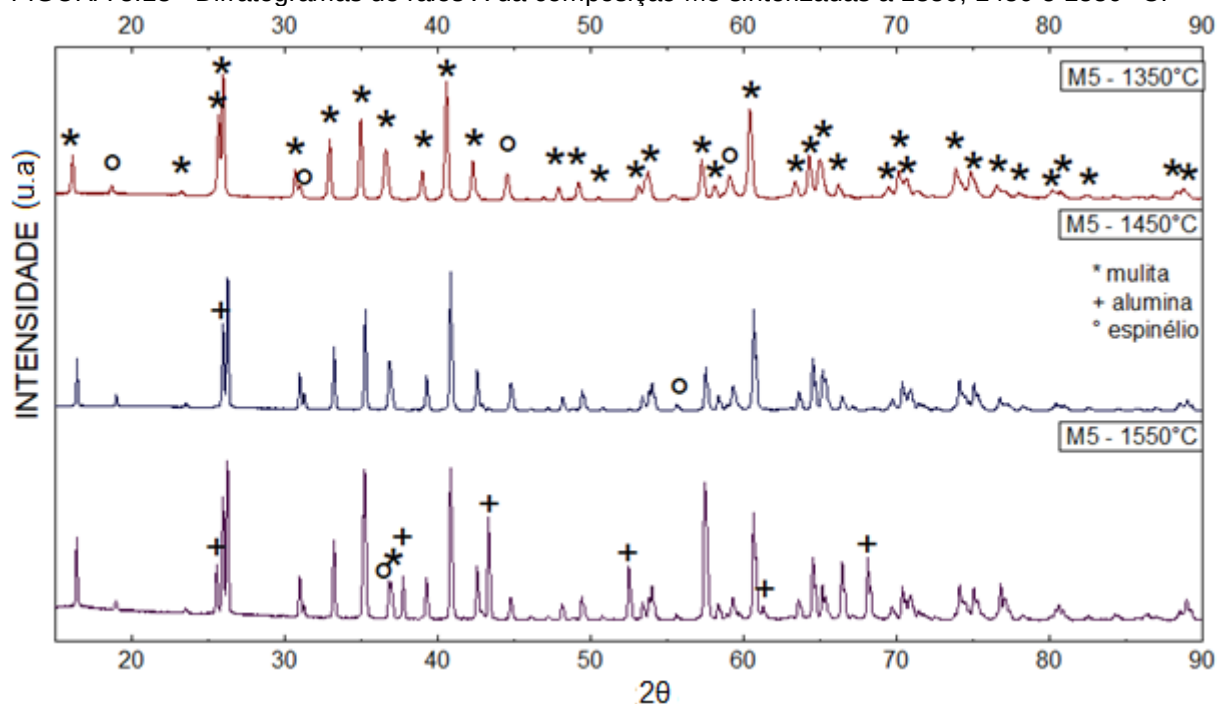
FONTE: O Autor.

FIGURA 5.17 - Difratomogramas de raios X da composição M4 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

FIGURA 5.18 - Difratomogramas de raios X da composição M5 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

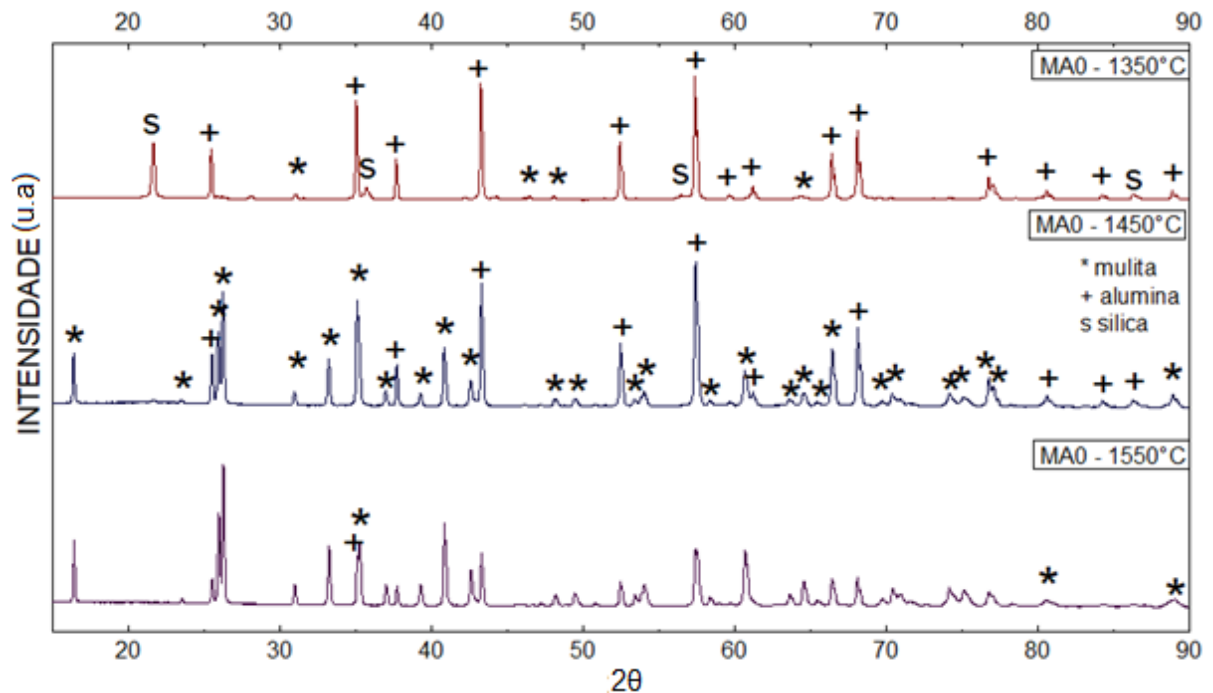
Com base na análise de DRX, pode-se perceber que houve a formação da mulita em todas as composições, de ficha padrão 15-0776, com estrutura ortorrômbica, independente da composição e temperatura de sinterização. Porém, apenas as composições M0 a 1350, 1450 e 1550 °C e M1 sinterizada à 1350 °C

apresentaram a formação apenas da fase mulita. Nas demais, além da mulita, estão presentes também picos referentes a  $\alpha$ -alumina, de ficha padrão 46-1212, exceto nas composições M0 a M5 sinterizadas à 1350 °C. As composições M2 a M5 sinterizadas à 1350 e 1450 °C, e a composição M5 sinterizadas à 1550 °C, também apresentaram picos referentes a fase espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), de ficha padrão 21-1152.

O aparecimento da  $\alpha$ -alumina e do espinélio podem ser explicadas devido a uma reação entre a sílica,  $\alpha$ -alumina e o óxido de magnésio, a qual acaba interferindo na formação da mulita, a elevadas temperaturas, com o aumento da adição de MgO [21,41]. As composições M2 a M5 sinterizadas à 1350 °C apresentaram as fases mulita e espinélio, não sendo identificados nenhum pico que correspondesse a formação de  $\alpha$ -alumina residual. Enquanto que nas composições M1 sinterizadas à 1350, 1450 °C e M1 a M4 sinterizadas à 1550 °C não foram observados picos referentes ao espinélio, provavelmente devido a formação de solução sólida de MgO com a mulita, como foi relatado por Ismail e colaboradores [35], os quais adicionaram quantidades de 0,3 % a >2 % em peso de MgO, usando o método sol-gel para obtenção da mulita, numa sinterização a 1300 °C por 1 hora, e foram identificados picos no DRX apenas da mulita.

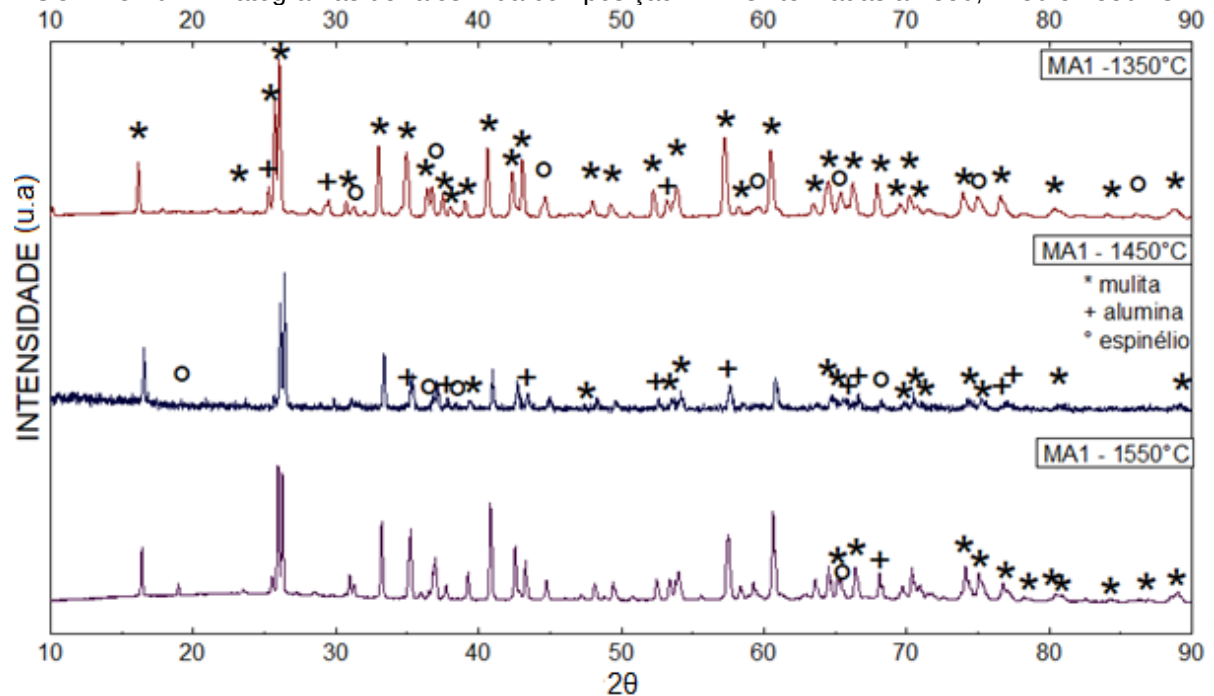
As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam os difratogramas de raios X das composições MA0 e MA1 sinterizadas nas temperaturas de 1350, 1450 e 1550 °C, respectivamente.

FIGURA 5.19 - Difratogramas de raios X da composição MA0 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

FIGURA 5.20 - Difratogramas de raios X da composição MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

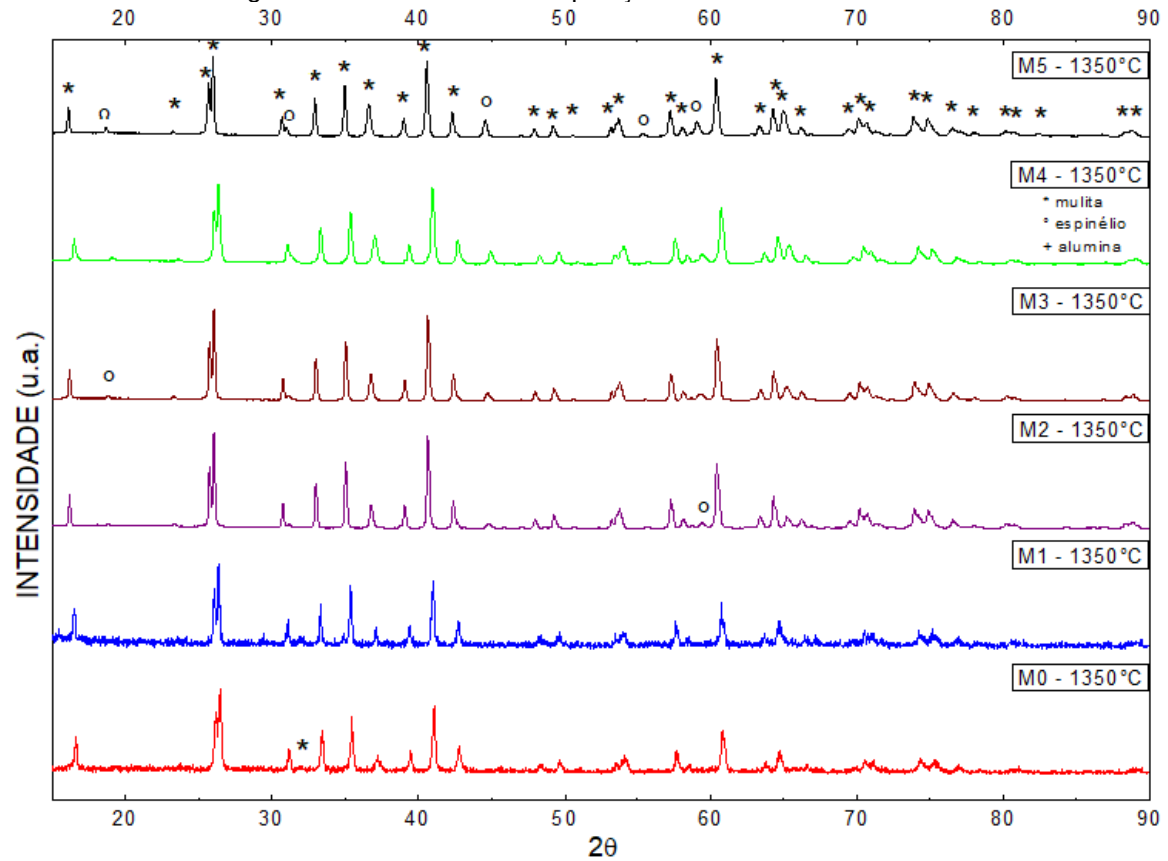
Na composição MA0 sinterizada à 1350 °C, na Figura 5.19, constatou-se o aparecimento de picos de baixíssima intensidade de mulita, o que sugere que houve uma baixa formação de mulita, restando  $\alpha$ -alumina e sílica residual, de ficha padrão 27-0605 constituída por cristobalita. A não formação da mulita nessa condição ocorreu provavelmente devido à baixa temperatura ou até mesmo pouco tempo de

sinterização, que acabou não cedendo uma quantidade suficiente de energia para o sistema, para ocorrer a difusão atômica, afetando a reação da sílica com a  $\alpha$ -alumina [37]. Para as temperaturas mais altas, 1450 e 1550 °C, observa-se picos mais intensos de mulita, porém ainda restam picos de  $\alpha$ -alumina. Já para a composição MA1, observa-se a formação da mulita à 1350 °C, indicando que o MgO foi efetivo por favorecer a formação da mulita nessa temperatura. Nas composições MA1 sinterizadas nas temperaturas 1350, 1450 e 1550 °C também é observado os picos de difração referentes a fase espinélio.

Ao comparar as composições que utilizaram hidróxido de alumínio e alumina para obtenção da mulita, observa-se que as composições com o hidróxido de alumínio formaram mulita em temperaturas mais baixas, indicando uma maior facilidade de reagir. Esse fato pode estar associado à decomposição do hidróxido de alumínio, que ao elevar a temperatura, perde as hidroxilas formando uma  $\alpha$ -alumina muito fina, que apresenta uma maior área superficial, sendo assim mais reativa do que a alumina propriamente dita.

