UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PEDRO HENRIQUE LOPES CARDOSO

Efeito da microestrutura e propriedades físicas das partículas precursoras na obtenção de mulita *in situ*.

São Carlos
2019

PEDRO HENRIQUE LOPES CARDOSO

Efeito da microestrutura e propriedades físicas das partículas precursoras na obtenção de mulita *in situ*.

Versão Corrigida

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

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

Orientador: Rafael Salomão.

São Carlos
2019

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

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

L864e

Lopes-Cardoso, Pedro Henrique
Efeito da microestrutura e propriedades físicas das partículas precursoras na obtenção de mulita in situ. / Pedro Henrique Lopes-Cardoso; orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2019.

- Programa de e Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Mulita. 2. Sílica Amorfa Precipitada. 3. Propriedades Físicas. 4. Área Superficial Específica. 5. Propriedades Mecânicas. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **PEDRO HENRIQUE LOPES CARDOSO.**

Título da dissertação: "Efeito da microestrutura e propriedades físicas das partículas precursoras na obtenção de *mulita in situ*".

Data da defesa: 15/03/2019.

Comissão Julgadora:	Resultado:
Prof. Associado **Rafael Salomão** **(Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	APROVADO
Profa. Dra. **Sylma Carvalho Maestrelli** (Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)	aprovado
Profa. Dra. **Mariana de Oliveira Carlos Villas Boas** (Faculdades ASSER)	aprovado

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**

À minha noiva, Natália Balak, com amor, admiração e gratidão por sua paciência, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

A meus pais,
por todo encorajamento e carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos-USP (PPG-CEM/EESC-USP), pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) pela disponibilização de sua estrutura física de laboratórios.

Ao Prof. Dr. Rafael Salomão, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual; além de ter contribuído para a formação do professor que sou hoje, sendo uma figura em que me espelho nos momentos de sala de aula, muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (2010/19274-5 e 2013/07306-8)

À Almatis do Brasil e Grupo Rhodia-Solvay do Brasil pela doação das matérias-primas utilizadas no trabalho.

Ao amigo Dr. Leandro Fernandes, pela atenção e apoio durante o desenvolvimento do trabalho e por toda a orientação. Obrigado por ter ladeado essa caminhada.

Aos demais Professores do SMM e Colegas do SIMMaC, pelas valiosas discussões e por toda a ajuda dedicada.

Aos técnicos João Jerônimo Bernardi e Pedro Luiz di Lorenzo, do Departamento de Engenharia de Materiais, pela prontidão e disposição na realização dos ensaios.

Ao irmão da vida Khalil Nogueira Nicolau, por me ajudar a não desistir pelo caminho.

Aos Nachos Livres, por proporcionarem momentos de descontração e boas conversas quando reunidos.

Aos familiares que, à sua maneira, se fizeram presentes e apoiaram a caminhada dos últimos anos.

À Natália Balak, pelo amor.

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

Muito obrigado a todos!

“Se um homem tem um talento e não tem capacidade de usá-lo, ele fracassou. Se ele tem um talento e usa somente a metade deste, ele fracassou parcialmente. Se ele tem um talento e de certa forma aprende a usá-lo em sua totalidade, ele triunfou gloriosamente e obteve uma satisfação e um triunfo que poucos homens conhecerão.”

Thomas Wolfe

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

Albert Einstein

RESUMO

CARDOSO, P. H. L. **Efeito da microestrutura e propriedades físicas das partículas precursoras na obtenção de mulita *"in situ"***. 2019, 103 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Matérias-primas cerâmicas são tecnologicamente muito importantes, pois são aplicadas desde a indústria de base, como isolamento térmico dos fornos siderúrgicos feito pelas cerâmicas refratárias, por exemplo; até a produção de materiais para a construção civil, componentes eletrônicos, entre outros. Devido a essa ampla aplicação, muitos estudos se desenvolveram com o intuito de conhecer as propriedades desses materiais, bem como suas interações com o processamento. Tais propriedades são determinantes para as aplicações e também para as rotas de produção que podem ser empregadas. A principal técnica de processamento cerâmico para consolidação das peças e ganho de propriedades mecânicas é a sinterização. Este processo sofre grande influência das propriedades físicas das partículas que compõem as matérias-primas. O presente estudo se propõe a investigar e monitorar, através de modificações estruturais controladas, quais as características das partículas que mais afetam esta etapa do processamento. Para tal estudo escolheu-se o sistema Al_2O_3-SiO_2 em proporção estequiométrica (3:2) para obtenção de Mulita. Dentre as matérias-primas componentes do sistema, a sílica (SiO_2) é a que mais sofre modificações estruturais em uma faixa de temperatura relativamente baixa; logo, foi selecionada para ter suas propriedades modificadas mediante tratamentos térmicos variados, de 700°C, 900°C e 1100°C. As modificações causadas nas propriedades físicas e seus efeitos foram monitorados. Avaliou-se a influência causada na obtenção de mulita estequiométrica, as alterações nas propriedades mecânicas dos corpos de prova sinterizados em temperaturas diferentes (1100°C, 1300°C e 1500°C) durante 3 horas, e a estabilidade dimensional. A sílica aplicada no estudo foi uma sílica amorfa precipitada, disponível comercialmente. Os resultados mostraram que a sílica teve sua área superficial específica (ASE) variando de cerca de 150 m^2/g até valores próximos de 0,5 m^2/g. Ficou evidente ainda que a variação da ASE das partículas foi responsável por grandes interferências na sinterização ou densificação das estruturas. Este processo depende da movimentação dos átomos para regiões da superfície onde ocorrerá o contato entre as partículas e sua junção. Com a redução da ASE, a sinterização se torna menos efetiva e a estabilidade dimensional é favorecida. Por outro lado, quando a sinterização das partículas é proeminente, a densificação das estruturas dá origem a componentes com boas propriedades mecânicas, aplicáveis em situações estruturais. Os resultados mostraram ainda que é possível obter estruturas com propriedades mecânicas semelhantes, como resistência à ruptura e módulo elástico, mesmo tendo partido de matérias-primas muito diferentes, permitindo o nivelamento e adequação dessas propriedades às aplicações desejadas.

Palavras-chave: Mulita; Sílica Amorfa Precipitada; Propriedades Físicas; Área Superficial Específica; Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

CARDOSO, P. H. L. **Particle's microstructure and physical properties effects on the obtainment of "in situ" mullite.** 2019. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Ceramic raw-materials are technologically very important, once they are applied since basic industry, such as thermal insulating for steel furnace made by refractory ceramics until the production of materials for construction, electronics compounds and others. Due to its wide hall of applications, many studies were developed for understand these materials' properties and its interaction with processing. Such properties are application and processing route determinant. The main processing technique for consolidating and gaining of mechanical properties is sintering. This process is highly influenced by particles' physical properties. This very study is proposed to investigate and monitor, by controlled structure modifications, which particles' characteristics affects sintering more intensely. For such objective, the system Al_2O_3-SiO_2 on stoichiometric proportion (3:2) for mullite obtaining was chosen. Among system's raw-material, silica (SiO_2) is easier to be modified by temperature in a relatively low range, so it was selected to have its properties changed by different thermal treatment of 700°C, 900°C and 1100°C. Physical properties' modifications and its effects were monitored. The influence on stoichiometric mullite obtaining, variations on mechanical properties of 3 hours long sintered samples (1100°C, 1300°C and 1500°C), and dimensional stability were measured. Market-available precipitate amorphous silica was employed. Results showed that thermal treatment of silica was able to vary its specific surface area (SSA) from 150 m^2g^{-1} to values near of 0,5 m^2g^{-1}. It was also clear that SSA variation was responsible for interfering on sintering. This process depends on atoms movement to surface regions where will occur contact and particles' bonding. With SSA reduction, sintering is less effective and dimensional stability is favored. On the other hand, when particles' sintering is more effective structure densification will end on components with good mechanical properties, finding uses on structural application. Results also showed that is possible to obtain similar mechanical properties structures even when raw-materials exhibit different characteristics.

Keywords**:** Mullite; Precipitate Amorphous Silica; Physical Properties; Specific Surface Area; Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações técnicas para a Mulita: a) tijolos refratários utilizados em tanques de fundição de vidro; b) Recobrimento de mulita em peça de SiC, utilizado como painel para reentrada na atmosfera em veículos espaciais e c) Compósitos de Mulita (matriz de mulita reforçada com fibras de mulita), conhecido comercialmente como WHIPOX (Adaptado de Schneider et al, 2008), d) cerâmicas tradicionais de mulita (OSAWA, 2004). 25
Figura 2: Número de registros do termo "mullite" como palavra chave na base de dados Web of Science. Fonte: webofknowledge.com. Acesso em 02/10/2018. 26
Figura 3: Diagrama Pressão versus Temperatura de Equilíbrio de Fases da Sílica (SWAMY, 1994). 29
Figura 4: Estrutura da sílica. (a) modelo de traços e esferas, representando as ligações covalentes e os átomos, respectivamente; (b) geometria molecular tetraédrica; (c) uma estrutura cristalina ou amorfa de sílica é obtida pela repetição do tetraedro. (Adaptado de ZATTA, 2010) 30
Figura 5: Exemplo de partículas de sílicas obtidas pelo método de precipitação a partir do silicato de sódio. (Adaptado de Fernandes et al., 2014) 32
Figura 6: Exemplo de partículas obtidas pelo método de deposição de vapor de silício. (Adaptado de Fernandes et al., 2014). 33
Figura 7: Exemplo de partículas obtidas por extração de biomassa (cinza de casca de arroz). (Adaptado de Fernandes et al., 2014). 34
Figura 8: Exemplo de partículas obtidas por pirólise do tetracloreto de silício. (Adaptado de Fernandes et al., 2014). 35
Figura 9: Célula unitária da alumina. 37
Figura 10: Estrutura da Silimanita. O mesmo comportamento se observa na estrutura de Mulita. 38
Figura 11: Diagrama de fase SiO_2-Al_2O_3. Adaptado de Risbud, 1978. 433
Figura 12: Representação do processo de sinterização. a) Partículas individualizadas, apenas com contato físico entre si; b) estágio inicial (formação dos pescoços de sinterização); c) estágio intermediário; d) estágio final. (Adaptado de GERMAN, 1991) 48
Figura 13: Representação esquemática do processo de sinterização por fase líquida.

(Adaptado de GERMAN, 2009) 49
Figura 14: Microestrutura do Nitreto de Silício (Si_3N_4) sinterizado por fase líquida revelado por erosão a plasma. (Adaptado de MAHI, 2016). 50
Figura 15: Fluxograma das etapas de caracterização e preparação das matérias-primas.....53
Figura 16: Fluxograma das etapas de obtenção e caracterização dos corpos de prova.....56
Figura 17: DRX da amostra de alumina como recebida. (○ = α-Al_2O_3, JCPDS 46-1212)..... 57
Figura 18: MEV das matérias-primas. a) e b) SiO2 como recebida; c) e d) SiO2 tratada termicamente a 700°C por 3h; e) e f) SiO2 tratada termicamente a 900°C por 3h; g) e h) SiO2 tratada termicamente a 1100°C por 3h. 59
Figura 19: Propriedades físicas das partículas de sílica em função da temperatura de tratamento. a) Área Superficial Específica (ASE) e Densidade; b) Volume Total de Poros e Porosidade Interna. 61
Figura 20: Difratograma de Raios X das amostras com diferentes pré-tratamentos. (◊ = Cristobalita, JCPDS 39-1425; Δ = Carbeto de Silício, JCPDS 29-1129)..... 62
Figura 21: Distribuição de tamanho de partículas e agregados. Destaque para o D_{50} apresentado por cada amostra. 63
Figura 22: Comportamento dimensional das composições testadas durante aquecimento. 64
Figura 23: Resultados mecânicos das estruturas cerâmicas obtidas a partir de alumina e sílica tratada em diferentes temperaturas e sinterizadas a: (a) 1100°C, (b) 1300°C e (c) 1500°C. 66
Figura 24: Porosidade total geométrica das amostras obtidas por sinterização mostrada em função da ASE da sílica após tratamento térmico em diferentes temperaturas. 677
Figura 25: Difratogramas de Raios X das diferentes composições testadas e sinterizadas a 1100°C, 1300°C e 1500°C durante 3 horas contendo alumina calcinada e: a) Sílica sem pré-tratamento; b) Sílica pré-tratada a 700°C; c) Sílica pré-tratada a 900°C; d) Sílica pré-tratada a 1100°C. (□ = Tridimita, JCPDS 42-1401; ○ = Cristobalita, JCPDS 39-1425; ◊ = Mulita, JCPDS 02-0428; Δ = α-Al_2O_3, JCPDS 46-1212).....699
Figura 26: Microscopias eletrônicas de varredura. As linhas indicam os pré-

tratamentos aplicados às partículas de sílica, e as colunas representam as temperaturas de sinterização empregas para consolidação dos corpos de prova prensados. 711
Figura 27: Diferentes técnicas de medição de ASE, em função da classificação do tamanho de poros. Adaptado de KLOBES, et al., 2006. 87
Figura 28: Esquema representativo do aparato experimental utilizado para medidas de ASE. Fonte: autoria própria. 88
Figura 29: Curva típica apresentada pelo BET na região de linearidade ($p/p_0 \approx 0,3$). Fonte: autoria própria. 90
Figura 30: Isotermas padrão de adosrção, mostrando as diferenças entre cada perfil de adsorção e desorção de gás. (THOMMES, M., et al., 2015) 92
Figura 31: Área superficial específica média de matérias primas cerâmicas[17] e Erros percentuais associados a cada uma das medidas de ASE. Fonte: autoria própria. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades termo-mecânicas da mulita e outras cerâmicas avançadas. (Adaptado de Schneider et al., 2008). 39
Tabela 2: Composições testadas no estudo. 54
Tabela 3: Propriedades físicas das partículas de SiO_2 antes e após pré-tratamento térmico por 5h em diferentes temperaturas. 58
Tabela 4: Propriedades físicas típicas das matérias-primas testadas. (FERNANDES, 2014; ARRUDA, 2014; SOUZA, 2016) 95

LISTA DE SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AC Alumina Calcinada

ASE Área Superficial Específica.

ASM American Society of Microbiology.

BET Brunauer-Emmett-Teller

DAG Densidade Aparente Geométrica

DRX Difração de Raios X

D_{50} Diâmetro Médio

EESC Escola de Engenharia de São Carlos.

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura.

PI Porosidade Interna

PTG Porosidade Total Geométrica

SA Sílica Amorfa

SAS's Sílicas Amorfas Sintéticas

SRP Sílica "Rhodia" Precipitada

USP Universidade de São Paulo.

VTP Volume Total de Poros.

W Massa da Amostra

Sumário

1 INTRODUÇÃO 25

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

2.1 Sílica 29

2.1.1 Precipitação a partir do silicato de sódio 31

2.1.2 Deposição física de vapor de silício 33

2.1.3 Extração de biomassa (cinzas de casca de arroz) 34

2.1.4 Pirólise do tetracloreto de silício 35

2.2 Alumina 36

2.3 Mulita 37

2.3.1 Mulita - visão geral e aplicações 37

2.3.2 Estrutura e Propriedades 38

2.3.3 Obtenção da Mulita 40

2.3.4 Rotas de produção de Mulita 44

2.3.5 Variáveis que podem afetar a formação “in situ” de mulita 45

2.4 Sinterização 47

3 MATERIAIS E MÉTODOS 51

3.1 Matérias-primas 51

3.2 Caracterização das matérias-primas 51

3.3 Pré-tratamento das partículas de sílica amorfa 52

3.4 Preparação de Mulita “in situ” a partir de alumina calcinada e sílica tratada termicamente em diferentes temperaturas 53

3.5 Caracterização das amostras prensadas 54

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

4.1 Caracterização das matérias-primas 57

4.1.1 Al_2O_3 57

4.1.2 SiO_2 57

4.2 Pré-tratamento térmico 58

4.3 Estruturas cerâmicas obtidas a partir de alumina calcinada e sílicas tratadas em diferentes temperaturas 64

5 CONCLUSÕES 73

6 REFERÊNCIAS 75

ANEXOS 85

ANEXO 1: 87

Adsorção de Nitrogênio: 87

1 INTRODUÇÃO

Mulita é um alumino-silicato de fórmula química $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ (com x variando de 0,2 a 0,9). Em sua forma estequiométrica ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), chamada mulita 3:2, apresenta um conjunto de propriedades que faz dela um excelente candidato para aplicações estruturais em temperaturas elevadas: sua temperatura de fusão é de 1828±10°C, demonstrando alta resistência à fluência e à compressão à quente. Devido à sua elevada resistência química, a mulita também é aplicada na forma de revestimentos superficiais para utilização em ambientes quimicamente agressivos em temperaturas elevadas.

Os níveis de propriedades termomecânicas da mulita são comparáveis àqueles exibidos por outras matérias-primas importantes da indústria cerâmica tais como cordierita (baixo coeficiente de dilatação térmica), espinélio (resistência química), alumina (refratariedade) e zircônia (tenacidade); e, portanto, pode ser considerada como um bom substituto para algumas aplicações dessas matérias-primas. A Figura 1 apresenta algumas aplicações típicas da mulita. Estruturas de Mulita; Revestimentos Superficiais de Mulita, Compósitos de Mulita, e, além das aplicações de engenharia, apresentadas anteriormente, a mulita também encontra espaço na indústria cerâmica tradicional, fazendo papel de reforço estrutural em azulejos, tijolos, cerâmicas sanitárias e porcelanas (OSAWA, 2004).

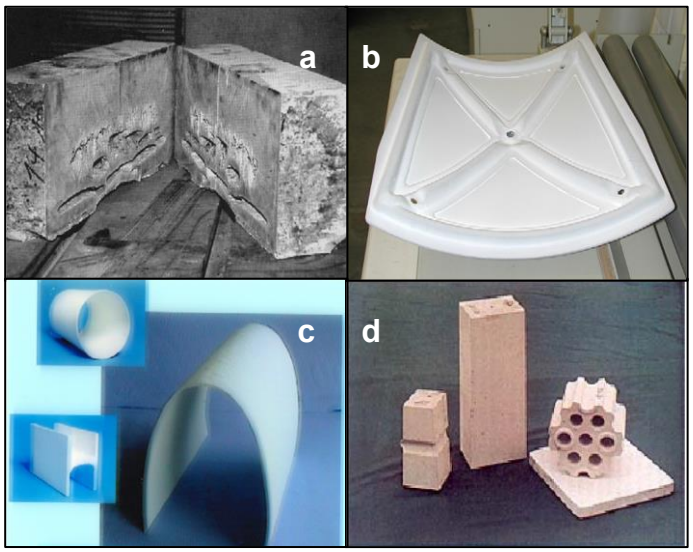

Figura *1*: Aplicações técnicas para a Mulita: a) tijolo refratário utilizado em tanques de fundição; b) Recobrimento de mulita em peça de SiC, utilizado como painel para reentrada na atmosfera em veículos espaciais e c) Compósitos de Mulita (matriz de mulita reforçada com fibras de mulita), (Adaptado de Schneider et al, 2008), d) cerâmicas tradicionais com mulita (OSAWA, 2004).

A versatilidade desse material, associada à sua baixa disponibilidade natural, motivou diversos estudos e a busca por técnicas de síntese em laboratório, para posteriormente atingir a escala industrial. A Figura 2 apresenta o número de vezes que o termo “mullite” aparece como palavra-chave na base de dados “Web of Science”.

O primeiro registro de obtenção de mulita sintética foi feito por Deville e Caron, em 1865, num experimento em que passaram SiF_4 sobre alumina calcinada em alta temperatura obtendo cristais de composição $11Al_2O_3.8SiO_2$. Esse experimento foi repetido por Bowen e Greig em 1924, e seus resultados mostram composição idêntica à mulita 3:2. A diferença entre os dois resultados pode resultar de pequenas impurezas ou imprecisões nas primeiras medidas. Até a divulgação do trabalho de Bowen e Greig, a mulita não tinha sua importância reconhecida devido a resultados equivocados em sua caracterização e consequente identificação como silimanita. A partir de 1924, a mulita passa a ser reconhecida como um importante material cerâmico, o que impulsionou o desenvolvimento de diversas técnicas para sua síntese.

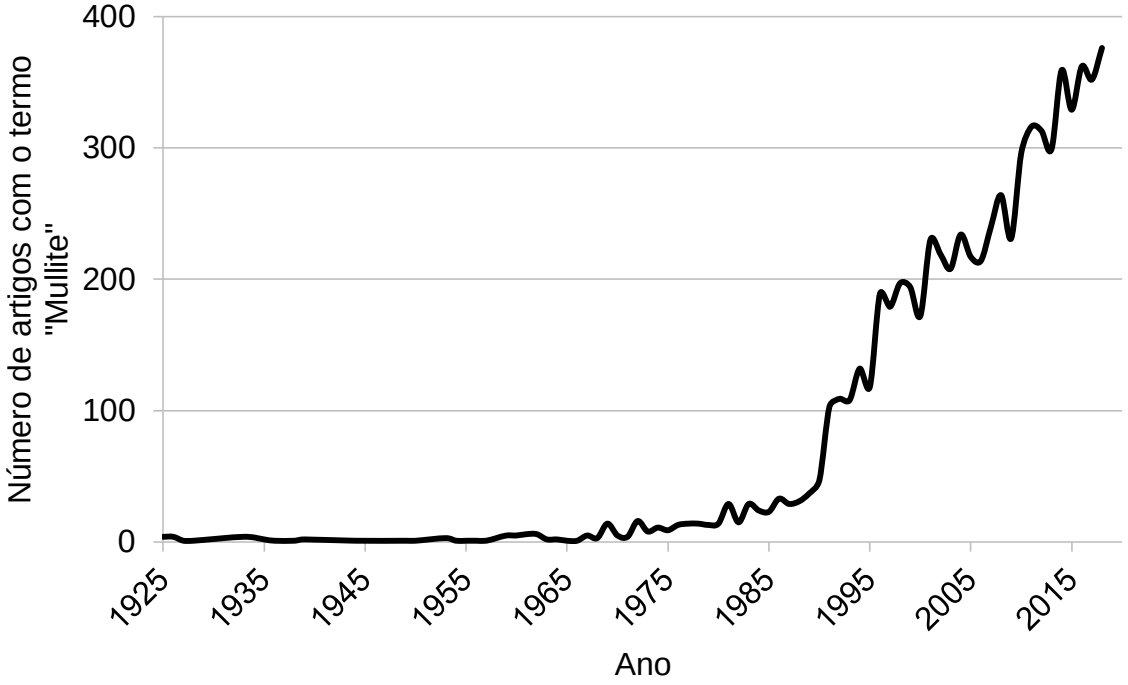

Figura 2: Número de registros do termo "mullite" como palavra chave na base de dados Web of Science. Fonte: webofknowledge.com. Acesso em 02/10/2018.

Dentre suas rotas de produção destacam-se:

i) Mulita pré-formada: a) por eletrofusão, em que as matérias-primas são fundidas em temperaturas que superam os 2000 °C. Obtêm-se um material com excelentes características como maior ordenação dos cristais e boa estabilidade química, porém representa elevado gasto energético para sua produção já que as temperaturas de processamento envolvidas são elevadas; b) mulita obtida a partir de caulinita seguindo tratamento térmico que resulta em cristais aciculares de mulita obtidos acima de 1000°C, apresentando orientação preferencial ao longo do eixo “C” (SCHNEIDER et al., 1994). Uma das desvantagens desse método é a possibilidade de ocorrerem trincas na matriz em função da retração diferenciada do metacaulim (GEROTTO, 2000).

