UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

NATALIA CRISTINA DE MENDONÇA SPERA

**Cerâmicas porosas autoligadas de alumina-mulita obtidas a partir de suspensões de
aluminas de transição e sílica coloidal**

São Carlos
2019

NATALIA CRISTINA DE MENDONÇA SPERA

**Cerâmicas porosas autoligadas de alumina-mulita obtidas a partir de suspensões de
aluminas de transição e sílica coloidal**

Versão Corrigida
Original na unidade

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

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

São Carlos

2019

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, 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).

S749c Spera, Natalia Cristina de Mendonça
Cerâmicas porosas autoligadas de alumina-mulita
obtidas a partir de suspensões de aluminas de transição
e sílica coloidal / Natalia Cristina de Mendonça Spera;
orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - 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, 2019.

1. mulita. 2. reação in situ. 3. cerâmicas porosas.
4. sílica coloidal. 5. aluminas de transição. 6.
moldagem direta. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Tecnóloga **NATALIA CRISTINA DE MENDONÇA SPERA.**

Título da dissertação: "Cerâmicas porosas autoligadas de alumina-multita obtida a partir de suspensões de alumina de transição e sílica coloidal".

Data da defesa: 26/06/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Orientador)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Marcelo Dezena Cabrelon**

(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADO

Profa. Dra. **Sylma Carvalho Maestrelli**

(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Aprovada

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

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

*A Deus,
meu tudo,*

*Aos meus pais,
pelo apoio em toda a minha vida,*

*À minha irmã,
por auxiliar nessa jornada,*

*Ao Gustavo,
pelo carinho e preocupação,*

*E ao meu avô, José Marques de Mendonça,
in memoriam.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) pela oportunidade de realização do mestrado.

Agradeço meu orientador, Prof. Dr. Rafael Salomão pelo acolhimento, paciência e confiança não somente durante o período que pudemos trabalhar juntos, mas também por viabilizar a finalização do meu mestrado. Sou grata pela inspiração e exemplo de um ótimo professor, com dedicação ao ensino e à pesquisa, sempre com atitudes corretas e justas as quais levarei para toda a minha carreira.

Às agências de fomento pelo financiamento da pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Ao CNPQ (Processos 455861/2014-5, 470981/2011-3) e FAPESP (Processos 2010/19274-5, 2017/06738-2).

À Almatís (Brasil e Alemanha), Alcoa Alumínio S.A. (Brasil) e a Nouryon (Brasil) pelo fornecimento das matérias-primas.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura pelos momentos de descontração e pela ajuda no desenvolvimento da parte prática e burocrática da pesquisa, em especial ao João Bernardi, Pedro Lorenzo, Douglas Bon, Ricardo Pereira, Alberto Cury e Denilson Vila, técnicos de laboratório e aos funcionários Victor Barioto, Mauro Alonso, Ana Fabricio, Priscila Granato, Suzete Marega e Valdirene Silva.

Aos demais professores que contribuíram para minha formação, especialmente Prof. Dr. Antônio José Félix de Carvalho, Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho e Prof. Dr. Marcelo Chinelatto pela paciência e atenção nos momentos mais delicados e ao Prof. Dr. Eduardo Bellini pelas análises de tamanho de partícula (CeRTEV – Centro de Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Vítreos, Processo 2013/07793–6).

Ao SIMMaC-EESC-USP que tão bem me acolheu, com momentos de lazer e aprendizado: aos doutores Leandro Fernandes, José Luis H. Sakihama Uehara e Lígia Maria Manzine Costa por todo o conhecimento transmitido e ajuda na pesquisa e à Ana Beatriz Emilio e Paola Barbosa pela parceria, conversas e amizade.

Aos meus colegas do departamento pelos conselhos e suporte, em especial Gualter Silva Pereira, Gustavo Takeya e Gustavo Souza. E a todos com os quais pude compartilhar ideias, experiências e momentos de distração.

Às amigas que este período me proporcionou, em especial à Gabriela Maira Sanches

Volpi e Tamiris de Paula Anjoletto, pela amizade, força e superação das situações vivenciadas nesse mestrado, hoje lembradas com boas risadas. Somos todas vencedoras!

Ao Gustavo, pela dedicação em me fazer feliz, pelo companheirismo, por permanecer ao meu lado em momentos bons e ruins e por insistir em provocar risos, me manter saudável e em manter esperança no futuro, compreendendo a necessidade do meu empenho para finalização desse trabalho. E aos meus sogros, Gilberto e Lígia, pelos conselhos, viagens e descontração nos finais de semana que ajudavam a recompor minhas energias.

À minha família, pelo apoio e amor incondicional, pela paciência nos momentos de ausência e pelo conforto e refúgio quando enfrentei as minhas piores realidades. Aos meus pais, Geraldo e Eliane Cristina, pela educação e exemplo dados a mim e a minha irmã, essa é a maior herança que poderíamos receber. À minha irmã, Marcelle, pelo amparo ilimitado em todas as situações da vida, minha mentora da carreira acadêmica e revisora oficial.

E principalmente, à Deus, meu guia, minha alegria e fortaleza, pela minha família e amigos, por estar em tudo que faço, me abençoar e me proteger. “Se Deus é por nós, quem será contra nós?” - Romanos 8:31.

*Prefiram o conhecimento em lugar do ouro,
porque a Sabedoria vale mais do que as pérolas,
e nenhuma joia se compara a ela.*

Provérbios 8, 10-11.

RESUMO

SPERA, N. C. M. **Cerâmicas porosas autoligadas de alumina-mulita obtidas a partir de suspensões de aluminas de transição e sílica coloidal**. 119p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Melhorias na eficiência energética motivam o desenvolvimento de isolamentos térmicos cada vez mais eficazes e duráveis. Cerâmicas porosas à base de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ou $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) são ideais para essa aplicação devido à alta resistência à corrosão e à densificação. Apesar de rara sua forma mineral, esta é uma das fases mais importantes em cerâmicas tradicionais e avançadas, visto que pode ser obtida a partir de fontes de alumina e sílica, por meio de diversas rotas de processamentos. Sua formação *in situ* por sinterização reativa tem se destacado dentre os métodos de produção pelos bons resultados mecânicos e eficácia na formação e manutenção de porosidade, entretanto, ainda existem pontos a serem investigados como a influência do tamanho de partícula e porosidade inicial de suas matérias-primas nas propriedades finais das estruturas. Neste trabalho, foram produzidas peças porosas de alumina-mulita *in situ* a partir de suspensões de sílica coloidal com diferentes concentrações (30, 40 e 50 %) e hidróxidos de alumínio de diferentes granulometrias (fino, HAF e grosso, HAG) pré-calcinados em várias temperaturas (500-1500 °C), pelo processo de moldagem direta para aplicação como isolante térmico em temperaturas acima de 1000 °C. As amostras (verdes e tratadas termicamente - 1500 °C) foram submetidas à ensaios mecânicos (módulo elástico e resistência à ruptura por compressão e flexão), análise microestrutural (MEV e DRX) e de propriedades físicas (porosidade total, densidades e variação térmica dimensional). As aluminas de transição provenientes da calcinação agiram como agentes porogênicos no sistema e juntamente com a sílica coloidal (com funções simultâneas de fluido de mistura, agente ligante, aditivo de secagem e fonte de SiO_2 amorfa) formaram estruturas com grande variação de propriedades. Estruturas com HAF apresentaram porosidade próxima a 40% e elevadas propriedades mecânicas, e com HAG foram obtidos níveis de porosidade acima de 50 % e baixas resistências. As composições mistas, contendo tanto HAF como HAG, obtiveram bons resultados mecânicos e porosidades acima de 50 %, mostrando-se bons candidatos para uso como isolamento térmico. Todos os sistemas contiveram a fase de mulita em maior quantidade coexistindo com alfa alumina (Coríndon).

Palavras-chave: mulita, reação *in situ*, cerâmicas porosas, sílica coloidal, aluminas de transição, moldagem direta.

ABSTRACT

SPERA, N. C. M., **Self-binding porous ceramics of alumina-mullite obtained by suspensions of transitions alumina and colloidal silica.** 119p. Master dissertation – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

Improvements in energy efficiency motivate the development of more effective and durable thermal insulation. Porous ceramics based on mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ or $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) have great potential for this application due its high resistance to corrosion and densification. Although rare in its mineral form, this is one of the most important phases in traditional and advanced ceramics because it can be obtained from alumina and silica sources, through various processing routes. Among them, the solid-state *in situ* reactions by reactive sintering stands out for its good mechanical properties and efficiency in the formation and maintenance of pores. However, how particle size and initial porosity of its raw materials influences the final properties still requires investigation. In this work, porous ceramics of alumina-mullite were produced *in situ* from aqueous suspensions of colloidal silica with different concentrations (30, 40 and 50 %) and aluminum hydroxides of different grain sizes (fine, HAF and coarse, HAG) pre-calcined in several temperatures (500-1500 °C) by direct casting process for application as a thermal insulation at temperatures above 1000 °C. The samples (green and thermally treated - 1500 °C) were submitted to mechanical tests (elastic modulus and resistance to rupture by compression and flexural), microstructural analysis (SEM and XRD) and physical properties characterization (total porosity, densities and dimensional thermal variation). The transition aluminas acted as porogenic agents in the system and with the colloidal silica (with simultaneous functions of mixing fluid, binding agent, drying additive and source of amorphous SiO_2), formed structures with great properties' variation. Samples with HAF had porosity close to 40% and high mechanical properties, and with HAG, porosity levels above 50 % and low resistances were obtained. The mixed compositions, containing both HAF and HAG, obtained good mechanical results and porosities above 50 %, showing great potential to thermal insulation. All systems contained most of mullite coexisting with alpha alumina phase (Corundum).

Key words: mullite, in situ reaction, porous ceramic, colloidal silica, transitions alumina, direct casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de porogênese em matriz de alumina contendo composto inorgânico hidróxido de alumínio. Adaptado de [23]	33
Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura das agulhas de mulita natural encontrada na Montanha Eifel, Alemanha. Adaptado de [43]	36
Figura 3. Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, destacando a composição para formação de mulita a 1500 °C, onde Q- α : Quartz- α , Q- β : Quartz- β , T- β : Tridimita- β e C- β : Cristobalita- β . Adaptado de [45-50]	37
Figura 4. Esquematização do processo de mulitização	39
Figura 5. Transformações de fases ocorridas durante a desidroxilação e sinterização do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Adaptado de [33]	41
Figura 6. Microestrutura tipo “coral-like” para hidróxido de alumínio após tratamento térmico a 1500 °C por 5 horas. Fonte: própria autora	42
Figura 7. Mecanismo de gelificação da sílica coloidal. Adaptado de [54]	43
Figura 8. Dispositivos utilizados na moldagem direta	48
Figura 9. Fluxograma das etapas de processamento de mulita porosa moldável (DA: densidade aparente, DR: densidade relativa, $\rho_{\text{sól}}$: densidade do sólido e RD: retração diametral TTT: temperatura do tratamento térmico)	49
Figura 10. Fluxograma geral contendo as etapas da pesquisa	54
Figura 11. Imagens de MEV dos hidróxidos como recebido (sem tratamento térmico), sendo a) HAF e b) HAG	56
Figura 12. Difração de raios-x dos $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebido (CR) e tratados termicamente de 500 a 1500°C: a) HAF e b) HAG. Fases cristalinas presentes: G – Gibsita (JCPDS 70-2038), $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 13-373), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 48-367), $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 2-1422), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 35-121) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Coríndon (JCPDS 42-1468)	58
Figura 13. Imagens de MEV do HAF após tratamento térmico: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, e f) 1500 °C	59
Figura 14. Imagens de MEV do HAG após tratamento térmico: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, e f) 1500 °C	60
Figura 15. Análise termogravimétrica do $\text{Al}(\text{OH})_3$, sendo: a) HAF e b) HAG	61
Figura 16. Densidade dos sólidos, área superficial específica e volume total de poros de HAF e HAG como recebidos (CR) e após tratamento térmico em diversas temperaturas	63
Figura 17. Sílicas coloidais utilizadas	64
Figura 18. Porosidade total geométrica, variação linear e módulo elástico das estruturas finais com as três variações de sílica coloidal após sinterização	66
Figura 19. Densidade e área superficial específica do $\text{Al}(\text{OH})_3$ sem tratamento térmico e após calcinação, porosidade total geométrica, volume de sólidos, módulo elástico e módulo de ruptura em compressão das estruturas a verde contendo SC_{40}	68

Figura 20. Imagens de MEV das amostras a verde contendo SC ₄₀ e HAF: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C	70
Figura 21. Imagens de MEV das amostras a verde contendo SC ₄₀ e HAG: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C	71
Figura 22. Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo elástico e módulo de ruptura em flexão e em compressão das estruturas após sinterização contendo SC ₄₀	73
Figura 23. Imagens de MEV das amostras após sinterização contendo SC ₄₀ e HAF: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C	74
Figura 34. Imagens de MEV das amostras após sinterização contendo SC ₄₀ e HAG: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C	75
Figura 25. Difração de raios-x das estruturas após sinterização com a) HAF e b) HAG. Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Coríndon (JCPDS 42-1468)	77
Figura 26. Esquematização do processo de mulitização ocorrido. Adaptado de [19]	76
Figura 27. Relação entre o módulo elástico e porosidade total geométrica de todas as composições contendo um tipo de hidróxido	79
Figura 28. Porosidade total geométrica, volume de sólidos, módulo elástico e módulo de ruptura em compressão das estruturas a verde contendo SC ₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG	80
Figura 29. Imagens de MEV das amostras verdes contendo SC ₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG, sendo a) 0 HAF, b) 25 HAF, c) 50 HAF, d) 75 HAG, e e) 100 HAF	81
Figura 30. Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo elástico e módulo de ruptura em flexão e em compressão das estruturas sinterizadas contendo SC ₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG	82
Figura 31. Imagens de MEV das amostras sinterizadas contendo SC ₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG, sendo a) 0 HAF, b) 25 HAF, c) 50 HAF, d) 75 HAF, e e) 100 HAF	84
Figura 32. Difração de raios-x das estruturas contendo diferentes proporções entre HAF e HAG após sinterização (1500 °C/3 horas). Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Coríndon (JCPDS 42-1468)	85
Figura 33. Relação entre o módulo elástico relativo e densidade relativa das composições de mulita estequiométrica analisadas na pesquisa	88
 Figura A1. Fluxograma das etapas de processamento das amostras com alumina calcinada e diferentes proporções de sílica coloidal)	 102
Figura A2. Imagens de MEV das aluminas calcinadas, sendo a) AF e b) AG	104
Figura A3. Teor de sólidos, variação diametral após secagem, porosidade total geométrica e módulo elástico flexural das estruturas a verde contendo SC ₄₀ e AG	106
Figura A4. Imagens de algumas amostras contendo SC ₄₀ e AG, da esquerda para a direita, 0 SC, 6,25 SC, 12,5 SC, 25 SC, 50 SC, 75 SC e 100 SC. Sendo a) verde e b) sinterizadas a 1500 °C por 3 horas	107

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

- Figura A5.** Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo de ruptura em flexão e módulo elástico das estruturas após sinterização contendo SC₄₀ e AG 109
- Figura A6.** Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1500°C/3 horas contendo SC₄₀ e AG: a) 3A.0S, b) 3A.0,03S, c) 3A.0,06S, d) 3A.0,1S, e) 3A.0,25S, f) 3A.0,4S, e g) 3A.0,6S 110
- Figura A7.** Difração de raios-x das estruturas após sinterização da amostra com AG contendo as maiores quantidades de SC₄₀: 3A.0,4S e 3A.0,4S (respectivamente, 75 SC e 100 SC). Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Coríndun (JCPDS 05-0712) 111
- Figura A8.** Porosidade total geométrica, variação diametral após secagem e módulo elástico das estruturas a verde contendo SC₄₀ e AF 112
- Figura A9.** Imagens de algumas amostras contendo SC₄₀ e AF, da esquerda para a direita, 0 SC, 6,25 SC, 12,5 SC, 25 SC, 50 SC, 75 SC e 100 SC. Sendo a) verde e b) sinterizadas a 1500 °C por 3 horas 113
- Figura A10.** Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo de ruptura em flexão e módulo elástico das estruturas após sinterização contendo SC₄₀ e AF 114
- Figura A11.** Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1500°C/3 horas contendo SC₄₀ e AF: a) 3A.0S, b) 3A.0,05S, c) 3A.0,15S, d) 3A.0,25S, e) 3A.0,4S, f) 3A.0,6S, e g) 3A.0,9S 116
- Figura A12.** Difração de raios-x das estruturas após sinterização da amostra com AF contendo a máxima quantidade de SC₄₀. Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Coríndun (JCPDS 42-1468) 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições testadas para avaliar as concentrações das sílicas coloidais	47
Tabela 2. Composições de mulita estequiométrica utilizando HAF e SC ₄₀	50
Tabela 3. Composições de mulita estequiométrica utilizando HAG e SC ₄₀	50
Tabela 4. Composições para mulita estequiométrica com hidróxidos calcinadas a 900 °C	51
Tabela 5. Características dos hidróxidos de alumínio como recebidos	55
Tabela 6. Características das sílicas coloidais testadas	64
Tabela 7. Composição teórica após sinterização	65
Tabela A1. Composições realizadas com SiO ₂ coloidal (40 %) e AF	103
Tabela A2. Composições realizadas com SiO ₂ coloidal (40 %) e AG	103
Tabela A3. Características das aluminas calcinadas utilizadas	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Alumina calcinada fina
AG	Alumina calcinada grossa
ASE	Área superficial específica
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Método de ensaio para a determinação da ASE (Brunauer- Emmett-Teller)
D	Diâmetro
DA	Densidade aparente
DAG	Densidade aparente geométrica
DR	Densidade relativa
DRX	Difração de Rios-X
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EUA	Estados Unidos de América
F	Força (carga)
HAF	Hidróxido de alumínio fino
HAG	Hidróxido de alumínio grosso
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PTG	Porosidade total geométrica
RD	Retração diametral
SC	Sílica coloidal
SiMMaC	Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos
TTT	Temperatura de tratamento térmico
VTP	Volume Total de Poros

LISTA DE SÍMBOLOS

% m	Porcentagem em massa
% mol	Porcentagem em mol
% v	Porcentagem em volume
±	Mais ou menos
Øporo	Tamanho de poro
°C	Graus Celsius
3A.2S	Mulita
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Mulita
Al(OH) ₃	Hidróxido de alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
Al ³⁺	Íon alumínio
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Mulita
AlO(OH)	Mono-hidróxido de alumínio
CA ₆	Hexaluminato de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
cm	Centímetros
CO ₂	Dióxido de carbono
D ₅₀ /D ₉₀	Tamanho de partícula
E	Módulo de Young
g	gramas
GPa	Gigapascal
H ₂ O	Água
K	Graus Kelvin
Kcal	Quilocalorias
L	Comprimento
m	metros
Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃)·4H ₂ O	Hidrotalcita
MgAl ₂ O ₄	Espinélio
MgO	Óxido de magnésio
min	Minutos
mm	Milímetros
ml	Mililitros