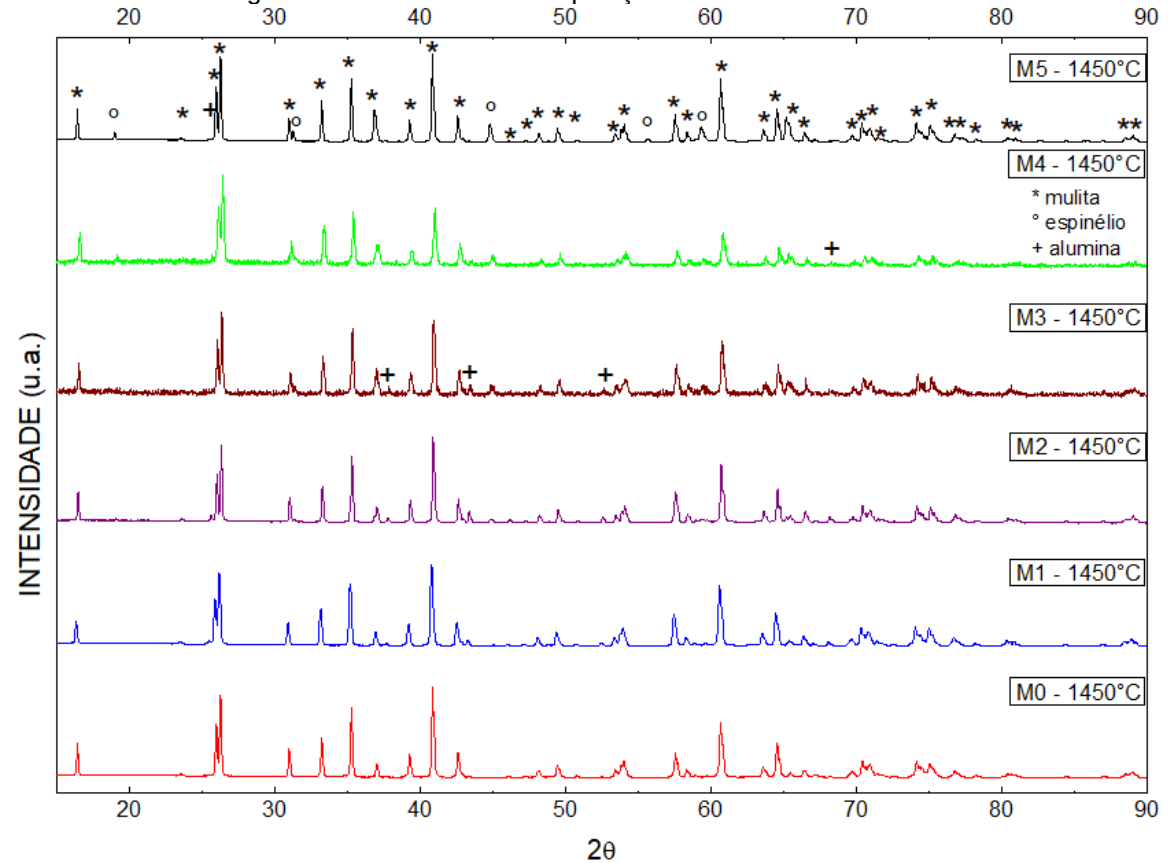
Para a comparação entre as composições, são apresentadas nas Figuras 5.21 a 5.23 os difratogramas das composições M0 a M5 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C, por 4 horas, respectivamente. Observa-se pela Figura 5.21 que, na temperatura de 1350°C, com o aumento da quantidade de MgO, os picos referentes a fase espinélio vão ficando mais intensos. Já para as temperaturas de 1450 e 1550 °C, observa-se que, para as composições M2 a M5, estão presentes picos referentes à  $\alpha$ -alumina e ao espinélio. Como já discutido anteriormente, esse fato pode estar associado a uma reação entre a sílica, alumina e o óxido de magnésio para a formação do espinélio, a qual acaba interferindo na formação da mulita, a elevadas temperaturas, com o aumento da adição de MgO.

FIGURA 5.21 - Difratogramas de raios X das composições de M0 a M5 sinterizadas à 1350 °C.



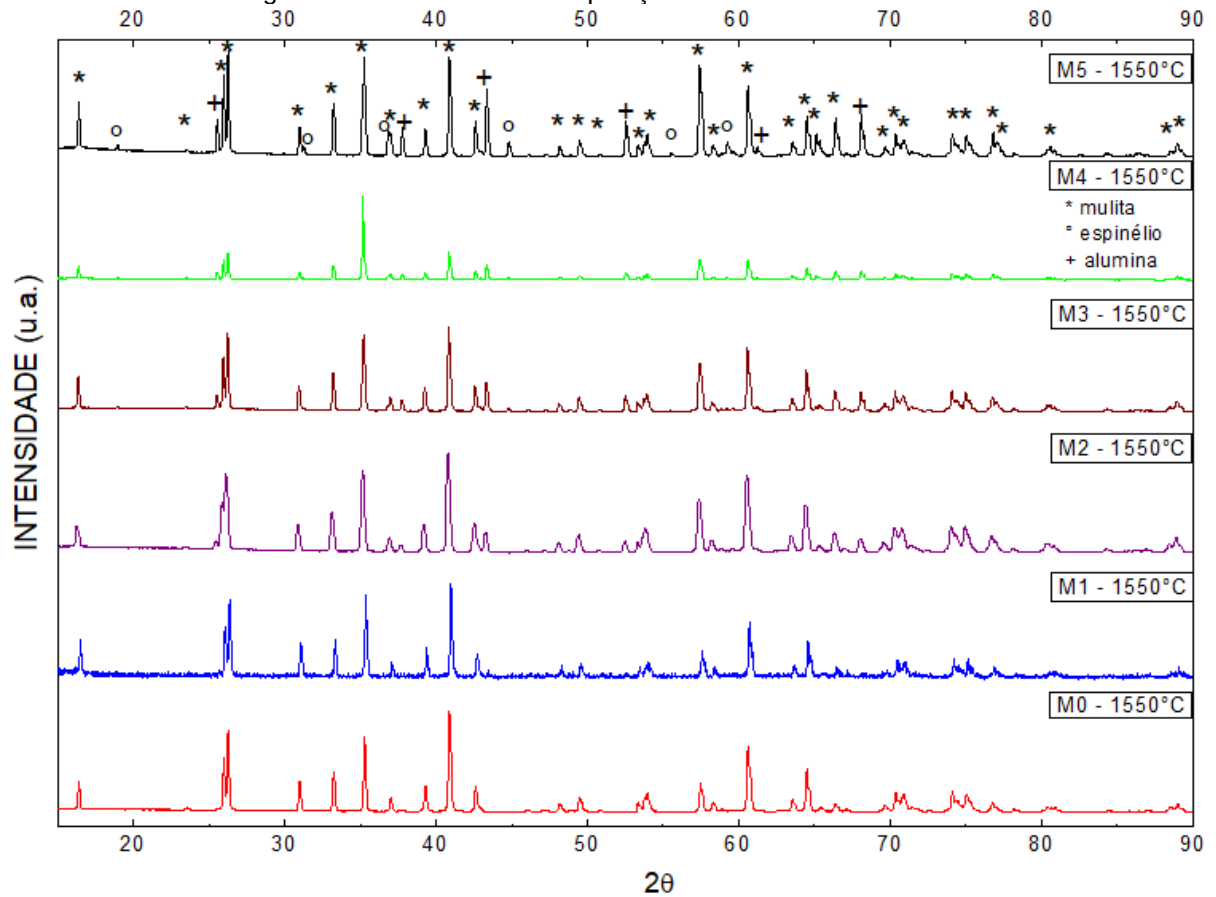
FONTE: O Autor.

FIGURA 5.22 - Difratogramas de raios X das composições de M0 a M5 sinterizadas à 1450 °C.



FONTE: O Autor.

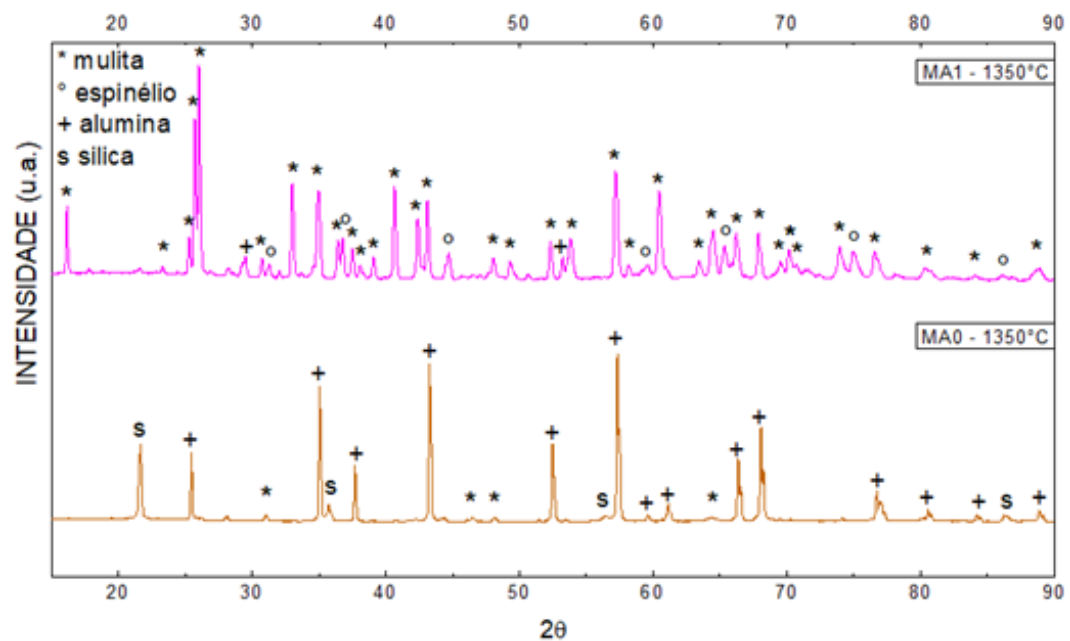
FIGURA 5.23 - Difratogramas de raios X das composições de M0 a M5 sinterizadas à 1550 °C.



FONTE: O Autor.

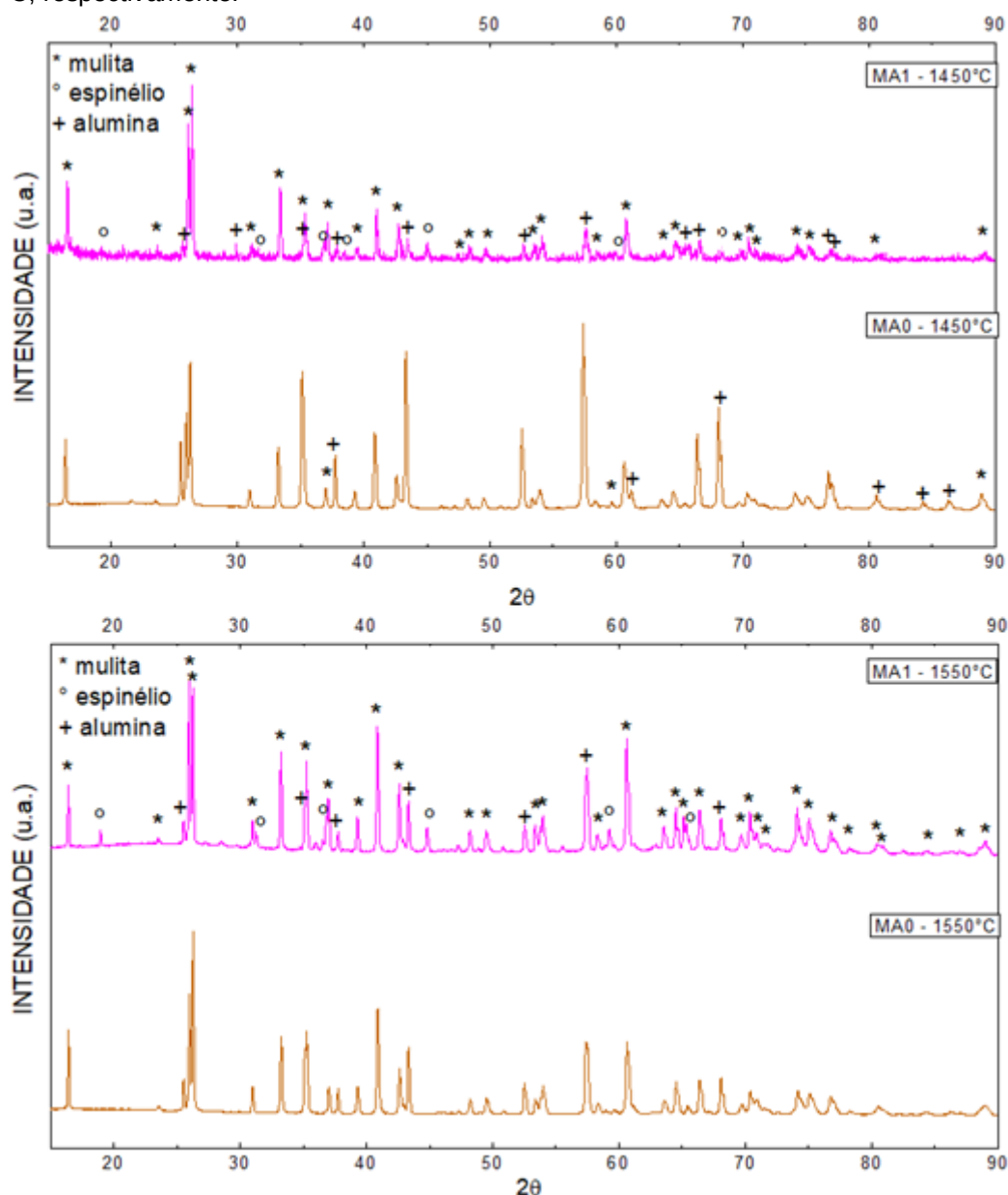
Nas Figuras 5.24 e 5.25 são apresentados os difratogramas das composições MA0 e MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C, por 4 horas, respectivamente.

FIGURA 5.24 - Difratogramas de raios X das composições de MA0 e MA1 sinterizadas à 1350 °C.



FONTE: O Autor.

FIGURA 5.25 - Difratomogramas de raios X das composições de MA0 e MA1 sinterizadas à 1450 e 1550 °C, respectivamente.



FONTE: O Autor.

Pelos resultados dos difratogramas de raios X, observa-se que o MgO efetivamente auxilia na formação da fase mulita na temperatura de 1350 °C, além de formar a fase espinélio. Com o aumento da temperatura de sinterização, a fase espinélio ainda se mantém presente, restando também a fase  $\alpha$ -alumina tanto na composição MA0, quanto na composição MA1.

Quando se compara a composição M0 e MA0 sinterizadas à 1350 °C, observa-se que, a composição MA0 apresentou uma quantidade muito pequena de mulita formada, identificando-se também a presença de  $\alpha$ -alumina e sílica residuais, enquanto que, para a composição M0, foram identificadas uma maior quantidade de

mulita, e nenhuma quantidade residual de sílica. Esse fato pode estar associado as diferentes matérias-primas utilizadas como fonte de alumina. Ao utilizar o hidróxido de alumínio, este passa pelo processo de decomposição, o qual gera uma  $\alpha$ -alumina mais fina, com uma maior área superficial, a qual acaba sendo mais reativa, facilitando a reação com a sílica para a formação da mulita.

### 5.3.2 Fluorescência de Raios X

A Tabela 5.2, mostra a análise semi-quantitativa feita pela técnica de fluorescência de raios X das composições de M0 a MA1 sinterizadas à 1450 °C e a Tabela 5.3, mostra a análise semi-quantitativa dos óxidos que interessam neste estudo.

TABELA 5.2 - Análise de fluorescência de raios X das composições de M0 a MA1, sinterizadas à 1450 °C.

| ÓXIDO (%)                      | COMPOSIÇÃO/TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO |           |           |           |           |           |            |            |
|--------------------------------|----------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
|                                | M0 1450°C                              | M1 1450°C | M2 1450°C | M3 1450°C | M4 1450°C | M5 1450°C | MA0 1450°C | MA1 1450°C |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 78,52                                  | 75,89     | 78,79     | 77,87     | 77,31     | 77,03     | 79,40      | 70,98      |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,37                                  | 23,89     | 21,19     | 20,07     | 19,94     | 19,95     | 20,56      | 24,17      |
| MgO                            | -                                      | -         | -         | 1,94      | 2,55      | 2,95      | -          | 4,72       |
| CaO                            | 0,05                                   | 0,16      | -         | 0,07      | 0,08      | -         | -          | 0,11       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04                                   | 0,05      | 0,03      | 0,02      | 0,03      | 0,04      | 0,03       | 0,03       |
| MnO                            | -                                      | -         | -         | -         | -         | -         | -          | -          |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,02                                   | -         | -         | 0,03      | 0,03      | 0,03      | -          | -          |
| ZrO <sub>2</sub>               | -                                      | -         | -         | -         | -         | -         | -          | -          |
| CuO                            | -                                      | 0,02      | -         | -         | -         | -         | -          | -          |

FONTE: O Autor.

