UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LEANDRO FERNANDES

**Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de
mulita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura.**

São Carlos
2018

LEANDRO FERNANDES

**Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de
mulita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura.**

Versão Corrigida

Original na Unidade

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Rafael Salomão

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F437d Fernandes, Leandro
Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de mulita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura. / Leandro Fernandes; orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Cerâmicas porosas. 2. mulita . 3. sílica amorfa sintética. 4. óxido de alumínio. 5. microestrutura. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **LEANDRO FERNANDES**.

Título da tese: Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de mullita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura".

Data da defesa: 16/04/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Marcello Rubens Barsi Andreatta**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Marcelo Dezena Cabreton**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADO

Prof. Dr. **Rodolfo Foster Klein Gunnewiuk**
(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

**Dedico este trabalho a minha mãe (*in memoriam*)
e minha avó (*in memoriam*), com amor,
admiração e gratidão por sua compreensão,
carinho, presença e incansável apoio ao
longo do período de elaboração deste trabalho.**

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade de realização do curso de Doutorado, pela infraestrutura e formação acadêmica.

Ao CNPq pelo suporte financeiro, na forma de bolsa de estudos (Processo: 142372/2014-5, Projeto: 870346/1997-0), para o desenvolvimento desse trabalho.

A Fapesp pelo apoio ao Projeto Jovem Pesquisador (2010/19274-5) do qual este trabalho faz parte.

Ao Prof. Dr. Rafael Salomão pela orientação, confiança e paciência. Que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual;

Às empresas que forneceram materiais-primas, dentre elas a) Elkem (Noruega), Almatís (Brasil e Alemanha), Rhodia Solvay (Brasil) e Denka (Japão).

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM-EESC). Ao Grupo de Pesquisa “Soluções integradas em manufatura e materiais cerâmicos” (SIMMaC) pelo uso dos laboratórios para a fabricação e preparação das composições das Cerâmicas deste trabalho.

Ao professor Dr. João Manuel de Almeida Rollo, coordenador do Laboratório de Análise Térmico pela ajuda no uso dos equipamentos; aos professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação, em especial: Vera Lúcia Arantes, Eduardo Bellini, Jonas de Carvalho e Waldek Wladimir Bose Filho;

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC-USP, Pedro Di Lorenzo, Wagner Correr, João Bernardi e Douglas Bon pela ajuda na realização deste trabalho experimental;

Ao secretário de Pós-graduação Victor Luiz Barioto;

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP: Lucíola, Adriane Damasceno, Marcelo Bacha, Roger, Vivian Cezarino, Ricardo Foresto, Pedro, Raul, Mirian, Lígia, Samuel, Russo, Cezar Arruda e todos os outros que possa ter esquecido. Muito obrigado pelo companheirismo, amizade e boas conversas;

A minha avó Amélia Gouveia Fernandes e minha mãe Regina Aparecida Fernandes (*in memoriam*) por acreditarem em mim. Pela exemplar educação dada e por serem responsáveis por tudo que sou, obrigado por estarem sempre presentes na minha vida.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

Na vida, para erros, há o perdão. Para os fracassos, chance. Para os amores impossíveis, tempo. Não deixe que a saudade sufoque, Que a rotina acomode, Que o medo o impeça de tentar... Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando do que sonhando, fazendo do que planejando, vivendo que esperando. Porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu...

Fernando Pessoa

Se, a princípio, a idéia não é absurda, então não há esperança para ela.

Albert Einstein

PUBLICAÇÕES

- 1 - **FERNANDES, L.**; SALOMÃO, R. Preparation and Characterization of Mullite-Alumina Structures Formed *In Situ* from Calcined Alumina and Different Grades of Synthetic Amorphous Silica. Materials Research. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0783> (IN PRESS).
- 2 - **FERNANDES, L.**; SALOMÃO, R. Porous co-continuous mullite structures obtained from sintered aluminum hydroxide and synthetic amorphous silica. Journal of the European Ceramic Society, v. 37, p. 2849-2856, 2017.
- 3 - SALOMÃO, R. **FERNANDES, L.** ; ARRUDA, C. ; SOUZA, A. D. V. . Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 35, p. 803-812, 2015.
- 4 – SOUZA, A.D.V. ; SOUZA, L.L. ; **FERNANDES, L.** ; Cardoso, P.H.L. ; Salomão, Rafael . Al₂O₃-Al(OH)₃-Based castable porous structures. Journal of the European Ceramic Society, v. 35, p. 1943-1954, 2015.
- 5 – SOUZA, L.; SOUZA, A.D.V.; **FERNANDES, L.**; ARANTES, V. L.; SALOMÃO, R. Development of densification-resistant castable porous structures from *in situ* mullite, Ceramics international, v. 41, p. 9443-9454, 2015.
- 6 – **FERNANDES, L.**; ARRUDA, C.; SOUZA, A. D. V.; SALOMÃO, R. Characterization of synthetic amorphous silica grades for use in ceramic industry. Interceram, v. 63, p. 220-224, 2014.
- 7 – SALOMÃO, R.; SOUZA, A. D. V.; **FERNANDES, L.**; ARRUDA, C. Advances in nanotechnology for refractories: When very small meets hot, heavy, and large. American Ceramic Society Bulletin, v. 92, p. 22-27, 2013.
- 8 – SALOMÃO, R.; SOUSA, L. L.; ARANTES, V. L.; **FERNANDES, L.**; SOUZA, A. D. V. Porous Ceramics In the Al₂O₃-Al(OH)₃ System. In: 13th Biennial Worldwide Congress on Refractories - UNITECR 2013, 2013. Proceedings of the 13th Biennial Worldwide Congress on Refractories - UNITECR 2013, 2013. p 001028-001033.
- 9 – SALOMÃO, R.; ARRUDA, C.; SOUZA, A. D. V.; **FERNANDES, L.** Novel insights into MgO hydroxylation effects of testing temperature, samples, volume and solid load. Ceramics International, 2014.
- 10 – **FERNANDES, L.**; SALOMÃO, R.; Formação de mullita (3Al₂O₃.2SiO₂) *in situ* a partir de diferentes tipos de Sílicas Amorfas Sintéticas (SAS's). In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58º Congresso Brasileira de Cerâmica, 2014.

11 – LUCIOLA, L.; SOUZA, A. D. V.; **FERNANDES, L.**; ARANTES, V.; Salomão, Rafael . Cerâmicas porosas à base de ACF-mulita para utilização como isolante térmico. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

12 – SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C.; **FERNANDES, L.**; SALOMÃO, R. Nanotecnologia em materiais refratários: Uma revisão crítica. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

13 – SALOMÃO, R.; **FERNANDES, L.**; LUCIOLA, L.; SOUZA, A. D. V.; ARANTES, V. L. O Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ e Sua Utilização Na Preparação de Estruturas Porosas: Uma Revisão Bibliográfica. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica/5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013, Natal. Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2013.

14 – SALOMÃO, R.; **FERNANDES, L.**; LUCIOLA, L.; SOUSA, L. L. ; SOUZA, A. D. V.; ARANTES, V. Desenvolvimento e Caracterização de Cerâmicas Porosas à Base de ACF-Mulita. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica/5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013, Natal. Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2013.

RESUMO

FERNANDES, L. **Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de mulita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura.** 95p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Mulita é um aluminossilicato com aplicações em sistemas de altas temperaturas como filtração de gases, elemento estrutural, suporte catalítico e isolante térmico. Na natureza, a mulita é pouco abundante e por este motivo é sintetizada via reação do estado sólido entre precursores contendo alumina e sílica. Nesta tese foi estudado o efeito de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (sílica precipitada, microsílica, sílica da casca de arroz e sílica da cinza da casca de arroz). Resultados obtidos demonstraram que quanto maior for a porosidade interna das partículas maior é o ganho em módulo de ruptura em flexão. No caso da microsílica, a presença de contaminantes foi determinante para obter a formação de fase vítrea viscosa, obtendo um material com baixa porosidade e elevado módulo elástico e de ruptura em flexão. Com o objetivo de aumentar a porosidade das estruturas de mulita, utilizou-se sílica com elevado tamanho médio de partículas ($> 5 \mu\text{m}$) e com ($> 99 \%$). Os resultados demonstraram que a porosidade obteve valor entre 20 a 30 %, com ganho em módulo de ruptura em flexão (72 MPa). Apesar dessa baixa porosidade, a vantagem é que estes poros são revestidos pela sílica o que confere controle da microestrutura e estabilidade frente a sinterização, além de ser reprodutível. Diferentes proporções molares de sílica foram estudadas (de 3A-0S até 3A-2S), dois diferentes tamanhos de partículas de alumina calcinada, uma fina e outra grossa. Os resultados mostraram que utilizando alumina grossa é possível obter uma porosidade maior contudo com menores propriedades mecânicas. Diferentemente dos resultados mostrados em outros trabalhos, verificou-se que uma pequena quantidade de sílica (0,25 % em mol ou 3A-0,25S) , já prejudica a densificação da alumina, tal efeito foi explicado pelo concentração de fase viscosa nos contornos de grão que dificulta a densificação das partículas de alumina. Utilizando hidróxido de alumínio, e fazendo a sua pré-sinterização foi possível obter estruturas de mulita com porosidade de 55 %, e com módulo de ruptura em flexão de 16 MPa e com retração linear térmica de 5 %, desta forma, aliou alta porosidade com boas propriedades mecânicas, sem necessidade de uso de agentes porogênicos ou geradores de vapores tóxicos, e tecnologicamente formou um produto com grande potencial para uso em isolamento térmico primário.

Palavras-chave: Cerâmicas porosas, mulita, sílica amorfa sintética, óxido de alumínio e microestrutura.

ABSTRACT

FERNANDES, L. **Development and control of the microstructure of ceramics based on mullite formed *in situ* for application in thermal insulation.** 95 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Mullite is an aluminosilicate with applications in high-temperature systems such as gas filtration, structural element, catalytic support and thermal insulation. In nature, mullite is not abundant and is therefore synthesized via the solid-state reaction between precursors containing alumina and silica. In this thesis, the effect of different types of synthetic amorphous silicas (precipitated silica, microsilica, silica from rice husk and silica from rice husk ash) was studied. Results obtained showed that the larger the internal porosity of the particles, the greater the gain in modulus of rupture in flexion. In the case of the microsilica, the presence of contaminants was determinant to obtain the formation of viscous glassy phase, obtaining a material with low porosity and high elastic modulus and rupture in flexion. In order to increase the porosity of the mullite structures, high particle size ($> 5 \mu\text{m}$) and ($> 99\%$) silica were used. The results showed that the porosity obtained a value between 20 to 30%, with the gain in modulus of rupture in flexion (72 MPa). In spite of this low porosity, the advantage is that these pores are coated by silica, which gives control of the microstructure and stability to sintering, in addition to being reproducible. Different molar ratios of silica were studied (from 3A-0S to 3A-2S), two different particle sizes of calcined alumina, one fine and one coarse. The results showed that using coarse alumina it is possible to obtain a higher porosity with lower mechanical properties. Differently, from the results shown in other works, it was verified that a small amount of silica (0.25 mol% or 3A-0.25 S), already affects the densification of alumina, this effect was explained by the concentration of viscous phase in the contours of grain which hinders the densification of the alumina particles. Using aluminum hydroxide, it was possible to obtain mullite structures with 55 % porosity and with a modulus of rupture in flexion of 16 MPa and linear thermal retraction of 5 %, thus allying high porosity with good mechanical properties, no need for porogenic agents or toxic vapors, and technologically formed a product with great potential for use in primary thermal insulation.

Keywords: Porous ceramics, mullite, synthetic amorphous silicas, oxide aluminum and microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	32
Figura 2: Fluxograma experimental para a obtenção e caracterização de estruturas de mulita com a utilização de sílicas amorfas sintéticas.....	42
Figura 3: Obtenção de mulita porosa a partir de hidróxidos de alumínio pré-sinterizado e microsílica.....	44
Figura 4: Imagens de MEV-FEG: a) SPR, b) MCS, c) SCA, c1) ampliação SCA, d) SCC e d1) ampliação SCC.....	50
Figura 5: Imagens de MET (em detalhe a difração de elétrons) de sílicas amorfas sintéticas: a) SPR, b) SCA, c) SCC e d) MCS.....	51
Figura 6: a) Módulo elástico (E; GPa) e b) módulo de ruptura em flexão (MOR; MPa) em função da porosidade total geométrica (PTG; %) das amostras de mulita preparadas com MCR; SCC; SPR; SCA e referência ACF e sinterizadas a 1100 °C e 1500 °C.....	53
Figura 7: Variação dimensional térmica linear das amostras preparadas com diferentes sílicas amorfas sintéticas durante aquecimento inicial até 1500°C.....	55
Figura 8: Difratoograma de raios X das estruturas tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C, onde: a) M-SCC; b) M-SCA; c) M-MCS e d) M-SPR; fases cristalinas presentes: (C) α -alumina (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).....	57
Figura 9: Imagens de MEV das superfícies de fratura das estruturas obtidas pela combinação de alumina calcinada fina e diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C.....	58
Figura 10: Módulo de ruptura em flexão das amostras tratadas termicamente a 1100 °C e 1500°C em função da ASE das partículas de sílica utilizadas.....	59
Figura 11: Módulo de ruptura em flexão das estruturas tratadas termicamente a 1100°C e 1500°C em função da PI das partículas de sílica utilizadas.....	59
Figura 12: Propriedades físicas a) porosidade total geométrica, b) módulo de ruptura em flexão e módulo elástico das amostras preparadas como microsílica como recebida (MCS) e purificada (MST) e tratadas termicamente a 1100°C e 1500°C (A = Al_2O_3 ; S = SiO_2).....	62
Figura 13: Difração de raios-x das estruturas de mulita preparadas com sílica tratada MST e tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C. Fases cristalinas presentes: (C) corundum (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).....	64
Figura 14: Difratoograma de raios X das estruturas de mulita preparadas com sílica MCS tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C, onde: fases cristalinas presentes: (C) corundum (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).....	65
Figura 15: Comparação do difratograma de raios-x das estruturas de mulita preparadas com sílica MST e MCS e tratadas termicamente a 1500 °C, onde: fases cristalinas presentes: (C) corundum (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).....	66