Um grande problema encontrado em seu processamento é a dificuldade para sinterização, que faz com que altas temperaturas (tipicamente, acima de 1400°C), grandes pressões de compactação e longos tempos de tratamento térmico tenham que ser empregados para se obter estruturas de elevada densidade relativa. Devido a isso, rotas que objetivam a formação “in situ” da mulita têm sido exploradas (MAH e MAZDIYASNI, 1983; FERNANDES, 2014).

ii) Mulita por sinterização reativa apresenta-se como uma alternativa aos outros métodos descritos. Neste procedimento, a mulita é obtida “in situ”, por meio da mistura das matérias-primas (alumina e sílica), conformação e sinterização da peça, etapa em que ocorrerá a combinação dos materiais por interdifusão dos átomos em reações do estado sólido. Como a obtenção “in situ” (por sinterização reativa das matérias-primas precursoras) é um processo que depende da interdifusão dos átomos, existe grande interferência da qualidade das matérias-primas na velocidade e no modo como esse processo ocorre. Outro ponto importante é que a sinterização efetiva das partículas depende do empacotamento, para que haja contato, empescoçamento, coesão das partículas e ganho de resistência mecânica. Sendo assim, é importante conhecer e controlar tais características para que se possa aperfeiçoar o processamento e garantir o conjunto de propriedades adequadas.

Tendo em vista a importância da mulita para diversos setores industriais este trabalho teve como objetivo principal verificar como as propriedades

físicas das matérias-primas precursoras (área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP)) podem afetar o processamento e a obtenção de peças de mulita estequiométrica obtida “in situ” durante sinterização em diferentes temperaturas (1100°C, 1300°C e 1500°C). Foram também objetivos específicos:

a) Controlar as propriedades físicas, como área superficial específica e volume total de poros, de uma das matérias-primas utilizadas na obtenção de mulita, por meio de tratamentos térmicos e pré-sinterização nas temperaturas de 700°C, 900°C e 1100°C;

b) Relacionar as propriedades físicas das matérias-primas (porosidade total e densidade relativa) com as propriedades mecânicas (módulo elástico flexural e módulo de ruptura por flexão em três pontos) das peças;

c) Analisar a estabilidade dimensional dos sistemas estudados em cada uma das condições e apresentar possíveis aplicações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sílica

Sílica, ou dióxido de silício, descrita pela fórmula química SiO_2, foi considerada por muito tempo como uma substância elementar devido a tentativas frustradas de separá-la em seus elementos constituintes. Com o avanço das técnicas de caracterização, verificou-se que era composta pelos elementos químicos silício e oxigênio; e então identificou-se que poderia se formar a partir de três isótopos de cada um desses elementos, $^{28, 29, 30}Si$ e $^{16, 17, 18}O$ (SOSMAN, cap. 1, 1965). Para este trabalho, questões relativas aos possíveis isótopos não serão discutidas nem levadas em consideração para discussão e análise dos resultados, uma vez que aproximadamente 93% de todo o silício é composto pelo isótopo ^{28}Si e no caso do oxigênio, 99,75% é dado pelo isótopo ^{16}O (MEIJA, 2016).

Dependendo das condições ambientais, a sílica pode existir na forma de diferentes alótropos. A Figura 3 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases da sílica proposto por V. Swamy e S. K. Saxena (SWAMY, 1664).

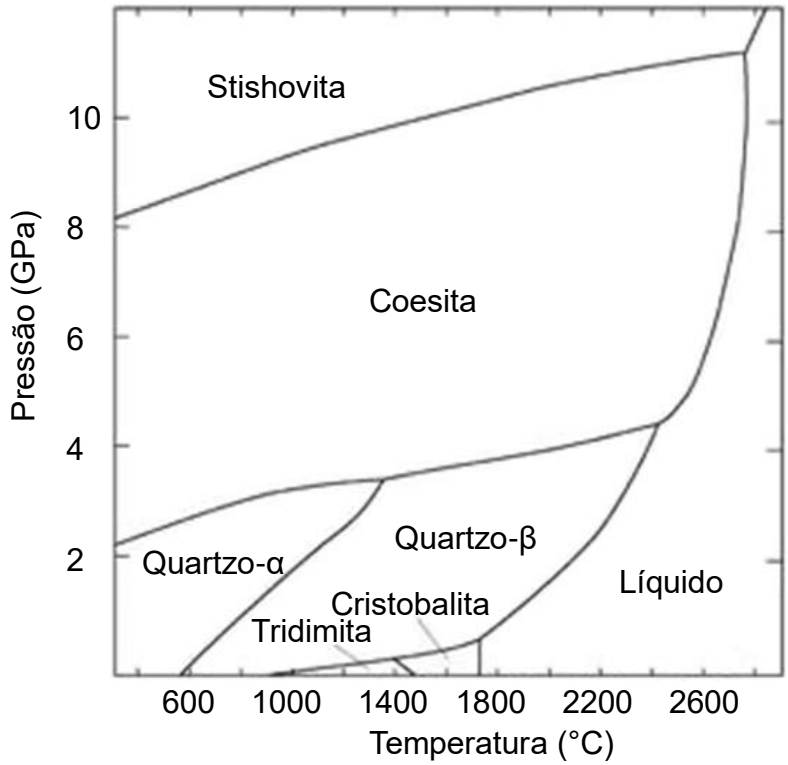

Figura 2: Diagrama pressão versus temperatura de equilíbrio de fases da sílica (SWAMY, 1994).

Sosman (SOSMAN, cap. 4, 1965) lista de forma objetiva as seguintes

fases da sílica: (a) Quartzo: fase mais comum e estável em temperaturas de até 867°C; (b) Tridimita S (“stable”) e Tridimita M (“metastable”): encontrada em temperaturas entre 867°C e 1470°C, portanto muito comum em tijolos refratários para aplicações de altas temperaturas; (c) Cristobalita: estável em temperaturas superiores a 1470°C, até 1723°C, quando ocorre a fusão; (d) Stishovita: fase de maior densidade ($\rho \approx 4{,}35$ g cm^{-1}) e Coesita, sendo a segunda fase mais densa ($\rho \approx 3$ g cm^{-1}) formadas sob pressões elevadas (SWAMY, 1994); (e) Keatita: uma fase cristalina com dilatação térmica negativa; (f) Sílica W: menor densidade entre as fases e apresenta estrutura em cadeia e (g) Sílica Vítrea, Sílica Vítrea Compacta e Sílica M: três tipos de sílicas amorfas, produzidas por diferentes métodos e apresentando diferentes características.

A Figura 4a apresenta a estrutura de um tetraedro de sílica e a Figura 4b, como os tetraedros se conectam para a formação dos cristais.

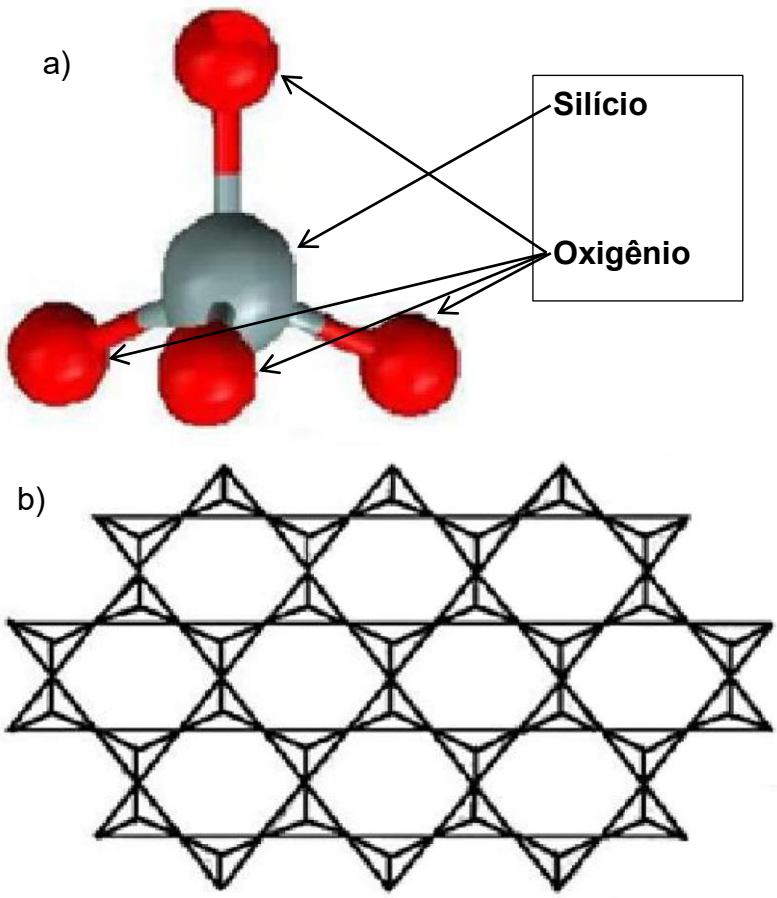

Figura 3: Estrutura da sílica. (a) modelo de traços e esferas, representando as ligações covalentes e os átomos, respectivamente; (b) geometria molecular tetraédrica. (Adaptado de ZATTA, 2010)

A grande disponibilidade e distribuição natural da sílica e a facilidade de ser obtida por métodos artificiais fazem dela uma das matérias-primas mais amplamente utilizadas por um importante número de indústrias tais como alimentícia, nutrição animal, eletrônica, farmacêutica, indústria de tintas, compósitos, entre outros. Para aplicações de engenharia, como na indústria de refratários em combinação com outras matérias-primas, a sílica utilizada não é proveniente de depósitos naturais, uma vez que apresentam elevados níveis de impurezas além de heterogeneidade de propriedades. Para tais aplicações foram desenvolvidas as chamadas Sílicas Amorfas Sintéticas (SAS's).

Diversas técnicas de sintetização foram descritas pela literatura (SCHAAL, et al., 2001; MENEZES, et al., 2008; SCHNEIDER, et al., 2008; HAHN, et al., 2013; LIU, et al., 2013; FERNANDES, et al., 2014), através das quais se podem alcançar partículas com elevado grau pureza e amplo conjunto de propriedades homogêneas. As partículas de sílica podem apresentar uma ampla faixa de características físicas, como área superficial específica (10 $m^2\ g^{-1}$ até > 400 $m^2\ g^{-1}$), por exemplo; como mostrado no estudo feito por Alessi (ALESSI, 2014), tais propriedades podem ser modificadas pela ação de tratamentos específicos (térmicos ou químicos), alterando e ampliando as aplicações para as quais a matéria-prima é indicada. Além disso, existem mudanças de fase que podem ser causadas por ação da temperatura. Em relação à reatividade das partículas, as modificações também trazem alterações: quanto maiores forem as áreas superficiais específicas, mais reativas serão as partículas. Descreve-se, brevemente, algumas dessas técnicas.

2.1.1 Precipitação a partir do silicato de sódio

A obtenção de sílica precipitada a partir de solução de silicato de sódio, também conhecida como "vidro-líquido", começa na obtenção do silicato de sódio a partir da reação entre uma fonte de sílica (areia silicosa, por exemplo) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) em temperaturas superiores a 1400°C, segundo a reação (Equação 1):

$$Na_2CO_{3(s)} + nSiO_{2(s)} \rightarrow nSiO_2Na_2O_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad (1)$$

Em seguida, a dissolução do silicato obtido é feita em água, formando

uma solução de ácido silícico (Equação 2), que pode ser filtrada para remover impurezas não dissolvidas:

$$nSiO_2Na_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow (SiO_x(OH)_{4-2x})^{n-}{}_{(dissolvido)} + mNa^+{}_{(dissolvido)} \qquad (2)$$

A precipitação é feita por meio da adição de ácidos fortes a essa solução. Após a obtenção das partículas precipitadas de sílica a solução final é purificada para remover sais de sódio, alcançando 98% de pureza; o resíduo sólido é submetido à secagem e posterior moagem. Parâmetros como pH, concentração dos reagentes, temperatura entre outros podem afetar a precipitação. Além disso, quanto maior a velocidade desse processo, maiores são os agregados formados. (REINHARDT, et al., 1988; NOVOTNY, et al., 1990; MA, et al., 2012; FERNANDES, et al., 2014). A Figura 5 apresenta um exemplo das partículas obtidas pelo método descrito.

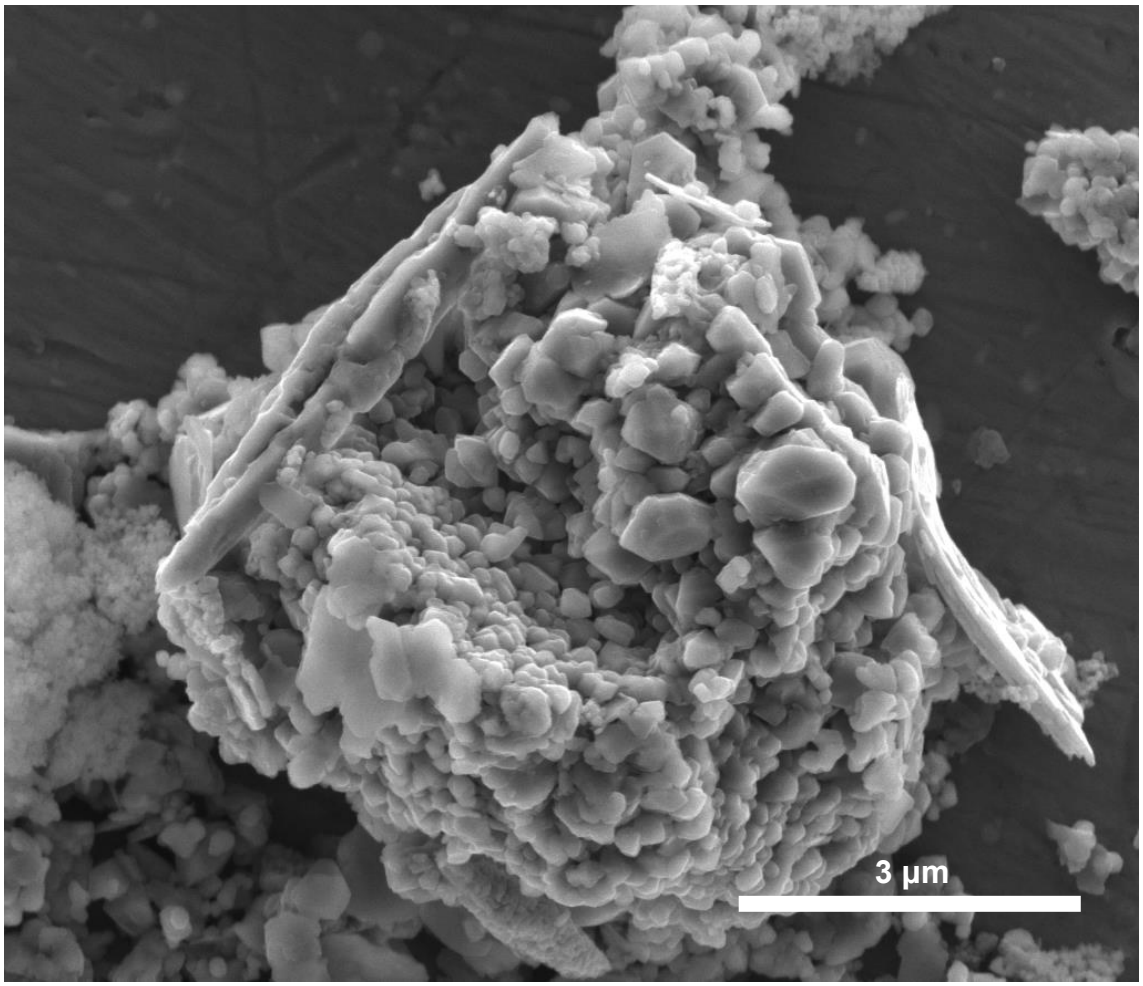

Figura 4: Partículas de sílicas obtidas pelo método de precipitação a partir do silicato de sódio. (Adaptado de Fernandes et al., 2014).

2.1.2 Deposição física de vapor de silício

Este processo é empregado para a obtenção da microssílica. Por meio da combinação de sílica natural, carvão e lascas de madeira produz-se silício, ferrosilício e outras ligas em um forno elétrico aplicando-se temperaturas superiores a 2000 °C. No forno ocorre a reação entre o carbono do carvão e o oxigênio da sílica, formando silício e dióxido de carbono (Equação 3) (DASTOL, et al., 1994):

$$SiO_{2(Quartzo)} + C \rightarrow Si_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (3)$$

Em função da elevada temperatura o vapor de silício oxida, gerando partículas esféricas e densas de sílica amorfa, apresentando a menor área superficial específica (10-30 m²/g) dentre os processos aqui apresentados, menor pureza e maior tamanho médio de partícula (50-200 nm). A Figura 6 apresenta um exemplo das partículas obtidas pelo método descrito.

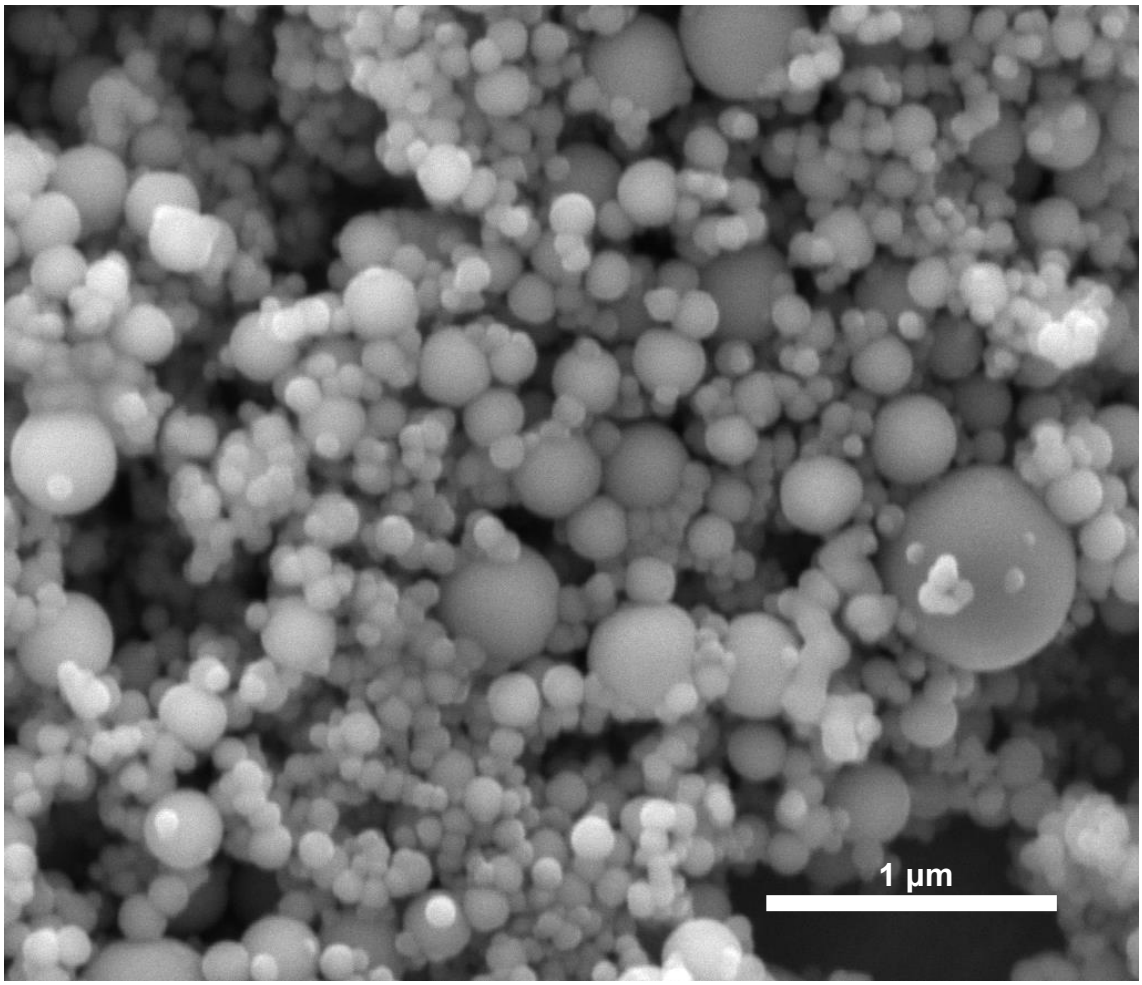

Figura 5: Partículas de sílica obtidas pelo método de deposição de vapor de silício. (Adaptado de Fernandes et al., 2014).

2.1.3 Extração de biomassa (cinzas de casca de arroz)

Diversas estruturas de organismos vivos são feitas a base de sílica ou contém esse material (ILER, 1979). A casca do arroz, por exemplo, apresenta 10-18% em massa de minerais ricos em sílica que pode ser extraída de formas variadas. Um dos métodos descritos pela literatura envolve a lavagem da casca com ácido (cítrico ou acético) em um reator hidrotermal (100-120 °C; 98-147 kPa). Este processo atua nas fibras de celulose, separando-as e amolecendo a cobertura de lignina das fibras, tornando mais fácil a remoção de impurezas como sódio, cálcio e ferro e então é feita a neutralização da solução com NH_4OH. Posteriormente esta é filtrada, seca e calcinada a 500-700°C em atmosfera oxidante para remover a matéria orgânica e impedir a formação de SiC. O processo dá origem a partículas com ASE da ordem de 120-400 m²/g, com 99% em massa de sílica e apresenta um rendimento de 90% (REAL, et al., 1996). A Figura 7 apresenta um exemplo das partículas obtidas pelo método descrito.

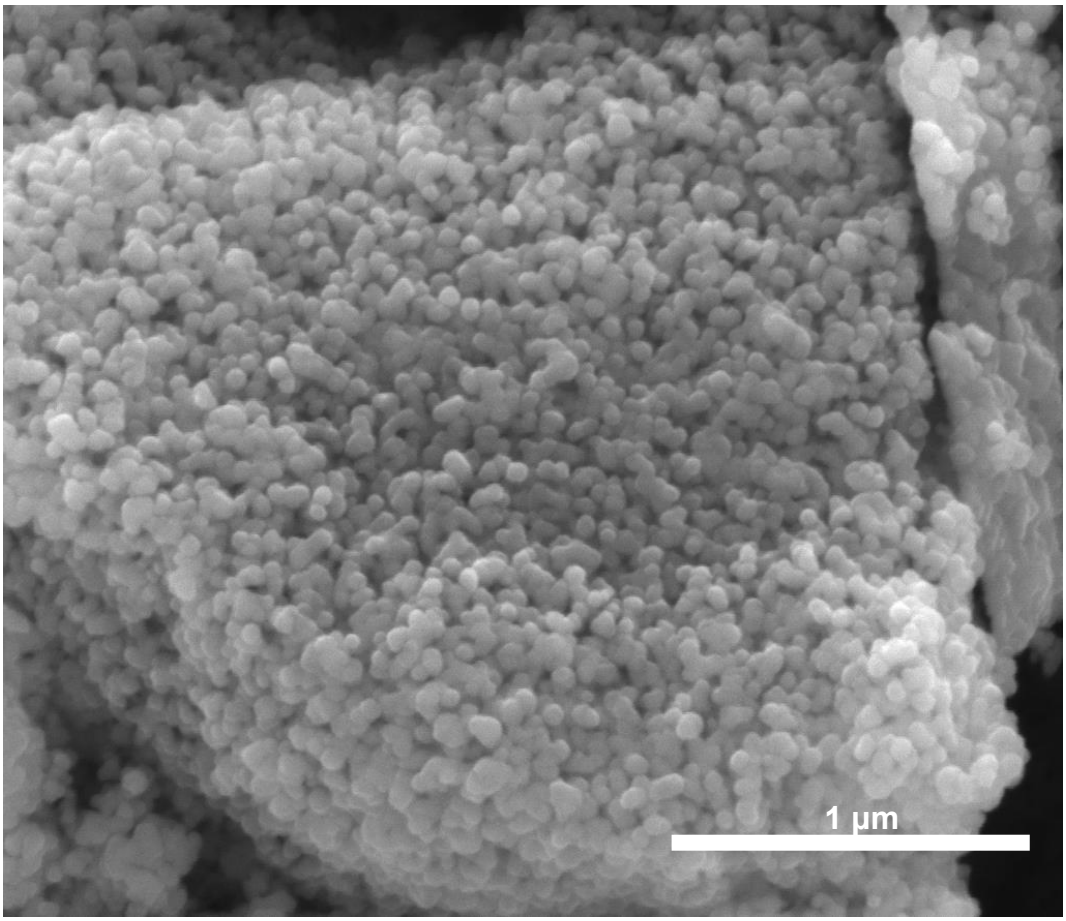

Figura 6: Partículas de sílica obtidas por extração de biomassa (cinza de casca de arroz). (Adaptado de Fernandes et al., 2014).