TABELA 5.3 - Análise de fluorescência de raios X, somente dos óxidos que interessam, das composições de M0 a MA1, sinterizadas à 1450 °C.

| ÓXIDO (%)                      | COMPOSIÇÃO/TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO |           |           |           |           |           |            |            |
|--------------------------------|----------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
|                                | M0 1450°C                              | M1 1450°C | M2 1450°C | M3 1450°C | M4 1450°C | M5 1450°C | MA0 1450°C | MA1 1450°C |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 78,6                                   | 76,1      | 78,8      | 78        | 77,5      | 77,1      | 79,4       | 71,1       |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,4                                   | 23,9      | 21,2      | 20,1      | 20        | 20        | 20,6       | 24,2       |
| MgO                            | -                                      | -         | -         | 1,9       | 2,6       | 3         | -          | 4,7        |

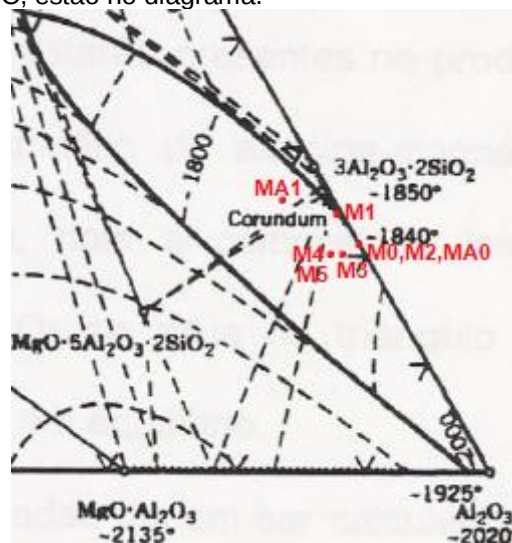
FONTE: O Autor.

Pode-se perceber que os resultados estão conforme o esperado, identificando a presença de todos os óxidos presentes nas composições, exceto nas composições

M1 e M2, provavelmente por ter sido adicionado uma pequena quantidade de óxido de magnésio, não sendo possível identificar nesta técnica.

A Figura 5.26 mostra onde cada composição encontra-se dentro do diagrama ternário da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ , com base nos dados da Tabela 5.3. Observa-se que as composições M3, M4, M5 e MA1 estão dentro do triângulo de compatibilidade da alumina, mulita e espinélio. Enquanto que as composições M0, M1, M2 e MA0 encontram-se sobre a linha de composição entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Nas demais temperaturas de sinterização, os resultados encontrados foram condizentes com os apresentados. Estes resultados estão de acordo com o estudo de Montanaro e colaboradores [37], onde suas composições também caíram dentro ou bem perto do mesmo triângulo de compatibilidade, e estas foram as fases encontradas em seus materiais sinterizados.

FIGURA 5.26 - Parte do diagrama ternário  $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , mostrando onde as composições de M0 a MA1, sinterizadas à 1450 °C, estão no diagrama.



FONTE: Adaptado de Formulações de Materiais Cerâmicos [57].

### 5.3.3 Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)

As Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam os resultados de densidade aparente e porosidade aparente, das composições estudadas, sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C, respectivamente. E as Figuras 5.27 e 5.28 apresentam os resultados de densidade aparente e porosidade aparente das composições estudadas para comparação.

TABELA 5.4 - Dados de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1350 °C.

| TEMP/COMP |     | DA (g/cm <sup>3</sup> ) | PA (%)      |
|-----------|-----|-------------------------|-------------|
| 1350°C    | M0  | 2,3 ± 0,02              | 23,5 ± 0,7  |
|           | M1  | 2,3 ± 0,02              | 25,5 ± 0,4  |
|           | M2  | 2,2 ± 0,02              | 30,3 ± 0,01 |
|           | M3  | 2,1 ± 0,04              | 30,5 ± 1,3  |
|           | M4  | 2,05 ± 0,03             | 32,7 ± 1,2  |
|           | M5  | 2,0 ± 0,02              | 34,7 ± 0,3  |
|           | MA0 | 2,9 ± 0,1               | 7,6 ± 1,4   |
|           | MA1 | 3,0 ± 0,01              | 0,8 ± 0,01  |

FONTE: O Autor.

TABELA 5.5 - Dados de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1450 °C.

| TEMP/COMP |     | DA (g/cm <sup>3</sup> ) | PA (%)     |
|-----------|-----|-------------------------|------------|
| 1450°C    | M0  | 2,3 ± 0,2               | 18,0 ± 0,2 |
|           | M1  | 2,7 ± 0,01              | 6,5 ± 0,4  |
|           | M2  | 2,9 ± 0,1               | 5,9 ± 1,5  |
|           | M3  | 2,7 ± 0,04              | 8,5 ± 1,9  |
|           | M4  | 2,6 ± 0,01              | 6,6 ± 0,7  |
|           | M5  | 2,4 ± 0,1               | 17,1 ± 2,3 |
|           | MA0 | 3,2 ± 0,03              | 1,0 ± 0,7  |
|           | MA1 | 3,1 ± 0,2               | 1,9 ± 0,6  |

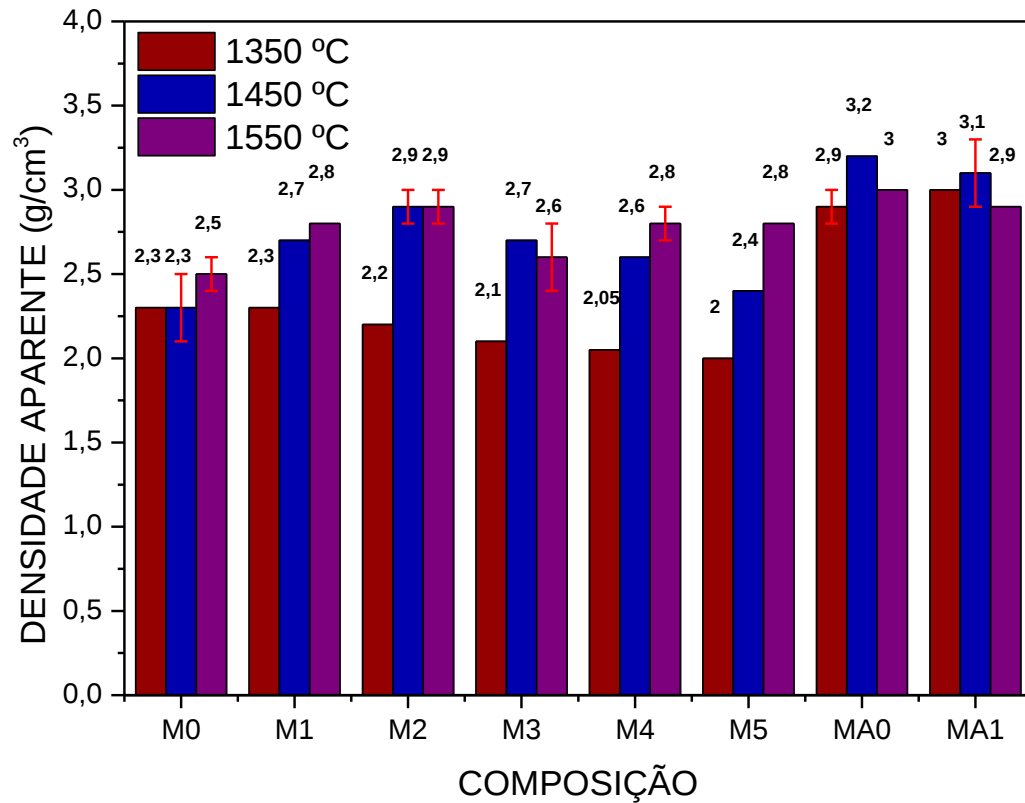
FONTE: O Autor.

TABELA 5.6 - Dados de Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1550 °C.

| TEMP/COMP |     | DA (g/cm <sup>3</sup> ) | PA (%)     |
|-----------|-----|-------------------------|------------|
| 1550°C    | M0  | 2,5 ± 0,1               | 13,1 ± 3,7 |
|           | M1  | 2,8 ± 0,03              | 4,3 ± 1,4  |
|           | M2  | 2,9 ± 0,1               | 4,0 ± 1,5  |
|           | M3  | 2,6 ± 0,2               | 9,1 ± 0,2  |
|           | M4  | 2,8 ± 0,1               | 3,3 ± 1,2  |
|           | M5  | 2,8 ± 0,02              | 2,0 ± 0,1  |
|           | MA0 | 3,0 ± 0,04              | 2,4 ± 0,9  |
|           | MA1 | 2,9 ± 0,03              | 1,9 ± 0,3  |

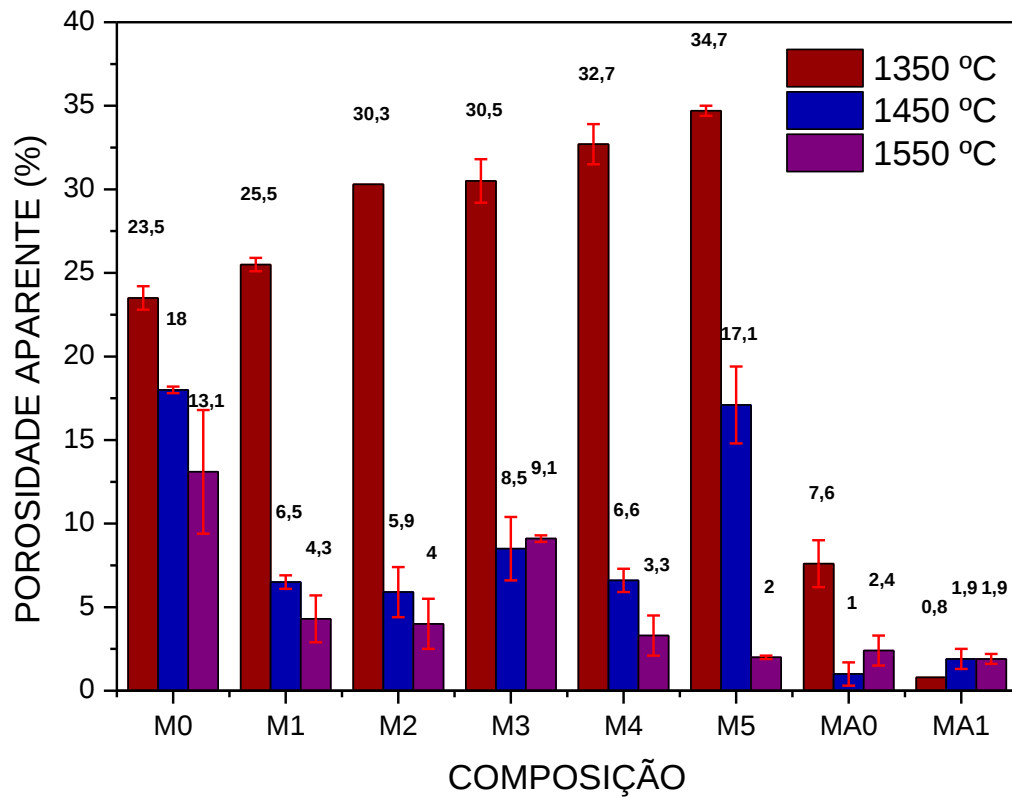
FONTE: O Autor.

FIGURA 5.27 - Dados de Densidade Aparente (DA) das composições sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

FIGURA 5.28 - Dados de Porosidade Aparente (PA) das composições sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

Em relação à densidade aparente, ao comparar as composições M0 com as demais, percebe-se que a adição de MgO auxilia numa maior densificação do material, o que leva a um aumento da densidade aparente, para as temperaturas de sinterização de 1450 e 1550 °C. Para as composições M1 a M5 sinterizadas à 1350 °C, observa-se que, a adição de MgO não promoveu uma maior densificação quando comparada com a composição M0.

Para as composições MA0 e MA1, observa-se que, na composição MA1, ocorreu uma maior densificação ao comparar com a composição MA0, resultando numa maior densidade aparente. O contrário aconteceu com as mesmas composições nas temperaturas de 1450 e 1550 °C, nas Tabelas 5.5 e 5.6, que não foram favorecidas havendo uma redução na densidade aparente nas composições MA1.

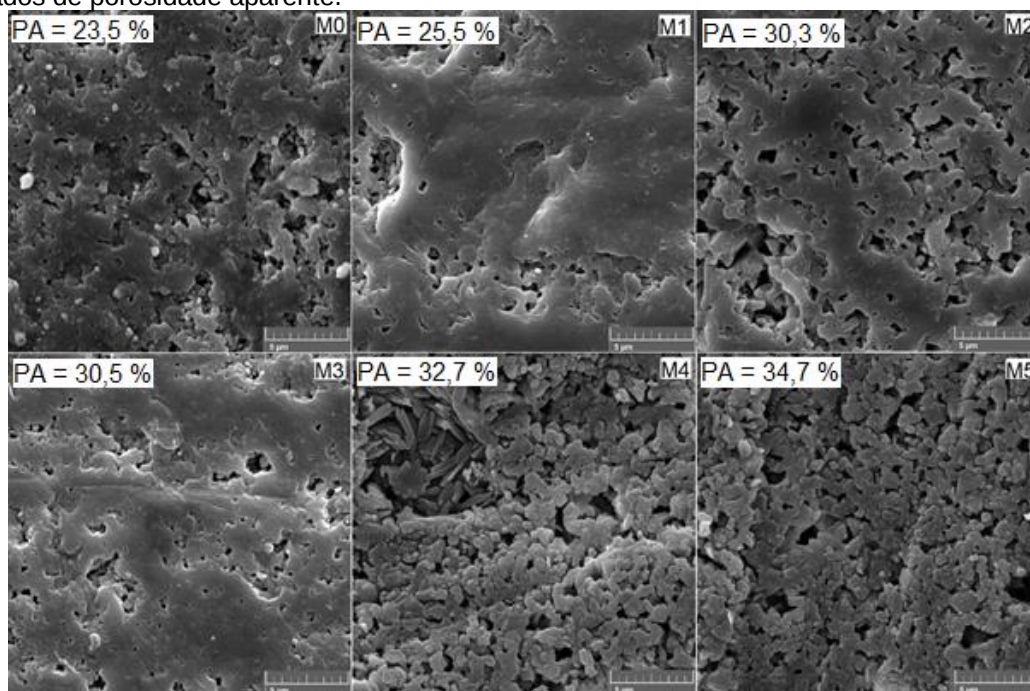
Quanto à porosidade aparente nas temperaturas de 1450 e 1550 °C, pode-se perceber que a adição de MgO reduz drasticamente a porosidade nas composições M1 a M5 ao compará-las com M0. Isto se deve ao fato dos aditivos de sinterização auxiliarem na formação de uma fase líquida ternária de baixa viscosidade que promove a densificação por sinterização em fase líquida a elevadas temperaturas [32]. Além do que, a adição de MgO acelera o crescimento de grãos de mulita, reduzindo o volume de poros na microestrutura obtida, o que acaba melhorando não só a densidade aparente como a resistência mecânica [21]. Na temperatura de 1350 °C houve um aumento da porosidade com a adição de MgO, provavelmente por não haver tempo de crescer os grãos de mulita ou até mesmo eliminar as porosidades deixadas pela decomposição do hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio, se decompõe durante o aquecimento liberando hidroxilas, o que pode gerar microestruturas com elevada porosidade [58]. Este resultado está de acordo com o obtido por Dong e colaboradores [40], onde estes relataram que o MgO é efetivo na sinterização principalmente em temperaturas maiores que 1450 °C.

A partir destes dados, decidiu-se prosseguir com o ensaio de flexão em três pontos com as seguintes composições: M0, M2, M5, MA0 e MA1 sinterizadas a 1550 °C; M0, M2, MA0 e MA1 sinterizadas a 1450 °C; MA0 e MA1 sinterizadas a 1350 °C. E para o ensaio de espectroscopia de impedância, as composições: M1, M2, M4, M5, MA0, MA1 sinterizadas a 1550 °C; MA1 sinterizada a 1450 °C e composição MA1 sinterizada a 1350 °C. Essas composições foram escolhidas pois apresentaram maiores densidades e menores porosidades aparente.

### 5.3.4 MEV e EDS

Na Figura 5.29 são apresentadas as imagens de MEV das composições M0 a M5, sinterizadas à 1350 °C. Pode-se notar que as microestruturas apresentam uma grande quantidade de porosidade, que está de acordo com os resultados de porosidade aparente apresentados na Tabela 5.4. Na composição M0 não é possível distinguir os contornos de grãos, provavelmente devido à baixa temperatura de sinterização, em que o tempo de sinterização não foi suficiente para que ocorresse a distinção entre os grãos de mulita neste aumento. Na composição M1 observa-se uma microestrutura homogênea de mulita com poros bem pequenos, de acordo com o resultado de DRX na Figura 5.14. Enquanto que nas composições M2 a M5 percebe-se um maior volume de poros distribuídos na microestrutura, além de se observar a formação de grãos de mulita aciculares efetivamente. Observa-se também que quanto maior o teor de MgO nas composições, mais em evidência ficam os grãos de mulita formados. Na composição M4, é possível observar no canto superior esquerdo, a formação de grãos de mulita aciculares, mais alongados.

