



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MULITA – FASE VÍTREA
USANDO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM**

RIVAILDO MIRANDA DE ANDRADE

João Pessoa – Paraíba

2024

RIVAILDO MIRANDA DE ANDRADE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MULITA – FASE VÍTREA
USANDO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM**

Tese 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 Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador:

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

Coorientador:

Prof. Dr. André Luís Santos de Pinho (PPGMAE – UFRN)

João Pessoa – Paraíba

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A553s Andrade, Rivaldo Miranda de.

Síntese e caracterização de compósitos multifaixa-vítrea usando resíduo do beneficiamento do caulim / Rivaldo Miranda de Andrade. - João Pessoa, 2024.
105 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.
Coorientação: André Luís Santos de Pinho.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Multifaixa. 2. Fase vítrea. 3. Microestrutura. 4. Propriedades elétricas/dielétricas. 5. TiO₂. 6. Split-plot design. I. Macedo, Daniel Araújo de. II. Pinho, André Luís Santos de. III. Título.

UFPB/BC

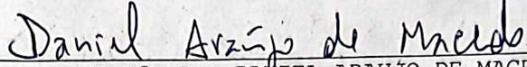
CDU 549.613.4(043)

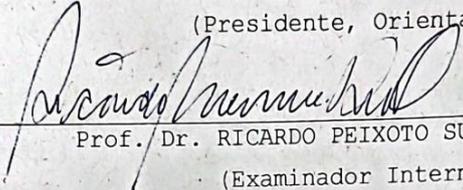
RIVAILDO MIRANDA DE ANDRADE

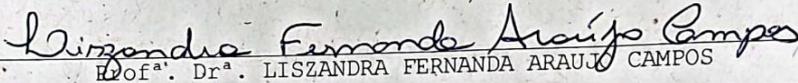
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MULTIFASE VÍTREA
USANDO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM**

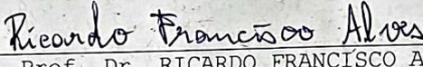
Tese submetida a apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PCEM UFPB. Avaliada e aprovada em 29 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

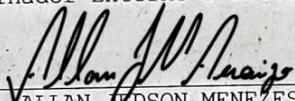

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO
(Presidente, Orientador)

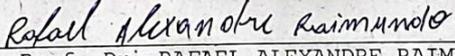

Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
(Examinador Interno)


Prof.^a. Dr.^a. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
(Examinadora Interno)


Prof. Dr. RICARDO FRANCISCO ALVES
(Examinador Externo ao Programa)

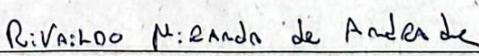
Assinado por: Francisco José Almeida Loureiro
Num. de Identificação: 13434951
Data: 2024.03.12 12:06:47-0300
Prof. Dr. FRANCISCO JOSÉ ALMEIDA LOUREIRO
(Examinador Externo à Instituição)


Prof. Dr. ALLANUDSON MENEZES DE ARAUJO
(Examinador Externo à Instituição)


Prof. Dr. RAFAEL ALEXANDRE RAIMUNDO
(Examinador Externo à Instituição)


ANDRE LUIS SANTOS DE PINHO
Data: 12/03/2024 12:06:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ANDRÉ LUÍS SANTOS DE PINHO
(Examinador Externo à Instituição)


RIVAILDO MIRANDA DE ANDRADE
(Discente)

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 esposa Suellen Veloso, pela tamanha dedicação, amor, carinho, cumplicidade e amizade... A cada vitória, comemoramos! A cada dificuldade nos fortalecemos.

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

Aos membros da banca avaliadora pela colaboração e disponibilidade em todas as etapas do trabalho.

Meus especiais agradecimentos aos meus 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.

DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho a minha amada filha SOFIA
VELOSO CÔRTE REAL DE ANDRADE.*

"No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade"

(Albert Einstein)

RESUMO

O processamento de compósitos à base de mulita é de suma importância para ciência e engenharia de materiais, em virtude de suas propriedades particulares e do amplo espectro de aplicações a que se destinam. No entanto, ainda existem desafios significativos no reaproveitamento de resíduos como matérias-primas sustentáveis, na seleção adequada de aditivos e na aplicação de novas metodologias de processamento para otimizar as propriedades e reduzir custos na obtenção desses compósitos. Nesse contexto, esse estudo foi dividido em quatro capítulos, cada um abordando aspectos específicos da pesquisa. O **capítulo 1** consiste em uma introdução detalhada e uma revisão abrangente da literatura existente sobre o tema. O **capítulo 2** investiga os efeitos da adição de TiO_2 nas propriedades físicas, elétricas e dielétricas dos compósitos mulita/fase obtidos por sinterização de misturas de argila caulínica e resíduo de caulim com adições de até 1% de TiO_2 . Corpos de prova cilíndricos foram obtidos por prensagem uniaxial a 40 MPa e sinterizados a 1400 °C. Os compósitos obtidos foram caracterizados por DRX/Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de impedância (EI) (30°C e 400 a 800 °C). Porosidade e densidade aparentes foram determinadas pelo princípio de Arquimedes. A condutividade elétrica, constante dielétrica e a perda dielétrica dependem fortemente das características microestruturais, como fase vítrea e porosidade e adição de TiO_2 . A energia de ativação (0,89 - 0,98 eV) para condução elétrica foi menor do que os valores típicos encontrados na literatura. Os resultados dão evidências de que os compósitos mulita /fase vítrea obtidos são promissores materiais para aplicações em eletrônica. O **capítulo 3** se concentra na aplicação de ferramentas estatísticas visando compreender a influência de parâmetros de processamento nas propriedades físicas de compósitos mulita/fase vítrea obtidos usando de resíduo de caulim como única matéria-prima. Além disso, busca-se otimizar o equilíbrio entre custo e tempo nos processos de sinterização. Corpos de prova cilíndricos foram obtidas seguindo um

planejamento fatorial completo de $2^2 \times 2$ em parcelas subdivididas (Split-plot Design). A influência da temperatura, do tempo de sinterização e da pressão de compactação nas propriedades físicas foi avaliada. As propriedades estruturais e microestruturais das amostras sinterizadas foram avaliadas por difratometria de raios (DRX/Rietveld), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Porosidade e densidade aparentes foram determinadas pelo princípio de Arquimedes. Os valores-P estimados indicam que os coeficientes associados à pressão de compactação aplicada e sua interação com temperatura e tempo de sinterização (γ e δ_1) foram estatisticamente significativos para a porosidade e densidade aparente. Uma pressão de compactação mais alta leva a uma porosidade aparente mais baixa no sistema analisado. O processo de densificação foi influenciado por diferentes mecanismos de sinterização dependendo da temperatura (sinterização de fase sólida vs sinterização de fase líquida). Através da aplicação do DoE com restrição de aleatorização (split-plot design) foi possível reduzir a utilização do forno em até 80% nos processos de sinterização. Por fim, o **capítulo 4** apresenta as conclusões do estudo, uma lista de referências bibliográficas utilizadas e sugestões para trabalhos futuros, indicando áreas que podem ser exploradas para aprofundar o conhecimento sobre o tema abordado.

