



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS, ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DE
COMPÓSITOS MULITA - FASE VÍTREA**

RIVAILDO MIRANDA DE ANDRADE

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª Lizabetha Fernanda Araújo Campos

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro 2019

RIVAILDO MIRANDA DE ANDRADE

**PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS, ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DE
COMPÓSITOS MULITA - FASE VÍTREA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Lizandra Fernanda Araújo Campos

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro 2019

A553p Andrade, Rivaildo Miranda de.

PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS, ELÉTRICAS E DIELETRICAS
DE COMPÓSITOS MULITA - FASE VÍTREA / Rivaildo Miranda
de Andrade. - João Pessoa, 2019.
88 f.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.

Coorientação: Lizabeth Fernanda Araújo Campos.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Mulita, fase vítrea, propriedades elétricas. I.
Macedo, Daniel Araújo de. II. Título.

UFPB/BC

RIVALDO MIRANDA DE ANDRADE

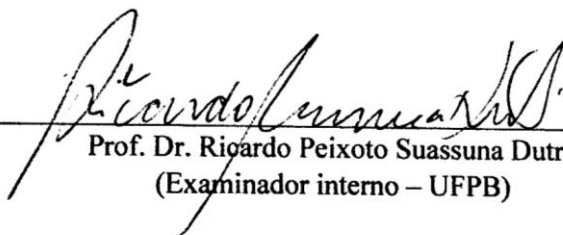
**PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS, ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DE
COMPÓSITOS MULTIFÁSICA - FASE VÍTREA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Apresentado em: 25/02/2019

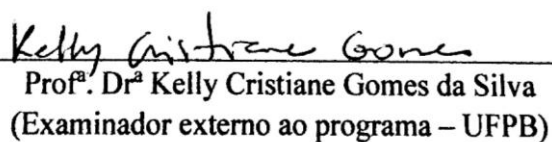
BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
(Orientador – UFPB)



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
(Examinador interno – UFPB)

Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
(Examinador interno – UFPB)



Prof^ª. Dr^ª Kelly Cristiane Gomes da Silva
(Examinador externo ao programa – UFPB)

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador externo a instituição – UFCG)

Primeiramente a Deus, que iluminou o meu caminho durante esta árdua caminhada. Aos meus familiares e amigos, que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu pudesse dar esse importante passo em minha vida. Essa vitória é nossa!

AGRADECIMENTOS

A DEUS,

Em primeiro lugar, pela força e coragem durante toda esta caminhada. Agradeço a Deus pois sem ele eu não teria forças para essa longa jornada.

Aos meus pais Rivaldavia Carmo de Andrade e Rita de Cassia Miranda de Andrade por tamanha dedicação e sabedoria na criação do seu filho. Cada conversa, cada conselho... contribuíram de forma veemente para a construção dos meus princípios e valores, vocês são meus exemplos!

Agradeço, também, minha noiva Suellen Veloso, pela tamanha dedicação, amor, carinho, cumplicidade e amizade... A cada vitória, comemoramos! A cada dificuldade nos fortalecemos juntos! Você é um exemplo para mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo, por toda disponibilidade, incentivo, humildade, ensinamento, companheirismo, e sobretudo amizade.

A minha Coorientadora Prof^ª. Dr^ª. Lizandra Fernanda Araújo Campos, pela disponibilidade, orientação e compreensão.

Aos companheiros Allan Araujo, Hugo Plínio e João Paulo Grilo que contribuíram de forma significativa nessa dissertação e nos artigos elaborados ao longo desses 2 anos.

Meus especiais agradecimentos aos meus amigos Diego Ferreira, Enrique Douglas, Eduardo Nobrega, Fernando Túlio, Rebeka Colaço, Rayane Karoline, Eudes Leonnan e vários outros companheiros e irmãos na amizade, que fazem parte da minha trajetória.

Agradeço de coração a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão presentes nesse momento, fazendo esta longa jornada valer cada vez mais a pena.

“A tarefa não é só ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
o que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

SUMÁRIO

RESUMO.....	X
ABSTRACT	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivo Geral.....	16
1.2 Objetivos Específicos	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 Mulita.....	18
2.1.1 Estrutura cristalina da mulita.....	19
2.1.2 Estudos visando a obtenção de mulita.....	21
2.2 Caulim.....	27
2.2.1 Processo de beneficiamento do caulim	29
2.2.2 Resíduo de caulim	31
2.3 Propriedades elétricas	34
2.3.1 Condutividade elétrica	35
2.3.2 Estruturas das bandas de energia.....	36
2.3.3 Efeito da temperatura na condutividade	38
2.4.2 Mecanismos de polarização	41
2.4.3 Influência da frequência na polarização e constante dielétrica	43

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais	45
3.2 Métodos	45
4. RESULTS AND DISCUSSION.....	49
4.1 Microestrutural analysis.....	49
4.2 Physico-mechanical properties	62
4.3 Electrical and dielectric properties.....	67
5. CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS	79
ANEXO.....	88

RESUMO

Compósitos mulita-fase vítrea foram obtidos por sinterização reativa de misturas de argila caulínica e resíduo de caulim com incorporações de até 100 % em massa de resíduo. Corpos de prova retangular foram obtidos por prensagem uniaxial a 40 MPa e em seguida sinterizados a 1300 e 1400°C. A caracterização mineralógica das matérias-primas e das amostras sinterizadas foi realizada por difratometria de raios-X (DRX). Propriedades físico-mecânicas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes e ensaio de flexão de três pontos. Propriedades elétricas, dielétricas e microestruturais das amostras livre resíduo e dos compósitos (com 30, 50, 70 e 100% em massa de resíduo) foram avaliadas por espectroscopia de impedância (IS) em ar e microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM). Um compósito denso à base de mulita acicular imersa em uma matriz de fase vítrea foi obtido a partir de 30% de adição de resíduo de caulim. A adição do resíduo melhorou as propriedades físicas-mecânicas dos compósitos devido ao mecanismo de sinterização assistida por fase líquida. A condutividade elétrica, constante dielétrica e a perda dielétrica dependem fortemente das características microestruturais, como fase vítrea e porosidade. A energia de ativação (0,89 - 0,99 eV) para condução elétrica foi menor do que os valores típicos encontrados na literatura para materiais à base de mulita. Os resultados dão evidências de que os compósitos mulita - fase vítrea obtidos com até 53,6% de mulita são promissores materiais de baixo custo para aplicações em eletrônica.

Palavras-chave: Mulita; fase vítrea; microestrutura; propriedades elétricas/dielétricas; espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Mullite-glass composites were obtained by solid-state reactive sintering of kaolinite clay and kaolin waste mixtures with waste additions up to 100 wt.%. Rectangular bars were shaped by uniaxial pressing at 40 MPa and fired at 1300 and 1400°C. Mineralogical characterization of raw materials and fired samples was performed by X-ray diffractometry (XRD). Physico-mechanical properties were inspected using Archimedes' principle and three-point bending test, respectively. Electrical, dielectric and microstructural properties of waste free sample and composites (30, 50, 70 and 100 wt.% waste) were assessed by impedance spectroscopy (IS) and field-emission scanning electron microscopy (FESEM), respectively. A dense mullite-glass composite was obtained from 30 wt. % waste addition and sintered at 1400°C. A viscous flux resulting from the glassy fills up the open porosity and increase the mechanical strength. Electrical conductivity, dielectric constant and dielectric loss are strongly dependent on the microstructural features, namely glassy phase and porosity. The activation energy (0.89 - 0.99 eV) for electrical conduction is lower than typical literature values of mullite-based materials. The results give evidences that the herein synthesized mullite-glass composites with up to 53.6 wt.% mullite are promising low-cost materials for electronics-related applications.

Keywords: Mullite; glassy phase; microstructure; electrical/dielectric properties; impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. (a) Vista de satélite da Ilha de Mull costa oeste da Escócia e (b) ocorrência de agulhas de mulita em amostras do vulcão Bem More.	19
Fig. 2. Estrutura cristalina da mulita estequiométrica 3:2.....	20
Fig. 3. Estrutura cristalina da caulinita.....	27
Fig. 4. Fluxograma do processo de beneficiamento de caulim, via úmido.	30
Fig. 5. Estrutura cristalina do quartzo.	32
Fig. 6. Estrutura cristalina da mica muscovita.	33
Fig. 7. Condutividade elétrica em diferentes materiais cerâmicos.....	34
Fig. 8. Estrutura de bandas eletrônicas em sólidos.....	37
Fig. 9. Excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução.....	38
Fig. 10. Capacitor de placas paralelas (a) vácuo entre as placas e (b) material dielétrico entre as placas.	41
Fig. 11. Representação esquemática dos diferentes tipos de polarização presente nos sólidos.	42
Fig. 12. (a) Reorientação dos dipolos em um campo alternado, (b) variação da constante dielétrica em função da frequência.	44
Fig. 13. Representação esquemática das principais etapas de realização do trabalho.	45
Fig. 14. XRD patterns of the starting materials.....	49
Fig. 15. Particle size distribution of the ceramic formulations.	51
Fig. 16. Refined XRD patterns of sintered ceramics: (a) waste-free and up to 40 wt.% sintered at 1300 °C and (b) waste-free and up to 30 wt.% sintered at 1400 °C.....	54
Fig. 17. Refined XRD patterns of sintered ceramics: (a) 50 to 100 wt.% sintered at 1300 °C and (b) 40 to 100 wt.% sintered at 1400 °C.	56

Fig. 18. Phase content (wt.%) as a function of the kaolin waste content: (a) samples sintered at 1300°C and (b) samples sintered at 1400°C.....	59
Fig. 19. Lattice parameters of samples sintered at 1300 and 1400°C.	60
Fig. 20. (a) FESEM images and (b) EDS spectrum of a typical mullite-glass composite made with 50 wt.% waste.....	62
Fig. 21. Physical properties of samples sintered at (a) 1400 °C and (b) 1300 °C.....	63
Fig. 22. FESEM image highlighting closed pores in a mullite-glass composite: (a) with 50 wt.% waste sintered at 1400°C and (b) with 50 wt.% waste sintered at 1300°C.	64
Fig. 23. Modulus of rupture as a function of the kaolin waste content: samples sintered at (a) 1300°C and (b) 1400 °C	66
Fig. 24. Impedance spectra of mullite-glass composites sintered at 1300°C measured at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700°C in air.	68
Fig. 25. Impedance spectra of mullite-glass composites sintered at 1400°C measured at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700°C in air.	70
Fig. 26. Arrhenius plots for the electrical conductivity of mullite-glass composites: samples sintered at (a) 1300°C and (b) 1400 °C.	72
Fig. 27. (a) dielectric constant composite sintered at 1300 °C, (b) dielectric loss 1300 °C, (c) dielectric constant 1400°C, (d) dielectric loss 1400°C.....	75

LISTA DE TABELAS

Table 1. Chemical composition of the starting materials.	50
Table 2. Samples sintered at 1300 and 1400 °C: Agreement factors of the XRD partners refinements.	61
Table 3. Electrical conductivities (σ , S.cm ⁻¹) composite sintered at 1300°C.	74
Table 4. Electrical conductivities (σ , S.cm ⁻¹) composite sintered at 1400°C.	74

1. INTRODUÇÃO

A mulita é uma das fases cristalinas mais comum encontrada em materiais cerâmicos atualmente. As duas principais composições dessa fase cristalina são $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, que são conhecidas como mulita 3:2 (mulita estequiométrica) e mulita 2:1, respectivamente (GONÇALVES et al., 2017; SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018). A mulita tem se destacado como uma das cerâmicas refratárias mais importantes da atualidade devido às suas excelentes propriedades, como baixa densidade, alto módulo de ruptura, boa estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmica, bem como propriedades elétricas e dielétricas (BARTSCH et al., 2004; DA SILVA et al., 2019; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).

A mulita estequiométrica tem sido obtida por reação em estado sólido de matérias-primas sintéticas e/ou naturais como caulim, alumina, sílica, cinza volante e cinza de casca de arroz através de difusão catiônica (Al^{+3} e Si^{+4}) em temperaturas acima de 1300°C (AKSAF; PASK, 1975; CHEN; LAN; TUAN, 2000b; LI et al., 2015; LIU et al., 1994; SADIK; AMRANI; ALBIZANE, 2014; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008; SERRA et al., 2016; SOUZA et al., 2013). Recentemente Foo et al. (2019) relataram a obtenção cerâmicas à base de mulita a partir de cinzas volantes de carvão e resíduos industriais de escória de alumínio através de reação em estado sólido. Outra matéria-prima promissora para obtenção de compósitos à base de mulita por sinterização reativa é o resíduo de caulim derivado de seus processos de beneficiamento (BRASILEIRO et al., 2006, 2008, MENEZES et al., 2007c, 2009). A utilização desses resíduos inorgânicos tem se destacado como uma maneira econômica e sustentável de produção de uma gama de materiais cerâmicos com aplicações de engenharia (LABRINCHA et al., 2006; LI et al., 2015; MENEZES et al., 2005; RIBEIRO et al., 2004; SERRA et al., 2016).

Mulita e compósitos à base de mulita com baixa constante dielétrica e baixas perdas em altas frequências são adequados para aplicações de engenharia como embalagens de circuito de

alta frequência, substratos eletrônicos, capacitores cerâmicos, etc (DA SILVA et al., 2019; KOOL et al., 2015). É amplamente conhecido que a composição química e composição de fases, bem como características microestruturais como a porosidade, afetam diretamente as características dielétricas e elétricas dos materiais à base de mulita (DA SILVA et al., 2019; LABRINCHA et al., 2006; RIBEIRO et al., 2004). Apesar destas propriedades terem sido extensivamente investigadas por espectroscopia de impedância (EI) (LABRINCHA et al., 2006; RIBEIRO et al., 2004), não foi encontrado nenhum relato sobre o uso de EI para estudar as propriedades relacionadas à microestrutura de compósitos mulita-fase vítrea obtidos a partir de composições à base de caulim e resíduos de caulim.

Nesse contexto, um estudo abrangente que relaciona a quantidade relativa de fases, porosidade, propriedades físico-mecânicas, elétricas e dielétricas de compósitos mulita-fase vítrea é apresentado pela primeira vez. Corpos de prova obtidos por prensagem uniaxial e sinterizados a 1300 e 1400°C foram avaliadas quanto as propriedades físico-mecânicas. Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM), difratometria de raios-X (DRX/Refinamento Rietveld) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram utilizadas para avaliar os aspectos microestruturais. Espectroscopia de impedância foi utilizada para determinar a condutividade elétrica e sua energia de ativação, capacitância, constante dielétrica e perda dielétrica.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi estudar as propriedades físico-mecânicas, microestruturais, elétricas e dielétricas de compósitos à base de mulita e fase vítrea obtidos via sinterização reativa em estado sólido a partir de misturas de argila caulínica e resíduo de caulim.

1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral do trabalho foi necessário seguir os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a composição química, mineralógica e granulométrica das matérias-primas utilizadas (argila caulínica e resíduo de caulim);
- Obtenção de compósitos multifaixa vítrea a partir de misturas de argila caulínica e resíduo de caulim com substituição de até 100% em massa de resíduo e sinterizados a 1300 e 1400 °C;
- Estudar os efeitos da adição de resíduo de caulim nas propriedades mineralógicas e físico-mecânicas dos compósitos obtidos;
- Estudar a influência da microestrutura nas propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos obtidos com incorporação de 0, 30, 50, 70 e 100% em massa de resíduo de caulim.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

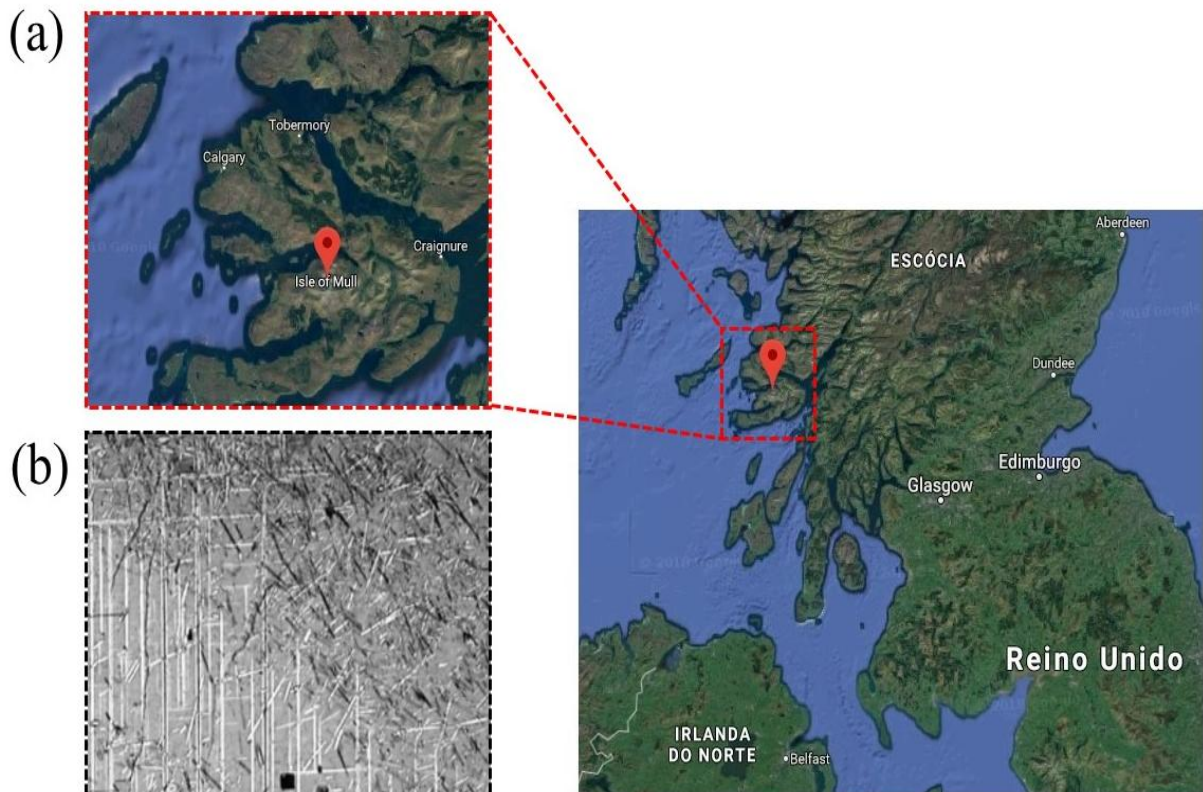
2.1 Mulita

A mulita é um dos materiais cerâmicos mais promissores da atualidade. Sendo assim, é muito interessante observar a evolução histórica da investigação e descoberta desse material. Oschatz e Wächter (1847) observaram a cristalização de um silicato acicular rico em alumina (designado como silimanita) na fase vítrea de porcelanas (apud SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005). Deville e Caron (1865) identificaram a existência de um composto com composição cerca de 70,5% em peso de alumina, que também foi associado ao mesmo mineral (apud SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005). Vernadsky (1890) descreveu a existência de fases semelhantes a silimanita ocorrendo em porcelanas, apresentando fórmula química $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ (apud SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005). Mais de cem anos depois, geólogos da British Geological Survey coletaram amostras de minerais de vários locais de antigos fluxos de lava do vulcão Ben More, localizado na Ilha de Mull, segunda maior ilha do arquipélago das Hébridas, na costa oeste da Escócia (Fig. 1a). Eles encontraram minerais aciculares ricos em Al_2O_3 , integrados em cristais de feldspato (Fig. 1b), que novamente foram identificados como silimanita (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

O primeiro diagrama de fase no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi publicado por Shepherd et al. (1909), quando se acreditava que a silimanita ainda era o composto estável desse sistema. Bowen e Greig (1924) apontaram que o aluminossilicato estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ na realidade tinha relação estequiométrica de 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e não de 1:1 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), como era então difundido. Nesse cenário, os pesquisadores propuseram o nome mulita para este mineral. A mulita 3:2 descrita por Bowen e Greig (1924) foi originada a partir do contato do magma superaquecido com sedimentos de argila ricos em alumina. Devido às condições extremas de formação, a mulita raramente é encontrada na natureza, especialmente em zonas vulcânicas onde há o contato entre lavas superaquecidas e sedimentos ricos em Al_2O_3 . Rochas

contendo mulita consistem basicamente de uma matriz de fase vítrea associada a fases acessórias como por exemplo quartzo, cristobalita e α -alumina (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

Fig. 1. (a) Vista de satélite da Ilha de Mull costa oeste da Escócia e (b) ocorrência de agulhas de mulita em amostras do vulcão Bem More.



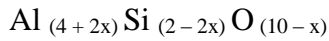
Fonte: (SCHMUCKER et al., 2005).

2.1.1 Estrutura cristalina da mulita

A mulita estequiométrica de composição 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem sido alvo de vários estudos com vistas a elucidar os aspectos da sua estrutura cristalina. Atualmente se sabe que esse material apresenta estrutura cristalina ortorrômbica com variação no teor de alumina, formando uma solução sólida (BRAGA et al., 2014). Essa solução sólida, de composição elementar, pode ser obtida através das equações 1 e 2.

$$x = (10 - 6) x \frac{(m + 200)}{(m + 100)}$$

Equação 1

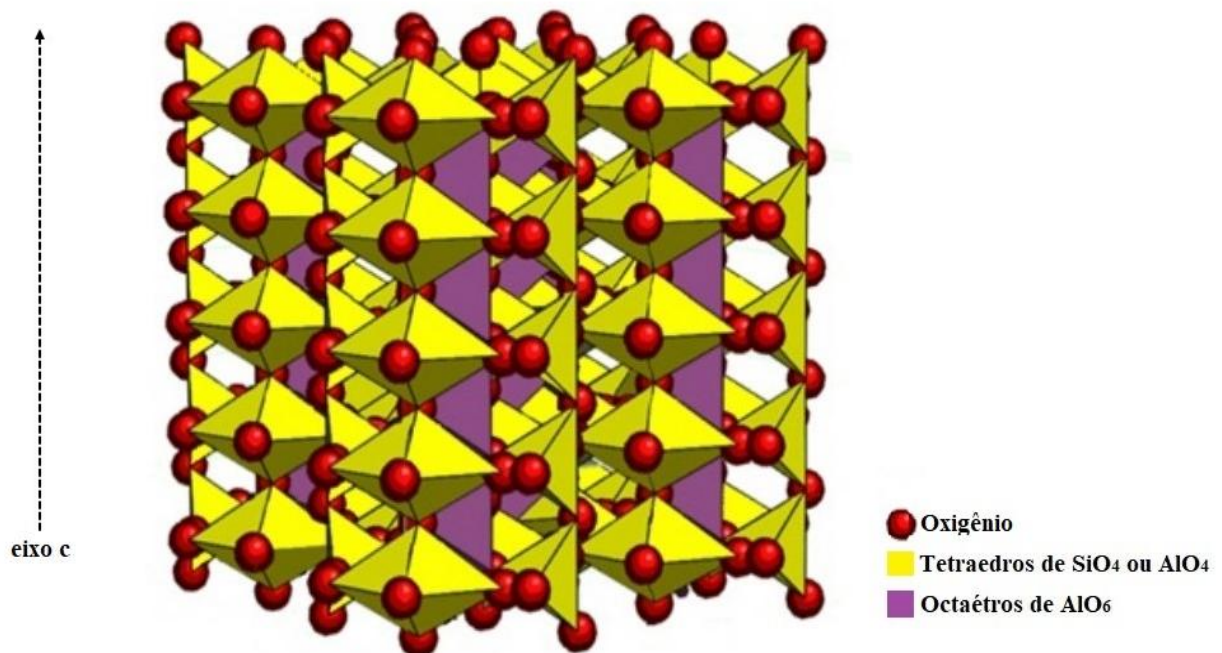


Equação 2

Onde, x e m correspondem a quantidade de lacunas por célula unitária e concentração molar de Al_2O_3 , respectivamente. O valor de x pode variar entre 0,2 e 0,9 mantendo a proporção molar entre 55-90% de Al_2O_3 (BRAGA et al., 2014).

A mulita estequiométrica, de estrutura ortorrômbica, é formada por octaedros de AlO_6 que compartilham seus vértices entre si e são interligados por tetraedros de AlO_4 ou SiO_4 formando cadeias duplas paralelamente ao eixo c (Fig. 2) (BRAGA et al., 2014). Essa estrutura cristalina é obtida pela substituição dos íons Si^{+4} por íons Al^{+3} dentro dos sítios tetraédricos e para compensação na carga positiva é criada uma lacuna de oxigênio (AKSAF; PASK, 1975; BRAGA et al., 2014; PANNEERSELVAM; RAO, 2003).

Fig. 2. Estrutura cristalina da mulita estequiométrica 3:2.



Fonte: (BRAGA et al., 2014).

A mulita é uma das fases cristalinas mais encontradas nas cerâmicas tradicionais, compreendendo principalmente produtos à base de argila. Sua ocorrência é notada como

constituente principal em produtos cerâmicos como porcelanas, louças sanitárias, tijolos e telhas. Além de sua notável importância para as cerâmicas tradicionais, a mulita vem se difundindo no cenário das cerâmicas avançadas devido às suas excelentes propriedades (KLEEBE et al., 2001; SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

2.1.2 Estudos visando a obtenção de mulita

O grande interesse pelo estudo das cerâmicas mulíticas e compósitos de matriz mulítica se deve às propriedades únicas que este material apresenta, tais como, baixa densidade ($3,17 \text{ g.cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($2.0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), baixa expansão térmica ($20/200^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon = 6.5$ a 1 MHz), boa estabilidade química e alta refratariedade. (BARTSCH et al., 2004; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). Devido a esse crescente interesse, nos últimos anos, vários estudos visando a obtenção de mulita foram desenvolvidos, utilizando diferentes matérias-primas e rotas de processamento.

Ferrari e Rodrigues (2000) estudaram a evolução microestrutural de refratários de alumina contendo diferentes teores do agregado mulita-zircônia. Foram utilizadas também formulações contendo microsilica a fim de induzir a formação de mulita. Os refratários obtidos foram aquecidos a 1400 e 1500°C e permaneceram durante 2, 6 e 18 dias. A resposta aos tratamentos térmicos permitiu classificar o material obtido como refratário considerando apenas o efeito do tempo e da temperatura. Reações de interface entre a alumina e o agregado e entre a alumina e a microsilica resultaram na mulitização do sistema em questão.

Liu et al. (2001) utilizaram o processo de gelcasting na obtenção de cerâmicas porosas à base de mulita utilizando argila caulínica de alta pureza e hidróxido de alumínio oriundos da china como matérias-primas. As formulações foram preparadas e sinterizadas entre 1300 e 1600°C . As amostras obtidas apresentaram porosidade aberta na faixa de $58,5$ a $63,9\%$.

She et al. (2002) obtiveram cerâmicas a base de mulita a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , com adição de Y_2O_3 . Os comportamentos de mulitização e densificação foram investigados em

função do teor de Y_2O_3 e temperatura de sinterização. Os resultados evidenciaram que a formação de mulita ocorre por nucleação e crescimento em uma matriz vítrea de aluminossilicato. A adição de Y_2O_3 pode diminuir a viscosidade da fase vítrea e aumentar a reação de mulitização.

She e Ohji (2003) analisaram a obtenção cerâmicas mulíticas altamente porosa por colagem a partir de uma mistura de Al_2O_3 e SiC, com adição de partículas de grafite como agente porogênico. Cerâmicas a base de mulita com porosidade de 61% e área superficial de $12,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ foram obtidas e sugeridas para aplicações em catálise de alta temperatura como suporte de catalisador.

Kong et al. (2004) estudaram o efeito da incorporação de óxidos de metais alcalinos terrosos (MgO , CaO , SrO e BaO) na formação de fases e no desenvolvimento morfológico de cerâmicas mulíticas ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Os resultados apontaram que a temperatura de mulitização aumentou com a adição de CaO , SrO e BaO , respectivamente. A adição de MgO , CaO , SrO e BaO levaram a cerâmicas mais densas sem a presença de crescimento anisotrópico significativo de grãos.