FIGURA 5.29 - Micrografias das composições M0 a M5, sinterizadas à 1350 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente.

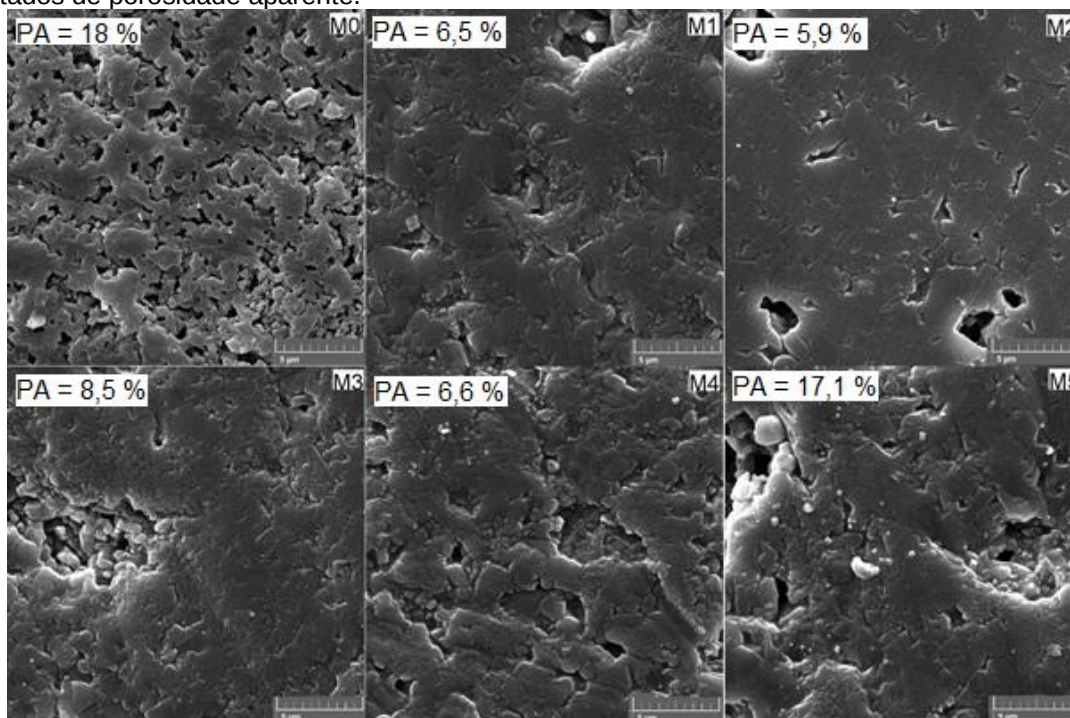


FONTE: O Autor.

Na Figura 5.30, são apresentadas as imagens de MEV das composições M0 a M5, sinterizadas à 1450 °C. Observa-se que, de fato, ao se comparar a

composição M0 com as demais (M1 a M5) a microestrutura ficou mais densa com a adição de MgO, conforme os resultados de porosidade aparente apresentados na Tabela 5.5. Comparando-se os valores de porosidade aparente encontrados para M0 e para as demais composições com adição de MgO, houve uma considerável redução na porosidade das composições, exceto para a composição M5, em que houve uma redução, porém não tão significativa como nas outras. Na composição M0 nota-se uma microestrutura com grande quantidade de poros espalhados na microestrutura. Enquanto que nas composições M1 a M5, as microestruturas apresentam-se mais homogêneas, com uma pequena quantidade de porosidade espalhadas.

FIGURA 5.30 - Micrografias das composições M0 a M5, sinterizadas à 1450 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente.



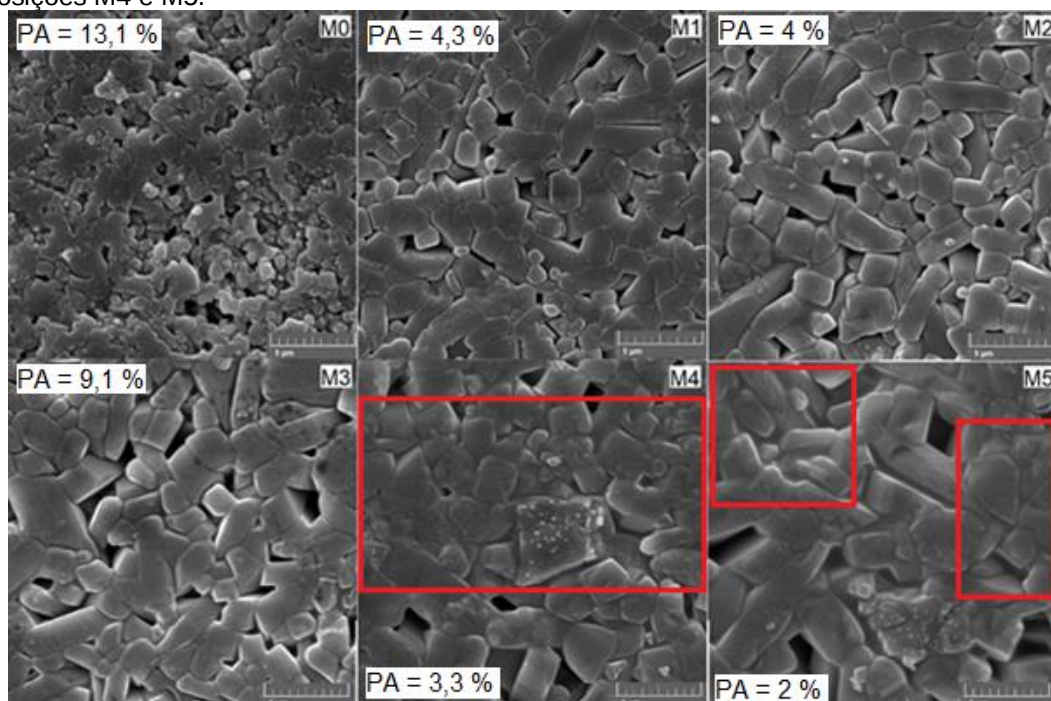
FONTE: O Autor.

Na Figura 5.31, são apresentadas as imagens de MEV das composições M0 a M5, sinterizadas à 1550 °C. Observa-se, ao fazer um comparativo entre as composições M1 a M5 com a composição M0, que quanto maior a quantidade de MgO adicionada, mais densas ficam as microestruturas, e maior é o tamanho dos grãos de mulita, o que está de acordo com os resultados obtidos de porosidade aberta das composições, apresentados na Tabela 5.6.

Nas imagens das composições M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C, na Figura 5.31, nas áreas demarcadas em vermelho, fica bem em evidência a presença de

grãos de mulita secundária incorporadas numa fase vítrea, que foram relatados também por Souto e colaboradores [38] e por Hou et al. [39] em seus trabalhos. Isso ocorreu nas composições que apresentaram um maior teor de MgO, o que favoreceu a redução da porosidade residual. Isto pode ser entendido a partir do diagrama ternário de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , onde o MgO pode produzir o espinélio a altas temperaturas por causa da devitrificação da fase líquida durante o resfriamento da composição, como relatado por Souto e colaboradores em seus resultados [38].

FIGURA 5.31 - Micrografias das composições M0 a M5, sinterizadas à 1550 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente. Destaque para as regiões demarcadas em vermelho, nas regiões para evidenciar a presença de grãos de mulita secundária incorporadas numa fase vítrea, nas composições M4 e M5.



FONTE: O Autor.

Ao fazer uma comparação entre as 3 sinterizações, nota-se que com o aumento da temperatura de sinterização, obtém-se grãos maiores, com contornos de grãos em evidência na microestrutura formada, como pode ser visto na Figura 5.31, com temperatura de sinterização de 1550 °C. O aumento da temperatura de sinterização promove uma maior taxa de difusão para o processo ocorrer e a presença do MgO, acelera a reação de formação da mulita. A adição de MgO afeta também a morfologia dos grãos de mulita, o que pode ser explicado pelo mecanismo de precipitação-dissolução. Nesse mecanismo, a alumina dissolve-se na fase líquida rica em sílica, o que garante a formação de mulita secundária, e o crescimento dos

grãos é controlado por difusão. Ao adicionar aditivos de sinterização, a formação da fase líquida ternária rica sílica ocorre em menores temperaturas [39].

Assim, ao fazer a sinterização em temperaturas elevadas, a viscosidade da fase líquida diminui, facilitando o processo de difusão e acelerando a reação para formar grãos de mulita anisotrópicos, ou seja, os grãos de mulita tendem a “se esticar” durante o crescimento [39,40], como pode ser observado em todas as microestruturas das amostras sinterizadas à 1550 °C. Além disso, com o aumento do teor de MgO, pode-se observar que os grãos formados vão ficando mais alongados e com contornos mais regulares, numa microestrutura interligada. Esses resultados estão de acordo com os resultados alcançados por Hou et. al [39] e Dong e colaboradores [40] em seus estudos.

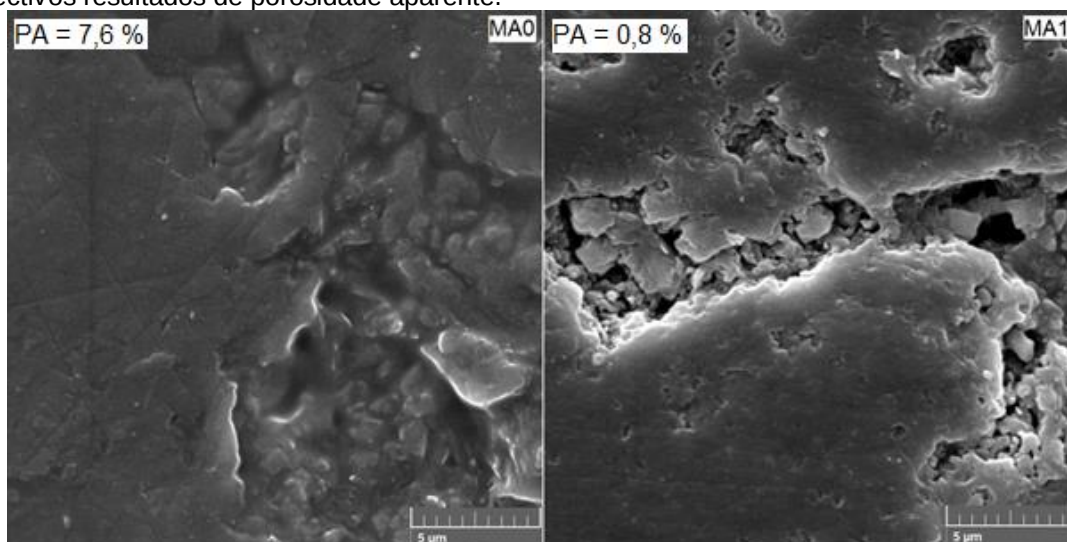
Com relação ao aparecimento da fase vítrea na microestrutura, quanto menor a temperatura de sinterização, menos evidente é a formação da fase vítrea, como pode ser visto na Figura 5.29, com a temperatura de sinterização de 1350 °C, em que não é possível observar a presença da mesma. Enquanto que na Figura 5.31, as composições com maior teor de MgO sinterizadas à 1550 °C, foi possível observar a presença da fase vítrea.

Na Figura 5.32, são apresentadas as imagens de MEV das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1350 °C. Pode-se observar na composição MA0, uma microestrutura homogênea com uma grande quantidade de poros de tamanho pequeno espalhados na mesma. Porém, é difícil diferenciar onde encontra-se a mulita e onde estão a  $\alpha$ -alumina e sílica residual. Devido ao fato que nesta composição, como já relatado anteriormente, foi possível identificar poucos picos de mulita de baixa intensidade e muitos picos de  $\alpha$ -alumina e sílica residual. Provavelmente, pela baixa temperatura de sinterização e por ser usado alumina como matéria-prima. Enquanto que na composição MA1, percebe-se uma microestrutura homogênea, porém com poros maiores, o que acabou não ajudando na identificação da fase vítrea entre os grãos de mulita, porém não houve a presença de sílica residual, devido ao fato que a adição de MgO favoreceu a formação da mulita a baixa temperatura, conforme o esperado.

Ao comparar a composição MA0 com a M0, na Figura 5.29, percebe-se que a composição que utilizou alumina como matéria-prima, obteve uma maior homogeneidade e densificação da microestrutura, que está de acordo com os resultados de porosidade aparente da Tabela 5.4. Porém, com relação à formação

da mulita, esta mistura não foi tão efetiva nesta temperatura de sinterização, devido ao fato que obteve pouca formação de mulita e sobrou bastante sílica e  $\alpha$ -alumina residual, de acordo com a DRX, na Figura 5.24, enquanto na composição M0 obteve-se apenas a mulita, de acordo com a DRX, na Figura 5.13. O mesmo pode-se dizer, ao comparar a composição MA1, com a composição M5, em que ambas possuem a mesma quantidade de adição de óxido de magnésio. A composição MA1 apresentou uma microestrutura mais homogênea, com menor quantidade de porosidade, que também está de acordo com os resultados de porosidade aparente, apresentados na Tabela 5.4, mostrando que, de fato, a composição com alumina foi mais efetiva no quesito redução de porosidade e maior densificação da microestrutura.

FIGURA 5.32 - Micrografias das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1350 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente.



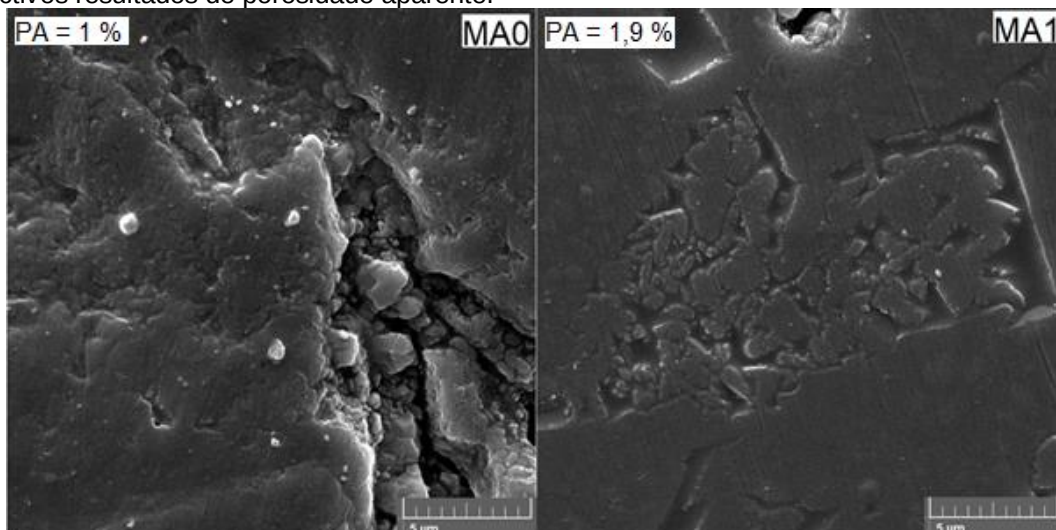
FONTE: O Autor.

Na Figura 5.33, são apresentadas as imagens de MEV das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1450 °C. Nota-se que as composições MA0 e MA1, apresentam uma microestrutura homogênea, porém a composição MA0 apresentou uma maior quantidade de porosidade, devido ao fato que na composição MA1, observa-se uma quantidade de fase vítrea entre os grãos de mulita, que acaba preenchendo os vazios reforçando a microestrutura formada.

Comparando estas composições com as suas respectivas (M0 e M5), na Figura 5.30, ou seja, composições que possuem a mesma adição de óxido de magnésio que estas, percebe-se que em ambas, MA0 e MA1, formou-se uma microestrutura mais homogênea, com menor volume de poros, que está de acordo

com os resultados de porosidade aparente, na Tabela 5.5, onde obteve-se uma redução significativa da porosidade aparente, por ser usada a alumina como matéria-prima. Porém nota-se na composição MA1 uma maior quantidade de fase vítrea formada entre os seus grãos.