Palavras-chave: Mulita; fase vítrea; microestrutura; propriedades elétricas/dielétricas; espectroscopia de impedância, TiO₂, split-plot design.

ABSTRACT

The processing of mullite-based composites is essential in materials science and engineering due to their distinctive properties and wide range of applications. However, significant challenges remain in the reuse of waste as sustainable raw materials, appropriate selection of additives, and application of new processing methodologies to optimize properties and reduce costs in obtaining these composites. This study is divided into four chapters, each addressing specific aspects of the research. **Chapter 01** comprises a detailed introduction and comprehensive literature review on the subject. **Chapter 02** investigates the effects of adding TiO₂ on the physical, electrical, and dielectric properties of mullite-glass composites obtained by sintering mixtures of kaolinitic clay and kaolin waste with additions of up to 1% TiO₂. Cylindrical pellets were obtained by uniaxial pressing at 40 MPa and sintered at 1400 °C. The obtained composites were characterized by X-ray diffraction (XRD/Rietveld), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), impedance spectroscopy (IS) (30°C and 400-800 °C). Porosity and apparent density were determined by the Archimedes' principle. Electrical conductivity, dielectric constant, and dielectric loss depend heavily on microstructural characteristics such as glassy-phase and porosity and TiO₂ addition. The activation energy (0.89 - 0.98 eV) for electrical conduction was lower than typical values found in the literature. The results provide evidence that the obtained mullite/glass composites are promising materials for electronics applications. **Chapter 03** focuses on applying statistical tools to understand the influence of processing parameters on the physical properties of mullite/glass composites obtained using kaolin waste as the sole raw material. Additionally, it seeks to optimize the balance between cost and time in sintering processes. Cylindrical pellets were obtained following a full factorial 2² × 2 split-plot design. The influence of temperature, sintering time, and pressure on physical properties was evaluated. The structural and

microstructural properties of the sintered samples were assessed by X-ray diffraction (XRD/Rietveld), scanning electron microscopy (SEM-FEG), and energy-dispersive spectroscopy (EDS). Porosity and apparent density were determined by the Archimedes' principle. The estimated p-values indicate that the coefficients associated with applied pressure and its interaction with temperature and sintering time (γ and δ_1) were statistically significant for porosity and apparent density. Higher pressure leads to lower apparent porosity in the analyzed system. The densification process was influenced by different sintering mechanisms depending on temperature (solid-phase sintering vs. liquid-phase sintering). Through the application of DoE with randomized restriction (split-plot design), it was possible to reduce furnace utilization by up to 80% in sintering processes. Finally, **Chapter 04** presents the study's conclusions, a list of bibliographic references, and suggestions for future work, indicating areas that can be explored to deepen knowledge on the addressed topic.

Keywords: Mullite; glass phase; microstructure; electrical/dielectric properties; impedance spectroscopy; TiO₂; split-plot design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Vista de satélite da Ilha de Mull costa oeste da Escócia.....	21
Figura 1. 2. Diagrama de Fases Al_2O_3 - SiO_2 por Aksay e Pask em 1975.....	22
Figura 1. 3. Estrutura cristalina da mulita estequiométrica 3:2 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).....	23
Figura 1. 4. Diagrama de fases para o sistema Ti - TiO_2	36
Figura 1. 5. Espectro de impedância com as principais contribuições.....	39
Figura 1. 7. Capacitor de placas paralelas (a) vácuo entre as placas e (b) material dielétrico entre as placas.....	45
Figura 1. 8. Representação esquemática dos diferentes tipos de polarização presente nos sólidos.....	46
Figura 1. 9. (a) Reorientação dos dipolos em um campo alternado, (b) variação da constante dielétrica em função da frequência.....	48
Figura 2. 1. Padrão de difração de raios-X dos materiais de partida usados: (A) Argila pura, (B) Resíduo de caulim e (C) Dióxido de Titânio IV (TiO_2).....	57
Figura 2. 2. (a) MEV dióxido de titânio comercial e (b) espectro de EDS característico de TiO_2	58
Figura 2. 3. Distribuição de tamanho de partículas das formulações de partida.....	59
Figura 2. 4. Padrão de difração de raios-X dos materiais sinterizados: Argila pura + % TiO_2	60
Figura 2. 5. Padrão de difração de raios-X dos materiais sinterizados: Formulação F + % TiO_2	61
Figura 2. 6. Padrão de difração de raios-X dos materiais sinterizados: Formulação k + % TiO_2	62
Figura 2. 7. Conteúdo de fase (% em peso) em função da adição do TiO_2 : (A) Argila + % TiO_2 , (B) Formulação F + % TiO_2 e Formulação K + % TiO_2	63