2.1.4 Pirólise do tetracloreto de silício

A primeira etapa para aplicação dessa técnica é a obtenção do tetracloreto de silício através da reação entre um precursor de silício com gás cloro de acordo com a Equação 4:

$$Si_{(s)} + 2Cl_{2(g)} \rightarrow SiCl_{4(l)} \quad (4)$$

$$SiCl_{4(l)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + 2Cl_{2(g)}\uparrow \quad (5)$$

O tetracloreto de silício é queimado a 1500°C (Equação 5) em chama oxidante e, devido à alta temperatura, ocorre a formação de agregados por sinterização com área superficial específica variando entre 100-400 m²/g. As partículas obtidas apresentam elevado grau de pureza (99,9%) (MOERTERS, 2009). A Figura 8 apresenta um exemplo das partículas obtidas pelo método descrito.

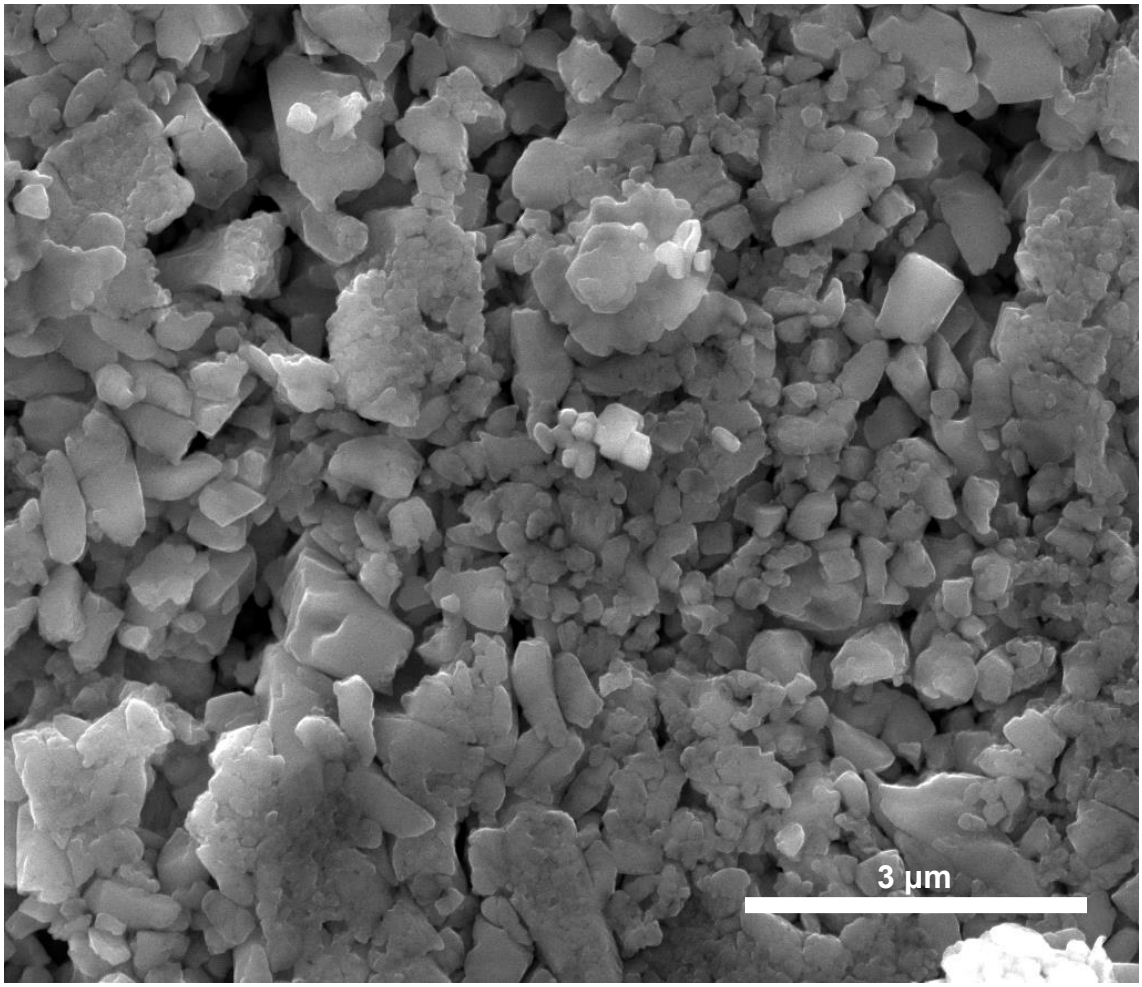

Figura 7: Partículas de sílica obtidas por pirólise do tetracloreto de silício. (Adaptado de Fernandes et al., 2014).

2.2 Alumina

Alumina, ou óxido de alumínio, (Al_2O_3) é uma matéria-prima de ampla utilização na indústria de cerâmicas refratárias devido a sua alta disponibilidade e ótima refratariedade. Embora apresente várias fases cristalinas, a forma mais estável em todas as temperaturas é a α-alumina, conhecida como corundum. Dentre as propriedades que colocam essa matéria-prima em posição de destaque na indústria cerâmica estão sua elevada dureza (sendo superada apenas pelo diamante e alguns outros materiais sintéticos com mesma estrutura do diamante), excelente refratariedade, alta resistência química, alta rigidez dielétrica entre outras (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; RODGERS et al., 1991). A obtenção de alumina se dá por meio do Processo Bayer, proposto por Karl Josef Bayer em 1888 e posteriormente aperfeiçoado (HABASHI, 1995), em que a bauxita (e demais impurezas encontradas nas rochas) sofre dissolução em banho aquecido de soda cáustica (~90°C), o aluminato de sódio aquoso obtido é resfriado e cristais de $Al(OH)_3$ são precipitados. O processo Bayer é descrito a seguir por meio das equações químicas envolvidas (Equações 6-7) (HART, 1990):

$$\text{Bauxita}_{(S)} + NaOH_{(Aq)} \rightarrow Na_2Al_2O_{4(Aq)} + \text{Impurezas}_{(S)} \qquad (6)$$

$$Na_2Al_2O_{4(Aq)} \rightarrow 2Al(OH)_3 + NaOH \qquad (7)$$

A calcinação do hidróxido de alumínio (250°C<T<300°C) permite a retirada da água presente na molécula, resultando em Al_2O_3 (HART, 1990), após a calcinação em temperaturas da ordem de 1000°C, comercialmente, o corundum fica conhecido como alumina calcinada, de acordo com as Equações 8 e 9.

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O \qquad (8)$$

$$Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 \qquad (9)$$

A Figura 9, a seguir, apresenta a estrutura cristalina da alumina, onde os átomos de oxigênio se organizam num padrão hexagonal e os de alumínio ocupam dois terços dos interstícios octaédricos da célula cristalina.

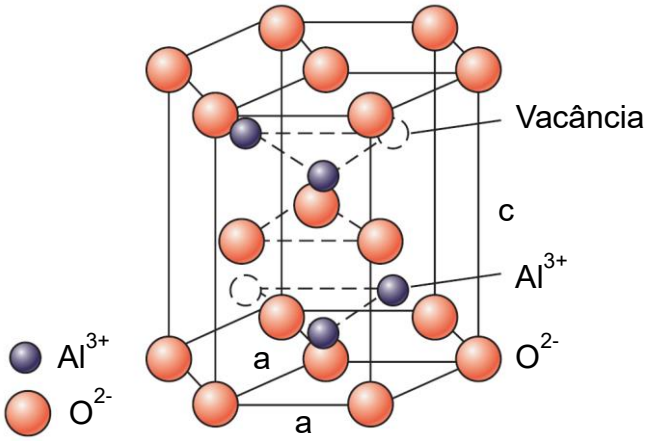

Figura 8: Célula unitária da alumina.

2.3 Mulita

2.3.1 Mulita - visão geral e aplicações

Mulita, um alumino-silicato de fórmula química $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ (com x variando de 0,2 a 0,9), foi encontrada pela primeira vez em regiões de contato entre magma superaquecido e sedimentos ricos em alumina, na Ilha de Mull na Escócia, de onde vem o nome, em inglês, “Mullite” (BOWEN et al, 1924). A condição em que foi encontrada explica a escassez desse material na natureza: para que se forme mulita são necessárias altas temperaturas (magma superaquecido), porém baixas pressões (pressão atmosférica). Embora essas condições para formação de mulita na natureza dificilmente sejam verificadas, sua obtenção laboratorial e em processos industriais é bem conhecida, uma vez que as matérias-primas são abundantes e diversas técnicas de processamento já foram estudadas e descritas na literatura levando a materiais com variadas propriedades, indicados para diferentes aplicações (HAMANO et al.,1986; SACKS e PASK, 1982a; SCHNEIDER, SEIFERT-KRAUS et al., 1982; SCHNEIDER, WANG et al., 1986; SCHNEIDER, WANG et al., 1987; GUSE e MATEIKA, 1974; OKADA e OTSUKA, 1990; SACKS et al., 1990; AKSAY et

al., 1991; OKADA et al., 1991a; GHATE et al., 1973; SACKS, 1991; OSSAKA, 1961; McGEE e WIRKUS, 1972; OKADA e OTSUKA, 1986; YASUMORI et al., 1989; SAKURAI et al., 1988; HORI e KURITA, 1990).

2.3.2 Estrutura e Propriedades

A estrutura cristalina da mulita é ortorrômbica apresentando parâmetros de rede: a = 0,7540 nm, b = 0,7680 nm e c = 0,2885 nm para a composição estequiométrica (ANGEL e PREWITT, 1986). As cerâmicas do grupo das mulitas, descritas por Fischer e Schneider e Fischer et al. (FISCHER e SCHNEIDER, 2005; FISCHER et al., 2012), apresentam encadeamento da estrutura cristalina através do compartilhamento da aresta do octaedro (AlO_6) em um arranjo tetragonal, formando uma conexão dos cristais de mulita, assim como acontece com a fase silimanita (Figura 10). A não formação de mulita pode significar grande redução de propriedades mecânicas, dependendo da temperatura de sinterização, uma vez que não ocorrerá a conexão dos octaedros (AlO_6) pelos tetraedros de sílica. (SCHNEIDER et. al., 2008)

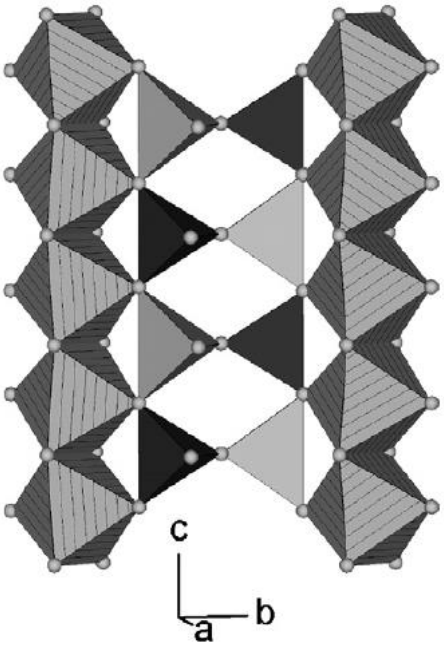

Figura 9: Estrutura da Silimanita. O mesmo comportamento se observa na estrutura de Mulita. (Schneider et. Al., 2008)

Em sua forma estequiométrica ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) a mulita apresenta um conjunto de propriedades (temperatura de fusão de 1828±10°C, alta resistência à

fluência, alta resistência a compressão em condições de aquecimentos) que faz dela um excelente candidato para aplicações estruturais em temperaturas elevadas. Porém grandes dificuldades podem ser encontradas em seu processamento, tais como a presença de impurezas; as propriedades térmicas podem ser fortemente afetadas pela presença de fase líquida nos contornos de grão (MAH e MAZDIYASNI, 1983).

A mulita se assemelha em muitas propriedades às demais cerâmicas avançadas, permitindo uso combinado ou mesmo substituição nos casos de baixa disponibilidade das matérias-primas. Sua resistência à ruptura em flexão é comparável à zircônia (200 MPa) mesmo tendo uma densidade muito menor o que confere grande espaço para aplicações biomédicas; além de apresentar mais estabilidade térmica durante o aquecimento, sendo resistente ao choque térmico. Recobrimentos superficiais de mulita podem ser utilizados em virtude da elevada resistência química desse material, mesmo em ambientes agressivos em altas temperaturas. Estudos indicam a fabricação de compósitos utilizando mulita como matriz e fibras de mulita e α-alumina para aplicações em fornos e escudos térmicos utilizados em veículos espaciais para retorno à atmosfera (SCHNEIDER et. al., 2008). A Tabela 1 apresenta um conjunto de propriedades termomecânicas da mulita em comparação com outras cerâmicas avançadas.

Tabela 1: Propriedades termomecânicas da mulita e outras cerâmicas de alto desempenho. (Adaptado de Schneider et al., 2008).

Composto	**Mulita**	**Cordierita**	**Espinélio**	**α-Alumina**	**Zircônia**
Composição	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	$MgO \cdot Al_2O_3$	Al_2O_3	ZrO_2
Ponto de Fusão (°C)	≈1830	1465	2135	2050	2600
Densidade (g cm^{-1})	≈3,2	2,2	3,56	3,96	5,60
Expansão Térmica Linear (10^{-6} °C^{-1}) 20-1400°C	≈4,5	≈ 0	9	8	10
Condutividade Térmica (kcal m^{-1} h^{-1} °C^{-1})					
20°C	6	≈ 10-15	13	26	1,5
1400°C	3	-	4	4	2
Resistência à Ruptura (Flexão, MPa)	≈ 200	120	180	500	200
Módulo Elástico (GPa)	309	120	≈5	334	200
Tenacidade à Fratura K_{Ic} (MPa m^{0,5})	≈ 2,5	≈ 1,5	-	≈ 4,5	≈ 10

2.3.3 Obtenção da Mulita

A obtenção da mulita ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento (RISBUD, et al., 1978; SCHNEIDER, et al., 1994; SUNG, et al., 2001). Sua formação se dá pela interdifusão dos íons, majoritariamente provenientes da alumina, através das interfaces, para dentro das partículas de sílica em um processo dependente da temperatura em que primeiramente ocorre a fusão da sílica a aproximadamente 1260°C e à medida que a temperatura é elevada, a difusão dos íons acelera e o líquido se enriquece de íons de alumínio. Quando a proporção estequiométrica da fase é alcançada, ocorre a nucleação da mulita, seguida pelo crescimento proporcionado por difusão e precipitação. A reação entre os óxidos é termodinamicamente favorável em temperaturas elevadas, uma vez que a energia total do sistema é diminuída com a formação de mulita. A reação pode ser descrita, em etapas, pelas Equações 10, 11 e 12:

$$Al_2O_3 \rightarrow xAl_2O_3 + (1\text{-}x)Al_2O_3 \qquad (10)$$

$$SiO_2 + xAl_2O_3 \rightarrow SiO_2{\cdot}xAl_2O_3 \qquad (11)$$

$$SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow SiO_2{\cdot}xAl_2O_3 + (1\text{-}x)Al_2O_3 \qquad (12)$$

A Equação 10 representa a difusão dos íons de alumínio pela estrutura da alumina, num processo energeticamente desfavorável, que só ocorre em função da alta temperatura; em seguida, esquematizado na Equação 11, está a formação do líquido silico-aluminoso. Isto se dá graças ao fato de as ligações da estrutura Si–O–Al apresentarem estado energético menor que o observado nas ligações das estruturas Si–O–Si e Al–O–Al. Durante essa etapa, a estrutura da sílica é destruída pela entrada dos íons de alumínio e ocorre a formação do líquido de composição $SiO_2{\cdot}xAl_2O_3$, onde x é a quantidade de íons da alumina que se difundiram para a sílica. A Equação 12 representa a reação total de mulitização onde a formação da ligação entre Si–O–Al promove redução a energia do sistema superior ao ganho de

energia necessário na primeira etapa (Equação 10). Para que a formação de mulita continue acontecendo, a partir do equilíbrio, é necessário aumentar a temperatura.

O aumento da temperatura provoca aumento no grau de saturação dos íons alumínio, permitindo que uma maior quantidade deles seja difundida para a sílica até que um novo equilíbrio seja alcançado, necessitando de novo aumento de temperatura. Dessa forma a difusão de íons vai acontecendo até que o valor de “x” seja aproximadamente igual à composição estequiométrica da mulita. Nessa situação ocorre a nucleação de mulita com maior intensidade. Devido à grande importância dessas duas etapas para a formação de mulita (difusão e dissolução), experimentos descritos na literatura (AKSAY, et al., 1975; SACKS, et al., 1997) permitem concluir que para temperaturas de até 1500°C é predominante o efeito da dissolução, enquanto que para temperaturas superiores a difusão passa a ser mais importante.

Independentemente do método utilizado para obtenção de mulita, é esperada a formação de fase líquida nos estágios iniciais da reação de mulitização. Esse fenômeno ocorre possibilitando o contato em nível atômico das espécies envolvidas (Al, Si e O) e formação do líquido sílico-aluminoso. Inicialmente a sílica sofre fusão por volta de 1260 °C (RISBUD et al., 1978) e então as partículas de alumina são dissolvidas e difundidas para seu interior. A aparição da fase líquida é, em geral, favorecida pela presença de impurezas (JOHNSON et al., 1982; MAGLIANO, 2010). Além disso, as impurezas também influenciam na morfologia dos grãos de mulita. Enquanto impurezas bastante solúveis dão origem a grãos de formato acicular, aquelas que são pouco solúveis tendem a formar grãos maiores e de formato arredondado. Para aplicações que não necessitam de boa refratariedade, a adição de impurezas solúveis é prática comum uma vez que o formato acicular dos grãos promove ganho nas propriedades mecânicas do material. A presença de MgO como impureza não afeta a temperatura de formação da fase líquida, mas aumenta a quantidade de líquido em temperaturas elevadas (RANKIN et al., 1918), o que reduz a refratariedade. Outra variável que pode afetar o processo de formação de mulita é a cristalização da sílica em cristobalita durante o processo. Como a formação do líquido começa pela sílica, a formação de cristobalita reduz sua disponibilidade para o líquido, sendo mais fácil atingir a composição estequiométrica e, assim, começando a nucleação de mulita. Posteriormente a cristobalita cede

átomos de silício para a mulita à medida que a temperatura for aumentando.

A Figura 13 apresenta o diagrama de fase do sistema SiO_2-Al_2O_3, proposto inicialmente por Pask (PASK, 1975) e atualizado em seguida por Risbud (RISBUD, 1979). É possível notar no diagrama a estreita faixa de proporção alumina-sílica em que ocorre a formação de mulita (em torno de 60 mol % de alumina)

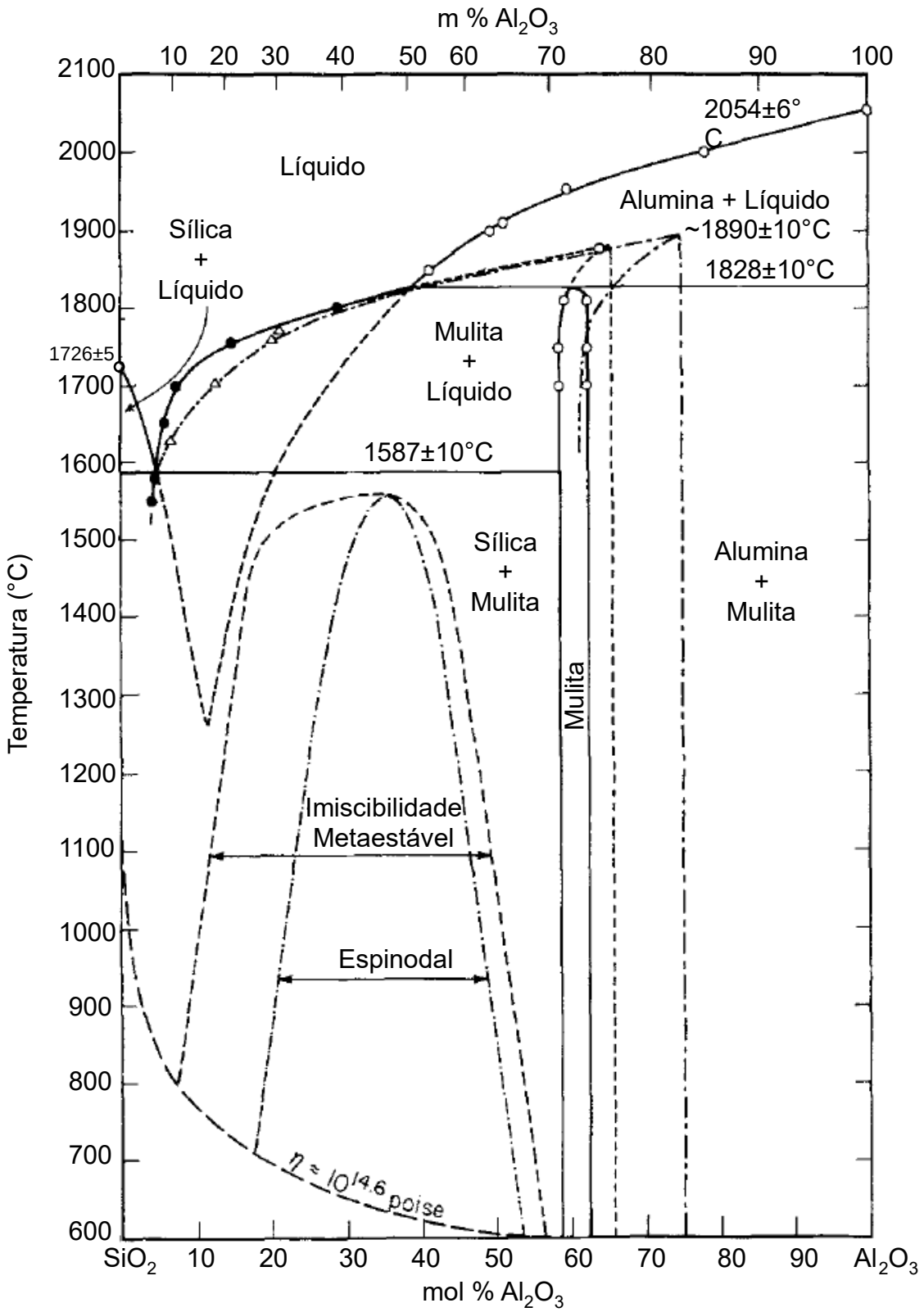

Figura 10: Diagrama de fase SiO_2-Al_2O_3. Adaptado de Risbud, 1978.

2.3.4 Rotas de produção de Mulita

Dentre suas rotas de produção destacam-se:

i) Mulita eletrofundida, obtida por eletrofusão da bauxita e sílica cristalina (quartzo), entre outras fontes de alumina e sílica, em temperaturas que superam os 2000 °C. Normalmente este processo permite obtenção de um material com alta perfeição dos cristais e boa estabilidade química, porém representa expressivo gasto energético já que as temperaturas envolvidas são elevadas. A sinterização das partículas cerâmicas obtidas por essa rota é dificultada pela alta estabilidade química. Isso pode acarretar em redução nas propriedades refratárias, bem como nas propriedades mecânicas das peças.

ii) Mulita a partir de caulinita pode ser obtida segundo tratamento térmico e sequência de reações propostas por Hlavác (HLAVÁC, 1983) e apresentadas a seguir:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O \quad (13)$$

$$2(Al_2O_3.2SiO_2) \rightarrow 2Al_2O_3.3SiO_2 + SiO_2 \quad (14)$$

$$3(2Al_2O_3.3SiO_2) \rightarrow 2(3Al_2O_3.2SiO_2) + 5SiO_2 \quad (15)$$

$$SiO_2(\text{amorfa}) \rightarrow SiO_2(\text{Cristobalita}) \quad (16)$$

Na reação (13) ocorre a transformação de caulinita em metacaulim, em uma temperatura entre 500-600°C seguida pela reação (14) onde ocorre a formação da fase $2Al_2O_3.3SiO_2$ e sílica amorfa, em temperaturas na faixa de 925-1050°C. Quando esta fase é aquecida a temperaturas superiores a 1100°C ocorre a transformação desta em mulita 3:2 (reação (15)). A sílica amorfa produzida nas

etapas (14) e (15) é transformada em cristobalita quando aquecida a mais de 1200°C, conforme apresentado na reação (16). Este procedimento resulta em cristais aciculares de mulita obtidos acima de 1000°C, apresentando orientação preferencial ao longo do eixo “C” (SCHNEIDER et al., 1994). Uma das desvantagens desse método é a possibilidade de ocorrerem trincas na matriz em função da retração diferenciada do metacaulim (GEROTTO, 2000); outra é a presença de grandes quantidades de sílica, o que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas da mulita em aplicações de altas temperaturas. Esse problema de fase líquida residual pode ser facilmente resolvido pela adição de alumina à mistura antes da sinterização.

iii) Mulita obtida por sinterização reativa apresenta-se como uma alternativa aos outros métodos descritos. Neste procedimento, a mulita é obtida “in situ”, por meio da mistura das matérias-primas (alumina e sílica), conformação e sinterização da peça, etapa em que ocorrerá a combinação dos materiais por interdifusão dos átomos em reações do estado sólido. Apesar de esse método apresentar baixa velocidade de obtenção, sendo imperativo um bom controle do tamanho das partículas para alcançar um empacotamento favorável, sua principal vantagem é a obtenção de mulita em temperaturas inferiores a 1500°C associado a manutenção da refratariedade pelo baixo teor de impurezas, sendo o mais indicado para obtenção de peças refratárias.