Schmucker al. (2005) analisaram a cinética de crescimento de grãos de mulita obtidas em laboratório e mulita comercial na faixa de temperatura entre 1500 e 1700 °C. As amostras obtidas em laboratório consistiram de mulita e vestígios de alumina. As amostras comerciais foram formadas por cerca de 60 e 40% em peso de mulita e alumina, respectivamente.

Brasileiro et al. (2006) estudaram a obtenção de mulita a partir do resíduo de caulim. Formulações contendo resíduo de caulim, alumina e ball-clay foram utilizadas para obtenção de mulita. As composições foram estabelecidas a partir da proporção estequiométrica entre sílica e alumina para obter mulita. As amostras foram prensadas e sinterizadas a temperaturas de 1350 e 1500 °C. Os resultados mostraram que as proporções dos óxidos utilizados estavam

próximas ao padrão estequiométrico da mulita. Foi possível obter mulita a partir dessas misturas, nas temperaturas estudadas.

Menezes et al. (2007) analisaram a viabilidade de utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. Resíduo de caulim e alumina foram formulados e homogeneizados em moinho de bolas em modo úmido. Corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial e sinterização em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que a temperatura de sinterização ideal para obtenção de corpos mulíticos depende do teor de resíduo presente nas formulações. Teores de resíduos superiores a 40% podem ser utilizadas para a produção de corpos mulíticos com resistência mecânica da ordem de 75 MPa.

Menezes et al. (2008) estudaram a obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. O resíduo foi caracterizado e formulado com acetato de alumínio para a produção do precursor da mulita. Os corpos de prova obtidos foram sinterizados a 1500 e 1600 °C. Os resultados demonstraram que a sílica obtida da casca de arroz e o acetato de alumínio podem ser utilizados com sucesso para a produção de corpos mulíticos porosos com porosidades superiores a 48%.

Brasileiro et al. (2008) estudaram o uso de resíduos de processamento de caulim para a produção de corpos mulíticos. A indústria de processamento de caulim produz resíduos ricos em Al_2O_3 e SiO_2 . O material foi seco e conformado por prensa uniaxial (30 MPa). As amostras foram sinterizadas a 1450, 1500, 1550 e 1600 °C. Os resultados evidenciaram a possibilidade de produzir mulita com alta quantidade de resíduos oriundos do processamento do caulim.

Gonçalves et al. (2009) examinaram a mulita com composição $1,4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ obtida a partir da α -alumina comercial e sílica oriunda da calcinação da casca de arroz. A sílica possui alta área superficial, alta pureza e pequeno diâmetro médio de partícula. Sílica e alumina foram misturados na proporção estequiométrica de $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ correspondente a 71,8 % em peso de Al_2O_3 e 28,2 % em peso de SiO_2 . A mistura foi homogeneizada e calcinada a 1100 °C por

4h em atmosfera de ar. Os corpos de prova obtidos foram sinterizados a 1650 °C por 4h. Os resultados mostram que é possível sintetizar mulita de alta pureza, com baixa quantidade de fase vítrea, a partir da α -alumina e sílica, obtida da casca de arroz purificada e calcinada.

Bai (2010) estudou a preparação de cerâmicas à base de mulita utilizando caulim calcinado de alta pureza, α -Al₂O₃ e grafite como agente porogênico no processo de sinterização. Para fins de comparação, também foram obtidas cerâmicas mulíticas a partir da mistura de argila não carbonatada e α -Al₂O₃. Os resultados mostraram que o processo de mulitização nas duas amostras foi mais eficiente a 1500 °C. A calcinação da argila deprimiu notavelmente a mulitização e promoveu a formação da fase de vítrea.

Dong et al. (2011) analisaram a obtenção de mulita utilizando cinza volante, bauxita e MgO como materiais de partida. As formulações foram prensadas a 160 MPa e sinterizadas entre 1300 e 1550 °C. Os resultados evidenciaram que a adição de MgO promoveu efetivamente a sinterização, especialmente acima de 1450 °C. Associado a densificação foi observado uma melhora na resistência mecânica das amostras contendo MgO.

Yang et al. (2012) estudaram a obtenção de cerâmicas porosas à base de mulita e corundum com alta porosidade, alta resistência e baixa condutividade térmica. Foram estudados os efeitos da temperatura de sinterização na retração linear, densidade aparente, porosidade aparente, resistência à compressão e condutividade térmica. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu uma redução na porosidade e aumento na retração linear, densidade, resistência a compressão e condutividade térmica.

Sanad et al. (2013) analisaram o comportamento de sinterização de pós precursores de mulita ortorrômbica nanocristalina. As amostras foram sinterizadas entre 1300 e 1600 °C por 5h e em duas taxas de aquecimento (5 e 30 °C min⁻¹). As mudanças na microestrutura, propriedades mecânicas e dielétricas foram avaliadas em função da taxa de aquecimento. Os resultados evidenciaram uma acentuada diminuição na densidade aparente a 1600 °C devido ao

alto crescimento de grãos de mulita. A perda dielétrica mínima de 0,017 a 1,5 GHz foi alcançada a 1500 °C e 5 °C min⁻¹.

Cao et al. (2014) obtiveram membranas cerâmicas de baixo custo à base de mulita a partir da reciclagem de cinzas volantes com adição de bauxita natural. V₂O₅ e AlF₃ foram usados como aditivos para induzir o crescimento de cristais de mulita. As amostras foram sinterizadas em forno tipo mufla entre 1200 e 1500 °C por 2,5 h. Os resultados mostraram que as membranas com 3% em peso de V₂O₅ e 4% em peso de AlF₃ exibiram uma porosidade aberta de aproximadamente 50%, resistência mecânica de 70 MPa e uma microestrutura interligada com a presença de whiskers de mulita.

Talou e Camerucci (2015) estudaram o desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas à base de mulita preparadas utilizando pó comercial de mulita com alta pureza (MULSM, Baikowski, Charlotte, NC). As amostras foram sinterizadas entre 1400 e 1650 °C por 2 h. Mulita estequiométrica 3:2 como a fase primária, alumina e cristobalita como fases secundárias, foram identificadas por difratometria de raios X.

Wang et al. (2016) analisaram espumas de mulita porosas obtidas a partir de suspensões de caulim e Al₂O₃ por congelamento usando álcool terc-butílico (TBA) e água. A reação de mulitização foi concluída na temperatura de sinterização de 1500 °C. A resistência à compressão ao longo da direção de congelamento foi de 3,8 a 49,4 MPa. A condutividade térmica da mulita com 80,2% de porosidade e baixa densidade foi de 0,18 W/m. K, indicando sua utilização como material refratário para aplicações em isolamento térmico.

Deng et al. (2017) obtiveram cerâmicas mulíticas porosas de alta resistência utilizando pó precursor de mulita como matéria-prima principal, AlF₃ · 3H₂O (0-8% em peso) como aditivo, isobam-104 como agente dispersante, carboximetil de sódio celulose como um agente estabilizador e lauril sulfato de trietanolamina como um agente espumante. A adição de AlF₃ ·

$3\text{H}_2\text{O}$ promoveu a formação de mulita alongada nas amostras sinterizadas, o que melhorou consideravelmente suas propriedades mecânicas.

Chargui et al. (2018) estudaram o processo de mulitização em misturas de caulim oriundos da Argélia e escória de alumínio. Misturas estequiométricas foram preparadas e sinterizadas entre 1000 e 1500 °C por 2h. Os resultados evidenciaram a presença de mulita primária na forma de agulhas alongadas e pequenos cristais de mulita secundária nas amostras sinterizadas a 1500 °C.

Da silva et al. (2019) avaliaram as propriedades mineralógicas, físicas e dielétricas de cerâmicas à base de mulita e cordierita produzidas utilizando alumina e resíduo de caulim como materiais de partida. Os resultados mostraram a presença de mulita e cordierita em maiores quantidades, após a sinterização dos corpos de prova em altas temperaturas. As formulações contendo mulita e sinterizadas a 1300 °C apresentaram constante dielétrica de entre 5,7- 6,4 a 1 kHz.

Grilo et al. (2019) estudaram a obtenção de um compósito à base de mulita e fase vítrea por sinterização reativa de uma mistura argila caulínica e resíduo de caulim rico em mica com 25% em massa de resíduo. Os resultados mostraram a obtenção de amostras densas compostas de mulita acicular (ortorrômbica, 47,6% em massa), fase vítrea (50,1% em massa) e quartzo residual (2,3% em massa). Os resultados de condutividade elétrica ($1,9 \cdot 10^{-8}$ S/cm a 300 °C), constante dielétrica (6,7 a 1 MHz, 25 °C) e perda dielétrica (0,024 a 1 MHz, 25 °C) evidenciaram que o compósito mulita - fase vítrea é um material de baixo custo, sendo promissor para uso comercial em aplicações relacionadas à eletrônica.

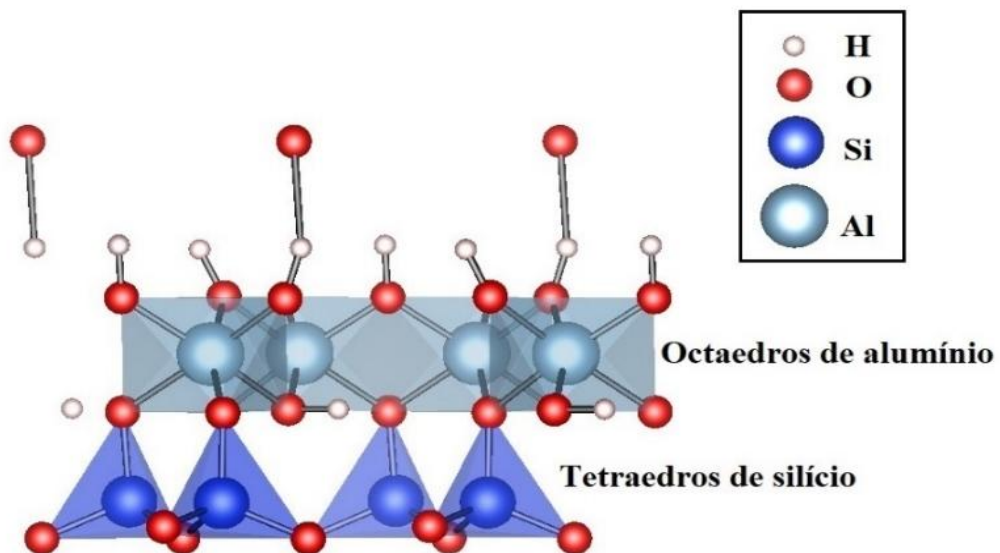
Araújo et al. (2019) estudaram a obtenção de compósitos mulita-alumina e alumina-fase vítrea utilizando misturas de caulim, resíduo de caulim e hidróxido de alumínio como materiais primas. As misturas foram prensadas e sinterizadas obedecendo um planejamento fatorial 2^2 .

Os resultados evidenciaram a formação de um compósito denso à base de mulita e alumina com até 70,1% de mulita.

2.2 Caulim

Conforme observado na sessão anterior o caulim constitui uma das principais fontes naturais utilizadas na obtenção de cerâmicas à base de mulita (ARAÚJO et al., 2019; CHARGUI et al., 2018; GRILO et al., 2019). O caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca, formado essencialmente por silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química aproximada é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; PRASAD; REID; MURRAY, 1991). O principal constituinte presente no caulim é o mineral caulinita. Entretanto, haloisita, diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita podem estar associados dependendo da formação geológica desse material (MORAES et al., 2013; PRASAD; REID; MURRAY, 1991).

Fig. 3. Estrutura cristalina da caulinita.



Fonte: Elaboração própria (CIF - ICSD 80082).

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada folha de gibsite, ligadas entre si através de oxigênios em comum, formando a estrutura de camada 1:1. A fórmula molecular da caulinita

é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e sua composição química teórica apresenta 46,54% Al_2O_3 , 39,5% de SiO_2 e 13,96% H_2O (PRASAD; REID; MURRAY, 1991; SANTOS, 1989).

O caulim tem se mostrado uma interessante matéria-prima para a obtenção de mulita em cerâmicas estruturais e avançadas, sendo, portanto, necessário o entendimento da influência da temperatura nas principais transformações de fase do seu principal constituinte. A caulinita passa por diversos estágios e transformações até a formação da mulita estequiométrica 3:2. Essas reações químicas têm sido estudadas há várias décadas devido a sua importância para a tecnologia cerâmica (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005). Quando a caulinita é aquecida, ela se transforma em mulita passando por várias etapas. As curvas de análise térmica diferencial (DTA) da caulinita proposta por Chakraborty e Gosh (1978), apresentam um pico endotérmico a cerca de 550 °C, pico exotérmico a cerca de 950 °C e um segundo pico exotérmico a cerca de 1100 e 1250 °C. O primeiro pico está associado ao processo de desidroxilação da caulinita e sua transformação lenta em metacaulinita, que apresenta uma grande quantidade de defeitos em sua estrutura, sendo cerca de 20% formada por vacâncias. O segundo pico está associado a decomposição da metacaulinita formando γ -alumina (espinélio), sílica amorfa e uma pequena quantidade de mulita. O último pico está associado a transformação do espinélio para mulita estequiométrica que ocorre em aproximadamente 1100 e 1250 °C (CHAKRABORTY; GHOSH, 1977; SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

Normalmente, os caulins ocorrem associados a diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural, não atendem às especificações de mercado. A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alumina, esmectita, ilita, muscovita, biotita, clorita, gibsitita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita pode prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade. Nesse contexto, surge a necessidade de submetê-los a processos de beneficiamento eficientes, para adequá-lo ao uso industrial (LUZ et al., 2005; PRASAD; REID; MURRAY, 1991).

2.2.1 Processo de beneficiamento do caulim

Os processos empregados no beneficiamento do caulim dependem das suas condições iniciais de lavra e de sua aplicação final. Existem basicamente dois processos, o via seca e o via úmida (LUZ et al., 2005).

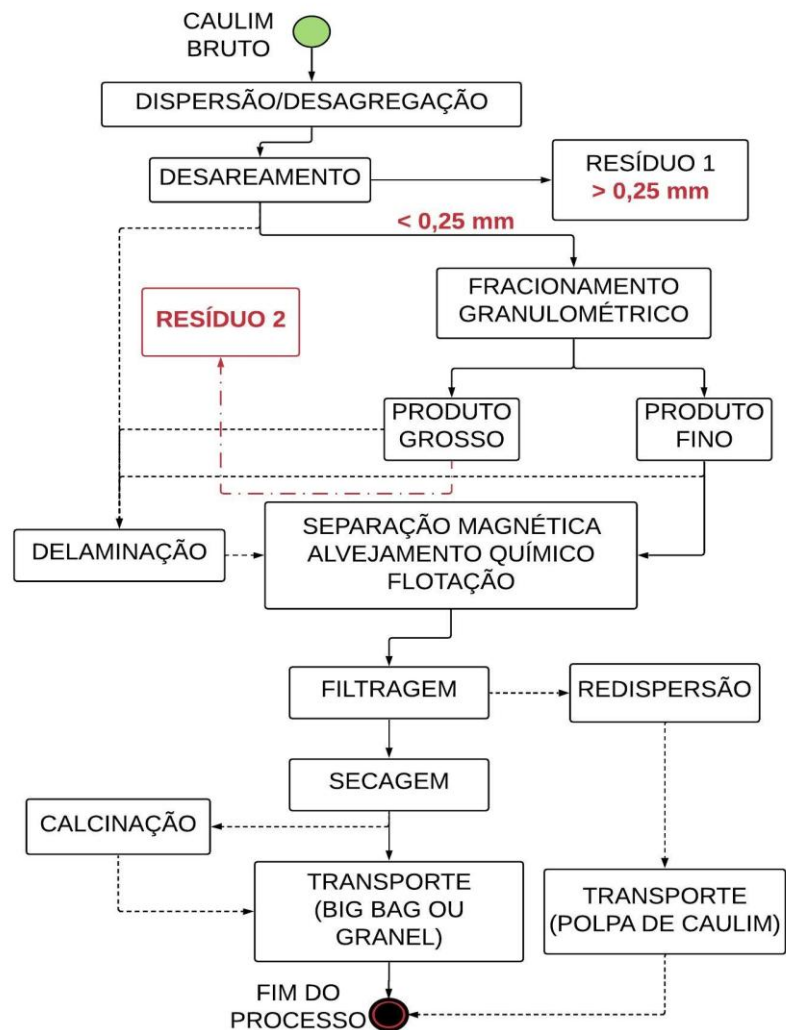
O processo de beneficiamento a seco é relativamente mais simples, sendo realizado quando o caulim bruto já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas, assim como baixo teor de quartzo. Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado abaixo de 2,5 cm através do processo de britagem, seguido de secagem em secadores rotativos. Após a etapa de secagem, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos e classificado de acordo com o tamanho de partícula através da flotação com ar. Nesse processo as partículas mais finas são conduzidas para o topo do separador, enquanto que as partículas mais grosseiras permanecem na parte de baixo. Entretanto, como é raro a ocorrência de caulins com esses pré-requisitos no estado natural, o beneficiamento a úmido é mais amplamente utilizado (LUZ et al., 2005).

O beneficiamento a úmido envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alvejamento químico, filtragem e secagem (LUZ et al., 2005; SAMPAIO et al., 2001). Na etapa de dispersão, realizada em agitadores móveis, o caulim bruto é transformado em polpa, através da adição de água, dispersantes químicos e agentes reguladores de pH. A poupa de caulim é conduzida para etapa de desareamento em tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras. A etapa de desareamento visa a remoção de impurezas com granulometria grosseira, como quartzo, mica e alguns óxidos de ferro e de titânio. Para que o caulim fornecido apresente reduzida variação granulométrica normalmente é realizada a etapa de classificação por tamanho das partículas através da sedimentação, hidrociclone ou centrifugas. Visando remover impurezas como íons Fe^{3+} e matéria orgânica solubilizadas na polpa de caulim, a dispersão é filtrada em filtros prensa, onde, por consequência, ocorre a eliminação de água. Após a filtragem o caulim

passa pela etapa de secagem, que pode ser feita em secadores rotativos ou esteiras, obtendo as tortas de caulim. O processo de secagem também pode ser realizado por spray drier e a filtragem em filtro de tambor (LUZ et al., 2005).

Outros processos como separação magnética, alvejamento químico (lixiviação oxidante ou redutora), flotação, delaminação e calcinação podem ser empregados quando o caulim ainda não apresenta alvura compatível com o seu uso, quando se deseja remover matéria orgânica remanescente, reduzir a quantidade de quartzo remanescente, elevar o fator de forma (LUZ et al., 2005). Os principais processos envolvidos no beneficiamento a úmido do caulim é mostrado na Fig. 4.

Fig. 4. Fluxograma do processo de beneficiamento de caulim, via úmido.



Fonte: (LUZ et al., 2005).

A indústria da mineração e beneficiamento do caulim gera milhares de toneladas de resíduos sólidos por ano, que, em geral, são descartados indiscriminadamente no meio ambiente. Sendo assim, apesar de sua grande importância para várias indústrias, como a da borracha, do plástico, de tintas, papel, etc., o caulim está associado a grandes impactos socioambientais. A grande quantidade de resíduo produzido, representando até cerca de 70% do total produzido é um grande impasse nesse segmento (MENEZES et al., 2007b). Em geral, a mineração do caulim provoca um conjunto de efeitos negativos, como alterações ambientais, conflitos de uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano.

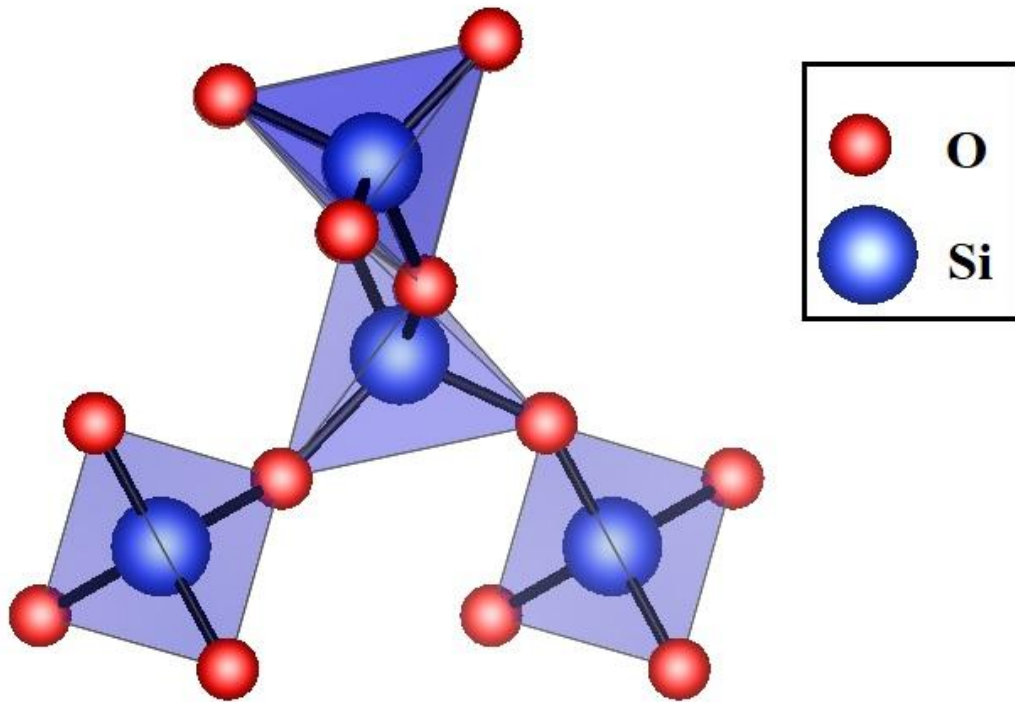
2.2.2 Resíduo de caulim

Durante o processamento do caulim primário, dois tipos de resíduos são gerados: o primeiro é o resíduo grosso (partículas $>200 \mu\text{m}$), proveniente da separação do quartzo do minério, gerado logo após a extração e que representa cerca de 70% do total de resíduo produzido; o segundo é o resíduo fino, que provém da segunda etapa do beneficiamento, quando o caulim é purificado (DOS ANJOS; NEVES, 2011). O resíduo do processamento do caulim, proveniente da etapa de beneficiamento por via úmida, apresenta normalmente caulinita, mica e quartzo como fases cristalinas, sendo as duas últimas encontradas em maiores quantidades (BRASILEIRO et al., 2008; DOS ANJOS; NEVES, 2011; MENEZES et al., 2007a, 2007c).

O quartzo tem hábito prismático piramidal, se organizando na estrutura cristalina trigonal, composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO_2) ligados pelo oxigênio em comum, como mostrado na Fig. 5. A ausência de planos e centro de simetria faz com que os cristais desta classe sejam enantiomorfos, ou seja, suas imagens especulares não se sobrepõem. A cela unitária do quartzo- α possui três átomos de silício e seis de oxigênio. Os cátions Si^{4+} tem coordenação tetraédrica e ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices estão os ânions O^{2-} . A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática

entre os íons Si^{4+} e O^{2-} adjacentes. Já a coesão entre tetraedros se dá pela ação de ligações covalentes. Dessas interações, resulta que as ligações Si-O têm caráter misto, sendo aproximadamente 40% iônica e 60% covalente (LUZ et al., 2005).

Fig. 5. Estrutura cristalina do quartzo.

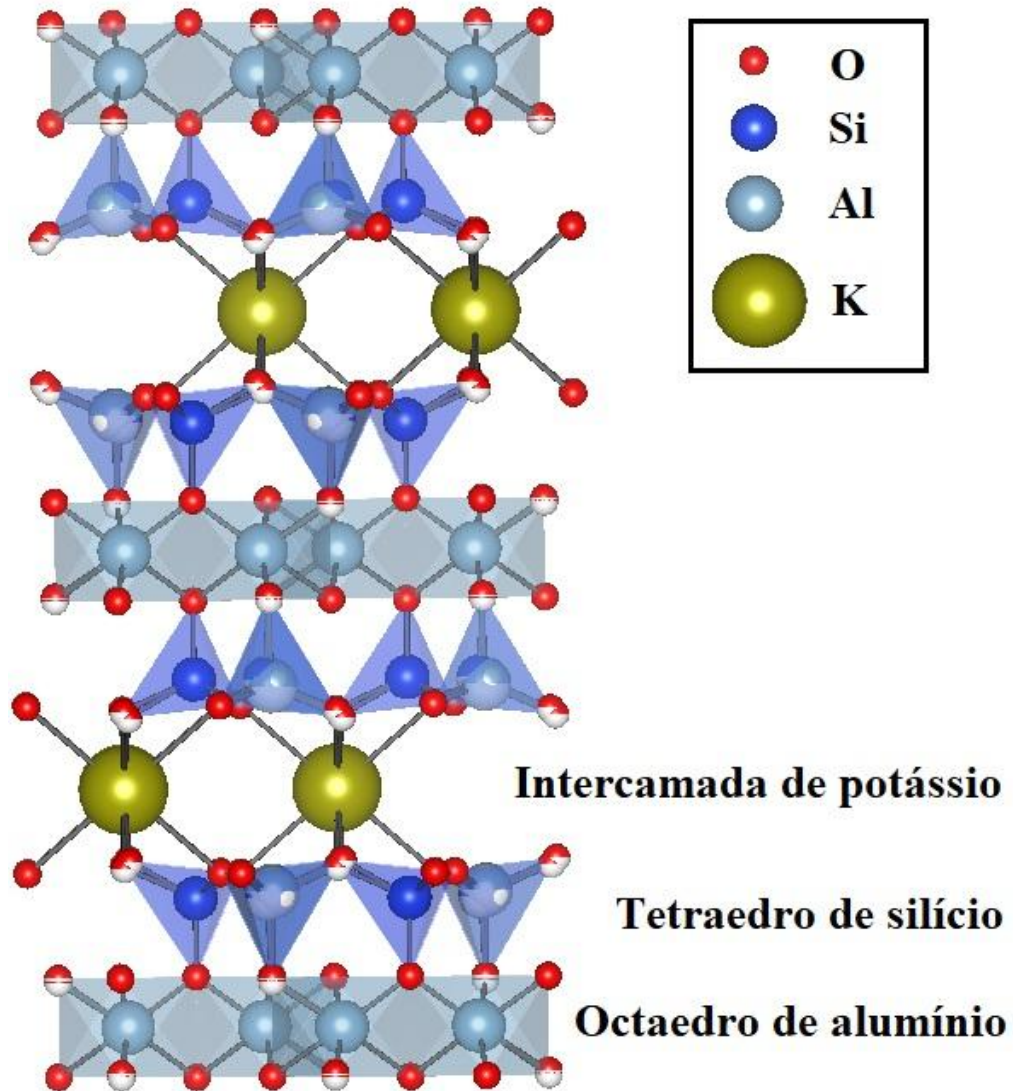


Fonte: Elaboração própria (CIF - ICSD 89276).

Mica é um termo genérico aplicado a um grupo de minerais aluminossilicatos complexos, com estrutura lamelar e com diferentes composições químicas e propriedades físicas. A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio entre elas (LUZ et al., 2005). A união das camadas na estrutura cristalina da mica muscovita é feita pela presença de íons K^+ . Esses estão nos sítios abertos da camada Si-O e ligados fracamente a 12 O^{2-} . A substituição de um íon silício por um íon alumínio na camada tetraédrica equilibra a carga do íon potássio. Embora o íon alumínio seja muito grande para entrar na coordenação tetraédrica, ele pode substituir o silício até certo limite. Devido a fraca força de ligação dos

íons potássio, pode ocorrer a clivagem desse mineral (NORTON, 1952). A estrutura cristalina da mica muscovita é apresentada na Fig. 6.