Figura 16: Imagens de MEV das amostras tratadas termicamente em 1500 °C/3 horas, após polimentos e ataque térmico para revelação dos grãos em 1400 °C por 30 minutos.....	67
Figura 17: Imagens de MEV em maior magnificação das amostras tratadas termicamente em 1500 °C/3 horas, após polimento e ataque térmico para revelação dos grãos em 1400 °C por 30 minutos.....	68
Figura 18: Medidas de porosidade total geométrica (PTG; %), módulo de ruptura em flexão (MOR; MPa) e módulo elástico (E; GPa), para diferentes composições de sílica SAF (a; b; c) e MCS (d; e; f).....	71
Figura 19: a) Porosidade total geométrica; b) módulo de ruptura em flexão; e c) módulo elástico das amostras preparadas com ACF-MCS e ACG-MCS em função da proporção molar de sílica.....	73
Figura 20: Difração de raios-x das estruturas tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C para amostras de mulita preparada com SAF. Fichas utilizadas: M = Mulita (JCPDS n° 15-0776); C = Corindon (JCPDS n° 43-1484); S = Cristobalita (JCPDS n° 39-1425).....	75
Figura 21: Imagem de MEV das superfícies de fratura das amostras de mulita preparadas com sílica amorfa fundida (SAF) e tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C por 3 h.....	77
Figura 22: Imagens de MEV das: a) Partículas de SAF, b) mulita (3A-2S) preparada com SAF-ACF, sinterizada a 1100 °C por 3 h e c) mapeamento correspondente indicando o silício (Si; vermelho).....	78
Figura 23: Comparação do IPS calculado com distâncias pelo MEV.....	80
Figura 24: Distância de separação entre as partículas (IPS) em função da fração volumétrica das partículas.....	81
Figura 25: Imagem de MEV das partículas de hidróxido de alumínio tratadas termicamente a 1500 °C por 5 horas.....	83
Figura 26: a) Módulo elástico e b) Módulo de ruptura em flexão (MPa) em função da porosidade total geométrica (PTG; %) das amostras HA e HA-MCS. Obs: NM: Não mensurável, pois, o seu limite está abaixo do qual não é possível medir as propriedades mecânicas com precisão.....	85
Figura 27: Difrátograma de raios X das amostras com HA puro e HA-MCS, tratadas termicamente em 1100, 1300 e 1500 °C por 3 horas de patamar. Fases presentes: (C) corundum (JCPDS n° 10-0173); (S) cristobalita (JCPDS n° 39-1425); (M) mulita (JCPDS n° 15-0776).	86
Figura 28: Imagens de MEV, obtidas das amostras das estruturas de HA sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C após ruptura em flexão.....	87
Figura 29: Imagens de MEV-FEG, obtidas das amostras das estruturas de HA e HA+MCS sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C após ruptura em flexão.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições testadas.....	43
Tabela 2: Características das matérias-primas utilizadas.....	48
Tabela 3: Características das matérias-primas utilizadas.....	60

LISTA DE SIGLAS

SAS's – Sílicas amorfas sintéticas.

SiO₂ – Dióxido de silício.

MEV-FEG – Microscópio eletrônico de varredura como canhão de emissão de campo.

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva.

SPR – Sílica precipitada a partir do silicato de sódio (Rhodia-Solvay, Brasil).

SCA – Sílica extraída da casca “*in natura*” de arroz.

SCC – Sílica extraída da cinza da casca de arroz.

MCS – Microssílica (Elken, Noruega)

SAF – Sílica amorfa fundida.

MST – Microssílica tratada.

M-SPR - Mulita preparada com sílica SPR.

M-SCA – Mulita preparada com sílica SCA.

M-SCC – Mulita preparada com sílica SCC.

M-MCS – Mulita preparada com sílica MCS.

M-SAF – Mulita preparada com sílica SAF.

M-MST – Mulita preparada com sílica MST.

ACF – Alumina calcinada fina.

ACG – Alumina calcinada grossa.

HA – Hidróxido de alumínio.

HA1500 – Hidróxido de alum

ρ – Densidade real (g.cm⁻¹).

DAG – Densidade aparente geométrica (em g.cm⁻³).

PTG – Porosidade total geométrica (%).

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

DRX – Difração de raios-X.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM – American Society For Testing and Materials.

ASE – Área superficial específica.

VTP – Volume total de poros.

DP – Diâmetro de poros.

BET – Método de ensaio para a determinação da ASE (Brunauer-Emmett-Teller).

PVB – Polivinil Butiral.

PVA – Polivinil álcool.

E – Módulo elástico.

MOR – Módulo de ruptura em flexão.

RL – Retração linear térmica.

PI – Porosidade interna da partícula.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1. Características e aplicações da mulita	31
2.2. Mulita obtida <i>in situ</i>	32
2.3. Sílicas amorfas sintéticas-SAS's como matérias-primas para mulita	33
2.3.1. Sílica precipitada do silicato de sódio (SPR)	34
2.3.2. Sílica extraída de biomassas (casca de arroz, SCA e cinza da casca do arroz, SCC).....	34
2.3.3. Microsílica (MCS)	35
2.4. Obtenção de cerâmica porosa	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Matérias primas	39
3.2. Caracterizações das matérias primas.	39
3.3. Preparação de sílicas extraídas da casca de arroz e de cinza da casca de arroz	40
3.4. Procedimento para a lavagem da microsílica (MCS), produzindo microsílica tratada MST).....	41
3.5. Preparação das estruturas de mulita <i>in situ</i> a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas.	41
3.6. Preparação das estruturas de mulita <i>in situ</i> a partir de microsílica com diferentes níveis de impurezas.....	42
3.7. Preparação das estruturas de mulita <i>in situ</i> a partir de sílicas amorfas sintéticas com diferentes tamanhos de partículas.....	43
3.8. Preparação de estruturas de mulita porosa a partir de MCS e hidróxido de alumínio fino pré-sinterizado.	43
3.9. Caracterização das estruturas de mulita formada <i>in situ</i>	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Caracterização das sílicas amorfas sintéticas.	47
4.2. Efeito dos diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas na formação de mulita <i>in situ</i>	52
4.3. Efeito da presença de impurezas da microsílica (MCS vs MST), na formação de mulita... ..	60
4.4. Efeito dos diferentes tamanhos das partículas de sílica (SFA vs MCS) e alumina (ACF vs ACG) na formação da mulita.	70
4.5. Efeito do hidróxido de alumínio na formação de estruturas porosas	82
4.5.1. Estruturas de mulita porosa obtidas, a partir de hidróxido de alumínio (HA) pré-sinterizado e microsílica (MCS).	83
5. CONCLUSÃO.....	87
6. REFERÊNCIAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é uma matéria-prima cerâmica muito utilizada na indústria principalmente como material refratário para utilização em temperaturas elevadas ($T > 1000^\circ\text{C}$) devido às suas propriedades físicas. Dentre elas destacam-se: baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), condutividade térmica ($k = 2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), expansão térmica ($4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e elevada estabilidade química (SCHNEIDER; EBERHARD, 1990) (BARTSCH et al., 1999). Em comparação com outras matérias-primas cerâmicas utilizadas nas mesmas aplicações, como alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e magnésia (MgO), a mulita apresenta ainda maior resistência ao choque térmico, em parte também por sua elevada energia de fratura. Rara na forma natural, a mulita pode ser sintetizada por meio de diversas rotas, como o método sol-gel (DIVISION; CEMENT, 1987) e o método da hidrólise e coprecipitação (ZHOU et al., 1996). Nesses processos, a obtenção de partículas homogêneas e de características físicas controláveis permite a formação desse composto em temperaturas inferiores a 1000°C . Contudo, apresentam como desvantagens tecnológicas o elevado custo dos reagentes, procedimentos complexos e o baixo volume de produção. O método mais empregado industrialmente para a produção de mulita é a reação no estado sólido que consiste na eletrofusão da sílica cristalina (quartzo) com bauxita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) em temperaturas elevadas (acima de 2000°C).

De forma geral, a obtenção de peças densas de mulita requer elevadas pressões de compactação e longos tempos de tratamento térmico. Isso ocorre pois a mulita apresenta dificuldade intrínseca para densificar devido à complexidade de sua estrutura cristalina frente aos processo de interdifusão dos íons Al^{3+} e Si^{4+} (SARUHAN et al., 1996a). Esse efeito, embora deletério para aplicações termomecânicas e refratárias, possui forte apelo para produção de estruturas porosas, onde resistência à densificação é uma propriedade fundamental para manutenção da porosidade. Com base nesse comportamento, trabalhos recentes do Grupo de Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos” (SIMMaC) demonstraram que cerâmicas porosas à base de mulita podem ser empregadas como isolantes térmicos para altas temperaturas (acima de 1500°C). (DE SOUSA; SALOMÃO; ARANTES, 2017), Em tais estruturas, a mulita foi obtida por meio de reações *in situ*, isto é, a partir de sílica amorfa e hidróxido de alumínio como agente porogênico, em uma única etapa de aquecimento. Além do isolamento térmico em altas temperaturas, diversas aplicações estão sendo associadas às cerâmicas porosas, como suporte de reações catalíticas, filtração de partículas dos gases de exaustão de motores a diesel e filtração de gases quentes e corrosivos (GAUCKLER et al., 1985), (STUDART et al., 2006).

A mulita obtida *in situ* apresenta limitação das taxa de difusão entre os componentes sílica e alumina. Diversos estudos avaliaram parâmetros como estrutura cristalina, tamanho de partículas, presença de impurezas e cinética de tratamento térmico impactam esse processo, particularmente, na obtenção de partículas de mulita para posterior conformação e obtenção de peças densas (SACKS; BOZKURT; SCHEIFFELE, 1991),(MAZDIYASNI; BROWN, 1972),(MAH; MAZDIYASNI, 1983). A investigação desses fatores para a obtenção *in situ* de estruturas porosas, no entanto, foi muito menos explorada. Entre as principais diferenças pode-se destacar o fato de que a estrutura final deve alcançar, após a sinterização, simultaneamente elevada porosidade e níveis de propriedades mecânicas compatíveis com seu desempenho final, não sendo possíveis operações de retrabalho. Deve-se destacar ainda que, para obtenção de tais estruturas porosas, o grau de compactação e proximidade das partículas reagentes deve ser baixo, dificultando os processos de difusão.

Como base nessas considerações, esta tese de doutorado teve como Objetivo Principal *estudar a formação in situ de estruturas porosas à base de mulita pelo método de reação no estado sólido entre novas fontes de sílica amorfa sintética e alumina para aplicação como isolante térmico de alta temperatura*. Tais estruturas devem ter como características principais: a) serem formadas majoritariamente por mulita para que se obtenha os benefícios da resistência química e à densificação; b) poros com tamanhos médios entre 0,5 – 5 μm e porosidade acima de 40 % para maximizar a capacidade de isolamento térmico (VIVALDINI et al., 2014); c) níveis mínimos de módulo elástico flexural e de ruptura à flexão, respectivamente, acima de 2 GPa e 2 MPa, para garantir sua durabilidade ao longo dos processos de uso; e d) baixa retração linear térmica (abaixo de 10%) para facilitar o processo de instalação e sinterização *in situ*.

Como Objetivos Específicos, foram estudados os efeitos da a) *presença de impurezas (em especial Na_2O e Fe_2O_3)*, b) *da variação da razão molar entre sílica e alumina (de 0, sem sílica, até 3A-2S, composição estequiométrica para mulita)*, c) *de diferentes tamanhos médios de partículas de sílicas amorfas sintéticas (sílica da casca de arroz, sílica da cinza da casca de arroz, sílica precipitada e microsílica) em alumina calcinada (fina e grossa) na evolução da microestrutura e propriedades físicas (porosidade total geométrica, variação térmica linear, módulo elástico e módulo de ruptura em flexão) das estruturas de mulita porosa obtidas durante o aquecimento inicial (até 1500 °C)*.

Propomos um novo método para geração de mulita porosa utilizando hidróxido de alumínio previamente sinterizado e sílica amorfa sintética que permitiu obter estruturas com

elevada porosidade total (55 %), excelentes níveis de propriedades mecânicas ($MOR = 16 \text{ MPa}$) e baixíssima variação dimensional durante o aquecimento inicial ($RL = 5 \%$).

O desenvolvimento deste trabalho resultou em 4 publicações em periódicos internacionais de seletiva político editorial e classificação Qualis A1, A2 e B1, além de 4 trabalhos publicados em Anais de eventos nacionais e internacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Características e aplicações da mulita.

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é uma das principais matérias-primas da indústria cerâmica e tem sido utilizada principalmente em materiais refratários devido às suas elevada resistência a corrosão e ao choque térmico, além de versatilidade para produzir diversas microestruturas (DENG et al., 2001), (ANGGONO, 2005), (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). Ela é um composto formado quando sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) utilizados precursores quimicamente sintetizados de alta pureza e reduzido tamanho de partícula se combinam em temperaturas entre 850 °C até 1350 °C (BRAGA et al., 2014). Quando são utilizados precursores comerciais, a formação da mulita inicia-se a 1400 °C por reações no estado sólido (SACKS et al., 1997), que irão formar a fase cristalina com composição estequiométrica silicato-aluminoso, com 71,8 % de Al_2O_3 e 28,2 % de SiO_2 em massa.

Aplicações tecnológicas certamente fazem da mulita um dos materiais mais procurados devido à facilidade e abundância das matérias primas utilizadas na sua fabricação e devido às propriedades obtidas, (GUSE; MATEIKA, 1974), (GUSE, 1974), (SCHNEIDER; FISCHER; SCHREUER, 2015). Mais recentemente, a mulita tem sido utilizada em composições com zircônia para uso em materiais refratários devido a sua elevada resistência ao choque térmico (LIANG et al., 2007), (LIANG et al., 2008), (RENDTORFF; GARRIDO; AGLIETTI, 2009), (BODHAK; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2011). Aplicações na área de biomateriais envolvem a utilização da mulita, juntamente com a hidroxiapatita. A função da mulita neste caso é melhorar as propriedades mecânicas (módulo elástico, tensão de ruptura em flexão/compressão e tenacidade à fratura) (NATH; DUBEY; BASU, 2012), (NATH et al., 2009).