MPa	Megapascal
O²⁻	Íon oxigênio
rpm	Rotações por minuto
h	Horas
SC₃₀	Sílica coloidal com concentração de 30 % m de SiO ₂ sólido
SC₄₀	Sílica coloidal com concentração de 40 % m de SiO ₂ sólido
SC₅₀	Sílica coloidal com concentração de 50 % m de SiO ₂ sólido
Si⁴⁺	Íon silício
SiO₂	Sílica (Dióxido de silício)
V_{EXT}	Volume externo
W	Watts
α-Al(OH)₃	Gibbsita
α-Al₂O₃	Alfa alumina
γ-Al₂O₃	Gamma alumina
δ-Al₂O₃	Delta alumina
η-Al₂O₃	Eta alumina
θ-Al₂O₃	Theta alumina
κ-Al₂O₃	Kappa alumina
μm	Micrometros
ρ-Al₂O₃	Rho alumina
ρ_{sólido}	Densidade do sólido
σ_{RC}	Módulo de ruptura em compressão
σ_{RF}	Módulo de ruptura em flexão
σ_{RUP}	Tensão de ruptura
n°	Número
χ-Al₂O₃	Chi alumina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
2. OBJETIVOS.....	29
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	31
3.1. Cerâmicas porosas para isolamento térmico.....	31
3.1.1. Métodos de produção com base em porogênicos inorgânicos.....	33
3.2. Mulita como matéria-prima cerâmica.....	36
3.3. Rotas de produção de mulita.....	38
3.3.1.1. Processo de mulitização.....	39
3.3.1.2. Matérias primas para mulita porosa.....	40
3.3.1.2.1. Aluminas de transição.....	40
3.3.1.2.2. Sílica Coloidal.....	42
4. METODOLOGIA	45
4.1. Matérias-primas	45
4.1.1. Caracterização das matérias primas.....	45
4.2. Seleção da concentração da sílica Coloidal para formação de mulita estequiométrica.	46
4.3. Preparação das amostras de mulita porosa	47
4.3.1. Composição das amostras de mulita estequiométrica moldáveis	49
4.4. Técnicas de caracterização das amostras verdes e secas e sinterizadas.....	51
4.5. Fluxograma geral.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1. Caracterização das matérias-primas.....	55
5.1.1. Fontes de Al_2O_3 como recebidos: hidróxidos de alumínio	55
5.1.2. Obtenção das aluminas de transição	56
5.1.3. Sílica coloidal	63
5.2. Uso de sílica coloidal como ligante em suspensões de aluminas de transição para formação de mulita estequiométrica	64
5.3. Mulita estequiométrica formada a partir de hidróxido de alumínio fino e grosso tratados termicamente	67
5.3.1. Comportamento das estruturas a verde.....	67
5.3.2. Comportamento das estruturas após sinterização	72
5.4. Mulita estequiométrica a partir da mistura de HAF, HAG e SC_{40}	79
5.4.1. Comportamento das estruturas a verde.....	79
5.4.2. Comportamento das estruturas após sinterização	81
5.5. Considerações finais sobre os resultados.....	85
6. CONCLUSÕES.....	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE	101

1. INTRODUÇÃO

A questão do aumento da eficiência energética em processos industriais que envolvam geração ou manutenção de altas temperaturas tem ganhado espaço no mundo atual. Com isolamentos térmicos mais eficazes e duráveis é possível evitar a dissipação e perdas de fluxos de calor e aumentar a resistência a atmosferas quimicamente mais agressivas. Cerâmicas refratárias porosas têm a habilidade de manter suas características físicas e composições em altas temperaturas sem alteração e sem se deformarem ou fluírem, associadas à alta porosidade. Devido a essas características, são ideais para uso como isolamento térmico, com baixas condutividade e expansão térmica [1].

Entre os compostos cerâmicos que tem mostrado habilidade para essa aplicação, a mulita (uma solução sólida estequiométrica com composição $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ou $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) é capaz de manter uma boa relação entre propriedades mecânicas e elevada porosidade, além de alta resistência à corrosão e elevada estabilidade química em altas temperaturas devido à sua resistência à densificação. Esse último fato decorre da complexidade de sua estrutura cristalina e dos mecanismos de interdifusão entre os íons Al^{3+} , Si^{4+} e O^{2-} . Embora essa característica torne o processamento de peças densas desse material complicado por requerer altas temperaturas e longos tempos de sinterização, pode ser um efeito de grande interesse quando utilizado na produção de estruturas porosas que necessitam manter suas características por longos períodos de serviço.

Apesar de rara como mineral na natureza, partindo-se de diversas fontes de alumina e sílica, existem diferentes maneiras para se obter essa fase, o que a torna um composto muito importante na área. É justificável então que os estudos envolvendo este material tenham se mantido intensos por mais de cinco décadas, investigando suas estruturas, diversificando matérias-primas e rotas de processamento [2]. O Grupo de Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos” (SIMMaC), no qual este projeto foi desenvolvido, obteve diversos resultados que corroboram a aplicação da mulita porosa como isolante em temperaturas acima de 1100°C por meio de sua obtenção *in situ* [3–5].

Nesses estudos, diversas fontes de sílica cristalina (quartzo micronizado) foram avaliadas nessa aplicação. Em relação a elas, as suspensões de sílica coloidal têm importantes vantagens. Além de ser um agente ligante não-hidráulico, a sílica coloidal também pode atuar como aditivo de secagem evitando a formação de vapor de água pressurizado durante o aquecimento inicial. Adicionando ao uso do hidróxido de alumínio como agente porogênico e fonte de alumina, o sistema possui grande potencial para obtenção de estruturas porosas

compostas majoritariamente por mulita para aplicação em isolamento térmico. Ademais, o método de processamento por suspensões aquosas e moldagem tem se mostrado eficiente e reprodutível quanto à formação e manutenção de poros e elevada resistência mecânica. A simplicidade de execução e uso de moldes que permitem a obtenção de peças em formatos com alta complexibilidade são grandes atrativos dessa metodologia.

2. OBJETIVOS

Objetivo Principal

Esta pesquisa teve como objetivo principal estudar a formação de mulita *in situ* pelo processo de moldagem direta de suspensões de sílica coloidal e aluminas de transição (obtidas a partir de hidróxidos de alumínio calcinados em várias temperaturas) para aplicação como isolante térmico de alta temperatura. Buscou-se condições para que, após serem formuladas com proporções estequiométricas para formação de mulita, as peças finais fossem compostas predominantemente por esta fase, com níveis de porosidade acima de 40 %, para garantir a capacidade de isolamento térmico [6], módulos elásticos e de ruptura acima de, respectivamente, 2 GPa e 2 MPa [7] (para assegurar durabilidade durante o uso) e retração diametral abaixo de 10%, afim de evitar geração de trincas durante o uso.

Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, este trabalho:

- Investigou o efeito da mudança da distribuição granulométrica de aluminas calcinadas na trabalhabilidade das suspensões com sílica coloidal e nas propriedades das estruturas obtidas.
- Determinou as melhores condições de tratamento térmico para se obter aluminas de transição com baixa reatividade e alta porosidade intrapartícula.
- Avaliou o efeito da concentração inicial de sílica coloidal na trabalhabilidade das suspensões com aluminas de transição, bem como nas propriedades das estruturas obtidas e na composição final do sistema após sinterização reativa.
- Produziu estruturas porosas de alumina-mulita a partir de aluminas de transição de diferentes granulometrias e sílica coloidal com grande possibilidade de variação de níveis de porosidade total geométrica, módulo elástico, módulos de ruptura e retração linear.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Cerâmicas porosas para isolamento térmico

Cerâmicas refratárias aquelas são capazes de conservar sua geometria, microestrutura e propriedades em ambientes de altas temperaturas e elevada solicitação termo-mecânica [8,9]. Elas podem ser divididas em várias classes com base em seus métodos de fabricação (pré-moldadas ou monolíticas), suas composições químicas (alta alumina, silicosos ou magnesianos) ou teores de poros (denso ou porosa), por exemplo [10]. As cerâmicas refratárias porosas, em geral, são formadas por uma matriz cerâmica densa e uma fase porosa [1]. Ao combinar a refratariedade com altos níveis de porosidade (maior que 50 %) e tamanho de poros entre 0,5 e 4 μm , tornam-se ideais para uso em isolamento térmico, pois apresentam uma condição bastante efetiva para o espalhamento da radiação térmica [1,6]. Suas principais aplicações são em catalisadores, revestimentos de forno, filtros de gases corrosivos quentes e em motores a diesel, por exemplo. As vantagens de seu uso estão em geral possuir baixa densidade, alta estabilidade química, baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, força mecânica razoável (maior que 10 MPa em módulo de ruptura em compressão) e altas resistências à corrosão e ao desgaste [1,4,11–15].

Na produção de estruturas à base de cerâmicas porosas, as etapas iniciais do processamento são de grande importância. Na conformação, as partículas cerâmicas e os aditivos porogênicos são agrupados controladamente e assumem a geometria final da peça. A geração de poros geralmente ocorre durante o aquecimento inicial por meio de diferentes reações como, por exemplo, a decomposição de precursores orgânicos (amido, serragem e diversos polímeros). Para que sejam obtidas estruturas com uma combinação adequada de elevada capacidade de isolamento térmico, resistência termomecânica e facilidade de processamento, diversos estudos investigaram novas rotas de obtenção de cerâmicas porosas por meio de diferentes mecanismos de porogênese e consolidação, utilizando uma grande variedade de matérias-primas. As próximas seções descrevem criticamente alguns desses estudos focados na obtenção de estruturas porosas para isolamento térmico.

Métodos para conformação de estruturas porosas

Diferentemente de estruturas cerâmicas densas, no caso das cerâmicas porosas é importante que o processo de conformação favoreça a formação e manutenção dos poros no estudo a verde, ao mesmo tempo em que assegure níveis mínimos de resistência mecânica antes da sinterização.

Há metodologias de conformação baseadas na técnica de “gel-casting” (com uso de polímeros termofixos como a poliacrilamida) para aumento da resistência mecânica da peça a verde) e processamento por sol-gel onde se obteve, por exemplo, multa como única fase em temperaturas relativamente baixas, variando de 850 a 1250 ° C [16,17], porém por utilizar aditivos e alcóxidos, possui um custo elevado e pode liberar resíduos tóxico [18]. A prensagem da mistura sólida das matérias-primas (geralmente em forma de pó) obteve satisfatoriamente peças porosas e altamente resistentes. Entretanto, dependendo do tamanho das partículas primárias, podem ocasionar a densificação da peça [5,19].

Metodologias baseadas na consolidação de suspensões aquosas por moldagem direta têm se mostrado eficientes, simples e reprodutíveis quanto à formação e manutenção de poros e obtenção de elevada resistência mecânica [3,8,20–27]. Assim, esse método de processamento para cerâmicas refratários propicia uma elevada porosidade a verde, além de favorecer a liberdade de formas das peças finais (com complexibilidade). A geração de porosidade é facilitada pelo uso da mínima pressão possível de moldagem, apenas para garantir a resistência necessária [28].

A moldagem direta é feita por meio da mistura das matérias-primas em meio aquoso, juntamente com um agente gelificante e aditivos para produção de uma suspensão estável. Após esta etapa, as suspensões são vertidas em moldes, enrijecidas pelas reações de cura e as peças são desmoldadas e secas. A presença da água nesse processo possui três principais funções: i) molhar a superfície das partículas, formando uma fase contínua entre elas, ii) gerar força de capilaridade entre partículas grandes e pequenas, aprimorando a eficiência do empacotamento próximo aos agregados e iii) atuar junto ao ligante hidráulico para restringir o movimento da matriz, endurecendo a estrutura e favorecendo a formação de poros após a secagem (acima de 110°C) [24].

Métodos para formação de poros “in situ”

Cada aplicação requer um formato específico de poros, além disso, a localização dos poros interfere fortemente nas propriedades desses materiais. Poros fechados, por exemplo, são inativos em relação ao fluxo de líquidos e gases, porém influenciam as propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica. Já os poros abertos, ou seja, em contato com a superfície, são ativos e intervêm fortemente na permeabilidade e na resistência mecânica, pois a maioria das falhas estruturais têm início na superfície do material [29].

Entre os diversos métodos de geração de poros, na sinterização parcial, os pós iniciais

ou misturas de pós sofrem reações em estado sólido e levam à formação de uma estrutura pouco densa, com porosidade da ordem de 60 %, e poros distribuídos homogeneamente entre a microestrutura [1]. Entretanto, ao serem expostos a altas temperaturas durante um tempo considerável, esses materiais possuem a tendência de densificar, além de apresentarem baixas resistências mecânicas, devido à sinterização incompleta [30]. Outra técnica existente baseia-se na espumação direta de suspensões cerâmicas. É um método que possibilita porosidade aberta ou fechada, na faixa de 40% a 97%. Apesar de fácil, barato e rápido, aplicações de grande volume apresentam dificuldades para controlar o tamanho dos poros na estrutura [1,31,32].

A adição de compostos porogênicos às suspensões utiliza partículas orgânicas (como material polimérico, fibras orgânicas, amido de batata e farinha de madeira) para obtenção de poros com formatos e tamanhos definidos e com porosidade total entre 60 % e 70 %. Entretanto, este método possui limitações por liberarem voláteis potencialmente tóxicos durante o processo [1,30,31]. Uma variação desse método que vem recebendo grande atenção na literatura utiliza compostos porogênicos inorgânicos por proporcionarem vantagens tecnológicas como potencial para incorporação em diversas matrizes cerâmicas, fácil dispersão das partículas e liberação de água e CO_2 como únicos subprodutos da reação [12,14,25,33].

3.1.1. Métodos de produção com base em porogênicos inorgânicos

Os compostos inorgânicos hidroxilados ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou carbonatados ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e CaCO_3 , por exemplo) têm mostrado grande potencial para porogênese [26,27,34]. O uso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como agente porogênico em matrizes de alumina calcinada [27,34] está relacionado à retração volumétrica sofrida por essas partículas (cerca de 60%) durante sua desidroxilação por tratamento térmico, gerando poros com dimensões de 100 nm a 10 μm Figura 1, dependendo de sua granulometria inicial [12,26].

Figura 1. Processo de porogênese em matriz de alumina contendo composto inorgânico hidróxido de alumínio. Adaptado de [23].

Por meio de suspensões moldáveis, foram obtidas estruturas com alta refratariedade, compostas por 100% α - Al_2O_3 e com níveis ajustáveis de porosidade, retração térmica dimensional, resistência mecânica. Quanto maior o teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$ adicionado, mais poroso, maior foi a retração sofrida e menor a resistência à compressão suportada [27]. Além disso, outro ponto importante é a relação entre o tamanho médio da partícula (D_{50}) da alumina calcinada e do hidróxido de alumínio original. Para uma mesma alumina calcinada, composições com partículas mais grossas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtiveram maiores níveis de porosidade após o tratamento térmico a 1500 °C, devido à resistência à densificação e retração linear, entretanto, com baixa resposta mecânica. Já os sistemas com partículas mais fina de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiveram maiores graus de densificação por conta da maior reatividade das partículas, e assim, as estruturas ficaram menos porosas, mas significativamente mais resistentes [34].

Esse sistema é de grande interessante tecnológico devido à sua liberdade de projetos, pois pode favorecer a produção de isolantes térmicos monolíticos moldáveis por meio de uma mistura mais fácil, maiores resistência à densificação em altas temperaturas e menores custos competitivos [34]. Além disso, por ser composto unicamente por α - Al_2O_3 , apresentam altíssima resistência a vapores corrosivos (como aqueles contendo álcalis). Entretanto, quando utilizada em temperaturas acima de 1300 °C, por longos períodos, essas estruturas podem sofrer processos de sinterização, que levam ao crescimento de grãos, reduzindo a resistência mecânica, e à densificação, que diminui a porosidade e assim, a capacidade de isolamento [25,35].

Esse comportamento fez com que outros compostos refratários com maior dificuldade intrínseca para densificação (como espinélio, MgAl_2O_4 , e hexaluminato de cálcio, $\text{CaAl}_2(\text{OH})_6$, e mulita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{15}$) fossem utilizados na produção dessas estruturas.

Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Nas composições contendo hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ou hidróxido misto de alumínio e magnésio (hidrotalcita), a formação de estruturas porosas nesse caso é baseada em três efeitos complementares. Inicialmente, a grande perda de massa ocorrida durante a desidroxicarbonatação (200 – 450 °C) faz com que uma grande quantidade de vazios seja formada ao redor das partículas precursoras. Em seguida, em temperaturas acima de 1200 °C, os óxidos de Al e Mg recém-formados reagem para formar espinélio (MgAl_2O_4). Devido à diferença de densidade, essa é uma reação expansiva que evita a densificação da estrutura. Por fim, devido à sua característica de solução sólida com grande extensão de composição,

estruturas 100% espinélio tem grande dificuldade em densificar, sofrendo preferencialmente crescimento de grão durante a exposição a altas temperaturas [36–39].

Carbonato de cálcio – CaCO_3

A reação entre alumina e cálcia (CaO) desempenha um papel importante no desenvolvimento de estruturas porosas. Ao atingir temperaturas acima de $1365\text{ }^\circ\text{C}$, formam um composto denominado hexaluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou CA_6), que normalmente sofrem um intenso crescimento de longos cristais no formato de plaquetas assimétricas, com elevada porosidade intergranular [40]. Possuem elevada capacidade de suportar choques térmicos e também resistência química em ambiente alcalino [40,41].

O efeito porogênico de precursores à base de CaCO_3 não decorre de seu potencial como gerador de poros durante a decomposição, mas sim pelo seu mecanismo inibidor de densificação pela expansão volumétrica dos aluminatos de cálcio. Isso ocorre devido às suas partículas em forma de plaquetas, o que aumenta a distância entre partículas e reduzem presença de pontos de contato para formação de empescoamentos na hora da sinterização, dificultando assim os meios de difusão [35,40,41]. Essas estruturas apresentam alta refratariedade e temperatura de fusão em torno de $1830\text{ }^\circ\text{C}$, um coeficiente de expansão térmica similar à alumina ($8,0 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ entre 20 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$) e uma condutividade térmica de $0,48\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Na literatura, são encontradas estruturas com $70,94\%$ de porosidade, resistência à compressão de $12,70\text{ MPa}$ [35,40,41].

Mulita – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – porosa “in situ”

Na literatura, são encontrados estudos para formação *in situ* de estruturas porosas de mulita partindo de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, como recebido ou tratado termicamente a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, com microsilica, gerando estrutura com porosidade total (47%) e módulo de flexão de ruptura ($50,29\text{ MPa}$) [19]. Há também formação de mulita por meio de alumina calcinada com $\text{Al}(\text{OH})_3$ (como agente porogênico), alumina hidratável ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, como ligante hidráulico) e microsilica ou quartzo, onde foram obtidas porosidades próximas a 60% e adequadas resistências mecânicas para a aplicação em isolamento térmico (acima de 10 MPa) [3,4].

A combinação entre alta porosidade, alta refratariedade e controle de microestrutura possibilita aplicações como isolantes térmicos, catalisadores e filtros para ar quente. Suas características possibilitam estruturas mais leves sem grandes variações de dimensões,

garantindo assim uma maior resistência à formação de trincas, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento. Comparada aos outros sistemas porosos mencionados anteriormente, a mulita porosa tem grande potencial de uso como isolante térmico em ambientes contendo contaminações por SiO_2 e submetidos à choque térmico.