Figura 2. 8. MEV e EDS do compósito obtido a partir de resíduo de caulim + 0,5% TiO ₂ (formulação F).....	65
Figura 2. 9. Propriedades físicas das amostras estudadas: (A) porosidade aparente e (B) densidade aparente.....	66
Figura 2. 10. Imagens de MEV (formulação F) destacando a presença de poros fechados no material sinterizado.....	67
Figura 2. 11. Espectro de impedância das amostras A + %TiO ₂ a 600°C e A + %TiO ₂ a 800°C.	69
Figura 2. 12. Espectro de impedância das amostras F + %TiO ₂ a 600°C e F + %TiO ₂ a 800°C.	69
Figura 2. 13. Espectro de impedância das amostras K + %TiO ₂ a 600°C e K + %TiO ₂ a 800°C.	70
Figura 2. 14. Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica: (A) amostras A + %TiO ₂ , (B) amostras F + %TiO ₂ e amostras K + %TiO ₂	71
Figura 2. 15. Constante dielétrica dos materiais estudados: (A) amostras A + %TiO ₂ , (B) amostras F + %TiO ₂ e amostras K + %TiO ₂	73
Figura 3. 1. Padrão de raios-X das amostras sinterizadas: a) 1100 °C/6h/60 MPa, b) 1100 °C/6h/320 MPa, c) 1100 °C/2h/60 MPa, d) 1100 °C/2h/320 MPa, e) 1400 °C/6h/60 MPa, f) 1400 °C/6h/320 MPa, g) 1400 °C/2h/60 MPa e h) 1400 °C/2h/320 MPa.....	86
Figura 3. 2. Padrões de DRX refinados do compósito de mulita-vidro sinterizado a 1400°C.	87
Figura 3. 3. (a) Imagens de MEV-FEG das amostras de mulita – fase vítrea processadas com resíduos de caulim a 1400 °C, (b) imagem de MEV-FEG destacando poros fechados e (c) EDS amostras sinterizadas a 1400°C.	88
Figura 3. 4. Imagens de MEV-FEG das amostras processadas a 1100 °C.....	89
Figura 3. 5. Influência dos fatores do subparcela e da parcela inteira na porosidade aparente.	93
Figura 3. 6. Influência dos fatores do subparcela e da parcela inteira na densidade aparente.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1. Valores de capacitância e fenômeno associado.	40
Tabela 1. 2. Exemplificação do planejamento 2^k	50
Tabela 2. 1. Codificação das amostras de acordo com a formulação base e adição de TiO_2 . ..	54
Tabela 2. 2. Composição química das matérias-primas.	58
Tabela 2. 3. Condutividades elétricas (σ , S.cm^{-1}) das formulações A + % TiO_2	72
Tabela 2. 4. Condutividades elétricas (σ , S.cm^{-1}) das formulações F + % TiO_2	72
Tabela 2. 5. Condutividades elétricas (σ , S.cm^{-1}) das formulações k + % TiO_2	72
Tabela 3. 1. Condutividades elétricas (σ , S.cm^{-1}) das formulações k + % TiO_2	80
Tabela 3. 2. Matriz do planejamento fatorial executado como fatorial completo com três réplicas.....	81
Tabela 3. 3. Matriz do planejamento fatorial executado como parcelas subdivididas com três réplicas.....	82
Tabela 3. 4. Matrix of the factorial design run as split-plot with three subplot replications (as executed in our work).	83
Tabela 3. 5. Coeficientes de regressão e teste F para a porosidade e densidade aparente.....	91
Tabela 3. 6. ANOVA para o ajuste das propriedades físicas.....	91

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	IX
CAPITULO I: INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1. Introdução.....	17
1.1 Objetivo Geral	19
1.2 Objetivos Específicos	19
2. Fundamentação Teórica.....	20
2.1 Aspectos gerais da Mulita	20
2.2 Diagrama de fases e estrutura cristalina	22
2.3 Estudos visando a obtenção de mulita.....	24
2.4 Caulim	31
2.5 Processo de beneficiamento do caulim.....	32
2.6 Resíduo de caulim	34
2.7 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	35
2.8 Propriedades elétricas	37
2.8.1 Espectroscopia de impedância.....	38
2.8.2 Condutividade.....	40
2.9 Propriedades dielétricas.....	43
2.9.1 Capacitância e constante dielétrica.....	43
2.9.2 Mecanismos de polarização.....	45
2.9.3 Influência da frequência na polarização e constante dielétrica	47

2.10 Planejamento experimental.....	49
2.10.1 Planejamento fatorial.....	49
2.10.2 Planejamento em parcelas subdivididas.....	50
CAPÍTULO II: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA/DIELÉTRICA DE COMPÓSITOS MULTIFASE VÍTREA COM ADIÇÃO DE TiO₂	52
2.1 Resumo	52
2.2 Introdução	53
2.3 Materiais e métodos.....	54
2.4 Resultados e discussão	56
2.5 Conclusões parciais	74
CAPÍTULO III: OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO VISANDO A REDUÇÃO DO TEMPO DE UTILIZAÇÃO DE FORNO NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO.....	76
3.1 Resumo	76
3.2 Introdução.....	77
3.3 Materiais e métodos.....	79
3.4 Resultados e discussão	84
3.5 Conclusões parciais	94
CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES, REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
4.1 Conclusões.....	96
4.2 Referências Bibliográficas.....	98
4.3 Sugestões para trabalhos futuros	97

CAPÍTULO I

Introdução e Revisão Bibliográfica

CAPÍTULO I

1. Introdução

O processamento de cerâmicas à base de mulita desempenha um papel fundamental na ciência e engenharia de materiais, devido às suas propriedades singulares e diversas aplicações em áreas como refratários, isolantes térmicos, catalisadores e dispositivos eletrônicos (BARTSCH et al., 2004a; DA SILVA et al., 2019a; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008a). No entanto, apesar do potencial promissor desses materiais, desafios significativos persistem no desenvolvimento de métodos de processamento eficientes e econômicos, uso de matérias-primas sustentáveis e escolha dos melhores aditivos para obter cerâmicas à base de mulita com propriedades otimizadas (BRASILEIRO et al., 2006a, 2008a; MENEZES et al., 2007c, 2009a). A complexidade da formação da fase mulita, juntamente com a influência de variáveis de processamento, como composição, temperatura, tempo de sinterização e uso aditivos, requer uma abordagem cuidadosa e sistemática para garantir a obtenção de produtos com as características desejadas (LABRINCHA et al., 2006a; LI et al., 2015a; MENEZES et al., 2005; RIBEIRO et al., 2004a; SERRA et al., 2016a).

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 ($2.0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), baixo coeficiente de 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., 2004b; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008b). Os materiais à base de mulita, incluindo compósitos com baixa constante dielétrica e perda dielétrica em altas frequências, demonstram ser altamente adequados para diversas aplicações de engenharia, como isolantes em circuito de alta frequência, substratos eletrônicos e capacitores cerâmicos (DA SILVA et al., 2019b; KOOL et al., 2015). 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 (BRASILEIRO et al., 2006b; LIU et al., 2001; SHE; OHJI, 2003).