Fig. 6. Estrutura cristalina da mica muscovita.



Fonte: Elaboração própria (CIF - ICSD 60569).

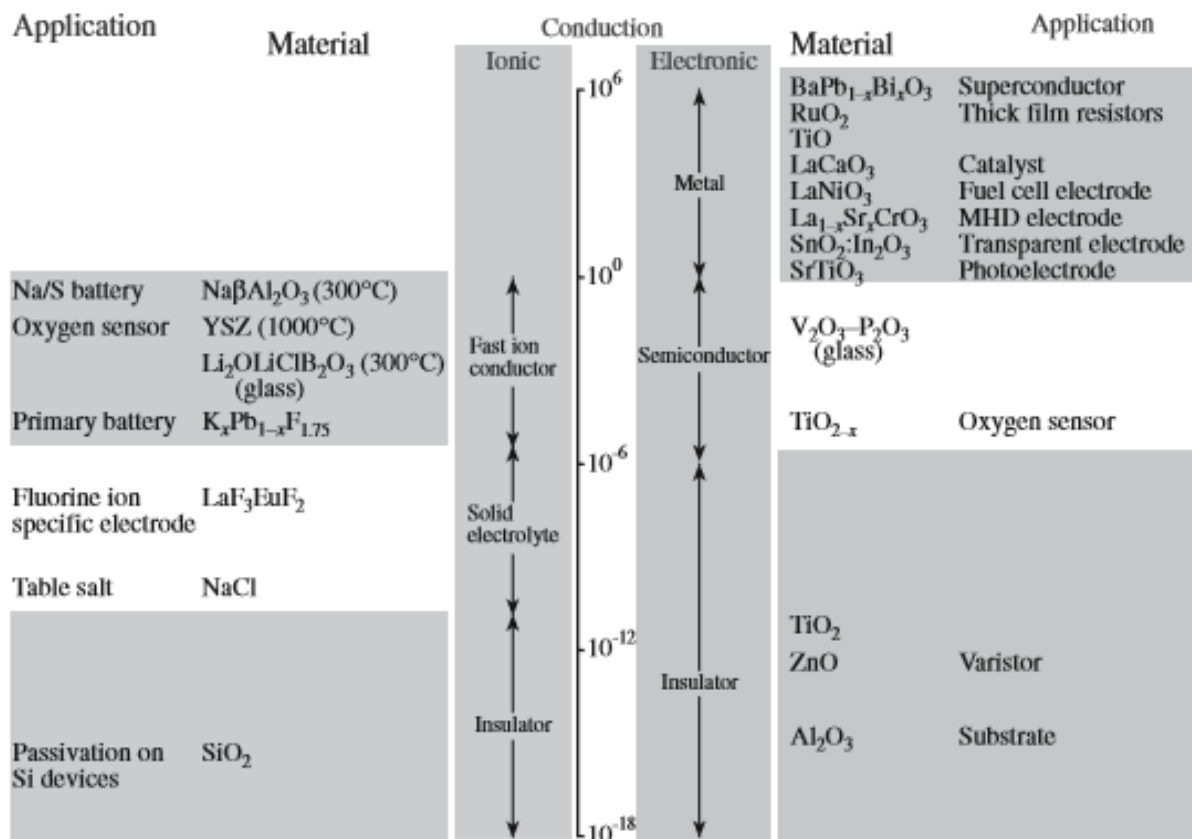
Nesse contexto, a reutilização e a reciclagem de resíduos, após a detecção de suas potencialidades são consideradas atualmente alternativas que podem contribuir para a diversificação de produtos, diminuição dos custos de produção, gerar matérias primas alternativas para uma série de setores industriais, conservação de recursos não renováveis,

economia de energia e, principalmente, melhoria da saúde da população (MENEZES et al., 2007a).

2.3 Propriedades elétricas

Os materiais cerâmicos apresentam uma ampla gama de propriedades elétricas, atuando normalmente como isolantes elétricos, mas também, em determinadas condições, como materiais semi e supercondutores. Embora historicamente as propriedades isolantes das cerâmicas tenham ganhado destaque, atualmente as cerâmicas semi e supercondutoras estão ganhando cada vez mais espaço devido a sua versatilidade e potencial aplicação em dispositivos como células a combustível de óxido sólido e sensores de oxigênio (NORTON, 1952). Os materiais cerâmicos apresentam uma larga faixa de valores de condutividade elétrica, como mostrado na Fig. 7.

Fig. 7. Condutividade elétrica em diferentes materiais cerâmicos.



Fonte: (NORTON, 1952).

2.3.1 Condutividade elétrica

Uma das características mais importantes de um material sólido é a facilidade com a qual ele transmite corrente elétrica. A primeira lei de Ohm (Eq. 3) estabeleceu a relação entre a diferença de potencial (V, unidade volt) e a corrente elétrica (i, unidade ampère) aplicada nos extremos de um corpo de prova, relacionando essas grandezas com a resistência desse material (R, unidade Ohm). A segunda lei de Ohm (Eq. 4), apresenta a relação de dependência entre a geometria da amostra (espessura e área da seção transversal), a resistência e o material utilizado (ρ , resistividade). Algumas vezes a condutividade elétrica (σ) é usada para especificar a natureza elétrica de determinados materiais, relacionando-se com a resistividade através da equação 5 (CALLISTER, 2012).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 3}$$

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad \text{Equação 4}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 5}$$

A corrente elétrica é o resultado do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta a aplicação de um campo elétrico externamente. As partículas positivas são aceleradas na direção do campo, enquanto as partículas negativas são aceleradas na direção oposta. Na maioria dos sólidos, a corrente elétrica tem origem a partir do movimento dos elétrons (fluxo eletrônico), o que é denominado de condução eletrônica. Para os materiais iônicos, é possível existir o movimento de íons carregados. Tanto os cátions (A^{x+}) quanto os ânions (B^{y-}) nos materiais iônicos possuem carga elétrica e, como consequência, eles são capazes de migrar ou se difundir quando um campo elétrico é aplicado. Como consequência da natureza das cargas desses íons essa migração ocorrerá em sentido oposto. Sendo assim, uma

corrente elétrica será gerada pelo movimento resultante desses íons carregados, resultando no fenômeno da condução iônica (CALLISTER, 2012).

Os mecanismos de condução nos materiais cerâmicos podem envolver principalmente o movimento de elétrons e íons. Em alguns casos, mais de um fator de condução podem coexistir, apresentando mais de um tipo de portador de carga atuando no transporte de corrente elétrica no sistema. A condutividade elétrica (σ) pode ser calculada considerando a influência do número de portadores de carga (n) e sua mobilidade (μ) através da equação 6; onde q é carga associada aos portadores de carga do sistema. Quando mais de um tipo de portador de carga estiver contribuindo para a condutividade, pode-se definir a condutividade parcial em termos de cada influência. Se a condutividade estiver associada ao movimento de elétrons (carga elementar, e) e cátions (número atômico, Z), simultaneamente, por exemplo, é possível descrever as influências isoladas nas equações 7 e 8. A condutividade total pode ser calculada associando as duas influências, como mostrado na equação 9 (NORTON, 1952).

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad \text{Equação 6}$$

$$\sigma_e = n_e \cdot e \cdot \mu_e \quad \text{Equação 7}$$

$$\sigma_+ = n_+ \cdot Z \cdot \mu_+ \quad \text{Equação 8}$$

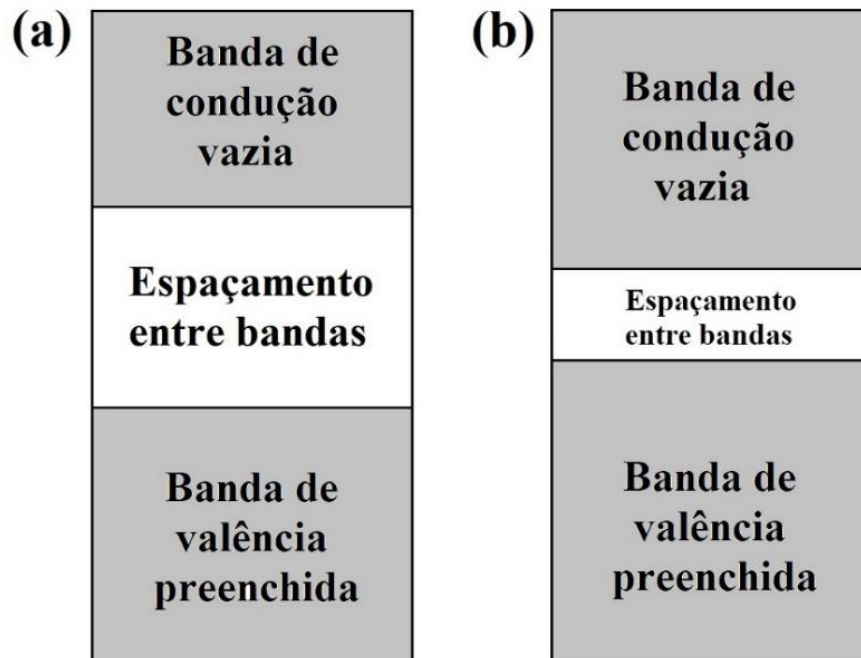
$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{eletrônica}} + \sigma_{\text{iônica}} \quad \text{Equação 9}$$

2.3.2 Estruturas das bandas de energia

As propriedades elétricas de materiais sólidos são consequência de sua estrutura de banda eletrônica, incluindo o arranjo das bandas mais externas e a maneira na qual elas estão preenchidas com elétrons. As duas principais estruturas de bandas de energia estão esquematizadas na Fig. 8. Existe uma banda completamente preenchida com elétrons (banda de valência) e outra banda vazia (banda de condução); entre elas existe um espaçamento chamado de banda proibida. Em um material isolante, o espaçamento entre as bandas é largo (Fig. 8a),

enquanto nos semicondutores esse espaçamento é estreito (Fig. 8b) (ATKINS; JONES, 2012; CALLISTER, 2012).

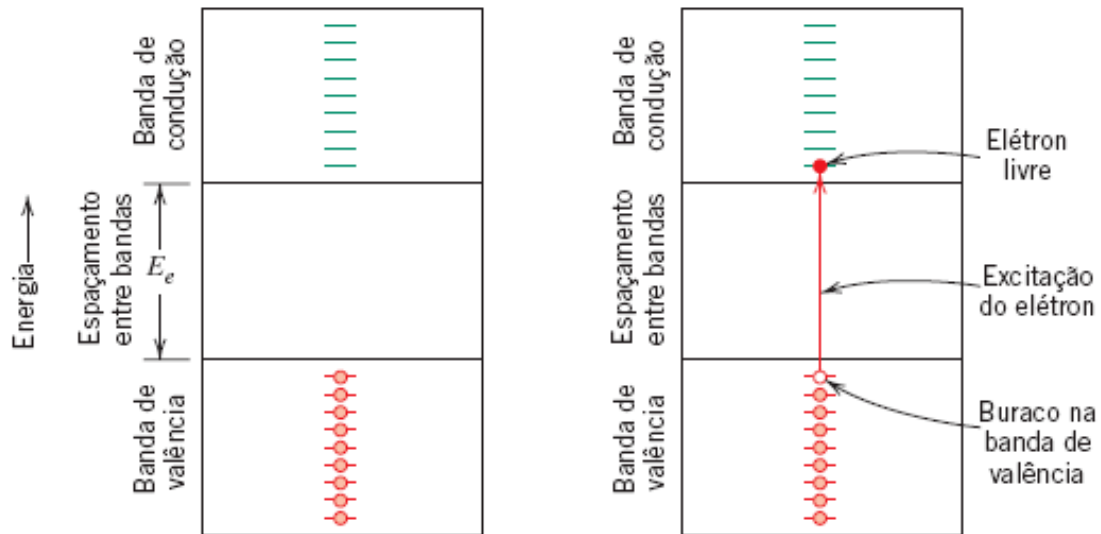
Fig. 8. Estrutura de bandas eletrônicas em sólidos.



Fonte: (ATKINS; JONES, 2012; CALLISTER, 2012).

No caso de materiais isolantes e semicondutores, os estados vazios no topo da banda de valência não estão disponíveis. Para se tornarem livres, os elétrons devem ser levados através do espaçamento entre as bandas para estados vazios na parte inferior da banda de condução. Isso só é possível dando a um elétron a diferença de energia entre esses dois estados, promovendo o processo de excitação eletrônica (Fig. 9). Geralmente, a energia de excitação vem de uma fonte não elétrica, tal como o calor ou a luz. Em uma dada temperatura, quanto maior for o espaçamento entre as bandas de valência e condução, menor será a probabilidade de um elétron de valência ser levado para um estado de energia dentro da banda de condução, sendo assim, menor será a condutividade. O aumento da temperatura tanto para um semicondutor quanto para um isolante resulta no aumento da energia térmica disponível para a excitação dos elétrons, o que favorece uma maior condutividade.

Fig. 9. Excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução.



Fonte: (CALLISTER, 2012).

2.3.3 Efeito da temperatura na condutividade

Considerado o efeito da temperatura na condutividade dos materiais cerâmicos, deve-se analisar a sua influência no número de portadores de carga (n) e na sua mobilidade (μ). O número de elétrons na banda de condução (n_i) pode ser calculado através da equação 10.

$$n_i = \int_{E_C}^{E_V} N_c(E) f(E) dE \quad \text{Equação 10}$$

onde $N_c(E) dE$ é a densidade de estados na banda de condução e representa o número de níveis de energia sobre os quais os elétrons podem ser distribuídos e $f(E)$ é a função de Fermi-Dirac que indica a probabilidade de um elétron estar na banda de condução. Aplicando algumas condições físicas pode-se avaliar o número de elétrons na banda de condução (n_i) através da equação 11. Sendo assim, é importante notar que o número de portadores de carga (n) depende diretamente da energia entre a banda de valência e condução (E_g) e Temperatura (T). Quando a temperatura aumenta o número de portadores de carga (n) aumenta como consequência (NORTON, 1952).

$$n_i = N_c \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right) \quad \text{Equação 11}$$

À medida que os elétrons se movem através de um sólido sob a influência de um campo elétrico, ocorre o processo de espalhamento (várias colisões) que diminui a mobilidade dos portadores de carga (μ), prejudicando a condutividade. Existem basicamente três mecanismos de espalhamento: fônon, elétron-elétron e polaron (NORTON, 1952).

O fônon é o mecanismo de espalhamento que mais afeta μ . Um fônon designa um quantum de energia vibracional em um retículo cristalino. Quanto maior a temperatura, maior a amplitude vibracional dos átomos na rede e maior o número de fônons. Sendo assim, com o aumento da temperatura, maior será o número de fônons, aumentando o espalhamento e diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. A distância média entre as colisões elétron-elétron é cerca de 10 vezes maior que a das colisões entre elétrons e fônons. Sendo assim, para o caso do espalhamento devido a colisões elétron-elétron a temperatura ambiente é reduzido de modo que o espalhamento de elétrons e fônons predomina no sistema (NORTON, 1952).

A ocorrência de polaron acontece apenas em cristais iônicos e envolve a interação entre o elétron e os íons no reticulado cristalino. O elétron pode ser responsável por causar uma distorção local na rede cristalina (conhecida como polaron). Quando a interação é suficientemente forte, o elétron pode assumir uma posição da rede, o que reduz a mobilidade dos portadores e a condutividade (NORTON, 1952).

Para materiais semicondutores ou isolantes ($E_g > 0$), a condutividade aumenta com o aumento da temperatura devido principalmente a relação de proporcionalidade entre a temperatura e o número de portadores de cargas, apresentada na equação 11. A relação de dependência entre condutividade e temperatura pode ser observada na equação 12.

$$\frac{1}{\sigma_1} = \frac{1}{\sigma_2} [1 + \alpha_r (T_2 - T_1)] \quad \text{Equação 12}$$

onde σ_1 é a condutividade em T_1 e σ_2 é a condutividade em T_2 . O parâmetro α_r é o coeficiente de temperatura de resistividade (TCR). A maioria dos materiais semicondutores ou isolantes apresentam TCR negativo (NORTON, 1952).

2.4 Propriedades dielétricas

Um material dielétrico é por definição um isolante elétrico que apresenta alta resistividade (ρ) e grande espaçamento entre as bandas de condução e valência (E_g). Esses materiais exibem ou podem ser produzidos de modo a exibir uma estrutura de dipolo elétrico a nível atômico, ou seja, apresentam uma separação entre as partículas positivas e negativas eletricamente carregadas. Essa propriedade está associada a certas cerâmicas e polímeros, mas não é uma propriedade presente nos materiais metálicos. Sem os materiais dielétricos, a evolução da engenharia de hardware não apresentaria os mesmos resultados; alguns dos maiores desafios atuais para a indústria eletrônica envolvem mais os materiais dielétricos do que os próprios semicondutores. (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

2.4.1 Capacitância e constante dielétrica

Quando uma diferença de potencial é aplicada nos extremos de um capacitor, uma placa se torna carregada positivamente e a outra negativamente, com o campo elétrico alinhado da placa positiva para negativa. Nessa configuração, a capacitância (C) está diretamente relacionada com a carga armazenada em cada placa e pode ser obtida através da relação entre a carga (Q) e a diferença de potencial (V) aplicada entre as placas. A unidade usada para expressar capacitância é o Farad (F) e seus múltiplos (10^{-12} F = 1 pF, por exemplo). Considerando um capacitor de placas paralelas com vácuo entre as placas (Fig. 10a), a capacitância pode ser determinada pela equação 13. Caso um material dielétrico seja inserido entre as placas do capacitor (Fig. 10b), a capacitância pode ser obtida pela equação 14.

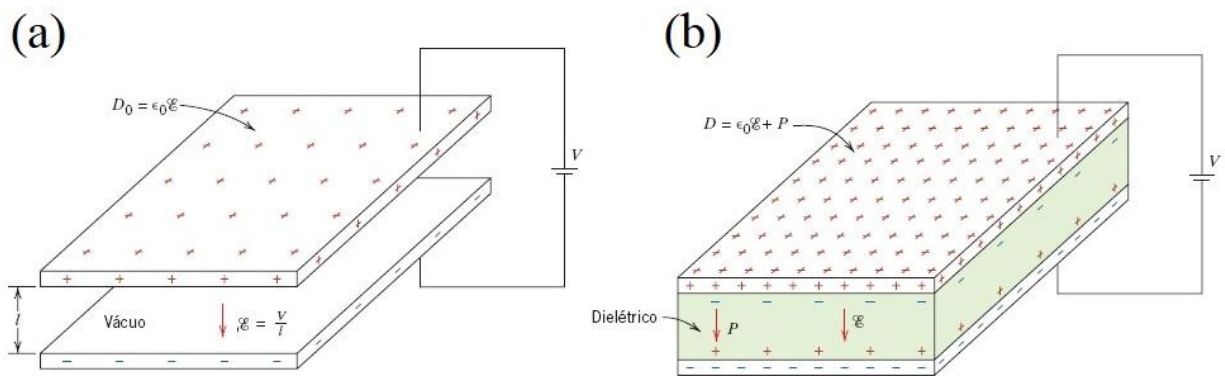
$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad \text{Equação 13}$$

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad \text{Equação 14}$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Equação 15}$$

Onde A representa a área das placas, l a distância entre as placas, ϵ_0 a permissividade do vácuo ($8,55 \times 10^{-12}$ F/m) e ϵ a permissividade do material dielétrico. A razão entre ϵ e ϵ_0 é chamada de constante dielétrica (ϵ_r) (Eq. 15) e representa a capacidade de armazenamento de cargas pela inserção de um meio dielétrico entre placas de um capacitor (CALLISTER, 2012).

Fig. 10. Capacitor de placas paralelas (a) vácuo entre as placas e (b) material dielétrico entre as placas.



Fonte: (CALLISTER, 2012).

2.4.2 Mecanismos de polarização

A polarização é o alinhamento de momentos dipolares atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos, com um campo elétrico aplicado externamente. Para cada dipolo existe a separação entre as cargas elétricas positivas e negativas, sendo o momento de dipolo elétrico (p) obtido através da equação 16.

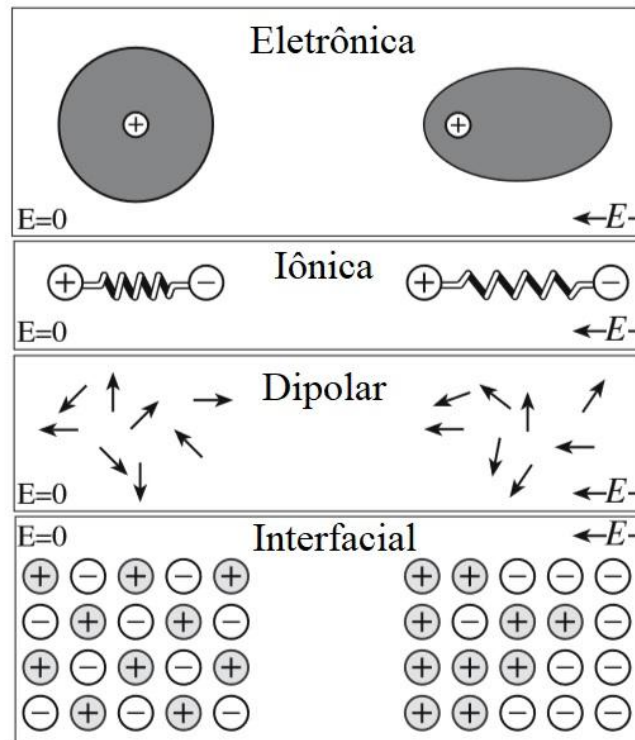
$$p = q \cdot d$$

Equação 16

onde q é a magnitude da carga do dipolo e d é a distância entre os seus extremos. O momento de dipolo é uma grandeza vetorial e está direcionado da carga negativa para positiva em um dipolo (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

Existem basicamente quatro mecanismos de polarização possíveis em um material dielétrico: polarização eletrônica, iônica, dipolar (molecular ou orientação) e interfacial, esquematizado na Figura 11.

Fig. 11. Representação esquemática dos diferentes tipos de polarização presente nos sólidos.



Fonte: (NORTON, 1952).

A polarização eletrônica resulta de um deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo de um átomo quando um campo elétrico externo é aplicado. A densidade eletrônica aumenta no lado do núcleo próximo ao final positivo do campo elétrico, sendo assim, o átomo atua de forma temporária (induzida) como um dipolo. Esse tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos, entretanto, a magnitude dessa polarização é geralmente pequena tendo em vista que a distância entre os polos (d) é pequena (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

A polarização iônica ocorre quando um material iônico é colocado na presença de um campo elétrico externo. Esse tipo de polarização é comum nos materiais cerâmicos, como por exemplo MgO, Al₂O₃ e NaCl. A aplicação de um campo elétrico externo atua no deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions na direção oposta. Sendo assim, as ligações entre os íons são elasticamente deformadas, conseqüentemente, a carga é redistribuída, dando origem a

um momento dipolar resultante. Esses dipolos temporariamente induzidos causam polarização do material (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

A polarização dipolar (molecular ou orientação) é observada somente em materiais que apresentam momentos de dipolo permanentes. Esse mecanismo de polarização resulta da rotação dos dipolos permanentes na direção do campo elétrico aplicado. Esse alinhamento sofre a influência negativa das vibrações térmicas dos átomos, de modo que a polarização diminui com o aumento da temperatura. A polarização dipolar é geralmente incomum nas cerâmicas, tendo em vista que a maioria dos dipolos permanentes não podem ser reorientados sem haver destruição da estrutura cristalina (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

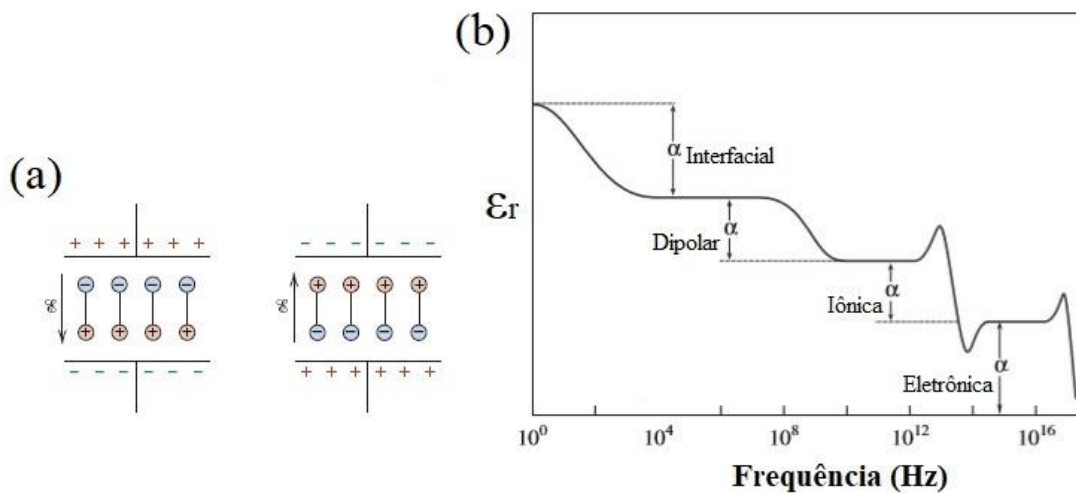
A polarização interfacial ocorre com o movimento de cargas em regiões de interface como os contornos de grão, limites de fases e superfícies livres quando o material é colocado na presença de um campo elétrico externo. Normalmente esse mecanismo de polarização é resultado da presença de impurezas no material. A polarização interfacial ainda não é bem compreendida, embora tenha interesse prático considerável, tendo em vista que a maioria dos materiais, em particular, muitas cerâmicas, apresentam impurezas. A polarização total de um material é resultado da soma de todas as contribuições individuais (NORTON, 1952).

2.4.3 Influência da frequência na polarização e constante dielétrica

Em muitas situações práticas a corrente elétrica utilizada é alternada (CA); ou seja, o campo elétrico muda de direção em função do tempo. Quando um material dielétrico, que está sujeito ao fenômeno da polarização, é colocado em um sistema onde o campo elétrico é de corrente alternada, os dipolos tentam manter o alinhamento com o campo. Dessa forma, com cada inversão de direção do campo elétrico os dipolos tentam se reorientar, conforme mostrado na Fig. 12a. Para cada tipo de polarização um tempo mínimo de reorientação é requerido, que depende diretamente da facilidade com que o dipolo se reorienta. Pode-se definir a frequência

de relaxação do material dielétrico como sendo o inverso do tempo mínimo necessário para essa reorientação acontecer (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

Fig. 12. (a) Reorientação dos dipolos em um campo alternado, (b) variação da constante dielétrica em função da frequência.