3.2. Mulita como matéria-prima cerâmica

A mulita natural é um mineral raro na natureza, pois é um composto formado em altas temperaturas e baixas pressões. É encontrada no contato de sedimentos ricos em alumina e sílica com cristais de magma vulcânicas superaquecidas e sua estrutura natural ocorre em formato de aglomerados de agulhas (Figura 2). Recebeu este nome devido à descoberta da fase cristalina ter ocorrido na Ilha de Mull, Escócia [42,43].

Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura das agulhas de mulita natural encontrada na Montanha Eifel, Alemanha. Adaptado de [44].

Esta é uma das fases mais importantes em cerâmicas tradicionais e avançadas, sendo utilizada em louças, porcelanas, cerâmicas de construção e engenharia, fornos, substratos para conversores catalíticos, dispositivos eletrônicos, em materiais avançados, como janelas de fornos de alta temperatura opticamente translúcidas e materiais compósitos para aplicações em componentes de turbinas e em refratários [2,43,44]. Esse amplo potencial de aplicações é dado pela abundância de suas matérias-primas e suas principais propriedades, como baixo coeficiente de expansão térmica ($4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), alto ponto de fusão ($>1800 \text{ }^\circ\text{C}$), resistência a corrosão e elevada estabilidade química em altas temperaturas [2,5,43,44].

A mulita pode ser descrita pelas fórmulas $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ou $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ou ainda $3\text{A} \cdot 2\text{S}$ e possui estrutura cristalina idealmente ortorrômbica [45]. Ela é a única fase cristalina intermediária e estável formada no sistema binário SiO_2 e Al_2O_3 (Figura 3, indicada em vermelho), com composição estequiométrica de 60-63 %mol de Al_2O_3 ou 72-74 %massa de Al_2O_3 .

Figura 3. Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, destacando a composição para formação de mulita a 1500 °C, onde Q- α : Quartzo- α , Q- β : Quartzo- β , T- β : Tridimita- β e C- β : Cristobalita- β . Adaptado de [46–51].

Nas outras possíveis composições do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pode haver formação de mulita, porém em conjunto com outras fases que contêm excesso de sílica ou de alumina. Em aplicações como cerâmicas porosas refratárias para isolamento térmico, a temperatura de fusão é uma propriedade determinante e a presença de sílica livre aumenta as chances de formação de fase líquida em temperaturas mais baixas (1595 °C), quando comparadas às temperaturas de fusão da mulita em solução sólida (1850 °C) ou da sua combinação com alumina (1840 °C). Isso faz com que o excesso de sílica na composição não seja desejado, pois restringe o uso em aplicações de alta temperatura [52–55].

3.3. Rotas de produção de mulita

Para obtenção da mulita é necessária a mistura de matérias-primas que contenham alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O). Dentre as muitas rotas de sínteses possíveis, destacam-se a mulita produzida por eletrofusão, por ser comercialmente a mais utilizada na indústria de refratários, e a mulita formada *in situ*, por possuir uma vasta gama de possibilidade de combinações de materiais-primas e processos, além de consumir menos energia.

Para obtenção de mulita eletrofundida é necessário o tratamento térmico das matérias-primas em temperaturas acima de 2000 °C, com a desidroxilação da bauxita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e fusão da alumina e do quartzo (SiO_2 cristalina) e a subsequente cristalização da mulita durante o resfriamento. Em seguida, é feita a moagem desse material, dando origem aos pós de mulita eletrofundida, para posterior conformação da peça e outra sinterização [43]. Esse método possibilita a geração de partículas com cristais quimicamente estáveis, com uma fração controlável de alumina residual [2,18,56]. Devido ao elevado gasto energético, a produção de cerâmicas por mulita eletrofundida têm apresentado desvantagens frente à outros novos processos, uma vez que no mercado da indústria cerâmica, a otimização do consumo de energia é um fator fundamental para a escolha da rota de produção, baseado na redução dos custos e melhoria da qualidade final do produto [2].

As reações em estado sólido para obtenção de mulita *in situ* são realizadas por sinterização reativa entre fontes de alumina e sílica. Esse tipo de processamento produz mulita em temperaturas mais baixa, gerando economia de energia, além de proporcionar maiores resistências mecânicas [3,4,19,57]. Dependendo do processo de conformação (prensagem, “gel casting”, moldagem direta, por exemplo), do tipo de matéria-prima e do tratamento térmico utilizado, serão geradas estruturas à base de mulita com propriedades bastante distintas (estruturas densas ou porosas, por exemplo) e, portanto, com diferentes aplicações.

Fernandes e Salomão [57] obtiveram a formação de mulita após o tratamento térmico em 1500 °C / 3 horas utilizando alumina calcinada fina e diferentes fontes de sílicas amorfas sintéticas (SAS's), como sílica precipitada a partir do silicato de sódio, sílica extraídas da casca de arroz e microssílica, sendo que todas possuíam teores de SiO_2 acima de 97%. Os sistemas contendo SAS's com alta porosidade intra-particular (as provenientes do arroz e do silicato de sódio), tiveram uma retração significativa e uma eficiência de empacotamento melhor; já aquelas com sinais de sinterização via fase líquida exibiram altos índices de densificação. Os resultados tiveram grande reprodutibilidade e elevadas resistências à flexão (72 a 216 MPa), as porosidades mantiveram-se abaixo de 30 % e a composição foi majoritariamente mulita com

pequenas porções de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não reagida, com potencial aplicação para tijolos refratários ou ferramentas abrasivas. Em uma interessante derivação deste trabalho, os autores verificaram que essas estruturas apresentaram bom desempenho para utilização como suporte para crescimento de células de tecido ósseo “in vitro” [58].

3.3.1.1. Processo de mulitização

Para obtenção de mulita *in situ*, inicialmente é realizada a mistura e homogeneização das matérias-primas, conformação e sinterização. Após a mistura das partículas precursoras (por exemplo, dispersas em suspensão), com o aumento da temperatura começa ocorrer a interdifusão de íons Al^{3+} , Si^{4+} e O^{2-} nas partículas de SiO_2 e Al_2O_3 [47,49,59,60]. No estágio seguinte, a estrutura da sílica é alterada pelos íons provenientes da dissolução parcial da alumina e essa reação entre os óxidos tende a formar a ligação $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$, por possuir um menor nível energético que as ligações $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ [60]. Abaixo de 1600°C , a cinética da reação é determinada pela dissolução da alumina no líquido metaestável, sendo favorecida pelo aumento da temperatura [18]. Dessa maneira, pode-se aumentar o grau de saturação de íons de alumínio no líquido de silico-aluminoso por meio de um aumento da temperatura [49,61]. Após alcançadas quantidades estequiométricas para a formação da mulita, ocorre a mulitização, por meio de mecanismos de nucleação de fase e crescimento de grão [18]. A Figura 4 ilustra esse processo.

Figura 4. Esquematisação do processo de mulitização.

Fonte: Próprio autor.

O composto formado possui uma ótima estabilidade microestrutural em altas temperaturas, com uma dificuldade intrínseca de densificação. Esse efeito ocorre porque a estrutura cristalina originada é complexa, geralmente em formato de agulhas (*whiskers*), e os íons de Al^{3+} , Si^{4+} e O^{2-} possuem taxas de interdifusão diferentes [16,62]. Embora deletérios em refratários densos, esses efeitos contribuem para manutenção da porosidade em altas temperaturas e podem ser muito úteis na produção de estruturas porosas [3].

3.3.1.2. Matérias primas para mulita porosa

Existe uma grande variedade de matérias-primas que podem atuar como fontes de alumina e sílica na fase mulita. Estudos tem mostrado a obtenção de cerâmicas porosas in situ a base de nitratos de alumínio, alumina calcinada, alumina hidratável (ρ - Al_2O_3) e hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), como fonte de Al_2O_3 ; já como fonte de sílica, são encontrados sistemas a partir de quartzo, silicatos, sílicas amorfas sintéticas e sílica coloidal [5,16,19,60,63]. Devido à sua importância para o desenvolvimento das propriedades da mulita, a seguir, serão discutidos o uso de aluminas de transição como fonte de Al_2O_3 , associado à sílica coloidal como fonte de SiO_2 e agente ligante da suspensão, fundamentando seus potenciais para obtenção da mulita e geração de peças porosas.

3.3.1.2.1. Aluminas de transição

São conhecidos cinco tipos de hidróxidos de alumínio cristalinos encontrados na natureza ou produzidos artificialmente. São três tri-hidróxidos com fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$: gibsita (composto natural, encontrado na bauxita e obtido por meio do processo Bayer), baierita (normalmente sintético, produzido por meio da precipitação de solução supersaturada de aluminato de sódio) e nordstrandita (possui estrutura intermediária entre a gibsita e a baierita); e dois mono-hidróxidos com fórmula $\text{AlO}(\text{OH})$: diásporo (mineral de jazidas de bauxita mediterrâneas, porém possui produção sintética com elevados custos e riscos) e boemita (mineral natural, também facilmente obtido sinteticamente por meio do aquecimento da gibsita) [26,64]. A formação de estruturas porosas a base de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorre devido a uma sequência de transformações de fases irreversíveis até a α - Al_2O_3 , caracterizadas por grandes perdas de massa e aumento de porosidade interna [34,57]. Essa desidroxilação pode ser descrita pela Equação (1) [34,64,65].

Esse processo pode ser afetado por diversas condições ambientais (atmosfera, taxa de aquecimento) e características nas partículas (tamanho, área superficial específica) de forma que, entre o hidróxido de alumínio inicial e alfa alumina, podem existir até setes fases diferentes das chamadas aluminas de transição [64]. As aluminas de transição (representadas pelas letras gregas gamma (γ), delta (δ), theta (θ), kappa (κ), chi (χ), eta (η) e rho (ρ)) são obtidas pela

desidroxilação parcial dos hidróxidos de alumínio e suas características e propriedades variam devido ao tipo do precursor [14,66,67]. Souza e Salomão [34] copilaram em um fluxograma essas transformações de fases (Figura 5).

Figura 5. Transformações de fases ocorridas durante a desidroxilação e sinterização do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Adaptado de [34].

Devido à facilidade de obtenção, por meio do processo Bayer, a gibsita é um dos principais produtos intermediários na indústria para manufatura de aluminas. A partir de sua desidroxilação, são originadas as fases $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (após a formação de boemita em cristais grossos). Com o aumento da temperatura para próximo de 800 °C, estas são transformadas nas fases $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Apesar dos formatos parecidos de seus precursores, essas fases possuem microestrutura mais organizada e aumento na porosidade. A partir de 1100 °C, ambas iniciam a transição para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a estrutura final do processo [34,64].

A alfa alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também conhecida como coríndon (estrutura cristalina do mineral) é a forma mais estável do óxido de alumínio. Ela é obtida após aquecimento do hidróxido em altas temperaturas, sendo que após 1300 °C ela é a única fase existente. Acima dessa temperatura, foi observado uma microestrutura estável com morfologia porosa co-continua denominada *coral-like* (Figura 6) por sua formação similar com os corais [19,26].

Figura 6. Microestrutura tipo “coral-like” para hidróxido de alumínio após tratamento térmico a 1500 °C por 5 horas. Fonte: própria autor.

Estruturas do tipo “coral-like” são descritas na literatura como resultado da sinterização de aglomerados fracos (sem uma força externa de compactação). Nesses casos, a união das partículas gera estruturas filamentosas de alta densidade relativa e elevado volume de poros interconectados (co-contínuos) [68,69]. Com o formato das partículas preservados, os grãos apresentam bordas arredondadas e com o aumento da temperatura do tratamento, apresentam um engrossamento dos filamentos. Seu formato também sugere que o material pode ser usado em sistemas biológicos opor se aproximar a estrutura porosa óssea [19].

Pode-se afirmar que com as transformações de fases, a morfologia e tamanho de partículas dos hidróxidos também sofre alterações, influenciando assim na obtenção da mulita. Kara e Little [70] afirmam que o tamanho da alumina inserida no sistema pode controlar a frequência da nucleação da mulita e consequentemente, seu tamanho de grão. Quanto menor a partícula de Al_2O_3 , maior a frequência, ou seja, menor o tamanho de grão formado.

3.3.1.2.2. Sílica Coloidal

O agente ligante tem como principal objetivo fornecer resistência a verde e em altas temperaturas em peças moldadas [71,72]. O mais comum para sistemas refratários é o cimento de aluminato de cálcio (CAC), por suas propriedades à verde e pela grande facilidade no processamento. Eles desidratam ou se decompõem durante o aquecimento, aumentando a sinterização e a resistência da peça final. [52]. No entanto, como o uso de ligantes à base de cálcio em sistemas com sílica e magnésia pode induzir geração de fases com menores pontos de fusão [20,71], uma opção para sistemas de ligação livres de cálcio é por meio do uso de aluminas hidratáveis ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$). Elas são capazes de gerar sistemas 100% alumina, com baixo

dependência do tempo de secagem para obter excelentes propriedades mecânicas e alta refratariedade [3,73,74]. Entretanto, durante o aquecimento inicial, o uso desse ligante pode causar explosões entre 100 e 300 °C [71] e para a formulação de mulita estequiométrica, é necessário considerar o ligante como uma fonte complementar de alumina [4].

Como alternativa aos ligantes hidráulicos foi desenvolvido o uso da sílica coloidal como agente ligante para consolidação de suspensões cerâmicas. A sílica coloidal é uma suspensão estável à base de água e composta por partículas de SiO_2 em dimensões nanométricas. Durante sua gelificação, ocorre a reação dos grupos hidroxilas (Si-OH), com formação de ligações siloxanos (Si-O-Si), gerando, no final do processo, redes tridimensionais de partículas de SiO_2 (Figura 7) [54]. Um de seus primeiros relatos na literatura constitui no processamento de suspensões para controle do crescimento de esferas de sílica monodispersas [75].

Figura 7. Mecanismo de gelificação da sílica coloidal. Adaptado de [54].

Seu uso como agente ligante na moldagem direta tem sido relatado por muitos autores nas últimas décadas [22,33,54,55,76–78] e têm se mostrado vantajoso pelo processamento mais fácil [52] e por ser um agente ligante não-hidráulico, ou seja, uma importante solução para

facilitar a secagem de sistemas à base de alumina e sem cálcio [79]. Uma vez que não há qualquer reação de desidroxilação, apenas eliminação de água livre, é possível obter um processo de secagem mais rápido e seguro, com uma menor pressurização [78].

Na obtenção de mulita, a sílica coloidal tem se mostrado uma boa alternativa ao induzir a formação do composto, pois a alta reatividade das partículas nanométricas facilita a dissolução da alumina no líquido silico-aluminoso [77]. Além disso, há a diminuição do tempo de secagem, com resultado poroso e formação de mulita pode ocorrer em temperaturas mais baixas proporcionando uma melhor sinterabilidade para a peça final, devido ao pequeno tamanho das partículas precursoras [80]. Assim, para que possa ser utilizada como agente ligante e fonte de SiO_2 , a suspensão de sílica coloidal deve proporcionar um compromisso simultâneo entre trabalhabilidade da suspensão (para que possa ser moldada e gelificada sem introdução de bolhar de ar), ação ligante (para garantir resistência mecânica e rigidez suficientes nas amostras moldadas e secas), ação porogênica no estado a verde e teor mínimo ou máximo de SiO_2 a ser incorporado no sistema para reagir com as fontes de Al_2O_3 .

4. METODOLOGIA

4.1. Matérias-primas

Como fonte de alumina (Al_2O_3) foram utilizadas hidróxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ou gibbsite) com diferentes tamanhos de partículas: um fino, HAF ($D_{\text{part}}(D_{50}) \sim 10 \mu\text{m}$, Hydrogard GT, Alcoa Alumínio, Brasil) e outro grosso, HAG ($D_{\text{part}}(D_{50}) \sim 100 \mu\text{m}$, C30, Alcoa Alumínio, Brasil). Para análise da influência das aluminas de transição nas estruturas finais, os hidróxidos de alumínio em formato de pó foram tratados termicamente nas temperaturas de 500, 700, 900, 1100, 1300 e 1500 °C. As calcinações foram feitas com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, tempo de permanência de 5 horas e taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ [34].

Como agente ligante, meio líquido de mistura e fonte de SiO_2 , foram testadas três suspensões aquosas de sílica coloidal com diferentes concentrações nominais: 30 %massa, 40 %massa e 50 %massa (SC₃₀, Levasil FO830; SC₄₀, Levasil FO1440 e SC₅₀, Levasil FX80, respectivamente; Akzo Nobel N.V., Brasil).

4.1.1. Caracterização das matérias primas

O teor de sólidos das suspensões coloidais contendo nanopartículas de sílica foi determinado por meio da secagem de 100 g do material como recebido a 120 °C por 96 horas, seguida de pesagem. A densidade dos fluidos foi obtida utilizando-se uma proveta volumétrica de 100 ml e balança analítica AG200, Marca Gehaka.

Os hidróxidos de alumínio como recebidos (CR) e os tratados termicamente, foram caracterizados em relação às seguintes características físico-químicas:

Composição química

A composição química inicial das matérias-primas foi determinada por meio de Espectrometria de Fluorescência de raios-x por Energia dispersiva, Marca Shimadzu, modelo EDX-720.

Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA-Q50, TA Instruments) dos hidróxidos de alumínio foi feita após secagem das amostras a 110°C com posterior aquecimento até 1250 °C, com taxa de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte.

Identificação de fases cristalinas por difratometria de Raios X (DRX)

O ensaio de difratometria de raios X (DRX) foi realizado para identificação das fases

cristalinas presentes nas aluminas de transição utilizando o equipamento Rigaku, Modelo Ultima IV. A faixa de 2θ foi de 3° a 100° e o passo de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Evolução da morfologia e microestrutura das partículas durante o tratamento térmico

Todas as fontes de Al_2O_3 como recebidas e os hidróxidos de alumínio calcinados foram caracterizados por meio da picnometria de hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) para determinação da densidade real do sólido ($\rho_{\text{Sólido}}$). As amostras foram previamente secas a 120°C por 24 horas e as densidades foram obtidas pela média de cinco medidas realizadas pelo equipamento na mesma amostra.

As alterações microestruturais dos $\text{Al}(\text{OH})_3$ calcinados em diferentes temperaturas foram observadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras na forma de pó foram depositadas em fitas de carbono e recobertos com filme de platina. O equipamento utilizado foi MEV-FEG, FEI modelo Inspect F50, Holanda.

A medida da área superficial específica (ASE) das partículas foi realizada por meio do método da adsorção de Nitrogênio com modelamento matemático BET (Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA), com N_2 de alta pureza (99,999 %) e pressões relativas (P/P_0 , onde P_0 é a pressão atmosférica) de 0,05 até 0,3. As amostras foram previamente degaseificadas a 200°C por 24 h, seguindo a norma ASTM C1069-09 “*Standard Test Method for Specific Surface Area of Alumina or Quartz by Nitrogen Adsorption*”.