Um dos materiais de partida mais utilizados atualmente na obtenção de cerâmicas à base de mulita é o resíduo do beneficiamento do caulim. Esse resíduo, proveniente da etapa de beneficiamento por via úmida, apresenta essencialmente caulinita, mica e quartzo como fases cristalinas. Nos últimos anos, vários estudos têm reportado o uso do resíduo de caulim como matéria-prima natural, sustentável e eficiente nos processos de obtenção de cerâmicas à base de mulita. Dessa forma, o resíduo de caulim desempenha um papel importante como fonte de sílica e alumina na obtenção de mulita (BRASILEIRO et al., 2008b; DOS ANJOS; NEVES, 2011; MENEZES et al., 2007a, 2007d). Atualmente, a utilização de matérias-primas naturais vem sendo associada ao emprego de óxidos de metais metálicos, como MgO, CaO, SrO, TiO₂ e ZrO₂ na obtenção de cerâmicas multílicas (ALADESUYI; DAS; AJANAKU, 2021; DONG et al., 2011; KONG et al., 2004; MONTOYA et al., 2010a; SUHASINEE BEHERA; BHATTACHARYYA, 2021). Esses óxidos são frequentemente empregados como aditivos devido à sua capacidade de estabilizar a fase mulita, especialmente em condições de alta temperatura. Além de promover a estabilidade da fase desejada, podem influenciar outras propriedades por meio do controle da microestrutura (ALADESUYI; DAS; AJANAKU, 2021; MONTOYA et al., 2010a; SUHASINEE BEHERA; BHATTACHARYYA, 2021) .

Além das matérias-primas e aditivos empregados na obtenção de cerâmicas à base de mulita, fatores associados ao processamento desempenham um papel crucial no desenvolvimento desses materiais. Variáveis como temperatura e tempo de sinterização, pressão de compactação, exercem influência significativa nas propriedades finais (ALVES et al., 2016a, 2020; ANDRADE et al., 2019; GRILO et al., 2019). A implementação de mudanças nos parâmetros de processamento é desafiadora devido à sua complexidade e aos custos envolvidos. Nesse contexto, a experimentação desempenha um papel crucial, abrangendo desde

o projeto de novos produtos a otimização de processos existentes. O DoE (planejamento de experimentos) oferece uma abordagem mais econômica visando aprimorar os processos envolvidos na obtenção de materiais cerâmicos, evitando métodos menos eficientes (BOX; HUNTER; HUNTER, 2009; DAVIM, 2016; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar compósitos de mulita/fase vítrea utilizando resíduo do beneficiamento de caulim. Serão investigadas as propriedades físicas, elétricas e dielétricas dos compósitos obtidos com adições de até 1% de TiO_2 . Adicionalmente, este estudo se concentra na aplicação de ferramentas estatísticas para compreender a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades físicas dos compósitos de mulita/fase vítrea, tendo o resíduo de caulim como única matéria-prima. Além disso, busca-se otimizar o equilíbrio entre custo e tempo nos processos de sinterização.

1.1 Objetivo Geral

Este estudo visa sintetizar e caracterizar compósitos de mulita/fase vítrea usando resíduo de caulim, investigando suas propriedades físicas, elétricas e dielétricas com adições de até 1% de TiO_2 . Além disso, este estudo se concentra na aplicação de ferramentas estatísticas para entender a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades físicas desses compósitos, buscando-se otimizar o equilíbrio entre custo e tempo nos processos de sinterização.

1.2 Objetivos Específicos

- Preparar misturas de argila caulínica e resíduo de caulim (argila pura, 50% em massa de resíduo e resíduo puro) com até 1% em massa de TiO_2 ;
- Sintetizar compósitos mulita/fase vítrea a partir sinterização dessas misturas a 1400°C ;

- Estudar os efeitos do TiO₂ nas propriedades físicas e microestruturais dos compósitos obtidos;
- Avaliar a influência das características microestruturais e físicas nas propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos;
- Sintetizar compósitos mulita/fase vítrea seguindo um planejamento fatorial completo de $2^2 \times 2$ em parcelas subdivididas (Split-plot Design);
- Avaliar a influência da temperatura, do tempo de sinterização e da pressão de compactação nas propriedades físicas dos compósitos obtidos;
- Investigar a otimização do uso forno nos processos de sinterização através da aplicação de metodologias de planejamento experimental;
- Compreender a maneira adequada de planejar, executar e analisar experimentos envolvendo restrição de aleatorização.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Aspectos gerais da Mulita

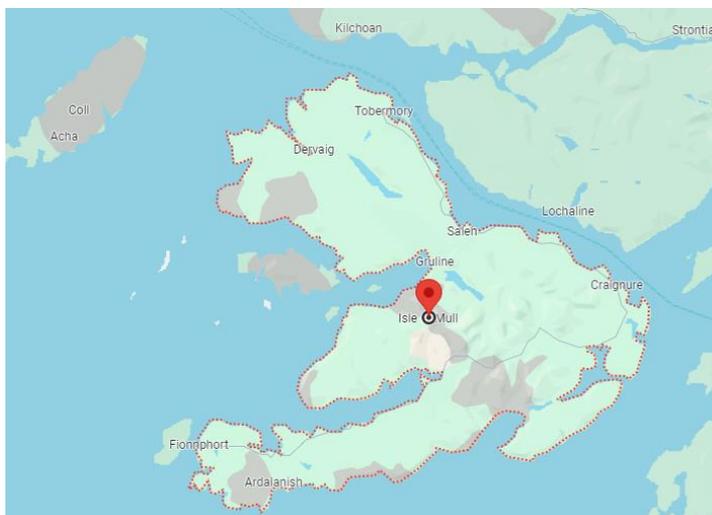
Nos últimos anos, tem havido um considerável interesse no estudo das cerâmicas mulíticas e dos compósitos de matriz mulítica, impulsionado pelas propriedades singulares que esse material apresenta, como baixa densidade, alto módulo de ruptura, boa estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmica, bem como propriedades elétricas e dielétricas (BARTSCH et al., 2004b; DA SILVA et al., 2019b; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008b).