Fonte: (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

Um dipolo não consegue manter a mudança na direção de sua orientação quando a frequência do campo elétrico aplicado exceder a sua frequência de relaxação, e dessa forma, ele não irá contribuir para a constante dielétrica. A influência da frequência nos mecanismos de polarização e consequentemente na constante dielétrica é mostrada na Fig.12b. Quando um mecanismo de polarização para de funcionar, devido à elevação da frequência, existe uma queda brusca na constante dielétrica. Devido aos diferentes tempos de reorientação dos dipolos, pode ocorrer a absorção de energia elétrica pelo material dielétrico, o que é chamado de perda dielétrica. A constante dielétrica sob um campo de corrente alternada pode ser representada matematicamente como a soma das partes real (ϵ') e imaginária (ϵ''). Sendo assim, a perda de energia elétrica por unidade de tempo (perda dielétrica) é proporcional ao $\tan \delta$ (Eq. 17). Uma baixa perda dielétrica na frequência de utilização é geralmente requerida (CALLISTER, 2012; NORTON, 1952).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Equação 17

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

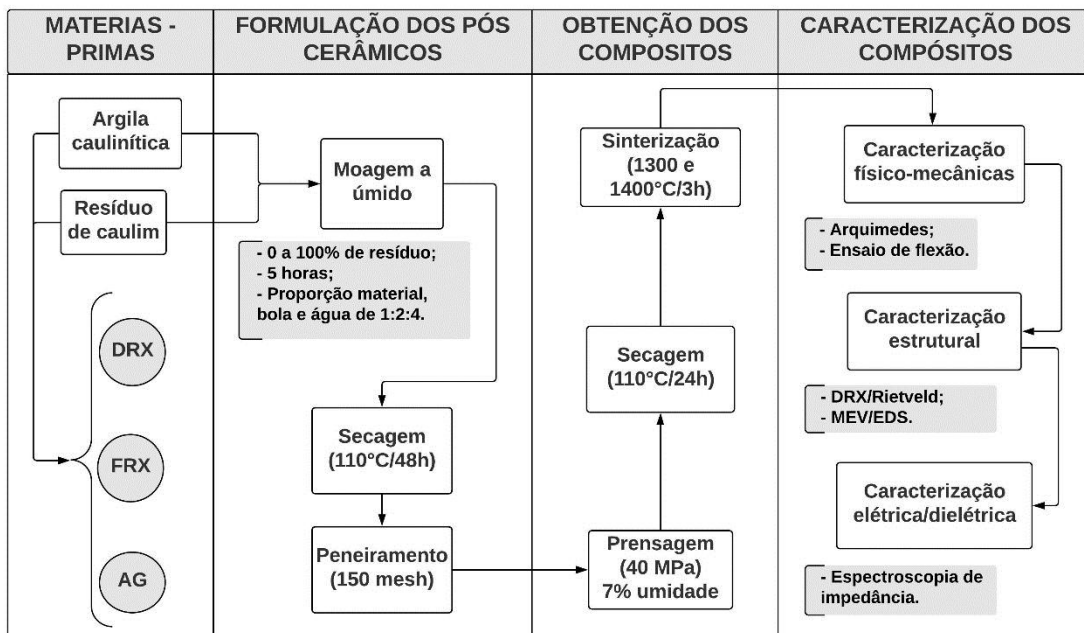
Para obtenção dos compósitos estudados foram utilizados como matérias-primas os seguintes materiais:

- **Argila caulinitica:** matéria-prima natural, proveniente do município de Alhandra-PB e cedido por uma indústria cerâmica localizada em João Pessoa-PB.
- **Resíduo de caulim:** proveniente do beneficiamento de caulins primários, extraídos da planície pegmatítica da Borborema, localizado no município de Juazeirinho-PB e cedido por uma indústria beneficiadora localizada em Campina Grande-PB.

3.2 Métodos

As principais etapas utilizadas no desenvolvimento desse trabalho estão esquematizadas no diagrama da Fig. 13.

Fig. 13. Representação esquemática das principais etapas de realização do trabalho.



Fonte: Elaboração própria.

Composições contendo argila caulinitica e resíduo de caulim foram formuladas nas seguintes proporções: argila pura, argila + 10% resíduo, argila + 20% resíduo, argila +30%

resíduo, argila + 40% resíduo, argila + 50% resíduo, argila + 60% resíduo, argila + 70% resíduo, argila + 80% resíduo, argila + 90% resíduo e resíduo puro. As matérias primas foram misturadas em moinho de bolas, via úmida por 5 h. Foi mantida a proporção mássica material/bolas/água de 1:4:2 para todas as misturas. As formulações foram secas em estufa a 110°C por 48h, destorroadas em almofariz e classificadas em peneira de 150 mesh (\emptyset 0.094mm). Corpos de prova retangulares (61×21×7.6 mm) foram obtidos por prensagem uniaxial a 40 Mpa e em seguida sinterizados por 3 horas a 1300 e 1400°C com taxa de aquecimento de 3°C/min. As formulações foram umidificadas (7%) e granuladas em peneira de 35 mesh (\emptyset 0.5mm).

A distribuição do tamanho de partícula para todas as formulações foi obtida por difração de laser (CILAS 1090, modo líquido). A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X (FRX - Bruker, XRF 1800). A análise racional da argila e do resíduo foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Varela et al. (2005). A caracterização mineralógica das matérias-primas e das amostras sinterizadas (desaglomeradas e classificadas em peneira de 200 mesh (\emptyset 0.074)) foi realizada por difratometria de raios X (DRX - Shimadzu, XRD 7000, utilizando Cu-K α , 30 mA e 40 kV). Os parâmetros estruturais das amostras sinterizadas foram avaliados pelo refinamento dos padrões de DRX usando a rotina RITA/RISTA do software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (FERRARI; LUTTEROTTI, 1994; WENK; MATTHIES; LUTTEROTTI, 1994).

As propriedades físico-mecânicas foram avaliadas em função da quantidade de resíduo de caulim. A porosidade aparente e densidade aparente foram determinadas pelo princípio de Arquimedes, usando água destilada e seguindo as relações descritas nas equações (18-19). As porosidades (total e fechada) foram determinadas usando a relação entre porosidade aparente, densidade aparente e densidade teórica seguindo as relações descritas nas equações (20-21) (ASKELAND; PHULÉ, 2008). A densidade teórica foi calculada pela regra das misturas (usando as quantidades relativas das fases obtidas pelo refinamento Rietveld) considerando

valores teóricos (ICSD) de 3,14, 2,18, 2,36 e 2,65 g/cm³ para mulita ortorrômbica, cristobalita beta, fase vítrea e quartzo, respectivamente.

$$DA(\text{g/cm}^3) = \frac{M1}{M2 - M3} \times \rho \quad \text{Equação 18}$$

$$PA (\%) = \frac{M2 - M1}{M2 - M3} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

$$\text{Porosidade total (\%)} = \frac{\text{Densidade teórica} - \text{Densidade aparente}}{\text{Densidade teórica}} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

$$\text{Porosidade fechada (\%)} = \text{Porosidade total} - \text{Porosidade Aberta} \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

M1, M2 e M3 são a massa da amostra sinterizada, úmida e imersa em água destilada, respectivamente. ρ é a densidade da água (1 g/cm³).

O módulo de ruptura foi medido pelo teste de flexão de três pontos seguindo as orientações da Standard Test Methods (ASTM) C674. A relação entre o módulo de ruptura e a força aplicada (F) é definida na equação 22.

$$\text{TRF(MPa)} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad \text{Equação 22}$$

Onde F é a força no momento de fratura (N); L é a distância entre os apoios (40 mm); b e d são largura (mm) e espessura (mm) da amostra, respectivamente.

Adicionalmente, corpos de prova cilíndricos (\emptyset 10 mm \times 1.5 mm) foram obtidos sob as mesmas condições de prensagem e sinterização, com as seguintes formulações: argila pura, argila +30% resíduo, argila + 50% resíduo, argila + 70% resíduo e resíduo puro.

A caracterização microestrutural dessas amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM, Carl Zeiss, supra 35-VP Model) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS, Bruker). As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos foram avaliadas por espectroscopia de impedância em ar. Os espectros de impedância foram adquiridos em temperatura ambiente (30°C) e entre 400 e 700°C sob condições de circuito aberto usando um medidor LCR Hewlett Packard 4284A (frequência de

20 Hz a 1 MHz e tensão de 0.5 V). Eletrodos de ouro (Au) foram pintados nas faces paralelas das amostras e tratados termicamente a 800°C por 15 min. Condutividade elétrica (σ), capacitância (C), constante dielétrica (ϵ_r) e perda dielétrica ($\tan\delta$) foram determinadas usando as seguintes equações (Eq. 23-26):

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad \text{Equação 23}$$

$$Z_c = \frac{-i}{(2\pi f C)} \quad \text{Equação 24}$$

$$\epsilon_r = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad \text{Equação 25}$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon}{\epsilon_r}, \epsilon = \frac{d}{(2\pi f) A \epsilon_0} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Equação 26}$$

Onde d e A são a espessura e área da seção transversal do corpo de prova, R é a resistência ôhmica total que é obtida através da interceptação dos espectros de impedância com o eixo real (Z') a baixa frequência; f é a frequência em Hz; C é a capacitância (em pF); ϵ_r e ϵ_0 (8.854×10^{-12} F/m) são a constante dielétrica e a permissividade dielétrica no vácuo, respectivamente (PATIL et al., 2007; SEE et al., 2008). Z' e Z'' são as partes reais e imaginárias da impedância, respectivamente. A relação entre a capacitância e frequência foi estimada usando a equação para a impedância de um capacitor (Eq. 24), considerando $Z_c = Z''$ (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A energia de ativação para o processo de condução (E_a) foi calculada diretamente a partir dos valores de condutividade (σ) usando o modelo de Arrhenius (Eq. 27):

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 27}$$

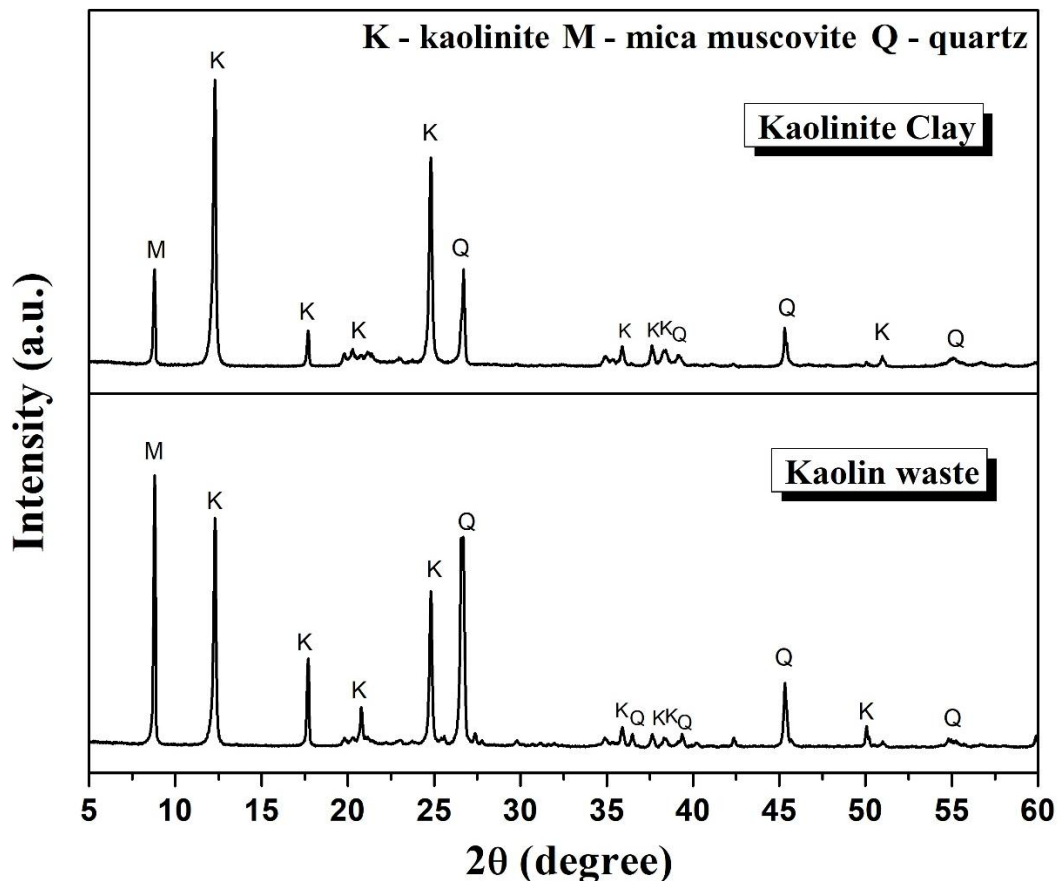
Onde, σ_0 é um fator pré-exponencial, T é a temperatura medida (em Kelvin) e R é a constante dos gases.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Microestructural analysis

The diffraction patterns of starting materials are shown in Fig. 14. kaolinite clay and kaolin waste have similar phases. The peaks regarding crystalline phases were indexed as kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), mica muscovite ($\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) and quartz (SiO_2). Kaolinite is a layered aluminosilicate (1:1) which exhibits a wide range of sintering temperature and mica can act as a fluxing agent at high sintering temperatures. Mineral quartz can increase the mechanical strength during the formation of a liquid phase, functioning as a “skeleton” (ALVES et al., 2016). According to the rational analysis methodology (VARELA et al., 2005), the phase quantitative content of the starting materials is 67.4, 27.3 and 5.3 wt.% (for the kaolinite clay) and 23.9, 48.7 and 27.4 wt.% (for the kaolin waste) of kaolinite, quartz and mica, respectively.

Fig. 14. XRD patterns of the starting materials.



Source: Own elaboration.

The chemical composition of the starting materials is presented in Table 1. The high content of SiO₂ and Al₂O₃ of kaolinite clay and kaolin waste highlights the starting materials as potential candidates to be used in the processing of mullite-based ceramics. The small increment of K₂O in the waste in comparison to kaolinite clay (3.3 vs. 0.9 wt.%) may explain the relative higher content of mica in the waste material (ALVES et al., 2016).

Table 1. Chemical composition of the starting materials.

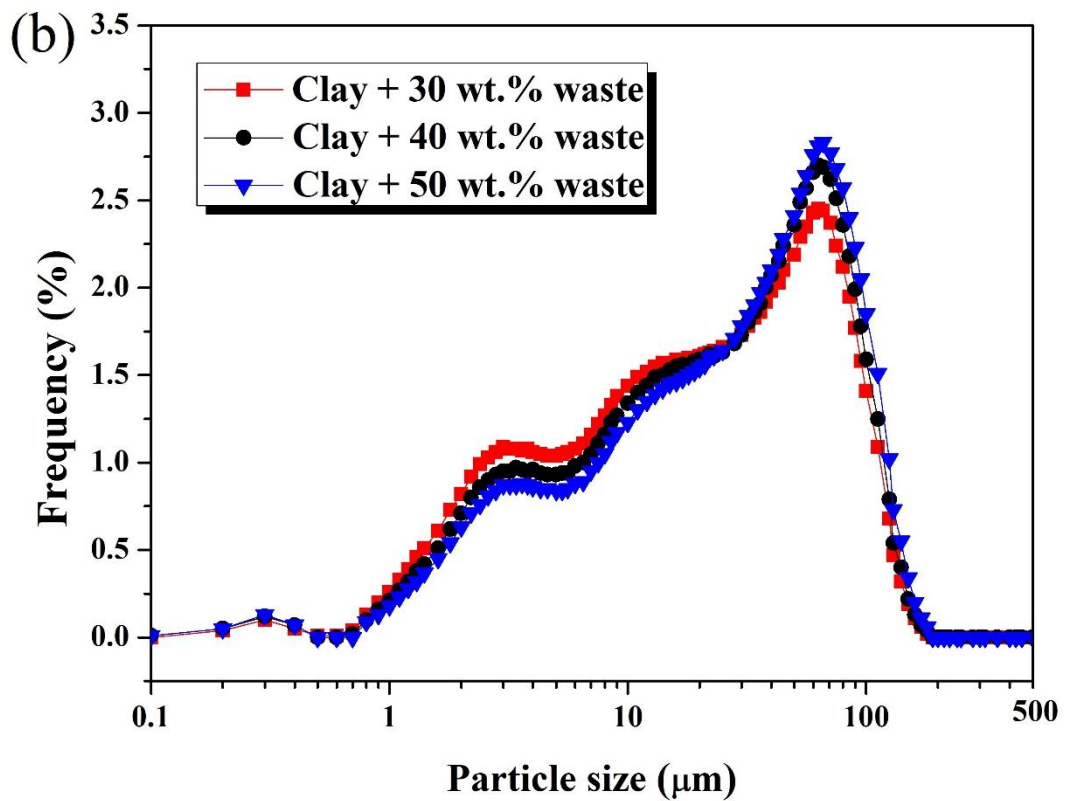
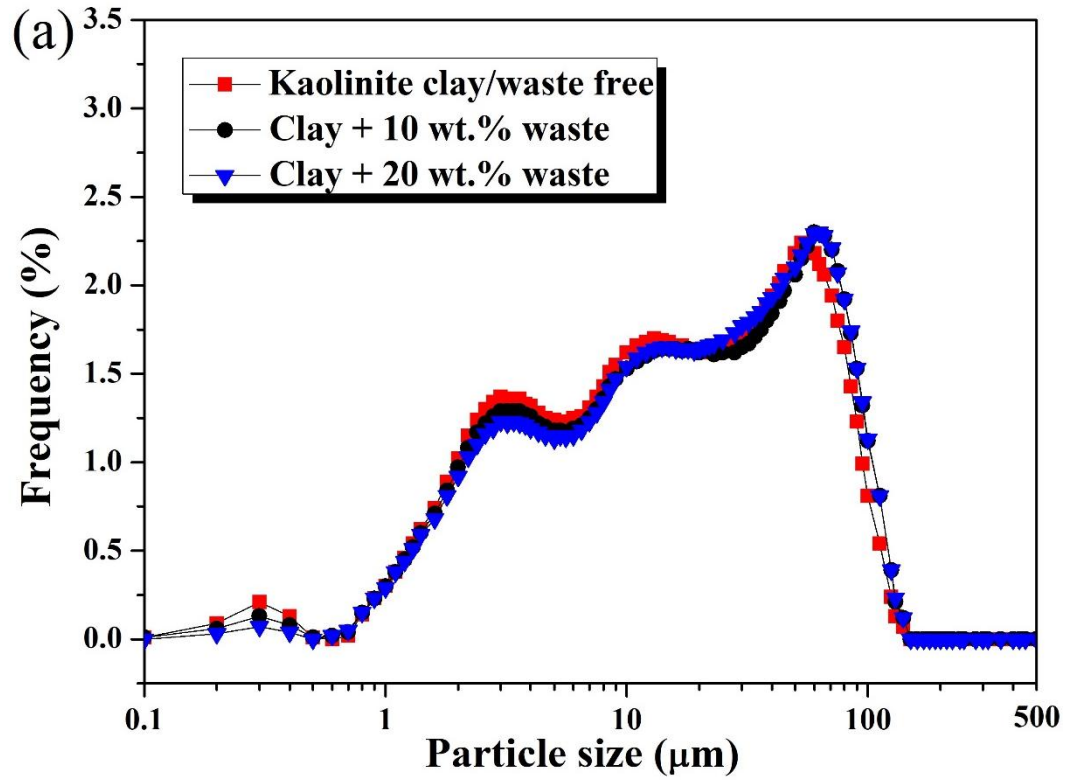
Oxides	Kaolinite clay (wt. %)	Kaolin waste (wt. %)
SiO₂	65.36	73.27
Al₂O₃	32.48	20.92
K₂O	0.90	3.31
Fe₂O₃	0.90	0.87
Others	0.36	1.63

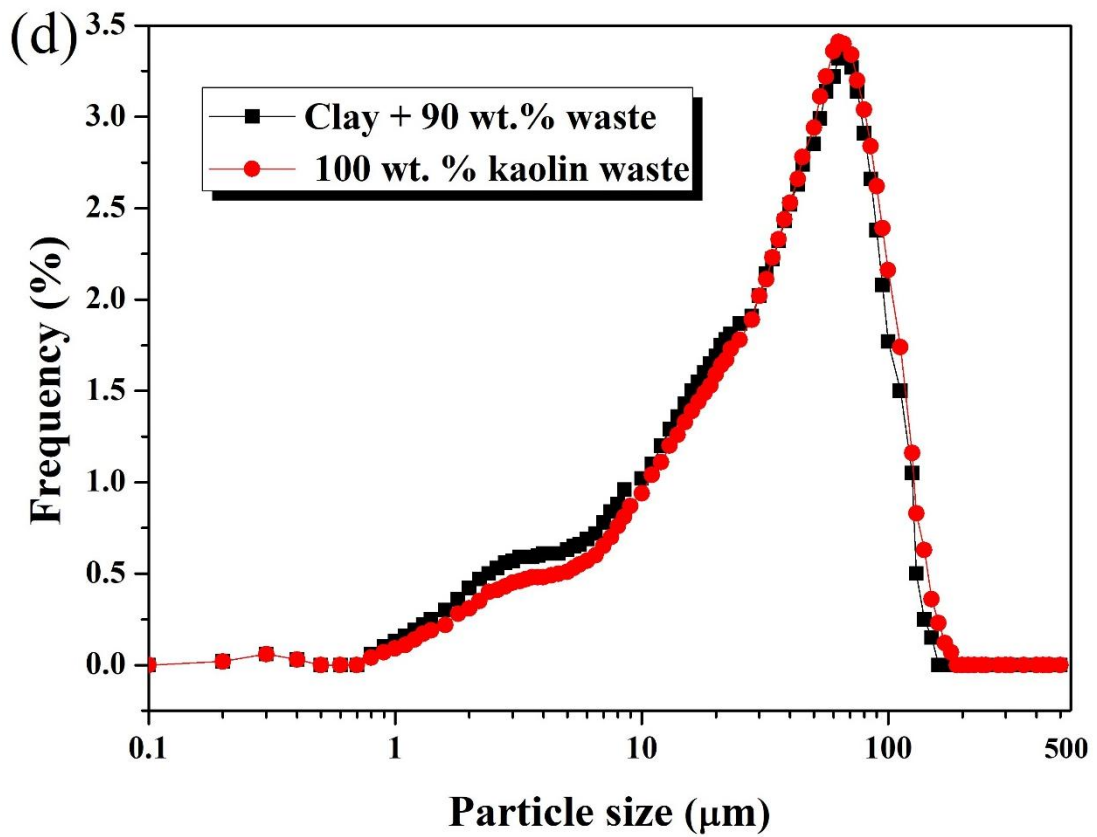
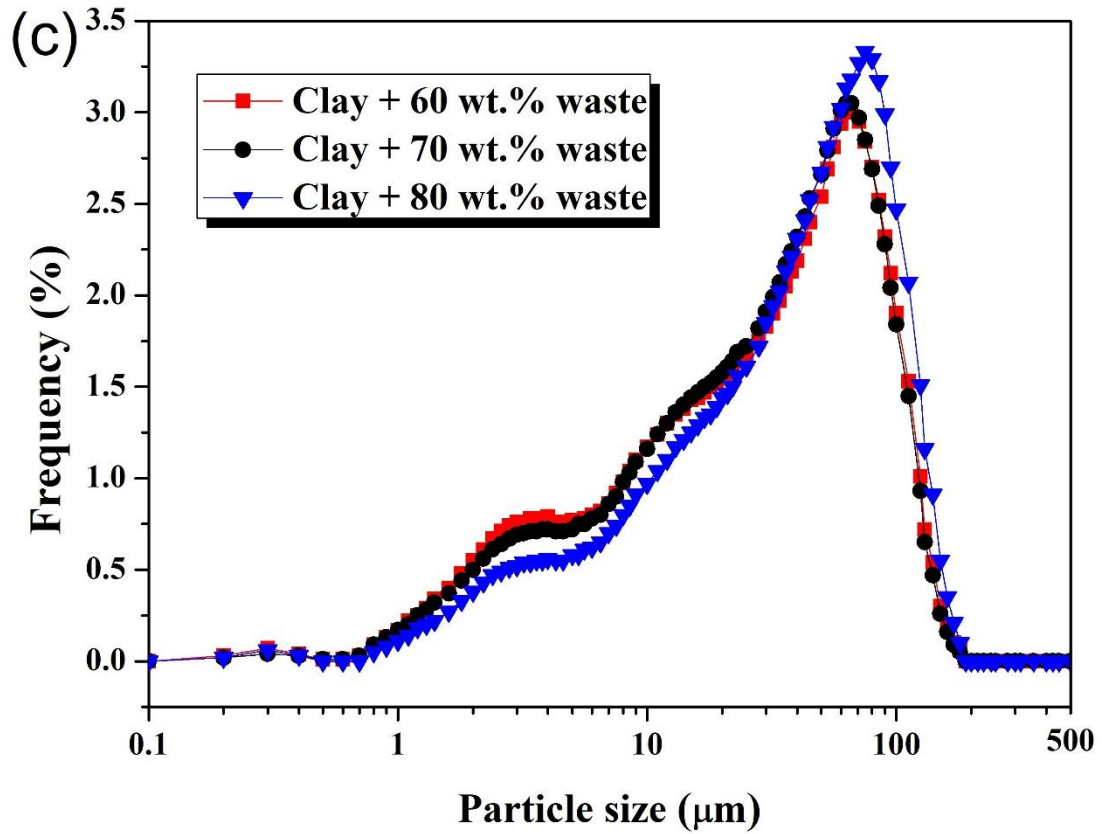
Source: Own elaboration.

The particle size distribution analysis of the formulations are depicted in Fig. 15. The particle size distribution analysis of the formulations are depicted in Fig. 15. For all ceramic formulations the density distribution of powders presented a quadrimodal distribution with mean size within 25 – 38 μm. The small deviation on the mean particle size of waste-free clay from the others is explained by the heterogeneity of the waste powder. A wider distribution of powders is usually related to increase the packing density of particles. In this sense, smaller particles fit into the gaps of larger particles during the pressing process. This packing improvement is responsible oftentimes to increase densification of sintered ceramics (MCGEARY, 1961). The concentration of clay minerals (particles < 2 μm) decreased with the addition of kaolin waste up to 11 vol.% for waste-free samples. The sand fraction (particles > 20 μm) increased with an increasing the kaolin waste content. The maximum and minimum values were 69 % (100 wt.% kaolin waste) and 42 % (waste-free). These results suggest that a

further increase in the kaolin waste content leads to formulations with particle sizes comprised in the sand range.

Fig. 15. Particle size distribution of the ceramic formulations.