Como a obtenção “in situ” por meio sinterização reativa das matérias-primas precursoras é um processo que depende da interdifusão dos átomos, existe grande interferência das características das matérias-primas na velocidade e com que esse processo ocorre. Outro ponto importante é que a sinterização efetiva das partículas depende do empacotamento, para que haja contato, empescoçamento, coesão das partículas e ganho de resistência mecânica. Sendo assim, é importante conhecer e controlar tais características para que se possa aperfeiçoar o processamento e garantir o conjunto de propriedades adequadas.

2.3.5 Variáveis que podem afetar a formação “in situ” de mulita

Para entender como as variáveis de processo afetam a formação de

mulita é importante ter uma visão geral das etapas em que ocorre a reação de mulitização. A reação de mulitização é dependente da disponibilidade de íons de alumínio e silício. Sua formação se dá em uma estreita proporção entre esses elementos, impondo certos cuidados na formulação de misturas das matérias-primas. Proporções que fujam dessa faixa darão origem a fases secundárias, podendo significar prejuízo das propriedades desejadas. No entanto, não basta apenas que esses íons estejam disponíveis, também é necessário que condições de reação favoráveis sejam verificadas. A reação de mulitização ocorre, simplificadamente, como: formação de um líquido, originado pela fusão da sílica amorfa a aproximadamente 1260 °C; em seguida, os íons de alumínio começam a difundir para o líquido, alterando sua composição e transformando-o em um líquido silico-aluminoso em que a concentração desse último componente vai aumentando à medida que a temperatura cresce; quando a concentração de alumínio é tal que a proporção estequiométrica da mulita é atingida, começa a ocorrer o processo de nucleação de mulita. A partir daí, ocorre o crescimento dos grãos. (SOSMAN,

Como pode ser observado na descrição do processo, a primeira variável importante para a obtenção de mulita é a temperatura de início da formação do líquido. Tentativas de produção de mulita em temperaturas inferiores a 1260 °C podem resultar em pequenas quantidades desse material, uma vez que a velocidade de difusão em meio sólido é muitas vezes menor que em líquidos; outro ponto importante é que a formação de líquido somente se dará nessa temperatura quando a sílica estiver em seu estado amorfo. Do diagrama de fase da sílica (Fig. 3), observa-se a fusão da cristobalita em temperaturas da ordem de 1700 °C, logo a formação do líquido é prejudicada. Estudos mostram (GEROTO, 2000; LIU, 1994) que a cristalização em cristobalita de parte da sílica durante o aquecimento pode favorecer a obtenção de mulita, uma vez que menor quantidade de líquido se forma e a difusão do alumínio precisa acontecer em menor quantidade para se atingir a proporção estequiométrica. Para a continuidade do processo, a cristobalita cede átomos de silício após a nucleação da mulita, formando nova quantidade de líquido para onde difundem novos íons alumínio e se dá o crescimento dos grãos (FIELITZ, 2001). Em ambos os casos, outra importante variável do processo é o tamanho médio das partículas das matérias-primas. Quanto menor for a granulometria das partículas de sílica, mais rapidamente se dá a formação do líquido; enquanto que partículas mais finas da fonte de alumínio permitem que menores distâncias de

difusão precisem ser percorridas (SARUBAN, 1996; RANI, 2001; YANG, 2012).

Uma tentativa de otimizar o processo de obtenção de mulita partindo-se das matérias-primas precursoras, é a adição de mulita pré-formada para atuar como sementes de nucleação e crescimento. À medida que ocorre a formação do líquido silico-aluminoso, em um meio em que já está presente a mulita, não é necessário que ocorra difusão de átomos de alumínio até atingir a proporção estequiométrica para o início da reação.

2.4 Sinterização

Sinterização é o tratamento térmico em altas temperaturas através do qual partículas individualizadas ou agrupadas em pequenos aglomerados, se unem quimicamente para formar uma estrutura única e coesa (GERMAN, 1991).

É por meio desse processo que as estruturas cerâmicas ganham resistência mecânica, permitindo a construção de componentes estruturais a partir dessa classe de materiais, sem que haja a necessidade de fundi-los. A sinterização é amplamente utilizada na indústria cerâmica devido às elevadas temperaturas de fusão apresentadas por esses materiais (elevado gasto energético); no entanto, pode ser aplicada na indústria de metais também; técnica que recebe o nome de metalurgia do pó. As características físicas das matérias-primas afetam diretamente o empacotamento e a sinterabilidade das partículas, determinando a qualidade final das peças obtidas. Problemas de empacotamento são a principal causa de problemas de sinterização em uma dada temperatura.

O processo de sinterização pode ser dividido em duas rotas principais: a) sinterização do estado sólido, e b) sinterização por fase líquida. Na sinterização do estado sólido, esquematizada na Figura 12, a força motriz é a redução da área total de interfaces sólido-sólido e sólido-gás (GERMAN, 1991). Nesse tipo de sinterização, o contato inicial se dá pela compactação das partículas (Fig. 12a), e após o aquecimento em temperaturas elevadas, começa a acontecer a difusão dos átomos formando o pescoço de sinterização (região de união entre as partículas) (Fig. 12b). Como consequência do processo, os poros presentes entre as partículas são reduzidos até o completo desaparecimento ao final da densificação (Fig. 12c e Fig. 12d).

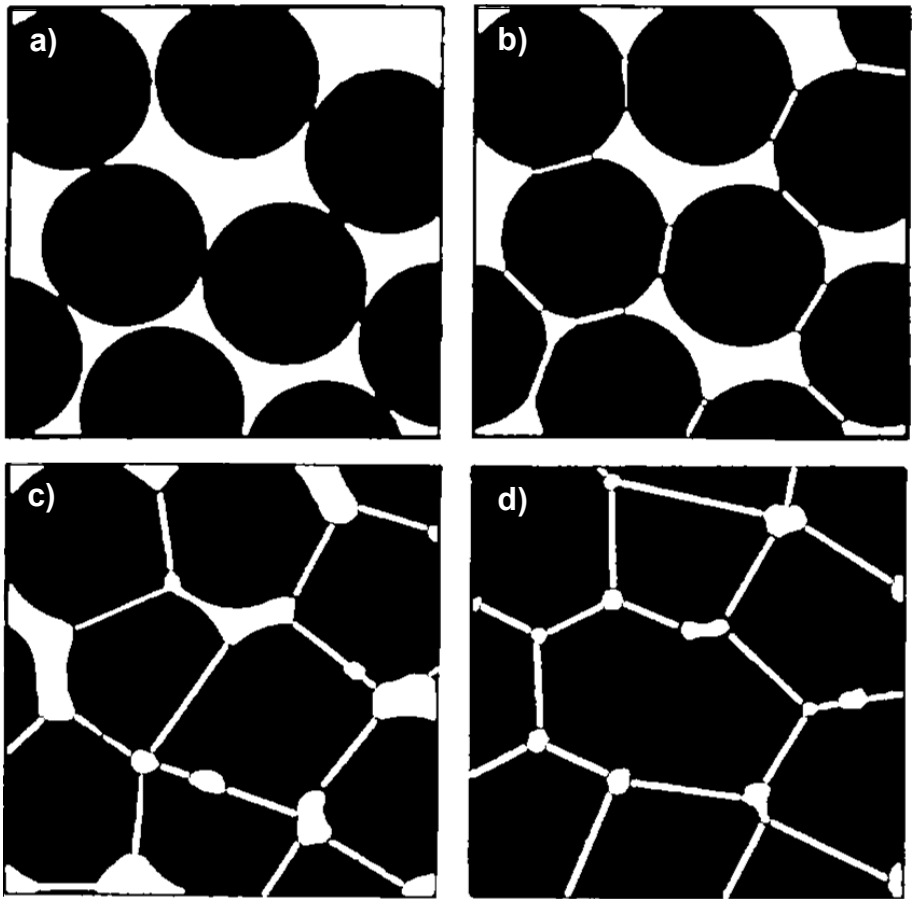

Figura 11: Representação do processo de sinterização. a) Partículas individualizadas, apenas com contato físico entre si; b) estágio inicial da sinterização (formação dos pescoços); c) estágio intermediário; d) estágio final. (Adaptado de GERMAN, 1991)

Na sinterização por fase líquida (SFL) ocorre a fusão de componentes presentes na mistura dos pós a serem sinterizados permitindo maior mobilidade de átomos ou íons, uma vez que a difusão ocorre de forma mais ágil em meios líquidos do que em meios sólidos. O líquido formado pelo material de menor ponto de fusão preenche os poros deixados pelo empacotamento das partículas, promovendo a densificação da estrutura. A Figura 13 representa, esquematicamente, a evolução da microestrutura obtida por SFL.

Figura 12: Representação esquemática do processo de sinterização por fase líquida. Os grãos pretos representam a matéria-prima de menor ponto de fusão. (Adaptado de GERMAN, 2009)

Embora a presença de fase líquida represente a vantagem de facilitar a sinterização de materiais de difícil sinterabilidade, existem alguns problemas que podem ser causados por ela. Quando há presença de fase líquida, esta se concentra nos contornos de grão do material e seu excesso pode representar redução nas propriedades mecânicas da estrutura. O ideal é que esse líquido, ao solidificar, forme uma fase cristalina de forma que não reste uma fase vítrea em excesso nos contornos de grão. Além disso, é importante ressaltar que o ganho proporcionado pela sinterização por fase líquida só é efetivo quando há boa molhabilidade entre essa fase e as partículas sólidas, caso contrário, a velocidade de difusão não é alterada. A fase líquida pode ser obtida intencionalmente pela adição de materiais de ponto de fusão coincidentes com a temperatura de sinterização ou pela presença de impurezas.

A Figura 14 apresenta uma microestrutura típica obtida através de sinterização por fase líquida (MAHI, 2016).

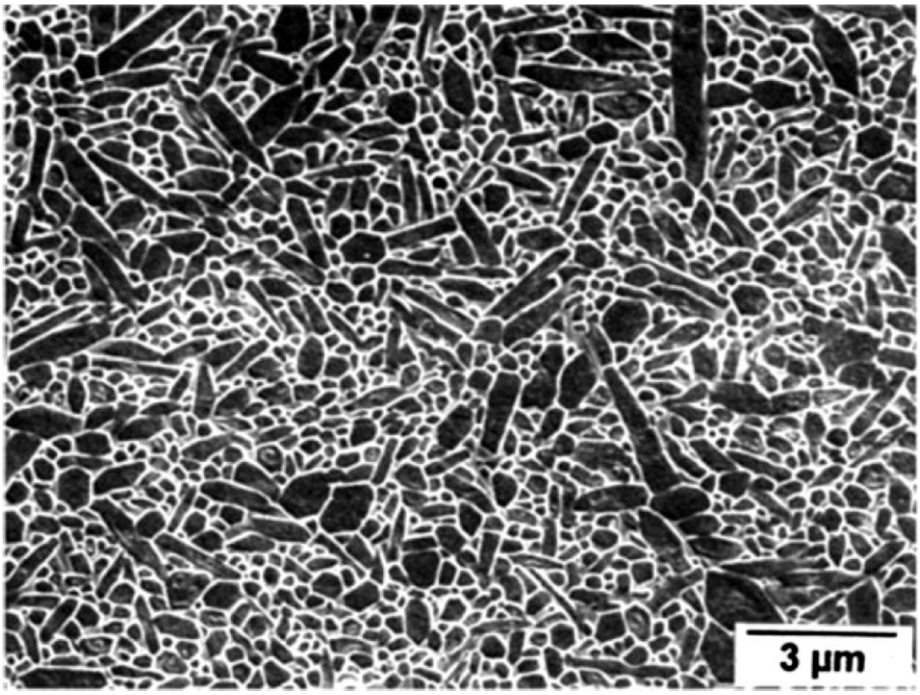

Figura 13: Microestrutura do Nitreto de Silício (Si_3N_4) sinterizado por fase líquida revelado por erosão a plasma. (Adaptado de MAHI, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas: a) alumina calcinada (AC) (A1000SG, Almatis, EUA), b) sílica amorfa precipitada (SA) (Tixosil T38A, Grupo Solvay-Rhodia S/A, Brasil), c) ligante orgânico polivinil-álcool (PVA) (Sigma-Aldrich, EUA). Foi escolhido este tipo de sílica amorfa precipitada por apresentar elevada pureza, valores de área superficial específica (ASE) iniciais altos, boa resposta de variação de características (ASE, volume de poros e microestrutura) físicas diante de tratamentos térmicos (aplicados em ensaios prévios), além de ser um produto comercial com preço competitivo quando comparado às outras sílicas obtidas pelos métodos descritos anteriormente.

3.2 Caracterização das matérias-primas

Realizou-se a caracterização das matérias-primas alumina e sílica em relação à área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) por meio da técnica de adsorção de nitrogênio (N_2, 99,999% de pureza) (Método BET, NOVA 1200e, Quantachrome® Instruments, EUA, ASTM C1069-09) (RAHAMAN, 2003; LOWELL et al., 1991). Antes de cada teste, as amostras foram degasadas sob vácuo (200°C, 2 h). As medidas de ASE foram feitas até uma pressão relativa (p/p_0) de N_2 de 0,3; para obter as curvas completas de adsorção e dessorção variou-se p/p_0 até 1.

A densidade real (ρ, $g \cdot cm^{-3}$) das amostras foi medida pela técnica de picnometria de hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome® Instruments, EUA). Os valores de densidade são resultados de uma média de 5 (cinco) medições consecutivas realizadas na mesma amostra, que foi seca a 110 °C durante 24 h.

A porosidade interna das partículas (PI, %) é um parâmetro que relaciona o volume total de poros (VTP) com a densidade real (ρ, $g \cdot cm^{-3}$) das partículas e representa a porcentagem volumétrica de poros internos (Ø < 60 nm,

obtidos pela técnica de adsorção de N_2) presentes no interior das partículas (FERNANDES et al, 2014).

Esse parâmetro é calculado pela equação (17):

$$PI(\%)=100\%\cdot\left\lfloor\frac{\rho\cdot VTP}{(\rho\cdot VTP+1)}\right\rfloor \qquad (17)$$

As amostras de sílica foram submetidas à Difratometria de Raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Tokio, Japão) para identificação das fases cristalinas presentes com radiação Kα = Cu (λ = 0,15406 nm, 2°/min), e comparadas com os padrões JCPDS.

Para as observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEI 7500F, Holanda), as amostras foram dispersas em álcool isopropílico e gotejadas sobre um porta amostras metálico recoberto com filme de ouro.

A distribuição de tamanho das partículas (D_{50}, μm) foi determinada por método eletroacústico (DT-1202, Dispersion Technology Inc., USA) e complementada por MEV. O tamanho das partículas primárias das matérias-primas, foi determinado através de 1000 medições utilizando as microscopias eletrônicas. Os valores medidos foram colocados em ordem crescente e encontrou-se o tamanho que contempla 50% das partículas presentes na amostra, o que dá origem às curvas de distribuição apresentadas nos resultados.

3.3 Pré-tratamento das partículas de sílica amorfa

As amostras de sílica amorfa (SA) foram tratadas em diferentes temperaturas (700°C, 900°C e 1100°C, taxa de aquecimento de $5°C\cdot min^{-1}$, patamar de 5 h, taxa de resfriamento de $10°C\cdot min^{-1}$) para promover diferentes níveis de alteração nas características físicas e na microestrutura das partículas. Os tratamentos utilizaram um forno elétrico estático tipo mufla, cadinhos de alumina sinterizada e amostras de sílica de aproximadamente 20 g. As amostras foram identificadas por meio da temperatura de tratamento térmico, respectivamente SACR

(como recebida), SA0700, SA0900 e SA1100. Essas temperaturas foram selecionadas para gerar alterações graduais nas propriedades físicas das partículas, além de permitirem avaliar o efeito da cristalização da sílica no desenvolvimento das propriedades das estruturas cerâmicas produzidas (SOSMAN, 1965; BOYD et al., 1960; ILER, 1979, FERNANDES et al., 2014). Após os pré-tratamentos, as amostras de SA foram submetidas novamente à etapa de caracterização para avaliação das modificações causadas nas variáveis de entrada do estudo.

A Figura 15 apresenta um fluxograma que sintetiza as etapas descritas anteriormente:

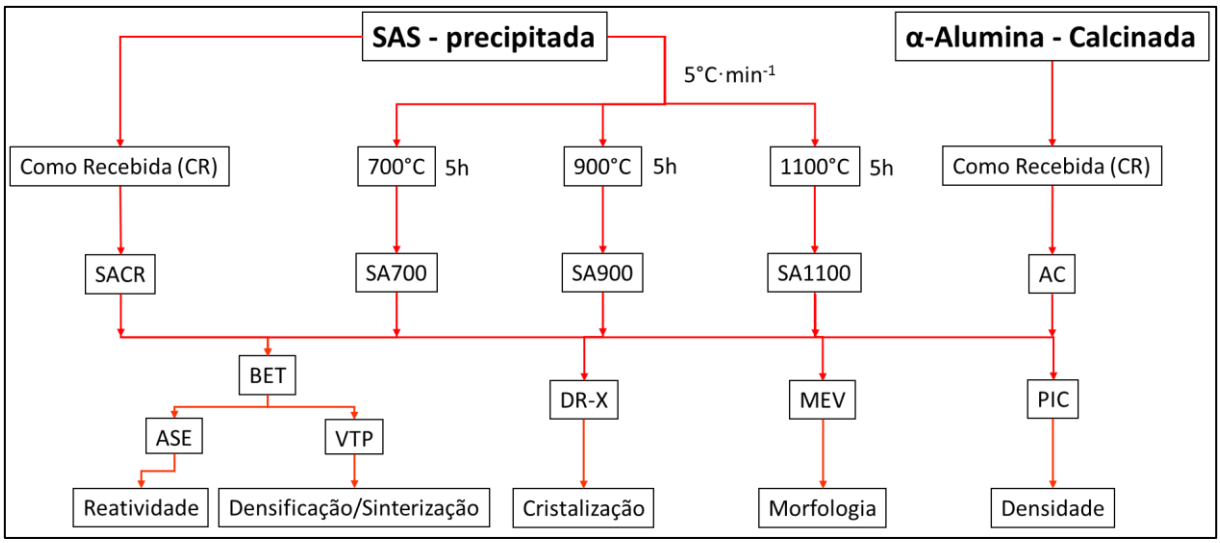

Figura 14: Fluxograma das etapas de caracterização e preparação das matérias-primas.

3.4 Preparação de Mulita "in situ" a partir de alumina calcinada e sílica tratada termicamente em diferentes temperaturas

A composição estequiométrica da Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) foi preparada utilizando-se alumina calcinada e as sílicas (SA) previamente tratadas em diferentes temperaturas. As composições testadas e as condições dos tratamentos são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composições testadas no estudo.

Composição	%volume / %massa / %molar		Pré-Tratamento Térmico da SA (Temperatura/Tempo)
	SiO_2	Al_2O_3	
MSR0000	39,3 / 28,2 / 40,0	60,7 / 71,8 / 60,0	Como recebido
MSR0700	39,2 / 28,2 / 40,0	60,8 / 71,8 / 60,0	700°C/5h
MSR0900	39,7 / 28,2 / 40,0	60,3 / 71,8 / 60,0	900°C/5h
MSR1100	39,5 / 28,2 / 40,0	60,5 / 71,8 / 60,0	1100°C/5h

As misturas de matérias-primas foram dispersas em uma solução de 3% de PVA em água destilada, formando suspensões com 33 %massa de sólidos. Em seguida, promoveu-se a homogeneização em moinho de esferas (razão de 3:1 de esferas de zircônia, 5 mm, 90 rpm) durante 2 h. Após a secagem em estufa ventilada (80°C, 24 h), os pós foram desaglomerados em moinho de alta energia (IKA, Alemanha) e moldados, sob pressão uniaxial de 40 MPa, em barras (6 mm x 20 mm x 70 mm) para os ensaios mecânicos, medidas de porosidade total e retração linear a verde. Após essa etapa, foram tratadas termicamente a 1500°C (5°C·min^{-1}, 3 h) com patamar intermediário a 400°C para saída controlada do ligante polimérico (2°C·min^{-1}, 2 h) e resfriamento até T_{amb} (10°C·min^{-1}). Cilindros (L = 8 mm x D = 6 mm) de cada uma das composições foram preparados por prensagem para o ensaio de dilatometria conduzido a 5°C min^{-}1 até 1500°C em um dilatômetro de contato DIL402C (Netzsch, Alemanha). Foram preparados 5 corpos de prova para cada uma das condições testadas. E os valores apresentados são a média aritmética dessas medidas.

3.5 Caracterização das amostras prensadas

Os corpos de prova foram medidos e pesados antes e após a sinterização para o cálculo de densidade aparente e porosidade total. A partir dos dados de massa das amostras (M_s, g) e volume externo ($V_{externo}$, cm³) antes e após os tratamentos térmicos, calculou-se a Densidade Aparente Geométrica (DAG, g·cm^{-}

^{3}) e a Porosidade Total Geométrica (PTG, %), de acordo com as Equações 18 e 19:

$$DAG = \frac{M_S}{V_{externo}} \quad (18)$$

$$PTG = 100\% \times \left[1 - \left(\frac{DAG}{\rho}\right)\right] \quad (19)$$

A densidade real das amostras (ρ, $g \cdot cm^{-3}$) foi determinada em amostras equivalentes pulverizadas ($D_{part.} < 100$ µm) por meio de picnometria de hélio. O método de Arquimedes (que possui resolução equivalente ao método geométrico, mas menor reprodutibilidade) não foi empregado para medidas de porosidade e densidade aparente pois utiliza um fluido líquido (como água ou etanol), e devido a isso, não pode ser utilizado em amostras verdes e secas.

Determinou-se o Módulo de Young Flexural (E) (LEDBETTER, 1998) pela técnica não-destrutiva de excitação por impulso (Sonelastic®, ATCP – Engenharia Física, Brasil) segundo a norma ASTM C 1198-91 (Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for advanced ceramics by Sonic Resonance, 2002), que consiste em gerar um impulso mecânico leve com um martelete no corpo de prova e calcular o módulo a partir das frequências e da atenuação da resposta acústica medidas pelo equipamento. A resposta acústica é função das frequências naturais de vibração, que por sua vez, dependem da geometria do corpo de prova, das dimensões, da massa e do módulo de Young, segundo a Equação (20):

$$E = 0{,}9465 \times \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b}\right) \times \left(\frac{L^3}{t^3}\right) \times T_1 \quad (20)$$

onde “m” é a massa, L é o comprimento, b é a largura e t a altura da barra; f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional e T_1 é um fator de correção para o

modo fundamental flexional. (ASTM E1876-07).