Mulita é o nome dado ao mineral de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita 3:2) que foi primeiramente descoberto em pequenas quantidades na Ilha de Mull, segunda maior ilha do arquipélago das Hébridas, na costa oeste da Escócia, observado na Figura 1.1. A mulita 3:2 descrita por (BOWEN; 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 em uma matriz de fase vítrea associada a fases acessórias como por exemplo quartzo, cristobalita e α -alumina (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

Diversas pesquisas foram conduzidas até que a caracterização da mulita, tal como conhecemos atualmente, fosse alcançada. Oschatz e Wächter (1847) observaram a cristalização de um silicato acicular rico em alumina, denominado como silimanita, na fase vítrea de porcelanas. Deville e Caron (1865) identificaram a existência de um composto com aproximadamente 70,5% em peso de alumina, que também foi associado ao mesmo mineral. Vernadsky (1890) descreveu a presença de fases semelhantes à silimanita em porcelanas, com a fórmula química $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$. Mais de cem anos depois, geólogos do British Geological Survey coletaram amostras de minerais de diversos locais de antigos fluxos de lava do vulcão Ben More, localizado na Ilha de Mull, a segunda maior ilha do arquipélago das Hébridas, na costa oeste da Escócia. Nessa pesquisa, encontraram-se minerais aciculares ricos em Al_2O_3 , inseridos em cristais de feldspato, que foram novamente identificados como silimanita (SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

Figura 1. 1. Vista de satélite da Ilha de Mull costa oeste da Escócia.

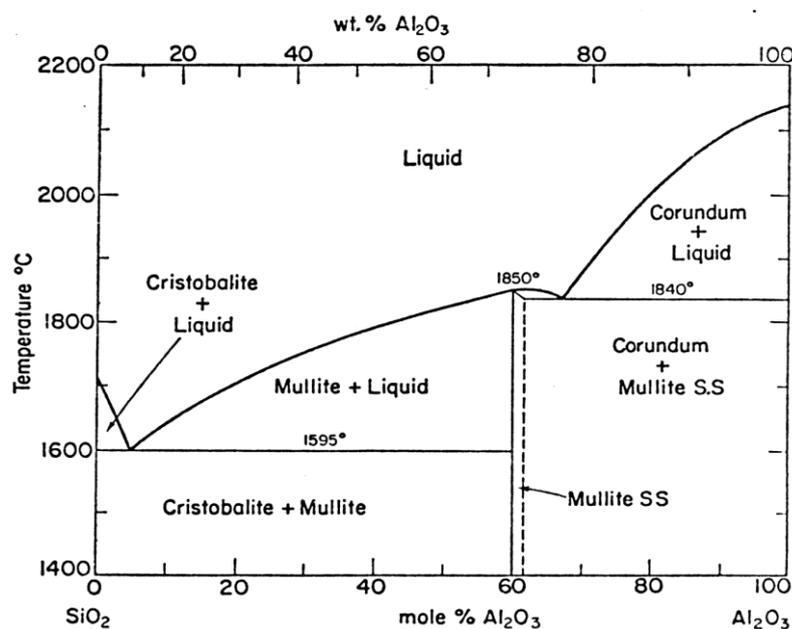


Fonte: elaboração própria.

2.2 Diagrama de fases e estrutura cristalina

A mulita é a única fase cristalina presente no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ formada sob pressão atmosférica, conforme ilustrado na Figura 1.2. Neste diagrama de fases, observa-se a coexistência da fase mulita com as fases alumina e sílica, dependendo do percentual em mol de Al_2O_3 (KLEEBE et al., 2001a) As mulitas sintéticas estáveis têm uma composição química que varia de 71,8% a 74% em peso de Al_2O_3 . Já as mulitas metaestáveis podem alcançar até 84% em peso de alumina quando obtidas por fusão e resfriamento. Por sua vez, as mulitas naturais apresentam uma composição química que varia de 69% a 71% em peso de alumina (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991; BOWEN; GREIG, 1924; KLEEBE et al., 2001a; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).

Figura 1. 2. Diagrama de Fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ por Aksay e Pask em 1975.



Fonte: (KLEEBE et al., 2001a)

A mulita estequiométrica, com composição 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), tem sido objeto de diversos estudos com o intuito de esclarecer os principais aspectos de sua estrutura cristalina. Atualmente, sabe-se que esse material possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, formando uma solução sólida, com variação no teor de alumina (BRAGA et al., 2014; FISCHER;

SCHNEIDER; VOLL, 1996). Essa solução sólida, com composição elementar, pode ser obtida por meio das equações 1 e 2.

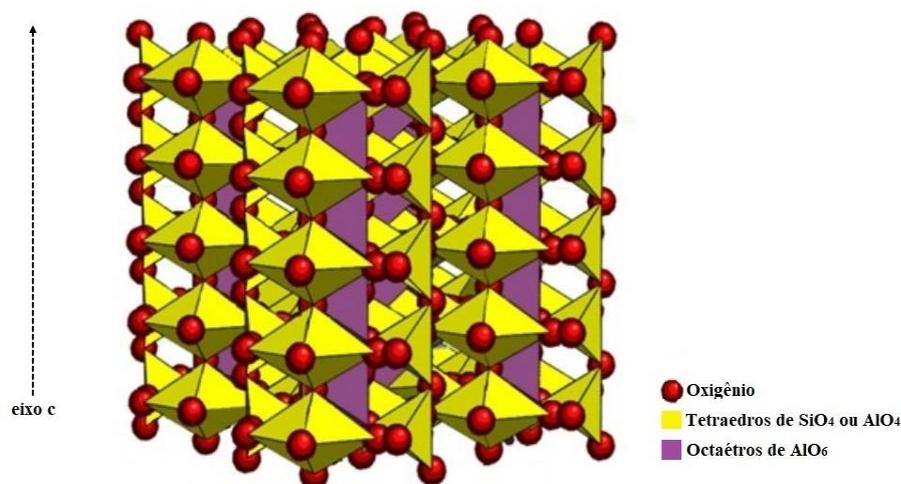
$$x = (10 - 6) x \frac{(m + 200)}{(m + 100)} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Al}_{(4+2x)} \text{Si}_{(2-2x)} \text{O}_{(10-x)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, x e m correspondem a quantidade de lacunas por célula unitária e concentração molar de Al_2O_3 , respectivamente. Vários tipos de mulita são possíveis dependendo do processo de síntese e dos materiais de partida. 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; FISCHER; SCHNEIDER; VOLL, 1996).

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, Figura 1.3) (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).

Figura 1. 3. Estrutura cristalina da mulita estequiométrica 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).