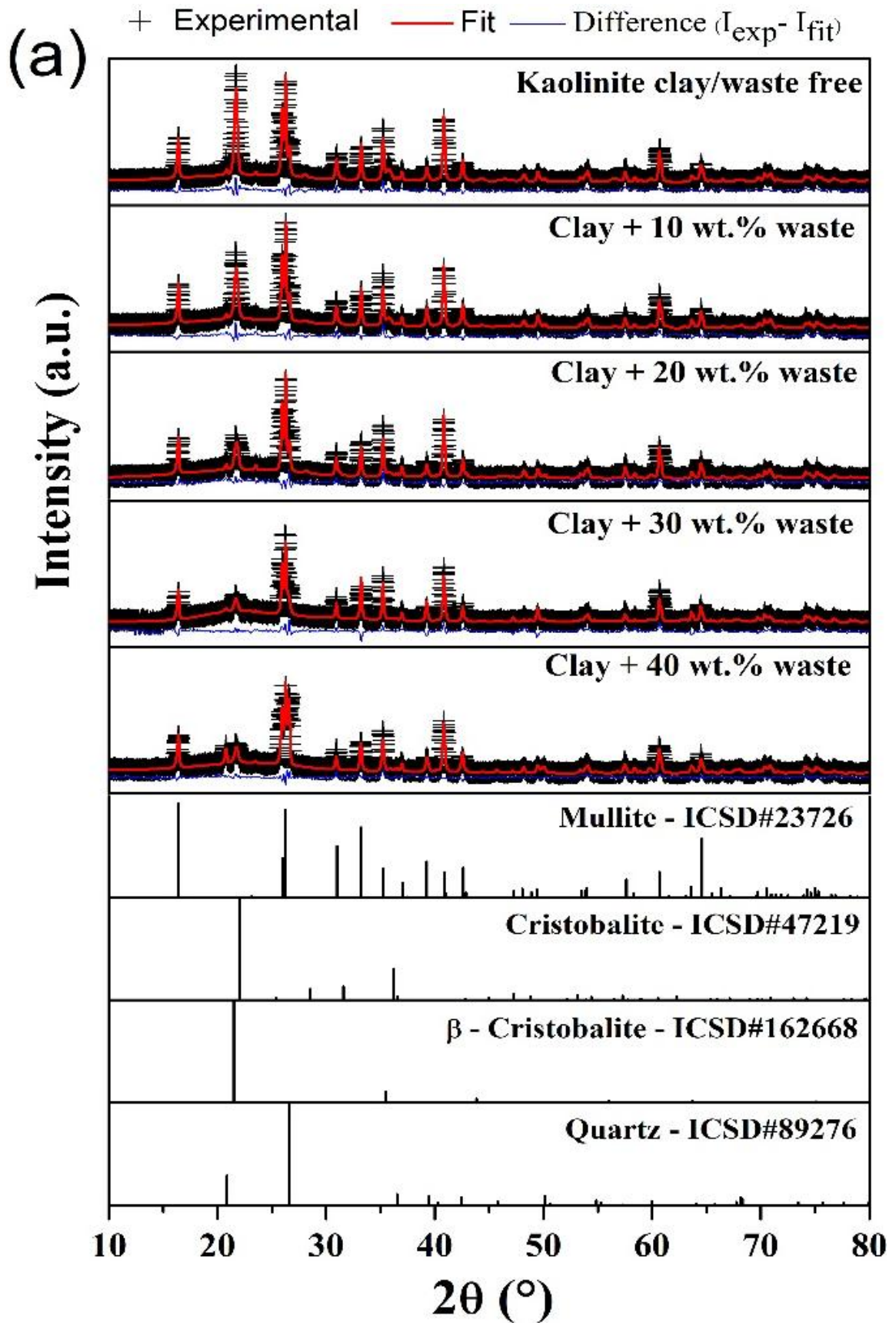


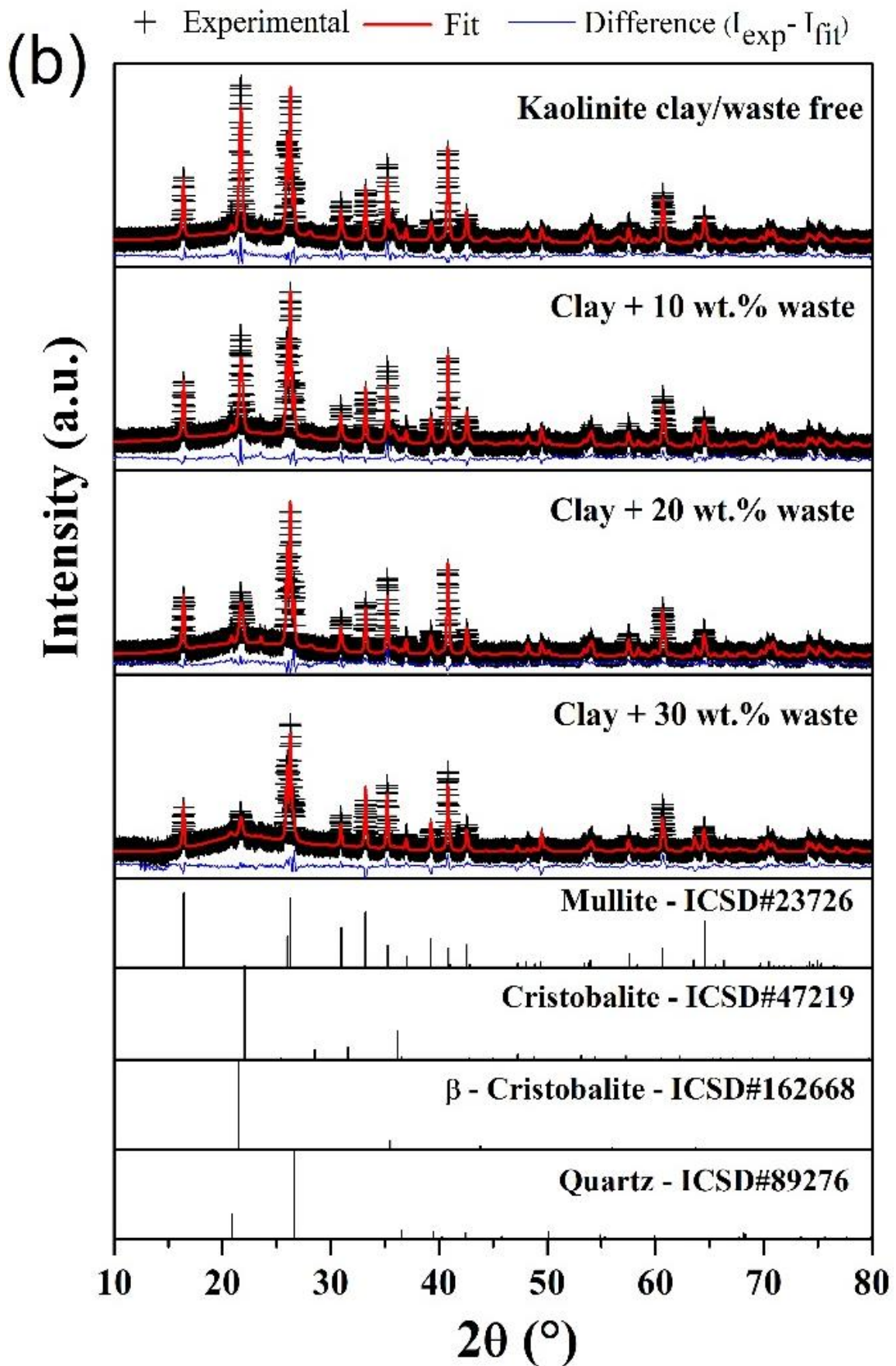
Source: Own elaboration.

XRD patterns of sintered samples at 1300 and 1400 °C and Rietveld refinement fitting are shown in Fig. 16 and 17. Crystalline reflections of waste-free kaolinite clay and up to 30 wt.% waste processed samples sintered at 1400°C (Fig 16a) were indexed as mullite (ICSD 23726), β -cristobalite (ICSD 162668), an amorphous phase indexed as α -cristobalite (ICSD 47219) and residual quartz (ICSD 89276). The same phases were achieved to waste processed samples sintered at 1300°C (16b). However, β -cristobalite remains up to 40 wt.% waste indicating the occurrence of dissolution, saturation and crystallization processes at the quartz-liquid interface (MENEZES et al., 2007b). The crystallization of β -cristobalite into a α -cristobalite matrix was previously reported in similar materials under identical processing conditions (KRIVEN; LEE, 2005). In addition, attempts in the refinement analysis performed in this work revealed the preferable data fit.

For the XRD patterns of sintered samples with higher waste contents (from 40 to 100 wt.% for 1400°C and 50 to 100 wt.% for 1300°C.), the presence of crystalline cristobalite ($2\theta \approx 22^\circ$) was not observed (Fig. 17a e 17b). This suggests that the quartz observed is not associated with dissolution, saturation and crystallization processes, since in this case the presence of cristobalite would be observed (MENEZES et al., 2007b). In overall, the retained glassy phase indicates that the mullitization process was not fully reached (VIEIRA; RAMOS; VIEIRA, 2007). Instead, mullite-glass composites were obtained from kaolinite clay with saturated silica content (over 28 wt.% of SiO₂, the natural stoichiometric composition) evidenced by the broad peak in the patterns. The SiO₂-rich phase in the sintered samples is formed after the formation of a liquid phase during the sintering process which is confirmed afterwards in FESEM images (CHEN; LAN; TUAN, 2000a; SANTANA et al., 2017; WEI et al., 2018).

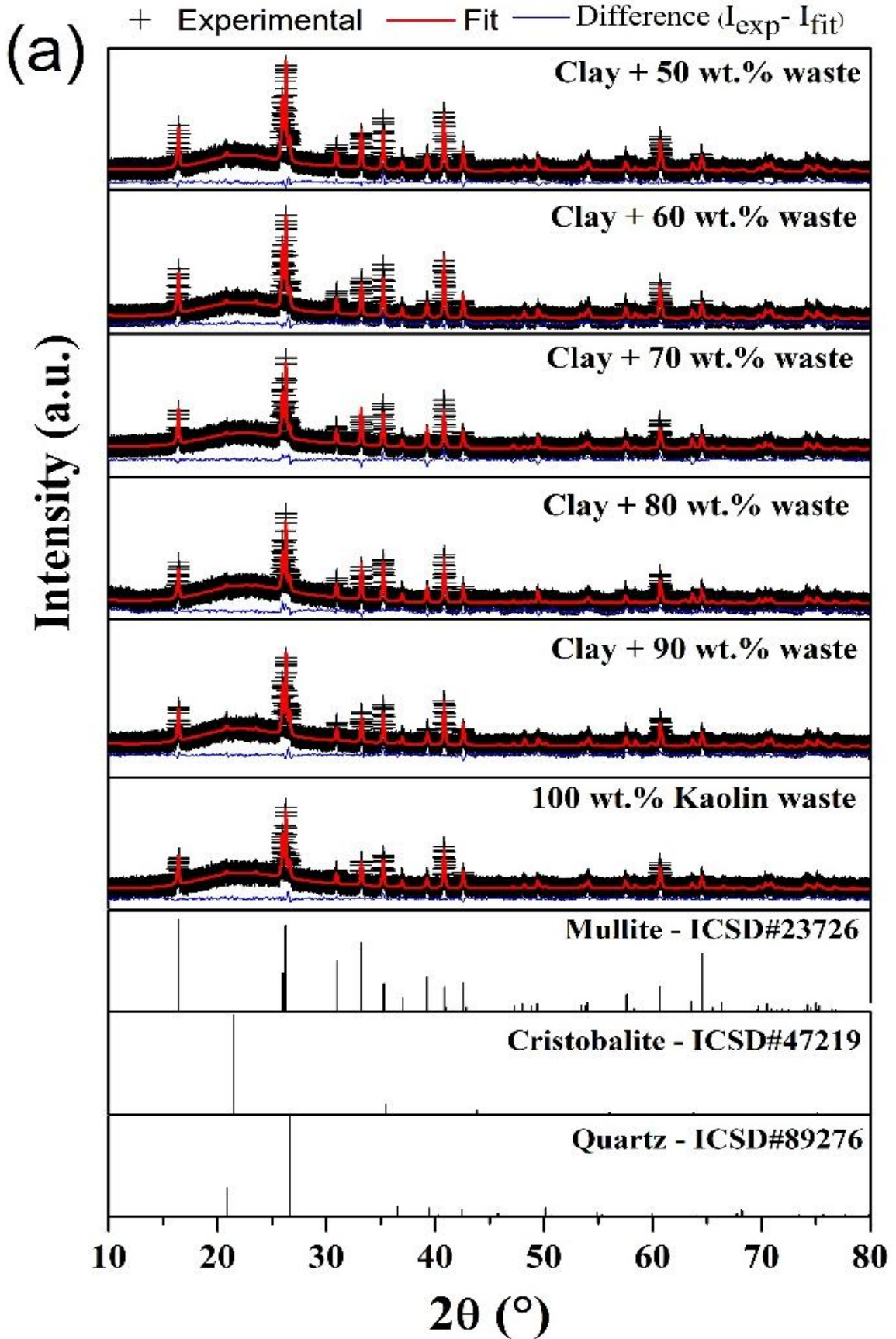
Fig. 16. Refined XRD patterns of sintered ceramics: (a) waste-free and up to 40 wt.% sintered at 1300 °C and (b) waste-free and up to 30 wt.% sintered at 1400 °C.

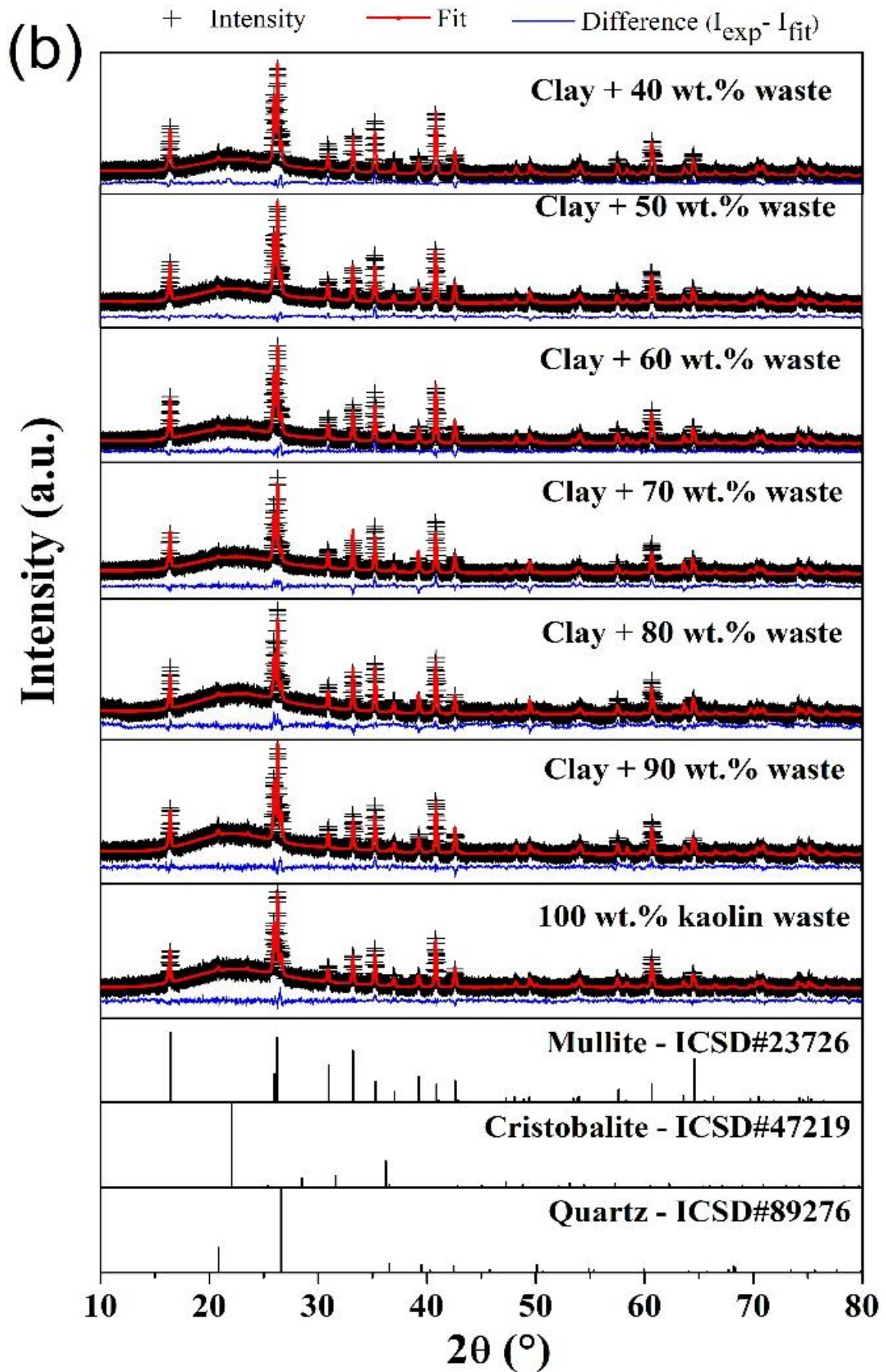




Source: Own elaboration.

Fig. 17. Refined XRD patterns of sintered ceramics: (a) 50 to 100 wt.% sintered at 1300 °C and (b) 40 to 100 wt.% sintered at 1400 °C.



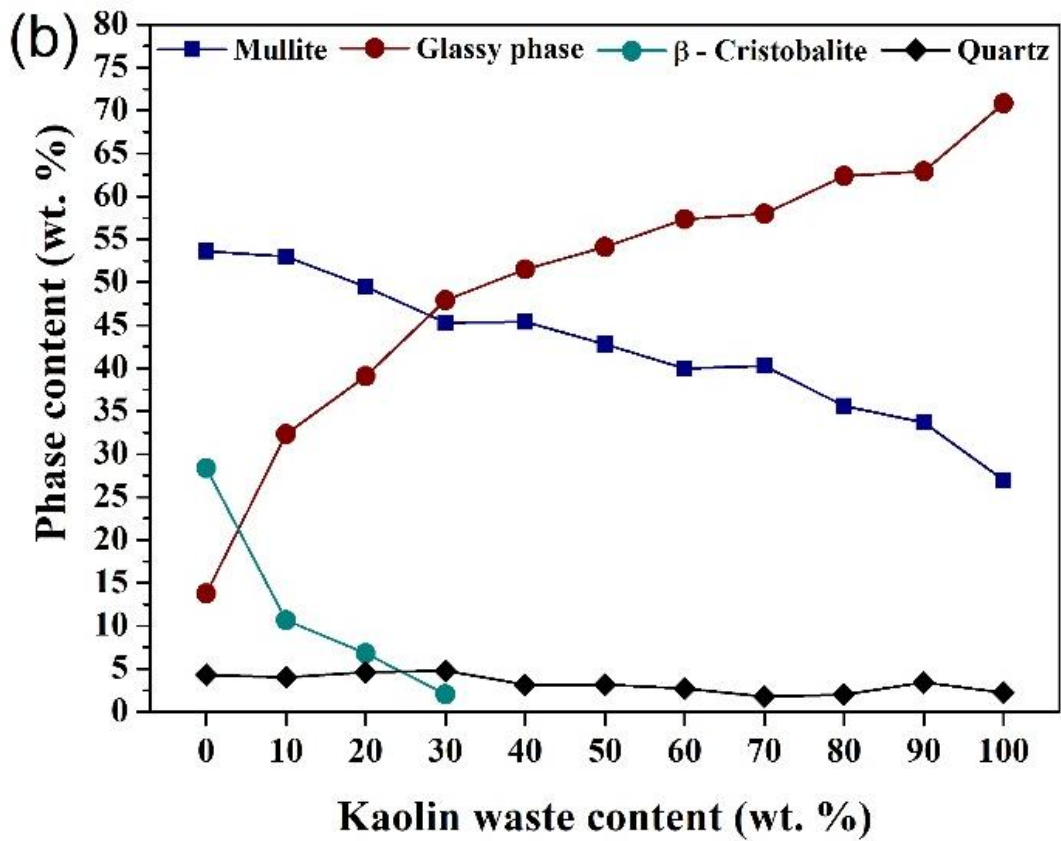
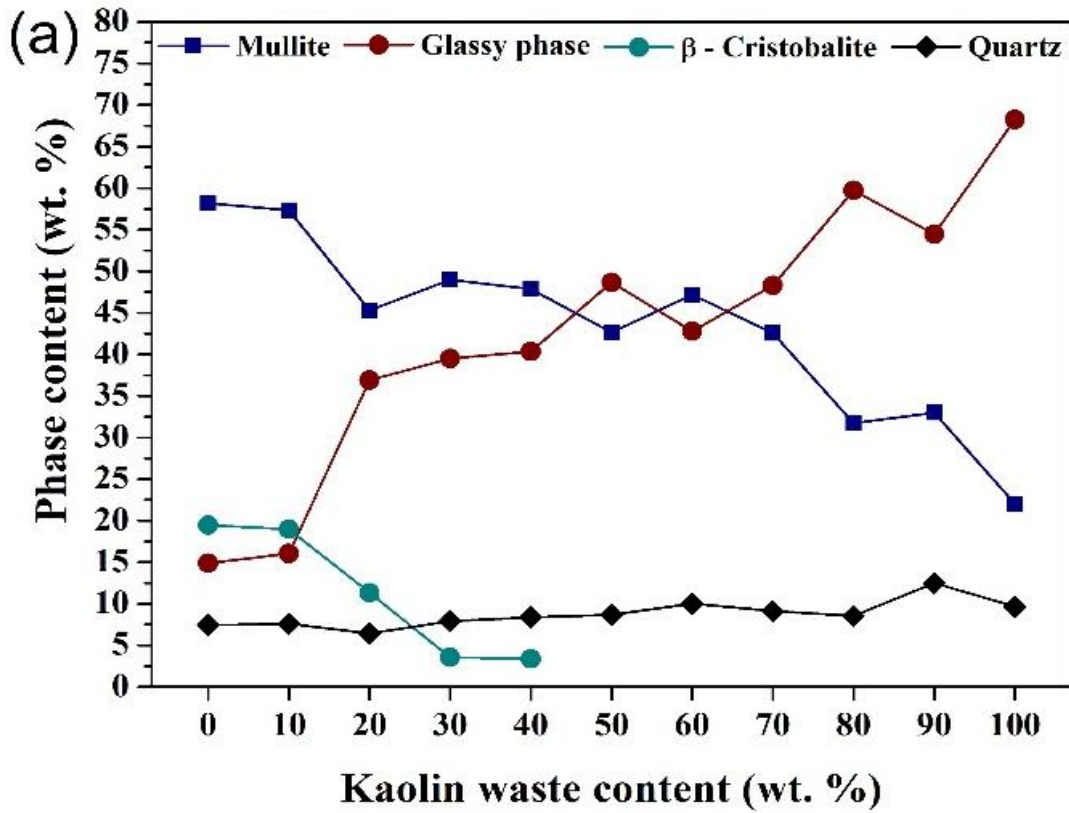


Source: Own elaboration.

The phase composition as a function of waste content are shown in Fig. 18. It was observed that waste-free sample sintered at 1300 °C (Fig. 18a) is mainly composed of mullite (57.4 wt.%), crystalline cristobalite (assigned as β -cristobalite, 18.9 wt.%) and glassy phase (16 wt.%). By adding 40 wt.% kaolin waste, crystalline cristobalite decreases to 3.4 wt.% accompanied by the increase of the glassy phase to 40.4 wt.%. In addition, it was observed that waste-free sample sintered at 1400 °C (Fig. 18b) is mainly composed of mullite (53.6 wt.%), crystalline cristobalite (assigned as β -cristobalite, 28.3 wt.%) and glassy phase (13.8 wt.%). By adding 30 wt.% kaolin waste, crystalline cristobalite decreases to 2 wt.% accompanied by the increase of the glassy phase to 47.9 wt.%, giving rise a mullite-glass composite. As predicted by the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ phase diagram, K_2O contributes to the formation of a peritectic liquid at temperatures higher than 1140°C (OSBORN; MUAN, 1960). Therefore, the increase in the amount of glassy phase with increasing the kaolin waste content, depicted in Fig. 18a, would be expected in the current work. The large amount of liquid phase formed in the kaolin waste processed ceramics, reaching up to 70 wt.%, promotes the dissolution of crystalline silica, and as a consequence, the content of quartz and cristobalite decreases. On the other hand, mullite content decreases with increasing the kaolin waste content due to the excess SiO_2 . The presence of residual quartz can be explained by the high silica content of the raw materials and due to its slow dissolution kinetics (SANTANA et al., 2017).

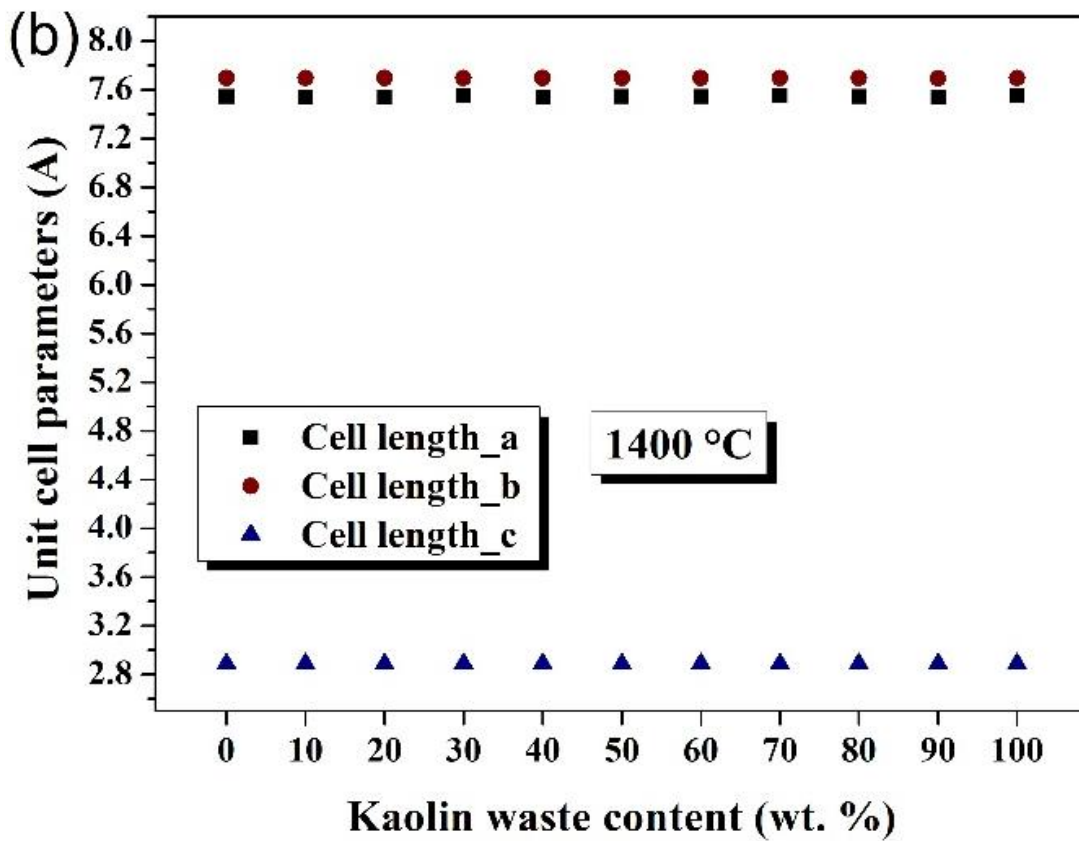
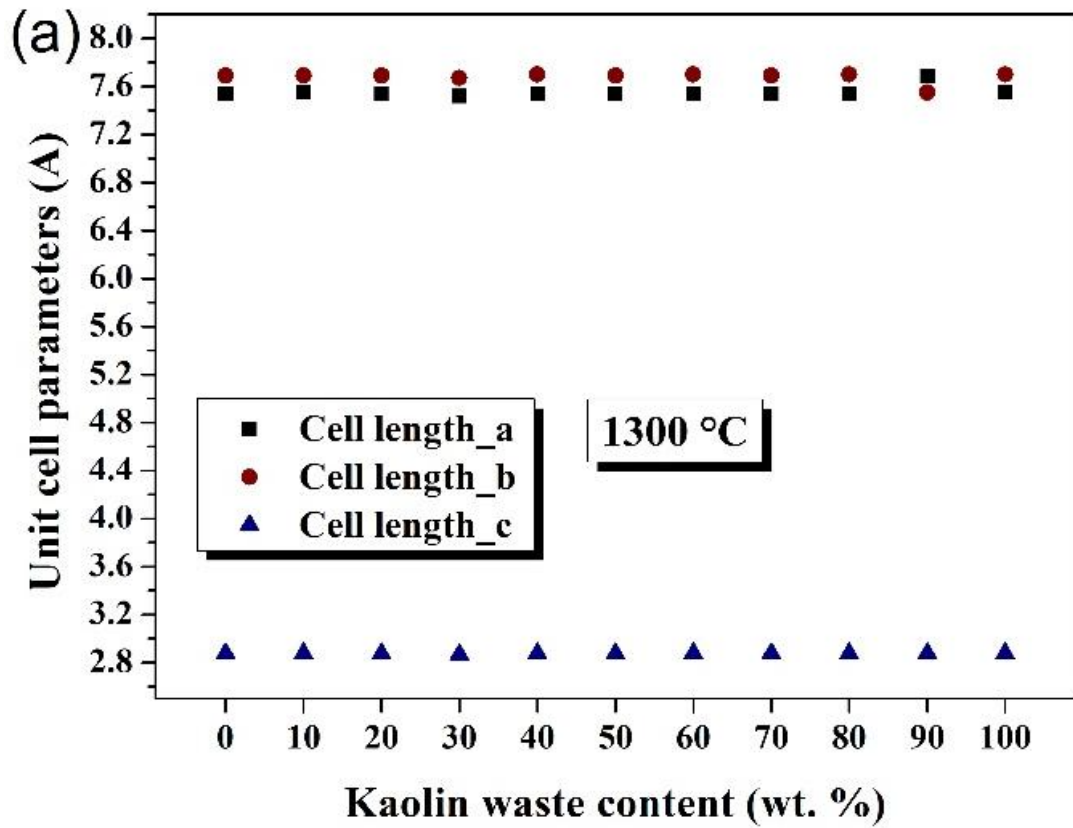
The mullite phase lattice parameters and phase composition as a function of added waste content are shown in Fig. 19. Lattice parameters remain virtually unchanged with waste additions, in good agreement with the literature (ALVES et al., 2017)(SANTANA et al., 2017). In addition, the agreement factors of the refinements are shown in Table 2. They were in the ranges: $R_{\text{wp}}=7.10 - 14.10\%$, $R_{\text{exp}}=7.51 - 9.64\%$ and $\chi^2=0.92-1.64$, which is an indicative of the good quality of the fittings

Fig. 18. Phase content (wt.%) as a function of the kaolin waste content: (a) samples sintered at 1300°C and (b) samples sintered at 1400°C.