O diagrama de equilíbrio descrito na Figura 1 obtido por meio de simulação computacional mostra que a mulita é a única composição que forma solução sólida no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ em uma estreita faixa de composição. Comercialmente, a maior parte da mulita utilizada na indústria de refratários e cerâmicas técnicas é obtida por meio da eletrofusão da bauxita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ e quartzo em temperaturas acima de 2000 °C. Esse método permite a obtenção de partículas com a composição prevista pelo diagrama de equilíbrio e com cristais com alta

perfeição e estabilidade química. No entanto, devido ao elevado gasto energético envolvido, outros métodos, em especial aqueles baseados na reação em estado sólido *in situ*, têm sido pesquisados recentemente.

Figura 1: Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Fonte: <http://www.factsage.com/>

2.2. Mulita obtida *in situ*.

A produção de mulita pelo método *in situ* se inicia com a mistura das matérias-primas, fontes de óxido de alumínio (como alumina calcinada e hidróxido de alumínio- $\text{Al}(\text{OH})_3$) e de sílica (quartzo, cristobalita ou sílica amorfa sintética). Em seguida a peça é conformada e sinterizada. A formação da fase mulita ocorre pela reação no estado sólido, que consiste na interdifusão dos átomos de alumínio, silício e oxigênio através da fase líquida. A formação da fase mulita irá acontecer em temperaturas em torno de 850 até 1700 °C, dependendo dos precursores utilizados, que possuem diferentes tamanhos de partículas, área superficial específica e pureza relativa.

Comparado ao método de eletrofusão, quando o método de formação *in situ* é utilizado há um significativo ganho de energia, uma vez que a peça de mulita já será formada passando apenas por uma etapa de sinterização. Por outro lado, para que uma peça seja preparada por eletrofusão, serão inicialmente preparados os pós com elevadas temperaturas (acima de 2000°C) (ANGGONO, 2005) moído, para em seguida a peça ser conformada e novamente sinterizada. O método *in situ* pode ser aprimorado pela escolha de matérias-primas mais finas com elevada área superficial específica e adequada distribuição granulométrica. Assim, é possível obter a fase mulita em menores temperaturas, reduzindo ainda mais o consumo de energia. Devido a estas vantagens, o sistema *in situ* é o mais adequado industrialmente, e foi o método utilizado neste trabalho.

2.3. Sílicas amorfas sintéticas (SAS's) como matérias-primas para mulita.

A reação de formação da mulita é um fenômeno complexo que pode ser afetado por diversos parâmetros, tais como a granulometria dos precursores, taxa de aquecimento, temperatura do tratamento térmico. Diversos trabalhos que investigaram essa reação apontam para a natureza da fonte de sílica como uma das principais variáveis capazes de afetar tanto seu rendimento como sua cinética e a morfologia dos produtos formados. Por se tratar de uma reação em estado sólido baseada em interdifusão dos reagentes, a utilização de fontes de sílica com maior reatividade (reduzido tamanho de partícula e estrutura cristalina amorfa) tende a acelerar o processo e a permitir que ocorra em menores temperaturas (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

A escolha pelas sílicas amorfas sintéticas (SAS's) se deve ao fato delas apresentarem melhor controle granulométrico, elevada pureza ($\geq 99\%$ de SiO_2) e elevada área superficial específica (50 até 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) (ILER, 1979). Devido a essas características, são muito mais reativas do que a sílica cristalina formada por quartzo, que apresenta limite de controle granulométrico devido à limitação do processo de moagem. Outro fato a considerar é a transformação polimórfica do quartzo (α -Quartzo para β -Quartzo), que acontece em 574,3 °C (KEEN; DOVE, 1999). Com isso ocorre um aumento de volume superior a 3 %, devido à diminuição da densidade (α -Quartzo de 2,53 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ para 2,65 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ do β -Quartzo). Esta mudança de densidade dificulta o processamento, em que o aquecimento necessita ser lento para evitar o surgimento de trincas devido à brusca variação de volume.

2.3.1. Sílica precipitada do silicato de sódio (SPR).

Industrialmente a sílica precipitada é obtida a partir do silicato de sódio em meio ácido (clorídrico ou sulfúrico). Apresentam morfologia de partículas primárias com tamanho de 30 até 80 nm (FERNANDES et al., 2014a). Esta sílica apresenta grandes aplicações como aditivo em borracha (pneus), cosméticos, tintas e vernizes.

As reação 1 indica que a sílica reage com hidróxido de sódio gerando silicato de sódio e água (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002), (NITTAYA; APINON, 2008):

A reação 2 indica, que o silicato de sódio formado reage com ácido clorídrico gerando

2.3.2. Sílica extraída de biomassas (casca de arroz, SCA e cinza da casca de arroz, SCC).

A sílica extraída da casca do arroz apresenta elevada área superficial específica (~178 m²/g) (FERNANDES et al., 2014a), que pode ser um importante fator no processo de formação de mulita. Possui morfologia formada por agregados de nanopartículas com tamanho médio de 100 nm e por partículas primárias de 20 até 30 nm (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014). Não existe registro tanto na indústria brasileira quanto na mundial sobre a produção de sílica extraída de biomassa em grande escala ou com pureza relativa elevada, requisito fundamental para o seu acesso ao mercado. Fatores como a complexidade estrutural de uma planta industrial podem ser um dos fatores, aliada a dificuldades de conhecimento técnico e viabilidade econômica para a sua produção em larga escala, mas existem propostas de plantas industriais em pequena escala que mostram a viabilidade de se retirar sílica de cinza da casca do arroz (ANANTHI; GEETHA; RAMESH, 2016).

Outro material utilizado neste estudo foi a cinza proveniente da casca do arroz. A motivação da utilização deste material foi devido ao Brasil produzir atualmente cerca de 12,7 milhões de toneladas de arroz, estando entre os 10 maiores produtores do mundo. Considerando-se que a casca representa cerca de 3 % da massa da planta do arroz, que a casca pode acumular de 15-18 % em massa de sílica (dependendo da região, clima, solo e tipo de irrigação); e que sejam geradas 381.000 toneladas de casca anualmente no país (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014), cerca de 57.000 toneladas de sílica poderiam estar disponíveis ao consumo pelo mercado. Devido às questões ambientais e mesmo de oportunidades tecnológicas, vários métodos estão em desenvolvimento (HASSAN et al., 2014), (ADAM;

CHEW; ANDAS, 2011), (YUVAKKUMAR et al., 2014a) para a extração da sílica da cinza da casca do arroz, que é um material obtido pela queima de casca do arroz *in natura* em estações termoeletricas para geração de vapor e, conseqüentemente, energia elétrica (PRASARA-A; GHEEWALA, 2016), e o material resultante deste processo é considerado um resíduo industrial.

Um método utilizado para a extração de sílica da cinza da casca do arroz é a reação com hidróxido de sódio, formando silicato de sódio que é posteriormente precipitado como sílica gel utilizando ácidos (sulfúrico e clorídrico). O estudo do efeito dos diferentes ácidos e das condições de precipitação (pH de precipitação, tempo de envelhecimento e concentração do silicato de sódio), conforme equação 1 e 2, são fundamentais para as características finais da sílica produzida principalmente em função da área superficial específica e pureza (LIOU; YANG, 2011). Devido à possibilidade de obtenção de sílica de alta pureza e com controle dos poros formados, ela pode ser utilizada como um carreador para liberação controlada de fármacos (Drug Delivery). A sílica extraída da cinza de casca do arroz é formada por nanopartículas com agregados de 50 a 100 nm e com partículas primárias de 20 a 30 nm.

O reduzido tamanho das partículas da sílica da casca de arroz pode representar um grande avanço na síntese de mulita *in situ* uma vez que a sílica com estas características tem um potencial reativo elevado. A utilização de resíduos industriais em processos de engenharia é de fundamental importância, como na utilização de cinza de casca de arroz em concreto de alto rendimento (ZAREEI et al., 2017). O conceito de utilização de resíduos industriais foi aplicado neste trabalho, pois foram utilizadas fontes como a sílica da casca de arroz, sílica da cinza de casca de arroz e um resíduo do processo de produção de silício elementar, chamada de microssílica. Outro método descrito na literatura indica a utilização de cinzas volantes de alumínio que é um subproduto da combustão de carvão em plantas geradoras de energia elétrica. Este resíduo foi usado na fabricação de peças de mulita de elevada performance, obtendo resistência máxima em compressão de 169 MPa, baixa porosidade aparente (1,32 %) e formação de 88,33 % da fase mulita (LIN et al., 2015).

2.3.3. Microssílica (MCS).

A microssílica (MCR) é um importante resíduo industrial, obtida a partir da precipitação a partir do vapor de silício em processos de purificação e obtenção de silício elementar, gerando um pó levemente cinza. A microssílica tipicamente possui partículas esféricas e individualizadas, com faixa de distribuição de tamanho de partículas entre 50-500

nm (FERNANDES et al., 2014a). Durante a síntese, cada partícula é nucleada e cresce individualmente sendo possível observar que são partículas densas e não-interpenetráveis, existindo uma relação de quanto mais vapor de silício é oxidado mais é depositado em sua superfície.

A MCS, devido a estas características, pode ser um importante auxiliar no processo de preparação de mulita, uma vez que suas partículas totalmente esféricas facilitam o empacotamento da alumina calcinada que vierem a compor a formulação da mulita.

2.4. Obtenção de cerâmica porosa

A produção de materiais porosos, em especial à base de alumina, espinélio e mulita (SHE; OHJI, 2003), (ATISIVAN; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2001), (BAREA et al., 2005) receberam grande atenção devido a sua combinação de baixo coeficiente de expansão térmica, resistência ao choque térmico, baixa condutividade térmica, resistência à fluência, boas propriedades mecânicas e elevada estabilidade química em temperaturas elevadas. Muitos métodos são propostos para a obtenção de estruturas porosas. Um deles chamado de “gel casting” (LIU et al., 2001), (XU et al., 2012), (HOU et al., 2013), (LEE et al., 2013), propõe a conformação das peças cerâmicas a verde com ajuda de uma estrutura polimérica de poliacrilamida que possui a função de aumento da resistência mecânica da peça à verde. Quando esta matéria orgânica é tratada termicamente acima de 600 °C, a parte orgânica se decompõe, formando um elevado nível de porosidade (cerca de 70 %). O grande inconveniente desta técnica é que, apesar de obter elevados valores de porosidade, o módulo de ruptura à compressão é baixo, cerca de ~5,82 MPa em compressão, o que pode inviabilizar a sua aplicação industrial. Mesmo utilizando compostos com elevada resistência mecânica como os de zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2 + 5 \text{ \% mol Y}_2\text{O}_3$), a estrutura porosa formada não garante resistência mecânica devido ao elevado nível de porosidade, cerca de 92 % (CHEN et al., 2007), (XU et al., 2011), e além do baixo módulo de ruptura em flexão, a queima da fase orgânica gera uma considerável quantidade de vapores tóxicos.

Mulita altamente porosa pode ser obtida pelo método de “freeze-drying” (ou liofilização), atingindo elevados valores de porosidade aberta a verde de cerca de 92,9 %, formando uma rede complexa de poros. Após a sinterização (1400-1500 °C) a porosidade se mantém em 88,6 %, praticamente a inicial. Contudo, apresentou baixa resistência à compressão, de 1,52 MPa (DING; ZENG; JIANG, 2007), o que limita o uso deste material para aplicações

estruturais. Além disso, o método apresenta elevado custo de produção e elevado custo dos equipamentos de liofilização, o que pode limitar a sua produção em escala industrial. Propuseram a fabricação de corpos cerâmicos de mulita fibrosa dopada com dióxido de titânio. Com a utilização do dióxido de titânio como dopante foi possível aumentar o módulo de ruptura em flexão de 3,82 MPa para 7,08 MPa, porém com redução da porosidade total de 76,29 % para 65,96 % (NAGA; EL-MAGHRABY, 2011).

Um método proposto na literatura, utiliza cinzas volantes (flyash's), que são resíduos das estações produtoras de energia elétrica com uso da queima do carvão. Este resíduo é muito poluente ao meio ambiente e perigoso para a saúde (SATAPATHY, 2000), contudo devido à grande produção (100 milhões de toneladas), pode ser viabilizado para alguma aplicação tecnológica. Uma alternativa para o uso deste material seria a sua transformação em mulita porosa (LI et al., 2012), inclusive com formação de estruturas de whiskers, que são partículas alongadas com formato de agulhas, que aumentam o módulo de ruptura em flexão e tenacidade a fratura do material.

Outro método utilizado para a geração de poros nos materiais cerâmicos é a utilização de hidróxido de alumínio, que tem sido estudado como um agente porogênico inorgânico (SOUZA et al., 2015). No sistema de formação de mulita com hidróxido de alumínio é possível observar que ele auxilia na manutenção do elevado nível de porosidade total do sistema (~ 56 %), mesmo em altas temperaturas (1500 °C) (SOUSA et al., 2015). Possuem vantagens de não liberar voláteis tóxicos, podem ser moldados a partir de suspensões aquosas, geram estruturas de elevada porosidade e resistência mecânica.

Portanto, o método proposto visa utilizar alguns materiais tidos como resíduos industriais para a fabricação de mulita porosa, bem como o uso de hidróxido de alumínio pré-sinterizado para a fabricação de mulita porosa com porosidade superior a 50 % e com resistência mecânica adequada ao seu uso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matérias-primas:

As seguintes matérias-primas foram utilizadas: a) Alumina calcinada fina (ACF; A1000 SG, Almatiss, EUA), b) alumina calcinada grossa (ACG; E-SY 1000, Almatiss, Alemanha), c) sílica amorfa precipitada (SPR; Tixosil T300, Grupo Solvay-Rhodia S/A, Brasil), d) sílica amorfa obtida pela precipitação a partir de vapor de silício elementar (MCR; Microsílica 971, Elkem, Noruega), e) sílica extraída da casca de arroz (SCA) (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014); f) sílica extraída da cinza da casca de arroz (SCC) (NITTAYA; APINON, 2008) ; g) sílica amorfa fundida (SAF; FB-5D, Denka Corporation, Japão), h) hidróxido de alumínio (HA; Hydrogard GP, Alcoa Alumínio, Brasil), j) ligante orgânico (PVB, Polivinil Butiral, Butivar[®] 98, Sigma-Aldrich, EUA), l) ácido clorídrico (HCl, grau analítico, Synth, Brasil), m) álcool isopropílico (grau analítico, Quemis, Brasil), n) hidróxido de sódio (NaOH, grau analítico, Synth, Brasil), e o) polivinil álcool (PVA, Vetec, Sigma-Aldrich, Brasil).