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 constituinte 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., 2001b; SCHNEIDER; KOMARNENI, 2005).

2.3 Estudos visando a obtenção de mulita

O considerável interesse no estudo das cerâmicas mulíticas e dos compósitos de matriz mulítica é atribuído às propriedades singulares que esse material apresenta, incluindo baixa densidade ($3,17 \text{ g.cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($2.0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), baixo coeficiente de 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., 2004b; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008b). Esse interesse crescente tem impulsionado uma série de estudos nos últimos anos, visando a obtenção de mulita por meio da utilização de diferentes matérias-primas e processos de síntese.

Ferrari e Rodrigues (2000) examinaram a evolução microestrutural de refratários de alumina com diferentes proporções de agregado de mulita-zircônia. Formulações contendo microssílica também foram utilizadas para promover a formação de mulita. Os refratários produzidos foram submetidos a tratamentos térmicos a 1400 e 1500 °C, com períodos de permanência de 2, 6 e 18 dias. A resposta aos tratamentos térmicos permitiu a classificação do material resultante como refratário, levando em conta apenas os efeitos do tempo e da temperatura. As reações de interface entre a alumina e o agregado, bem como entre a alumina e a microssílica, contribuíram para a mulitização do sistema em questão.

Liu et al. (2001) empregaram o método de gelcasting para fabricar cerâmicas porosas à base de mulita, utilizando argila caulínica de alta pureza e hidróxido de alumínio provenientes

da China como matérias-primas. As formulações foram preparadas e sinterizadas em temperaturas entre 1300 e 1600 °C. As amostras resultantes exibiram uma porosidade aberta variando entre 58,5% e 63,9%.

She et al. (2002) produziram cerâmicas à base de mulita a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , com adição de Y_2O_3 . Os processos de mulitização e densificação foram investigados em relação ao teor de Y_2O_3 e da temperatura de sinterização. Os resultados indicaram que a formação de mulita ocorre através de nucleação e crescimento em uma matriz vítrea de aluminossilicato. A adição de Y_2O_3 foi capaz de reduzir a viscosidade da fase vítrea e aumentar a reação de mulitização.

She e Ohji (2003) investigaram a obtenção de cerâmicas mulíticas altamente porosas por colagem a partir de uma mistura de Al_2O_3 e SiC , com a adição de partículas de grafite como agente porogênico. Cerâmicas à base de mulita, com uma porosidade de 61% e uma área superficial de 12,4 m^2/g , foram produzidas e recomendadas para aplicações em catalisadores de alta temperatura como suporte catalítico.

Kong et al. (2004) investigaram o efeito da adição de óxidos de metais alcalinos terrosos (MgO , CaO , SrO e BaO) na formação de fases e no desenvolvimento morfológico de cerâmicas mulíticas ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Os resultados indicaram que a temperatura de mulitização aumentou com a adição de CaO , SrO e BaO , respectivamente. Além disso, a adição de MgO , CaO , SrO e BaO resultou em cerâmicas mais densas, sem evidências significativas de crescimento anisotrópico de grãos.

Scmucker et al. (2005) examinaram a cinética de crescimento de grãos de mulita, tanto em amostras obtidas em laboratório quanto em mulita comercial, na faixa de temperatura entre 1500 e 1700 °C. As amostras de laboratório consistiam principalmente de mulita, com pequenas quantidades de alumina, enquanto as amostras comerciais eram compostas por aproximadamente 60% e 40% em peso de mulita e alumina, respectivamente.

Brasileiro et al. (2006) investigaram a obtenção de mulita a partir do resíduo de caulim. Formulações contendo resíduo de caulim, alumina e ball-clay foram empregadas para a obtenção de mulita. As composições foram estabelecidas com base na proporção estequiométrica entre sílica e alumina para a formação de mulita. As amostras foram prensadas e sinterizadas nas temperaturas de 1350 e 1500 °C. Os resultados indicaram que as proporções dos óxidos utilizados estavam próximas ao padrão estequiométrico da mulita, e foi possível obter mulita a partir dessas misturas nas temperaturas estudadas.

Menezes et al. (2007c) investigaram a viabilidade de utilizar o resíduo do beneficiamento do caulim na produção de corpos mulíticos. Resíduo de caulim e alumina foram formulados e homogeneizados em moinho de bolas em modo úmido. Corpos de prova foram fabricados por prensagem uniaxial e sinterizados em diferentes temperaturas. Os resultados revelaram que a temperatura de sinterização ideal para a obtenção de corpos mulíticos varia conforme o teor de resíduo presente nas formulações. Teores de resíduos superiores a 40% mostraram-se viáveis para a produção de corpos mulíticos com resistência mecânica da ordem de 75 MPa.

Menezes et al. (2008) investigaram a obtenção de mulita porosa utilizando sílica da casca de arroz e acetato de alumínio. O resíduo foi caracterizado e combinado com acetato de alumínio para produzir o precursor da mulita. Os corpos de prova resultantes foram sinterizados a 1500 e 1600 °C. Os resultados indicaram que a sílica proveniente da casca de arroz e o acetato de alumínio podem ser empregados com sucesso na produção de corpos mulíticos porosos, com porosidades superiores a 48%.

Brasileiro et al. (2008) investigaram o aproveitamento de resíduos do processamento de caulim para a fabricação de corpos mulíticos. Os resíduos provenientes da indústria de processamento de caulim são ricos em Al_2O_3 e SiO_2 . Esses materiais foram secos e moldados por prensagem uniaxial (30 MPa). As amostras foram sinterizadas a 1450, 1500, 1550 e 1600

°C. Os resultados demonstraram a viabilidade para obtenção de mulita com uma alta proporção de resíduos provenientes do processamento de caulim.

Gonçalves et al. (2009) investigaram a mulita com composição $1,4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, obtida a partir de α -alumina comercial e sílica proveniente da calcinação da casca de arroz. A sílica utilizada apresentava alta área superficial, elevada pureza e diâmetro médio de partícula reduzido. Sílica e alumina foram misturadas 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 . Posteriormente, a mistura foi homogeneizada e calcinada a 1100 °C por 4 horas em atmosfera de ar. Os corpos de prova resultantes foram sinterizados a 1650 °C por 4 horas. Os resultados demonstraram que é viável sintetizar mulita de alta pureza, com baixa quantidade de fase vítrea, utilizando α -alumina e sílica obtida a partir da casca de arroz purificada e calcinada.