Source: Own elaboration.

Fig. 19. Lattice parameters of samples sintered at 1300 and 1400°C.



Source: Own elaboration.

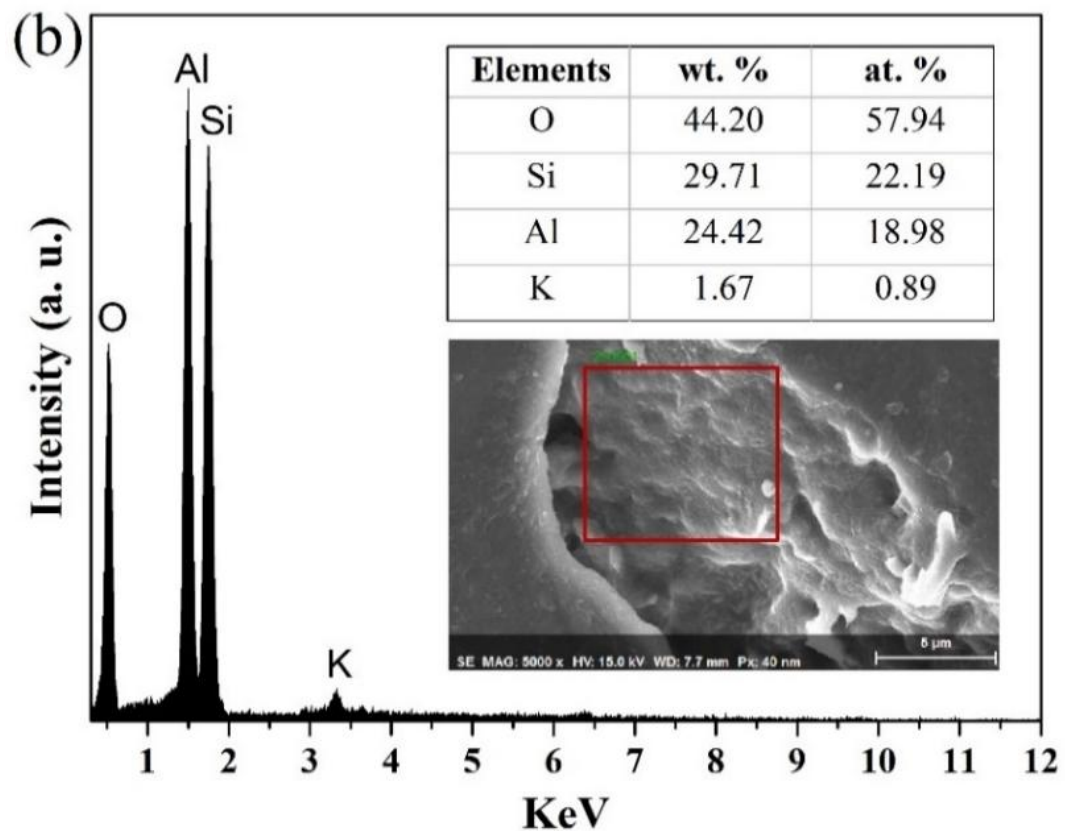
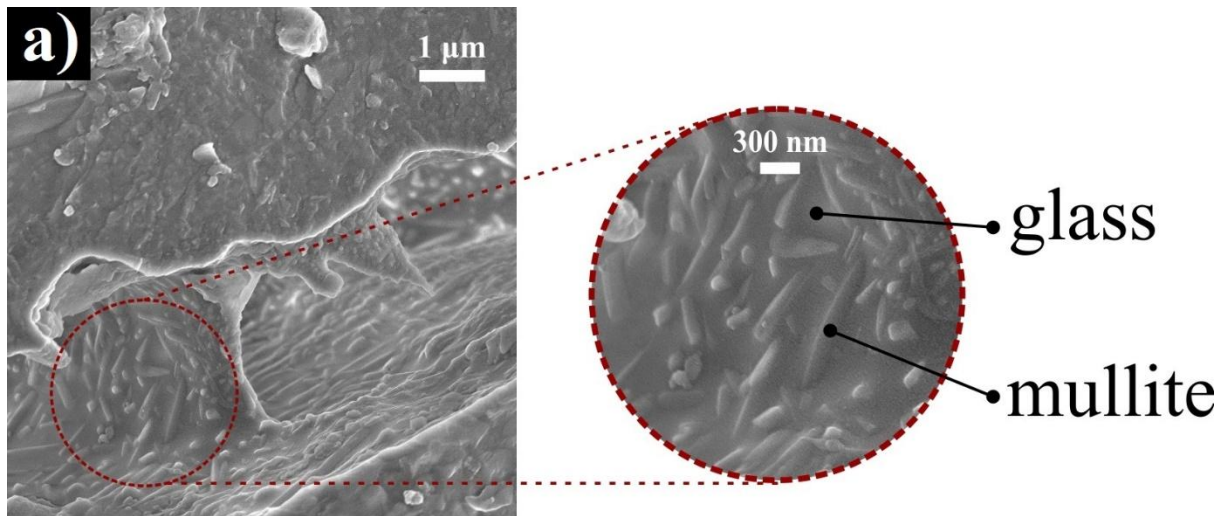
Table 2. Samples sintered at 1300 and 1400 °C: Agreement factors of the XRD partners refinements.

Sample	Agreement factors (1300/1400 °C)		
	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2
Kaolinite clay	12.78/8.38	9.34/7.51	1.36/1.11
Clay + 10 wt. % waste	9.58/10.08	7.83/7.81	1.22/1.29
Clay + 20 wt. % waste	10.80/14.10	8.16/9.63	1.32/1.46
Clay + 30 wt. % waste	10.56/10.14	8.05/7.74	1.31/1.31
Clay + 40 wt. % waste	12.10/11.44	9.36/9.36	1.29/1.22
Clay + 50 wt. % waste	12.24/7.79	9.22/7.61	1.32/1.02
Clay + 60 wt. % waste	7.10/11.10	7.66/9.50	0.92/1.16
Clay + 70 wt. % waste	12.49/7.78	7.62/7.51	1.63/1.03
Clay + 80 wt. % waste	11.79/12.39	9.64/8.54	1.22/1.45
Clay + 90 wt. % waste	13.31/9.33	8.08/8.25	1.64/1.13
100 wt. % waste	8.50/8.26	8.30/8.12	1.02/1.01

Source: Own elaboration.

Typical FESEM images of mullite-based composites made with 50 wt.% kaolin waste and sintered at 1400°C are shown in Fig. 20. The final sintered body consists mostly in needles shaped mullite phase uniformly embedded into a glassy phase. Energy dispersive spectroscopy (EDS, Fig. 20b) analysis indicates a mullite-glass composite with a potassium aluminosilicate composition, in good accordance with previous works (LEE et al., 2008; SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018). In alumina-clay systems the formation of mullite phase is suggested oftentimes to be enhanced by a driving-force responsible firstly for a primary mullite dissolution and a secondary mullite precipitation (VISWABASKARAN; GNANAM; BALASUBRAMANIAN, 2003). In the present work, the presence of alkaline impurities (as K₂O, see Table 1) promotes a fluid and corrosive liquid phase responsible for the mullite dissolution, decreasing the apparent overall mullite content (Fig. 18) in the final sintered sample (VIEIRA; RAMOS; VIEIRA, 2007).

Fig. 20. (a) FESEM images and (b) EDS spectrum of a typical mullite-glass composite made with 50 wt.% waste



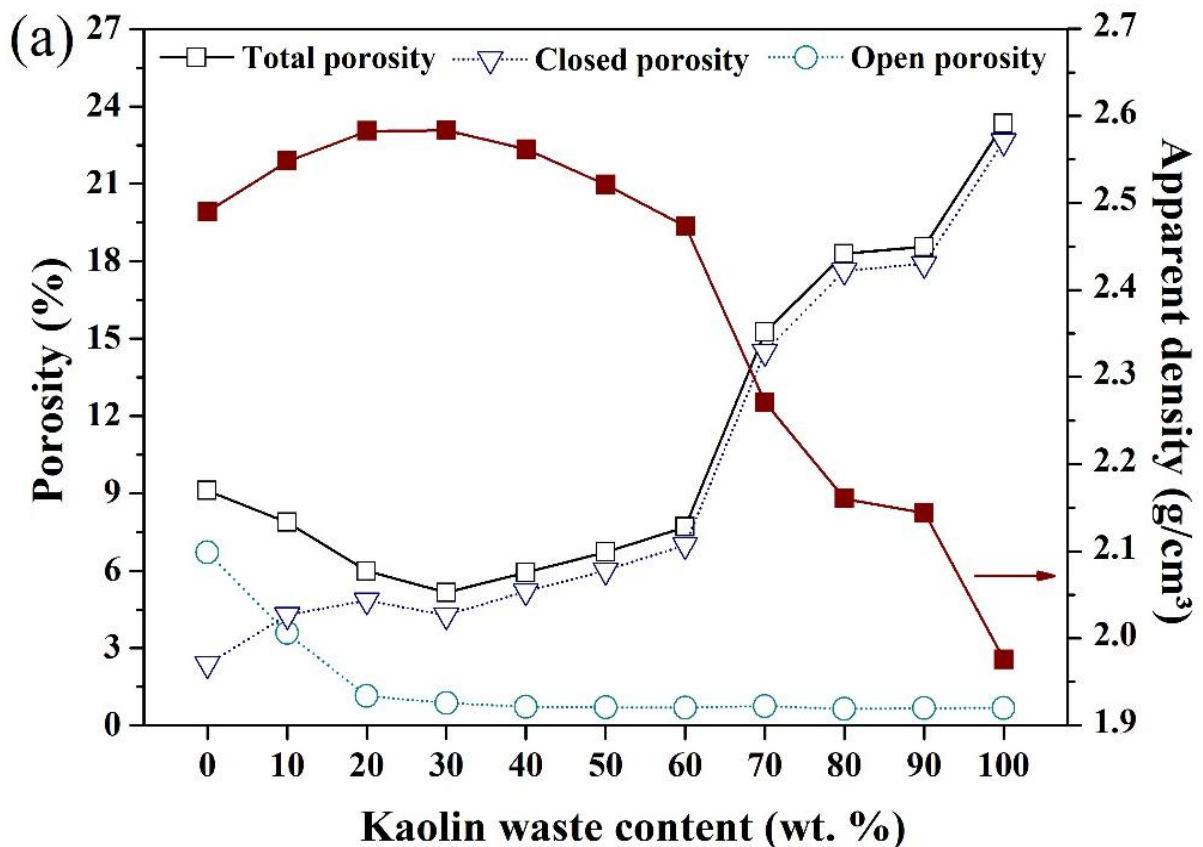
Source: Own elaboration.

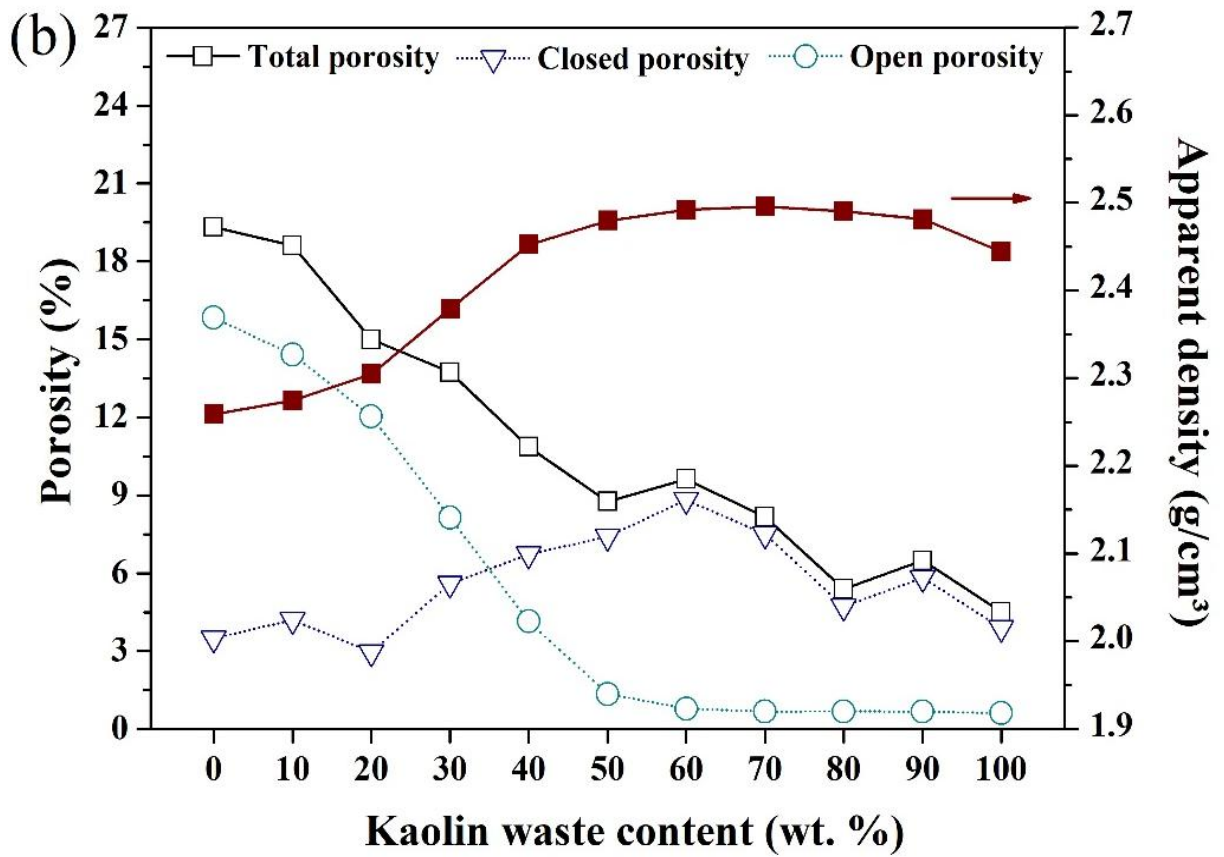
4.2 Physico-mechanical properties

The porosity (open and closed) and apparent density of sintered samples as a function of the kaolin waste content are shown in Fig. 21. Regardless the sintered temperature, open

porosity decreased with increasing kaolin waste content, which is ascribed due to the viscous flux resulting from the glassy phase formation that fills up open pores by capillarity (ALVES et al., 2016; EL-KHESHEN; ZAWRAH, 2003). The apparent density initially increases for samples sintered at 1400°C and up to 30 wt.% waste additions due to the liquid phase assisted sintering mechanism (Fig. 21a). Further reduction of apparent density with increasing kaolin waste content can be explained by the negative effect of closed porosity (Fig. 22a). Closed porosity increases with increasing the waste content for these samples. This fact can be explained by the air expansion in the closed pores as a consequence of the lower viscosity of the glassy phase at 1400°C (ALVES et al., 2016). Clearly, total porosity increases concomitantly with closed porosity. In the other hand, the reduction in total porosity (open and closed) observed for samples sintered at 1300°C can explain the increasing in apparent density and the high modulus of rupture in these samples (see Fig 22b).

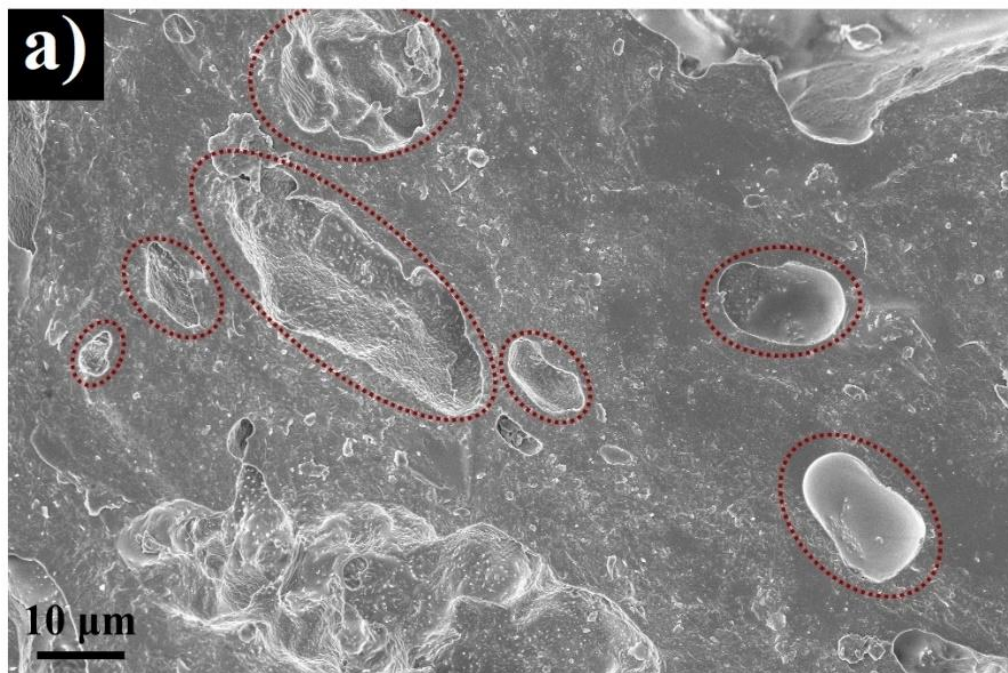
Fig. 21. Physical properties of samples sintered at (a) 1400 °C and (b) 1300 °C.

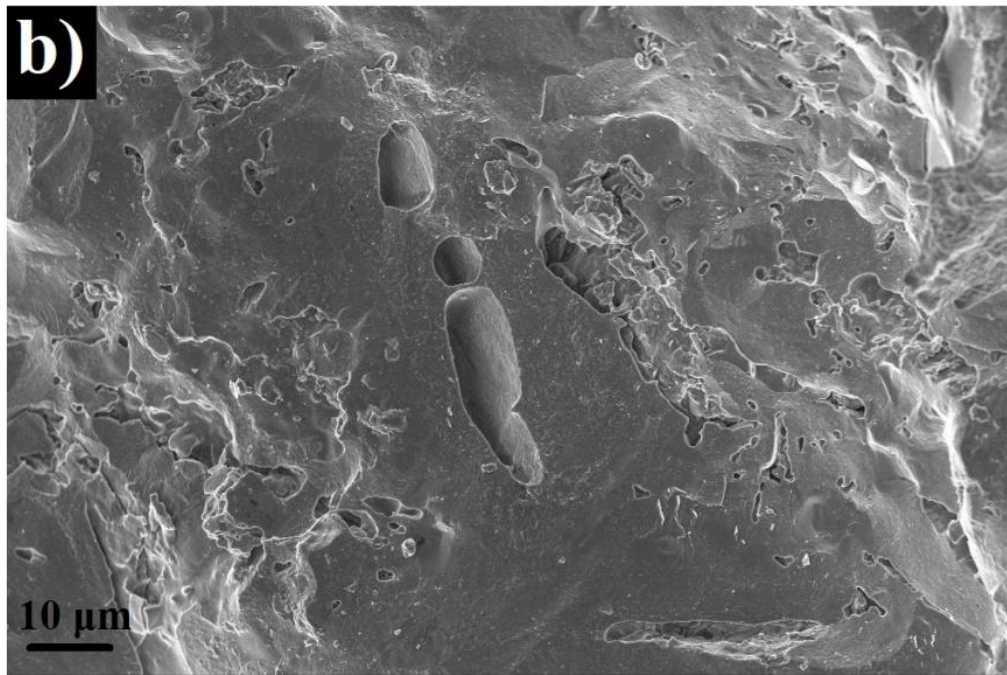




Source: Own elaboration.

Fig. 22. FESEM image highlighting closed pores in a mullite-glass composite: (a) with 50 wt.% waste sintered at 1400°C and (b) with 50 wt.% waste sintered at 1300°C.

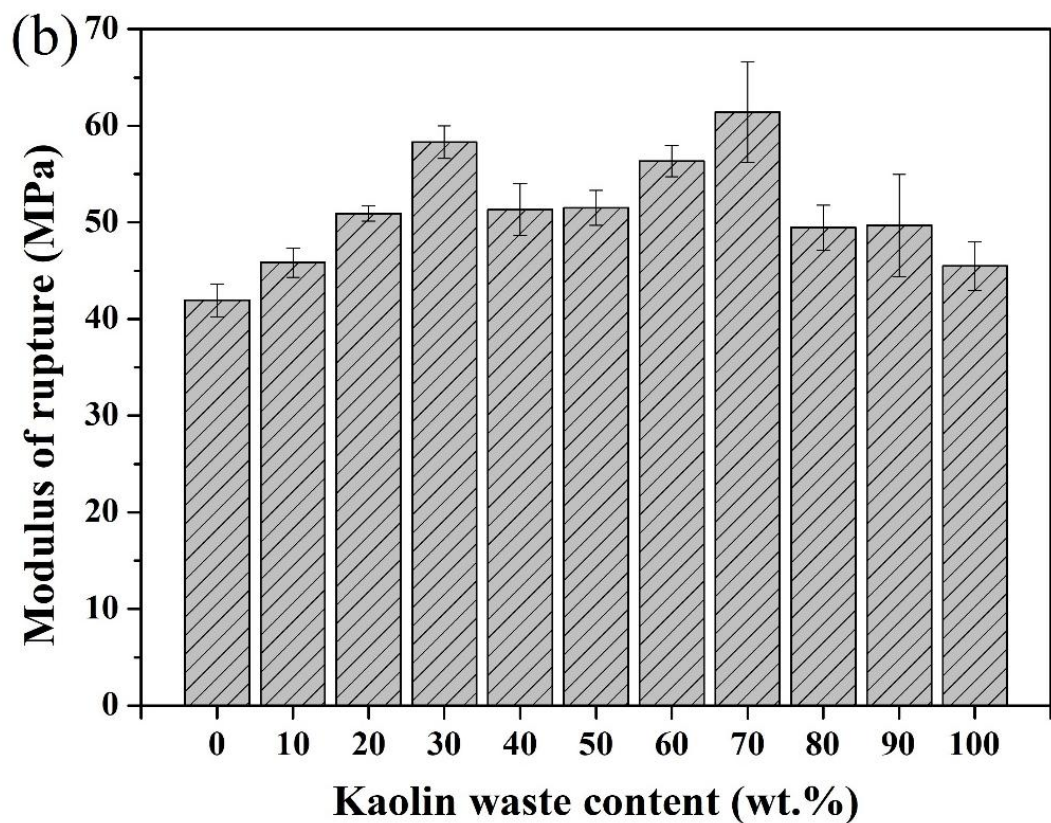
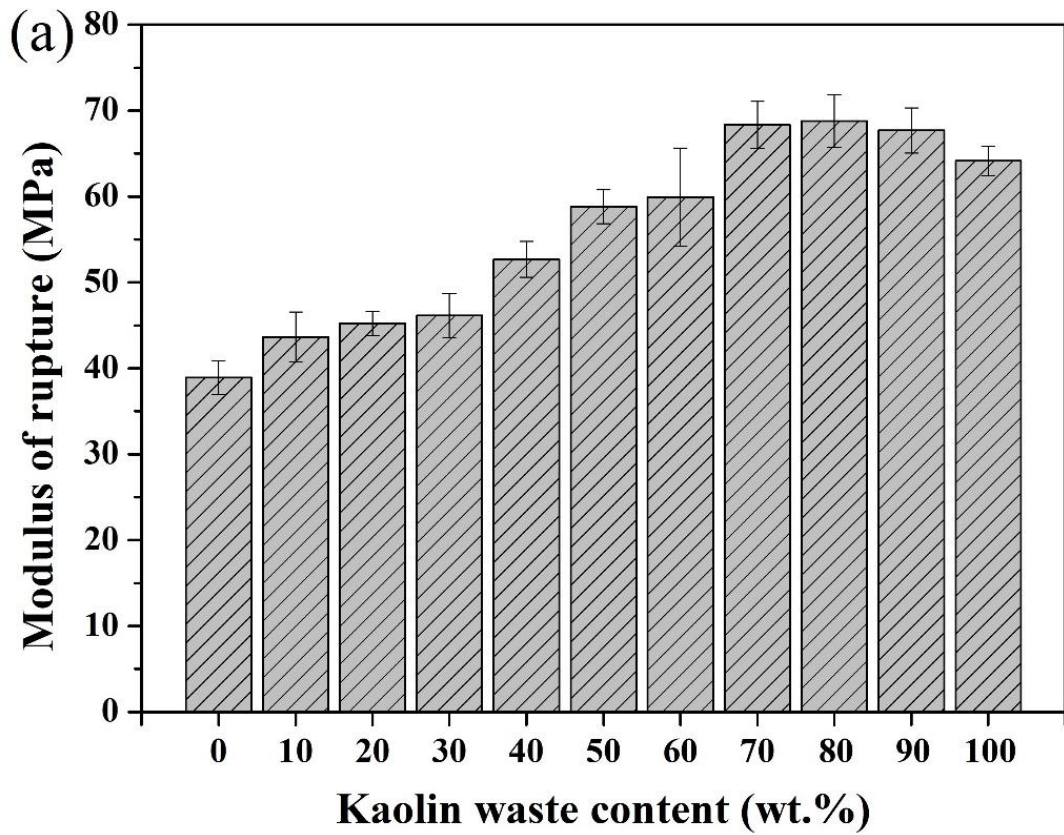




Source: Own elaboration.

The modulus of rupture (MOR) as a function of the kaolin waste content are shown in Fig. 23. Regardless the kaolin waste content, waste addition promotes an increase of the modulus of rupture in comparison to waste-free samples, which is likely associated with the liquid phase assisted sintering mechanism activated by the increased amount of mica muscovite in waste processed materials. This mechanism favors a large reduction in apparent porosity and a consequent increase of the mechanical strength. Furthermore, it is important to highlight that samples sintered at 1300 showed a higher MOR than those sintered at 1400 °C, which is in good accordance with the physical properties presented, such as higher density and lower porosity.

Fig. 23. Modulus of rupture as a function of the kaolin waste content: samples sintered at (a) 1300°C and (b) 1400 °C.