3.2. Caracterizações das matérias primas:

As partículas cerâmicas foram caracterizadas em relação à área superficial específica (ASE), volume total de poros (VTP) e diâmetro médio de poros (DP) por meio da técnica de adsorção de nitrogênio pelo método BET (Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA). As amostras foram previamente tratadas a 200 °C sob vácuo por 2 horas. Para a obtenção das isotermas de adsorção-desorção, variou-se a pressão relativa (P/P_o , onde P é a pressão aplicada e P_o é a pressão atmosférica) de 0,05 até 1 com nitrogênio de alta pureza (99,999 %), (ASTM, 2015). A densidade real (ρ) foi determinada pela técnica de picnometria a hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA). Antes de cada medição, as amostras foram secas a 120 °C por 12 horas. Cada medida de densidade é o resultado da média de 5 medidas consecutivas de uma mesma amostra.

A porosidade interna das partículas (PI) é um parâmetro que relaciona o volume total de mesoporos das partículas com a sua densidade real (ρ) (FERNANDES et al., 2014a), calculado por meio da Equação 3, onde a VTP é o volume total de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) e ρ a densidade real ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$).

$$PI = 100 \times [VTP / (VTP + (1/\rho))] \quad (3)$$

É importante ressaltar que o VTP calculado pela adsorção de nitrogênio considera tipicamente apenas poros com diâmetro inferior a 60 nm.

A estrutura cristalina das matérias-primas foi analisada por difração de raios-X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Tokio, Japan) com radiação $K\alpha = \text{Cu}$ ($\lambda = 0,15406$ nm).

A morfologia e o tamanho médio das partículas foram determinadas por meio de observações por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo MEV-FEG (FEI Inspect F50, Holanda) e microscopia eletrônica de transmissão (FEI TECNAI G² F20, EUA; imagens obtidas a 200 kV). As amostras para MET, as partículas foram dispersas em álcool isopropílico por 60 minutos em ultrassom, e gotejadas sobre uma grade com cobre e foi recoberta com filme fino de ouro. Para as amostras para MEV, as partículas foram colocadas em uma fita de carbono e revestidas com filme de ouro.

3.3. Preparação de sílicas extraídas da casca de arroz e de cinza da casca de arroz.

As sílicas extraídas da casca do arroz e de cinza da casca do arroz ainda não são produtos comerciais mas o resultados de desenvolvimento tecnológico foram patenteado pelo autor desta tese em estudos prévios (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014). As cascas de arroz utilizadas foram fornecidas por beneficiadoras do Rio Grande do Sul e, inicialmente, foram lavadas com solução de ácido cítrico a 10 % (m/m) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Synth, PA, Brasil) em autoclave (Phoenix Luferco, modelo AV 100, Brasil) por 1 h a $127\text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ e $1,5\text{ Kg/cm}^2 \pm 0,2\text{ Kg/cm}^2$. Após neutralização com água destilada, foram secas em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Em seguida foram calcinadas em forno mufla a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, com taxa de aquecimento de $15\text{ }^\circ\text{C/min}$. Após calcinação, foram submetidas ao processo de moagem a seco com esferas de zircônia (diâmetro de 5 mm, razão de 10:1 em relação ao material seco) por 2 horas, conforme referência, (REAL; ALCALÁ; CRIADO, 1996).

Amostras de cinza de casca do arroz parcialmente calcinadas foram recebidas de empresas termoeletricas do Rio Grande do Sul. Inicialmente, 60 g de cinzas foram colocadas em um balão de fundo redondo de 1000 mL onde foram adicionados 600 mL de uma solução de hidróxido de sódio 2 mol.L^{-1} . Este conjunto foi aquecido sob refluxo por 2 horas. A mistura foi filtrada, separando a cinza não reagida da solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3) formada. Posteriormente, o silicato de sódio foi precipitado com ácido clorídrico até pH igual a 3, formando um gel de sílica, que, após seis operações de lavagens com água destilada para completa retirada do sal cloreto de sódio (NaCl), foi filtrado e seca em estufa ($110\text{ }^\circ\text{C}$, 24 horas) (YUVAKKUMAR et al., 2014b), (HASSAN et al., 2014).

3.4. Procedimento para a lavagem da microsilica (MCS), produzindo microsilica tratada (MST).

MCS foi adicionada a uma solução de ácido clorídrico (10 % m) até atingir um concentração de 50 % em massa. A escolha do ácido clorídrico foi devido a sua grande eficiência na retirada de contaminantes como sódio, potássio e fosfatos de cascas de arroz (REAL; ALCALÁ; CRIADO, 1996). Em seguida essa mistura foi colocada em uma autoclave (Phoenix Luferco, modelo AV 100, Brasil) por 1 h a $127\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1,5\text{ Kg/cm}^2 \pm 0,2\text{ Kg/cm}^2$. Após este processo, a MCS foi lavada com água destilada (6 vezes ou até pH neutro) e seca em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h. Esta matéria prima foi denominada microsilica tratada (MST).

3.5. Preparação das estruturas de mulita *in situ* a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas.

Amostras com composição estequiométrica da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) foram preparadas a partir de uma mesma metodologia geral utilizando diferentes tipos de sílica (SPR, MCR, SCA e SCC) e ACF, conforme Figura 2. Após mistura a seco, as composições foram dispersas em 500 mL de solução de PVB com álcool isopropílico, formando suspensões com 33 % em massa de sólidos. Em seguida, elas foram desaglomeradas em frascos plásticos com esferas de zircônia com diâmetro de 5 mm, razão de massa de esfera/pó de 1:5, rotação de 90 rpm por 2 h. O álcool foi totalmente evaporado em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, sem agitação. O pó foi desaglomerado em almofariz e passado em peneira de malha 100 mesh, conformado por prensagem uniaxial de 40 MPa como barras de 6 x 20 x 70 mm e cilindros de 8 mm de comprimento por 6 mm de diâmetro. Em seguida as amostras foram tratadas termicamente a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (taxa de 5°C/min e patamar de 2 h a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a 3 h na temperatura final).

Figura 2: Fluxograma experimental para a obtenção e caracterização de estruturas de mulita com a utilização de sílicas amorfas sintéticas.

3.6. Preparação das estruturas de mulita *in situ* a partir de microsilica com diferentes níveis de impurezas.

Para comparar as características do processo de formação de estruturas de mulita utilizando microsilica conforme recebida (MCS) e microsilica após tratamento ácido (MST), ambas utilizando alumina calcinada fina (ACF), as composições testadas foram preparadas conforme a Tabela 1 e a Figura 2.

Tabela 1: Composições testadas.

Matérias primas e compostos formados		Composições testadas					
		3A-0S	3A-0,25S	3A-0,5S	3A-1S	3A-1,5S	3A-2S (*)
<i>Fração Molar de SiO₂</i> (MF = SiO ₂ / (SiO ₂ + Al ₂ O ₃))		0,00	0,07	0,14	0,25	0,33	0,40
<i>Fonte de sílica amorfa sintética</i> (%v / %m, MCS, MST ou SAF)		0,0 / 0,0	8,1 / 4,7	14,8 / 8,9	25,8 / 16,4	34,3 / 22,8	41,1 / 28,2
<i>Fonte de alumina calcinada</i> ACF ou ACG (% v / % m)		100 / 100	91,9 / 95,3	85,2 / 91,1	74,2 / 83,6	65,7 / 77,2	58,9 / 71,8
<i>Composição teórica após sinterização a 1500°C</i>	<i>α-alumina</i> (% m)	100	83,4	68,3	41,8	19,3	0,0
	<i>SiO₂</i> (% m)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>3Al₂O₃.2SiO₂</i> (% m)	0,0	16,6	31,7	58,2	80,7	100

(*) Composição para a formação estequiométrica da mulita (3Al₂O₃.2SiO₂).

3.7. Preparação das estruturas de mulita *in situ* a partir de sílicas amorfas sintéticas com diferentes tamanhos de partículas.

As fontes de sílica (SAF e MCS) e de alumina (ACF e ACG) foram usadas como matérias-primas. As composições 3A-2S; 3A-1,5S; 3A-1S; 3A-0,5S e 3A-0,25S foram preparadas conforme a Tabela 1 e o método descrito na Figura 2.

3.8. Preparação de estruturas de mulita porosa a partir de MCS e hidróxido de alumínio fino pré-sinterizado.

Neste trabalho foi utilizado um tipo de hidróxido de alumínio com tamanho médio de partícula (D₅₀) de 10,2 µm (SOUZA; SALOMÃO, 2016) e que apresenta formato regular porque é quimicamente precipitado como cristais individualizados. Quando tratado termicamente obedece à Equação 4:

As partículas foram submetidas a um processo de tratamento térmico com taxa de aquecimento controlada em 2 °C.min⁻¹ até a temperatura de 1500 °C por 5 horas, com resfriamento de 5 °C.min⁻¹ até a temperatura ambiente.

Foram preparadas individualmente suspensões (25 % em massa) de hidróxido de alumínio pré-sinterizado a 1500 °C e de MCS em solução de 2 % de PVB em álcool isopropílico. Essas suspensões foram misturadas de modo que a composição final do sistema fosse a da mulita estequiométrica. Em seguida, o álcool foi totalmente evaporado após secagem em estufa a 60 °C por 24 horas. O pó com ligante PVB foi então conformado em barras de 6 x 20 x 70 mm, por prensagem uniaxial de 40 MPa e posteriormente tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C (taxa de 5 °C/min e patamar de 3 h na temperatura final), conforme Figura 3.

Figura 3: Obtenção de mulita porosa a partir de hidróxidos de alumínio pré-sinterizado e microssílica.

3.9. Caracterização das estruturas de mulita formada *in situ*.

A porosidade total geométrica (PTG; %) das amostras foi calculada a partir da Equação 5, onde M_s é a massa seca da amostra (g), V_{externo} é o seu volume externo (cm^3) e ρ a densidade real ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) medida por meio da picnometria a Hélio em amostras equivalentes pulverizadas (passadas em peneira de 100 mesh).

$$\text{PTG} = 100 \% \cdot \left[1 - \frac{\frac{M_s}{V_{\text{externo}}}}{\rho} \right] \quad (5)$$

Foram realizadas 3 medidas de cada dimensão das amostras verdes e após o tratamento térmico com paquímetro digital (Mitutoyo, 150 mm/6' CSX-B).

Para determinar a retração linear total (RL) das peças de mulita após sinterização foi utilizada a Equação 6, onde ΔL é a variação do comprimento inicial (L_0) menos o comprimento final (L_f).

$$\text{RL} (\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (6)$$

O módulo elástico das amostras sinterizadas foi determinado por meio da técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATPC, Brasil) de acordo com a norma (ASTM C1259-15, *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for advanced ceramics by Sonic Resonance*, 2015) (ASTM C1259 – 15, 2015).

As mesmas amostras utilizadas no ensaio do módulo elástico foram utilizadas na determinação do módulo de ruptura em flexão (MOR) em três pontos. Utilizou-se uma máquina de ensaio universal (EMIC, taxa de aplicação de carga de 0,5 mm por minuto). Para o cálculo da MOR utiliza-se a Equação 7, onde F é a carga aplicada no momento da ruptura do ensaio (N), L é a distância entre os dois pontos de apoio (mm), w é a largura média do corpo de prova (mm) e h é a espessura média do corpo de prova (mm). Para cada condição, cinco amostras foram testadas.

$$\text{MOR} = 3F.L/2w.h^2 \quad (7)$$

A difratometria de raios-X (DRX) foi realizada pelo método do pó, com faixa de 2θ de 10° até 80° e passo de $2^\circ/\text{min}$ (Rigaku ROTAFLEX RV 200B, Japão).

A caracterização da microestrutura das seções de fratura das amostras após ensaio de flexão foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com

canhão de emissão de campo (MEV-FEG, FEI modelo Inspect F50, Holanda). Também foram feitas imagens da superfície polida da amostra (passadas na lixa até 1500, e polimento em suspensão de alumina com tamanho médio de partícula de 0,3 μm) e atacadas termicamente a 1400 °C por 30 minutos.

Para as medidas de dilatometria das amostras não sinterizadas utilizou-se um equipamento DIL 402C (NETZSCH, Alemanha), taxa de aquecimento 5 °C/ min até 1500 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das sílicas amorfas sintéticas.

Diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas foram utilizadas para entender o efeito das características dessas partículas frente à reação com α -alumina para a formação da fase mulita *in situ*. Foram estudadas as seguintes propriedades físicas das partículas: área superficial específica (ASE), volume total de poros (VTP), diâmetro de poros (DP), densidade real (ρ), composição química e porosidade interna da partícula (PI). Os resultados obtidos (Tabela 2) foram relacionados com os métodos de produção desses materiais e estão relacionadas com o desenvolvimento da microestrutura e propriedades físicas das estruturas de mulita (ILER, 1979), (FERNANDES et al., 2014b).

Observa-se que as densidades das sílicas variaram entre 2,069 até 2,393 g.cm⁻³, e as diferenças são devido aos métodos de obtenção. A sílica precipitada (SPR) e a sílica da cinza da casca do arroz (SCC) apresentam processos de obtenção semelhantes via precipitação do silicato de sódio em meio ácido, e possuem densidade próximas, 2,11 g.cm⁻³ e 2,06 g.cm⁻³, respectivamente. A sílica obtida pelo vapor de silício elementar apresenta a maior densidade de 2,393 g.cm⁻³, pois, envolvem altas temperaturas de processamento de suas partículas, e também a menor porosidade interna da partícula com 10,68 % (Tabela 2).