A distribuição de tamanho de partículas em cada condição foi medida em triplicata por meio de suspensões aquosas utilizando como agente dispersante poli(acrilato de amônia), (Darvan® C-N, Vanderbilt, Estados Unidos). O equipamento foi o Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Alemanha), com auxílio do *Software MaS Control*. Para as amostras de HAG foi também aplicado análise de imagens pelo *Software ImageJ* para comparação dos resultados, devido ao grande tamanho de suas partículas.

4.2. Seleção da concentração da sílica Coloidal para formação de mulita estequiométrica.

Foram feitos testes com três tipos de sílica coloidal (SC_{30} , SC_{40} e SC_{50} , concentrações nominais de 30, 40 e 50 %m de sílica sólida) com objetivo de determinar a mais adequada para formação de mulita estequiométrica combinadas com hidróxidos tratados termicamente. A metodologia utilizada está detalhada na seção a seguir (4.3). Nas suspensões contendo 73-77 %volume de sílica coloidal, foram adicionados os hidróxidos de alumínio (HAG ou HAF)

calcinados a 1500°C, sem adição de meio líquido adicional para manter a trabalhabilidade do sistema (baixa viscosidade aparente e sem sedimentação significativa). A Tabela 1 apresenta as composições testadas.

Tabela 1. Composições testadas para avaliar as concentrações das sílicas coloidais.

<i>Fonte de Al(OH)₃ calcinado</i>	<i>HAF₁₅₀₀</i>			<i>HAG₁₅₀₀</i>		
<i>Fonte de Sílica Coloidal</i>	<i>SC₃₀</i>	<i>SC₄₀</i>	<i>SC₅₀</i>	<i>SC₃₀</i>	<i>SC₄₀</i>	<i>SC₅₀</i>
<i>Sílica Coloidal (%m / %v)</i>	47,1 / 73,9	48,1 / 73,6	54,4 / 76,8	47,2 / 74,3	47,5 / 73,4	49,3 / 73,3
<i>Al(OH)₃ calcinado (%m / %v)</i>	52,5 / 25,8	51,5 / 26,2	45,2 / 22,9	52,4 / 25,5	52,1 / 26,3	50,3 / 26,4
<i>Agente dispersante (n° gotas)</i>	10	10	10	15	10	10
<i>Agente gelificante (%m)</i>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<i>Volume sólidos (%m / %v)</i>	68,1 / 39,2	71,8 / 44,3	74,1 / 48,8	68,0 / 38,9	72,1 / 44,4	76,5 / 51,1

Após secagem e sinterização, as amostras foram avaliadas quanto ao módulo elástico flexural e porosidade total geométrica (seção 4.5).

4.3. Preparação das amostras de mulita porosa

Foram preparadas suspensões em triplicatas contendo sílica coloidal e hidróxido de alumínio nas diversas temperaturas de tratamento térmico, contendo agente dispersante (poli(acrilato de amônia)), Disperlan LP/6, Lamberti, Brasil) e água destilada. Por meio de moldagem direta, a homogeneização foi feita com auxílio de um agitador mecânico por 5 min a 600 rpm (Figura 8), com posterior adição do agente gelificante (sinter MgO, M30, Magnesita Refratários S.A., Brasil), agitando por mais 20 segundos, prosseguindo para moldagem. Foram utilizados moldes cilíndricos de material polimérico com 16 mm de diâmetro e 70 mm de altura para medidas de módulo elástico e tensão limite de flexão, e com altura de 16 mm para ensaio de compressão diametral (seção 4.4). Para facilitar a posterior desmoldagem e evitar a adesão da suspensão foi utilizado vaselina nas paredes dos moldes.

Figura 8. Dispositivos utilizados na moldagem direta.

As suspensões moldadas permaneceram em estufa (MMM Venticell, 55L, Alemanha) por 24 horas a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ambiente fechado, em seguida, mais 24 horas a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ambiente aberto. Posteriormente, as amostras foram desmoldadas e secas a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, por mais 24 horas. Essa metodologia foi adotada para garantir o desenvolvimento de resistência mecânica mínima para desmoldagem e para que a secagem do material ocorresse de maneira segura, sem geração de trincas pela saída de água ou explosões por pressurização de vapor de água [54], apesar de mínimas, pela sílica coloidal não ser um ligante hidráulico.

Após os ensaios das amostras a verde, elas foram tratadas termicamente a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas (forno Inti FE-1700), com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e taxa de resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A seguir, foram novamente ensaiadas para caracterização após sinterização. A Figura 9 apresenta em formato de fluxograma a metodologia utilizada nessa etapa da pesquisa.

Figura 9. Fluxograma das etapas de processamento de mulita porosa moldável (DA: densidade aparente, DR: densidade relativa, ρ_{sol} : densidade do sólido, RD: retração diametral e TTT: temperatura do tratamento térmico).

4.3.1. Composição das amostras de mulita estequiométrica moldáveis

Definido a fonte de SiO_2 que seria utilizada, as amostras foram preparadas segundo proporções estequiométricas para formação de um composto 100 %m mulita (3A.2S) após o tratamento térmico de sinterização. Em alguns casos, água destilada foi adicionada ao sistema para que fosse mantida a trabalhabilidade, com variação de quantidade (em massa) entre as composições por conta das diferentes áreas superficiais específicas das duas fontes de aluminas

de transição e das temperaturas de calcinação.

Nos cálculos de formulação estequiométrica, foram considerados a concentração de sílica sólida obtida após a secagem da sílica coloidal e a perda de massa em cada calcinação dos hidróxidos de alumínio, comparado à perda de massa total na temperatura de sinterização (1500° C). As Tabelas 2 e 3 apresentam as composições testadas formadas por uma fonte de alumina (HAF e HAG, respectivamente) nas diferentes condições de tratamento, indicada pelos números após as letras na nomenclatura das amostras.

Tabela 2. Composições de mulita estequiométrica utilizando HAF e SC₄₀.

Amostra (Fonte Al(OH) ₃ / TTT)	HAF_{CR}	HAF₅₀₀	HAF₇₀₀	HAF₉₀₀	HAF₁₁₀₀	HAF₁₃₀₀	HAF₁₅₀₀
Alumina de transição (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	61,0 / 46,1	49,6 / 28,6	48,0 / 26,7	48,4 / 26,5	50,2 / 27,1	49,9 / 25,0	50,8 / 25,7
Sílica Coloidal (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	38,7 / 53,9	45,1 / 62,6	44,5 / 60,7	45,4 / 63,0	47,8 / 69,9	47,5 / 70,8	48,4 / 73,5
Água destilada (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	0,0 / 0,0	4,9 / 8,8	7,2 / 12,6	5,9 / 10,5	1,6 / 3,0	2,2 / 4,2	0,4 / 0,8
Agente dispersante (n° gotas)	10	40	40	25	25	35	15
Agente gelificante (% <i>m</i>)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Volume sólidos (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	77,3 / 59,2	68,6 / 43,9	66,7 / 41,5	67,5 / 41,9	70,4 / 44,2	69,9 / 42,4	71,2 / 43,6

Tabela 3. Composições de mulita estequiométrica utilizando HAG e SC₄₀.

Amostra (Fonte Al(OH) ₃ / TTT)	HAG_{CR}	HAG₅₀₀	HAG₇₀₀	HAG₉₀₀	HAG₁₁₀₀	HAG₁₃₀₀	HAG₁₅₀₀
Alumina de transição (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	61,2 / 45,8	47,1 / 26,1	46,9 / 25,6	47,0 / 25,1	49,0 / 27,8	49,6 / 24,4	51,0 / 25,6
Sílica Coloidal (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	38,1 / 53,4	43,0 / 57,4	43,5 / 58,4	44,2 / 60,2	46,6 / 66,7	47,2 / 70,2	48,6 / 74,4
Água destilada (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	0,4 / 0,8	9,5 / 16,5	9,2 / 16,0	8,4 / 14,7	4,0 / 7,5	2,8 / 5,4	0,0 / 0,0
Agente dispersante (n° gotas)	20	30	30	25	30	40	15
Agente gelificante (% <i>m</i>)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Volume sólidos (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	77,2 / 58,8	65,2 / 40,2	65,2 / 39,9	65,7 / 39,8	68,6 / 42,1	69,5 / 41,5	71,5 / 42,8

Também foram realizadas composições a partir da combinação de HAF e HAG (pré-calcinados a 900 °C) para averiguar se a união dos dois hidróxidos calcinados resultaria em estruturas com melhores propriedades mecânicas e alta porosidade, comparado às composições originais. A Tabela 4 contém as composições testadas: 25 %*m* de HAF e 75 %*m* de HAG (25HAF); 50 %*m* HAF e 50 %*m* HAG (50HAF); e 75 %*m* de HAF e 25 %*m* de HAG (75HAF).

Tabela 4. Composições para mulita estequiométrica com hidróxidos calcinadas a 900°C.

		25 HAF	50 HAF	75 HAF
Alumina de transição (% <i>m</i> / % <i>v</i>)	HAF	12,4 / 7,0	25,0 / 14,2	36,7 / 20,4
	HAG	36,7 / 20,4	25,0 / 14,1	12,3 / 6,7
Sílica Coloidal (% <i>m</i> / % <i>v</i>)		46,6 / 66,0	47,0 / 67,5	45,9 / 64,5
Água destilada (% <i>m</i> / % <i>v</i>)		3,6 / 6,6	2,3 / 4,2	4,5 / 8,4
Agente dispersante (n° gotas)		15	15	15
Agente gelificante (% <i>m</i>)		0,6	0,6	0,6
Volume sólidos (% <i>m</i> / % <i>v</i>)		69,0 / 43,5	70,1 / 44,8	68,4 / 42,9

4.4. Técnicas de caracterização das amostras verdes e secas e sinterizadas

As amostras verdes e secas e aquelas sinterizadas a 1500 °C foram caracterizadas em relação a:

Densidade aparente geométrica, porosidade total geométrica e retração linear

Por meio de método geométrico e com as medidas das dimensões e massas das amostras, foram calculados a densidade aparente geométrica (DAG, g.cm⁻³), porosidade total geométrica (PTG, %) e retração diametral (RD, %) após sinterização, respectivamente segundo as Equações 2, 3 e 4:

$$DAG = \frac{M}{V_{ext}} \quad (2)$$

$$PTG = 100 \% * [1 - \left(\frac{DAG}{\rho_{sólido}} \right)] \quad (3)$$

$$RD = \frac{Do - Df}{Do} \quad (4)$$

Onde *M* é a massa da amostra, em g, *V_{ext}* é o volume externo (média de três valores de diâmetro e comprimento), em cm³, *Do* é o diâmetro inicial da amostra e *Df*, o diâmetro final. A densidade real das estruturas finais (*ρ_{sólido}*) foi obtida por meio da picnometria de Hélio (Ultrapycometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA), onde amostras equivalentes foram moídas, peneiradas (100 µm) e secas a 120°C por 24 horas. Os valores encontrados são a média de cinco medidas realizadas pelo equipamento.

A densidade relativa (DR) das amostras foi calculada pela Equação 5:

$$DR = \frac{DAG}{\rho \text{ Sólido}} \quad (5)$$

Módulo elástico flexural

O módulo elástico flexural das amostras verdes e sinterizadas moldadas com dimensões de 16 x 70 mm (diâmetro x altura) foi reproduzido em triplicata por meio do ensaio não-destrutivo de excitação por impulso (Sonelastic, ATCP, Brasil), segundo a norma ASTM E1876-01 (*“Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ration by Impulse Excitation of Vibration”*). O equipamento detecta o sinal acústico causado pela vibração da amostra após o impacto de um atuador mecânico, identificando as frequências fundamentais de ressonância para determinar o módulo de Young.

O módulo elástico relativo (E_{rel}) foi calculado por meio da razão entre o valor experimental (E_{exp}) e valor correspondente para uma amostra totalmente densa (E_{denso}), como na Equação 6, sendo que para E_{denso} da mulita foi considerado 229,1 GPa [81].

$$E_{rel} = \frac{E_{exp}}{E_{denso}} \quad (6)$$

Módulo de ruptura em Flexão

As mesmas amostras sinterizadas utilizadas para medida de PTG e ensaio de módulo elástico foram submetidas ao ensaio de flexão três pontos (MTS 810 TestStar II), sendo 3 corpos de prova para cada condição. Foi utilizada uma taxa de 0,5 mm por minuto. O cálculo do módulo de ruptura do material (σ_{RF}), foi feito por meio da Equação 7:

$$\sigma_{RF} = \frac{8 * F * L}{\pi * d^3} \quad (7)$$

Onde F é a carga máxima no momento da ruptura (N), L é a distância entre os apoios em mm (40 mm) e d é o diâmetro médio do corpo de prova (mm).

Módulo de ruptura em compressão diametral

As amostras moldadas com 16 x 16 mm (diâmetro x altura), foram testadas quanto a resistência mecânica em compressão diametral segundo a norma ASTM C496-11 *“Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Cylindrical Concrete Specimens”*. Foram realizados 3 ensaios para cada composição no equipamento MTS 810 TestStar II, com taxa de

0,5 mm por minuto. Para cálculo do módulo de ruptura em compressão (σ_{RC}), foi utilizada a Equação 8:

$$\sigma_{RC} = \frac{2 * F}{\pi * L * d} \quad (8)$$

Onde F é a carga máxima no momento da ruptura (N), L é o comprimento médio do corpo de prova (mm) e d é o diâmetro médio do corpo de prova (mm).

Morfologia das estruturas finais

A análise das superfícies de fraturas foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras depositados em fitas de carbono com recobrimento com partículas de ouro. O equipamento utilizado foi MEV-FEG, FEI modelo Inspect F50, Holanda.

A identificação das fases cristalinas formadas após sinterização foi feita por difração de raios X (DRX). As amostras foram moídas, peneiradas (100 mesh) e submetidas ao ensaio no equipamento Rigaku, Modelo Ultima IV. A faixa de 2θ foi de 3° a 100° , e passo de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

4.5. Fluxograma geral

A Figura 10 apresenta o fluxograma geral da pesquisa, contando com as etapas de caracterização das matérias-primas (fontes de sílica e alumina), ensaios preliminares com suspensões coloidais de diferentes concentrações de sílica sólida e a preparação das amostras de mulita porosa.

Figura 10. Fluxograma geral contendo as etapas da pesquisa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As seções a seguir discutirão os resultados obtidos a começar pela caracterização das matérias-primas utilizadas, seguido pela obtenção *in-situ* de mulita estequiométrica utilizando aluminas de transição.

5.1. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas para formação de mulita foram caracterizadas como recebidas, e após diferentes tratamentos térmicos nos hidróxidos de alumínio para produzir as aluminas de transição.

5.1.1. Fontes de Al_2O_3 como recebidos: hidróxidos de alumínio

As características dos hidróxidos de alumínio fino e grosso (HAF e HAG, respectivamente) como recebidos são apresentados na Tabela 5. Ambos foram identificados como fase Gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), com sistema cristalino monoclinico, composição química similares e a densidades próximas ao valor teórico ($2,42 \text{ g.cm}^{-3}$). HAF apresentou tamanho de partícula (D_{50}) cerca de 10 vezes menor que HAG (7,64 e 78,24 μm , respectivamente) e uma ASE 5 vezes maior (6,99 e 1,39 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). A obtenção dos hidróxidos foi feita pelo Processo Bayer, sendo a produção de HAG feita pela precipitação massiva de sementes de $\text{Al}(\text{OH})_3$ gerando assim, grandes agregados formados pela aglomeração de cristais menores. Já o HAF possui partículas irregulares, visto que é obtido após a moagem e peneiramento de HAG, o que resulta em uma maior área superficial específica e um maior volume total de poros (Figura 11).

Tabela 5. Características dos hidróxidos de alumínio como recebidos.

CARACTERÍSTICAS	Hidróxido de alumínio fino HAF	Hidróxido de alumínio grosso HAG
Fase cristalina	Gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$)	Gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$)
Método de produção	Processo Bayer	Processo Bayer
Composição química (%m, após calcinação a 900 °C por 5 horas)	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 65,4$ $\text{Na}_2\text{O} = 0,34$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,01$ $\text{SiO}_2 = 0,02$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 65,0$ $\text{Na}_2\text{O} = 0,33$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,02$ $\text{SiO}_2 = 0,01$
Perda por ignição (%m, após 5 horas a 1000 °C)	34,25	34,60
Densidade do sólido (g.cm^{-3})	$2,42 \pm 0,05$	$2,43 \pm 0,05$
Tamanho médio de partícula ($D_{50} / D_{90} \mu\text{m}$)	7,6 / 20,7	78,2 / 129,3
Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	7,0	1,4
Volume total de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,0131	0,0018

Figura 11. Imagens de MEV dos hidróxidos como recebido (sem tratamento térmico), sendo a) HAF e b) HAG.

5.1.2. Obtenção das aluminas de transição

Os resultados a seguir se referem aos efeitos dos tratamentos térmicos (realizados a 500, 700, 900, 1100, 1300 e 1500 °C, 5 horas, 2 °C.min⁻¹) aplicados aos hidróxidos de alumínio a fim de se obter as aluminas de transição. Ambos os hidróxidos (HAG e HAF) apresentaram inicialmente a fase α -Al(OH)₃ Gibsita (Figura 12). Com o aumento da temperatura para 500 °C, esta fase é transformada em χ -Al₂O₃, produzida pela Gibsita, e γ -Al₂O₃, pela fase Boemita, que foi formada em torno dos 300 °C [23]. A 700 °C essas fases permanecem, assim como os picos largos e de pouca intensidade, indicando a baixa cristalinidade do material e algum grau de hidroxilação remanescente. Em ambas as fases ocorre um aumento da mesoporosidade interna, também observadas Figuras 13a e 13b e 14a e 14b.

A partir de 900 °C, tem-se o surgimento de picos mais estreitos e intensos, ou seja, uma estrutura com menos defeitos. As fases encontradas são κ -Al₂O₃ (proveniente de χ -Al₂O₃) e θ -

Al_2O_3 (resultado da desidroxilação térmica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), apresentando uma evolução na porosidade interna devido à coalescência de mesoporos (2 a 50 nm). O HAF apresentou menos picos identificados como $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, provavelmente pelo fato da formação de Boemita ter ocorrido a partir de cristais grandes de Gibsita [64]. Nesse caso, a grande espessura das partículas dificulta a saída do vapor de água gerando um efeito hidrotermal localizado e temporário que altera a sequência de transformação das aluminas de transição.

Os primeiros sinais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puderam ser observados após o tratamento térmico em 1100 °C, juntamente com as fases κ e θ . Nessa etapa, os picos ficaram mais estreitos e, como observado nas Figuras 13d e 14d, iniciou-se a formação da estrutura conhecida como *coral-like*. Em 1300 e 1500 °C, após a transformação total das fases κ e θ , a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi a única fase encontrada. Essa fase não é considerada uma alumina de transição, mas sim uma das possíveis estruturas finais obtida na desidroxilação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esses difratogramas apresentaram picos mais definidos, pois assumiram um estado mais organizado, as partículas mantiveram o formato inicial dos cristais (Figuras 13f e 14f). Ao atingir 1500 °C, houve crescimento no tamanho da partícula, apresentando uma estrutura macroporosa. Os resultados encontrados corroboram com os descritos na literatura [34].