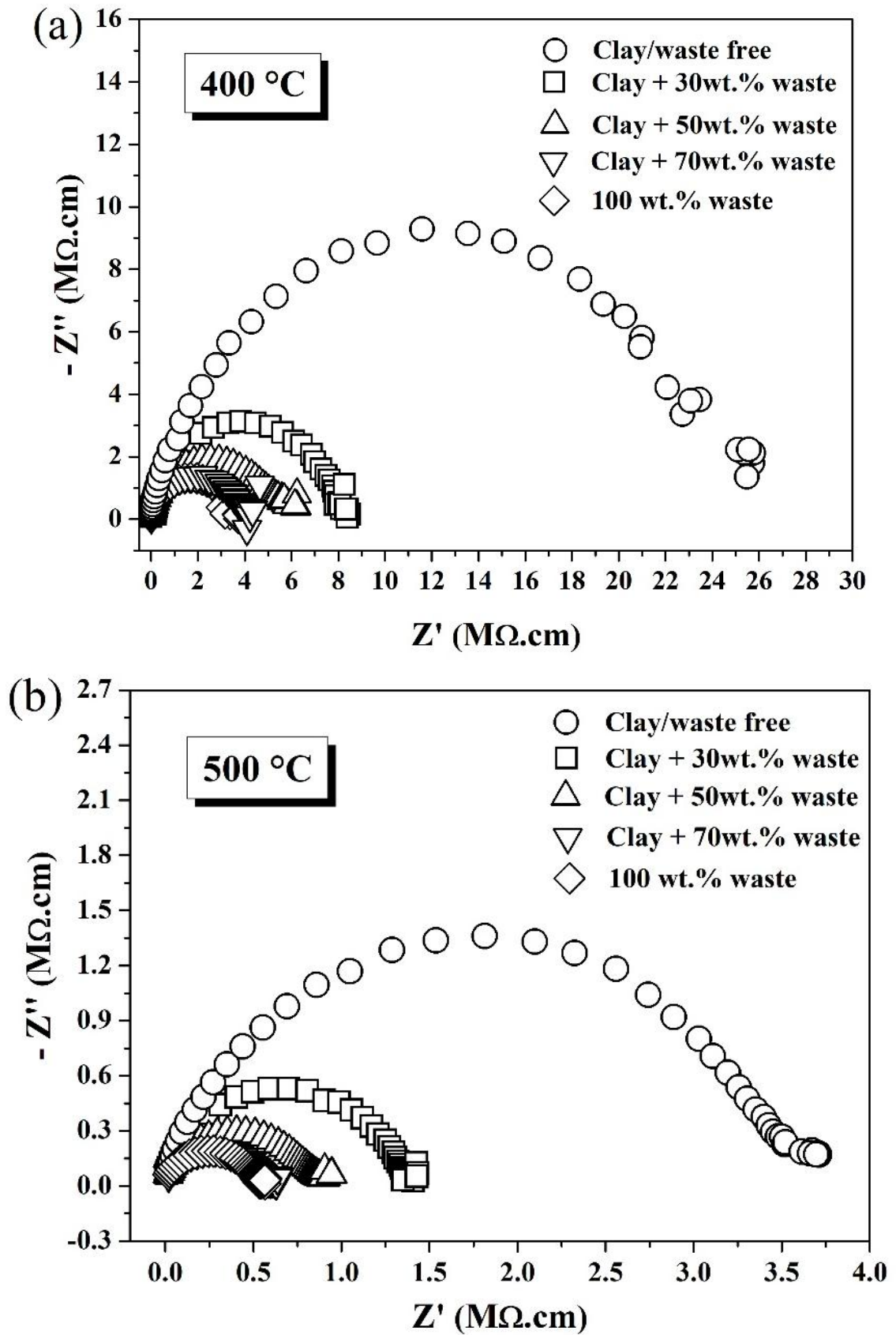


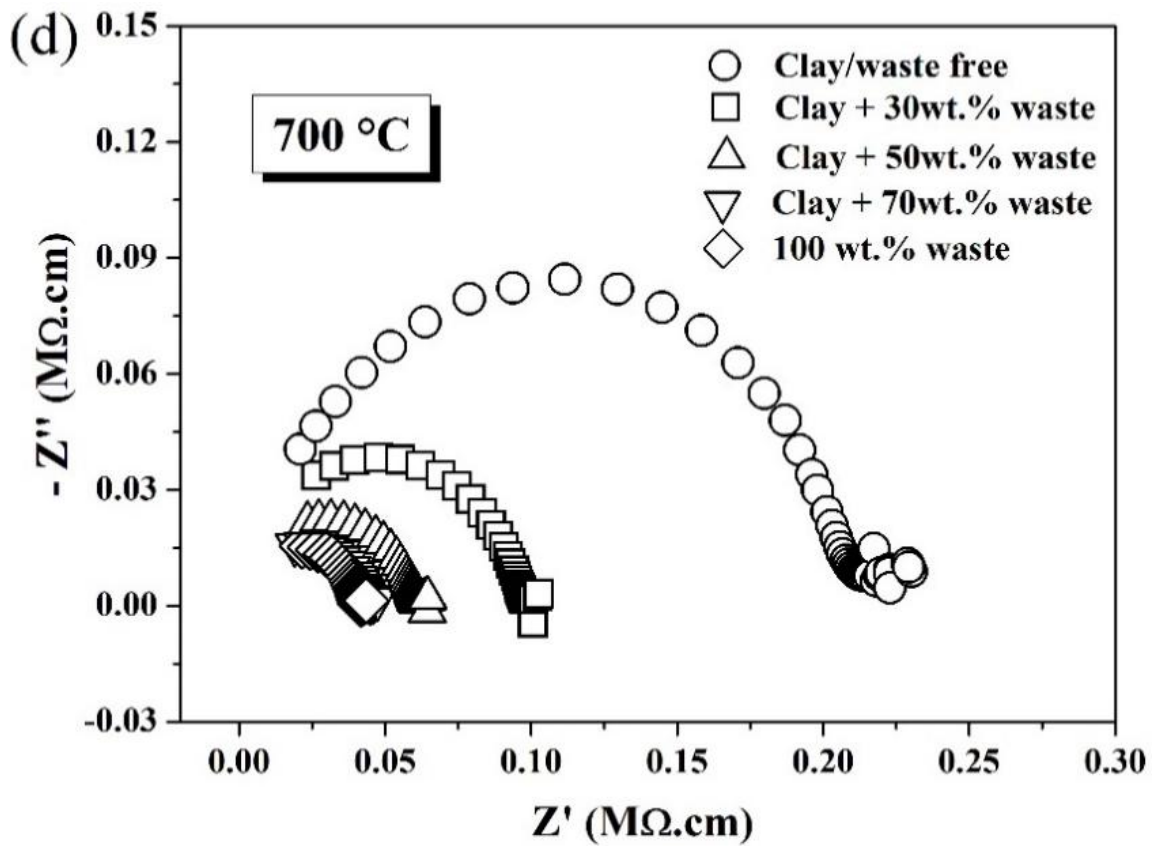
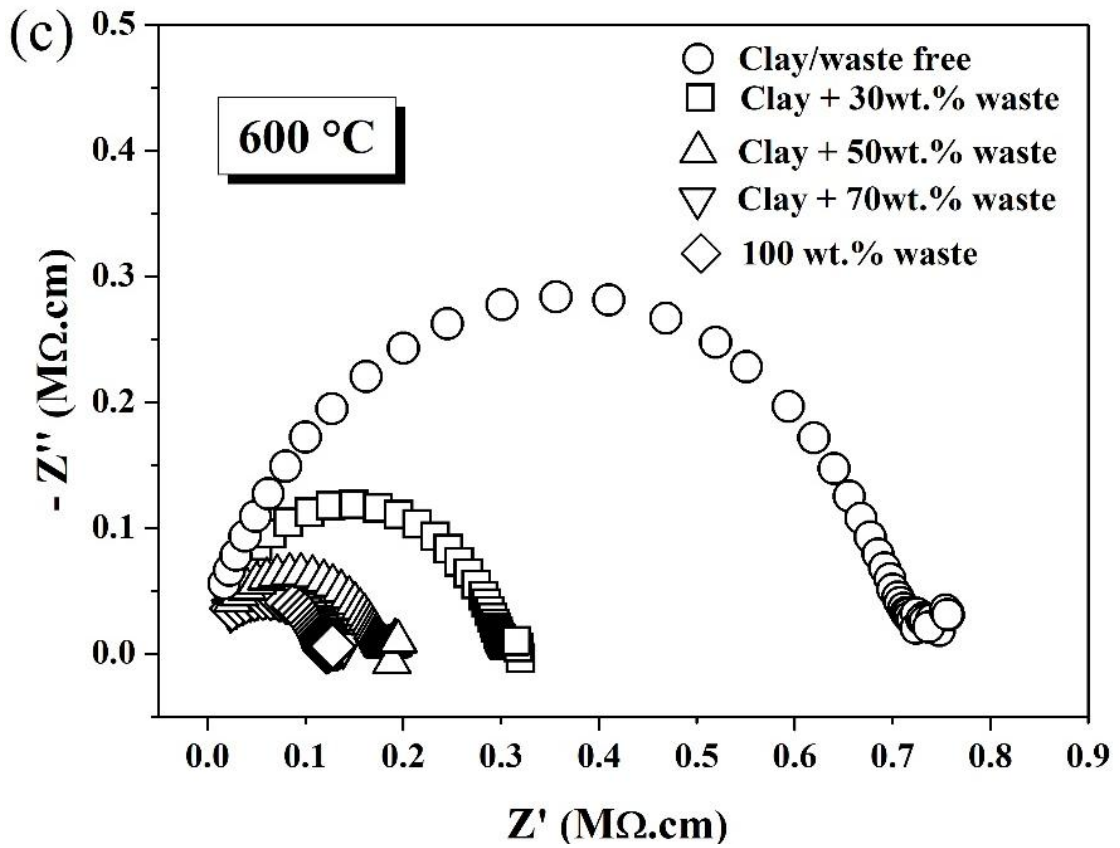
Source: Own elaboration.

4.3 Electrical and dielectric properties

Impedance spectra of mullite-glass composites sintered at 1300 and 1400°C obtained in air between 400 and 700°C are shown in Fig. 24 and 25, respectively. Spectra were corrected using their respective geometric factors (cross-section area of the pellet divided by its thickness). All Nyquist plots show single-arcs slightly depressed without any significant effect to the small tail at lower frequencies, ascribed generally as the electrode (gold) contribution. Similar impedance spectra have been previously observed for mullite- and cordierite-based composites consisting of crystalline grains embedded into a highly conductive glassy phase (LABRINCHA et al., 2006; RIBEIRO et al., 2004). In regular solid state ionic depressed arcs are usually correlated to the contributions of microstructural features (grain and grain boundary). However, correlations between the single semi-arc and the presently complex microstructure seems to be considerably not obvious. In fact, the separation of contributions in biphasic solid oxide systems impedance are not totally understood, especially when impedance response is composed by simultaneous semi-arcs (M'PEKO et al., 2003). Accordingly, in the present work is observed that electrical resistivity decreases with the incorporation of kaolin waste. It is believed to be a combined effect of increased densification and a higher fraction of the glassy phase, which is less resistive than mullite (RIBEIRO et al., 2004). The resistivity tends to decrease with increasing measuring temperature, as expected for thermally activated processes. The absence of a second impedance arc reflecting the contribution of grain boundaries is consistent with the microstructure (mullite grains embedded into a glassy phase) of the herein studied composites. Accordingly, in the present work is observed that electrical resistivity is higher at 1300 than 1400°C. It is believed to be a combined effect of higher total porosity and a lower fraction of glassy phase for these samples.

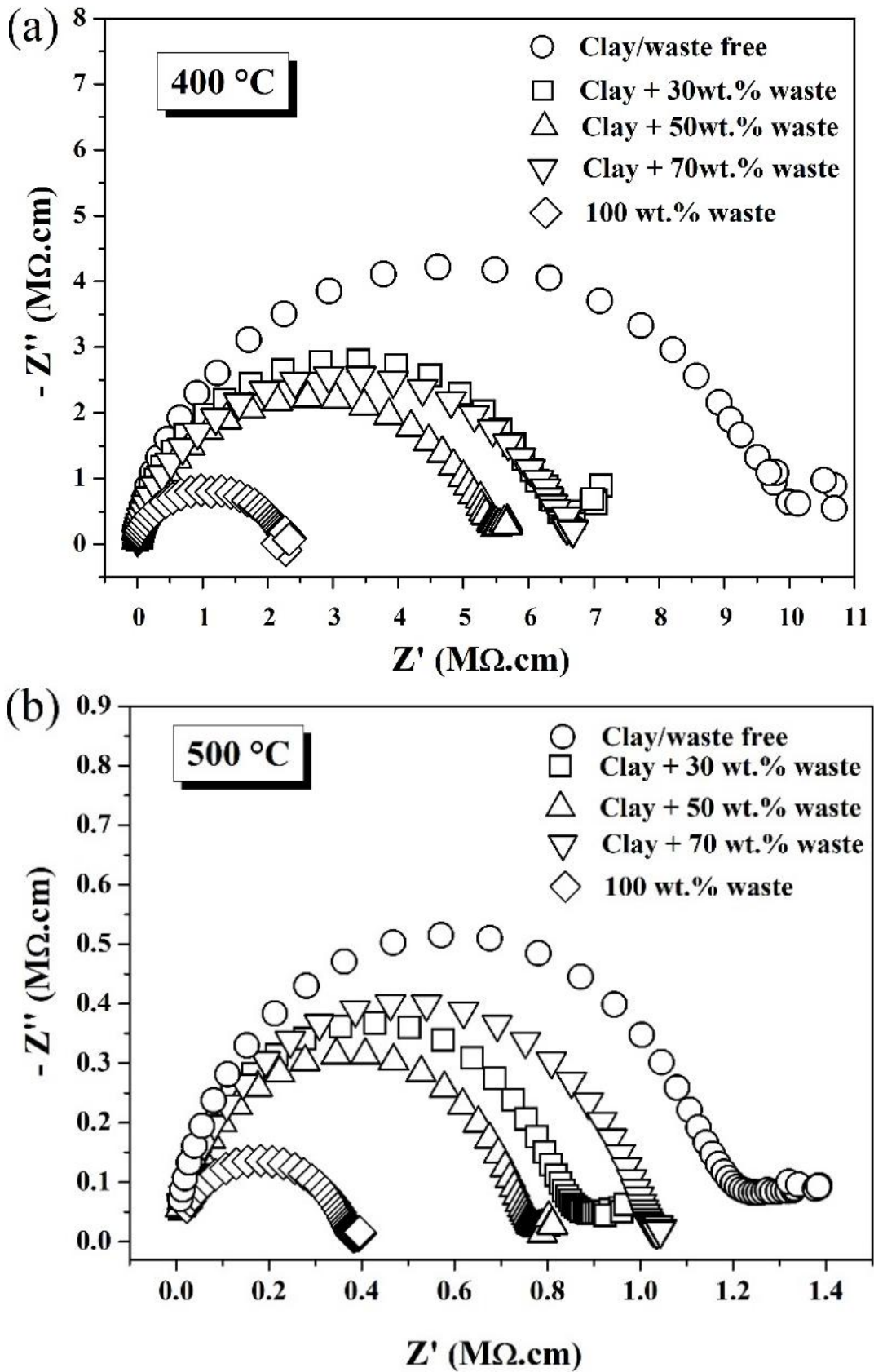
Fig. 24. Impedance spectra of mullite-glass composites sintered at 1300°C measured at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700°C in air.

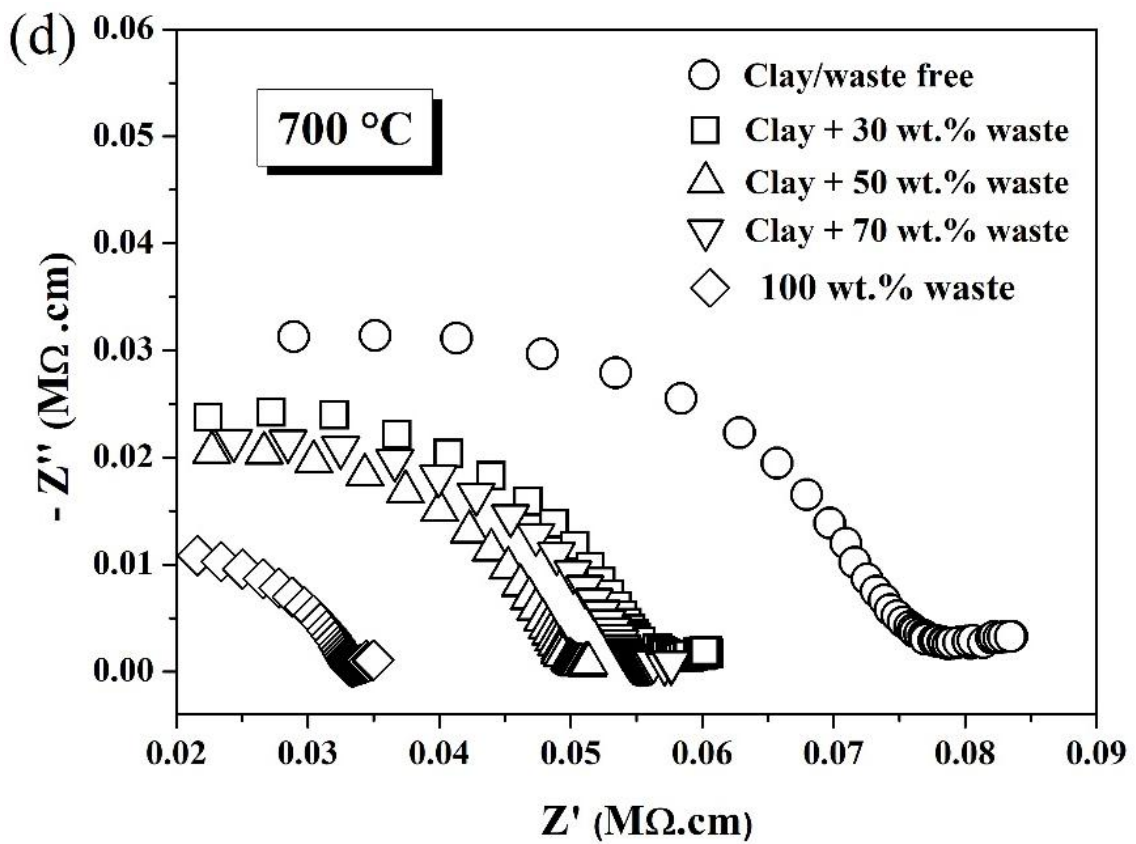
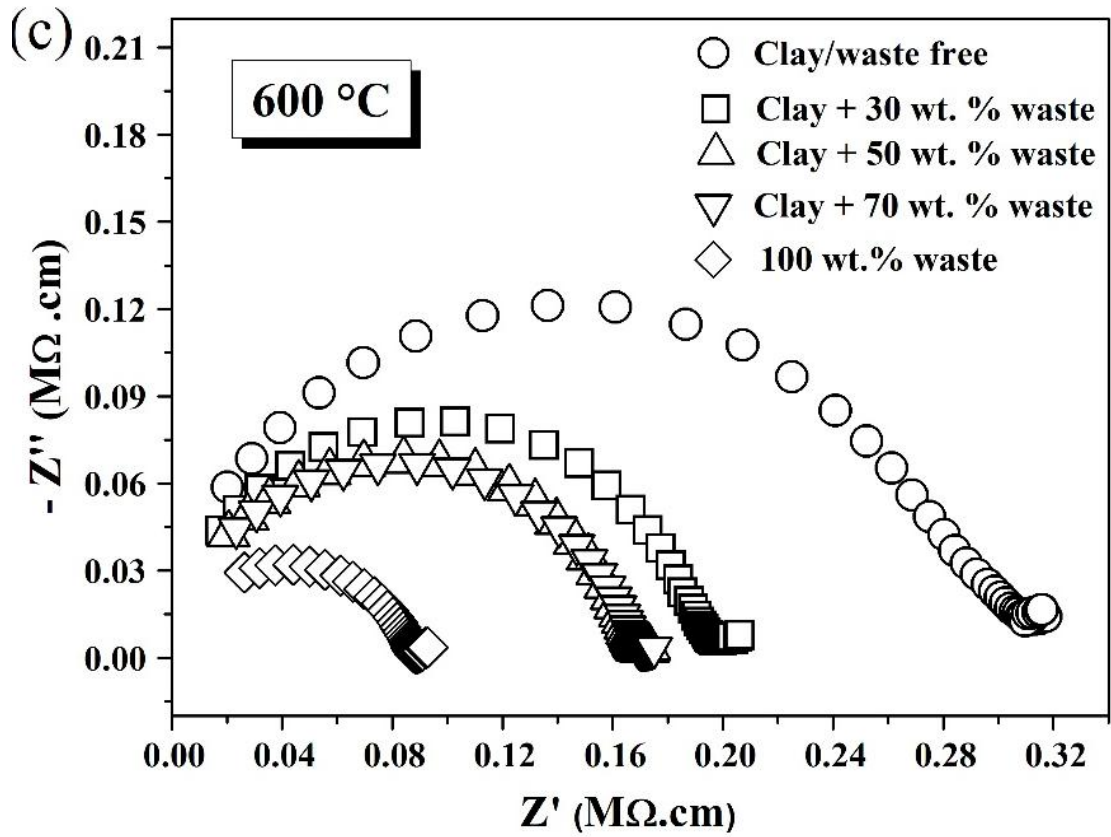




Source: Own elaboration.

Fig. 25. Impedance spectra of mullite-glass composites sintered at 1400°C measured at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700°C in air.

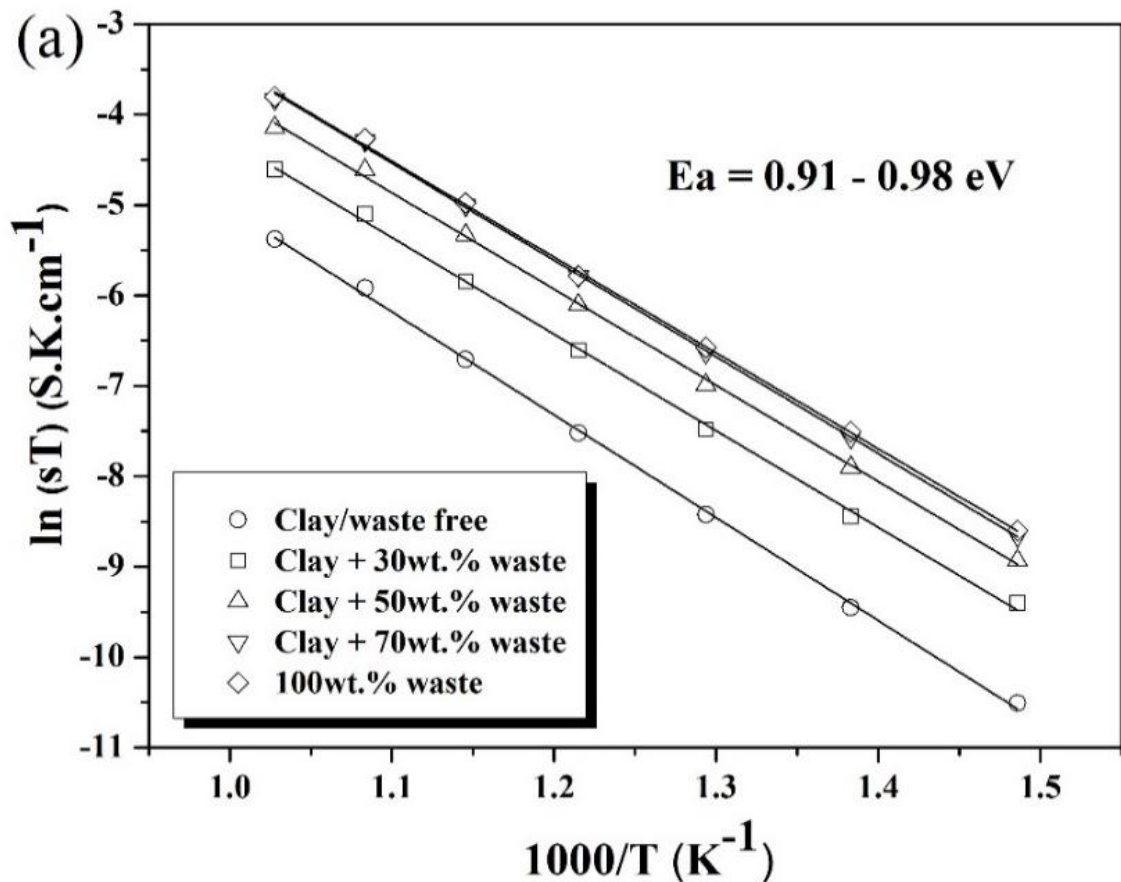


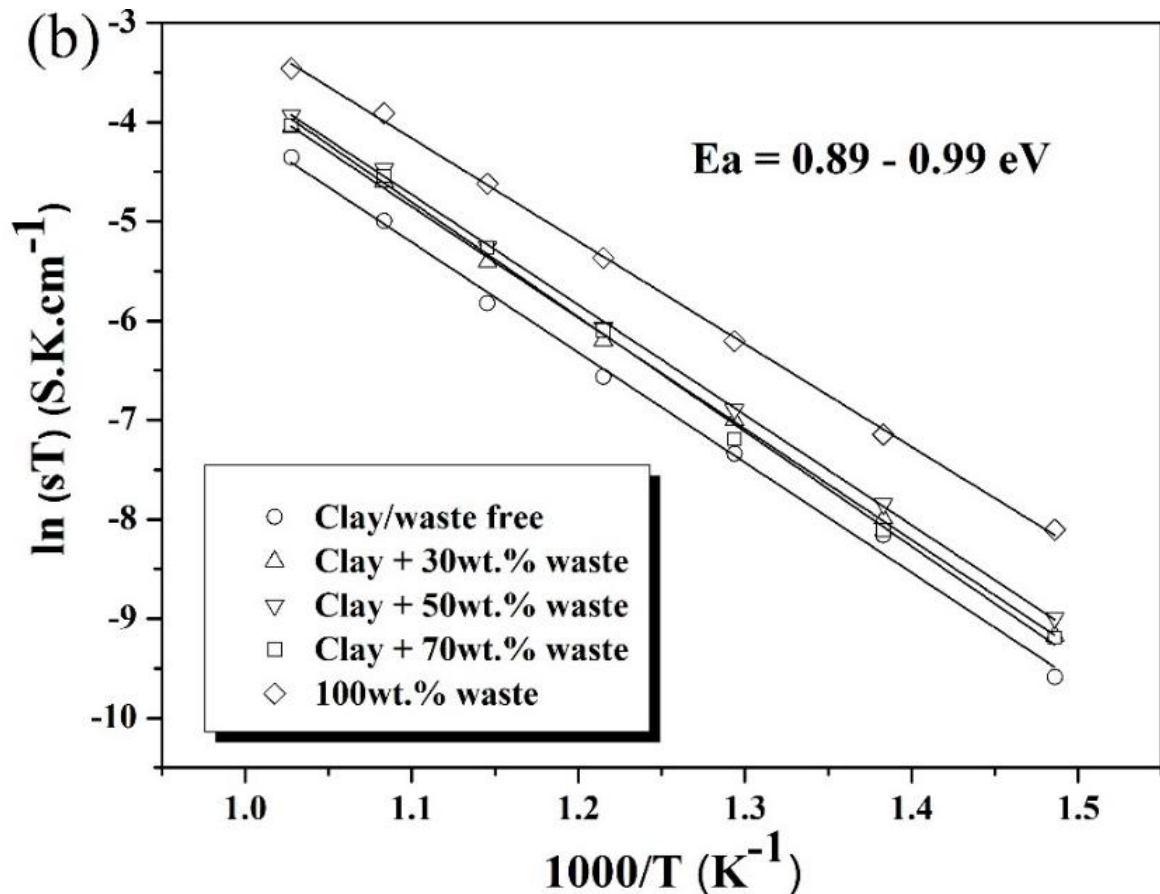


Source: Own elaboration.

Arrhenius plots of the total electrical conductivity, obtained from the low-frequency intercepts of the impedance spectra with the real axis, are given in Fig. 26. The calculated activation energy is in the range: 0.91-0.98 eV for composite sintered at 1300°C and 0.89-0.99 eV for composite sintered at 1400°C. Regardless the sintering temperature, activation energy is slightly lower than the typical value of mullite-based materials ($E_a = 1.2$ eV) (RIBEIRO et al., 2004). Probably, it reflects a lower activation energy assigned by the glassy phase that is expected to increase the conducting pathways of mullite-glass composites.

Fig. 26. Arrhenius plots for the electrical conductivity of mullite-glass composites: samples sintered at (a) 1300°C and (b) 1400 °C.





Source: Own elaboration.