A resistência à ruptura por flexão em três pontos (σ_R) (MTS 810 TestStar II, célula de carga de 5 kN, taxa de deslocamento da célula de 0,5 mm/min) das amostras sinterizadas foi determinada utilizando-se a Equação (21):

$$\sigma_R = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot t^2} \qquad (21)$$

onde F é a carga máxima alcançada (em N), l é a distância entre os pontos de apoio (em m), e “b” e “t” são, respectivamente, a largura e a altura da amostra (ambos em m).

Após a ruptura, as amostras fraturadas foram observadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, FEI 7500F, Holanda) para inspeção da microestrutura e submetidas à difratometria de Raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Tokio, Japão) para determinação das fases cristalinas formadas com radiação Kα = Cu (λ = 0,15406 nm).

A Figura 16, apresenta o fluxograma das etapas de caracterização dos corpos de prova, conforme descrito anteriormente.

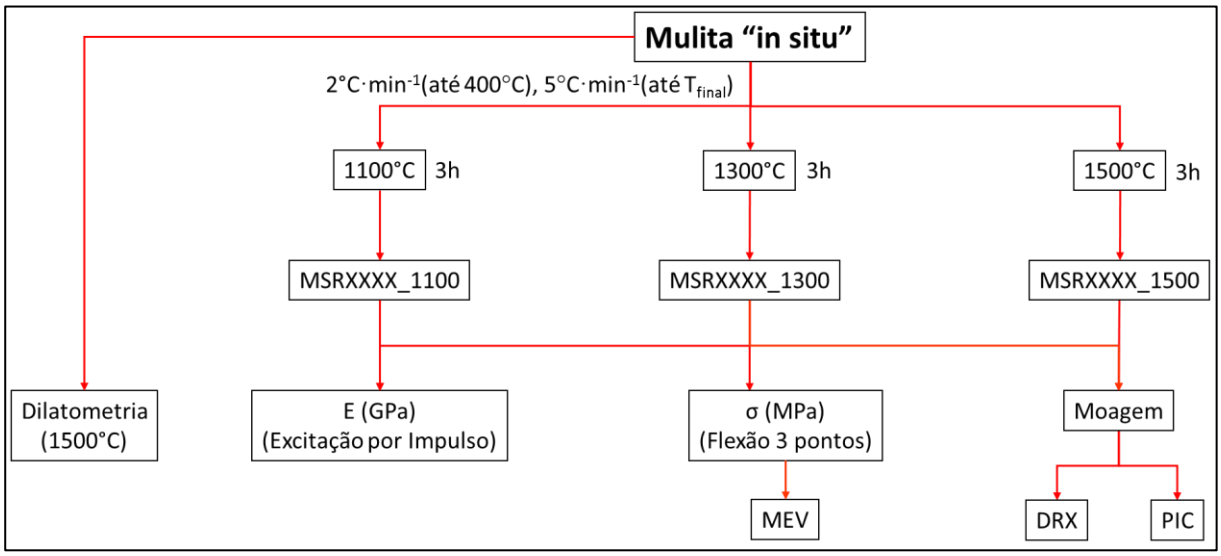

Figura 15: Fluxograma das etapas de obtenção e caracterização dos corpos de prova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Al_2O_3

As partículas de alumina não foram incluídas como variável de estudo uma vez que, em seu processo produtivo, já são calcinadas a 1700°C e, assim, para promover alterações significativas nessas partículas seriam necessárias temperaturas mais elevadas que essa. Devido a isso, essa matéria-prima foi caracterizada e utilizada como recebida.

O DRX obtido da alumina calcinada usada no estudo, como recebida, é apresentado na Figura 15. O padrão cristalográfico coincide com a alfa-alumina.

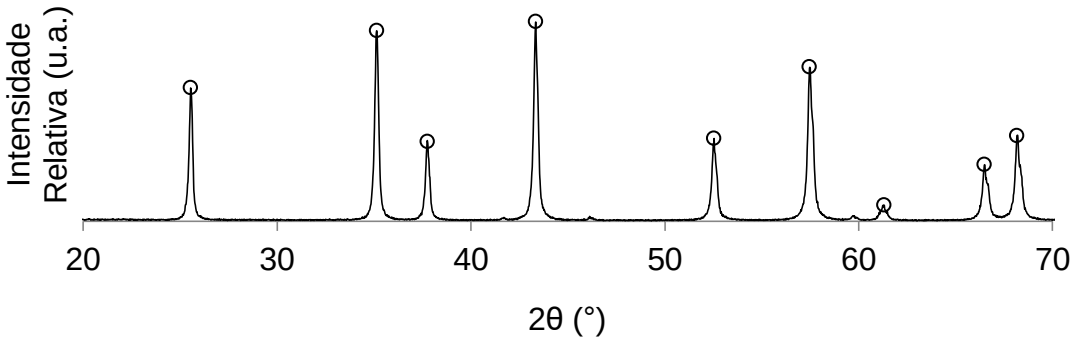

Figura 16: DRX da amostra de alumina como recebida. (○ = α-Al_2O_3, JCPDS 46-1212)

A caracterização da alumina calcinada permitiu identificar as seguintes características físicas das partículas: (i) ASE = 9,44±0,43 m² g^{-1}; (ii) VTP = 0,022±0,003 m^3g^{-1}; (iii) densidade do sólido: ρ = 3,99±0,07 g cm^{-3}; (iv) PI = 7,80 %; (v) D_{50} = 0,61 µm. Esses valores são típicos e semelhantes aos encontrados em outros trabalhos da literatura (SALOMÃO, 2016; SALOMÃO, 2017).

4.1.2 SiO_2

Os resultados obtidos da caracterização da sílica como recebida serão apresentados na próxima sessão para avaliação dos efeitos dos tratamentos

térmicos.

4.2 Pré-tratamento térmico

Os resultados das modificações causadas pelos pré-tratamentos térmicos nas propriedades físicas das partículas de sílica são apresentados na Tabela 3. Observa-se que o aumento da temperatura de pré-tratamento térmico das partículas de sílica causa uma redução em suas propriedades físicas (ASE e VTP). Em relação ao diâmetro médio (D_{50}) não são observadas grandes variações. Foram medidos D_{50} das partículas e dos agregados uma vez que as partículas constituintes dessa matéria-prima não se encontram individualizadas.

Tabela 3: Propriedades físicas das partículas de SiO_2 antes e após pré-tratamento térmico por 5h em diferentes temperaturas.

Amostra	ASE (m^2g^{-1})	VTP (cm^3g^{-1})	D_{50} (nm) partículas*	D_{50} (µm) agregados*
SRP0000	156,80	0,5336	36,57	4,82
SRP0700	121,17	0,3819	31,84	2,76
SRP0900	67,18	0,2011	38,63	3,93
SRP1100	0,47	0,0014	N/A	4,03

*Devido ao processo de obtenção empregado, as partículas primárias das matérias-primas, não se encontram individualizadas.

Na Figura 18 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura das partículas de sílica nas condições: 18a e 18b como recebido; 18c e 18d após tratamento 700°C; 18e e 18f após tratamento a 900°C e 18g e 18h após tratamento a 1100°C. Inicialmente observa-se que as partículas de sílica são, na verdade, grandes agregados formados por partículas primárias menores. Já para as partículas que foram tratadas a 1100°C é evidente o início da sinterização entre as partículas que compõem os agregados. Resultados semelhantes para outros sistemas particulados foram verificados na literatura (SOUZA, 2015).

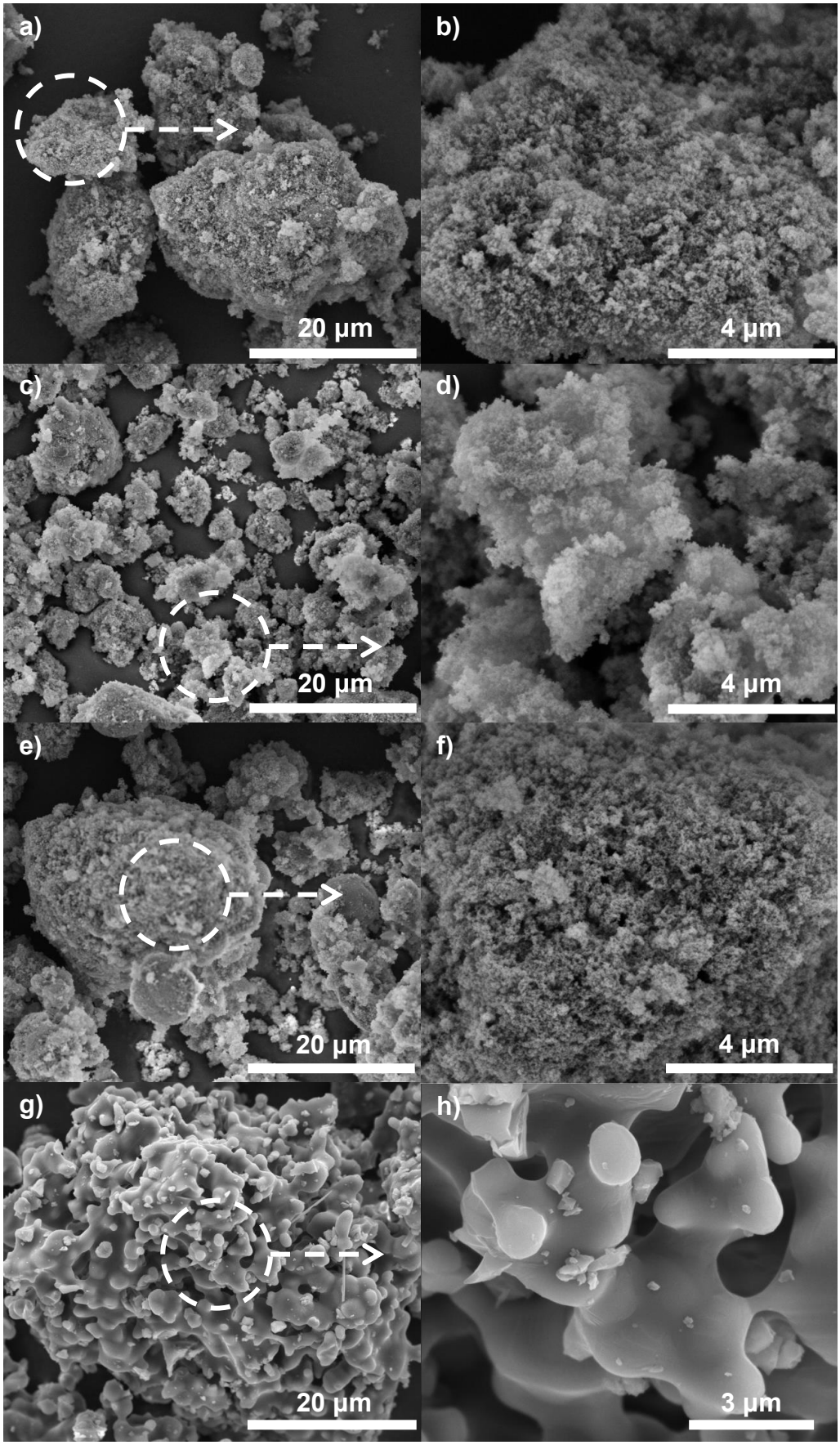

Figura 17: MEV das matérias-primas. a) e b) SiO_2 como recebida; c) e d) SiO_2 tratada termicamente a 700°C por 3h; e) e f) SiO_2 tratada termicamente a 900°C por 3h; g) e h) SiO_2 tratada termicamente a 1100°C por 3h.

Os resultados exibidos na Figura 19 guardam coerência com aquilo que foi observado nos MEV's. À medida em que a temperatura do tratamento aumenta, ASE diminui, num primeiro momento pela redução dos poros presentes nas partículas e então, pela sinterização entre as partículas do agregado. Espera-se que tais alterações promovam redução da reatividade das partículas resultante da redução da área superficial além da cristalização (Figura 18) sofrida pela estrutura que foi tratada a 1100°C.

A Figura 19a, a seguir, mostra que a ASE das partículas de sílica sofreu acentuada redução com o tratamento térmico. Isso sugere a reorganização da partícula em uma estrutura menos porosa com menos espaço entre as partículas primárias que formam os agregados, que podem ser observados na Figura 18. Essa reorganização é confirmada pelos resultados de VTP e PI, que também apresentaram queda (Figura 19b). Tal comportamento se verifica uma vez que mesoporos são instáveis e, com isso, fenômenos de difusão dos átomos ocorrem movimentando matéria e promovendo redução da porosidade, através da sinterização intra-partícula que pode ser observada na Figura 18g e 18h. É importante notar que essa redução de porosidade não resultou em alteração significativa na densidade do material, conforme pode ser observado ainda na Figura 19a.

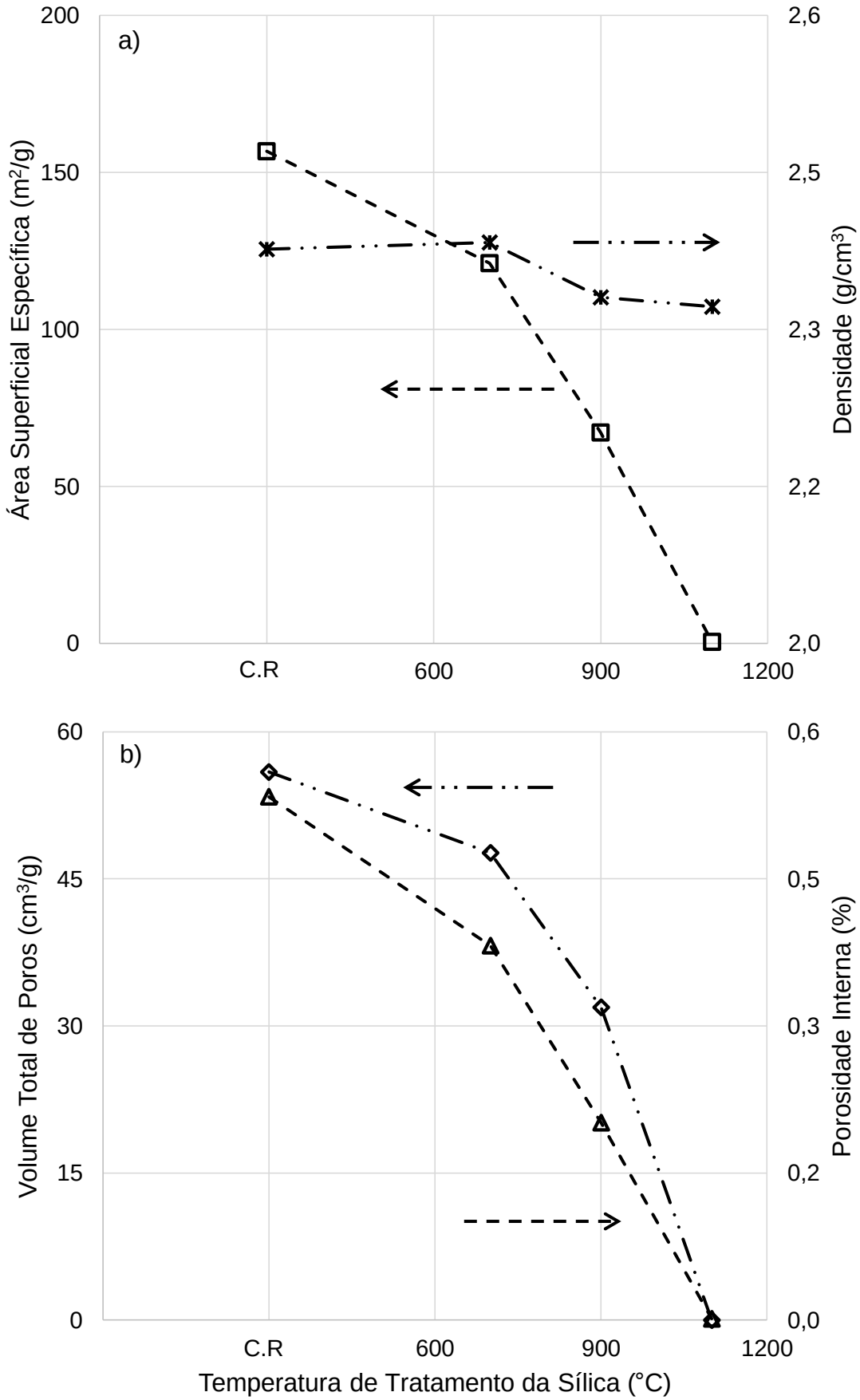

Figura 18: Propriedades físicas das partículas de sílica em função da temperatura de tratamento. a) Área Superficial Específica (ASE) e Densidade; b) Volume Total de Poros e Porosidade Interna.

A difração de DRX mostrou que a cristalização da sílica amorfa em cristobalita foi observada somente para as amostras tratadas a 1100°C (Figura 20). Embora o quartzo seja a fase cristalina mais estável da sílica em temperaturas inferiores a 867°C, não se verificou tal transformação. A literatura sugere (SOSMAN, p. 178-187, 1965) que a transformação direta de sílica amorfa para quartzo não acontece sem a presença de aditivos ou "mineralizadores". Acima dessa temperatura pode acontecer a transformação, no entanto o quartzo se comporta como fase instável. Em temperaturas entre 867°C e 1470°C, é esperado que se formasse a fase cristalina tridimita, porém essa transformação direta depende da presença de um fluxo ou solventes. Já a cristobalita deveria ser formada apenas em temperaturas acima de 1470°C. No entanto, mesmo abaixo dessa temperatura, como não se verificou as condições para formação da fase tridimita, ocorreu a transformação direta da sílica amorfa em cristobalita, conforme descrito na literatura (SOSMAN, p. 178, 1965). Resultados equivalentes foram registrados na literatura para tipos semelhantes de sílica amorfa (FERNANDES, 2014).

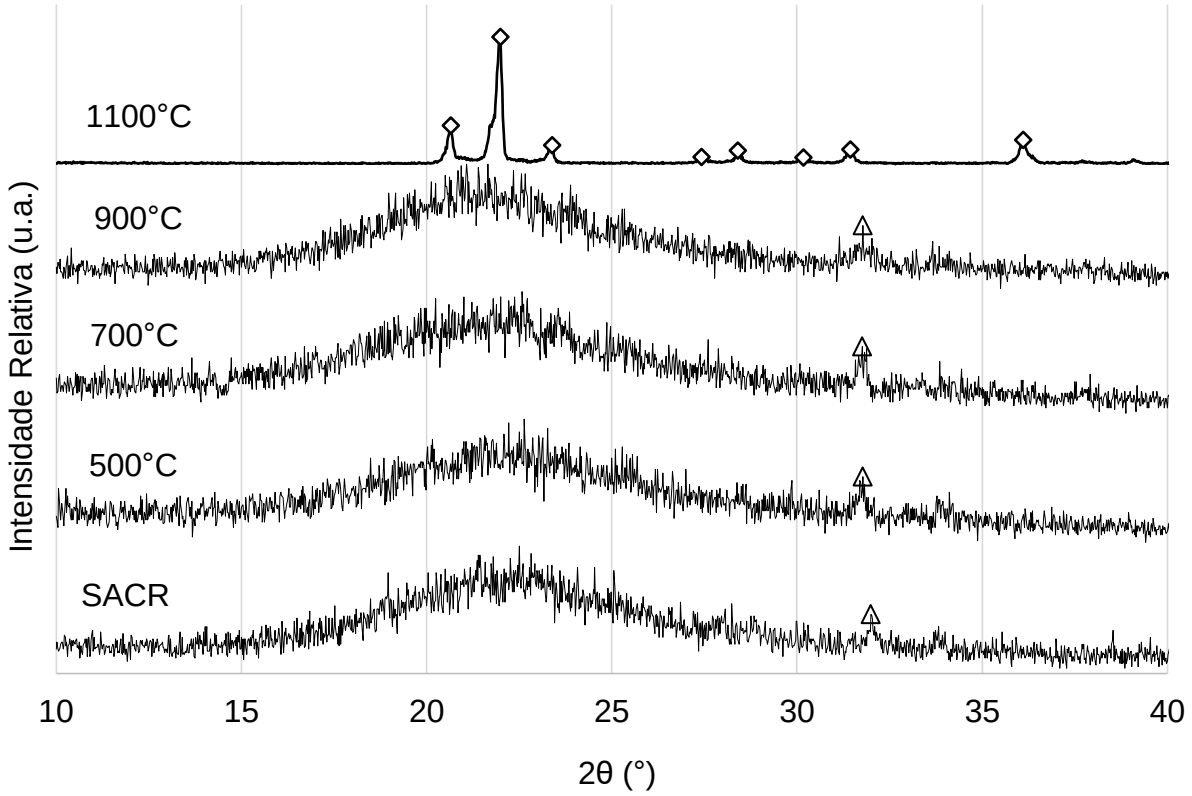

Figura 19: Difratograma de Raios X das amostras de sílica com diferentes pré-tratamentos. (◊ = Cristobalita, JCPDS 39-1425; Δ = Carbeto de Silício, JCPDS 29-1129)

A Figura 21 mostra os perfis de distribuição de tamanho de partículas obtidos. Não se observou relação direta entre os tratamentos e variações nas distribuições. As diferenças observadas tanto para D_{50} das partículas como para agregados são pouco significativas embora indiquem uma coalescência das unidades primárias. As partículas que foram tratadas a 1100°C não puderam ser caracterizadas individualmente, uma vez que sua sinterização e densificação já haviam se iniciado (Fig. 17c e Fig. 17d).

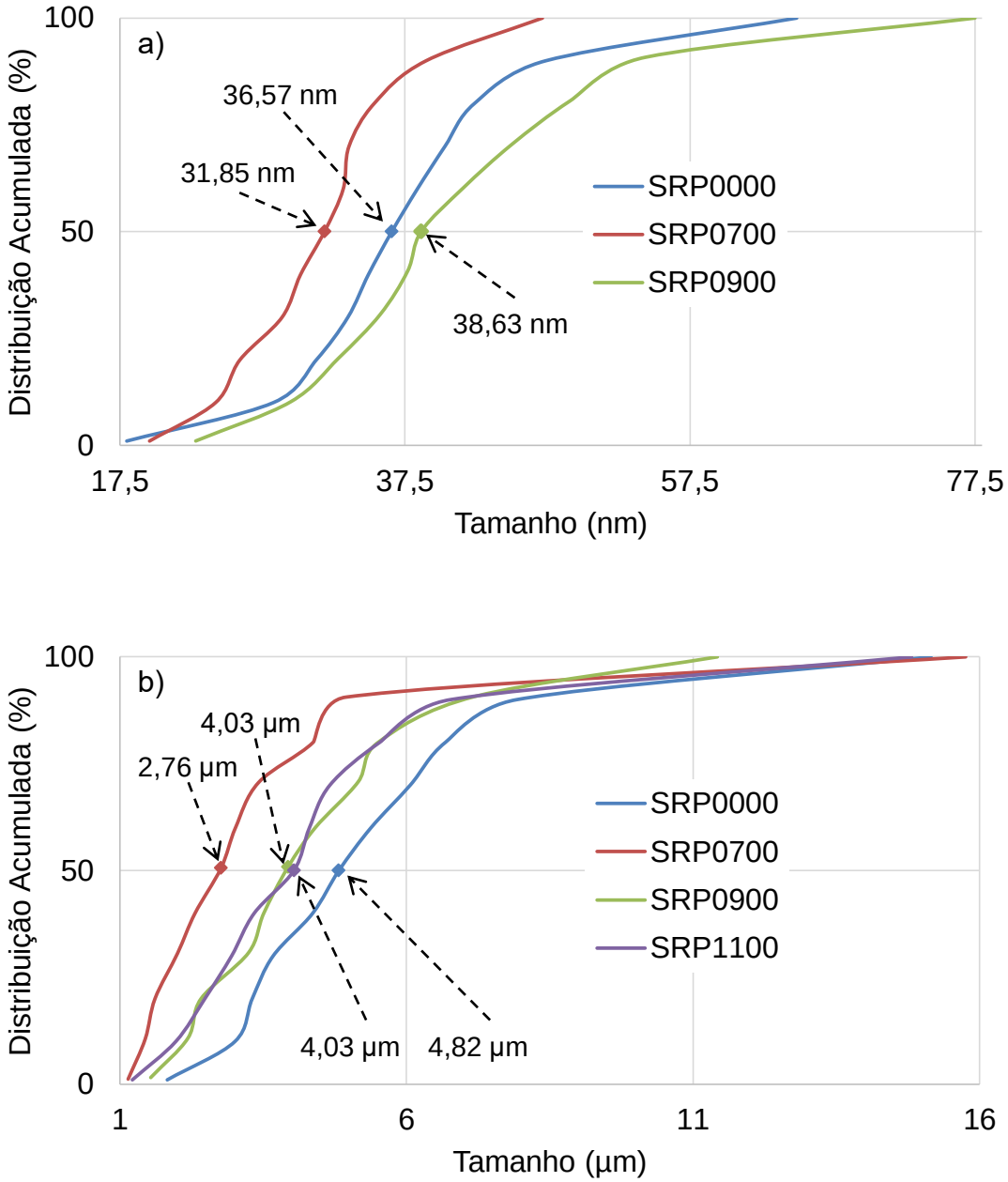

Figura 20: Distribuição de tamanho de (a) partículas e (b) agregados. Destaque para o D_{50} apresentado por cada amostra.