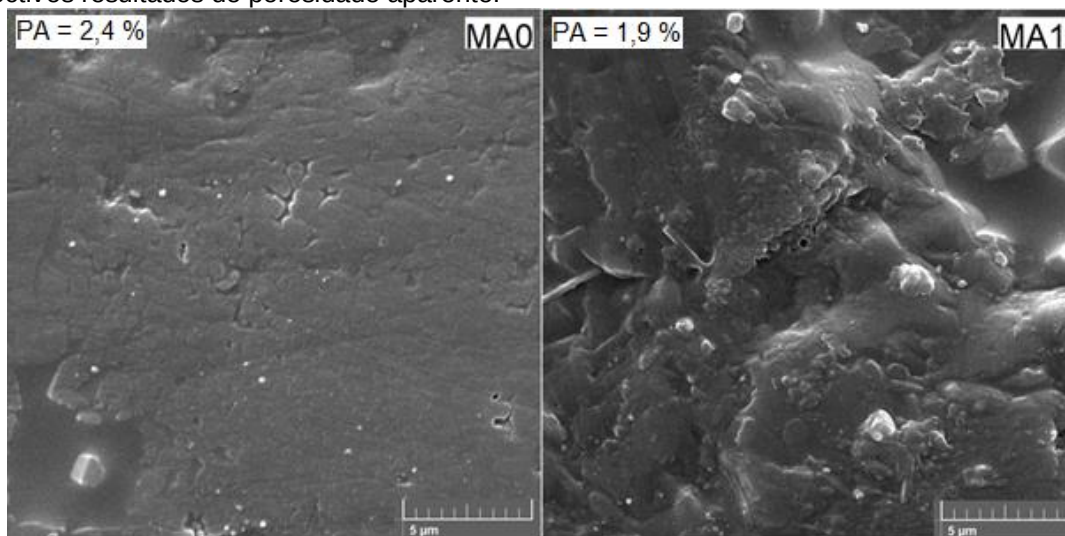
FIGURA 5.33 - Micrografias das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1450 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente.



FONTE: O Autor.

Na Figura 5.34, são apresentadas as imagens de MEV das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1550 °C. Com base nas micrografias, pode-se dizer que as composições MA0 e MA1 formaram uma microestrutura mais densa e homogênea, não dando para diferenciar tanto uma composição da outra, o mesmo pode-se afirmar sobre os contornos de grãos, e sobre a presença de fase vítrea na composição MA1. Porém, ao fazer uma comparação destas com as composições M0 e M5, na Figura 5.31, observa-se que as composições MA0 e MA1, formaram microestruturas mais homogêneas, com maior densificação, menor volume de poros, que estão de acordo com a Tabela 5.6, em que são apresentados os dados de porosidade aparente.

FIGURA 5.34 - Micrografias das composições MA0 e MA1, sinterizadas à 1550 °C, com seus respectivos resultados de porosidade aparente.



FONTE: O Autor.

Ao comparar as composições MA0 e MA1, em relação às 3 temperaturas de sinterização, pode-se afirmar que com o aumento da temperatura, obteve microestruturas com menor volume de poros, maior densificação e mais homogêneas. Porém, na composição MA1 sinterizada à 1450 °C, foi a única em que pode-se notar a presença de fase vítrea efetivamente.

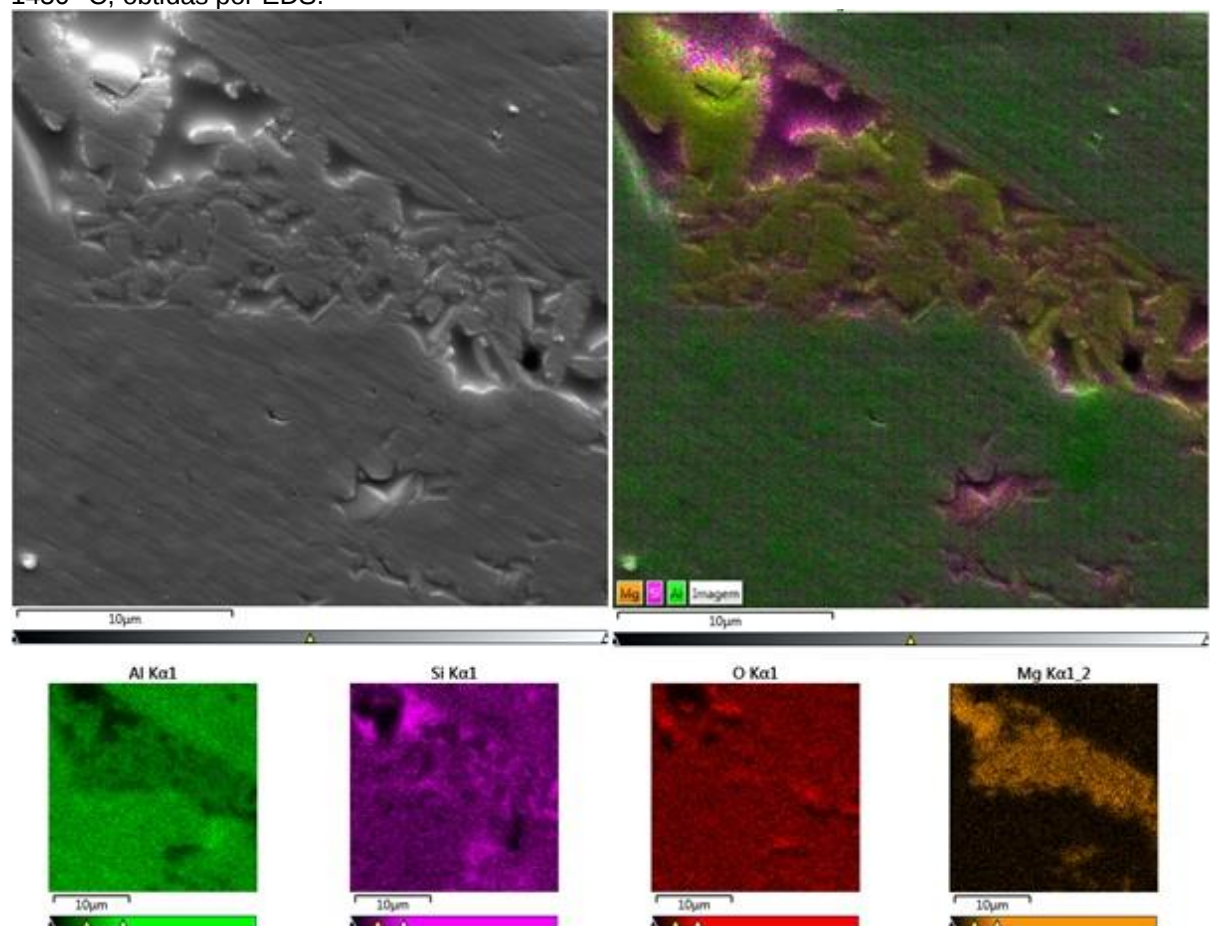
Em relação ao utilizar a alumina ou hidróxido de alumínio, como matérias-primas, pode-se afirmar que, concordando com os resultados alcançados de porosidade aparente, a mistura com alumina é mais efetiva na densificação das composições, gerando menor volume de porosidade. A presença de MgO auxilia na formação de uma microestrutura mais homogênea, promovendo a densificação da composição, redução do volume de poros, causando uma antecipação da reação de mulitização juntamente com elevadas temperaturas, que acaba favorecendo o crescimento dos grãos de mulita.

Para verificar a distribuição de fases nas microestruturas, foi feito um mapeamento de elementos químicos por EDS nas composições MA1 sinterizada à 1450 °C, M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C, que estão sendo apresentadas nas Figuras 5.35 a 5.37.

Percebe-se na Figura 5.35, que a região com maior concentração de Mg na composição MA1 sinterizada à 1450 °C, encontra-se ao longo da faixa amarela, e que nessa mesma região também se encontra o alumínio e o oxigênio. Isso indica que provavelmente nessa região encontra-se a fase espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Ao redor e

entre a fase espinélio, observa-se no mapeamento, na cor rosa, a presença de Si e O, o que pode indicar uma região formada por uma fase vítrea, rica em sílica. Nas outras regiões do mapeamento, nota-se uma grande concentração de Al, Si, e oxigênio, o que pode indicar a presença da mulita nessas porções. Além disso, dá para notar uma pequena região formada por Al e oxigênio, que indica a presença de grãos de  $\alpha$ -alumina, que está de acordo com a análise de DRX desta composição, apresentada na Figura 5.20.

FIGURA 5.35 - Micrografia e Mapeamento de elementos químicos da composição MA1 sinterizada à 1450 °C, obtidas por EDS.

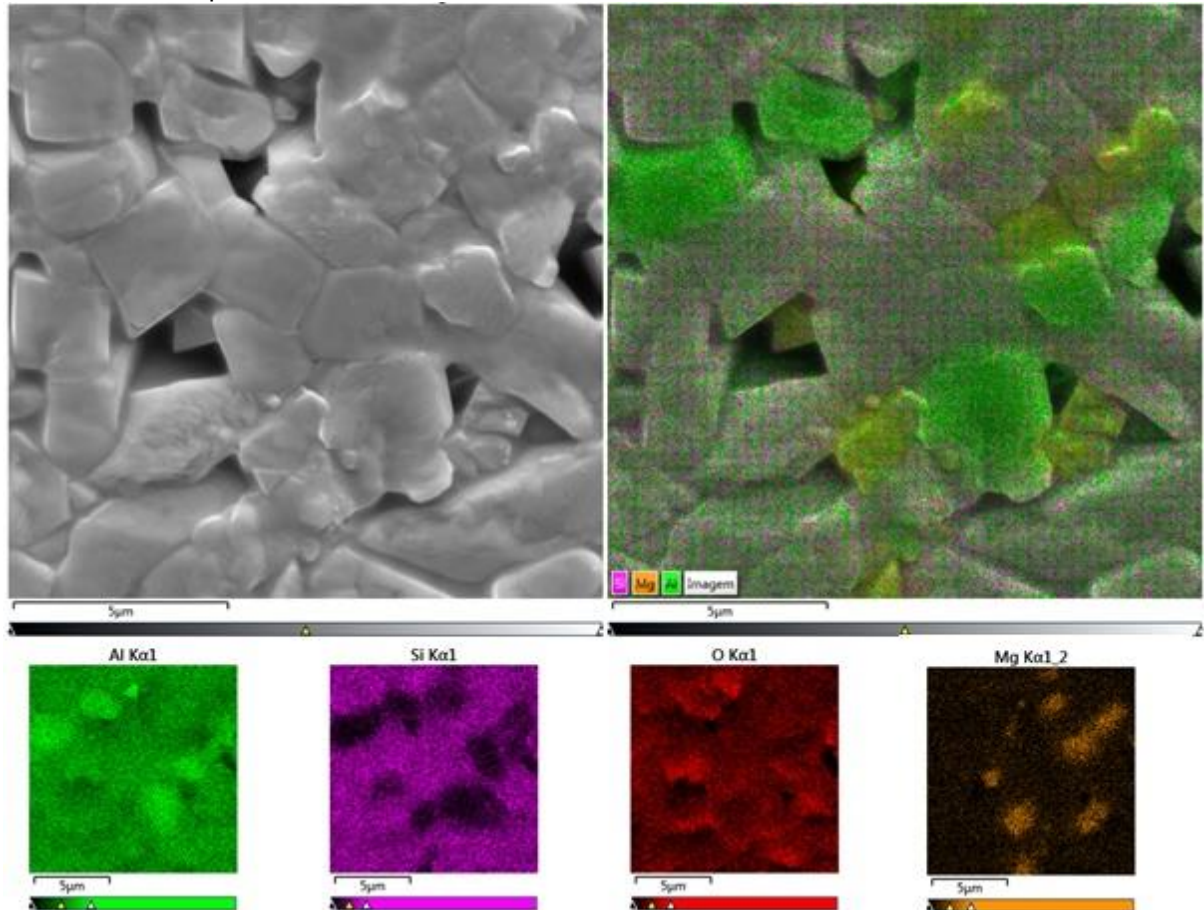


FONTE: O Autor.

Nota-se, na Figura 5.36, que apresenta a composição M4 sinterizada à 1550 °C, a presença de Mg em pequenos grãos espalhados pela microestrutura, juntamente com a presença de Al e oxigênio, o que pode indicar a presença da fase espinélio. O Si está presente em quase toda a microestrutura, exceto próximo do Mg, comprovando a presença do espinélio. Outro fator que pode ser observado é a alta concentração de Al em alguns grãos, que indica a presença de grãos de  $\alpha$ -

alumina. No restante da amostra, tem-se uma distribuição homogênea de Al, Si e oxigênio, que mostra a presença da mulita. Esses resultados estão de acordo com os resultados de DRX desta amostra, na Figura 5.17.

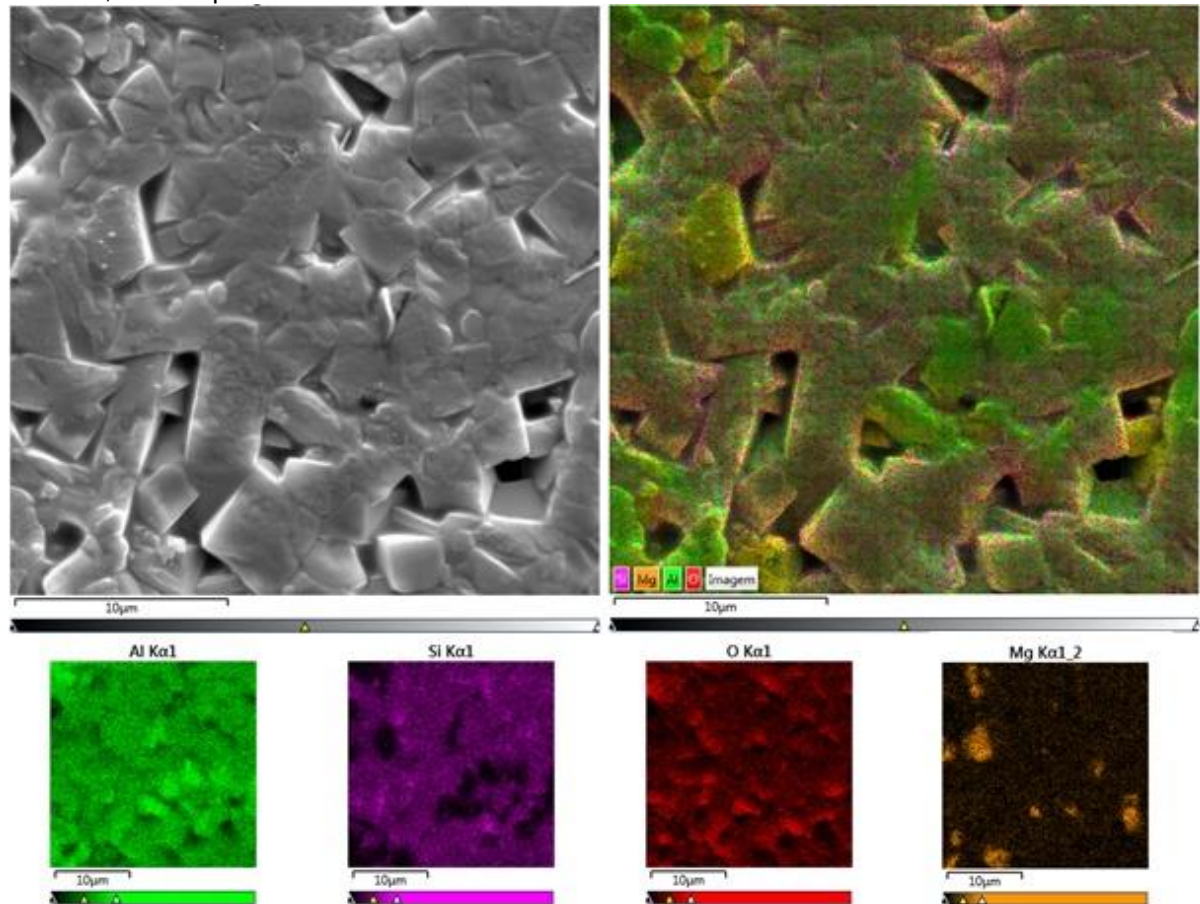
FIGURA 5.36 - Micrografia e Mapeamento de elementos químicos da composição M4 sinterizada à 1550 °C, obtidas por EDS.



FONTE: O Autor.