Em relação à ASE, a amostra que apresentou o maior valor foi a SCC (178 m².g⁻¹); já a MCS apresentou o menor valor (24 m².g⁻¹) e a ACF apresentou valor típico de ASE de 9,4 m².g⁻¹ e de densidade real de 3,914 g.cm⁻³. O diâmetro de poros (DP) variou entre 5,0 até 18 nm. A pureza relativa das amostras, na faixa de 94,99 até 99,96 %, está relacionada com a pureza dos precursores. O VTP da amostra SCC foi o maior (0,459 cm³.g⁻¹) enquanto que a SAF apresentou o menor valor (0,0078 cm³.g⁻¹), devido ao método de fusão empregado que reduz os poros internos da partícula.

Os resultados obtidos na Tabela 2 indicam que as maiores ASE's são provenientes das SCC e da SCA, sendo uma característica desta biomassa (ZULKIFLI et al., 2013). Elas também apresentam os maiores níveis de pureza devido ao método de processamento que utiliza lavagem da casca do arroz em meio ácido (citríco ou clorídrico) que dissolve os elementos químicos existentes em sua estrutura como cálcio e potássio, entre outros,

atingindo valores de até 99,96 % de pureza (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014). No caso da SCC a sua pureza é devida ao método de formação de silicato de sódio com posterior formação de gel em condições específicas (pH, temperatura e pureza dos reagentes) que controlam melhor o nível de pureza (HASSAN et al., 2014).

Tabela 2: Características das matérias-primas utilizadas.

Características Físico-Químicas	Densidade do sólido (ρ ; g.cm ⁻³)	ASE (m ² .g ⁻¹)	VTP (m ³ .g ⁻¹)	Composição (% massa)	DP (nm)	PI (%)
Sílica precipitada (SPR)	2,111 ± 0,006	118	0,360	SiO ₂ = 99,0 Na ₂ O = 1,0	12,2	43,18
Microsílica (MCS)	2,393 ± 0,003	24	0,050	SiO ₂ = 94,99 Al ₂ O ₃ = 4,24 CaO = 0,24 SO ₃ = 0,24 K ₂ O = 0,19 Fe ₂ O ₃ = 0,064 ZnO = 0,015	8,6	10,68
Sílica da casca do arroz (SCA)	2,210 ± 0,003	178	0,220	SiO ₂ = 99,96 Al ₂ O ₃ = 0,0127 CaO = 0,0099 K ₂ O = 0,0044 Fe ₂ O ₃ = 0,0040 MnO = 0,0024 Na ₂ O = 0,0061	5	32,71
Sílica da cinza da casca do arroz (SCC)	2,069 ± 0,002	126	0,459	SiO ₂ = 99,0 Na ₂ O = 1,0	14,6	48,71
Alumina calcinada fina (ACF)	3,914 ± 0,003	9,4 ± 0,56 (*)	0,0218 ± 0,00335	99,818	9,44 ± 0,53 (*)	7,8

Onde: ASE: Área superficial específica, VTP: Volume total de poros; DP: Diâmetro do poro; PI: Porosidade interna da partícula. (*) Média de cinco medidas.

A sílica que apresentou o maior nível de contaminantes foi a MCS, pois trata-se de um resíduo industrial do processamento de silício elementar, apresentando contaminação de aproximadamente 5,01 % em massa (Tabela 2). Devido às altas temperaturas utilizadas no seu processo de produção a MCS apresenta uma estrutura com menor porosidade interna em relação as outras sílicas, com 10,68 %.

As Figuras 4 e 5 representam, respectivamente, imagens de MEV e MET das partículas de sílica. As partículas de SPR, possuem diâmetro médio de 1 μ m, e são formadas por grandes agregados de partículas, com presença de partículas primárias com diâmetro de 20-30 nm. Tal característica ocorre devido ao método de precipitação utilizado, onde as partículas são nucleadas e crescem formando agregados.

A morfologia esférica da sílica MCS, se deve ao seu método de obtenção, ou seja, precipitação a partir do vapor. A morfologia esférica com diâmetro de 50 até 100 nm foi observada pela técnica de MET na Figura 5, conforme relatado na literatura (QUERCIA et al., 2013).

As partículas de sílica obtidas a partir de casca do arroz e cinza da casca do arroz, apresentam características muito próximas, como o reduzido tamanho das suas partículas primárias. A Figura 4c mostra a SCA com a presença de agregados como tamanho entre 3 a 5 μm , aspecto muito semelhante à imagem da Figura 4d da sílica SCC. Ampliando a imagem (Figuras 4c1 e 4d1) é possível observar a presença de partículas primárias de sílica com dimensões abaixo de 100 nm. Com o uso da técnica de MET é possível observar a presença de partículas com 20 a 30 nm e agregados ao redor de 200 nm (Figura 5). Nas sílicas SCA e SCC, respectivamente, conforme observa-se na literatura (MA et al., 2012). A difratometria de raio X de trabalho anterior (FERNANDES et al., 2014b) demonstrou que as sílicas são amorfas, como também a presença de halo de difração de elétrons (Figura 5), típico de materiais amorfs (NITTAYA; APINON, 2008).

Os resultados das sílicas indicam que existem diferentes tipos de sílicas com ASE variando de 0,9 até 178 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, tamanhos de poros entre 5 até 14,6 nm e porosidades internas das partículas de 10,7 até 48,71 %, que podem influenciar o processo de formação da mulita, e serem importantes na formação de poros ou na sua densificação.

Figura 4: Imagens de MEV: a) SPR, b) MCS, c) SCA, c1) ampliação SCA, d) SCC e d1) ampliação SCC.

Figura 5: Imagens de MET (em detalhe a difração de elétrons) de sílicas amorfas sintéticas: a) SPR, b) SCA, c) SCC e d) MCS.

4.2. Efeito dos diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas na formação de mulita *in situ*.

As amostras de mulitas preparadas com sílicas precipitada, da cinza de arroz e da casca de arroz, (M-SPR, M-SCC e M-SCA, respectivamente) tratadas termicamente a 1100 °C apresentaram menores valores de módulo elástico e de MOR (Figuras 6a e 6b), quando comparada com a amostra de referência sem sílica (ACF). Diversos trabalhos na literatura mostraram que a presença de fontes de sílica contendo impurezas, como Na₂O e Fe₂O₃, pode favorecer o processo de densificação de estruturas de Al₂O₃ em temperaturas de aproximadamente 1000 °C. Isso ocorre por meio da formação de pequenas quantidades de fases de baixo ponto de fusão que se liquefazem, e atuam como aditivos de sinterização. No entanto, quando fontes de alta pureza são utilizadas, o processo de densificação é dificultado pela migração da sílica altamente viscosa para os contornos de grão da alumina. A sílica SCA apresentou o maior nível de pureza com 99,96 % (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014), o que não favorece a formação de uma massa vítrea viscosa, na temperatura de 1100 °C, só ocorrendo o seu amolecimento a partir de 1400 °C (SARUHAN et al., 1996b). A porosidade se manteve acima de 50 % e apresentou baixos níveis de retração linear térmica (2,5 % em 1100 °C, Figura 7).

Os resultados da investigação por difratometria de raios X (Figura 8) mostraram que na temperatura de tratamento térmico de 1100 °C para as amostras de M-SPR, M-MCS, M-SCC e M-SCA, todos os picos apresentados foram atribuídos à fase cristalina corundum ou α -alumina (Ficha JCPDS n° 42-1468). Trabalhos anteriores (FERNANDES et al., 2014b) indicaram que a cristalização dessas sílicas só ocorre acima de 1200 °C.

As imagens de MEV (Figura 9) demonstram que não houve formação de fase vítrea viscosa e as partículas de Al₂O₃ não apresentaram pontos de sinterização. Em especial as sílicas SCA e SPR que apresentam os maiores níveis de pureza, acabam interferindo no processo de formação da fase vítrea viscosa. A mulita preparada com microssílica (M-MCS) que apresenta em sua composição 0,43 % de óxidos de cálcio e de potássio que auxiliam na formação da fase líquida (SARUHAN et al., 1996b) revelada pela imagem de MEV, obtendo o maior MOR (22,5 MPa) e módulo elástico (20 GPa) em 1100 °C.

Figura 6: a) Módulo elástico (E; GPa) e b) módulo de ruptura em flexão (MOR; MPa) em função da porosidade total geométrica (PTG; %) das amostras de mulita preparadas com MCS; SCC; SPR; SCA e referência ACF e sinterizadas a 1100 °C e 1500 °C.

Todas as amostras tratadas termicamente a 1500 °C apresentaram maiores ganhos de MOR do que aquelas tratadas a 1100 °C. A alumina calcinada fina (ACF) apresentou retração linear térmica de 11,7 %, valor típico ao encontrado na literatura (DE SOUSA; SALOMÃO; ARANTES, 2017), (SALOMÃO et al., 2016), (SALOMÃO; FERNANDES, 2017), iniciando o processo de sinterização a aproximadamente 1200 °C (Figura 7). Na temperatura de 1500 °C apresentou os maiores valores de MOR (270 MPa), módulo elástico (329 GPa) e baixa porosidade (1,23 %), conforme Figuras 6a e 6b. A sinterização entre as partículas ocorreu formando pescoços e contornos de grão (Figura 9), obtendo uma estrutura densificada.

A amostra M-SCA tratada termicamente a 1500 °C, apresentou os menores valores de módulo elástico (72 GPa; Figura 6a) e no menor MOR (36 MPa; Figura 6b) entre todas as sílicas testadas, não havendo redução completa da porosidade (30 %; Figuras 6a e 6b), tal explicação está associado a menor retração linear térmica (11,2 %; Figura 8b), onde a elevada pureza da sílica SCA (99,96 %, Tabela 2) evita a formação da fase vítrea viscosa em temperaturas menores do que 1400 °C (SARUHAN et al., 1996a). Com isso inicia-se um amolecimento viscoso da sílica onde as partículas de alumina irão penetrar nesta massa, porém, em pequena quantidade, o que irá refletir nas propriedades mecânicas. Verificou-se que não há pontos de formação de fase vítrea viscosa (Figura 9). O mesmo efeito foi observado na mulita preparada com sílica SPR a segunda de maior pureza com 99 %, refletindo no baixo valor do módulo elástico (89 GPa; Figura 6a) e do MOR (57 MPa; Figura 6b), apresentando baixa retração linear térmica de 16,8 %.

Para a mulita preparada com MCS, a retração linear térmica se iniciou apenas em temperatura acima de 1000 °C (Figura 7). Isso ocorreu porque essas partículas apresentam pequeno tamanho médio de partículas e morfologia esférica, permitindo ocupar os espaços vazios existente na estrutura e melhorando o empacotamento da estrutura a verde. Desta forma, acima de 1000 °C inicia-se uma retração linear térmica até a temperatura de 1300-1430 °C, ocorrendo a formação da mulita, que reduz a taxa de difusão, e consequentemente reduzindo a própria taxa de mulitização. Outros estudos mostram efeitos similares e foram associado ao processo de formação da mulita (DE SOUSA; SALOMÃO; ARANTES, 2017), (SALOMÃO; FERNANDES, 2017). Em comparação à densidade da alumina calcinada ($\rho = 3,8\text{-}4 \text{ g.cm}^{-3}$) a da mulita é menor ($\rho = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$), portanto, a formação da mulita pode gerar uma expansão volumétrica, dependendo no nível de compactação da estrutura.

Figura 7: Variação dimensional térmica linear das amostras preparadas com diferentes sílicas amorfas sintéticas durante aquecimento inicial até 1500 °C.

Para compreender quais características das partículas de sílica foram responsáveis pelas variações de propriedades físicas das estruturas de mulita, propôs-se a relação do MOR com a ASE das partículas de sílicas, conforme Figura 10. De forma geral, partículas com alta ASE têm sido apontadas como apresentando elevadas reatividades e tendência à sinterizar. No entanto, neste trabalho, observou-se que amostras com elevada ASE, como por exemplo, SPR (ASE = 118 m².g⁻¹) e SCA (ASE = 178 m².g⁻¹), apresentaram MOR inferior à amostra MCS (ASE = 24 m².g⁻¹). Devido às grandes diferenças de morfologia das partículas e à presença de impurezas na MCS, não foi possível relacionar diretamente o efeito da ASE das partículas de sílica com a MOR da mulita. No entanto, quando os mesmos resultados de MOR são observados em função da PI das partículas de sílica (Figura 11), pode-se observar uma tendência e ocorre um aumento do módulo de ruptura em flexão (MOR) à medida que a porosidade interna das partículas de sílica SCA, SPR e SCC aumenta. A única exceção a este comportamento foi a amostra contendo MCS que mesmo apresentando a menor porcentagem de poros (10,68 %) apresentou o maior MOR de 109 MPa. Esse efeito é justificado pela presença de contaminantes, que quando submetidos a alta temperatura formam uma massa

vítrea viscosa, aumentando a percolação da sílica na alumina e melhorando consequentemente as propriedades mecânicas.

Outra observação é que a sílica SPR apresenta maior nível de porosidade interna da partícula (PI = 42,5 %, Figura 11) do que a sílica SCA (PI = 32,5 %, Figura 11). Essa porosidade interna é formada por agregados de nanopartículas mesoporosas com poros menores do que 30 nm, quando aquecidas em 1500 °C colapsam e iniciam o processo de sinterização, aumentando a retração térmica linear. O mesmo efeito foi observado na sílica SCC que apresentou o maior nível de porosidade interna (PI = 48 %; Figura 11) e a maior retração linear térmica de 24,7 % (Figura 7c), consequentemente obteve melhores níveis de MOR (116 MPa; Figura 6b) e módulo elástico (309 GPa, Figura 6a).

As amostras M-SPR, M-MCS, M-SCC e M-SCA tratadas termicamente a 1300 °C, apresentaram um pico de difração em 22 ° correspondente à cristobalita (SiO_2 , Ficha JCPDS n° 39-1425), que surge devido a cristalização da sílica amorfa. Esse fenômeno é comum na obtenção de mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa e acontece quando a taxa de aquecimento é lenta, podendo ser explicado pela cinética da reação (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010) (SARUHAN et al., 1996b). Outro efeito que pode ser observado é quando sílicas puras são utilizadas e não formam fase vítrea viscosa em temperatura menores do que 1400 °C, ocorre um amolecimento dessa massa, onde as partículas de alumina penetram no seu interior e os íons Al^{3+} difundem. Quando tem-se a alumina próxima da sílica, a velocidade de formação e densificação são altas e quando o equilíbrio é atingido ocorre o início da formação da mulita estequiométrica em temperatura de aproximadamente 1500 °C, e permanece até a sua formação completa em aproximadamente 1640 °C. Essa temperatura pode ser reduzida para 980 °C com o uso de precursores nanométricos e homogêneos que são utilizados no método sol-gel (GERARDIN et al., 1994).