Figura 12. Difração de raios-x dos $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebido (CR) e tratados termicamente de 500 a 1500°C: a) HAF e b) HAG. Fases cristalinas presentes: G – Gibsita (JCPDS 70-2038), χ - Al_2O_3 (JCPDS 13-373), γ - Al_2O_3 (JCPDS 48-367), κ - Al_2O_3 (JCPDS 2-1422), θ - Al_2O_3 (JCPDS 35-121) e α - Al_2O_3 Corindun (JCPDS 42-1468).

Figura 13. Imagens de MEV do HAF após tratamento térmico: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, e f) 1500 °C.

Figura 14. Imagens de MEV do HAG após tratamento térmico: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, e f) 1500 °C.

A análise termogravimétrica (Figura 15) apresentou três eventos de perdas de massa. O primeiro aparece entre 200 e 250 °C. Devido à transformação da Gibbsita com fase cristalina monoclinica para boemita (AlOOH , sistema ortorrômbico), detectado mais claramente na

matéria-prima mais grossa HAG [64]. A sua perda de massa ocorre devido ao aumento da pressão de vapor de água a qual encontra dificuldade de evaporar no interior dos cristais [23]. O segundo, entre 250 e 350 °C foi o mais intenso com perdas de massa próximas a 35 %, pois os grãos de gibsita se partiram de maneira abrupta, liberando o vapor de água de dentro da estrutura. Esse fato é característico da desidroxilação, com o término da transformação da fase gibsita em boemita e o início da transição da gibsita em χ -Al₂O₃ (estrutura hexagonal) [65]. O terceiro, próximo dos 500 °C foi o menos intenso, atribui-se à perda de massa à transição da Gibsita em χ -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃.

Figura 15. Análise termogravimétrica do Al(OH)₃, sendo: a) HAF e b) HAG.

A Figura 16 contém os valores de densidade real dos sólidos, área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) dos hidróxidos de alumínio como recebidos e após os

tratamentos térmicos. As amostras como recebidas apresentaram os menores valores de densidade e área superficial específica e volume total de poros bem baixos. HAF e HAG apresentaram comportamentos semelhantes quanto a variação de densidade, área superficial e volume total de poros com o aumento da temperatura de calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Para as amostras calcinadas a 500 °C, foram notados os primeiros aumentos na densidade, atingindo-se 3,0 g.cm^{-3} , e as maiores ASE (212,92 e 190,10 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente HAF e HAG) e VTP (0,24 e 0,25 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), o que é explicado pelo processo de desidroxilação que ocorreu entre 250 e 350 °C, criando mesoporos com a saída da água. HAG apresentou valores menores devido ao empacotamento das partículas (Figura 14a-b), dificultado pelo seu tamanho 10 vezes maior que HAF.

De 500 a 900 °C, foi observado a queda da ASE e uma estabilização nos valores de densidade dos sólidos dos dois hidróxidos e no volume total de poros para as amostras de HAF, motivado pelas mudanças de fases cristalinas e ainda certo grau de hidroxilação existentes nessas temperaturas (ainda da gibsite). Na amostra HAG calcinado a 900 °C, houve uma diminuição do VTP, explicada pelas diferenças microestruturais desses materiais (Figura 14d) e foi observado o surgimento de trincas, provavelmente originadas durante a saída da água.

Para ambas as amostras calcinadas a 1100 °C, houve uma queda na área superficial específica e densificação com maior intensidade, um dos primeiros sinais de sinterização. É a partir dessa temperatura que foi observado o início da transformação para alfa alumina, com a morfologia do *coral-like*, com queda brusca no volume total de poros da estrutura [19,26].

Após os tratamentos térmicos em 1300 °C, as amostras de HAF e HAG apresentaram valores de densidade próximos a densidade teórica da α -alumina (4,0 g.cm^{-3}). Após levados a 1500 °C, os hidróxidos, agora estruturalmente α -aluminas, não obtiveram variações significativas na densidade, com VTP e ASE próxima dos iniciais, porém, as estruturas observadas nas Figuras 13f e 14f comprovam que houve crescimento de grãos, mantendo uma porosidade intrapartícula, quando comparadas às imagens anteriores (Figuras 13e e 14e).

Figura 16. Densidade dos sólidos, área superficial específica e volume total de poros de HAF e HAG como recebidos (CR) e após tratamento térmico em diversas temperaturas.

5.1.3. Sílica coloidal

As suspensões de sílica amorfa foram caracterizadas quanto às suas concentrações, densidades, valores de pH e tamanhos de partícula. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos.

Tabela 6. Características das sílicas coloidais testadas.

<i>CARACTERÍSTICAS</i>	<i>SC₃₀</i>	<i>SC₄₀</i>	<i>SC₅₀</i>
<i>Concentração de sílica sólida amorfa na suspensão (%massa / %volume)</i>	32,3 / 14,7	41,3 / 18,8	52,4 / 23,8
<i>Densidade da suspensão (g.cm⁻³)</i>	1,2	1,3	1,4
<i>Ph da solução</i>	11	10	9
<i>Tamanho de partícula típico (nm) [82]</i>	2 – 150		

Os valores de pH encontrados acima de 9 são característicos de sílicas coloidais concentradas. Esse efeito é induzido artificialmente adicionando-se base fortes, como o hidróxido de sódio (NaOH), para maximizar as forças de repulsão entre as partículas, que impedem sua aglomeração favorecendo a estabilidade à suspensão. Segundo os produtores [82], os três tipos de sílica coloidal são obtidos a partir de um mesmo lote de alta concentração e diluídos com água, conseqüentemente, todas as suspensões utilizadas possuem a mesma distribuição de tamanho de partículas. A Figura 17 apresenta as suspensões coloidais utilizadas apontando suas colorações nas diferentes concentrações.

Figura 17. Sílicas coloidais utilizadas.

5.2. Uso de sílica coloidal como ligante em suspensões de aluminas de transição para formação de mulita estequiométrica

Em uma etapa de investigação preliminar, foram testadas composições com sílica coloidal e aluminas calcinadas (Apêndice), por estas serem largamente utilizadas como fontes de alumina, no aspecto comercial. Entretanto, as estruturas geradas não apresentaram composição em maior parte por mulita e devido à suas altas reatividades, obtiveram baixíssimos

níveis de porosidade, não satisfazendo os requisitos dessa pesquisa. Dessa forma, foi dado continuidade com outras fontes de Al_2O_3 : aluminas de transição obtidas por meio da calcinação dos hidróxidos de alumínio. Esses compostos possuem reconhecida reatividade em termos de formação de fases de alta temperatura (o que favorece a formação de mulita) e simultaneamente, podem introduzir significativos volumes de poros intrapartícula no sistema.

Primeiramente, foi analisado a interação das sílicas coloidais (contendo três diferentes concentrações) nas suspensões com a α -alumina, obtidas pela calcinação dos hidróxidos a 1500 °C, buscando a formação da fase mulita *in situ*. Essa avaliação levou em conta a quantidade de sílica necessária para formar a mulita estequiométrica e a trabalhabilidade da suspensão (para que fosse garantida a moldagem sob vibração e sem que ocorresse sedimentação das partículas de α - Al_2O_3).

A Tabela 7 apresenta as composições teóricas obtidas. Para tanto, foram contabilizadas todas as fontes de Al_2O_3 e SiO_2 inseridas no sistema, considerando que estas reagiriam por completo na sinterização, gerando a fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Tabela 7. Composição teórica após sinterização.

<i>Fonte de $\text{Al}(\text{OH})_3$ calcinado</i>		<i>HAF₁₅₀₀</i>			<i>HAG₁₅₀₀</i>		
<i>Fonte de Sílica Coloidal</i>		<i>SC₃₀</i>	<i>SC₄₀</i>	<i>SC₅₀</i>	<i>SC₃₀</i>	<i>SC₄₀</i>	<i>SC₅₀</i>
<i>Fases</i>	<i>$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (%m / %vol.)</i>	79,5 / 82,5	98,7 / 98,9	85,5 / 80,2	79,7 / 82,9	97,0 / 97,6	92,1 / 88,9
	<i>α- Al_2O_3 (%m / %vol.)</i>	20,5 / 17,5	1,3 / 1,1	0,0 / 0,0	20,3 / 17,1	3,0 / 2,4	0,0 / 0,0
	<i>SiO_2 (%m / %vol.)</i>	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	14,5 / 19,8	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	7,9 / 11,1

Observa-se que para ambas fontes de α -alumina, a composição utilizando SC_{50} foi a única cujas proporções utilizadas resultariam em mulita e sílica (valores teóricos). Essa formação prejudica a estrutura final, pois como foi demonstrado no diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 na Figura 2, a presença da sílica diminui a temperatura de fusão do material, gerando uma limitação em seu uso. Nesse caso, se o sistema não contiver 100 % mulita, é preferível optar por um composto mulita-alumina e assim evitar a formação dessa fase líquida a temperaturas mais baixas. As combinações com SC_{30} e SC_{40} , seriam ambas capazes de formar fases de mulita e alumina (com base nas composições teóricas), sendo que as suspensões feitas com SC_{40} apresentariam a maior porcentagem de mulita, aproximando-se mais do objetivo desses ensaios com as sílicas coloidais contendo diferentes concentrações de sílica amorfa.

A Figura 18 apresenta a porosidade final obtida, variação linear e módulo elástico após o tratamento térmico de sinterização. Foi observado que quanto maior a concentração da sílica coloidal, maior o módulo elástico obtido devido à maior quantidade de ligante. Com o hidróxido

de alumínio fino essa ligação foi ainda mais forte, obtendo módulo elástico acima de 60 GPa. Entretanto, houve valores mais baixos de porosidade e maior variação linear, devido ao tamanho das partículas as quais permitem um melhor empacotamento e consequentemente, maior densificação que as amostras com HAG.

Figura 18. Porosidade total geométrica, variação linear e módulo elástico das estruturas finais com as três variações de sílica coloidal após sinterização.

Os sistemas formados com SC₃₀ obtiveram melhores resultados em porosidade e variação linear devido a maior presença da água no sistema que aumenta a porosidade final e dificulta a densificação, entretanto, seus módulos de elasticidade foram os mais baixos. As amostras com 50 %m (nominal) de sílica sólida obtiveram uma grande queda na porosidade e a variação linear nessas amostras também foi significativa. O uso de SC₄₀ apresentou resultados equilibrados entre porosidade e resistência mecânica, características importantes para materiais refratários e isolantes, além de favorecer a formação próxima à 100 % de mulita estequiométrica. Com isso, esta foi a suspensão coloidal selecionada para os próximos estudos da influência da temperatura de calcinação do hidróxido de alumínio para formação de mulita.

5.3. Mulita estequiométrica formada a partir de hidróxido de alumínio fino e grosso tratados termicamente

Os sistemas contendo SC₄₀ como fonte de sílica e HAG ou HAF, calcinados em diferentes temperaturas como fonte de alumina foram misturados em composição estequiométrica para formação de mulita. Em seguida, foram analisados quanto suas características a verde e após o tratamento térmico de sinterização (1500 °C, 3h, 2 °C.min⁻¹).

5.3.1. Comportamento das estruturas a verde

A Figura 19 apresenta a porosidade, volume de sólidos e módulos elástico e de ruptura em compressão das estruturas a verdes (contendo HAF e HAG). As densidades e ASE das partículas de hidróxidos calcinados são mostradas novamente para auxiliar na compreensão dos fenômenos observados. Considerando que as partículas de α -Al(OH)₃ possuem baixa ASE, nos sistemas compostos pelos hidróxidos como recebido não foi necessário adicionar água destilada para se obter uma mistura moldável. Dessa maneira, resultaram nos maiores volumes de teores de sólido entre as composições, obtendo, conseqüentemente, a menor porosidade total geométrica, influenciada pela alta densidade relativa (cerca de 65 % em ambos os sistemas). Os módulos elástico e de ruptura em compressão mostraram que essas amostras apresentam resistência suficiente para garantir o manuseio da peça à verde.

Foi observado que o processo de moldagem influenciou diretamente nos valores de porosidade total geométrica a verde, pois ao adicionar água ao sistema, ou seja, diminuir o volume de sólidos, a porosidade aumentou [24]. Assim, as estruturas formadas a partir de HAG apresentaram valores de porosidade próximos a 60 %, e com HAF, mantiveram-se próximos a 50 %, uma vez que partículas maiores encontram mais dificuldades em se aproximarem uma das outras e precisaram de mais líquido para molhar toda a superfície. Em ambos os casos, para os hidróxidos tratados termicamente o volume de sólidos permaneceu constante.

A resistência mecânica das peças à verde com HAF foram superiores àquelas com HAG. Partículas menores permitem um melhor empacotamento e geraram poros menores, o que melhora as propriedades mecânicas. Tanto nas amostras com HAF e HAG calcinados a 1100 e 1300 °C, obtiveram-se os maiores valores de módulo elástico e módulo de ruptura em compressão. Provavelmente, o início da sinterização da alumina (com aumento da densidade) e o surgimento da fase cristalina α -Al₂O₃ proporcionaram esse aumento na resistência mecânica. Entretanto, a 1500 °C a estrutura *coral-like* dificultou a interação das partículas de sílica com o interior das partículas de alumina, mantendo uma porosidade alta e uma resistência

mecânica baixa por uma baixa ligação entre elas.

Figura 19. Densidade e área superficial específica do Al(OH)_3 sem tratamento térmico e após calcinação, porosidade total geométrica, volume de sólidos, módulo elástico e módulo de ruptura em compressão das estruturas a verde contendo SC_{40} .

Nas Figuras 20 e 21, é possível observar as microestruturas das amostras ligadas com sílica coloidal nas diferentes fontes de alumina nas amostras a verde. Aquelas que continham HAF (Figura 20) apresentaram um agrupamento de partículas de sílica incorporadas às fontes de aluminas, isto é, a sílica está inserida entre as estruturas porosas *coral-like* formadas no tratamento térmico do Al(OH)_3 . Entretanto, em HAF_{1500} , por ser formado por uma estrutura com grande quantidade de poros abertos e conectados (porosidade co-contínua), a sílica apresentou-se como uma película envolta dessa estrutura, o que provavelmente reduziu sua capacidade de gerar conexões entre as partículas porosas de alumina.

Na Figura 21, as amostras contendo HAG apresentaram todas a formação de um filme

de sol (uma dispersão estável de partículas nanométricas de sílica amorfa) envolvendo as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, aluminas de transição e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essa formação ficou mais perceptível nas Figuras 21f e 21g, onde há separação entre as camadas dos filmes de sílica e a estrutura *coral-like*. Estudos conduzidos sobre o potencial porogênico dessas partículas de HAG demonstraram que uma parte significativa dos poros está localizada em seu interior [26]. Dessa forma, seu acesso por fluidos viscosos como a sílica coloidal gelificada é dificultado. Como consequência, ao invés da formação de uma camada fina e uniforme de partículas gelificada por toda a superfície dos poros, formou-se um filme espesso e quebradiço superficialmente [60].

Apesar das grandes variações de propriedades causadas pela mudança nas microestruturas das partículas de hidróxido de alumínio tratadas termicamente nas amostras verde, todas as composições testadas apresentaram resultados promissores em relação à obtenção de estruturas porosas moldadas e à base de mulita. Devido a isso, todas foram investigadas em relação a seu comportamento após a sinterização a 1500 °C.

Figura 20. Imagens de MEV das amostras a verde contendo SC₄₀ e HAF: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C.

Figura 21. Imagens de MEV das amostras a verde contendo SC₄₀ e HAG: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C.

5.3.2. Comportamento das estruturas após sinterização

A Figura 22 apresenta os resultados de porosidade, variação diametral, módulos elásticos e módulos de ruptura em compressão e em flexão das estruturas após tratamento térmico a 1500 °C por 3 horas. As estruturas HAF e HAG sem tratamento térmico obtiveram as maiores variações diametraais (12 e 10%, respectivamente). Isso pode ser explicado pela extensa deshidroxilação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorrido durante a sinterização e o consequente aumento da densidade. Resultados semelhantes foram observados por meio de dilatometria de contato em sistemas moldados contendo alumina calcinada e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [83]. Para os hidróxidos pré-calcinados de 500 a 900 °C, os valores de porosidade e retração diametral foram bastante próximos tanto em HAF como para HAG. Com relação a resistência mecânica, HAG seguiu a mesma tendência que HAF, porém com valores extremamente baixos, obtendo módulo elástico (entre 0 e 1 GPa), de ruptura em compressão e em flexão (0-1 MPa). Nas amostras HAF, os módulos elásticos apresentaram valores altos (40, 35 e 40 GPa, respectivamente, 500, 700 e 900°C) e em módulos de ruptura, HAF_{900} destacou, obtendo os maiores valores tanto em compressão diametral, como em flexão. As aluminas de transição precursoras nesse sistema (κ e θ), permitiram a incorporação da sílica na estrutura e com a reação de sinterização, foram transformadas em estrutura *coral-like* (Figuras 23 e 24).

Para o tratamento térmico a 1100 °C, na amostra HAG_{1100} foi observada uma significativa redução na porosidade, para 50%. Na sinterização, as partículas de sílica adentraram a estrutura de filamentos já formada, preenchendo os poros, explicando também a maior resistência mecânica, devido a maior densificação. Para HAF_{1100} foram também notados uma queda na porosidade, porém pequena e altos valores em módulo elástico (acima de 40 GPa), módulo de ruptura em compressão e em flexão. As amostras com hidróxidos de alumínio tratados a 1300 e 1500 °C, apesar de gerarem estruturas mais estáveis devido às menores retrações, não obteve os melhores resultados em resistência mecânica, sofrendo uma queda quando comparado com as amostras calcinadas à 1100 °C. Esse fato pode ser justificado pela temperatura do tratamento térmico, pois a estrutura obtida foi somente a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma fase já estabilizada, o que pode ter prejudicado na reatividade com as partículas de sílica inseridas no sistema e consequentemente, com a formação da mulita.

Figura 22. Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo elástico e módulo de ruptura em flexão e em compressão das estruturas após sinterização contendo SC₄₀.

As estruturas sinterizadas apresentaram grande variação morfológica quando comparadas às estruturas a verde, como é possível observar nas Figuras 23 e 24. Em nenhuma das amostras analisadas foi encontrada a presença de aglomerados de sílica, que se transformaram em uma única fase mulita-alumina. Nas Figuras 23c a 23f, é possível observar a presença de grandes poros internos (com diâmetro próximo de 4 μm). Na Figura 24d, foi notada uma estrutura do tipo agulha diferente das outras, essa estrutura é típica de mulita gerada em meio a uma matriz de sílicas vítreas [9]. Nas Figuras 24e a 24g foram observados uma película envolvendo e unindo as grandes partículas de alumina, a qual diminui sua espessura com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 23. Imagens de MEV das amostras após sinterização contendo SC₄₀ e HAF: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C.

Figura 24. Imagens de MEV das amostras após sinterização contendo SC₄₀ e HAG: a) CR, b) 500 °C, c) 700 °C, d) 900 °C, e) 1100 °C, f) 1300 °C, e g) 1500 °C.