Essa redução nas propriedades de superfície apresenta correlação direta com a formação de mulita, discutida posteriormente, uma vez que quanto maior a área superficial das partículas, mais rápida e efetivamente se dará a reação para formação dessa fase.

4.3 Estruturas cerâmicas obtidas a partir de alumina calcinada e sílicas tratadas em diferentes temperaturas

A Figura 22 apresenta os resultados de variação dimensional sofrida durante aquecimento até 1500°C para cada uma das composições. Nota-se, com o aumento da temperatura de pré-tratamento das partículas de sílica, que as contrações tendem a diminuir. O comportamento de contração observado entre 300°C e 900°C, na amostra MSR0000 é indicativo da ocorrência de sinterização intra-partícula e está coerente com o observado com a redução do volume total de poros (Fig. 18b) à medida que os pré-tratamentos térmicos tiveram sua temperatura aumentada.

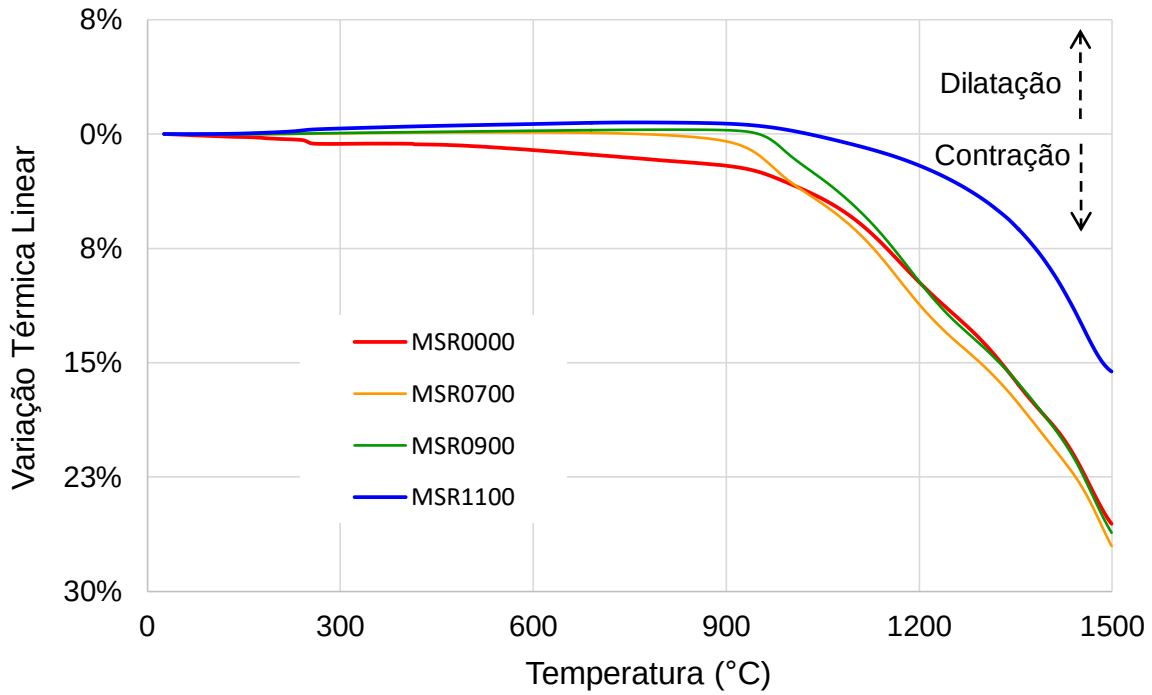

Figura 21: Variação térmica linear das composições testadas durante aquecimento.

Destaca-se o comportamento das amostras MSR0000 e MSR1100. Na primeira, observa-se um evento térmico ocorrendo pouco antes da marcação dos 300°C, possivelmente indicando a saída de água. Embora todas as amostras

tenham passado pelo processo de secagem a 120°C após a homogeneização em moinho de esferas, essa amostra de sílica sem pré-tratamento tem a maior ASE, possivelmente retendo água. Na segunda, houve uma expansão térmica das matérias-primas típica de sistemas sem reações, e somente após os 900°C observa-se a contração indicando densificação por sinterização com a formação de mulita.

A Figura 23 apresenta os resultados mecânicos obtidos das amostras preparadas de acordo com os itens 3.4 e 3.5 e sinterizadas a 1100°C, 1300°C e 1500°C. Um primeiro comportamento que se observa, e é bem conhecido da literatura (KANG, 2005), é que conforme a temperatura de sinterização cresce mais elevados são os níveis das propriedades mecânicas, indicando maior eficiência do processo de sinterização e melhor união entre as partículas (da Fig. 23a) para a Fig. 23c)). Por outro lado, não significa, necessariamente, que a reação de obtenção de mulita esteja ocorrendo. A análise das amostras sinterizadas a 1100°C (Fig. 23a) mostra a relação da ASE com as propriedades mecânicas; à medida que a ASE diminui, em função do pré-tratamento, menores são as propriedades, uma vez que a sinterização das partículas é um processo de superfície. Analisando-se uma mesma temperatura de sinterização (1500°C, por exemplo), as diferenças apresentadas são menos expressivas. Neste caso, níveis semelhantes de propriedades mecânicas foram atingidos (Fig. 23c), sem que houvesse grande contração do corpo de prova (Fig. 22), indicando uma forma de tornar o processamento e tais propriedades menos suscetíveis à variabilidade imposta pelas sílicas amorfas sintéticas. Pode-se observar ainda, que quanto maior for a temperatura de sinterização, menor é o efeito do pré-tratamento sobre as propriedades mecânicas.

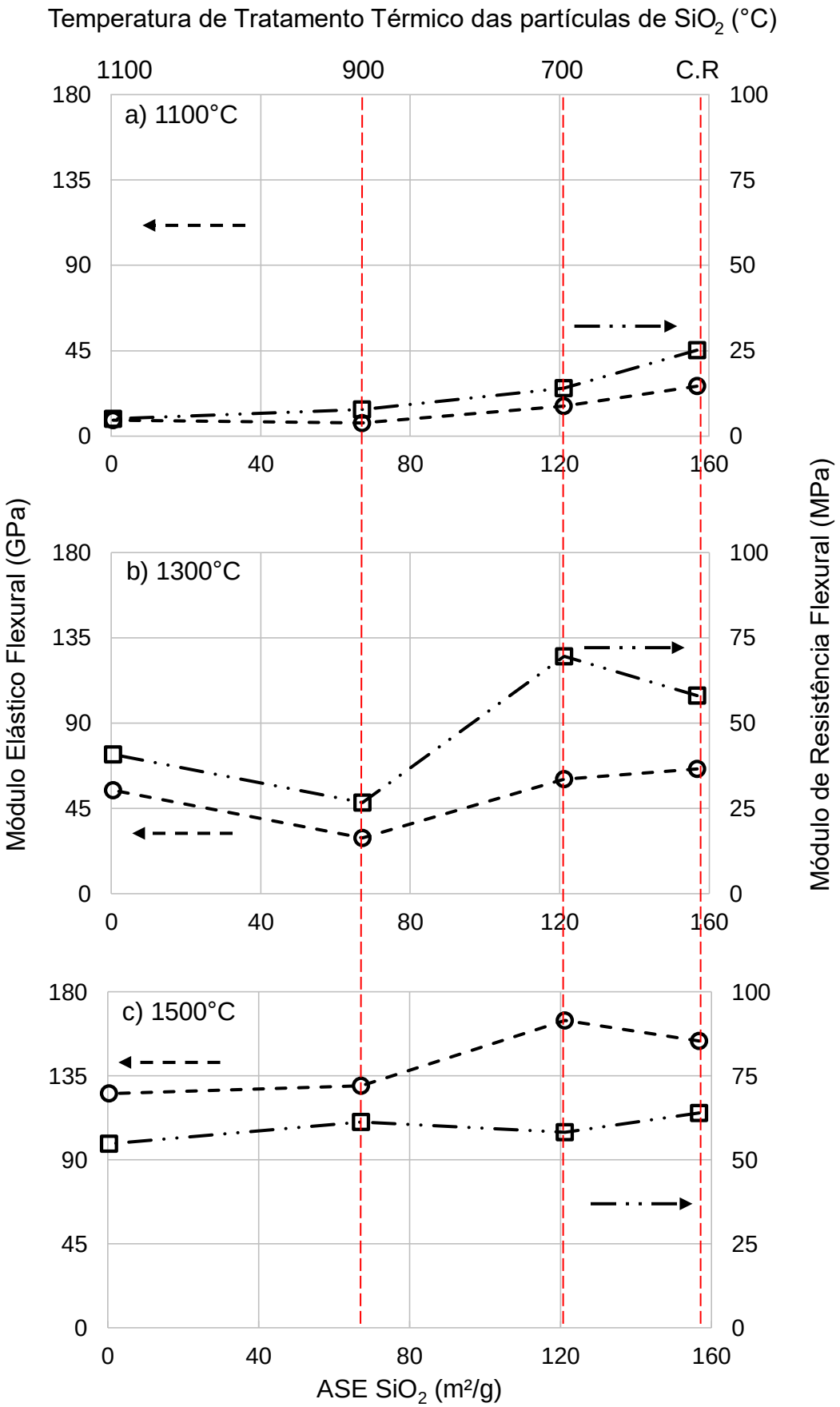

Figura 22: Resultados mecânicos das estruturas cerâmicas obtidas a partir de alumina e sílica tratada em diferentes temperaturas e sinterizadas a: (a) 1100°C, (b) 1300°C e (c) 1500°C.

A Figura 24 apresenta os resultados porosidade total geométrica (PTG), calculados de acordo com a Equação 20, e mostra a correlação com as temperaturas do pré-tratamento.

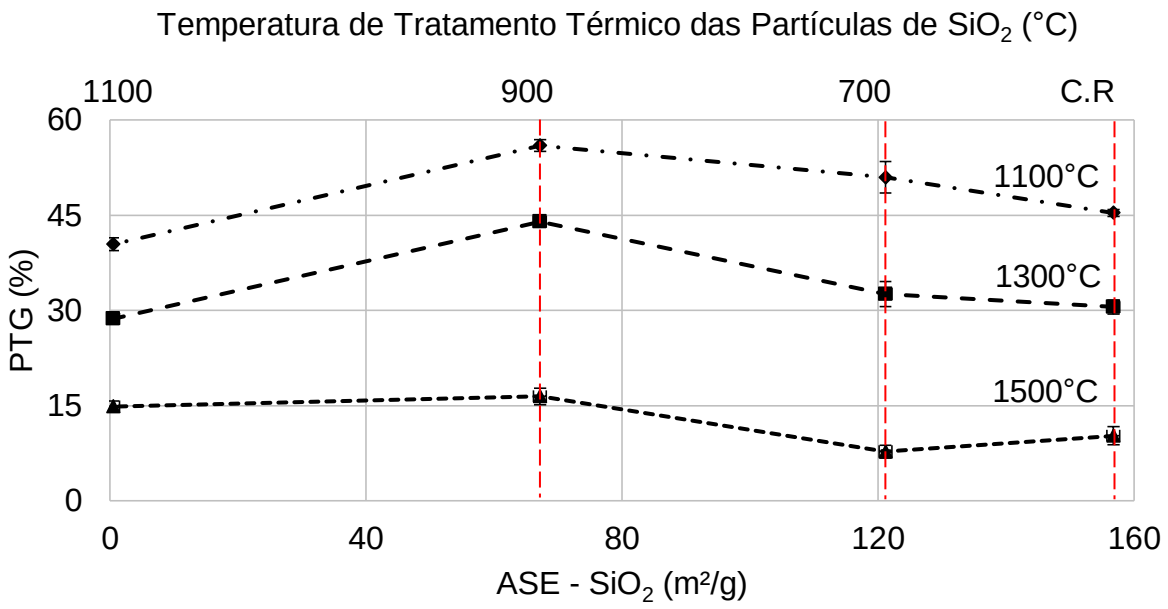

Figura 23: Porosidade total geométrica das amostras obtidas por sinterização nas temperaturas de 1100°C, 1300°C e 1500°C mostrada em função da ASE da sílica após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Para as amostras sinterizadas a 1100°C, nota-se, na Fig.23, que, de forma geral, a porosidade se manteve elevada sempre, indicando pouca densificação e baixa mulitização; novamente o ganho de propriedade mecânica se observa à medida que a ASE aumenta. Pode-se afirmar que a baixa porosidade apresentada pelas curvas de 1100°C e 1300°C, se deve, em grande parte, à densificação prévia sofrida pelas partículas de sílica durante o pré-tratamento, e não à sinterização posterior do corpo de prova. Por isso não se observa ganho de propriedade mecânica, já que não havia coesão entre as partículas.

Para as amostras tratadas a 1300°C, observa-se (Fig. 23) um pico de porosidade apresentado pelos corpos de prova que receberam sílica pré-tratada a 900°C, coincidindo com uma queda acentuada nas propriedades mecânicas. A mesma tendência de aumento das propriedades em função da menor porosidade e, consequentemente, melhor sinterização e mulitização se observa para as amostras moldadas com sílica preparada com pré-tratamento mais ameno ou nenhum.

É possível observar que as amostras sinterizadas em maiores temperaturas apresentam menores níveis de porosidade. Esse resultado se deve a maior densificação do material, proporcionada por temperaturas elevadas. Comparando com a Figura 22, é possível relacionar as propriedades mecânicas com o nível de porosidade apresentado pelas amostras. Para aquelas sinterizadas a 1500°C, nota-se uma estabilidade (Fig. 22c e Fig. 23) entre os dois primeiros pontos do gráfico, seguida de uma queda na porosidade e respectivo aumento nas propriedades mecânicas. Isso reforça a hipótese de que as partículas sofreram melhor sinterização e mulitização nos casos em que a sílica amorfa não recebeu pré-tratamento, ou esse pré-tratamento não foi muito acentuado.

Na Figura 25, são apresentados os resultados de DRX após sinterização em diferentes temperaturas. Nas amostras que foram sinterizadas a 1100°C é possível notar a presença de sílica que não foi cristalizada pela observação de uma banda na região $2\theta \approx 20°$ (Fig. 25a, 25b e 25c). A sinterização teve duração de 3 horas, que não foi suficiente para promover a cristalização durante a sinterização. O pré-tratamento feito a 1100°C causou a cristalização da sílica (Fig. 25d) o que se observa nessa região são picos cristalinos de cristobalita e tridimita, indicando a condição inicial em que a sílica foi adicionada à mistura de matérias-primas. Pode-se observar ainda que em nenhuma das amostras está presente a fase mulita, o que significa que a temperatura de 1100°C não foi suficiente para sua formação.

De forma geral, analisando as amostras sinterizadas a 1300°C, nota-se que também não houve formação de mulita. Percebe-se, ainda, um pico bastante intenso na mesma região dos $2\theta \approx 20°$ (Fig. 25a, 25b e 25c) onde anteriormente se encontrava o halo indicativo de fase amorfa do material, indicando a cristalização da sílica antes da formação de mulita, durante a sinterização. Na amostra preparada com sílica pré-tratada a 1100°C e sinterizada a 1300°C (Fig. 25d), o que se observa é uma redução dos picos correspondentes à sílica cristalina em comparação com a mesma amostra na condição de sinterização à 1100°C. As fases cristalinas da sílica continuam presentes, indicando que o tratamento a 1300°C por 3 horas não foi suficiente para sobrepor os efeitos do pré-tratamento.

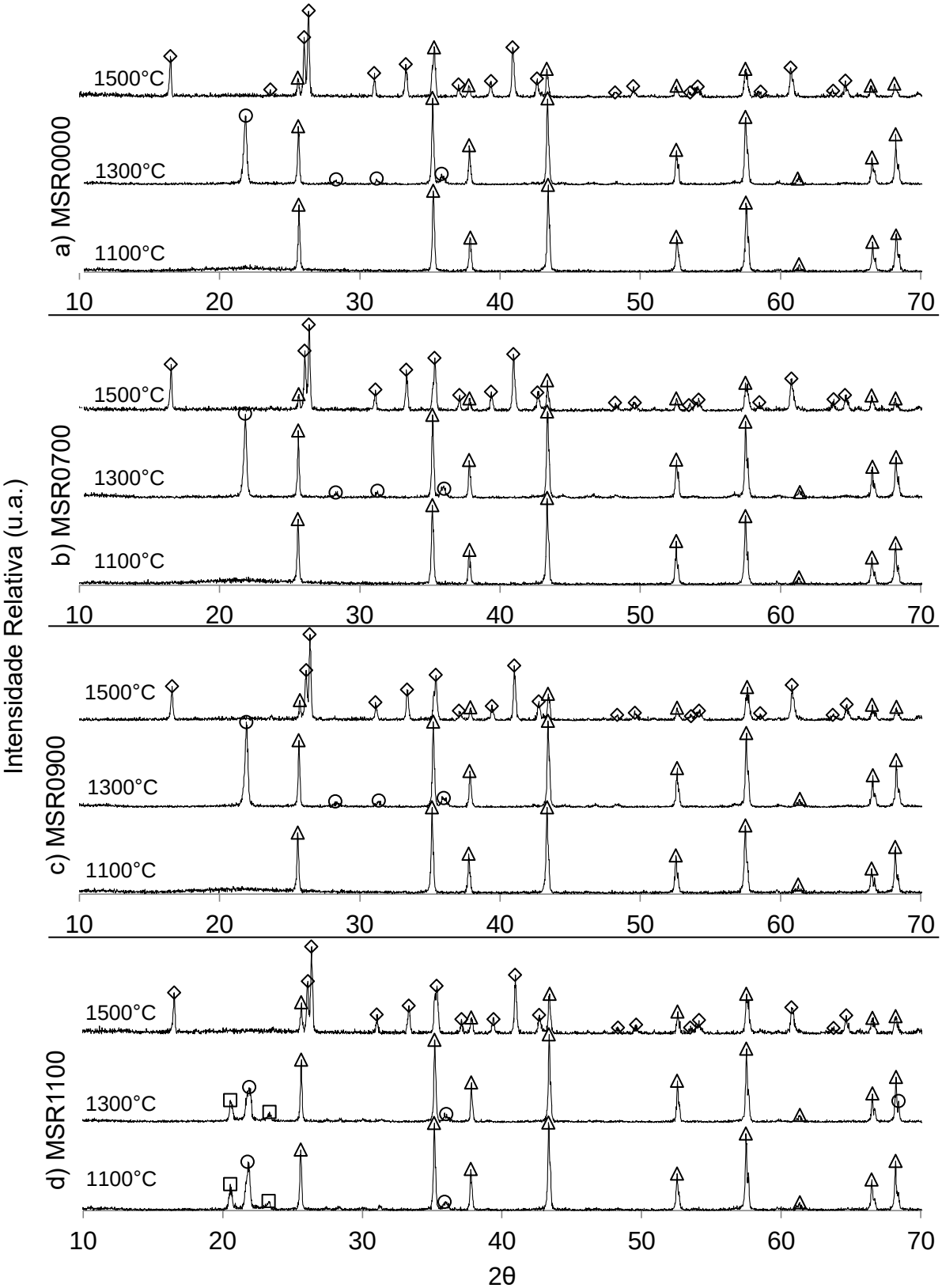

Figura 24: Difratogramas de Raios X das diferentes composições testadas e sinterizadas a 1100°C, 1300°C e 1500°C durante 3 horas contendo alumina calcinada e: a) Sílica sem pré-tratamento; b) Sílica pré-tratada a 700°C; c) Sílica pré-tratada a 900°C; d) Sílica pré-tratada a 1100°C. (□ = Tridimita, JCPDS 42-1401; ○ = Cristobalita, JCPDS 39-1425; ◊ = Mulita, JCPDS 02-0428; Δ = α-Al_2O_3, JCPDS 46-1212)

Durante a sinterização das amostras a 1500°C, observou-se a formação de mulita para todas as amostras. Na amostra tratada a 1100°C é mais forte a presença de resíduos das matérias-primas, mostrando que a formação de mulita não se deu de forma completa. Apesar da temperatura de sinterização nesse caso ser suficiente para que a reação entre a alumina e mulita se complete, as diferenças nas propriedades físicas das matérias-primas, causadas inicialmente, fez com que a velocidade de reação (difusão no estado sólido) diminua à medida que a ASE e VTP caem. Sendo assim, para a que a reação ocorresse por completa, seria necessário que o tratamento em altas temperaturas fosse prolongado.

É possível notar que o comportamento mecânico apresentado e discutido anteriormente é coerente com a microestrutura formada após sinterização dos corpos de prova estudados. À medida que a ASE sofre redução, mais lentamente acontece a reação de formação de mulita, mais lentamente se dá a sinterização e consequentemente menores são os valores das propriedades mecânicas. Outro efeito que pode ser discutido nos difratogramas é o da temperatura de sinterização das amostras: quanto maior a temperatura, mais completa será a reação de formação de mulita e melhor será a sinterização.