Bai (2010) estudou a preparação de cerâmicas à base de mulita utilizando caulim calcinado de alta pureza, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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.

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 caulinítica 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 2². Os resultados evidenciaram a formação de um compósito denso à base de mulita e alumina com até 70,1% de mulita.

Andrade et al. (2019) estudaram a obtenção de compósitos mulita/fase vítrea a partir de misturas de caulim e resíduo de caulim. Os resultados mostraram que a mulita e vidro são as principais fases nesses compósitos. Os compósitos apresentam excelentes propriedades elétricas e dielétricas, tornando-os materiais promissores e de baixo custo para aplicações eletrônicas.

Biswal et al. (2021) investigaram as características estruturais, microestruturais, ópticas e dielétricas de cerâmicas mulíticas. Os materiais foram sintetizados utilizando método pirotécnico seguido de sinterização a 1050 °C. A caracterização estrutural, microestrutural, óptica e dielétrica foi realizada por difração de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estudos de impedância. Os resultados demonstraram que as cerâmicas de mulíticas obtidas exibiram uma alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica, sugerindo sua adequação para aplicações em eletrônica.

Montoya et al. (2010) investigaram o efeito da adição de TiO₂ na formação de mulita em porcelanas. Foram obtidos corpos de prova com diferentes teores de TiO₂, seguido pela queima em um forno industrial. Observou-se uma maior formação de mulita com a adição de TiO₂. A análise microscópica revelou uma alta densidade de cristais de mulita secundária, especialmente em áreas de grãos de feldspato. A análise química demonstrou que o íon Ti⁴⁺

integra-se à estrutura da mulita secundária, formando uma solução sólida. Essas observações sugerem que a adição de TiO_2 pode melhorar as propriedades, favorecendo a formação de mulita secundária e aumentando sua densidade final.

2.4 Caulim

Conforme observado na sessão anterior o caulim constitui uma das principais fontes naturais utilizadas na obtenção de cerâmicas à base de mulita (ANDRADE et al., 2019; 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).

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 gibsita, 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).

2.5 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 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, alveamento 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, alveamento 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). 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.

2.6 Resíduo de caulim

Durante o processamento do caulim primário, dois tipos de resíduos são gerados: o primeiro é o resíduo grosso (partículas >200 µm), 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., 2008b; DOS ANJOS; NEVES, 2011; MENEZES et al., 2007a, 2007d).

O quartzo tem hábito prismático piramidal, se organizando na estrutura cristalina trigonal, composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO₂) ligados pelo oxigênio em comum. 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 Si⁴⁺ tem coordenação tetraédrica e ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices estão os ânions O²⁻. A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática entre os íons Si⁴⁺ e O²⁻ 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).

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).

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 e economia de energia (MENEZES et al., 2007a).

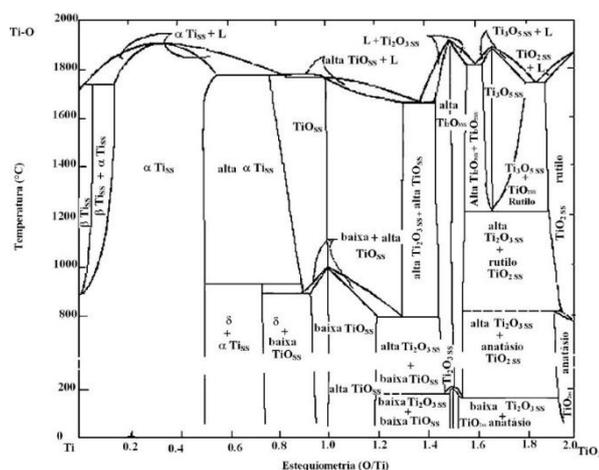
2.7 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O uso de aditivos de sinterização na produção de cerâmicas à base de mulita, com o objetivo de aumentar a densificação, intensificar a cinética de sinterização, reduzir a temperatura de queima e melhorar as propriedades de forma geral, tem sido amplamente empregado. Nesse contexto se destaca o dióxido de titânio. O titânio pertence ao grupo IVB de elementos sendo um metal de transição, e é capaz de formar uma ampla gama de óxidos, pois o titânio existe em diferentes estados de oxidação e o oxigênio é altamente solúvel no titânio.

O TiO_2 é o óxido mais estável dentro de uma ampla faixa de temperaturas e pressões parciais de oxigênio, podendo formar outras fases e óxidos com composição química expressa pela fórmula geral $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ conforme apresentado no diagrama de fases da Figura 1.4 (HANAOR; SORRELL, 2011; WAHLBECK; GILLES, 1966).

O diagrama de fases pode ser dividido em três regiões de acordo com a relação estequiométrica de oxigênio e titânio. $\text{Ti} - \text{Ti}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{O} - \text{Ti}_2\text{O}_3$ e $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Cada uma destas regiões apresenta propriedades físicas bem características.

Figura 1. 4. Diagrama de fases para o sistema Ti - TiO_2 .



Fonte: (WAHLBECK; GILLES, 1966).

A região $\text{Ti} - \text{Ti}_2\text{O}$ contém as fases metálicas $\alpha - \text{Ti}$ e $\beta - \text{Ti}$. A fase Ti_2O de transição também é encontrada nessa região, entretanto, apenas sob condições extremas de pressão de oxigênio. A temperatura de transição entre a fase α e $\beta - \text{Ti}$ apresentam estruturas hexagonal e cúbica, respectivamente. A fase Ti_2O apresenta uma célula unitária romboédrica e, quando obtida, somente é homogênea e estável a temperaturas abaixo de 830°C (HANAOR; SORRELL, 2011; WAHLBECK; GILLES, 1966). A região $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ contém inúmeras fases, que são representadas pela fórmula geral $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 10$). Associado a essas fases estão as fases TiO_{2-x} onde são encontradas as estruturas chamadas de rutilo e anatásio (HANAOR; SORRELL, 2011).