As análises de difração de Raios-X são apresentadas na Figura 25. Todas as composições em ambas fontes de alumina obtiveram espectros similares com pequenas variações de intensidade. Apesar de as quantidades de sílica e aluminas terem sido calculadas e inseridas para a formação de uma mistura estequiométrica, a interação entre elas não ocorreu por completo, pois foram encontrados picos de mulita e pequenas porções de Coríndon não reagido ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Resultados similares foram encontrados na literatura por Pereira et al. [2], que em sua pesquisa inseriu sílica amorfa em excesso, ou seja, além da quantidade necessária para 100 %m mulita e ainda foram encontrados nas análises de raios X apenas mulita e alumina. Kleebe et al. [84] analisou por meio de microscopia eletrônica de transmissão sistemas alumina-mulita, constatando a presença de sílica em fase vítrea, ou seja, amorfa. Isso pode estar relacionado com a dificuldade de as partículas de sílica reagirem com todas as partículas de alumina, uma vez que a mulita, ao ser formada, dificulta a dissolução de todos dos íons, explicando assim, a ausência da cristobalita (fase cristalina da sílica) nos difratogramas realizados. A Figura 26 exemplifica o que pode estar realmente acontecendo no processo de mulitização, apontando a presença de sílica amorfa envolvendo camadas de mulita e alumina (na estrutura *coral-like* como forma final do hidróxido de alumínio após o tratamento térmico).

Figura 26. Esquematização do processo de mulitização ocorrido. Adaptado de [19].

Para HAF₁₁₀₀, foram identificados menos picos de Coríndon que nas outras amostras do mesmo hidróxido. O que pode justificar os melhores resultados de resistência mecânica. Já para hidróxido grosso, foi a amostra HAG₁₃₀₀ que apresentou os picos de alumina com menores intensidades relativas.

Figura 25. Difração de raios X das estruturas após sinterização com a) HAF e b) HAG. Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Coríndun (JCPDS 42-1468).

Os resultados até este ponto indicaram que, sob a ótica da obtenção de mulita porosa moldada utilizando aluminas de transição, a pré-calcinação dos hidróxidos a 500 e 700°C gerou partículas com alta ASE e mesoporosidade, porém causou alta retração na estrutura final. Por outro lado, o tratamento térmico a 1300 e 1500°C proporcionou partículas altamente estáveis (baixa ASE) e macroporidade (>50 nm), que ao mesmo tempo dificultaram a sinterização, diminuindo a resistência mecânica final, adicionado ao alto gasto energético do processo.

Com relação ao módulo elástico e porosidade total geométrica (Figura 27), foi observado dois grandes blocos de resultados: no geral, as amostras com HAG obtiveram altos níveis de porosidade, porém baixas propriedades mecânicas e as com HAF, elevada resposta mecânica e porosidade próxima a 40 %. As estruturas finais contendo HAF₁₃₀₀ e HAF₁₅₀₀ mostraram-se até então, as melhores opções de aluminas de transição para obtenção de uma peça porosa com bons módulos elásticos. As amostras contendo HAF₉₀₀ (destacado em amarelo) foram as que desenvolveram um dos maiores níveis de resistência mecânica pela combinação de alta ASE e efetividade da ligação por meio da gelificação da sílica coloidal e posterior sinterização. Por outro lado, para aquelas com HAG₉₀₀ (destacado em amarelo) foram obtidos elevados níveis de porosidade combinados com baixa retração após sinterização. Dessa forma, é razoável supor que combinações dessas duas fontes de HA₉₀₀ pudessem gerar propriedades otimizadas.

Figura 27. Relação entre o módulo elástico e porosidade total geométrica de todas as composições contendo um tipo de hidróxido.

5.4. Mulita estequiométrica a partir da mistura de HAF, HAG e SC₄₀

Para avaliar a hipótese de que a união das estruturas com maiores níveis de porosidade e respostas mecânicas poderia resultar em melhores propriedades combinadas, foram feitas composições mistas com HAF₉₀₀ e HAG₉₀₀, utilizando SC₄₀ como fonte de sílica.

5.4.1. Comportamento das estruturas a verde

Na Figura 28 são mostrados os resultados de porosidade, volume de sólidos e módulos elásticos e de ruptura em compressão das estruturas a verde, contando com as estruturas mistas e as estruturas iniciais HAF₉₀₀ (100 HAF) e HAG₉₀₀ (0 HAF), na mesma temperatura de calcinação (900 °C).

Figura 28. Porosidade total geométrica, volume de sólidos, módulo elástico e módulo de ruptura em compressão das estruturas a verde contendo SC₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG.

As amostras contendo somente HAG obtiveram elevada porosidade (60 %). Entretanto, com o aumento da fração de HAF na estrutura, a porosidade caiu até a composição 50/50 e manteve-se próximo de 53 % com as amostras 100 HAF. O volume de sólidos aumentou de 40 para 45 % com a adição de HAF até 50/50, a partir de então, houve uma queda para 42 e 41 % em massa, para composições com 75 e 100 %m de HAF. Com relação à resistência mecânica, houve aumento desde 0 a 100 HAF. O módulo elástico apresentou um grande aumento até 50 HAF, chegando a 5,5 GPa e então 6,0 e 7,0 GPa com 75 e 100 %m HAF. No ensaio de compressão diametral da estrutura mista contendo a maior proporção de HAF, apresentou o mesmo módulo que a amostra contendo 100 %m HAF. Isso demonstra que o tamanho de partícula da alumina de transição precursora influenciou na força de ligação e na presença de poros. Para os resultados a verde, a estrutura 100 HAF obteve as melhores combinações de porosidade e resistência mecânica.

As microscopias eletrônicas de varredura são apresentadas na Figura 29. É possível

notar que as estruturas possuem certa similaridade. Com o aumento das pequenas partículas incorporadas ao sistema, as partículas maiores de HAG foram circundadas pelas partículas de HAF. Nas Figuras 29c e 29d foi observado uma melhor interação entre elas, destacando que não é possível associar visualmente aglomerados do hidróxido fino ou grosso ou mesmo de sílica, influenciando positivamente nos valores de módulo elástico.

Figura 29. Imagens de MEV das amostras verdes contendo SC₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG, sendo a) 0 HAF, b) 25 HAF, c) 50 HAF, d) 75 HAF, e e) 100 HAF.

5.4.2. Comportamento das estruturas após sinterização

A Figura 30 apresenta a porosidade total geométrica, retração diametral, módulo elástico

e módulos de ruptura em compressão e em flexão para as amostras após sinterização (1500 °C, 3 horas).

Figura 30. Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo elástico e módulo de ruptura em flexão e em compressão das estruturas sinterizadas contendo SC₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG.

As estruturas contendo maiores concentrações de HAF tiveram as maiores retrações diametraais, ou seja, uma densificação maior. Consequentemente, a porosidade sofreu uma queda com o aumento da concentração de HAF na estrutura (de 60 % a, aproximadamente, 42

%). Por outro lado, os módulos elásticos das composições mistas foram de 10, 30 e 33 GPa, para as amostras 25, 50 e 75 HAF, ou seja, quanto maior a proporção de HAF na composição, maiores as propriedades mecânicas, sendo mais intenso e perceptível para a amostra com 50 %m HAF, com comportamentos maximizados de uma simples mistura das estruturas (linha verde).

Os módulos de ruptura em flexão e em compressão também apresentaram um aumento com o incremento de HAF no sistema, com valores de 7,0, 15,0 e 18,0 MPa em flexão e 2,5, 8,0 e 11,0 MPa, em compressão para 25, 50 e 75 HAF, respectivamente. Isso ocorre devido à coesão entre as partículas grandes ter se tornado mais forte com as partículas menores inseridas entre os espaços anteriormente vazios, causando também a queda de porosidade com o aumento da quantidade de HAF no sistema. Para o módulo em compressão, a amostra 100 HAF foi menor que amostra 75 HAF, isso indica que a presença das partículas mais grossas (em pequenas quantidades) aumentou a resistência a compressão diametral do material.

A Figura 31 apresenta a morfologia final após a sinterização das estruturas. Nota-se que a introdução de HAF, apesar de ser em baixa quantidade, causou grandes mudanças na estrutura entre as Figuras 31a e 31b. É possível ver que foram mantidas as formas das grandes partículas de HAG, com pequenos agregados de HAF. Foi observado na Figura 36c a diminuição desse aspecto característico de HAG, destacando o envolvimento da sílica nas partículas pela fase líquida durante a sinterização. As Figuras 31d e 31e apresentaram uma microestrutura similar, rica em HAF, com uma certa porosidade.

Figura 31. Imagens de MEV das amostras sinterizadas contendo SC₄₀ e diferentes proporções de HAF e HAG, sendo a) 0 HAF, b) 25 HAF, c) 50 HAF, d) 75 HAF, e e) 100 HAF.

A Figura 32, apresenta os resultados de DRX, com todos os sistemas para comparação. Todas as composições apresentaram fases de Mulita e Coríndon. (α -Al₂O₃). Entre as estruturas mistas, a diferença entre eles são pequenas variações de intensidade, aproximando-se mais da curva de 100 HAF do que 100 HAG. Novamente não foram identificadas fases cristalinas de sílica, possivelmente pelos mesmos motivos discutidos na seção 5.3.2.

Figura 32. Difração de raios-x das estruturas contendo diferentes proporções entre HAF e HAG após sinterização (1500 °C/3 horas). Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Coríndon (JCPDS 42-1468).

A introdução de HAF, no sistema composto majoritariamente por HAG, otimizou as propriedades mecânicas sem que fosse prejudicada a porosidade (50 %, para a amostra 25 HAF). Com o aumento da quantidade do hidróxido fino, as amostras apresentaram diminuição dos níveis de porosidade, atingindo os mesmos valores que as amostras com o hidróxido fino puro (40-45 %), entretanto, com resultados mecânicos mais baixos.

5.5. Considerações finais sobre os resultados

Para obtenção de estruturas porosas de mulita geradas in situ e conformadas pelo processo de moldagem direta foram testadas suspensões de sílica coloidal e hidróxidos de alumínio (fino, HAF e grosso, HAG) pré-calcinados em várias temperaturas (500-1500 °C). O uso da sílica com concentração intermediária (SC₄₀) apresentou resultados equilibrados entre trabalhabilidade, porosidade e resistência mecânica, características requeridas para materiais refratários e isolantes, além de favorecer a formação próxima a 100 %m de mulita.

As estruturas contendo os hidróxidos de alumínio finos tratados termicamente (HAF) apresentaram maior resistência mecânica que àquelas contendo hidróxidos de alumínio grossos calcinados (HAG), os quais, por sua vez, obtiveram maiores níveis de porosidade e com o

tratamento térmico de sinterização (1500 °C, 3 horas, 2 °C.min⁻¹), todas as amostras contendo HAG apresentaram variações térmicas dimensionais dentro do esperado, enquanto as amostras com HAF, sofreram maiores retrações lineares, algumas além do desejável (10%). Esses aspectos foram explicados pelo poder ligante da sílica coloidal aprimorado entre as partículas menores, com uma maior proximidade entre elas.

De forma geral, com a pré-calcinação dos hidróxidos a 500 e 700 °C, as partículas com alta ASE e mesoporosidade (2 a 50 nm) causaram alta retração na estrutura final, entretanto a resistência mecânica não se apresentou entre as melhores. A morfologia das partículas, com grandes blocos, pode ter corroborado para que a sílica não conseguisse penetrar totalmente, prejudicando a força de ligação das estruturas finais, apresentando-se como uma massa de sílica envolta das partículas. Por outro lado, os tratamentos térmicos a 1300 e 1500 °C produziram partículas de alumina de transição com macroporosidade (>50 nm) e altamente estáveis (baixa ASE), assim, a interação e ligação com a sílica foi prejudicada à verde, apresentando-se nas imagens de MEV como placas aderidas às superfícies das partículas. Apesar da sinterização via fase líquida, estas tiveram dificuldades de adentrar a estrutura tipo “*coral-like*” estabelecida no processo inicial, diminuindo a resistência mecânica final, somado alto gasto energético. Já HAF pré-calcinado a 900 e 1100 °C, desenvolveu um dos maiores níveis de resistência mecânica pela combinação de alta ASE, com o surgimento de trincas pela desidroxilação, apresentando uma evolução na porosidade interna devido à coalescência de mesoporos (2 a 50 nm). Isso contribuiu para a efetividade da ligação da sílica coloidal nas estruturas à verde e posteriormente sinterizadas. Nesses sistemas, porém com HAG, foram observados os mesmos aspectos nas partículas das aluminas de transição, porém para essas amostras foram encontrados os maiores níveis de porosidade combinados com baixa retração após sinterização, explicados pela maior interação da sílica com as partículas, a qual dificultou a densificação e enrijeceu a estrutura.

As combinações de HAF e HAG como fonte Al₂O₃ geraram propriedades otimizadas, foram obtidas elevadas propriedades mecânicas e níveis de porosidade aceitáveis. A composição contendo 25 %m de HAF cumpriu com todos os requisitos mecânicos, com módulo elástico próximo a 11 GPa e obteve porosidade de 51 % e a composição com 50 %m de HAF, obteve porosidade igual a 45 % e módulo elástico próximo de 30 GPa.

Todos os sistemas contiveram a fase de mulita em maior quantidade coexistindo com alfa alumina (Coríndon). Isso foi explicado pela dificuldade de as partículas de sílica reagirem com todas as partículas de alumina, uma vez que a mulita, ao ser formada, dificulta a dissolução de todos os íons no sistema. Essa hipótese foi corroborada por estudos anteriores que

constatarem a presença de sílica em fase vítrea em sistemas alumina-mulita após o tratamento de sinterização [84].

Assim, para comparação dos resultados obtidos foram utilizados os valores de densidade relativa e de módulo elástico relativo, sendo E_{denso} da mulita considerado igual a 229,1 GPa. Adicionalmente, a regra das misturas foi utilizada para obtenção do módulo elástico final de uma cerâmica porosa (E_{porosa}) e auxiliou na análise da influência do poro na propriedade mecânica da estrutura final, pois com a presença de vazios não há ligações químicas nessa fase e consequentemente, nenhuma resistência mecânica, concluindo-se que teoricamente, E_{porosa} é igual ao módulo do sólido multiplicado pela fração volumétrica de sua fase na estrutura, segundo a Equação 9:

$$E_{\text{porosa}} = E_{\text{sólido}} \cdot V_{\text{sólido}} + E_{\text{poro}}^0 \cdot V_{\text{poro}} = E_{\text{sólido}} \cdot V_{\text{sólido}} \quad (9)$$

Onde E é o módulo elástico (GPa) e V, é a fração volumétrica.

A Figura 33 apresenta o posicionamento das amostras obtidas na pesquisa e de outros dados da literatura sobre sistemas alumina-mulita densos e porosos obtidos por diferentes métodos de conformações, como moldagem e prensagem. Essa análise permitiu a comparação dos efeitos do tamanho de partícula do hidróxido de alumínio inicial, do processo de conformação na resistência mecânica e na porosidade das estruturas finais ainda que haja variações de composições.

As diferentes porosidades obtidas possibilitaram concluir que a presença de vazios nas cerâmicas afeta não somente a esta fase como também a qualidade das ligações entre as partículas sólidas do sistema, pois foram observados desvios com relação à regra das misturas (identificada pela linha tracejada, $y = x$), os quais aumentaram gradativamente com os níveis de porosidade.

Figura 33. Relação entre o módulo elástico relativo e densidade relativa das composições de mulita estequiométrica analisadas na pesquisa.

Na generalidade, as amostras contendo somente o hidróxido de alumínio grosso (HAG) obtiveram baixos módulos elásticos e densidades relativas, propriedades inversas das amostras que foram conformadas a partir do hidróxido de alumínio fino (HAF), comprovando que o tamanho inicial das partículas precursoras irá influenciar as estruturas finais. Com relação às aluminas de transição, houve grande variação de propriedades, dependendo da temperatura de tratamento utilizada. As amostras com HAF e SC₄₀ e as com composição mista obtiveram resultados satisfatórios e similares aos encontrados na literatura para mulita moldada utilizando outros tipos de fontes de sílica (+) [3,4,19].

O uso dos dois hidróxidos (HAF e HAG) para obtenção da proporção de alumina resultou em valores de módulo elástico relativo próximos às amostras com HAF que se destacaram na etapa anterior da pesquisa (HAF₁₃₀₀ e HAF₁₅₀₀). Porém, quando são desejáveis valores mais altos de porosidade (densidade relativa mais baixa), é pertinente o uso da composição de 25 %m de HAF e 75 %m de HAG, calcinados a 900 °C. Outro fator importante a ser considerado é que ao se tratar de custo de fabricação, HAF possui uma etapa a mais que HAG (moagem), assim, utilizando apenas uma pequena proporção desse material adicionado à maior porção de HAG é possível uma redução de custo na obtenção das matérias-primas necessárias para produção das cerâmica porosas de alumina-mulita.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidas estruturas porosas de alumina-mulita a partir da moldagem direta de suspensões contendo fontes de alumina e sílica. O método mostrou-se eficiente, com facilidade de preparação e reprodutível quanto a formação e manutenção dos poros e ganho em propriedades mecânicas. A formação de mulita *in situ* se deu pelo processo de mulitização a partir de sílica coloidal e aluminas de transição.

A sílica coloidal como meio líquido para moldagem garantiu ação ligante e trabalhabilidade da suspensão. Dentre as três concentrações testadas, a suspensão com concentração intermediária (40% SiO₂ sólida) mostrou-se ideal para os objetivos da pesquisa, pois obteve resultados equilibrados entre estabilidade das partículas, porosidade e resistência mecânica, além de possibilitar uma composição teórica final próxima a 100% m mulita.

As amostras contendo com aluminas de transição formaram estruturas com grande variação de propriedades. Aquelas contendo hidróxido fino calcinado em diversas temperaturas apresentaram altas resistências mecânicas devido à maior densificação do sistema em razão ao seu menor tamanho de partícula. As calcinações em temperaturas mais elevadas mostraram grande potencial para aplicação em isolamentos térmicos, pois proporcionaram maiores índices de porosidade nas estruturas finais devido a porosidade intrapartícula proveniente da microestrutura precursora contendo alfa alumina. Entretanto, o pré-tratamento utilizado exige elevado gasto energético. Com o hidróxido de alumínio grosso foram obtidas porosidades acima de 50%, porém com respostas mecânicas baixas, devido à dificuldade de empacotamento das partículas. As estruturas contendo alfa alumina apresentaram melhores resistências e módulo elástico.

As composições mistas com as duas fontes de aluminas obtiveram ótimos níveis de porosidade e propriedades mecânicas. Uma pequena quantidade de hidróxido de alumínio fino possibilitou o aprimoramento da ligação entre as partículas maiores, gerando bom resultado mecânico e mantendo sua porosidade. Essa composição permite uma redução de custo na obtenção das matérias-primas, devido à etapa adicional de moagem utilizada para produção do hidróxido de alumínio fino.