Durante o tratamento térmico a 1500 °C, para a amostra M-SCC, praticamente toda a cristobalita foi consumida para a formação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, Ficha JCPDS n° 15-0776) onde o pico em 26 ° se torna mais intenso (Figura 8a). As outras amostras M-SCA, M-MCS e M-SPR ainda apresentaram a presença da cristobalita, com formação parcial da mulita e presença de α -alumina. Para ocorrer a formação estequiométrica da mulita é provável que sejam necessárias temperaturas próximas de 1640 °C para a fusão da cristobalita que irá percolar entre as partículas de alumina e aumentar a velocidade de difusão devido as curtas distâncias.

Figura 8: Difração de raios-x das estruturas tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C, onde: a) M-SCC; b) M-SCA; c) M-MCS e d) M-SPR; fases cristalinas presentes: (C) α -alumina (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).

Figura 9: Imagens de MEV das superfícies de fratura das estruturas obtidas pela combinação de alumina calcinada fina e diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C.

Figura 10: Módulo de ruptura em flexão das amostras tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C em função da ASE das partículas de sílica utilizadas.

Figura 11: Módulo de ruptura em flexão das estruturas tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C em função da PI das partículas de sílica utilizadas.

Até este ponto, ficou claro que as SAS's não atuam diretamente como agente porogênico na alumina calcinada, embora possam dificultar sua densificação em alguns casos, como as sílicas de alta pureza. No entanto, é possível que sua combinação com outras estratégias de geração de poros possa ser efetiva. Os resultados obtidos com os diferentes tipos de SAS's mostraram que as estruturas obtidas com microsílica apresentaram os menores níveis de retração linear e alguns dos maiores valores de MOR e rendimento de conversão em mulita. Esses fatos, aliados à boa disponibilidade da MCS como produto comercial, levaram à escolha deste tipo de SAS's para ser utilizada nas próximas etapas deste trabalho.

4.3. Efeito da presença de impurezas da microsílica (MCS vs MST) na formação de mulita.

O tratamento com ácido clorídrico proposto no item 3.4 sobre a microsílica original (MCS) foi realizado para verificar um possível efeito da presença de contaminantes na reação de formação da mulita, embora tratamentos com ácidos fortes sejam comprovadamente eficazes na remoção de contaminantes à base de metais alcalinos e alcalinos terrosos (REAL; ALCALÁ; CRIADO, 1996), verificou-se que a pureza relativa do material sofreu apenas um pequeno aumento de 94,99 % para 95,42 %. Uma possível explicação para esse comportamento está no fato de a MCS ser produzida a partir da condensação do vapor de silício elementar. Dessa forma, as impurezas (também volatilizadas) estariam dispersas no interior da massa de sílica, dificultando sua dissolução e remoção. As demais propriedades físicas das partículas de sílica (ASE, VTP, DP e PI) não sofreram variação significativa.

Tabela 3: Características das partículas de microsílica como recebida (MCS) e microsílica tratada (MST) utilizadas.

Características Físico-Químicas	Densidade real (g.cm ⁻³)	ASE (m ² .g ⁻¹)	VTP (m ³ .g ⁻¹)	Composição (% massa)	DP (nm)	PI (%)
Microsílica (MCS)	2,393 ± 0,003	24	0,050	SiO ₂ = 94,99 Al ₂ O ₃ = 4,24 CaO = 0,24 SO ₃ = 0,24 K ₂ O = 0,19 Fe ₂ O ₃ = 0,064 ZnO = 0,015	8,6	10,68
Microsílica tratada (MST)	2,398 ± 0,005	21,6	0,054	SiO ₂ = 95,42 Al ₂ O ₃ = 3,22 CaO = 0,578 K ₂ O = 0,55 Fe ₂ O ₃ = 0,165 ZnO = 0,021 MnO = 0,041	9,8	11,46

Onde: ASE: Área superficial específica, VTP: Volume total de poros; DP: Diâmetro do poro; PI: Porosidade interna da partícula.

Para todas as composições testadas, as amostras verdes e tratadas termicamente a 1100 °C apresentaram níveis semelhantes de PTG variando entre 45 e 50 % (Figura 12a); após tratamento térmico a 1500 °C, houve uma queda significativa na PTG para valores entre 10 e 20 %. As amostras de mulita preparada com MCS apresentaram níveis de PTG mais baixos, quando comparados a mulita preparada com MST. Este efeito indica que o tratamento feito na MST pode ter reduzido a quantidade de contaminantes que favoreciam o processo de densificação da estrutura.

A Figura 12b, apresenta o módulo de ruptura em flexão (MOR) das composições estruturas de mulita preparadas com MCS e MST. Observa-se que as amostras tratadas a 1100 °C praticamente não apresentaram ganho significativo de resistência devido à baixa temperatura de sinterização. Após o tratamento a 1500 °C por 3 horas, as amostras com MST apresentam menor ganho de MOR (entre 75 até 100 MPa), permanecendo abaixo dos valores de MOR obtidos para a mulita com MCS (entre 90 até 200 MPa). Esta diferença foi atribuída à menor presença de contaminantes (Tabela 3) que pudessem auxiliar a densificação.

Figura 12: Propriedades físicas a) porosidade total geométrica, b) módulo de ruptura em flexão e módulo elástico das amostras preparadas como microsilica como recebida (MCS) e purificada (MST) e tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C (A = Al₂O₃; S = SiO₂).

A amostra-referência (ACF; 3A-0S) apresentou o maior valor de MOR com 270 MPa típico da alumina (BOUTIN et al., 1988),(CHARNLEY; KAMANGAR; LONGFIELD, 1969). Observa-se que com a adição de pequena quantidade de sílica (3A-0,125S), ocorreu uma queda abrupta reduzindo para valores entre 75 até 90 MPa. Alguns autores (SACKS; BOZKURT; SCHEIFFELE, 1991), (SACKS et al., 1997), (KIM; LEE; KIM, 2000) atribuem este efeito à migração da sílica para os contornos de grão da alumina, dificultando a sua densificação. Conforme aumenta-se a quantidade de sílica no sistema, ocorre crescimento de grão. A composição (3A-0,5S) preparada com microssilica (MCS), apresentou o maior valor de MOR (200 MPa) entre todas as amostras contendo sílica. Tal fato pode ser explicado considerando-se que nesta composição os efeitos de formação da massa vítrea viscosa e o bom empacotamento devido a morfologia esférica da microssilica foram otimizados sem que a densificação da matriz fosse afetada. Na composição estequiométrica (3A-2S), o espaçamento entre as partículas é máximo devido a formação da massa vítrea viscosa.

Em relação à formação de fases cristalinas, as amostras dos sistemas com MCS e MST apresentaram resultados muito semelhantes (Figuras 13 e 14). O difratograma de raios X mostra a evolução para a formação da mulita que em 1100 °C prevalece a presença de α -alumina, após tratamento térmico a 1300 °C inicia-se a formação de cristobalita, ocorrendo a cristalização da sílica amorfa e conforme o tratamento térmico atinge a temperatura de 1500 °C, inicia-se o processo de formação da fase mulita. Não foi possível registrar a presença da cristobalita e ainda permaneceu a presença de α -alumina, pois, mesmo em 1500 °C, ainda é uma baixa temperatura para a formação completa da mulita.

Mesmo nas composições com menores proporções molares de sílica (Figuras 13a, 13b e 13c), é possível observar a formação da fase mulita quando tratadas termicamente a 1500 °C. Nas composições com maior proporção molar (Figura 13d) e na composição estequiométrica (3A-2S), porém ainda se observa quantidade significativa de α -alumina. Mesmo a temperatura de 1500 °C ainda seria insuficiente para a formação completa da fase mulita.

Figura 13: Difração de raios X das estruturas de mulita preparadas com sílica tratada MST e tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C. Fases cristalinas presentes: (C) corundum (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).

Comparando os difratogramas de raios X das composições estequiométricas de mulita preparadas com MCS ou MST e tratadas termicamente a 1500 °C (Figura 15), não é possível observar grande variação na formação da fase mulita, praticamente as duas amostras apresentam a formação de mulita e a presença de α -alumina.

Figura 14: Difração de raios X das estruturas de mulita preparadas com sílica como recebido MCS tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C, onde: fases cristalinas presentes: (C) corundum (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).

Figura 15: Comparação do difratograma de raios X das estruturas de mulita preparadas com sílica MST e MCS e tratadas termicamente a 1500 °C, onde: fases cristalinas presentes: (C) corundum (JCPDS 42-1468); (S) cristobalita (JCPDS 39-1425); (M) mulita (JCPDS 15-0776).

A Figura 16 apresenta as imagens de MEV da superfície polida das amostras. Observa-se que a quantidade de macroporos da superfície aumenta com a quantidade de sílica na composição, independentemente do tipo de sílica utilizado. A formação destes poros superficiais está relacionada com a movimentação da massa vítrea viscosa devido a presença de impurezas. Ao percolar para o interior da estrutura de mulita, os poros intergranulares formados pelas falhas de empacotamento colapsam, formando regiões de elevada densificação permeadas por macroporosidade. A amostra de mulita preparada com MCS apresenta uma quantidade de poros na superfície ligeiramente menor do que a mesma composição preparada com MST. Como o ensaio de MOR é muito seletivo a presença de poros e defeitos na superfície do material, se as diferenças observadas na Figura 12b podem ser atribuídas a estes efeitos de superfície.

Figura 16: Imagens de MEV das amostras tratadas termicamente em 1500 °C / 3 horas, após polimentos e ataque térmico para revelação dos grãos em 1400 °C por 30 minutos.

Figura 17: Imagens de MEV em maior magnificação das amostras tratadas termicamente em 1500 °C / 3 horas, após polimento e ataque térmico para revelação dos grãos em 1400 °C por 30 minutos.

Embora o tratamento ácido não tenha promovido mudanças significativas nas propriedades físicas das partículas de MCS, verificou-se que a remoção de parte das impurezas pouco afetou a evolução da microestrutura e propriedades mecânicas das estruturas de alumina-mulita exceto para os menores teores. Por outro lado, a formação de macroporos com 20 μm de diâmetro oriundos da coalescência de poros intergranulares pode ser deletérios tanto às propriedades mecânicas quanto a capacidade de isolamento térmico. Considerando as dificuldades e custos extras de se realizar este tratamento, para a próxima etapa escolheu-se a microssílica sem tratamento (MCS), para avaliar a questão do efeito do diâmetro das partículas.

4.4. Efeito dos diferentes tamanhos das partículas de sílica (SAF vs MCS) e alumina (ACF vs ACG) na formação da mulita.

Após a homogeneização e prensagem, todas as amostras preparadas com SAF e com MCS a verde e tratadas termicamente a 1100 °C/3 horas desenvolveram níveis semelhantes de porosidade entre 40-50 % (Figura 18a e 18d), de modo que se possa associar as variações de PTG a reações e mudanças de fases e não existam falhas de processamento. Com o aumento da temperatura até 1500 °C/3 horas, a amostra de ACF usada como referência (3A-0S) apresentou baixa porosidade (~1,23 %). Já as amostras preparadas com SAF nas demais composições (3A-0,25S; 3A-0,5S; 3A-1S; 3A-1,5S e 3A-2S) mantiveram cerca de 20 a 30 % de porosidade, que é devido à pouca reatividade da SAF, devido à baixa área superficial (~0,9 m².g⁻¹). As amostras preparadas com MCS apresentaram PTG na faixa de 10 até 20 %, porém, a composição estequiométrica atingiu um valor de 10 %, que pode estar associada ao melhor empacotamento que a MCS proporciona, devido a sua morfologia esférica e reduzido tamanho médio de partículas.

As amostras preparadas com sílica MCS apresentaram maiores valores de MOR do que aquelas com sílica SAF, tal comportamento se deve à maior reatividade da MCS, à presença de impurezas, conforme discutido na seção 4.2 e 4.3, e ao seu pequeno tamanho de partículas (50 até 500 nm) que auxiliam no processo de sinterização, reduzindo grande parte da PTG. A mulita preparada com SAF na composição estequiométrica apresentou MOR de 50 MPa, (Figura 18b), e PTG de 25 %, (Figura 18a), o que pode indicar a sua utilização como isolante térmico estrutural. O módulo elástico é menos sensível a defeitos de superfície e a presença de poros que a MOR. Devido a estas questões apresentou uma diminuição aproximadamente linear quando utilizou-se a sílica MCS (Figura 14f).

Proporção em composição molar

Figura 18: Porosidade total geométrica (PTG; %), módulo de ruptura em flexão (MOR; MPa) e módulo elástico (E; GPa) para diferentes composições contendo sílica SAF (a; b; c) e MCS (d; e; f).

Uma explicação para a redução da MOR e do módulo elástico em amostras de mulita preparadas com alumina fina (ACF) em função da adição de sílica (MCS), é que a ACF, quando possui baixa fração volumétrica de poros (próximo de zero), apresenta elevadas propriedades mecânicas, como a MOR com cerca de 370 MPa. Conforme ocorre o aumento da fração volumétrica de poros de 0,30 ocorre a redução da MOR para valor ao redor de 100 MPa, (YOSHIMURA et al., 2005), como este material é muito seletivo em relação a presença de fração volumétrica de poros, verifica-se a redução gradativa das propriedades mecânicas.

A mulita preparada com MCS e ACF (Figura 19a) apresentou porosidade a verde de 40 até 52 %. Após o tratamento térmico a 1500 °C, essa porosidade reduz para valores entre 10 a 20 %, não ocorrendo, portanto, a densificação total que pode comprometer o ganho no módulo de ruptura em flexão. A mulita preparada com MCS e ACG, por outro lado, apresentou porosidade a verde entre 36 a 42 %, pois, a MCS entra nos espaços entre as partículas de ACG melhorando seu empacotamento. Após o tratamento térmico a 1500 °C / 3 horas, essa estrutura reduz a porosidade para valores entre 27 a 33 % (Figura 19a), ou seja, não densificando. em consequência apresenta queda do MOR se comparada com a ACF-MCS (Figura 19b).