Pode-se observar, na Figura 5.37, que apresenta a composição M5 sinterizada à 1550 °C, uma concentração de Mg em alguns grãos pequenos ao longo da microestrutura, juntamente com a presença de Al e oxigênio, que indica a presença do espinélio nestes grãos. Alguns grãos são compostos por uma alta concentração de Al, que nos mostra a presença de grãos de  $\alpha$ -alumina. No restante da microestrutura, têm-se uma distribuição homogênea de Al, Si e oxigênio, que marca a presença da mulita na microestrutura. Esses resultados estão de acordo com a análise de DRX da amostra, apresentada na Figura 5.18.

FIGURA 5.37 - Micrografia, Mapeamento de elementos químicos da composição M5 sinterizada à 1550 °C, obtidas por EDS.

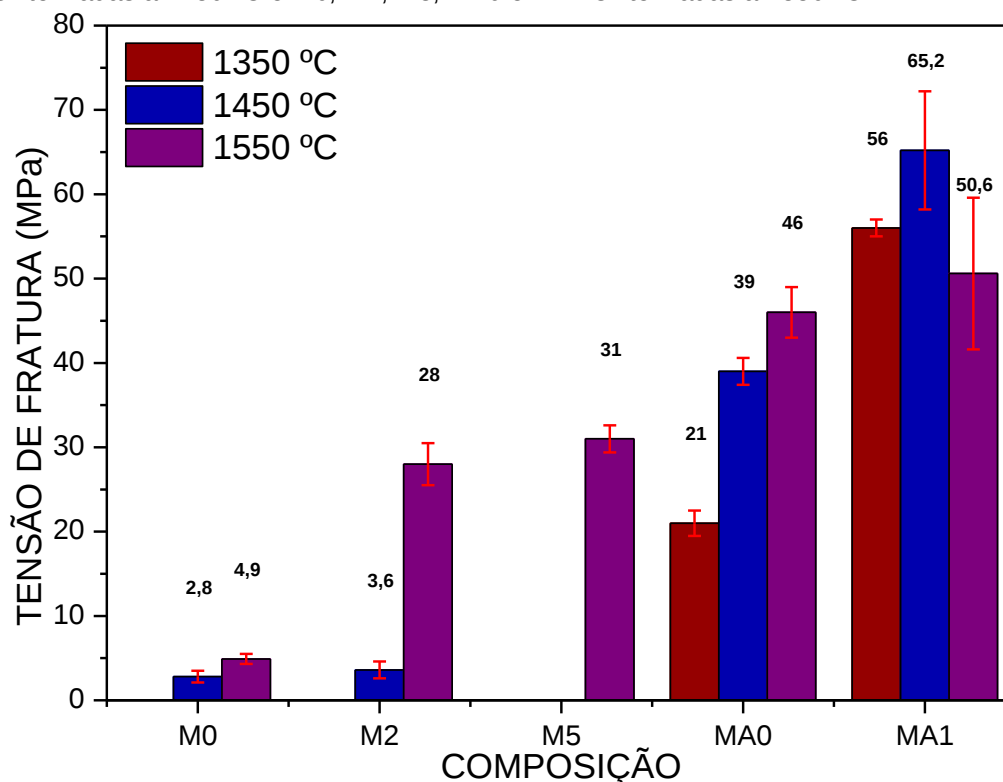


FONTE: O Autor.

#### 5.4 Propriedade Mecânica – Ensaio de Flexão em três pontos

A Figura 5.38, mostra os resultados da tensão de fratura, das composições submetidas ao ensaio de flexão em três pontos para a avaliação da propriedade mecânica. As composições analisadas foram: MA1 e MA0 sinterizadas à 1350 °C, M0, M2, MA0 e MA1 sinterizadas à 1450 °C e M0, M2, M5, MA0 e MA1 sinterizadas à 1550 °C. Essas composições foram selecionadas, pois foram as que apresentaram as menores porosidades aparentes.

FIGURA 5.38 - Tensão de fratura das composições MA0 e MA1 sinterizadas à 1350 °C; M0, M2, MA0 e MA1 sinterizadas à 1450 °C e M0, M2, M5, MA0 e MA1 sinterizadas à 1550 °C.



FONTE: O Autor.

As composições provenientes da mistura com alumina (MA0 e MA1) possuem uma resistência mecânica consideravelmente maior que as produzidas pela mistura de hidróxido de alumínio. Essas composições foram as que apresentaram uma maior densidade aparente e menor porosidade. Observa-se também que a adição de MgO foi bastante efetiva no aumento da resistência mecânica, sendo que a composição que obteve maior valor na resistência à flexão foi a MA1 sinterizadas à 1450°C, com 65,2 MPa.

Para as composições feitas com hidróxido de alumínio, observa-se que quanto maior a temperatura de sinterização, maiores os valores de resistência mecânica alcançados. Segundo Dong e colaboradores [40], um dos motivos para esse aumento da resistência à flexão é pela formação de cristais grandes de mulita alongados interligados formados nas amostras sinterizadas acima de 1450 °C. Nota-se que, nas composições em que foram observadas a presença da fase vítrea entre os grãos de mulita, nas imagens de MEV, houve o aumento da resistência à flexão, devido a diminuição da presença de poros. Assim, estas foram as composições que apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica.

Analisando os resultados alcançados, nota-se que a adição de MgO atua de forma efetiva na melhora da resistência à flexão, com aumentos significativos, podendo-se confirmar que tanto altas temperaturas quanto a adição de MgO produziram composições com melhores resistências mecânicas.

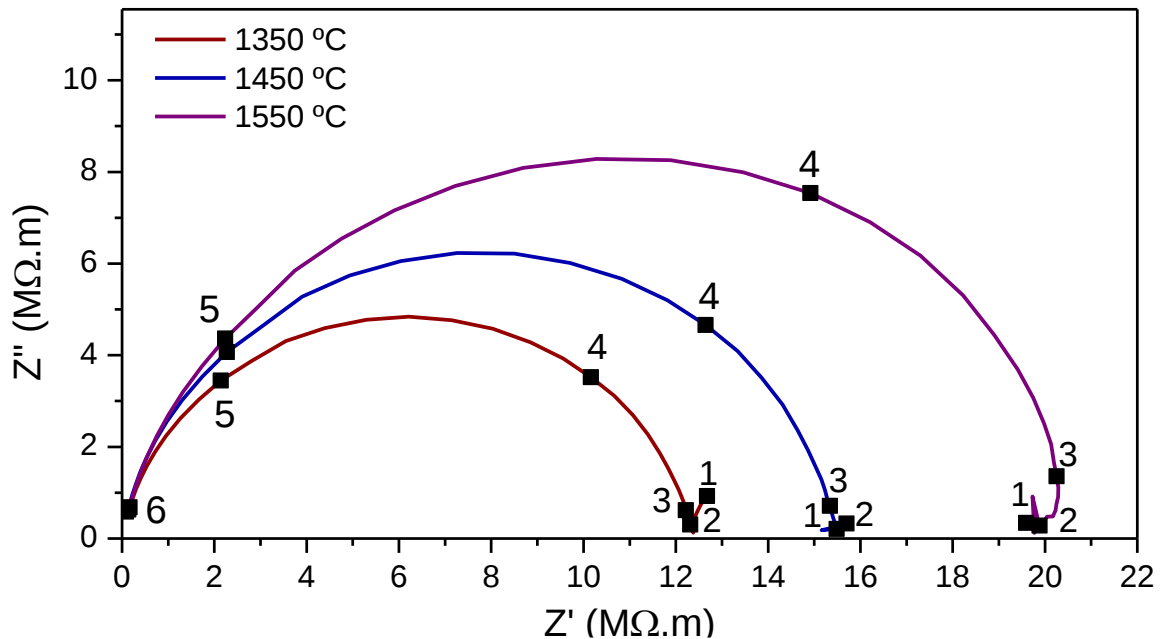
### 5.5 Propriedade Elétrica – Espectroscopia de Impedância

Nas Figuras 5.39 e 5.40 são apresentadas as representações gráficas de Nyquist obtidas durante o ensaio de espectroscopia de impedância, para comparação entre as composições MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C e comparação entre as composições M1, M2, M4 e M5 sinterizadas a 1550 °C, respectivamente, na temperatura de ensaio de 350 °C. E na Figura 5.41 é apresentado o circuito equivalente (RC) associado à representação gráfica de Nyquist, obtido para as 8 composições analisadas neste ensaio.

Pode-se notar que no geral, em todas as medidas, independentemente da composição e temperatura de ensaio, foi possível obter apenas um semicírculo na representação de Nyquist. Ao calcular a capacitância das composições, encontrou-se o valor em torno de  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  F, comprovando-se que o semicírculo obtido está associado apenas a contribuição do interior do grão e ligado a este semicírculo obteve-se apenas um subcircuito (RC), constituído por um resistor e um capacitor em paralelo, que está representado na Figura 5.41. Este resultado está compatível ao encontrado na literatura, como por exemplo, no estudo de Malki e colaboradores [11].

Em relação a Figura 5.39, observa-se que quanto maior a temperatura de sinterização maior é a resistividade do material. Assim, têm-se que a maior resistividade é da composição MA1 sinterizada à 1550 °C, com o valor de 21 M $\Omega$ .m, enquanto que a menor resistividade é da composição MA1 sinterizada à 1350 °C, com o valor de 12 M $\Omega$ .m.

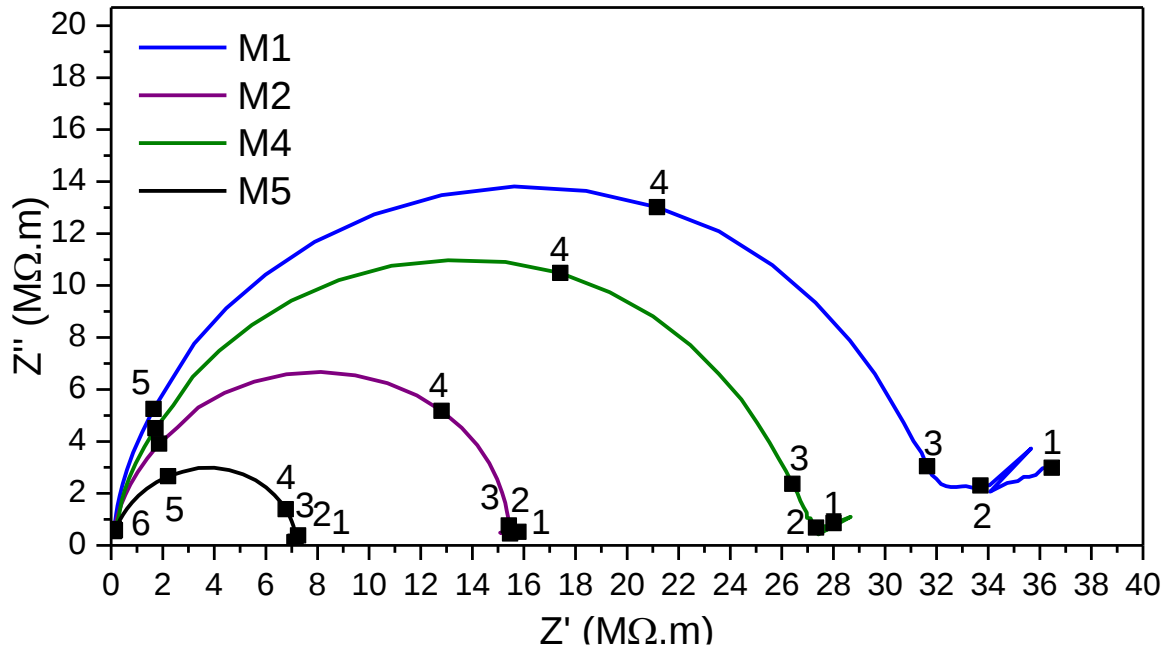
FIGURA 5.39 - Representações gráficas de Nyquist, na temperatura de ensaio de 350 °C, das composições MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C. Detalhe para os pontos 1 a 6 indicando as frequências de  $10^1$  Hz a  $10^6$  Hz, respectivamente.



FONTE: O Autor.

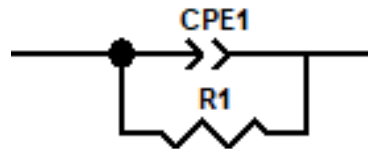
A Figura 5.40, mostra uma comparação em relação a diferentes composições sinterizadas numa mesma temperatura, de 1550 °C, que possuem diferentes quantidades de MgO em sua composição. Nota-se que a quantidade de MgO em cada composição não é a causa na diferença da resistividade elétrica entre as composições, sendo que, a que obteve maior valor de resistividade foi a composição M1, seguida da composição M4, M2 e M5. Com valores de resistividade na temperatura de ensaio de 350 °C, de 31, 26, 15 e 7,3 MΩ.m.

FIGURA 5.40 - Representações gráficas de Nyquist, na temperatura de ensaio de 350 °C, das composições M1, M2, M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C. Detalhe para os pontos 1 a 6 indicando as frequências de 10<sup>1</sup> Hz a 10<sup>6</sup> Hz, respectivamente.



FONTE: O Autor.

FIGURA 5.41 - Representação do circuito equivalente (RC) associado a representação gráfica de Nyquist, obtido no *software* Zview, para todas as medidas feitas no ensaio de impedância. Constituído por um subcircuito composto por um resistor e um capacitor ligados em paralelo, que está associado ao semicírculo da contribuição apenas do interior do grão.



FONTE: O Autor.

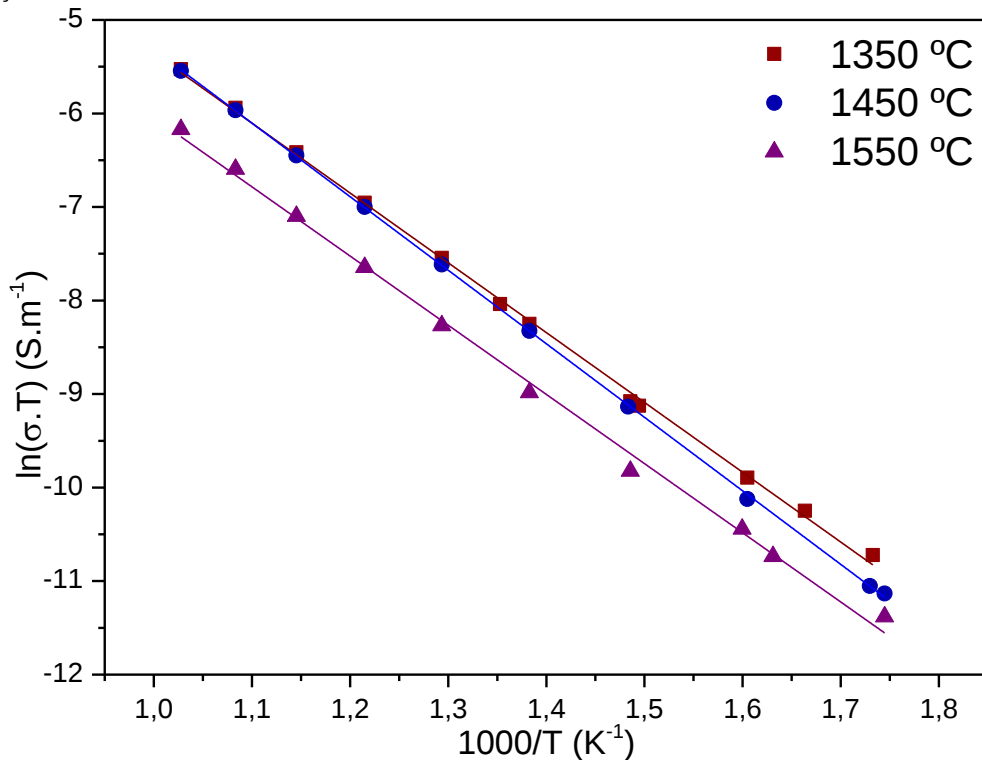
Nas Figuras 5.42 a 5.45 são apresentados os diagramas de Arrhenius, com os valores das condutividades em função da temperatura, feitas a partir dos resultados obtidos pela análise de espectroscopia de impedância das 8 composições escolhidas. Na Figura 5.42 fez-se uma comparação entre as diferentes temperaturas de sinterização para a composição MA1. Na Figura 5.43 fez-se uma comparação entre as composições MA0 e MA1 sinterizadas à 1550 °C. Na Figura 5.44 fez-se uma comparação das composições M1, M2, M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C. E na Figura 5.45, analisa-se as amostras com porosidade de no máximo 2%, sendo as amostras MA1 sinterizada à 1450 °C e as amostras M5 e MA1 sinterizadas à 1550 °C.