No geral, todos os sistemas contiveram a fase de mulita em maior quantidade coexistindo com alfa alumina (Coríndon) nas análises de DRX. Não foi necessário o uso de outros agentes porogênicos, uma vez que os hidróxidos de alumínio calcinados a diversas temperaturas e a sílica coloidal exerceram este papel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of American Ceramics Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.
- [2] PEREIRA, D.; BIASIBETTI, G. R. S.; CAMERINI, R. V.; PEREIRA, A. S. Sintering of Mullite by Different Methods. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 29, n. 4, p. 391–396, 2014.
- [3] SOUSA, L. L.; SOUZA, D. V.; FERNANDES, L.; ARANTES, V. L.; SALOMÃO, R. Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9443–9454, 2015.
- [4] 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.
- [5] FERNANDES, L. **Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de mullita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura**. 95p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2018.
- [6] VIVALDINI, D. O.; MOURAO, A. A. C.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 297–309, 2014.
- [7] OLIVEIRA, K. S. **Caracterização física de cerâmicas porosas utilizadas como isolantes térmicos industriais em temperaturas entre 700 - 1700 °C**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2017.
- [8] VIVALDINI, D. O. **Engenharia de microestrutura de cerâmicas porosas**. 231p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.
- [9] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**.

2^a ed. Canadá: John Wiley & Sons, 1976./

[10] SADIK, C.; EL AMRANI, I. E.; ALBIZANE, A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 2, p. 83–96, 2014.

[11] HASHIMOTO, S.; HORITA, S.; ITO, Y.; HIRANO, H.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. Synthesis and mechanical properties of porous alumina from anisotropic alumina particles. **Journal of the European Ceramic Societies**, v. 30, p. 635–639, 2010.

[12] DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G. J.; OHJI, T. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide. **Journal of American Ceramics Society**, v. 84, n. 11, p. 2638–2644, 2001.

[13] DING, X.; ZHANG, J. Z.; WANG, R. D.; FENG, C. D. Formation of porous alumina with oriented pores. **Journal of the European Ceramic Societies**, v. 22, p. 411–414, 2002.

[14] DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G. J.; OHJI, T. High-surface-area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 485–491, 2001.

[15] KELLY, A. Why engineer porous materials? **Philosophical transactions of The royal society**, v. 364, p. 5–14, 2006.

[16] RANI, D. A.; JAYASEELAN, D. D.; GNANAM, F. D. Densification behaviour and microstructure of gel-derived phase-pure mullite in the presence of sinter additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 12, p. 2253–2257, 2001.

[17] AMUTHARANI, D.; GNANAM, F. D. Low temperature pressureless sintering of sol-gel derived mullite. **Materials Science and Engineering**, v. 264, n. 1–2, p. 254–261, 1999.

[18] MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants - review). **Cerâmica**, v. 56, p. 368–375, 2010.

[19] 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.

[20] KAWAMURA, M. A. **Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C**. 123p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2017.

[21] SOUSA, L. L. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas**. 184p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2015.

[22] MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 56, p. 141–147, 2010.

[23] SOUZA, A. D. V. DE. **Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização**. 123p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016.

[24] SALOMÃO, R. Porogenic Behavior of Water in High-Alumina Castable Structures. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, p. 1–10, 2018.

[25] SALOMÃO, R.; VILLAS-BÔAS, M. O. C.; PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 37, p. 1393–1399, 2011.

[26] SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C. C.; FERNANDES, L.; ANTUNES, M. L. P.; KIYOHARA, P. K.; SALOMÃO, R. Characterization of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 803–812, 2015.

[27] SOUZA, A. D. V.; SOUSA, L. L.; FERNANDES, L.; CARDOSO, P. H. L.; SALOMÃO, R. Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Based castable porous structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1943–1954, 2015.

[28] GUZMAN, I. Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures.

Properties and applications (a review). **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 9–10, p. 280–283, 2003.

[29] ASMANI, M.; KERMEL, C.; LERICHE, A.; OURAK, M. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1081–1086, 2001.

[30] HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351–15370, 2014.

[31] OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115–131, 2012.

[32] TALLON, C.; CHUANUWATANAKUL, C.; DUNSTAN, D. E.; FRANKS, G. V. Mechanical Strength and Damage Tolerance of Highly Porous Alumina Ceramics Produced from Sintered Particle Stabilized Foams. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8478–8487, 2016.

[33] SALOMÃO, R.; SOUZA, A. D. M.; FERNANDES, L.; ARRUDA, C. C. Advances in nanotechnology for refractories: When very small meets hot, heavy, and large. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 92, n. 7, p. 22–27, 2013.

[34] 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.

[35] UEHARA, J. L. H. S. **Porogênese em hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9): Processamento, microestrutura e propriedades termomecânicas**. 107p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2019.

[36] ALPER, A. M.; McNALLY, R. N.; RIBBE, P. H.; DOMAN, R. C. The System $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 6, p. 263–268, 1962.

[37] ARRUDA, C. C.; CARDOSO, P. H. L.; DIAS, I. M. M.; SALOMÃO, R. Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$): A Potentially Useful Raw Material for Refractories. **InterCeram Refractories Manual**, v. 62, n. 3, p. 187–191, 2013.

[38] SALOMAO, R.; MILENA, L. M.; WAKAMATSU, M. H.; PANDOLFELLI, V. C.

Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3063–3070, 2011.

[39] SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; ZINNGREBE, E.; VAN DER LANN, S. R.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al₂O₃-MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2243–2251, 2012.

[40] SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; OLIVEIRA, I. R.; SOUZA, A. D. V.; CORRER, W. R. 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.

[41] SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; Costa, L. M. M.; OLIVEIRA, I. R. Effects of the initial CaO-Al₂O₃ ratio on the microstructure development and mechanical properties of porous calcium hexaluminate. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2626–2631, 2018.

[42] AKSAY, I. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal of American Ceramics Society**, v. 74, n. 10, p. 2343–2358, 1991.

[43] ANGGONO, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. **Jurnal Mechanical**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2005.

[44] 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.

[45] ANGEL, R. J.; PREWITT, C. T. Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. **American Mineralogist**, v. 71, n. 11–12, p. 1476–1482, 1986.

[46] ARAMAKI, S.; ROY, R. Revised Phase Diagram for the System Al₂O₃-SiO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 5, p. 229–242, 1962.

[47] DAVIS, R. F.; PASK, J. A. Diffusion and Reaction Studies in the System Al₂O₃-SiO₂. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 15, n. 10, p. 525–531, 1972.

[48] RISBUD, S. H.; PASK, J. A. Calculated Thermodynamic Data and Metastable Immiscibility in the System SiO₂-Al₂O₃. **Journal of American Ceramics Society**, v. 60, n. 9–10, p. 418–424, 1977.

[49] RISBUD, S. H.; PASK, J. A. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metastable phase equilibrium diagram without mullite. **Journal of Materials Science**, v. 13, n. 11, p. 2449–2454, 1978.

[50] KLUG, F. J.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region. **Journal of American Ceramics Society**, v. 70, n. 10, p. 750–759, 1987.

[51] PASK, J. A. Stable and metastable phase equilibria and reactions in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. **Ceramics International**, v. 9, n. 4, p. 107–113, 1983.

[52] SINGH, A. K.; SARKAR, R. Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 12937–12945, 2016.

[53] SOURI, A.; NIA, F. K.; SARPOOLAKY, H. Improving Thermo-Mechanical Properties of Tabular Alumina Castables Via Using Nano Structured Colloidal Silica. **Nanomaterials: Applications and Properties**, v. 2, n. 2, p. 254–259, 2011.

[54] ISMAEL, M. R.; ANJOS, R. D.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables. **Refractories Applications and News**, v. 11, n. 4, p. 16–20, 2006.

[55] YAGHOUBI, H.; SARPOOLAKY1, H.; GOLESTANIFARD, F.; SOURI, A. Influence of nano silica on properties an microstructure of high alumina ultra-low cement refractory castables. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 9, n. 2, p. 50–58, 2012.

[56] FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS’s)**. 79p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

[57] 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**, v. 21, n. 3, p. 39–44, 2018.

[58] FERNANDES, L.; AMARAL, A.; CARVALHO, R.; PECORARO, E.; TROVATTI, E.; SALOMÃO, R.. Mullite cytotoxicity and cell adhesion studie. Aceito para publicação em **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.

[59] FIELITZ, P.; BORCHARDTA, G.; SCHNEIDERB, H.; SCHMÜCKER, M.;

WIEDENBECK, M.; RHEDEC, D. Self-diffusion of oxygen in mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 14, p. 2577–2582, 2001.

[60] MAGLIANO, M. V. M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multilizadora em concretos refratários**. 163p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.

[61] RISBUD, S. H.; PASK, J. A. Mullite Crystallization from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Melts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 61, n. 1–2, p. 63–67, 1978.

[62] YANG, F.; LI, C.; LIN, W.; WANG, C. A. Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics. **Materials Letters**, v. 73, p. 36–39, 2012.

[63] SADIK, C.; AMRANI, I. E. EL; ALBIZANE, A. Processing and characterization of alumina-mullite ceramics. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 4, p. 310–316, 2014.

[64] SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104–114, 2000.

[65] GAN, B. K.; MADSEN, I. C.; HOCKRIDGE, J. G. In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina through calcination: Effect of particle size and heating rate. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 4, p. 697–705, 2009.

[66] COELHO, C. A. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K.; MARCOS, K. N. P.; SANTOS, P. S. Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 183–189, 2007.

[67] ZHOU, R. S.; SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. **Acta Crystallographica Section B**, v. 47, n. 5, p. 617–630, 1991.

[68] LANGE, F. F. Sinterability of Agglomerated Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 2, p. 83–89, 1984.

[69] KIMURA, T.; MATSUDA, Y.; ODA, M.; YAMAGUCHI, T. Effects of Agglomerates on the Sintering of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Ceramics International**, v. 13, p. 27–34, 1987.

[70] KARA, F.; LITTLE, J. A. Sintering behaviour of precursor mullite powders and resultant microstructures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 6, p. 627–635,

1996.

[71] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory Castables Based on Colloidal Silica and Hydratable Alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 9, p. 58–62, 2007.

[72] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Optimization of the Particle Size Distribution of Colloidal Silica Containing Refractory Castables. **InterCeram Refractories Manual**, v. 4, p. 34–39, 2007.

[73] SALOMÃO, R.; ISMAEL, M. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydraulic binders for refractory castables: mixing, curing and drying. **Ceramic Forum International**, v. 84, n.9, p. E103–E108, 2007.

[74] OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C.; CARLOS, S. Técnicas para avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes. **Cerâmica**, v. 53, p. 133–141, 2007.

[75] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 62–69, 1968.

[76] ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S.; ZHANG, Z. Dispersion properties of alumina powders in silica sol. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 16, p. 2879–2885, 2001.

[77] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 142–146, 2007.

[78] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Colloidal silica bonded refractory castables: optimization of the particle size distribution. **Refractories Applications and News**, v. 13, n. 1, p. 10–15, 2008.

[79] ANJOS, R. D.; ISMAEL, M. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 165–171, 2008.

[80] FAHRENHOLTZ, W. G.; SMITH, D. M.; CESARANO, J. Effect of Precursor Particle-Size on the Densification and Crystallization Behavior of Mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 2, p. 433–437, 1993.

[81] LEDBETTER, H.; KIM, S.; BALZAR, D.; CRUDELE, S.; KRIVEN, W. Elastic Properties of Mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 4, p. 1025–1028, 1998.

[82] NOURYON. **Levasil colloidal silica – general brochure**. Holanda, 2016.

[83] SALOMÃO, R.; SOUZA, A. D. V.; CARDOSO, P. H. L. A Comparison of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as Inorganic Porogenic Agents for Alumina. **InterCeram Refractories Manual**, v. 64, n. 4–5, p. 193–199, 2015.

[84] KLEEBE, H.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER G. Conversion of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 14, p. 2521–2533, 2001.

[85] ZHANG, L.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. Thermo-mechanical and high-temperature dielectric properties of cordierite-mullite-alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 16897–16905, 2016.

[86] BAE, S. I.; BAIK, S. Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina. **Journal of American Ceramics Society**, v. 76, n. 4, p. 1065–1067, 1993.

[87] REGIANI, I.; MAGALHÃES, W. L. E.; SOUZA, D. P. F., PAIVA-SANTOS, C. O.; SOUZA, M; F. Nucleation and Growth of Mullite Whiskers from Lanthanum-Doped Aluminosilicate Melts. **Journal of American Ceramics Society**, v. 85, n. 1, p. 232–238, 2002.

APÊNDICE

Em um inicial da pesquisa, foram realizados ensaios preliminares com alumina calcinada, visto que estas são fontes de Al_2O_3 largamente utilizadas na indústria, para averiguar os efeitos mecânicos e porogênicos da inserção de sílica coloidal em sistemas com alumina e verificar a formação de mulita entre elas.

METODOLOGIA

Matérias-primas

As aluminas calcinadas utilizadas foram fina, AF ($D_{\text{part}}(D_{50}) \sim 0,5 \mu\text{m}$, A1000 SG, Almatís, EUA) e grossa, AG ($D_{\text{part}}(D_{50}) \sim 1,7 \mu\text{m}$, E-SY 1000 SG, Almatís, EUA). Elas foram caracterizadas da mesma maneira descrita para as outras fontes de alumina (seção 4.1.1.). Como meio aquoso e fonte de sílica, foi utilizada SC₄₀ (suspensão de sílica coloidal com 40 %m de SiO_2 sólida).

Preparação das amostras com alumina calcinada e sílica coloidal

Foram preparadas suspensões em duplicata contendo alumina calcinada (fina, AF ou grossa, AG) e como meio líquido, água destilada e o composto coloidal. Com o uso de um agente dispersante (poli(acrilato de amônia)), Disperlan LP/6, Lamberti, Brasil), a homogeneização foi feita por meio de um agitador mecânico (RW20 Digital, IKA, Alemanha) durante 5 min a 600 rpm, com posterior adição do agente gelificante (sínter MgO, M30, Magnesita Refratários S.A., Brasil), nas amostras que continham alumina e sílica coloidal. Em seguida, foi mantida a agitação por mais por mais 20 segundos, prosseguindo para moldagem. Foram utilizados moldes cilíndricos com 16 mm de diâmetro e 70 mm de altura para medidas de módulo elástico flexural (E), tensão limite de flexão (σ_{RUP}) e porosidade total geométrica (PTG) (maiores detalhes desses testes na seção 4.4).

As suspensões moldadas permaneceram em estufa (MMM Venticell, 55L, Alemanha) por 24 horas a $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ em ambiente fechado, em seguida, 24 horas a $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ em ambiente parcialmente aberto e depois mais 24 horas a $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ em ambiente aberto seguido por secagem a $120^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, por mais 24 horas. Após realizados os ensaios de caracterização a verde, as amostras foram tratadas termicamente a 1500°C por 3 horas (forno Inti FE-1700), com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, seguida por nova caracterização. A Figura A1 apresenta em formato de fluxograma a metodologia utilizada.

Figura A1. Fluxograma das etapas de processamento das amostras com alumina calcinada e diferentes proporções de sílica coloidal

Composição das amostras com alumina calcinada e sílica coloidal.

Foram preparadas amostras contendo a mesma porção em massa (g) de alumina calcinada (AF ou AG) variando o meio líquido entre proporções diferentes de água destilada e sílica coloidal. Para as amostras de referência, contendo 100 %volume de líquidos proveniente da água destilada (0 SC) ou 100 %volume líquido proveniente de SC₄₀ (100 SC), foi buscada a máxima concentração de sólidos possível para manter a trabalhabilidade da suspensão (baixa viscosidade aparente nas suspensões concentradas e sem sedimentação significativa nas mais diluídas), além de maximizar o poder ligante de SC₄₀ em ambos os casos.

Houve variação da proporção sólido-líquido entre as suspensões contendo AF e AG devido as suas diferentes áreas superficiais específicas, posto que nenhuma delas conseguiu

admitir a quantidade de sílica suficiente para estequiometria da mulita (3A.2S), como é possível observar nas Tabelas A1 e A2.

Após essa etapa, foram determinados os valores médios dos teores de líquidos entre as amostras de referência para cada fonte de alumina. Dessa maneira, foram realizadas as composições 50 SC (50 %volume de líquidos proveniente da suspensão coloidal e a outra metade proveniente da água destilada), 75 SC (75 %volume de líquidos proveniente da suspensão coloidal e os outros 25 %volume proveniente da água destilada), e assim por diante para 6,25 SC, 12,5 SC e 25 SC. As Tabelas A1 e A2 apresentam em detalhes as composições realizadas nessa etapa, nomeando as amostras pelo teor molar de sílica sólida utilizada (com relação à mulita estequiométrica), além de representar a porcentagem em volume de sílica coloidal presente no teor total de fluidos na moldagem, sendo esta o inverso da quantidade de água destilada.

Tabela A1. Composições realizadas com SiO₂ coloidal (40 %) e AF.

Composições testadas	3A.0S	3A.0,05S	3A.0,1S	3A.0,25S	3A.0,4S	3A.0,6S	3A.0,9S
%vol SC40 no teor total do meio líquido	0 SC	6,25 SC	12,5 SC	25 SC	50 SC	75 SC	100 SC
Alumina calcinada fina (%m / %v)	77,5 / 46,2	75,5 / 44,3	75,1 / 44,3	74,5 / 44,3	73,3 / 44,3	72,1 / 44,3	69,5 / 42,6
Sílica Coloidal (%m / %v)	0,0 / 0,0	1,9 / 3,5	3,8 / 6,9	7,5 / 13,8	14,7 / 27,7	21,7 / 41,5	30,0 / 57,0
Água destilada (%m / %v)	21,5 / 53,8	21,1 / 51,9	19,6 / 48,4	16,7 / 41,5	10,9 / 27,7	5,4 / 13,8	0,0 / 0,0
Agente gelificante (%m do total de AF)	0,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Agente dispersante (n° gotas)	5	5	5	5	5	5	5
Volume sólidos (%m / %v)	77,5 / 46,0	76,8 / 45,4	77,3 / 46,2	78,2 / 47,9	80,0 / 51,2	81,6 / 54,6	82,4 / 56,7

Tabela A2. Composições realizadas com SiO₂ coloidal (40 %) e AG.

Composições testadas	3A.0S	3A.0,03S	3A.0,06S	3A.0,1S	3A.0,25S	3A.0,4S	3A.0,6S
%vol SiO ₂ coloidal no teor total de fluidos	0 SC	6,25 SC	12,5 SC	25 SC	50 SC	75 SC	100 SC
Alumina calcinada grossa (%m / %v)	86,6 / 61,8	83,8 / 57,7	83,5 / 57,6	83,1 / 57,7	82,2 / 57,7	81,3 / 57,7	78,2 / 54,2
Sílica Coloidal 40% (%m / %v)	0,0 / 0,0	1,2 / 2,6	2,5 / 5,2	4,9 / 10,5	9,7 / 20,9	14,3 / 31,4	21,2 / 45,3
Água destilada (%m / %v)	13,4 / 38,2	13,6 / 39,2	12,7 / 36,6	10,8 / 31,3	7,1 / 20,9	3,5 / 10,5	0,0 / 0,0
Agente gelificante (%m do total de AG)	0,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Agente dispersante (n° gotas)	5	5	5	5	5	5	5
Volume sólidos (%m / %v)	85,6 / 61,8	85,0 / 58,9	85,2 / 59,4	85,8 / 60,8	86,9 / 63,3	87,9 / 65,8	87,6 / 65,7

RESULTADOS

Matérias-primas

As aluminas calcinadas fina e grossa foram identificadas pela fase cristalina Coríndum (α -Al₂O₃), com composições similares e densidades próximas a 4,00 g.cm⁻³. A Tabela A3 apresenta as características encontradas, onde AF apresentou tamanho de partículas (D₅₀) cerca de 3,5 vezes menor que AG (0,50 e 1,70 μ m, respectivamente) e uma área superficial específica (ASE) aproximadamente 4,5 vezes maior (8,20 e 1,80 m².g⁻¹) (Figura A2).