A Figura 26 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas após ensaio de flexão para exame da superfície de fratura. Nela é possível observar o efeito da temperatura de sinterização e o efeito da temperatura de pré-tratamento da sílica sobre a formação de mulita a uma mesma temperatura. Com o aumento da temperatura de pré-tratamento, analisando a coluna das amostras sinterizadas a 1100°C, é possível perceber o desaparecimento dos agregados de sílica, indicando a redução de porosidade pela sinterização intra-partícula. Na coluna das amostras sinterizadas a 1300°C, observa-se o aparecimento de fase líquida permeando a estrutura. Esse resultado está coerente com o diagrama apresentado, em que a formação do líquido eutético ocorre a 1260°C. Já na coluna da sinterização a 1500°C, a fase líquida fica mais contínua à medida que a temperatura do pré-tratamento aumentou. Também é possível observar a presença de cristais alongados de mulita (COMER, 1960; COMER, 1961). Para essas amostras, a formação da mulita se deu em meio com excesso de sílica, provocado pela fusão do líquido, para então começar a difusão dos íons alumínio. Neste caso, o equilíbrio da reação de mulitização foi alcançado, e, para que esta avançasse, seria necessário a sinterização em temperaturas maiores, de

acordo com a revisão apresentada (SCHNEIDER et al., 1994)

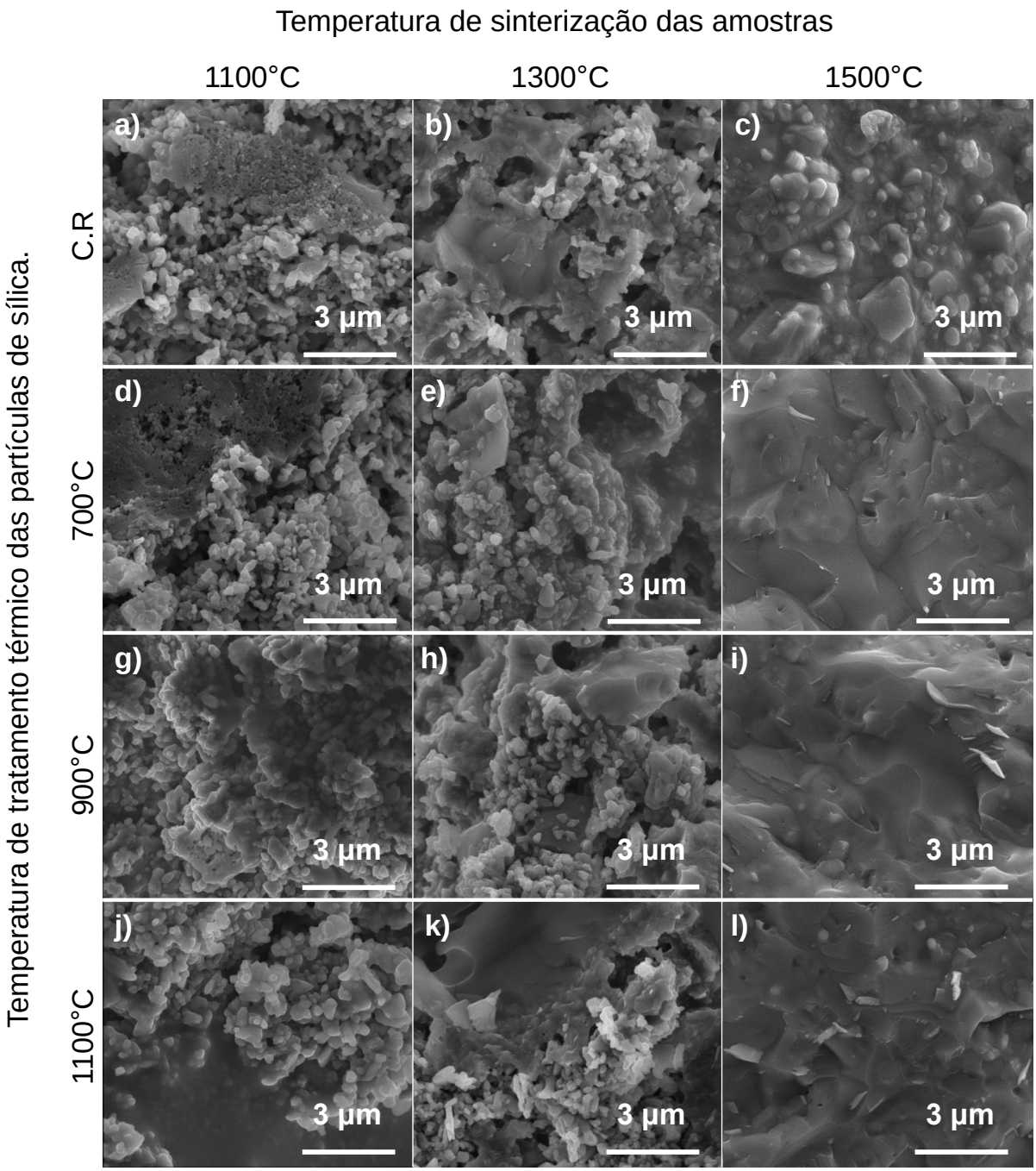

Figura 25: Microscopias eletrônicas de varredura. As linhas (horizontais) indicam os pré-tratamentos aplicados às partículas de sílica, e as colunas (verticais) representam as temperaturas de sinterização empregas para consolidação dos corpos de prova prensados.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o efeito das propriedades físicas iniciais das matérias-primas, alumina calcinada e sílica precipitada, na obtenção de mulita "*in situ*". Inicialmente pôde-se concluir que as propriedades físicas das matérias-primas puderam ser alteradas por meio de tratamentos térmicos. As partículas de sílica (SRP) sofreram acentuada redução de ASE, variando de 160 m²/g até valores próximos de 0,5 m²/g, à medida em que a temperatura do tratamento térmico foi aumentada até 1100°C durante 5h. Isso ocorreu devido à redução do volume total de poros. É possível que, ao introduzir outras variáveis no pré-tratamento, como tempo de permanência em alta temperatura, taxa de aquecimento e temperatura de tratamento, outros possíveis diferentes níveis de alterações fossem alcançados.

No procedimento para obtenção de mulita "*in situ"* foi possível perceber o efeito das alterações causadas nas matérias-primas sobre a reação das partículas de sílica e de alumina. Ao observar os resultados apresentados por amostras sinterizadas em uma mesma temperatura, notou-se que as diferenças foram causadas pelo pré-tratamento: quanto maior a temperatura empregada, mais profundas as alterações sofridas pelas partículas, e menos eficiente foi a reação de mulitização. Esse comportamento está relacionado ao fato da reação de mulitização ser favorecida pela formação de líquido, onde a difusão dos átomos é mais rápida. A formação desse líquido é originada pela sílica, e à medida que a ASE diminui, ela ocorre em maior temperatura. No extremo dos pré-tratamentos aplicados, em que as partículas de sílica sofreram cristalização, essa fusão não ocorreu já que a temperatura de fusão da cristobalita é superior a 1800°C. Neste caso, a interdifusão no estado sólido dos átomos ocorreu pela reduzida superfície das partículas e a velocidade com que ocorrerá diminui. Por outro lado, à medida que a temperatura de sinterização aumentou houve uma compensação do efeito da redução da área, já que maior formação de líquido pôde ser alcançada e os átomos ganharam bastante mobilidade, sendo o processo de formação de mulita menos dependente das condições iniciais das partículas.

Outro ponto importante é que o tratamento prévio da sílica reduziu a contração de sinterização que é um problema sério para o projeto de peças. Os resultados mostram ainda que, devido ao processamento utilizado, foi possível obter

estruturas com propriedades mecânicas semelhantes, partindo-se de matérias-primas muito diferentes.

6 REFERÊNCIAS

AKSAY, L. A; DABBS, D. M., SARIKAYA, M.; "**Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications**". Journal of the American Ceramic Society, v. 74, n°10, p. 2343-2358, 1991.

AKSAY, L. A; PASK, J. A. "**Stable and Metastable Phase Equilibria in the System Al_2O_3**". Journal of the American Ceramic Society, v. 58, p. 507-512, 1975.

ALESSI, A., AGNELLO, S., IOVINO, G., BUSCARINO, G., MELODIA, E.G., CANNAS, M., GELARDI, F.M.; "**Thermally induced structural modifications and O_2 trapping in highly porous silica nanoparticles**", Materials Chemistry and Physics, v. 148, p. 956-963, 2014.

ANGGONO, J.; "**Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis**", Journal Teknik Mesin, v. 7, n. 2, p. 1-10, 2005.

KINGERY, "**Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**", Ed.: John Wiley & Sons, 1996.

BOWEN, N.L.; GREIG, J. W. "**The system $Al_2O_3.SiO_2$**". Journal of the American Ceramic Society, v. 7, p. 238-249, 1924.

BOYD, F. R.; ENGLAND, J. L.; "**The Quartz-Coesite Transition**", Journal of Geophysical Research, v. 65 (2), p. 749-756, 1960.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; "**Adsorption Gases in Multimolecular Layers**". P. 309-319, Washington: Journal of the American Chemical Society, Vol. 60 (2), 1938.

CAMERON, W. E. "**Mullite: A substituted Alumina**". American Mineralogist, v. 62, n°7-8, p. 747-755, 1977.

CHAUDHURI, S. P.; PATRA, S. K.; CHAKRABORTY, A. K.; "**Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite**". Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 2941-2950, 1999.

COMER, J. J.; "**Electron microscope studies of Mullite development in fired Kaolinites**", Journal of the American Ceramic Society, v. 43, n. 7, p. 378-384, 1960.

COMER, J. J.; "**New Electron-Optical data on the Kaolinite-Mullite transformation**", Journal of the American Ceramic Society, v. 44, n. 11, p. 561-563, 1961.

DASTOL, M.; TVEIT, H.; DINGSOYR, E. Q.; RONNING, P.; HARSAKER, S.; (Elkem A/S-NO), PI patent 9407106-3A, 19 Jul., 1994.

FERNANDES, L., "**Formação de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) "in situ" a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS's)**", 2014, 67 p, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FERNANDES, L., ARRUDA, C.C. de, SOUZA, A.D.V., SALOMÃO, R., "**Characterization of Synthetic Amorphous Silica (SAS) Used in the Ceramics Industry**", Interceram, v. 63, p. 220-224, 2014.

FIELITZ, P.; BORCHARDT, G.; SCHNEIDER, H.; SCHMUCKER, M.; WIEDENBECK, M.; RHEDE, D.; "**Self-Diffusion of Oxygen in Mullite**". Journal of the Ceramic Society, v. 21, p. 2577-2582, 2001.

FISCHER, R. X., GAEDE-KÖHLER A., BIRKENSTOCK J., SCHNEIDER, H., "**Mullite and Mullite-type Crystal Structures**", International Journal of Materials Research, v. 103, n. 4, p. 402-407, 2012.

FISCHER, R. X., SCHNEIDER, H., "**The Mullite-Type Family of Crystal Structures**", p. 1-46 in Mullite, Edited by H. Schneider and S. Komarneni. WILEY-VCH, Weinheim, 2005.

GARCIA, A. Ensaio de Flexão. In: **Ensaios dos Materiais**, 2ª ed., Rio de Janeiro, LTC, 2012. cap. 6, p. 172-197.

GERMAN, R. M.; "**Fundamentals of Sintering**". Engineering Materials in Handbook; Ed. S. Schneider, ASM International USA, v. 4, p. 260-269, 1991. – SINTERIZAÇÃO GERMAN, R. M.; 2009.

GEROTTO, M. V., "**Concretos refratários aluminosos com matrizes mulíticas pela adição de microssílica caulim ou metacaulim**", Dissertação de Mestrado, São Carlos, EdUFSCAR, 2000.

GEROTTO, M. V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C.; "**Utilização de caulim e metacaulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes**". Cerâmica, v. 46, n. 300, p. 200-209, 2000.

HAHN, B. R.; JOHNSON, E. L., MELAIYE, A. M.; JIANG, B.; KINSEY, R. A.; (The Goodyear Tire & Rubber Company-US) US 8, 440, 750 B2, 14 Mai, 2013.

HART, L. D. "**Alumina chemicals: science and technology handbook**" Ed.: The American Ceramic Society, 1990.

HERCULANO, G. E. G. C. "**Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**". 2007. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HLAVÁC, J.; "**Silicon Dioxide. In: The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction"**. Glass Science and Technology 4. Editora: Elsevier, p.13-20, 1983.

ILER, R. K.; "**The chemistry of silica**", Wiley, New York, 1979.

ILER, R. K.; "**The colloid chemistry of silica and silicate**", Ithaca, New York, 1979.

JAYMES, I.; DOUY, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, P. J.; "**Characterization of Mono- and Diphasic Mullite Precursor Powders Prepared by Aqueous Routes. ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR Spectroscopy Investigations".** Journal of Materials Science, v. 31, p. 4581-4589, 1996.

KANG, S-J. L.; "**Sintering: densification, grain growth and microstructure**", Ed.: Butterworth-Heinemann, 2005.

KANKA, B.; SCHNEIDER, H.; "**Sintering Mechanisms and Microstructural Development of coprecipitated mullite**". Journal of Materials Science, v. 29, p. 1239-1249, 1994.

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**", 2017, 119 p, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

KLEEBE, H. J.; SIEGELIN, F.; STRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G.; "**Conversion of Al_2O_3-SiO_2 powder mixtures to 3:2 Mullite following the stable or metastable phase diagram**". Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 2521-2533, 2001.

KLOBES, P.; MEYER, K.; MUNRO, R. G.; "**Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials**". Washington: U.S. Government Printing Office, 2006.

LANGMUIR, I. "**The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**". Journal of the American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEDBETTER, H.; KIM, S.; BALZAR, D. "**Elastic Properties of Mullite**". Journal of the American Ceramic Society, v. 28, p. 1025–1028, 1998.

LIU, K., THOMAS, G.; "**Time – Temperature – Transformation curves for Kaolinite α-Alumina**", Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n. 6, p. 1545-1552, 1994.

LIU, N.; HUO, K.; MCDOWELL, M. T.; ZHAO, J.; CUI, Y.; "**Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicone for high performance Li-ion battery anodes**", Scientific Reports, 3 (1919), p. 1-7, 2013.

MA, X.; ZHOU, B.; GAO, W.; QU, Y.; WANG, L.; WANG, Z.; ZHU, Y.; "**A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash**" Powder Techn., 217, p. 497-501, 2012.

MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C.; "**Mulitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão**", Revista Cerâmica, v. 56, p. 386-375, 2010.

MAH, T., MAZDIYASNI, K.S., "**Mechanical Properties of Mullite**", Journal of the American Ceramic Society, v.16, p. 699-703, 1983.

MAHI, F. T., KWON, O-H; "**Liquid phase sintering: Ceramics**", Elsevier, 2016.

MEIJA, J.; COPLEN, T. B.; BERGLUND, M.; BRAND, W. A.; DE BIÈVRE, P.; GRÖNING, M.; HOLDEN, N. E.; IRRGEHER, J.; LOSS, R. D.; WALCZYK, T.; PROHASKA, T.; "**Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report**", Pure and Applied Chemistry, 88 (3), p. 293-306, 2016.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.;SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; "**Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate**", Cerâmica, 54, p. 245-252, 2008.

MOERTERS, M.; JACOBSEN, H.; SCHUMACHER, K.; (Degussa AG, Duesseldorf-DE), US Patent 7 541 014 B2, 02 Jun, 2009.

MONTANARO, L.; TULLIANI, M.; PERROT, C.; NEGRO, A.; "**A Sintering of Industrial Mullites**". Journal of the European Ceramic Society, v. 17, p. 1715-1723, 1997.

MONTEIRO, R. R..; "**Obtenção de Mulita a partir do mineral Topázio**", 2003, 84 p, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). REDEMAT/UFOP, 2003.

MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M.; "**Preparação de mulita a partir do mineral topázio**", Revista Cerâmica, v. 50, p. 318-323, 2004.

NOVOTNY, R.; HOFF, A.; SCHUERTZ. J.; (Henkel Kommandit-Geesellschaft Auf Aktien.-DE), WO 90/08733, 09 Ago, 1990.

OSAWA, C. C.; "**Efeito do pH e da ureia na síntese de mulita pelo método sol-gel, a partir de sóis de sílica e alumina**", 2004, 116 p., Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, 2004.

PROCHAZKA, S.; KLUG, F. J.; "**Infrared-transparent mullite ceramic**". Journal of the American Ceramic Society, v. 66, n° 12, p. 874-880, 1983.

RAHAMAN, M. N. "**Ceramic Processing and Sintering**", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc: New York; 2003.

RAJENDRAN, S.; ROSSELL, H. J.; "**Coprecipitation-derived mullite and mullite-zirconia composites**", Journal of Materials Science v. 26 (21), p. 5815-5822, 1991.

RANI, D. A., JAYASEELAN, D. D., GNANAM, F. D., "**Densification behavior and microstructure of gel-derived phase-pure mullite in presence of sinter additives**", Journal of the European Ceramic Society, v. 21 (12), p. 2253-2257, 2001.

RANKIN, G. A.; MERWIN, H. E.; "**The ternary system MgO-Al_2O_3-SiO_2**" American Journal of Science, v. 45 (4), p. 301-325, 1918.

REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M.; "**Preparation of silica from rice husks**", Journal of the American Ceramic Society, v. 79 (8), p. 2012-2016, 1996.

REINHARDT, H.; ABITZSCH, G.; (Henkel Kommandit-Geesellschaft Auf Aktien.-DE), 0 306 828 A3, 01 Set, 1988.

RISBUD, S. H.; PASK, J. A.; "**Mullite crystallization from SiO_2-Al_2O_3 melts**", Journal of the American Ceramic Society, v. 61 (1), p. 63-67, 1978.

RODGERS, K. A., GREGORY, M. R., BARTON, R.; "**Bayerite, Nordstrandite, Gibbsite, Brucite, and Pseudobohemite in discharged caustic waste from Campbell Island, Southwest Pacific**", Clays and Clay Minerals, v. 39, n. 1, p. 103-107, 1991.

SALOMÃO, R., FERREIRA, L. V., OLIVEIRA, I. R., SOUZA, A. D. V., CORRER, W. R.; "**Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA_6) ceramics formed *in situ* from calcined alumina and calcium carbonate aggregates**", Journal of the European Ceramic Society, v. 36, p. 4225-4235, 2016.

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

SARUBAN, B., ALBERS, W., SCHNEIDER, H., KAYSSER, W. A.; "**Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/α-Al_2O_3 and amorphous SiO_2/α-Al_2O_3**", Journal of the European Ceramic Society, v. 20 (14-15), p. 2519-2525, 2000.

SARUBAN, B.; Voβ, U.; SCHNEIDER, H.; "**Solid-Solution Range of Mullite up to 1800°C and Microstructural Development of Ceramics**", Journal of Material Science, v. 29, p. 3261-3268, 1994.

SCHAAL, S.; CORAN, A. Y.; MOWDOOD, S. K.; (Pirelli Pneumatici S.P.A.-IT) WO

01/64782 A1, 07 Set, 2001.

SCHNEIDER, M., OKADA, K., PASK, J. A.; "**Mullite and Mullite Ceramics**" Ed.: John Wiley & Sons, Nova York, EUA, p. 83-145, 1994.

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

SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A.; "**Teoria de sinterização por fase sólida; Uma análise crítica de sua aplicação**". Revista Cerâmica, v. 44, p. 171-176, 1998.

SOSMAN, R.B., "**The Phases of Silica**", Rutgers, 1965.

SOUZA, A.D.V., ARRUDA, C.C., FERNANDES, L., ANTUNES, M.L.P., KIYOHARA, P.K., SALOMÃO, R., "**Characterization of aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics**", Journal of the European Ceramic Society, vol. 35, p. 803-812, 2015.

Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration; designation: E 1876 – 07. **ASTM International**, 2007. 15 p.

SWAMY, V., SAXENA, S. K., SUNDMAN, B., ZHANG, J., "**A thermodynamic assessment of silica phase diagram**", Journal of Geophysics Research, v. 99, p. 11787–11794, 1994.

THOMMES, M. et al. "**Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**", Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TORRECILLAS, R.; CALDERÓN, J. M.; MOYA, J. S.; REECE, M. J.; DAVIES, C. K. L.; OLAGNON, C.; FANTOZZI, G.; "**Suitability of mullite for high temperature applications**", Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 2519-2527, 1999.

WEFERS, K., MISRA, C., “**Oxides and Hydroxides of Aluminum**”, Alcoa Technical Paper, n. 19, Alcoa Laboratories, 1987.

YAN, M. F.; “**Sintering of Ceramics and Metals. Advances in powder technology**”. Ed.: G.Y Chin, American Society Metals, p. 99-133, 1982.

YANG, F., LIN, C., LI, Y., WANG, C. A., “**Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics**”, Mater. Lett., v. 73, p. 36-39, 2012.

ZATTA, L.; “**Caulinita e Haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**”, 2010, 99 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANEXOS

ANEXO 1:

Adsorção de Nitrogênio:

A Área Superficial Específica (ASE) é uma das propriedades físicas mais importantes dos materiais particulados e causa grande impacto no processamento cerâmico. Pode ser descrita como a área de superfície total de uma porção de material com massa ou volume conhecidos. Dessa forma, sua unidade típica é em m^2 de superfície por grama (g) ou cm^3 de material. Na Figura 27 são apresentadas algumas técnicas para medição de ASE, em função do tamanho, ou características, dos poros presentes nos materiais. Entre as possíveis alterações no processamento e microestrutura dos materiais cerâmicos, a ASE impacta diretamente no consumo de dispersantes em suspensões estabilizadas (PANDOLFELLI, 2000), na resposta elétrica de sensores diversos (Vaccari, 1999; Vaccari, 2002), em reações com catalizadores suportados (Vaccari, 1998) e nos processos de densificação e crescimento de grão na sinterização (SOUZA, 2015; SOUZA, 2015; SOUZA, 2016).

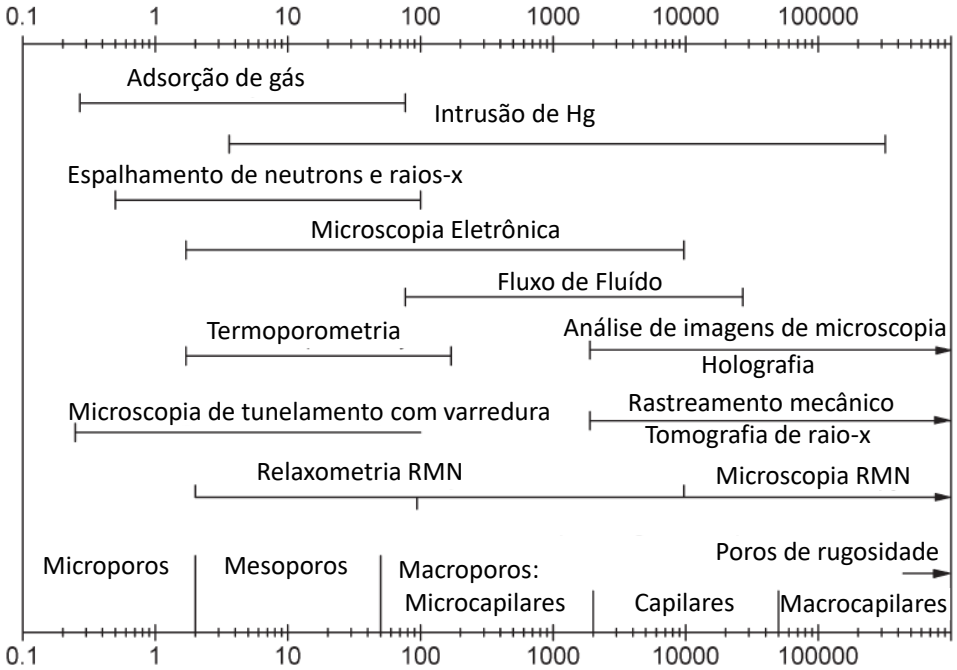

Figura 26: Diferentes técnicas de medição de ASE, em função da classificação do tamanho de poros. Adaptado de KLOBES, et al., 2006.

O método mais utilizado para medir a ASE utiliza a técnica proposta por Brunnauer, Emmett e Teller, em 1938, chamada Teoria de Adsorção Multimolecular, mais conhecida por Método de BET em referência a seus desenvolvedores trata-se de um método matemático que descreve a adsorção física de um gás em uma superfície sólida (BRUNNAUER et al., 1938). Ela relaciona a quantidade de gás adsorvido por meio de sua variação de pressão relativa, com a superfície teórica ocupada por ele. Essa teoria é uma extensão da teoria proposta por Langmuir, em 1916 (LANGMUIR, 1916), que propôs que a adsorção aconteceria em uma única camada e os outros pesquisadores, que seriam múltiplas camadas de gás. O método de BET calcula a área superficial específica (ASE) da amostra por meio do monitoramento da pressão relativa do gás adsortivo dentro da célula de análise contendo uma amostra com massa e volume conhecidos. A Figura 28 mostra uma representação do aparato experimental utilizado para a medida de ASE.