No geral em todas as composições, nota-se uma dependência da condutividade elétrica com a temperatura, em que o aumento da temperatura

favorece o aumento da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), este comportamento é semelhante aos observados na literatura.

Em relação à Figura 5.42, percebe-se que quanto maior a temperatura de sinterização da composição, menor é a sua condutividade elétrica. Por isto, a composição sinterizada a 1350 °C foi a que obteve uma maior condutividade elétrica, seguida pela composição sinterizada à 1450 °C. Pode ser observada uma mudança na inclinação da composição sinterizada à 1450 °C em relação as outras temperaturas de sinterização, mostrando assim uma mudança no valor da energia de ativação que será mostrado e discutido adiante. Piva et al. [59] afirmaram em seu estudo sobre a microestrutura, fases cristalinas e propriedades elétricas de porcelanas aluminosas contendo diferentes concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sinterizadas em atmosfera redutora e oxidantes, que quando trata-se de cerâmicas com mais de uma fase na sua microestrutura, cada fase terá sua influência significativa sobre a condutividade global do material [59]. A composição MA1 possui em sua estrutura a mulita, o espínélio e a presença de uma fase vítrea. O aumento da temperatura de sinterização promove uma diminuição da quantidade de  $\alpha$ -alumina presente, conforme pode ser observado na intensidade dos picos de  $\alpha$ -alumina em relação a intensidade dos picos de mulita mostrados na Figura 5.20. O aumento da temperatura de sinterização, também, promoveu o aumento da quantidade de fase vítrea, como pode ser observado nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34. A diferença de condutividade elétrica desta composição em relação as temperaturas de sinterização de 1350, 1450 e 1550 °C, está relacionado a variação das quantidades das fases presentes em cada temperatura de sinterização. A fase  $\alpha$ -alumina possui valores de resistividade maiores que a da fase mulita e da fase vítrea, já a fase vítrea possui um valor de resistividade menor que a da mulita. Desta forma o aumento da fase vítrea e a diminuição da fase  $\alpha$ -alumina levou, provavelmente, a uma mudança na composição da fase vítrea com a variação da temperatura de sinterização. Esta variação da composição da fase vítrea pode estar ligada a diferença nos valores de inclinação da amostra sinterizada a 1450 °C em relação as temperaturas de 1350 e 1550 °C. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na comparação das representações gráficas de Nyquist, na Figura 5.39.

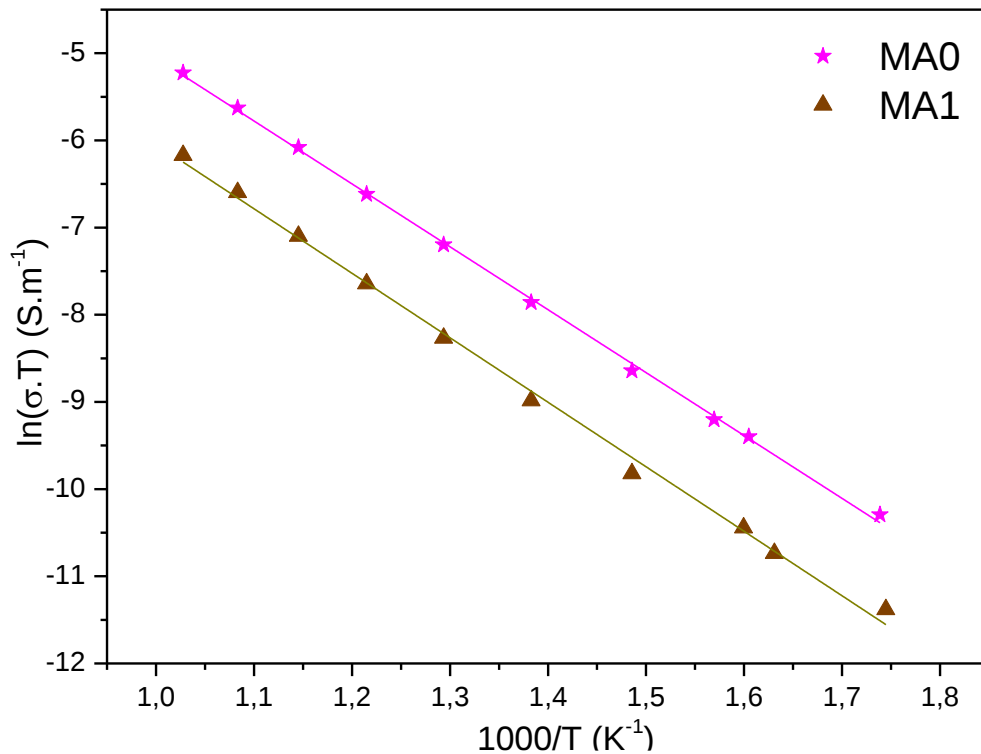
FIGURA 5.42 - Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C.



FONTE: O Autor.

Na Figura 5.43, observa-se que a adição de MgO levou a uma diminuição da condutividade elétrica. As duas composições possuem mulita e  $\alpha$ -alumina residual em sua microestrutura, porém a composição MA1 possui também uma quantidade da fase espinélio, com base na DRX, na Figura 5.24. A presença da fase espinélio na composição MA1 acabou levando a um aumento da resistividade elétrica da composição, por introduzir uma fase com maior resistividade no material. A formação da fase espinélio, também promoveu uma mudança na composição da fase vítrea, que acabou ficando mais rica em Si, portanto mais resistiva. Estes dois resultados levaram a composição MA1 ter uma condutividade menor que a composição MA0.

FIGURA 5.43 - Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições MA0 e MA1 sinterizadas à 1550 °C.

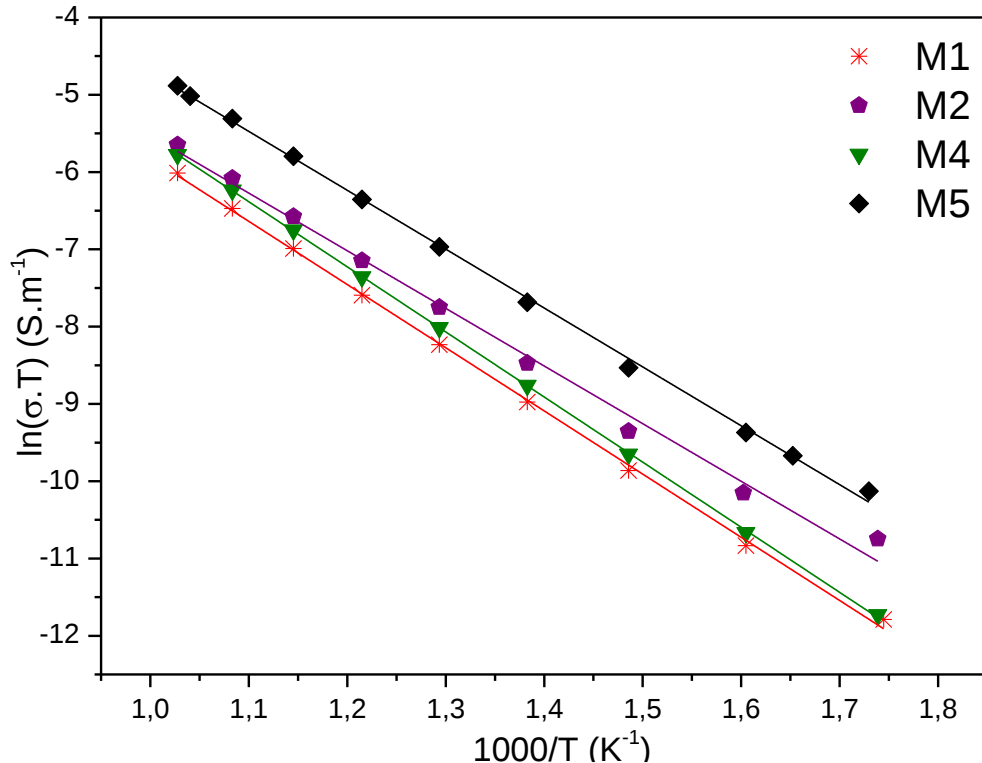


FONTE: O Autor.

Na Figura 5.44, são apresentados os resultados das condutividades em função da adição de MgO. O menor valor de condutividade foi observado para a composição M1, a qual possui a menor quantidade de MgO. Já a composição que apresentou a maior condutividade foi a composição M5, a que possui a maior quantidade de MgO. A condutividade da composição M2 foi maior que da composição M4 a qual possui mais MgO que a M2. Estes resultados mostram que a quantidade de MgO não é o fator que leva a mudança nos valores de condutividade. Entre estas composições a variação na quantidade de MgO levou a uma mudança na microestrutura, como a presença do espinélio nas composições M4 e M5, um aumento crescente na quantidade de  $\alpha$ -alumina de M1 para M5, pela DRX da Figura 5.23, e uma variação na composição da fase vítrea. Somente foi possível verificar o aumento das quantidades de fases cristalinas pelo aumento das intensidades dos picos, não sendo possível quantificar com exatidão a quantidade de cada fase, uma explicação exata do que levou ao comportamento observado para as condutividades das composições M1, M2, M4 e M5, fica prejudicada. Entretanto, as variações na condutividade elétrica parece estar ligada principalmente a composição e a quantidade da fase vítrea presentes nestas composições. Estes resultados estão de

acordo com os encontrados para os valores de resistividade elétrica das mesmas composições, na Figura 5.40.

FIGURA 5.44 - Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições M1, M2, M4 e M5 sinterizadas à 1550 °C.

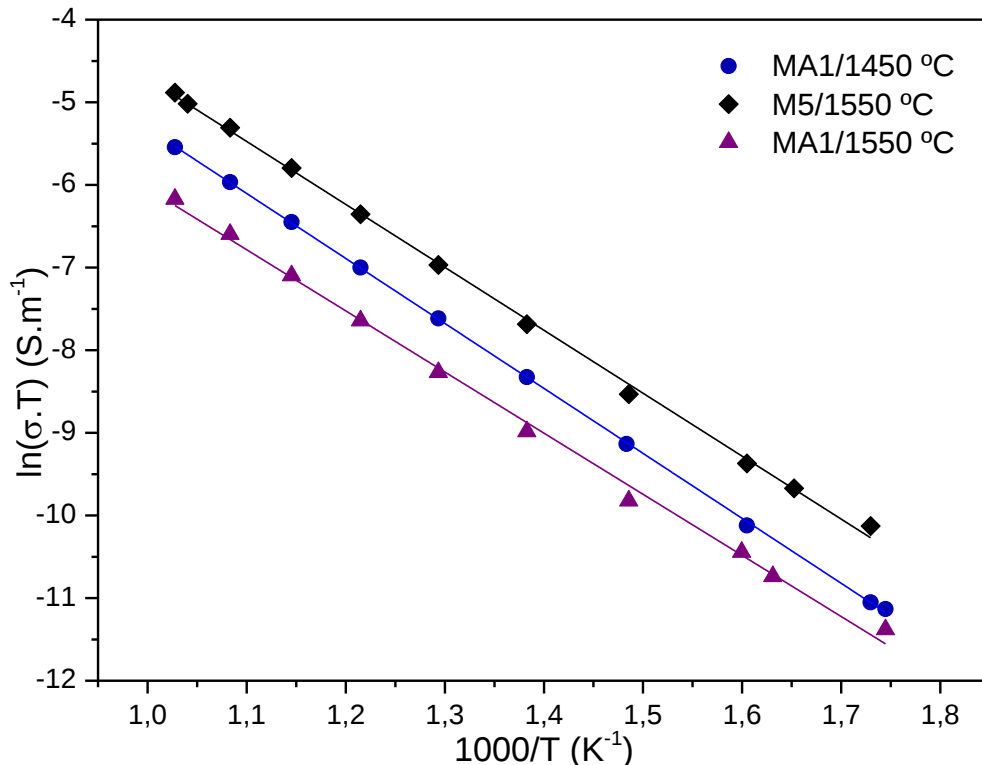


FONTE: O Autor.

Na Figura 5.45, além de uma comparação de composições com porosidades aparentes bem próximas, pode-se fazer uma comparação de composições feitas por misturas diferentes, uma com alumina e outra com hidróxido de alumínio, mas com a mesma quantidade de MgO. Em relação a porosidade, os valores são de 1,91, 1,97 e 1,94 %, das composições MA1 à 1450 °C, M5 e MA1 à 1550 °C, respectivamente. Todas as composições são compostas por mulita,  $\alpha$ -alumina residual e espinélio. As microestruturas são bem diferentes umas das outras, onde na MA1 à 1450 °C (Figura 5.33), é possível observar uma microestrutura densa e relativamente homogênea, porém apresenta bastante fase vítrea entre seus grãos de mulita, enquanto que na composição M5 (Figura 5.31) a microestrutura é formada por grãos anisotrópicos de tamanho grande, com alguns poros de pequeno tamanho espalhados e a presença de fase vítrea entre seus grãos de mulita. E na composição MA1 à 1550 °C (Figura 5.34) consiste de uma microestrutura densa e relativamente homogênea também, porém não foi possível identificar regiões com a existência de fase vítrea entre os grãos de mulita.

Com base nos resultados observados, a composição M5 sinterizada à 1550 °C foi a que apresentou a maior condutividade elétrica. A composição MA1 sinterizada à 1550 °C apresentou uma condutividade menor que a sinterizada a 1450 °C. Novamente, a explicação para estes resultados parece estar relacionada a quantidade e composição da fase vítrea presente nestas composições.

FIGURA 5.45 - Diagrama de Arrhenius das condutividades em função da temperatura para as composições MA1 sinterizadas à 1450 e 1550 °C e M5 à 1550 °C.



FONTE: O Autor.

Na Tabela 5.7, são apresentados os dados de energia de ativação (EA), e de condutividade elétrica das composições MA1 sinterizadas à 1350, 1450 e 1550 °C e composições M1, M2, M4, M5 e MA0 sinterizadas à 1550. São apresentados, também, os dados de Soares et al. [60] e Malki et al. [11].

TABELA 5.7 - Dados de Condutividade Elétrica ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup> e Energia de Ativação (eV) das composições analisadas por espectroscopia de impedância, obtidos a partir da Equação de Arrhenius 3.1, e de estudos feitos por Soares e colaboradores [60] e Malki e colaboradores [11].

|                                      | Temperatura de Ensaio (°C) | Condutividade Elétrica ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup> | EA (eV) |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|---------|
| <b>SOARES et al. [60] 1650 °C/4h</b> | 324                        | $\approx 10^{-5}$                                   | 0,77    |
| <b>MALKI et al. [11] 1625 °C/10h</b> | 300                        | $5 \times 10^{-8}$                                  | 0,68    |
|                                      | 700                        | $\approx 10^{-4}$                                   |         |
| <b>MA1 1350 °C</b>                   | $\approx 324$              | $5,9 \times 10^{-8}$                                | 0,64    |
|                                      | 300                        | $3,8 \times 10^{-8}$                                |         |
|                                      | 700                        | $4,1 \times 10^{-6}$                                |         |
| <b>MA1 1450 °C</b>                   | 300                        | $2,5 \times 10^{-8}$                                | 0,68    |
|                                      | 700                        | $4,02 \times 10^{-6}$                               |         |
| <b>M1 1550 °C</b>                    | 300                        | $1,3 \times 10^{-8}$                                | 0,70    |
|                                      | 700                        | $2,5 \times 10^{-6}$                                |         |
| <b>M2 1550 °C</b>                    | 300                        | $3,75 \times 10^{-8}$                               | 0,64    |
|                                      | 700                        | $3,6 \times 10^{-6}$                                |         |
| <b>M4 1550 °C</b>                    | 300                        | $1,4 \times 10^{-8}$                                | 0,73    |
|                                      | 700                        | $3,2 \times 10^{-6}$                                |         |
| <b>M5 1550 °C</b>                    | 300                        | $6,9 \times 10^{-8}$                                | 0,66    |
|                                      | 700                        | $7,8 \times 10^{-6}$                                |         |
| <b>MA0 1550 °C</b>                   | 300                        | $5,9 \times 10^{-8}$                                | 0,62    |
|                                      | 700                        | $5,5 \times 10^{-6}$                                |         |
| <b>MA1 1550 °C</b>                   | 300                        | $2 \times 10^{-8}$                                  | 0,64    |
|                                      | 700                        | $2,15 \times 10^{-6}$                               |         |

FONTE: O Autor; Adaptado de SOARES, R.M.; SOARES, D.A.W.; HOSKEN, C. M.; MACHADO, W.S.; FERRAZ, W.B.; SABIONI, A.C.S. [60] e MALKI, M.; HOO, C.M.; MECARTNEY, M.L.; SCHNEIDER, H. [11].