Conforme ocorre o aumento da proporção molar quando utiliza-se alumina calcinada grossa a microsilica atua com um auxiliar de sinterização fazendo com que o módulo de ruptura em flexão ocorre um aumento até a composição 3A-1S (Figura 19b), e na proporção estequiométrica ocorre uma pequena redução. Este efeito acontece visto que como as partículas de alumina calcinada grossas apresentam dificuldade de sinterização, a sílica atua na ligação interpartículas.

Tal efeito tem sido explorado tecnologicamente na produção de concretos refratários aluminosos, que, tipicamente, possuem partículas de alumina calcinada tão ou mais grossas que aquelas empregadas neste estudo. Nesses materiais, pequenas adições de MCS (1 – 5 % massa) permitem ganhos de módulo elástico e MOR em temperaturas abaixo de 1200 °C.

Figura 19: a) Porosidade total geométrica; b) módulo de ruptura em flexão; e c) módulo elástico das amostras preparadas com ACF-MCS e ACG-MCS em função da proporção molar de sílica.

Com o tratamento térmico em 1100 °C / 3 horas verifica-se apenas a presença de picos referentes à α -alumina (Ficha JCPDS nº 43-1484), conforme observado nas Figuras 20a, 20b, 20c, 20d e 20e. Após o tratamento térmico em 1500 °C / 3 horas, é possível observar o aparecimento de mulita (Ficha JCPDS nº 15-0776) mesmo nas composições com menor quantidade em massa de sílica (3A-0,25 e 3A-0,50S equivalente em massa a 95,3 % Al_2O_3 - 4,7 % SiO_2 e 91,1 % Al_2O_3 - 8,9 % SiO_2 , respectivamente), conforme figuras 20f e 20g. Nas Figuras 20h, 20i e 20j, existe a formação parcial da fase mulita e também o aparecimento do pico referente à cristobalita em 22° (Ficha JCPDS nº 39-1425). A presença de cristobalita e corundum indica que a reação não foi completa de acordo com a estequiometria da mulita, isso indica a baixa reatividade deste tipo de sílica, que mesmo sendo tratada a 1500 °C por 3 horas, não consegue desaparecer os picos da sílica cristalina (Cristobalita) e também mantém a porosidade total entre 20 a 30 % (Figura 16a).

Figura 20: Difração de raios-x das estruturas tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C para amostras de mulita preparada com SAF. Fichas utilizadas: M = Mulita (JCPDS n° 15-0776); C = Corindon (JCPDS n° 43-1484); S = Cristobalita (JCPDS n° 39-1425).

A amostra com menor quantidade de SAF (3A-0,25S) tratada termicamente a 1500 °C / 3 horas, mostrou que a SAF permanece recoberta pelas partículas de ACF, aumentando a quantidade de SAF (3A-1S) observa-se a formação de uma fase líquida com fluência para as partículas de ACF (Figuras 21e). Na proporção estequiométrica (3A-2S), observa-se a formação de poros revestidos com SAF com dimensões de 5 µm (Figura 21g).

A Figura 21a e 21b, representam a evolução da alumina fina (ACF), frente ao tratamento térmico, onde é possível observar a grande coesão das partículas, o que torna a ACF um material com elevadas propriedades mecânicas (Figura 18b). Quando inicia-se a adição de sílica amorfa fundida-SAF (3A-0,25S), na temperatura de 1100 °C é possível observar que as partículas de SAF foram recobertas pelas partículas de ACF. Pode-se comprovar tal afirmação observando a Figura 22a, onde vê-se as partículas individuais, na Figura 22b, a inserção de ACF, e na Figura 22c observa-se pelo mapeamento realizado em MEV onde a superfície em vermelho representa o silício, da SAF. Pode-se observar que houve uma relativa homogeneidade neste recobrimento, devido ao reduzido tamanho de partículas da ACF (~0,7 µm).

Figura 21: Imagem de MEV das superfícies de fratura das amostras de mulita preparadas com sílica amorfa fundida (SAF) e tratadas termicamente a 1100 °C e 1500 °C por 3 h.

Figura 22: Imagens de MEV das: a) Partículas de SAF, b) mulita (3A-2S) preparada com SAF-ACF, sinterizada a 1100 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h e c) mapeamento correspondente indicando o silício (Si; vermelho).

Modelamentos matemáticos foram desenvolvidos para calcular a distância de separação entre partículas em pastas cimentíceas e concretos, como o modelo De Hoff e Rhines (AGARWALA; PATTERSON; CLARK, 1992), e mais recentemente, o IPS, desenvolvido por Funk e Dinger (FUNK; DINGER, 1994). O IPS é um modelo mais realístico, pois considera em seu cálculo parâmetros relacionados à geometria das partículas como a área superficial específica, concentração de sólidos, e a porosidade residual, desta forma, a porosidade relativa ao volume dos interstícios existentes entra as partículas do pó na condição de máxima compactação, o qual está diretamente relacionada a granulometria do pó. Na equação 8, o IPS é a distância de separação entre partículas em μm , o VAS é a área superficial por unidade de volume ($\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$) e ϕ é a fração volumétrica em uma suspensão arbitrária e P_0 o volume intersticial do sistema (HAO; RIMAN, 2006).

$$\text{IPS} = \left(\frac{2}{\text{VAS}} \right) \cdot \left[\frac{1}{\phi} - \frac{1}{(1-P_0)} \right] \quad (8)$$

Para o referido cálculo, estabelece-se uma condição na qual a suspensão normalmente é formada em meio líquido contínuo (água). Porém, neste trabalho há uma distribuição de partículas de SAF em uma matriz de ACF, que exerce a mesma função de um meio contínuo que causaria a separação das partículas maiores. Realizando os cálculos conforme a equação 8, obtém-se valor de IPS, de 11,1 (Figuras 23 e 24) para a composição 3A-0,25S (que contem em volume 91,9 % de Al_2O_3 para 8,1 % de SiO_2). Como a quantidade de SAF é muito pequena, as distâncias de separação dessas partículas, consequentemente são grandes. Comparando com imagens de MEV-FEG (Figuras 23 e 24) os resultados são muito próximos, encontrando 10 μm , de distância de separação entre as partículas. Com o aumento da porcentagem de SAF até na composição estequiométrica (3A-2S), a distância de separação entre as partículas diminui ($\text{IPS} = 0,8 \mu\text{m}$; Figuras 23 e 24), pois nessa situação as partículas de SAF ficam mais próximas entre si.

Com essa técnica é possível calcular das distâncias de separação das partículas de acordo com a composição. A influência das distâncias de separação pode indicar importantes informações sobre o processo de sinterização, controle de formação de poros e controle da microestrutura. A Figura 24 mostra que mesmo para pequenas quantidades de SAF a distância entre as partículas se torna menor que seu diâmetro médio. Como consequência, forma-se uma rede de percolação onde essas partículas praticamente se tocam. Esse mecanismo de formação de poros em uma estrutura de mulita utilizando sílica SAF, apresenta como vantagem a formação de poros revestidos, portanto, estáveis. Contudo atingem no máximo 25 % de PTG,

o que pode ser útil para a sua aplicação em refratários estruturais para altas temperaturas, devido as suas boas propriedades mecânicas.

Figura 23: Comparação do IPS calculado com distâncias pelo MEV.

Figura 24: Distância de separação entre as partículas (IPS) em função da fração volumétrica das partículas.

4.5. Efeito do hidróxido de alumínio na formação de estruturas porosas.

Com o objetivo de obter estruturas de mulita com PTG acima de 50 %, foi utilizado um novo processo que combina partículas pré-sinterizadas de hidróxido de alumínio (HA) para introdução controlada de poros. Para a formação de fase mulita é necessário a inserção de sílica na estrutura porosa de α -alumina gerada a partir do hidróxido de alumínio sinterizado. A sílica que apresentou os melhores resultados conforme as seções anteriores foi a microssílica original (MCS), devido as suas características como o reduzido tamanho de partículas, presença de pequena quantidade de impurezas que formam fase vitrea viscosa e que podem ajudar para aumento das propriedades mecânicas (MOR e módulo elástico).

Um estudo detalhado (SOUZA; SALOMÃO, 2016) da evolução da microestrutura das partículas de hidróxido de alumínio durante aquecimento mostrou que a partir de 500 °C começam a aparecer trincas e mesoporos ao longo da estrutura do plano basal de cada cristal ou agregados de cristais. Entre 700 °C e 900 °C, tais estruturas são rompidas também perpendicularmente ao plano basal e a 1100 °C ocorre a formação da fase α -alumina. Com isso, a densidade se estabiliza e reduziu a área superficial específica e volume total de poros. Em 1300 °C e 1500 °C, começam a aparecer estruturas parecidas com corais, que irão apresentar os valores muito baixos de área superficial específica e de volume total de poros, (respectivamente abaixo de 1 m².g⁻¹ e 0,001 cm³.g⁻¹) formando uma estrutura onde a fase sólida é totalmente densa e coexiste de forma contínua com poros interconectados (Figura 25). Parte deste estudo foi conduzido em uma tese de doutorado no grupo de pesquisa SIMMaC (SOUZA, 2016) onde o objetivo foi estudar a evolução da microestrutura de uma combinação de óxido de alumínio com hidróxido de alumínio para a obtenção de cerâmica porosa. Contudo a baixa reatividade das partículas não favorece a formação de uma estrutura cerâmica com resistência mecânica suficiente para ser manuseada. Isso ocorre, pois as partículas de α -alumina formadas adquirem grande estabilidade frente ao tratamento térmico, apresentando dificuldade de sinterização.

Nesta tese, a proposta foi usar esta estrutura co-contínua e inserir sílica amorfa sintética para obter estrutura porosa que combine elevadas porosidade (PTG > 50 %) e propriedades mecânicas. A MCS atuaria como fonte de sílica para formação de mulita e auxiliar de sinterização, conforme trabalho publicado pelo autor (SALOMÃO; FERNANDES, 2017).

Figura 25: Imagem de MEV das partículas de hidróxido de alumínio tratadas termicamente a 1500 °C por 5 horas.

4.5.1. Estruturas de mulita porosa obtidas, a partir de hidróxido de alumínio (HA) pré-sinterizado e microssílica (MCS).

A amostra HA, tratada termicamente a 1100 °C / 3 horas não apresentou módulo elástico e nem MOR suficiente para ser manuseada (Figura 23a, 23b), a retração linear foi de zero, com elevada porosidade de 64 % superior inclusive a porosidade a verde de 58 %. Esses resultados indicam que nesta temperatura as partículas de HA sofreram pouca sinterização fato observado nas imagens de MEV (Figuras 25a e 25b). O difratograma de raios X (Figura 24a) indica a presença apenas de α -alumina. A amostra HA-MCS tratada termicamente em 1100 °C, apresentou um aumento no módulo elástico (3 GPa) e no MOR (3 MPa), com manutenção da porosidade inicial e sem retração térmica linear. Pelo difratograma de raios x (Figura 24a), não houve a formação de mulita e apenas a presença de α -alumina foi encontrada. As imagens de MEV indicam que não houve formação de massa vítrea viscosa (Figuras 26a e 26b), estes dados somados influenciaram no pouco ganho mecânico, porém com manutenção da porosidade.

O módulo elástico da amostra HA tratada termicamente a 1300 °C / 3 horas foi de 5 MPa (Figura 26a). Comparando com a amostra HA-MCS na mesma temperatura tem-se um valor 6 vezes maior, ocorrendo também um aumento de porosidade de 50,96 % para 55 % com ganho mecânico. As imagens de MEV (Figura 29c) demonstram que houve pouca formação da massa vítrea viscosa (Figura 29d). Com percolação em torno das partículas de α -alumina e atuando na sinterização pontual das partículas.

O módulo elástico da amostra HA tratada termicamente em 1500 °C foi de 12,5 GPa e o MOR de 6 MPa. Comparando com as amostras tratadas termicamente em 1100°C e 1300 °C, observa-se que nesta temperatura a sinterização entre as partículas é favorecida. Observa-se pelo difratograma de raios X a presença de α -alumina como esperado. A imagem de MEV (Figura 28e) indica que as partículas sofreram sinterização, melhorando as propriedades mecânicas.

Na amostra HA-MCS tratada termicamente a 1500 °C, obteve-se ganho no módulo elástico (25 GPa), além do maior valor de MOR (16 GPa). O difratograma de raios X mostra que ocorreu à cristalização da sílica formando cristobalita que concomitantemente reagem com o HA para iniciar a formação da mulita com picos em 26,6 ° e 31,3 ° (Ficha JCPDS n° 15-0776), conforme Figura 24c. A formação da fase mulita acontece em maior quantidade no tratamento térmico a 1500 °C. As imagens de MEV (Figuras 26a e 26b) indicam que houve formação de massa vítrea viscosa com molhamento das partículas porosas de HA. Com isso, ocorreu uma melhor sinterização nos pontos de contato entre as partículas, resultando em maior ganho nas propriedades mecânicas, com permanência de 54,5 % de porosidade total e com baixa retração linear térmica de 5 %.

Produzir mulita porosa com HA e MCS se apresentou viável com boas propriedades mecânicas (módulo elástico de 27 GPa e MOR de 16 MPa) com manutenção de 54,5 % da porosidade. Este material apresentou as características solicitadas como elevada porosidade (acima de 50 %) e boas propriedades mecânicas, ideais para uso em revestimento refratário primário para altas temperaturas (STUDART et al., 2006).

Figura 26: a) Módulo elástico e b) Módulo de ruptura em flexão (MPa) em função da porosidade total geométrica (PTG; %) das amostras HA e HA-MCS. Obs: NM: Não mensurável, pois, o seu limite está abaixo do qual não é possível medir as propriedades mecânicas com precisão.

Figura 27: Difratoograma de raios X das amostras com HA puro e HA-MCS, tratadas termicamente em 1100, 1300 e 1500 °C por 3 horas de patamar. Fases presentes: (C) corundum (JCPDS n° 10-0173); (S) cristobalita (JCPDS n° 39-1425); (M) mulita (JCPDS n° 15-0776).

Figura 28: Imagens de MEV, obtidas das amostras das estruturas de HA sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C após ruptura em flexão.