The electrical conductivities of mullite-glass composites sintered at 1300 and 1400 °C acquired between 400 and 700°C are shown in Table 4 and 5, respectively. The electrical conductivity increases with the incorporation of kaolin waste and measuring temperature, regardless sintering temperature. The composites with 100 wt.% waste content show the highest conductivities in accordance with a higher amount of glassy phase. Generally, electrical conductivity concisely improves with the increase of glassy phase and pores suppression (DA SILVA et al., 2019; LABRINCHA et al., 2006; RIBEIRO et al., 2004). The apparent density comparably decreases simultaneously to the increasing of closed and total porosity (Fig. 21a). Pores, as a microstructural component, are usually responsible to degradations on solid oxides electrical properties. The lack of continuity imposes an improvement on the global resistance in the conducting pathway. Seemingly, the overall porosity and glassy phase global content

have strong influence on the conductivity. However, a deep inspection on the physical properties might indicate the predictable relationships addressed to the further kaolin clay applications.

Table 3. Electrical conductivities (σ , S.cm⁻¹) composite sintered at 1300°C.

Sample	σ at 400 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)	σ at 500 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)	σ at 600 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)	σ at 700 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)
Waste-free	0.40	2.84	13.98	47.58
30 wt.% waste	1.22	7.27	33.08	102.39
50 wt.% waste	1.96	11.96	55.54	163.67
70 wt.% waste	2.58	17.04	76.84	223.62
100 wt. % waste	2.73	18.03	78.77	229.75

Source: Own elaboration.

Table 4. Electrical conductivities (σ , S.cm⁻¹) composite sintered at 1400°C.

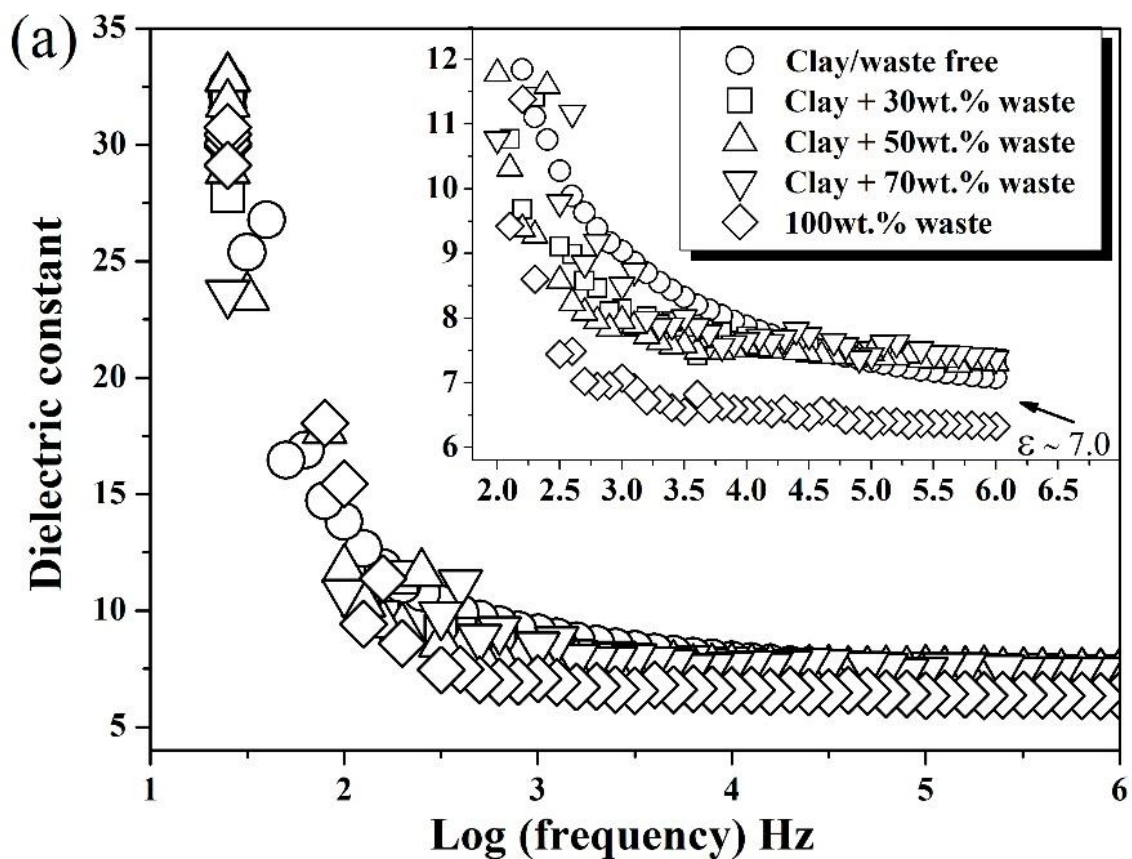
Sample	σ at 400 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)	σ at 500 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)	σ at 600 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)	σ at 700 °C ($\times 10^{-7}$, S.cm ⁻¹)
Waste-free	1.02	8.41	33.86	132.01
30 wt.% waste	1.55	11.79	51.52	179.51
50 wt.% waste	1.85	13.08	59.51	201.55
70 wt.% waste	1.51	9.72	59.18	182.58
100 wt. % waste	4.49	26.11	112.93	323.64

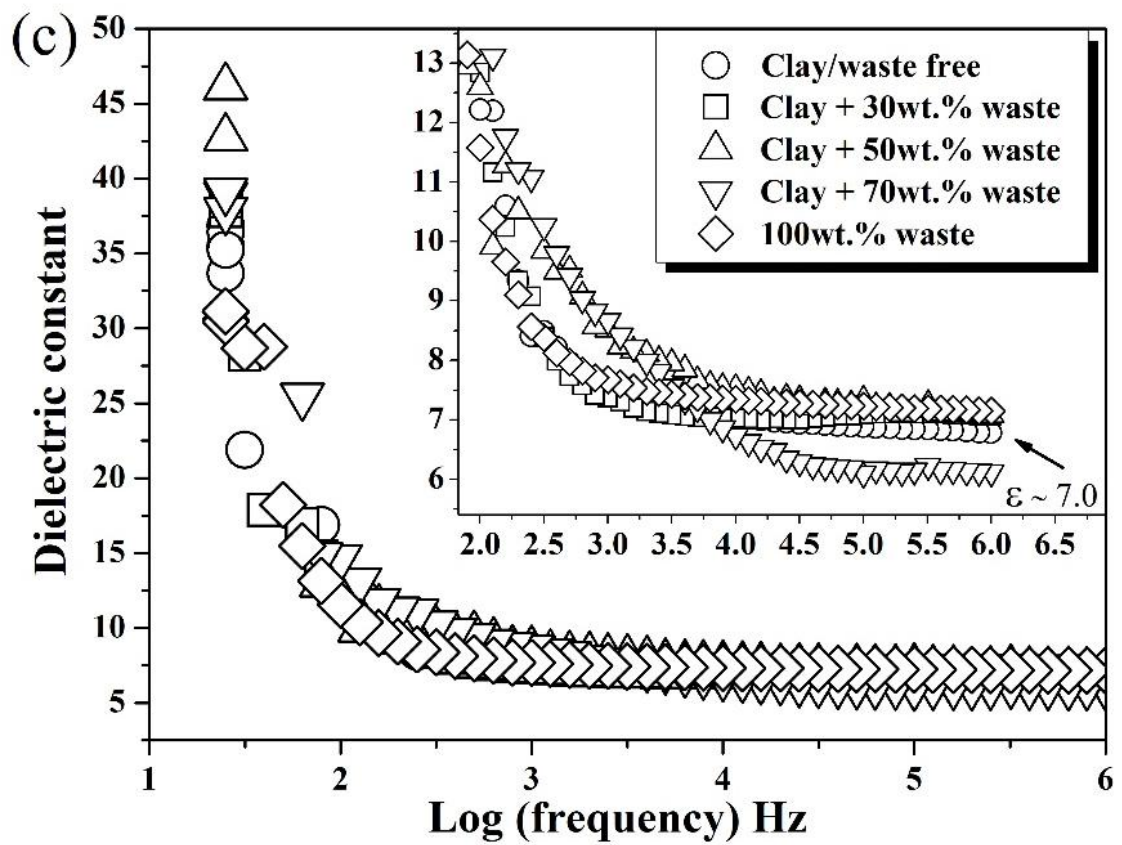
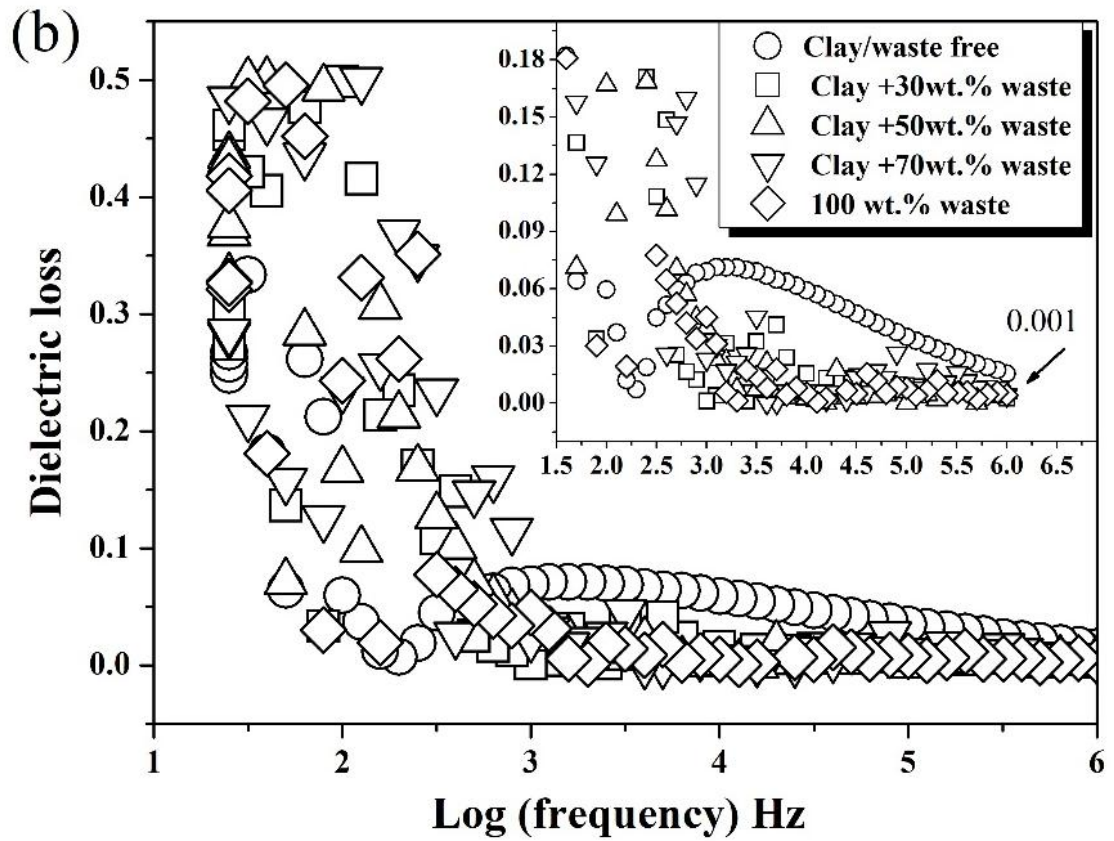
Source: Own elaboration.

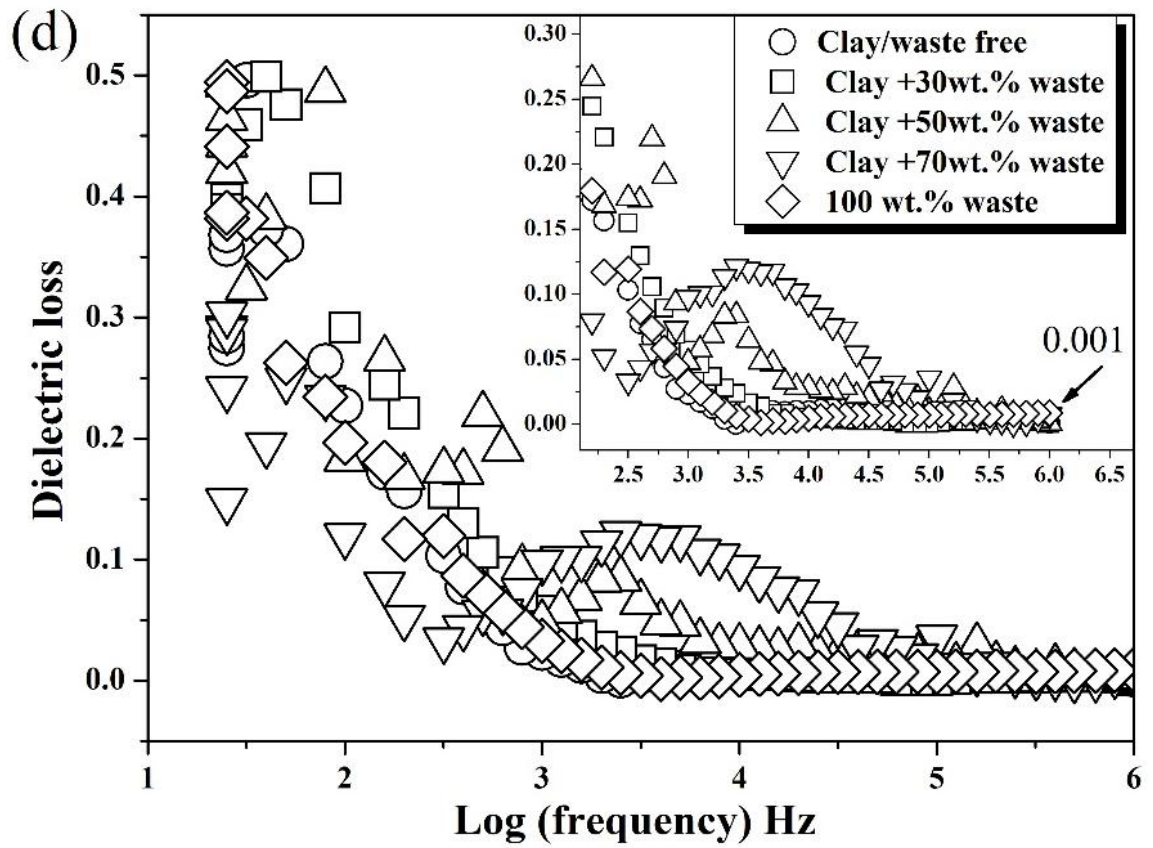
Typical capacitance values of 14 pF at 25 Hz and 2.5 pF at 1 MHz were used to calculate the room temperature dielectric constant and dielectric loss as a function of the frequency. The dielectric constant decreased with an increase in frequency and attained 6-7 at 1 MHz, regardless the kaolin waste content to the composites sintered at 1400°C (Fig. 27c). Dielectric constant decreased with an increase in frequency to all samples sintered at 1300°C and attained 6.33-7.38 at 1 MHz (Fig. 27a), as observed to 1400°C. At low frequencies, the effect on the

dielectric constant can be attributed to different types of polarization (electronic, ionic, atomic, and interfacial) and, at the highest frequencies, this effect is due to the contribution of electronic polarization (DA SILVA et al., 2019; HEIKES; JOHNSTON, 1957; MANSOUR, 2005). The dielectric loss also decreased with increasing frequency (Fig. 27b e 27d). Dielectric loss values between 0.0004 and 0.001 were found at 1 MHz. These values are considered to be good for electronics-related applications ($\tan\delta < 0.04$) (ZHANG; OLHERO; FERREIRA, 2016). A further investigation of the sintering temperature effect on the microstructure, physico-mechanical, electrical, and dielectric properties of mullite-glass composites is the topic of forthcoming work.

Fig. 27. (a) dielectric constant composite sintered at 1300 °C, (b) dielectric loss 1300 °C, (c) dielectric constant 1400°C, (d) dielectric loss 1400°C.







Source: Own elaboration.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho reportou a influência da microestrutura nas propriedades físico-mecânicas, elétricas e dielétricas de compósitos à base de mulita e fase vítrea obtidos por sinterização reativa de misturas de argila caulinítica e resíduo de caulim rico em mica. Através do refinamento Rietveld foi confirmado que mulita e fase vítrea são as principais fases presentes nos compósitos. A caracterização microestrutural (FESEM/EDS) mostrou que a mulita está uniformemente dispersa em uma matriz de fase vítrea. A adição do resíduo melhorou as propriedades físicas-mecânicas dos compósitos devido ao mecanismo de sinterização assistida por fase líquida. As propriedades elétricas e dielétricas são fortemente dependentes das características microestruturais, como quantidade fase vítrea e porosidade. A baixa energia de ativação (0.91-0.98 eV para 1300°C e 0.89 – 0.99 eV para 1400°C) comparado aos materiais clássicos à base de mulita, condutividade elétrica ($0.4 - 1.85 \times 10^{-7} \text{ S / cm}$ a 400 °C), constante dielétrica (6 - 8 a 1 MHz a 30 ° C) e perda dielétrica (0.0004 – 0.001 a 1 MHz a 30 °C) dão evidências de que os compósitos a base de mulita e fase vítrea aqui obtidos são promissores materiais de baixo custo para uso em aplicações em eletrônica.

REFERÊNCIAS

AKSAF, İ. A.; PASK, J. A. Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, n. 11–12, p. 507–512, 1975.

ALVES, H. P. A. et al. Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19086–19090, 2016.

ARAÚJO, A. J. M. et al. Designing experiments for the optimization of solid-state synthesis and characterization of alumina-based composites. **Ceramics International**, 26 jan. 2019.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

ASTM C674 - 13(2018) Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/C674.htm>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

ATKINS, P. W. 1940-(PETER W.; JONES, L. **Princípios de química : questionando a vida moderna e o meio ambiente**. [s.l.] Bookman, 2012.

BAI, J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 673–678, 1 mar. 2010.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. Second edi ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005.

BARTSCH, M. et al. Novel Low-Temperature Processing Route of Dense Mullite Ceramics by Reaction Sintering of Amorphous SiO₂-Coated γ -Al₂O₃ Particle Nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 6, p. 1388–1392, 21 dez. 2004.

BOWEN, N. L.; GREIG, J. W. THE SYSTEM: Al₂O₃.SiO₂. **Journal of the American**

Ceramic Society, v. 7, n. 4, p. 238–254, 1 abr. 1924.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mullita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2014.

BRASILEIRO, M. I. et al. Mullite preparation from Kaolin residue. **Materials Science Forum**, p. 625–630, 2006.

BRASILEIRO, M. I. et al. Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. **Materials Science Forum**, p. 799–804, ago. 2008.

CALLISTER, W. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

CAO, J. et al. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 13, p. 3181–3194, 1 nov. 2014.

CHAKRABORTY, A. K.; GHOSH, D. K. Reexamination of the Decomposition of Kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, n. 3–4, p. 165–166, 1 mar. 1977.

CHARGUI, F. et al. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 57, n. 4, p. 169–177, 1 jul. 2018.

CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p. 715–720, 2000a.

CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14–15, p. 2519–2525, 1 dez. 2000b.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. DE S.; SANTOS, H. DE S. Argilas especiais: o que são,

- caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, fev. 2007.
- DA SILVA, V. J. et al. Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes. **Ceramics International**, v. 45, n. 4, p. 4692–4699, 1 mar. 2019.
- DENG, X. et al. Foam-gelcasting preparation of high-strength self-reinforced porous mullite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 13, p. 4059–4066, 1 out. 2017.
- DONG, Y. et al. Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 5, p. 687–695, 1 maio 2011.
- DOS ANJOS, C. M.; NEVES, G. A. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solo-cal. n. 2, p. 91–96, 2011.
- EL-KHESHEN, A. .; ZAWRAH, M. . Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites. **Ceramics International**, v. 29, n. 3, p. 251–257, 1 jan. 2003.
- FERRARI, C. R.; RODRIGUES, J. A. Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 83–90, jun. 2000.
- FERRARI, M.; LUTTEROTTI, L. Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x- ray diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 11, p. 7246–7255, 4 dez. 1994.
- GONÇALVES, G. E. et al. Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 3, p. 367–372, set. 2009.
- GONÇALVES, W. P. et al. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 259–265, 1 mar. 2017.
- GRILO, J. P. F. et al. Dielectric and electrical properties of a mullite/glass composite from a

kaolinite clay/mica-rich kaolin waste mixture. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 117–121, jan. 2019.

HEIKES, R. R.; JOHNSTON, W. D. Mechanism of conduction in li-substituted transition metal oxides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, n. 3, p. 582–587, 1957.

KLEEBE, H. J. et al. Conversion of Al₂O₃-SiO₂ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, 2001.

KONG, L. B. et al. Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1319–1323, 1 jan. 2004.

KOOL, A. et al. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina–mullite composite derived from natural Ganges clay. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 349–358, 1 set. 2015.

KRIVEN, W. M.; LEE, S. J. Toughening of mullite/cordierite laminated composites by transformation weakening of β -cristobalite interphases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 6, p. 1521–1528, 2005.

LABRINCHA, J. A. et al. Electrical characterisation of cordierite bodies containing Al-rich anodising sludge. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4–5, p. 825–830, 2006.

LEE, W. E. et al. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 465–471, 1 jan. 2008.

LI, Y. et al. Preparation of Mullite Ceramics with Fly Ash and Clay by Pickling Process. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, p. E132–E137, maio 2015.

LIU, K.-C. et al. Mullite formation in kaolinite- α -alumina. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 2, p. 489–495, 1 fev. 1994.

LIU, Y.-F. et al. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting. **Ceramics International**, v. 27, n. 1, p. 1–7, 1 jan. 2001.

LUZ, A. B. DA et al. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

M'PEKO, J.-C. et al. Electrical properties of zirconia–alumina composites. **Solid State Ionics**, v. 156, n. 1–2, p. 59–69, 1 jan. 2003.

MANSOUR, S. F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. **Egypt. J. Solids**, n. 282, p. 263–273, 2005.

MCGEARY, R. K. Mechanical Packing of Spherical Particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 10, p. 513–522, 1 out. 1961.

MENEZES, R. R. et al. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 7, p. 1149–1158, 1 maio 2005.

MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos múltiplos (Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies). **Cerâmica**, v. 53, n. November 2014, p. 388–395, 2007b.

MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, n. 1, p. 226–236, 2007a.

MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos múltiplos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388–395, dez. 2007c.

MENEZES, R. R. et al. Obtenção de mullita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 245–252, jun. 2008.

MENEZES, R. R. et al. Statistical design for recycling kaolin processing waste in the

manufacturing of mullite-based ceramics. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 201–209, jun. 2009.

MORAES, C. G. et al. Produção de zeólita analcima a partir de aculim amazônico. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 563–569, dez. 2013.

NORTON, F. H. **Elements of Ceramics**. massachusetts: Addison-Wesley Press, 1952.

OSBORN, E. F.; MUAN, A. Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems. **The American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, Ohio, United States of America**, 1960.

PANNEERSELVAM, M.; RAO, K. J. Novel microwave method for the synthesis and sintering of mullite from kaolinite. **Chemistry of Materials**, 2003.

PATIL, D. R. et al. Studies on electrical and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, n. 2–3, p. 254–257, 2007.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6, n. 2, p. 87–119, 1 set. 1991.

RIBEIRO, M. J. et al. Predicting processing-sintering-related properties of mullite-alumina ceramic bodies based on Al-rich anodising sludge by impedance spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 15–16, p. 3841–3848, 2004.

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

SAMPAIO, J. A. et al. **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. [s.l.] CETEM/MCT, 2001.

SANAD, M. M. S. et al. Mechanical, morphological and dielectric properties of sintered mullite

ceramics at two different heating rates prepared from alkaline monophasic salts. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1547–1554, 1 mar. 2013.

SÁNCHEZ-SOTO, P. J. et al. The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite. **Materials Letters**, v. 223, p. 154–158, 15 jul. 2018.

SANTANA, L. N. L. et al. Microstructure development in clays upon heat treatment: Kinetics and equilibrium. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 325–332, 2017.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1989. v. 1

SCHMUCKER, M. et al. Kinetics of Mullite Grain Growth in Alumino Silicate Fibers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 2, p. 488–490, 1 fev. 2005.

SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. **Mullite**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite—A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329–344, 1 jan. 2008.

SEE, A. et al. Dielectric Variations of Barium Titanate Additions on Mullite-Kaolinite Sample. **Solid State Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 197–204, 2008.

SERRA, M. F. et al. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, n. 1, p. 61–67, 2016.

SHE, J. et al. Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y_2O_3 addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 3, p. 323–328, 1 mar. 2002.

- SHE, J. .; OHJI, T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 610–614, 26 jun. 2003.
- SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. E. ART. XXXII.--The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia. **American Journal of Science (1880-1910)**, 1909.
- SOUZA, A. E. et al. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 147–155, 2013.
- TALOU, M. H.; CAMERUCCI, M. A. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 3, p. 1021–1030, 1 mar. 2015.
- VARELA, M. L. et al. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 388–392, dez. 2005.
- VIEIRA, S. C.; RAMOS, A. S.; VIEIRA, M. T. Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes. 2007.
- VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F. D.; BALASUBRAMANIAN, M. Mullitisation behaviour of calcined clay–alumina mixtures. **Ceramics International**, v. 29, n. 5, p. 561–571, 1 jan. 2003.
- WANG, Z. et al. Fabrication and properties of freeze-cast mullite foams derived from coal-series kaolin. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12414–12421, 1 ago. 2016.
- WEI, Q. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of ceramic shell moulds for investment casting of turbine blades by selective laser sintering. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12088–12097, 2018.
- WENK, H. R.; MATTHIES, S.; LUTTEROTTI, L. Texture Analysis from Diffraction Spectra. **Materials Science Forum**, v. 157–162, p. 473–480, maio 1994.

YANG, F. et al. Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics. **Materials Letters**, v. 73, p. 36–39, 15 abr. 2012.

ZHANG, L.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. Thermo-mechanical and high-temperature dielectric properties of cordierite-mullite-alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 16897–16905, 2016.

ANEXO

Clay Science

Elsevier Editorial System(tm) for Applied
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: On the physico-mechanical, electrical and dielectric properties of mullite-glass composites

Article Type: Research Paper

Keywords: Mullite; glassy phase; microstructure; electrical/dielectric properties; impedance spectroscopy.

Corresponding Author: Dr. Daniel Macedo,

Corresponding Author's Institution: UFPB

First Author: Rivaildo Andrade

Order of Authors: Rivaildo Andrade; Allan Araújo; Hugo Alves; João Grilo; Ricardo Dutra; Lizabetha Campos; Daniel Macedo

Abstract: Mullite-glass composites were obtained by solid-state reactive sintering of kaolin clay and kaolin waste mixtures with waste additions up to 70 wt.%. The structural and microstructural analysis of starting powders and sintered samples were evaluated by X-ray diffractometry (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FESEM). The mechanical properties were inspected using flexural strength in rectangular sintered bodies. Electrical properties of waste free sample and composites were assessed by impedance spectroscopy (at 30°C and from 400 to 700°C) in air. A viscous flux resulting from the glassy phase filled up the open porosity and increased the mechanical strength. Electrical conductivity, dielectric constant and dielectric loss were strongly dependent on the microstructural features, namely glassy phase and porosity. The activation energy (0.96 - 0.99 eV) for electrical conduction was lower than typical literature values of mullite-based materials. The results indicated that the herein synthesized mullite-glass composites with up to 53.6 wt.% mullite are promising low-cost materials for electronics-related applications.

Suggested Reviewers: Zuolei Liu
State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation,
Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China
zuoleiliu822@163.com

Yingchao Dong
Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, PR China
ycdong@iue.ac.cn

M. M. Mouiya
Laboratory of Materials, Processes, Environment and Quality, National
Schools of Applied Sciences of Safi, B.P. 63 46000, University of Cadi
Ayyad, Safi, Morocco
mossaab.mouiya-etu@etu.univh2c.ma

R. Sule