Tabela A3. Características das aluminas calcinadas utilizadas.

CARACTERÍSTICAS	Alumina fina - AF	Alumina Grossa - AG
Fase cristalina	Coríndum (α -Al ₂ O ₃)	Coríndum (α -Al ₂ O ₃)
Método de produção	Calcinação do Al(OH) ₃	Calcinação do Al(OH) ₃
Composição química (%m, após calcinação a 900 °C por 5 horas)	Al ₂ O ₃ = 99,8 / Na ₂ O = 0,05 Fe ₂ O ₃ = 0,01 / SiO ₂ = 0,04 MgO = 0,07 / CaO = 0,03	Al ₂ O ₃ = 99,4 / Na ₂ O = 0,30 Fe ₂ O ₃ = 0,04 / SiO ₂ = 0,08 MgO = 0,14 / CaO = 0,04
Perda por ignição (%m, após 5 horas a 1000 °C)	0,70	< 0,1
Densidade do sólido (g.cm ⁻³)	4,01 ± 0,05	3,98 ± 0,05
Tamanho médio de partícula (D ₅₀ / D ₉₀ μ m)	0,5 / 2,3	1,7 / 8,0
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	8,2	1,8
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,0068	0,0015

Figura A2. Imagens das aluminas calcinadas, sendo a) AF e b) AG.

Avaliação dos efeitos mecânicos e porogênicos da inserção de sílica coloidal em sistemas com alumina calcinada

As suspensões de alumina calcinada foram preparadas em meio líquido cujas proporções de água destilada e sílica coloidal variaram entre 0 e 100 % em volume. Os resultados das concentrações das amostras à verde serão apresentados de acordo com a porcentagem em volume de SC₄₀ presente no teor total de fluidos da composição. A Figura A3 contém a porosidade total geométrica, variação no diâmetro durante a secagem e módulo elástico flexural para as amostras contendo a alumina grossa.

A amostra contendo somente água destilada (0 SC) apresentou menor contração durante a secagem devido a maior presença de sólidos (AG) em sua composição. A saída da água durante a secagem favoreceu a formação de poros nas peças à verde [24], porém sua baixa resistência mecânica após a secagem evidenciou a necessidade de um agente ligante para consolidar a estrutura [24]. Com o aumento da proporção de sílica coloidal inserida no sistema, as amostras apresentaram queda na porosidade total geométrica, seguida de significativos aumentos de módulo elástico e retração diametral.

Por ser um fluido denso e viscoso, quando a sílica coloidal é utilizada na preparação de suspensões cerâmicas em combinação com água ou pura, sabe-se que a viscosidade do sistema resultante é significativamente superior a seu equivalente preparado com o mesmo volume de água. [54,74,79]. Devido a isso e para garantir a trabalhabilidade do sistema, as suspensões com sílica coloidal requereram maiores volumes de fluido (água mais partículas de sílica) para serem moldadas, quando comparadas as que possuem somente volume de água no meio líquido. Esse fato explica o aumento na contração de secagem com a adição de sílica coloidal à suspensão. Por outro lado, após a secagem, as partículas de sílica se comportam como sólido, diminuindo a porosidade e aumentando a rigidez da estrutura. Esse efeito é corroborado pelo cálculo do teor de sólidos total nas suspensões (onde as partículas de sílica são consideradas sólido e não parte do fluido) que é crescente com a quantidade de sílica coloidal utilizada.

Figura A3. Teor de sólidos, variação diametral após secagem, porosidade total geométrica e módulo elástico flexural das estruturas a verde contendo SC₄₀ e AG.

A Figura A4 apresenta exemplares das amostras obtidas, sendo que estas não possuem as mesmas dimensões devido às dimensões dos moldes utilizados. As amostras com menores módulos e retração e maiores porosidades tiveram suas estruturas mais afetadas. Isso é, os sistemas contendo apenas AG e água destilada (0 SC), não obtiveram uma boa resistência a verde por falta de um agente ligante, apesar da presença da água gerar alguma força de capilaridade entre as partículas e aglomerados [24]. Com a adição de pequenos teores da suspensão coloidal, essa dinâmica de ligação ainda não consegue englobar todas as partículas, causando rompimentos em 6,25 SC (impedindo a obtenção do módulo elástico e os valores de porosidade) e desprendimentos de partículas em 12,5 SC. A partir de 25 SC, as amostras obtiveram um acabamento superficial mais plano e homogêneo, com uma boa resistência a verde. Para 50, 75 e 100 SC foi notada aumento do módulo elástico e queda da porosidade, entretanto essas amostras permaneceram com a mesma retração diametral (cerca de 3%). Com aumento da concentração de partículas de sílica no sistema, houve uma maior área de contato

entre elas e as de AG. Devido a isso, a gelificação por meio da reação com MgO tornou-se mais eficaz e a estrutura inicial ficou mais rígida [78].

Figura A4. Imagens de algumas amostras contendo SC₄₀ e AG, da esquerda para a direita, 0 SC, 6,25 SC, 12,5 SC, 25 SC, 50 SC, 75 SC e 100 SC. Sendo a) verde e b) sinterizadas a 1500 °C por 3 horas.

A Figura A5 contém os gráficos com porosidade total geométrica, variação térmica diametral, módulo de ruptura em flexão e módulo elástico flexural para as amostras sinterizadas. Em vermelho, tem-se amostras de referências apresentadas por Fernandes [5] e preparadas por prensagem uniaxial com a mesma fonte de alumina (AG) e variando-se o tipo e a quantidade da fonte de sílica até 3A.1S (nesse caso, ao invés de sílica em suspensão aquosa, foi utilizada microssílica). Para efeito de comparação e sabendo que após a sinterização as amostras com sílica podem ter gerado mulita, os resultados serão apresentados com base da proporção de alumina e sílica em composição molar.

As amostras de alumina pura, moldadas apenas com água e consequentemente, sem a presença de sílica, apresentaram os maiores valores de porosidade e as menores resistências mecânicas, de forma similar à referência. Os resultados obtidos seguiram a mesma tendência

da referência apresentada, demonstrando que o uso da sílica coloidal influencia a matriz de alumina da mesma forma similar, com diferentes níveis por conta do método de processamento e do tamanho de partícula. A imagem de MEV (Figura A6a) possibilitou a visualização da microestrutura desse material composta por partículas aparentando estar mais desprendidas, apontando a ausência do agente ligante. Observa-se, ainda em relação à amostra de referência, que a adição de pequenos teores de nanopartículas de sílica gerou redução significativa na PTG e aumento do módulo de elasticidade. Esse comportamento foi observado em outros trabalhos na literatura e está associado à formação de pequena quantidade de massa viscosa (formada pelas partículas de sílica coloidal amorfas) acima de 1200 °C que contribuem para formar pontos de ligação entre as partículas grossas de alumina calcinada [5,57]. Esse efeito pode ser observado nas imagens de MEV (Figuras A6b-c).

A amostra 3A.0,1S apresentou o maior módulo elástico e de ruptura em flexão. Em sua microestrutura foi observado que houve um maior envolvimento da sílica com as partículas, com formação de uma massa contínua (Figura A6d), o que pode ter colaborado para uma união mais eficaz entre as partículas, causando a maior variação dimensional térmica entre as composições e uma porosidade de 7,5%. A resistência mecânica, conseqüentemente, foi elevada a 277 GPa de módulo elástico e 133 MPa em ruptura em flexão.

As amostras com três maiores teores sílica apresentaram uma redução nos níveis de módulo de ruptura em flexão aproximados (76 MPa) e módulo elástico e aumento da porosidade. A adição de SiO₂ na matriz de alumina é reconhecida como efeito que dificulta a densificação do sistema, devido à formação de uma fase praticamente contínua à base de sílica amorfa entre as partículas de alumina (Figuras A6e-g). Embora tenha ocorrido a formação de mulita (Figura A7), a maior parte de alumina permanece não reagida, sendo ainda observado um significativo crescimento de grão em relação ao sistema sem SiO₂.

Outro efeito já descrito em outros trabalhos é a diminuição da retração linear e manutenção de parte da porosidade após a sinterização [3,4]. Devido à menor densidade da sílica e mulita formada, a densificação da estrutura é reduzida. De forma complementar, a dificuldade intrínseca para sinterização que a mulita apresenta também pode ter contribuído para diminuição das propriedades mecânicas.

Com os espectros obtidos na Difração de Raios X (Figura A7), foi possível observar o aumento de quantidade e intensidade dos picos de mulita na amostra com maior teor molar de sílica (3A.0,6S). Isso demonstra que a SiO₂ proveniente da sílica coloidal está reagindo com alumina do sistema e sofrendo a multilização na temperatura de sinterização utilizada. Porém,

é importante lembrar que a composição teórica dos sistemas está bastante distante de uma estrutura composta 100 % pela fase estequiométrica da mulita.

Figura A5. Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo de ruptura em flexão e módulo elástico das estruturas após sinterização contendo SC₄₀ e AG.

Figura A6. Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1500°C / 3 horas contendo SC₄₀ e AG: a) 3A.0S, b) 3A.0,03S, c) 3A.0,06S, d) 3A.0,1S, e) 3A.0,25S, f) 3A.0,4S, e g) 3A.0,6S.

Figura A7. Difração de raios-x das estruturas após sinterização da amostra com AG contendo as maiores quantidades de SC₄₀: 3A.0,4S e 3A.0,4S (respectivamente, 75 SC e 100 SC). Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Corindun (JCPDS 05-0712).

Em busca de alternativas para obtenção de sistemas compostos majoritariamente por mulita, foi analisado o uso de alumina calcinada mais fina, como fonte de Al₂O₃, com o intuito de aumentar a área superficial específica das partículas sólidas. O aumento da área superficial dos componentes da suspensão (por exemplo, por meio da adição de finos e ultrafinos) permite uma ação ligante mais efetiva da sílica coloidal, pois maximiza o número de pontos de contato entre as partículas [71,72,78,79]. Isso possibilitaria de adição de maiores quantidades de líquido, sem comprometer a estabilidade e a trabalhabilidade da suspensão e consequentemente, aumenta a quantidade de sílica inserida no sistema.

A Figura A8 contém os resultados das amostras à verde contendo alumina fina (AF) e diferentes proporções de água destilada e sílica coloidal como meio líquido. Os dados de porosidade total geométrica, variação no diâmetro durante a secagem (com relação ao diâmetro dos moldes) e módulo elástico flexural são apresentados em função do volume de SC₄₀ presente no teor total de fluidos da composição. A amostra 0 SC, onde toda a fase líquida foi proveniente da água destilada, obteve a maior porosidade inicial e bons resultados mecânicos, quando comparados às outras composições. A presença da água pode ter favorecido a formação de poros durante a secagem [24], com uma retração diametral de 4,5 %. Com o uso de partículas de alumina mais fina, houve um melhor empacotamento a verde, comparadas a AG, e resultou em uma peça sem trincamentos iniciais e com uma boa resistência a verde. Com o aumento de sílica coloidal no sistema, as amostras mantiveram seus níveis de porosidades, porém retraíram acima de 1% no diâmetro após secagem, uma vez que a quantidade de sólidos no sistema

ligeiramente diminuiu (Figura A8, curva azul). Essa pequena porção de sílica irregularmente dispersa foi prejudicial ao sistema, pois o módulo elástico flexural não apresentou valores mensuráveis, indicando que possivelmente a amostra contava com diversas trincas após a secagem.

Figura A8. Teor de sólidos, variação diametral após secagem, porosidade total geométrica e módulo elástico flexural das estruturas a verde contendo SC_{40} e AF.

A Figura A9a, indica que as amostras 6,25 e 12,5 SC apresentaram as estruturas superficiais mais danificadas. A partir de 25 SC, as amostras obtiveram um acabamento superficial melhor, a retração diametral foi menor e mantiveram a porosidade alta, ou seja, a quantidade de sílica coloidal na moldagem começou a se espalhar mais uniformemente.

A amostra com melhores resultados foi aquela com 50 %vol de sílica coloidal e 50 %vol de água destilada. Ela ainda obteve uma porosidade inicial acima de 40%, uma retração menor que 4% e o maior módulo elástico flexural a verde (7,0 MPa). Ao inserir maiores proporções

em sílica coloidal, a porosidade diminuiu, assim como a retração, ou seja, as nanopartículas de sílica preencheram espaços antes ocupados pela água e consolidaram a estrutura durante a secagem. Porém, apesar de sua estrutura rígida (Figura A10a), não foi possível obter o módulo elástico, sinalizando que a amostra possivelmente estava trincada após a secagem. A alta reatividade do sistema devido a presença de partículas pequenas e altas concentrações de sólidos deterioraram as propriedades mecânicas e possivelmente causou trincamento acentuado [22].

O máximo de sílica coloidal utilizada como meio líquido (100 SC) gerou os menores níveis de porosidade e uma retração maior que 4%. A presença da sílica na microestrutura do material favoreceu seu empacotamento [76], causando uma variação dimensional no diâmetro de 4,2 % após a secagem. O ensaio do módulo elástico também indicou a presença de trincas nessa composição como no caso anterior.

Figura A9. Imagens de algumas amostras contendo SC₄₀ e AF, da esquerda para a direita, 0 SC, 6,25 SC, 12,5 SC, 25 SC, 50 SC, 75 SC e 100 SC. Sendo a) verde e b) sinterizadas a 1500 °C por 3 horas.

Após o tratamento térmico, as amostras sofreram grande variação diametral e linear, porém de maneira mais intensa para as que continham menores teores de SC (Figura A9). A Figura A10 contém os gráficos com porosidade total geométrica, variação térmica diametral,

módulo de ruptura em flexão e módulo elástico flexural para as mesmas amostras sinterizadas. Destacado em vermelho estão os resultados de referências obtidos por Fernandes [5] após prensagem isostática com a mesma fonte de alumina (AF) e variando a quantidade de microsilica até 3A.1S. Os resultados serão apresentados com base na sua composição molar final, para efeito de comparação.

Figura A10. Porosidade total geométrica, variação diametral, módulo de ruptura em flexão e módulo elástico das estruturas após sinterização contendo SC₄₀ e AF.

Mais uma vez, foi notada a mesma tendência das curvas obtidas com a amostra de referência realizada por prensagem [5]. Os diferentes níveis das propriedades obtidas podem ser explicados pelos diferentes métodos de processamento e tamanhos de partícula. As amostras contendo alumina pura (3A.0S) apresentaram elevada resistência mecânica, baixíssimas porosidades (3 %) e alta retração dimensional térmica no diâmetro. Isso ocorreu pois trata-se de partículas pequenas com maior facilidade de sinterização, devido à sua alta reatividade. Com o aumento do teor de sílica no sistema (3A.0,05S e 3A.0,15S), foi observado um aumento da porosidade e diminuição da retração diametral, assim como queda no módulo de ruptura. Esse

efeito indica que, diferentemente do observado em para AG, o processo de densificação de AF foi prejudicado pela presença das nanopartículas de sílica (Figuras A11a, A11b e A11c).

Para a composição 3A.0,25S, foi notado na Figura A11d, uma significativa alteração microestrutural com pequenas partículas em diversos formatos. A sílica envolveu algumas partículas de alumina com uma distribuição desigual de fase líquida durante a sinterização, o que pode ter reduzido o início do crescimento dos grãos e densificação [86]. Assim, as propriedades mecânicas continuaram a diminuir, mantendo a porosidade elevada e a retração diametral.

Para a composição 3A.0,4S (50 SC), a amostra manteve sua porosidade (7%), retraiu menos (cerca de 16%) e teve um aumento de resistência, seguindo a mesma tendência da amostra de referência. Esse resultado foi explicado pela presença de *wiskers* na microestrutura, característicos da mulita (Figura A11e), semelhante ao encontrado em Regiani et al. (2002) [87]. Dentre todas superfícies de fratura estudadas, esta foi a única que apresentou esse formato de mulita, o que pode ser explicado pelo fato de AF ser mais reativa que AG e devido a quantidade de SiO_2 em Al_2O_3 , com distribuição desigual e local, ideal para que ocorresse esse fenômeno superficialmente. Apesar do crescimento anormal dos grãos, a presença dessas estruturas como agulhas muito possivelmente é o responsável pelo resultado de ganho mecânico de ruptura em flexão. As medidas de módulo elástico, no entanto, não apresentaram valores claros, pois possivelmente as amostras continham trincas geradas durante a secagem.

A adição de mais sílica (3A.0,6S) evidenciou ainda mais o crescimento de grãos de maneira irregular (Figura A11f), explicado pelo aumento da presença de fase líquida descontínua. Isso gerou aumento da porosidade (12%), diminuição da retração (13%) e queda no módulo de ruptura. A composição com maior teor de sílica (3A.0,9S) obteve o menor módulo de ruptura, com a menor retração (11%) e porosidade igual a 11%. A quantidade sílica no sistema propiciou que o líquido excedesse o nível mínimo para cobrir todos os limites de grãos, favorecendo o crescimento normal dos grãos [86] e aproximando-se mais das propriedades da mulita.

Figura A11. Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1500°C / 3 horas contendo SC₄₀ e AF: a) 3A.0S, b) 3A.0,05S, c) 3A.0,15S, d) 3A.0,25S, e) 3A.0,4S, f) 3A.0,6S, e g) 3A.0,9S.

A Figura A12, contém o difratograma de raio-x da amostra que admitiu a maior quantidade de sílica: 3A.0,9S (100 SC).

Figura A12. Difração de raios-x das estruturas após sinterização da amostra com AF contendo a máxima quantidade de SC₄₀. Fases cristalinas presentes: M - mulita (JCPDS 15-0776) e C - Corindun (JCPDS 42-1468).

Houve uma maior presença de picos de mulita com o aumento da inserção de sílica coloidal no sistema, comparado ao difratograma das estruturas obtidas com AG e SC₄₀. Porém, os resultados utilizando as aluminas calcinadas não foram satisfatórios para a formação de peças 100 % mulita estequiométrica, além do fato de essas estruturas permanecerem com uma porosidade muito abaixo da desejada (ao menos 40%) para a aplicação como refratários porosos para isolamento térmico.

Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que as aluminas calcinadas testadas não são as fontes de α -Al₂O₃ mais adequadas para gerar estruturas com alto teor de mulita e elevada porosidade em combinação com sílica coloidal. A baixa reatividade (AG) e a grande tendência para densificação (AF) indicaram a necessidade da inserção de agentes porogênicos para aumento dos níveis de porosidade, com outras fontes de alumina para que estas possam atuar de forma mais eficaz em relação aos objetivos deste trabalho, obtendo peças finais composta majoritariamente por mulita.