Figura 29: Imagens de MEV-FEG, obtidas das amostras das estruturas de HA e HA+MCS sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C após ruptura em flexão.

5. CONCLUSÃO

Controlando-se as características das fontes de sílica, α -alumina e dos parâmetros de processo foi possível obter estruturas mulita-alumina com características favoráveis para aplicação como isolante térmico para alta temperatura.

No sistema estudado para investigar a formação de mulita *in situ* feito pela adição de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SPR, SCA, MCS e SCC) a um sistema contendo alumina calcinada fina. Ficou evidente que algumas características das fontes de sílica podem ter grande impacto nas propriedades físicas das estruturas de mulita obtida. Observou-se que a cristalização da sílica ocorreu em maiores proporções quando utilizados as sílicas MCS e SCC, devido a presença de contaminantes formadores de fase vítrea viscosa nas estruturas. Este efeito auxiliou no processo de percolação reduzindo as distâncias interpartículas e aumentando a difusão dos íons Al^{3+} para o interior da sílica, onde foi possível obter estrutura de baixa porosidade e elevada módulo de ruptura em flexão após sinterização. Não ficou evidente o efeito da área superficial específica (ASE) sobre o ganho no módulo de ruptura em flexão após sinterização. Já a porcentagem de poros internos da partícula (PI; %) apresentou uma tendência crescente para as sílicas SCA, SPR e SCC indicando que quanto maior a porosidade percentual das partículas maior o módulo de ruptura em flexão. Este efeito foi explicado pela grande densificação que seguiu ao colapso desses poros gerando uma intensa retração volumétrica. A única exceção foi à estrutura de mulita com MCS que mesmo apresentando a menor porcentagem de poros da partícula apresentou elevado MOR. A formação da fase mulita ocorreu em maior quantidade das sílicas MCS e SCC, provavelmente devido à maior presença de contaminantes em relação às outras sílicas. A imagem de MEV das estruturas de mulita após fratura revelaram a formação de fase líquida na amostra SCC tratada termicamente a 1100 °C, não evidenciado este comportamento nas demais, quando tratado termicamente a 1500 °C este comportamento é mais evidente nas amostras SCC e MCS, enquanto que na amostra SPR tal comportamento de formação da fase líquida foi parcial.

No estudo do efeito da quantidade molar, observou-se que uma pequena adição de microsílica reduziu a densificação da alumina calcinada fina e produziu o efeito contrário quando utiliza-se alumina calcinada grossa. Este comportamento foi explicado pelo fato de que a migração da massa viscosa da sílica para os contornos de grão da alumina calcinada fina atrapalhou sua densificação (que já era intrinsecamente um processo favorável devido ao baixo tamanho de partícula). No caso oposto, a formação desta massa ajudou a reduzir a maior

quantidade de poros entre as grandes partículas da alumina calcinada grossa (que possuem, portanto, dificuldade natural para densificar).

Partículas de sílica com elevado tamanho médio como a sílica SAF levam à formação de poros revestidos com mulita, com boas propriedades mecânicas como o módulo elástico (80 GPa - 150 GPa) e módulo de ruptura em flexão (52-72 MPa), porém com baixa porosidade (20 a 30 %). Foi possível obter um controle da microestrutura, reprodutibilidade da fabricação e não foi necessário o uso de agentes porogênicos, espumas ou outros geradores de poros. Esperava-se que com a formação da fase mulita que apresenta característica de dificuldade para sinterização devido à formação de uma fase estável. Contudo os resultados demonstrados apresentaram um material com elevadas propriedades mecânicas e com redução do nível de porosidade total.

A formação de estruturas de mulita porosa obtida *in situ* a partir da geração de α -alumina de hidróxido de alumínio ocorreu de forma satisfatória. Obteve-se um material de elevada porosidade (55 %) bom módulo de ruptura em flexão (~16 MPa) e módulo elástico (~25 MPa) e apresentou retração linear térmica de 5 % quando tratada termicamente em 1500 °C. Este método é eficiente e reprodutível quanto a formação e manutenção dos poros e ganho em propriedades mecânicas. Esta técnica tem como vantagem a facilidade de preparação, sem a necessidade de utilização de agentes porogênicos, nem compostos orgânicos ou polímeros que quando são queimados geram gases tóxicos. Trata-se, portanto, de um método adequado para a formação *in situ* de mulita porosa para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura.

6. REFERÊNCIAS.

- ADAM, F.; CHEW, T. S.; ANDAS, J. A simple template-free sol-gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, n. 3, p. 580–583, 2011.
- AGARWALA, M. K.; PATTERSON, B. R.; CLARK, P. E. Rheological behavior of powder injection molding model slurries. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 2, p. 319–334, 1992.
- ANANTHI, A.; GEETHA, D.; RAMESH, P. S. Preparation and Characterization of Silica Material from Rice Husk Ash – An Economically Viable Method. **Chemistry and Materials Research**, v. 8, n. 6, p. 1–7, 2016.
- ANGGONO, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. **Jurnal Teknik Mesin**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2005.
- ASTM. Standard Test Method for Specific Surface Area of Alumina or Quartz by Nitrogen. **ASTM**, v. 86, n. Reapproved, p. 99–100, 2015.
- ASTM C1259 – 15. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus , Shear Modulus , and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration. **ASTM Book of Standards**, p. 1–17, 2015.
- ATISIVAN, R.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Porous Mullite Preforms via Fused Deposition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 221–223, 2001.
- BAREA, R. et al. Fabrication of highly porous mullite materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 3, p. 777–779, 2005.
- BARTSCH, M. et al. Novel Low-Temperature Processing Route of Dense Mullite Ceramics by Reaction Sintering of Amorphous SiO₂-Coated -Al₂O₃ Particle Nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 6, p. 1388–1392, 1999.
- BODHAK, S.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Densification study and mechanical properties of microwave-sintered mullite and mullite-zirconia composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 32–41, 2011.
- BOUTIN, P. et al. The use of dense alumina-alumina ceramic combination in total hip replacement. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 22, n. 12, p. 1203–1232, 1988.
- BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mullite pelo processo sol-gel : Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 60–73, 2014.
- CHARNLEY, J.; KAMANGAR, A.; LONGFIELD, M. D. The optimum size of prosthetic heads in relation to the wear of plastic sockets in total replacement of the hip. **Medical & Biological Engineering**, v. 7, n. 1, p. 31–39, 1969.
- CHEN, R. et al. Ceramics with ultra-low density fabricated by gelcasting: An unconventional view. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3424–3429, 2007.
- DE SOUSA, L. L.; SALOMÃO, R.; ARANTES, V. L. Development and characterization of porous moldable refractory structures of the alumina-mullite-quartz system. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1362–1370, 2017.
- DENG, Z.-Y. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Aluminum Hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2638–2644, 2001.

- DING, S.; ZENG, Y. P.; JIANG, D. Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 7, p. 2276–2279, 2007.
- DIVISION, D.; CEMENT, C. Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method. v. 8, n. January, p. 7–8, 1987.
- FERNANDES, L. et al. Characterization of synthetic amorphous silica (SAS) used in the ceramics industry. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 63, n. 4, p. 220–224, 2014a.
- FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, p. 160–163, 2014.
- FUNK, J. E.; DINGER, D. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions: Applied to Ceramic Manufactu Livros**. [s.l: s.n.].
- GAUCKLER, L. J. et al. Ceramic Foam For Molten metal Filtration. **JOM**, v. 37, n. 9, p. 47–50, 1985.
- GERARDIN, C. et al. Structural Investigation and Energetics of Mullite Formation from Sol-Gel Precursors. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 2, p. 160–170, 1994.
- GUSE, W. Compositional analysis of Czochralski grown mullite single crystals. **Journal of Crystal Growth**, 1974.
- GUSE, W.; MATEIKA, D. Growth of mullite single crystals ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) by the Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v. 22, n. 3, p. 237–240, 1974.
- HAO, T.; RIMAN, R. E. Calculation of interparticle spacing in colloidal systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 1, p. 374–377, 2006.
- HASSAN, A. F. et al. Synthesis and characterization of high surface area nanosilica from rice husk ash by surfactant-free sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 69, n. 3, p. 465–472, 2014.
- HOU, Z. et al. Fabrication and properties of mullite fiber matrix porous ceramics by a TBA-based gel-casting process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 4, p. 717–725, 2013.
- ILER, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. **Lavoisierfr**, p. 892 pp, 1979.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 3, p. 285–289, 2002.
- KEEN, D. A.; DOVE, M. T. Local structures of amorphous and crystalline phases of silica, SiO_2 , by neutron total scattering. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 11, n. 47, p. 9263–9273, 1999.
- KIM, H. Y.; LEE, J. A.; KIM, J. J. Densification behaviors of fine-alumina and coarse-alumina compacts during liquid-phase sintering with the addition of talc. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3128–3134, 2000.
- LEE, J. H. et al. Porous mullite ceramics derived from coal fly ash using a freeze-gel casting/polymer sponge technique. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 1, p. 219–226, 2013.
- LI, S. et al. Preparation of self-reinforcement of porous mullite ceramics through in situ synthesis of mullite whisker in flyash body. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1027–1032, 2012.

- LIANG, S. Q. et al. Structure and mechanical properties of ZrO₂-mullite nano-ceramics in SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ system. **Journal of Central South University of Technology (English Edition)**, v. 14, n. 1, p. 1–6, 2007.
- LIANG, S. QUAN et al. Mechanical properties and structure of zirconia-mullite ceramics prepared by in-situ controlled crystallization of Si-Al-Zr-O amorphous bulk. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, n. 4, p. 799–803, 2008.
- LIN, B. et al. Preparation of high performance mullite ceramics from high-aluminum fly ash by an effective method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 623, p. 359–361, 2015.
- LIU, T. H.; YANG, C. C. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 7, p. 521–529, 2011.
- LIU, Y. F. et al. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting. **Ceramics International**, v. 27, n. 1, p. 1–7, 2001.
- MA, X. et al. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technology**, v. 217, p. 497–501, 2012.
- MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368–375, 2010.
- MAH, T. -I; MAZDIYASNI, K. S. Mechanical Properties of Mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 10, p. 699–703, 1983.
- MAZDIYASNI, K. S.; BROWN, L. M. Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 11, p. 548–552, 1972.
- NAGA, S. M.; EL-MAGHRABY, A. Preparation and characterization of porous fibrous mullite bodies doped with TiO₂. **Materials Characterization**, v. 62, n. 2, p. 174–180, 2011.
- NATH, S. et al. In vivo response of novel calcium phosphate-mullite composites: Results up to 12 weeks of implantation. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 90 B, n. 2, p. 547–557, 2009.
- NATH, S.; DUBEY, A. K.; BASU, B. Mechanical properties of novel calcium phosphate-mullite biocomposites. **Journal of biomaterials applications**, v. 27, n. 1, p. 67–78, 2012.
- NITTAYA, T.; APINON, N. Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk Ash Prepared by Precipitation Method. **Natural Science**, v. 7, p. 59–65, 2008.
- PRASARA-A, J.; GHEEWALA, S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–9, 2016.
- QUERCIA, G. et al. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 44, p. 77–92, 2013.
- REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of Silica from Rice Husks. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 2012–2016, 1996.
- RENDTORFF, N.; GARRIDO, L.; AGLIETTI, E. Mullite-zirconia-zircon composites: Properties and thermal shock resistance. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 779–786, 2009.
- SACKS, M. D. et al. Effect of composition on mullitization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p. 663–672, 1997.

SACKS, M. D.; BOZKURT, N.; SCHEIFFELE, G. W. Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2428–2437, 1991.

SALOMÃO, R. et al. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, 2016.

SALOMÃO, R.; FERNANDES, L. Porous co-continuous mullite structures obtained from sintered aluminum hydroxide and synthetic amorphous silica. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 8, p. 2849–2856, 2017.

SARUHAN, B. et al. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/[alpha]-Al₂O₃ and amorphous SiO₂/[alpha]-Al₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 10, p. 1075–1081, 1996a.

SATAPATHY, L. N. Study on the mechanical, abrasion and microstructural properties of zirconia-flyash material. **Ceramics International**, v. 26, n. 1, p. 39–45, 2000.

SCHNEIDER, H.; EBERHARD, E. Thermal Expansion of Mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 2073–2076, 1990.

SCHNEIDER, H.; FISCHER, R. X.; SCHREUER, J. Mullite: Crystal Structure and Related Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 10, p. 2948–2967, 2015.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite-A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329–344, 2008.

SHE, J. H.; OHJI, T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 610–614, 2003.

SOUSA, L. L. et al. Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9443–9454, 2015.

SOUZA, A. D. V. DE. Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização. **Tese de Doutorado**, p. 123, 2016.

SOUZA, A. D. V et al. Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 2015.

SOUZA, A. D. V; SALOMÃO, R. Evaluation of the porogenic behavior of aluminum hydroxide particles of different size distributions in castable high-alumina structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 3, p. 885–897, 2016.

STUDART, A. R. et al. **Processing routes to macroporous ceramics: A review**. Journal of the American Ceramic Society. **Anais...**2006

VIVALDINI, D. O. et al. Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 297–309, 2014.

XU, H. et al. Preparation of sub-micron porous yttria-stabilized ceramics with ultra-low density by a TBA-based gel-casting method. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 251–257, 2011.

XU, H. et al. Porous silica ceramics with relatively high strength and novel bi-modal pore structure prepared by a TBA-based gel-casting method. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1725–1729, 2012.

YOSHIMURA, H. N. et al. Effect of Porosity on Mechanical Properties of a High Purity Alumina. **Proceedings of The American Ceramic Society 107th Annual Meeting**, n. September, p. 1–12, 2005.

YUVAKKUMAR, R. et al. Rice husk ash nanosilica to inhibit human breast cancer cell line (3T3). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 198–205, 2014a.

YUVAKKUMAR, R. et al. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 3, p. 272–281, 2014b.

ZAREEI, S. A. et al. Rice husk ash as a partial replacement of cement in high strength concrete containing micro silica: Evaluating durability and mechanical properties. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, p. 73–81, 2017.

ZHOU, M. et al. Coprecipitation and processing of mullite precursor phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1756–1760, 1996.

ZULKIFLI, N. S. C. et al. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4559–4567, 2013.