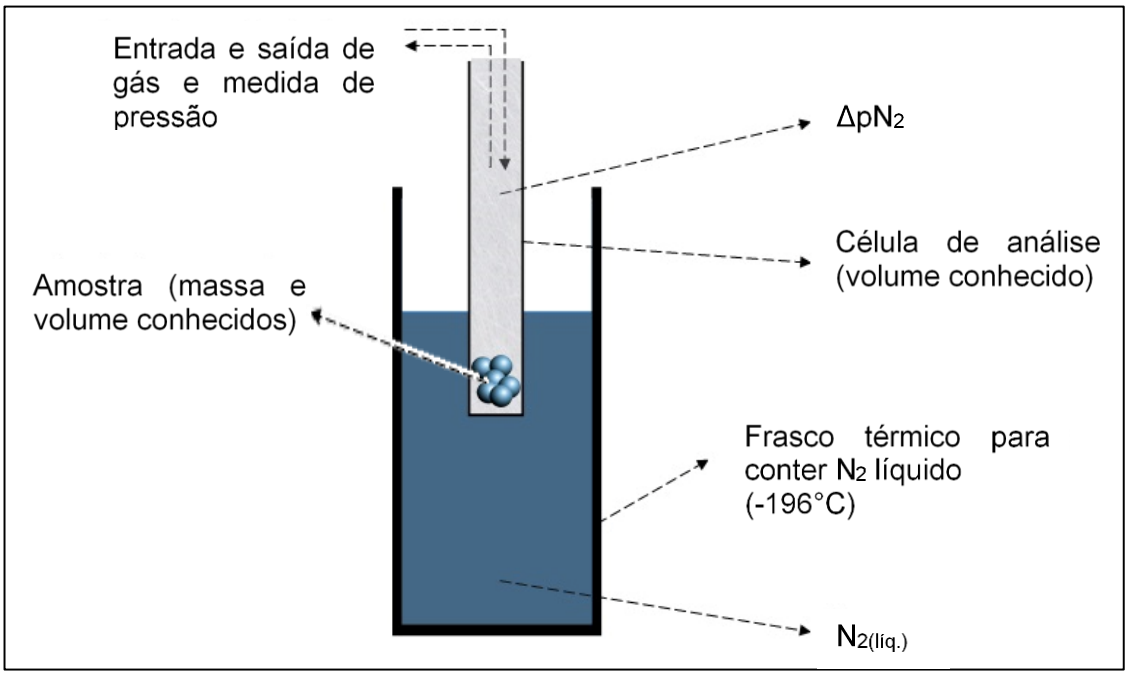

Figura 27: Esquema representativo do aparato experimental utilizado para medidas de ASE. Fonte: autoria própria.

A primeira etapa para aplicação do método é a chamada degasagem da amostra, que ocorre sob vácuo e em temperaturas da ordem de 200 °C por períodos de 1 a 10 h, podendo variar de acordo com as características do material analisado. Esse passo é importante para remover possíveis impurezas voláteis adsorvidas à superfície, como água. Essa etapa deixa a superfície das partículas

livres para receber o contato do gás que será adsorvido.

Durante a preparação da amostra para realização de vácuo, o equipamento calcula a pressão ambiente (p_0), que é utilizada como parâmetro nas equações e também para determinar a quantidade de gás que entra na câmara de análise. A pressão do gás nitrogênio será aumentada até atingir a relação $p/p_0 = 1,0$, sendo "p" a pressão do adsortivo que foi adicionado à câmara. Conhecendo a pressão relativa, o equipamento determina o volume de gás que entrou na câmara. Toda a análise é processada em banho de nitrogênio líquido (T = - 196 °C) para garantir melhor formação das camadas de átomos. Nos casos em que o gás adsortivo não é o nitrogênio, outras temperaturas podem ser utilizadas.

De acordo com a equação de BET (Equação 22), uma relação linear é obtida quando o primeiro membro é plotado *versus* p/p_0.

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad (22)$$

onde W é a massa de gás adsorvida a uma determinada pressão relativa e W_m é a massa de adsorbato necessária para formar um recobrimento da superfície com apenas uma camada.

Dividindo o numerador e o denominador do primeiro membro da equação (23) por "p", obtém-se a Equação (23):

$$\frac{1}{W({}^{p_0}/_{p} - 1)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad (23)$$

A constante C, conhecida como constante de BET, está relacionada com a energia necessária à adsorção da primeira camada. Seu valor é, portanto, uma indicação da interação entre o adsorvente e o adsorbato. Quanto maior o valor de C, maior é a interação entre o gás e a superfície, logo mais facilmente se dá a formação da monocamada e mais eficiente é a medida (ROUQUEROL, 2013).

A linearidade é restrita à pressão relativa $p/p_0 \approx 0,3$, para a maioria dos sólidos quando se usa nitrogênio como adsorbato. A Figura 29 apresenta uma curva

típica fornecida pelo equipamento na medição de ASE a partir da técnica de BET.

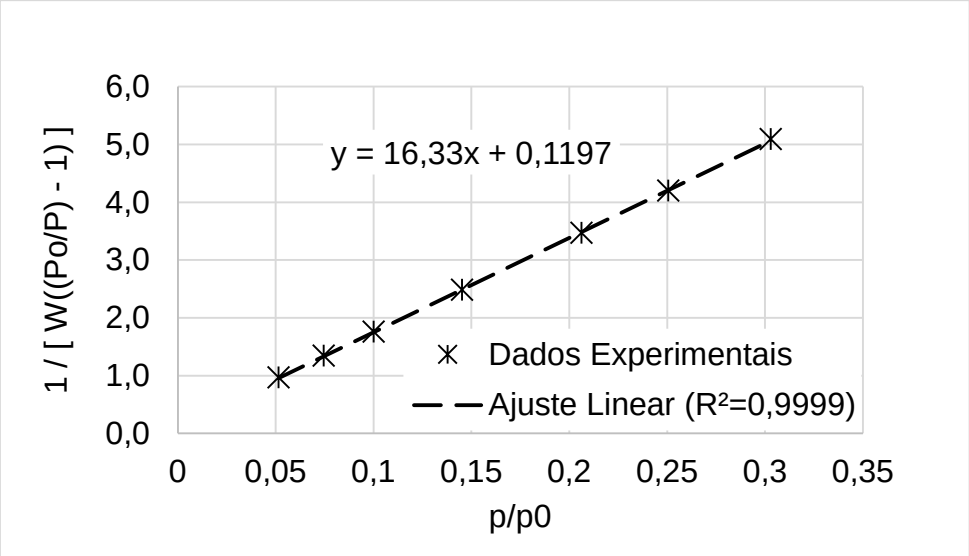

Figura 28: Curva típica apresentada pelo BET na região de linearidade ($p/p_0 \approx 0,3$). Fonte: autoria própria.

Uma vez preparada a curva na região de linearidade, pode-se determinar o valor W_m utilizando a inclinação (a) da reta ajustada aos pontos experimentais e o ponto de intersecção (b) com o eixo y (Figura 28). Da Equação (23):

$$a = \frac{\Delta x}{\Delta y} = \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \tag{24}$$

$$b = \frac{1}{W_m \cdot C} \tag{25}$$

Combinando as equações (24) e (25), pode-se isolar W_m como se segue:

$$W_m = \frac{1}{a+1} \tag{26}$$

Tendo avaliado a massa de adsorbato na monocamada, o próximo

passo do método é o cálculo da ASE, o que requer o conhecimento da área de secção transversal de cada molécula adsorvida (a_m). Com essas informações, aplica-se a Equação (27):

$$ASE = \frac{\frac{(W_m \cdot L \cdot a_m)}{M}}{w} \qquad (27)$$

onde "L" é o número de Avogadro ($6{,}023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol) , "M" é a massa molecular do adsorbato e "w" é a massa da amostra a ser medida. Para os casos mais comuns de adsorção feita com nitrogênio, o valor da área de secção transversal da molécula é a_m = 16,2 Å² e M = 28,0134 g/mol para uma temperatura de análise de 77 K. Utiliza-se o nitrogênio como gás adsortivo pois apresenta valores intermediários para a constante C (entre 50 e 250) (THOMMES, M., 2015). No exemplo de curva típica apresentado na Figura 28, a ASE apresentada pelo material foi de 211,7 $m^2\ g^{-1}$.

Para se avaliar o nível total de poros no material, a pressão relativa (p/p_0) é aumentada até p/p_0 = 1 e, em seguida, reduzida até zero. As curvas resultantes são conhecidas como isotermas de adsorção. A Figura 30 apresenta as isotermas de adsorção de gases, de acordo com as recomendações da IUPAC, de 1985, em que as curvas se agrupam em seis classificações distintas. Os avanços nas pesquisas permitiram subdividir algumas das classes em (a) e (b), como segue.

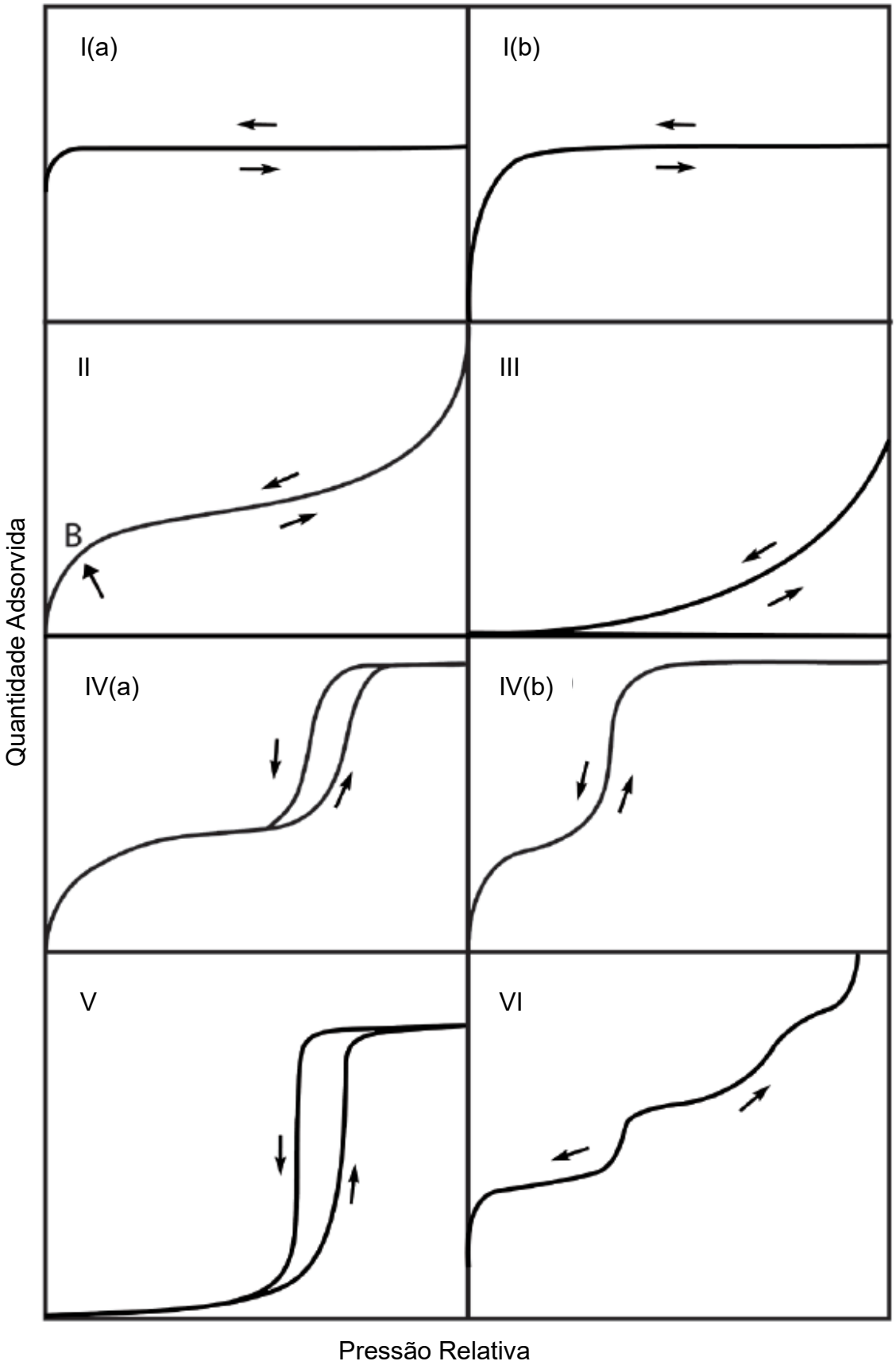

Figura 29: Isotermas padrão de adsorção, mostrando as diferenças entre cada perfil de adsorção e dessorção de gás. (THOMMES, M., et al., 2015)

Isotermas do Tipo I(a), são observadas em materiais que apresentam principalmente microporos (< ~1 nm), enquanto materiais que com distribuição de tamanho de poros mais ampla, com microporos maiores e até pequenos mesoporos (< ~ 2,5 nm), apresentam isotermas do Tipo I(b). As isotermas do Tipo II são esperadas para materiais não-porosos ou macroporosos, e sua forma é resultado da pouca diferença entre a adsorção mono e multicamada. Essas isotermas são reversíveis, o que indica mesma interação entre adsorbato e superfície tanto na adsorção como na dessorção. O ponto B indica a formação da primeira camada. Nas isotermas do Tipo III não é possível identificar a formação da monocamada (ausência do ponto B); geralmente indicam baixa interação entre o gás e a superfície.

Isotermas do Tipo IV são típicas em materiais mesoporosos. Neste caso, a adsorção é dependente da interação entre o adsorbato e o adsorvente bem como da interação entre as moléculas do gás. A formação da primeira camada segue a mesma rota das isotermas do Tipo II, no entanto a sequência do processo de formação das camadas seguintes ocorre por condensação. A divisão em (a) e (b) das isotermas do Tipo IV é dependente do tamanho dos mesoporos. Quando este tamanho excede um determinado valor crítico (que depende do gás e da temperatura do ensaio) verifica-se o comportamento descrito pelo Tipo IV(a). Nos casos em que os mesoporos são menores, ocorrem as isotermas do Tipo IV(b).

Para as isotermas do Tipo V, observa-se comportamento semelhante às do Tipo III para menores pressões relativas. Isso se deve à baixa interação entre a superfície e o gás. Em pressões mais altas, ocorre o agrupamento das moléculas devido ao preenchimento dos poros. As isotermas do Tipo VI são características de sistemas em que a formação de cada camada é bem definida, por exemplo, adsorção de argônio em negro de fumo. Cada degrau da curva indica a formação de uma camada (THOMMES, et al., 2015).

Apesar de sua importância científica e tecnológica, essa técnica envolve equipamentos e ensaios de custos relativamente elevados e longos tempos de análise. Devido a isso, em operações de processamento cerâmico é comum que sejam empregados valores típicos catalogados ou valores medidos uma única vez sem réplicas. Sendo assim, é necessário ter em mente que a preparação da amostra deve ser conduzida com rigoroso cuidado pois pode ter grande efeito no resultado

das propriedades fundamentais discutidas neste trabalho.

METODOLOGIA

Foram utilizadas as seguintes matérias primas: a) sílica amorfa precipitada (SRP) (Tixosil T38A, Grupo Solvay-Rhodia S/A, Brasil), b) sílica amorfa (micro-SiO_2, U791, Elkem, Noruega), c) óxido de magnésio (MgO, Magnesita Refratários S.A., Brasil), d) E-SY1000 (Almatis, Alemanha), e) alumina hidratável (Alphabond300, Almatis, Alemanha). Essas matérias-primas foram escolhidas por apresentarem tipicamente faixas de ASE com ampla variação e serem empregadas na área de cerâmicas refratárias (principal linha de investigação do Grupo de Pesquisa SIMMaC).

A Tabela 4 apresenta os valores típicos das propriedades físicas exibidas pelas matérias-primas utilizadas no estudo.

Tabela 4: Propriedades físicas típicas das matérias-primas testadas. (FERNANDES, 2014; ARRUDA, 2014; SOUZA, 2016)

Matéria-prima	D_{50} (µm)	Faixa de ASE (m^2g^{-1})	Densidade (gcm^{-3})
SRP – T38A	4,82	118	2,11
Microsilica	0,15	24	2,25
Óxido de Magnésio (MgO)	5	1,5	3,47
Alumina calcinada grossa	2,4	1,8	3,98
Alumina calcinada fina	0,6	8,2	4,01
Alumina hidratável	9,48	189	2,71
Padrão BET	-	212	3,03
Sílica TEOS	-	512	-

Realizou-se a caracterização dessas matérias primas em relação à área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) por meio da técnica de adsorção de nitrogênio (N_2, 99,999% de pureza) (Método BET, NOVA 1200e,

Quantachrome® Instruments, EUA) (LOWELL, S. et al., 1991; RAHAMAN, 2003;); variando a pressão relativa de nitrogênio até 0,3 para obtenção dos resultados de ASE e até 1 para o VTP, de acordo com a norma ASTM C1069-09. Antes de cada medida, as amostras foram degasadas sob vácuo (200°C, 2 h).

Para avaliação do efeito das diferentes faixas de ASE's sobre a incerteza de medição resultante da aplicação do método de BET, foram realizadas quatro medidas em diferentes amostras da mesma matéria-prima. As medidas de ASE são feitas até uma pressão relativa (p/p_0) de N_2 de 0,3; para obter as curvas completas de adsorção e dessorção variou-se p/p_0 até ≈ 1. Foram testadas diversas matérias primas cerâmicas com valores típicos de ASE variando de ~1 m²/g até ~500 m²/g. Os resultados foram comparados entre si através do desvio percentual apresentado por cada amostra. Esse desvio foi calculado com base no desvio padrão (DESVPAD.P, Equação 28) pela Equação 29:

$$\text{DESVPAD.P} = \sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})}{n}} \qquad (28)$$

onde "x" é o valor de ASE apresentado pela amostra, "$\bar{x}$" é a ASE média e "n" é o número de amostras ensaiadas.

$$\text{DESV.\%} = 100\left(\frac{\text{DESVPAD.P}}{\text{ASE}_{\text{média}}}\right) \qquad (29)$$

RESULTADOS E CONCLUSÕES:

A análise de diversas partículas com grande amplitude de ASE pelo método de BET, apresentou os resultados expostos na Figura 31. Pode-se notar que, quanto maior a faixa de área superficial de uma determinada partícula (cerâmicas para suporte catalítico, por exemplo), menor é o efeito da incerteza relativa da medição realizada, ao passo que para valores pequenos de ASE (como cimentos, por exemplo) a incerteza torna-se proporcionalmente maior. Esse efeito pode ser explicado pela razão sinal-ruído, que no caso de grandes áreas apresenta valor pequeno enquanto para pequenas áreas, a importância do ruído em relação ao sinal passa a ser mais expressiva (HELLER, 2009).

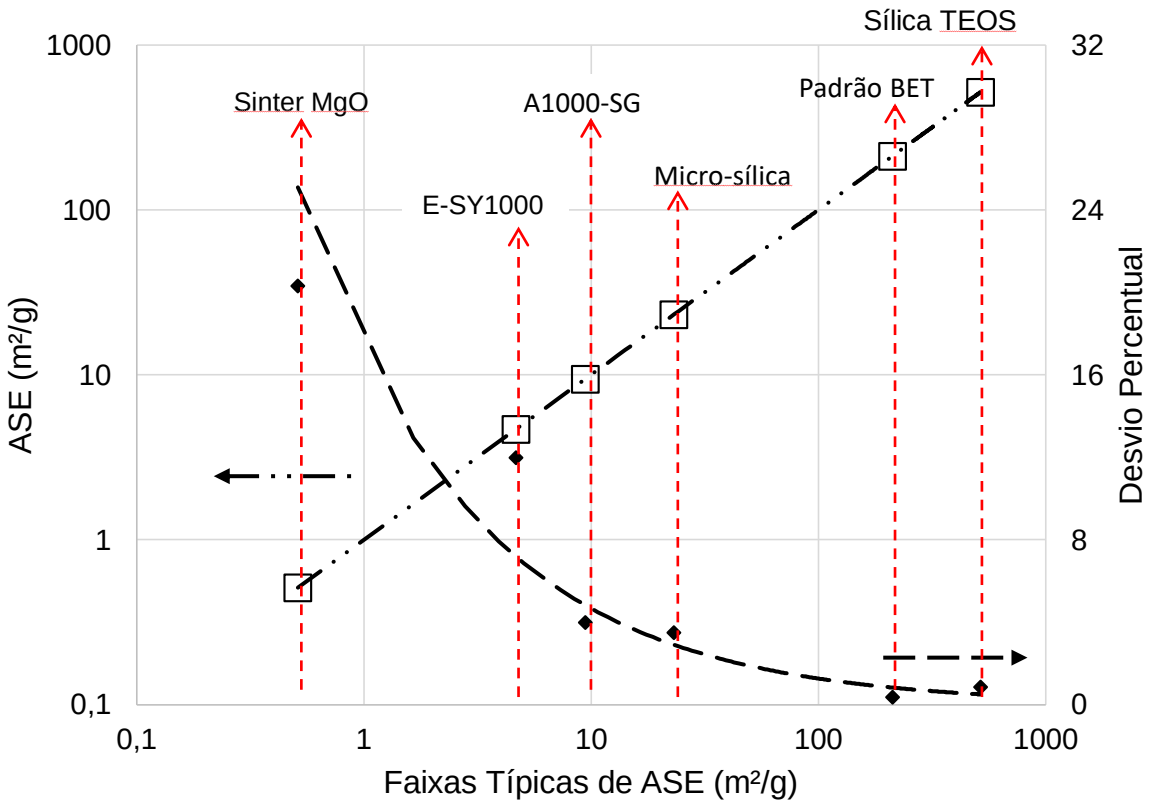

Figura 30: Área superficial específica média de matérias primas cerâmicas[17] e Erros percentuais associados a cada uma das medidas de ASE. Fonte: autoria própria.

Durante os estudos iniciais sobre os efeitos da superfície das partículas em que se avaliou a aplicabilidade da técnica de BET e suas limitações para medidas de ASE, uma importante conclusão que pode ser apresentada é que existe a necessidade de maior detalhamento experimental quando as partículas

apresentarem baixos valores de área superficial (abaixo de 10 m^2g^{-1}). Nestes casos, observou-se que o desvio padrão percentual das amostras é muito maior em amostras com pequenas áreas do que nas demais. Embora esses resultados não sejam suficientes para contestação da validade da técnica, é possível concluir que experimentos que envolvam amostras em tais condições precisarão de maior esforço experimental (realização do ensaio com uma amostra de maior massa, mais controle da etapa de degasagem e análise de mais amostras) para que os resultados sejam confiáveis e reprodutíveis.

REFERÊNCIAS (Anexo)

ARRUDA, C. C.; "**Processo de Hidroxilação do Óxido de magnésio (MgO): Sínter e Magnésia Cáustica**", 2014, 81 p, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

BRUNAUER, STHEPHEN, P. H. EMMETT and TELLER, EDWARD. "**Adsorption Gases in Multimolecular Layers**", Journal of the American Chemical Society, v. 60 (2), p. 309-319, 1938.

BURTIN, P. "**Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: kinetic model and interpretation**", Appl. Catal. v. 34, p. 239-254, 1987.

FERNANDES, L., "**Formação de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) "in situ" a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS's)**", 2014, 67 p, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

HELLER, I., MÄNNIK, J., LEMAY, S.G. AND DEKKER, C. "**Optimizing the Signal-to-Noise Ratio for Biosensing with Carbon Nanotube Transistors**", Nano Lett., 9 (1), pp 377–382, 2009.

LANGMUIR, I. "**The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**", Journal of the American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEOFANTI, G. et al. "**Surface area and pore texture of catalysts**". Catalysis Today, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LOWELL, S., et al. "**Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**", Springer, 2004.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E., "**Powder Surface Area and Porosity**", 3rd Ed., Chapman & Hall, London, 1991.

KLOBES, P., MEYER, K., MUNRO, R. G., "**Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials**". Washington: U.S. Government Printing Office, 2006.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., "**Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**", Ed.: Fazendo Arte, S. Paulo, 2000.

RAHAMAN, M. N., "**Ceramic Processing and Sintering**", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York; 2003.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W., "**Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**", Academic Press, 1999.

ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., LLEWELLYN, P., MAURIN, G., SING, K. S. W., "**Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**", Academic Press: Londres, 2013.

SOUZA, A. D. V., SOUSA, L. L., FERNANDES, L., CARDOSO, P. H. L., SALOMÃO, R.; "**Al_2O_3-$Al(OH)_3$-Based castables porous structures**", Journal of the European Ceramic Society, v. 35, p. 1943-1954, 2015.

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

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, p. 885-897,

2016.

SOUZA, A. D. V., “**Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização**”, 2016, 123 p, Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

THOMMES, M. et al., “**Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**”, Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

VACCARI, A.; **“Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays”**, Catalysis Today, v. 41, p. 53-71, 1998.

VACCARI, A.; **“Clays and catalysis: a promising future”**, Applied Clay Science, v. 14, p. 161-198, 1999.

VACCARI, A.; **“Layered double hydroxides: present and future: V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+439 pp., ISBN 1-59033-060-9”**, Applied Clay Science, 22, p. 75-76, 2002.