Os resultados obtidos por Soares e colaboradores [60], o qual produziu mulita com razão  $Al_2O_3/SiO_2$  de 1,63, com densidade de 2,48 g/cm<sup>3</sup>, mostrou uma energia de ativação de 0,77 eV e uma condutividade elétrica à 324 °C de aproximadamente  $10^{-5}$  ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup>. A amostra MA1 sinterizada à 1350 °C/4h teve uma condutividade elétrica em 324 °C de  $5,9 \times 10^{-8}$  ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup> e energia de ativação de 0,64 eV. Estes resultados mostram que a uma menor temperatura de sinterização, com a adição de MgO, foi alcançada uma menor condutividade elétrica do que o apresentado na literatura, porém a energia de ativação obtida foi menor do que a apresentada na literatura.

No estudo de Malki e colaboradores [11] foi produzida mulita com energia de ativação de 0,68 eV e uma condutividade elétrica à 300 °C de  $5 \times 10^{-8}$  ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup> e a

700 °C uma condutividade de aproximadamente  $10^{-4} (\Omega.m)^{-1}$ . Ao comparar com os resultados obtidos com as amostras analisadas, no geral percebe-se que a condutividade elétrica foi menor do que a obtida por Malki à uma temperatura maior de sinterização e sem o auxílio de aditivos de sinterização. Mostrando que o uso de precursores de alumina e sílica, a adição de MgO, temperaturas mais baixas de sinterização e menor tempo de sinterização promoveram uma menor condutividade elétrica.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.7 para os valores de condutividade e energia ativação encontrados, para as composições deste estudo, observa-se que a presença de MgO causou mudanças na microestrutura que levaram a esta variação nos resultados obtidos. Esta variação nos valores de condutividade e energia de ativação parecem estar ligados principalmente a variação da quantidade e composição da fase vítrea presente em cada composição estudada.

## 6 CONCLUSÃO

Pelos resultados apresentados, pode-se afirmar que a adição de MgO reduziu a temperatura de formação da fase mulita, por aumentar a reatividade entre a sílica e alumina. Além disso, quanto maior o teor de MgO e a temperatura de sinterização, maiores e mais anisotrópicos são os grãos de mulita formados.

Nas composições feitas a partir da mistura de hidróxido de alumínio e sílica coloidal, a mulita foi formada em temperaturas mais baixas (1350 °C) do que a mistura feita com alumina e sílica coloidal (1450 °C).

A adição de MgO também favoreceu a redução da temperatura de densificação do material, aumentando a taxa de retração, independente da quantidade de MgO. A redução da porosidade aparente, em torno de 10 %, foi mais efetiva nas temperaturas de sinterização de 1450 e 1550 °C, por promoverem a densificação por sinterização em fase líquida.

Com quantidades maiores que 3 % em peso de MgO, foi possível observar a presença da fase vítrea nas microestruturas, que favoreceu a redução da porosidade, reforçando e melhorando a resistência mecânica. Na mistura com alumina, as composições MA1 apresentaram maior homogeneidade, densificação e redução da porosidade na microestrutura.

Quanto à formação das fases, com o aumento da quantidade de MgO, houve a formação da fase espinélio, juntamente com a mulita, restando ainda  $\alpha$ -alumina residual.

A adição de MgO juntamente com o aumento da temperatura de sinterização, atuaram de forma efetiva na melhoria da resistência à flexão. A composição MA1 sinterizada à 1450 °C foi a que obteve maior valor de resistência mecânica, no valor de 65,2 MPa, enquanto a que obteve menor valor foi a composição M0 sinterizada à 1450 °C, no valor de 2,8 MPa.

No ensaio de Espectroscopia de Impedância, na representação de Nyquist, foi possível obter apenas um semicírculo associado a apenas um circuito RC, que estão ligados a contribuição apenas do interior do grão, devido ao valor de capacitância encontrado em torno de  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  F.

A condutividade elétrica das composições foi dependente da temperatura, onde quanto maior a temperatura, maior a condutividade, sendo todos os valores coerentes com os encontrados na literatura. O aparecimento de fases, como

espinélio e  $\alpha$ -alumina residual, favoreceram a redução na condutividade elétrica das composições. Além de que o aparecimento da fase vítrea modificou a condutividade elétrica das composições, dependendo da sua quantidade e composição. A composição que obteve os menores valores de condutividade elétrica nas temperaturas de 300 e 700 °C foi a MA1 sinterizada à 1550 °C, com os valores de  $2,11 \times 10^{-8}$  e  $2,15 \times 10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$ , respectivamente. Enquanto a que obteve os maiores valores foi a composição M5 sinterizada à 1550 °C, os valores de  $7,09 \times 10^{-8}$  e  $7,78 \times 10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$ , respectivamente. Quanto aos valores de energia de ativação, a que obteve o maior valor foi a composição M4 sinterizada à 1550 °C, no valor de 0,73 eV, e a que obteve o menor valor foi a composição MA0 sinterizada à 1550 °C, no valor de 0,62.

Ao fazer uma análise geral de todos os resultados obtidos, a melhor combinação de características estruturais, morfológicas e propriedades, está ligada a composição MA1 sinterizada à 1450 °C.

## REFERÊNCIAS

- [1] AKSAY, L.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Eletronic, and Optical Applications. **Journal American Ceramic Society**, v.74, nº10, p.2343-2358, 1991.
- [2] **Mullite.** Disponível em: <  
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/396942/mullite>>. Acesso em:  
 22/04/2018.
- [3] FARIAS, R.M.C.; MENEZES, R.R.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J.E. Fibras e nanofibras de mulita: Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.10, 2015.
- [4] GOUVEIA, G.L.; SOUTO, P.M.; KIMINAMU, R.H.G.A. Microwave fast sintering of mullite cordierite composite. **Cerâmica**, v. 59, p.129-133, 2013.
- [5] LI, J.; TONG, L.; HOU, L.; SHEN, J. Influence of MgO on Properties and Microstructure of Mullite Ceramics Synthesized from Coal Fly Ash. **Advanced Materials Research**, v.295-297, p.969-973, 2011.
- [6] 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.
- [7] KANKA, B.; SCHNEIDER, H. Sintering Mechanisms and Microstructural Development of coprecipitated mullite. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 1239-1249, 1994.
- [8] SEPTAWENDAR, R.; PURWASASMITA, B.S.; NURDIWIJAYANTO, L. A New Synthesis Route of Nano Mullite By Calcining Pulp Precursors. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 47, p. 42-47, 2011.

- [9] MENG, G.; HUGGINS, R.A. The Oxygen Ion Conductivity of Mullite Prepared Using A Wet Chemical Process. **Solid State Ionics**, v. 11, p. 271-278, 1984.
- [10] MALKI, M.; SCHREUER, J.; SCHNEIDER, H. Electrical conductivity of synthetic mullite single crystals. **American Mineralogist**, v.99, p.1104-1108, 2014.
- [11] MALKI, M.; HOO, C.M.; MECARTNEY, M.L.; SCHNEIDER, H. Electrical Conductivity of Mullite Ceramics. **Journal American Ceramic Society**, v.97, p.1923-1930, 2014.
- [12] CHAUDHURI, S.P.; BANDYOPADTHYAY, S.; MITRA, N. Electrical Resistivity of Mullite Obtained by Sintering  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Mixtures. **Interceram**, v. 44, nº 5, p. 300-306, 1995.
- [13] SANAD, M.M.S.; RASHAD, M.M.; ABDEL-AAL, E.A.; EL-SHAHAT, M.F. Mechanical, morphological and dielectric properties of sintered mullite ceramics at two different heating rates prepared from alkaline monophasic salts. **Ceramics International**, v. 39, p. 1547-1554, 2013.
- [14] AKSAF, I.; PASK, J. Stable and Metastable Equilibria in the System  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of American Ceramic Society**, v. 58, n. 11-12, p. 507-512, 1975.
- [15] MAZEL, F.; GONON, M.; FANTOZZI, G. Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 453-461, 2002.
- [16] JOHNSON, B.R.; KRIVEN, W.M.; SCHNEIDER, J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. **Journal of European Ceramic Society**, v. 21, p.2541-2562, 2001.
- [17] GEROTTO, M. CABO, S.S.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microsílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, v. 46, p. 200-209, 2000.

- [18] LIU, K.C. et al. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- $\alpha$ -alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 6, p.1545-1552, 1994.
- [19] MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão. **Cerâmica**, 56, 368-375, 2010.
- [20] BRAGA, A.N.S.; DUARTE-NETO, J.F.; MENEZES, R.R.; LIRA, H.L.; NEVES, G.A. Síntese de Mullita pelo Processo Sol-Gel: Uma Revisão da Literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.9,n.2, 60-73. 2014.
- [21] VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F.D.; BALASUBRAMANIAN, M. Effect of MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Boehmite Additives on the Sintering Behavior of Mullite Formed from Kaolinite-reactive Alumina. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 142, p.275-281, 2003.
- [22] MONTANARO, L.; ESNOUF, C.; PERROT, C.; THOLLET, G.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid. **Journal American Ceramic Society**, 83, p. 189-196, 2000.
- [23] SACKS, M.D. et al. Effect of composition on mullitization behavior of  $\alpha$ -alumina/silica microcomposite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p.663-672, 1997.
- [24] ESHARGHAWI, A., PENOT, C., NARDOU, F. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 29, p.31-38, 2009.
- [25] LEE, W.E., JAYASEELAN, D.D., ZHANG, S. Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, p. 1517-1525, 2008.
- [26] LEE, W.E., IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 21, p. 2583-2586, 2001.

- [27] PASK, J.A. Importance os Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  System. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p.101-108, 1996.
- [28] LAZAREVA, S.V.; SHIKINA, N.V.; TATAROVA, L.E.; ISMAGILOV, Z.R. Synthesis of High-Purity Silica Nanoparticles by Sol-Gel Method. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, v. 19, p. 295-302, 2017.
- [29] ISMAEL, M.R.; VALENZUELA, F.A.O.; POLITO, L.A.; PANDOLFELLI, V.C. Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal. **Cerâmica**, v. 53, p. 314-318, 2007.
- [30] DELLA, V.P. **Síntese e Caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz**. 2005. 146f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [31] BRASILEIRO, M. I. **Síntese de Mulita por Microondas Utilizando Composições Contendo Resíduo de Caulim**. Abril/2010. 128f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, 2010.
- [32] SOUTO, P.M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.G.H.A. Evaluation of the Influence os  $\text{MgO}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the Fast Sintering of the Mullite. **Materials Research**, 18(1), p. 42-53, 2015.
- [33] ATISIVAN, R.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Porous mullite preforms via fused deposition. **Journal American Ceramic Society**, v.84, n.1, p.221-223, 2001.
- [34] HOU, Z.; CUI, B.; LIU, L.; LIU, Q. Effect of the Different Additives on the Fabrication of Porous Kaolin-based Mullite Ceramics. **Ceramics International**. 2016.
- [35] ISMAIL, M.G.M.U.; TSUNATORI, H.; NAKAI, Z. Preparation of  $\text{MgO}$ -Doped Mullite by Sol-Gel Method, Powder Characteristics and Sintering. **Journal Materials Science**. v. 25, p. 2619-2625, 1990.

- [36] CHANDRAN, R.G.; CHANDRASHEKAR, B.K.; GANGULY, C.; PATIL, K.C. Sintering and microstructural investigations on combustion processed mullite. **Journal Europe Ceramic Society**, 16, p.843-849, 1996.
- [37] MONTANARO, L.; TULLIANI, J.M.; PERROT, C.; NEGRO, A. Sintering of industrial mullites. **Journal American Ceramic Society**, 17, 1715-1723, 1997.
- [38] SOUTO, P.M.; MENEZES, R.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sintering of Commercial Mullite Powder: Effect of MgO Dopant. **Journal of Materials Processing Technology**. v.209, 548-553. 2009.
- [39] HOU, Z.; CUI, B.; LIU, L.; LIU, Q. Effect of the Different Additives on the Fabrication of Porous Kaolin-based Mullite Ceramics. **Ceramics International**. 2016.
- [40] DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; ZHOU, J.; JI, Z.; WANG, J.; MENG, G. Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition. **Journal of the European Ceramic Society**, 31, p. 687-695, 2011.
- [41] HERAIZ, M.; MERROUCHE, A.; SAHEB, N. Effect of MgO addition and sintering parameters on mullite formation through reaction sintering kaolin and alumina. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, n.6, p. 285-290, 2006.
- [42] BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2ª. Hoboken, NJ, USA : A John Wiley & Sons, Inc., 2005. ISBN: 978-0-471-71622-8.
- [43] CHINAGLIA, D.L.; GOSSI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R. Espectroscopia de Impedância no Laboratório de Ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.30, n.4, 4504, 2008.
- [44] RODRIGUES, C.H.; GUERRA, J.L.S. Implementação da Técnica de Espectroscopia de Impedância para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos. **Horizonte Científico**, v.9, n.2, 2015.

[45] **Espectroscopia de Impedância de Materiais Cerâmicos Avançados.** Disponível em: <http://bv.fapesp.br/pt/auxilios/10046/espectroscopia-de-impedancia-de-materiais-ceramicos-avancados>. Acesso em 03/04/2018.

[46] JIANG, S.P.; LOVE, J.G.; BADWAL, S.P.S. Electrochemical Techniques in Studies Of Solid Ionica Conductors. **Key Engineering Materials**, v.125-126, p.81-132, 1997.

[47] TADOKORO, S.K.; MUCCILLO, E.N.S. Microestrutura e condutividade elétrica em  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  (R=Pr,Tb). **Cerâmica**, v.53, n.325, 2007.

[48] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373-17:** Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products. 2017.

[49] JÚNIOR, O.S.L.; CAVALCANTI, R.M.; MATOS, T.M.; VENÂNCIO, J.B.; BARROS, I.B.; JÚNIOR, V.F.V.; BARROS, I.C.L. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. **Química Nova**. vol.36, nº9, 2013. São Paulo.

[50] SILVA, F.M.N.; LIMA, E.G.; RODRIGUES, M.G.F. Influência da Calcinação nas Transformações de fase Gibsita-Boemita-Gama/Alumina. **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.69-79, 2016.

[51] LIMA, R.C. **Pigmentos Nanométricos de Alumina Dopada com Ferro, Níquel e Manganês.** 2006. 119f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2006.

[52] NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; OKUTANI, T. Preparation and properties of  $\text{SiO}_2$  from Rice Hulls, **Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi**, 97 [8] 842-9, 1989.

[53] VIEIRA COELHO, A.C. et al. Surface área, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursors. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 183-189, 2007.

[54] MEDEIROS, S.G.; DUTRA, R.P.S.; GRILO, J.P.F.; MARTINELLI, A.E.; PASKOCIMAS, C.A.; MACEDO, D.A. Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulinítica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**. vol.62, nº363, 2016. São Paulo.

[55] KHAN, N.; DOLLIMOREY, D.; ALEXANDER, K.; WILBURN, F.W. The origin of the exothermic peak in the thermal decomposition of basic magnesium carbonate. **Termochimica Acta**. nº367-368, p.321-333, 2001.

[56] MAGLIANO, M.V.M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários**. 2009. 143 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[57] **Formulações de Materiais Cerâmicos**. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1628853/mod\\_resource/content/1/Formulas%20de%20materiais%20ceramicos.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1628853/mod_resource/content/1/Formulas%20de%20materiais%20ceramicos.pdf)>. Acesso em 04/07/18.

[58] ARANTES, V.L.; SOUSA, L.L.; SALOMÃO, R. Cerâmicas porosas à base de mulita obtida por meio de sinterização reativa de alumina e mulita eletrofundida para utilização como isolante elétrico. In: **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.1023-1035, 2016.

[59] PIVA, D.H.; PIVA, R.H.; VENTURINI, J.; MORELLI, M.R.; BERGMANN, C.P. Microestrutura, fases cristalinas e propriedades elétricas de porcelanas aluminosas contendo diferentes concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas em atmosfera redutora e oxidante. **Cerâmica**, v. 61, p. 374-382, 2015.

[60] SOARES, R.M.; SOARES, D.A.W.; HOSKEN, C. M.; MACHADO, W.S.; FERRAZ, W.B.; SABIONI, A.C.S. Comportamento Elétrico de Mulita Obtida do Topázio. *In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, p.1-13, 2005.