No TiO_2 , cada íon de titânio (Ti^{+4}) está rodeado por 6 íons de oxigênio (O^{-2}) e cada íon deste por 3 íons de titânio, portanto, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro de oxigênio. Para um número de coordenação igual a 6 o raio iônico do Ti^{+4} é 0,061nm e do O^{-2} é 0,140nm. As estruturas de TiO_2 podem ser consideradas em termos de octaedros de TiO_6 e diferentes arranjos destes octaedros resultam na formação das estruturas rutilo e anatásio com estrutura tetragonal. Enquanto rutilo é a fase que possui maior estabilidade termodinâmica em altas temperaturas, anatásio é obtida em baixas temperaturas. Anatásio é a fase estável em temperaturas abaixo de 800°C. A transformação das fases de anatásio para rutilo é irreversível, ou seja, uma vez obtida a fase rutilo não é possível voltar a fase anatásio (CHEN et al., 2007; HANAOR; SORRELL, 2011; WALDNER; ERIKSSON, 1999; WU et al., 2007) .

O dióxido de titânio policristalino, disponível na forma de pó branco, apresenta uma variedade de características e propriedades que o tornam um material altamente atrativo para diversas aplicações. Ele pode ser utilizado como corante em indústrias, como aditivo na indústria de alimentos, em produtos cosméticos e farmacêuticos, além de ser um componente essencial em cremes protetores solares para absorção dos raios UV. Além disso, possui aplicações funcionais, como revestimentos autolimpantes para materiais de construção e vidro, revestimentos antiembaçantes para espelhos e revestimentos antissépticos para áreas sanitárias. O TiO_2 também é reconhecido como um candidato promissor em aplicações emergentes, como fotoeletrodos em células solares, produção de hidrogênio combustível e fotocatalisadores, destacando-se ainda como sensores, capacitores e semicondutores (GÁZQUEZ et al., 2014; HÜMMELGEN, 2012; MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011).

2.8 Propriedades elétricas

Os materiais cerâmicos exibem uma ampla variedade de propriedades elétricas, geralmente atuando como isolantes elétricos, mas também, em certas condições, como

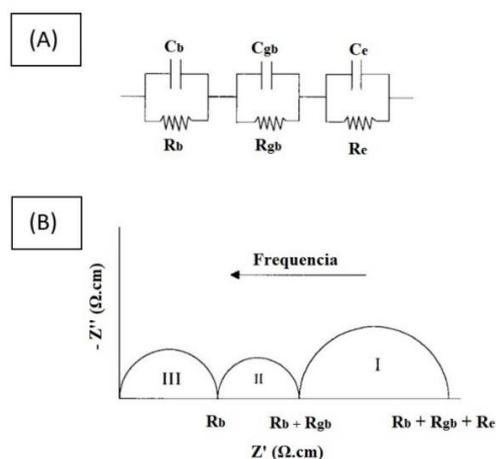
materiais semicondutores e supercondutores. Embora as propriedades isolantes das cerâmicas tenham sido historicamente proeminentes, atualmente, as cerâmicas semicondutoras e supercondutoras estão ganhando cada vez mais reconhecimento devido à sua versatilidade e potencial aplicação em dispositivos como células a combustível de óxido sólido e sensores de oxigênio (NORTON, 1952). Uma das técnicas mais utilizadas atualmente para a caracterização elétrica de materiais cerâmicos é a espectroscopia de impedância (ANDRADE et al., 2019; GRILO et al., 2019; LABRINCHA et al., 2006b; RIBEIRO et al., 2004b).

2.8.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para caracterizar a maioria das propriedades elétricas dos materiais cerâmicos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Essa técnica é aplicada principalmente na caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos, sejam eles semicondutores, iônicos ou dielétricos, bem como dispositivos eletrônicos. Além disso, é possível obter informações sobre as propriedades físicas e químicas do sistema. As medições elétricas são realizadas com dois eletrodos idênticos ligados às faces da amostra, que podem ser na forma de um paralelepípedo retangular ou um cilindro circular. Um estímulo elétrico, como uma tensão ou corrente de valor conhecido, é aplicado, e então observa-se a resposta resultante (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; CHINAGLIA et al., 2008). Essas medidas são realizadas dentro de uma faixa de frequência que pode variar de aproximadamente $10\mu\text{Hz}$ até 32 MHz, utilizando os equipamentos comerciais disponíveis. Diferentes tipos de estímulos podem ser aplicados, mas geralmente uma tensão alternada do tipo senoidal é empregada, e são medidas as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. As curvas da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância em relação à frequência formam o espectro de impedância (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; CHINAGLIA et al., 2008).

A espectroscopia de impedância é de grande importância no estudo de materiais cerâmicos policristalinos, especialmente devido à capacidade de separar as diversas respostas decorrentes da interação do estímulo aplicado com o sistema físico composto por eletrodos, grãos, contornos de grão e fases secundárias (JIANG; LOVE; BADWAL, 1996, 1997). Em um cenário ideal, os dados da espectroscopia de impedância para um dado intervalo de frequências seriam representados como vários semicírculos no plano complexo $Z' - Z''$, conhecido como representação gráfica de Nyquist. Onde a contribuição de cada característica do material (grão, contorno de grão, eletrodos e contatos) para a impedância geral é mostrada como um semicírculo, conforme Figura 1.5. Esse esquema pode ser denominado como circuito equivalente. Para cada subcircuito (capacitor e resistor em paralelo), a resposta no plano complexo origina um semicírculo com seu centro localizado sobre o eixo real (Z'). Assim, o circuito equivalente pode ser construído para todas as amostras em estudo, com base nos resultados obtidos na espectroscopia de impedância (JIANG; LOVE; BADWAL, 1996, 1997). Valores típicos de capacitância para as diferentes contribuições estão apresentadas na Tabela 1.1 (ARAÚJO et al., 2020; IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). CPE fazer revisão.

Figura 1. 5. Espectro de impedância com as principais contribuições.



Fonte:(JIANG; LOVE; BADWAL, 1997)

Tabela 1. 1. Valores de capacitância e fenômeno associado.

Capacitância	Fenômeno responsável
10^{-12} a 10^{-11}	Bulk (intragranular)
10^{-11} a 10^{-8}	Contorno de grão (intergranular)
10^{-7} a 10^{-5}	Eletrodo

Fonte: (IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990).

Na espectroscopia de impedância, a estrutura do material desempenha um papel fundamental na resposta elétrica observada. Diversos parâmetros estruturais têm influência direta nos resultados obtidos. A composição química pode determinar a presença e distribuição de portadores de carga, enquanto a microestrutura, incluindo porosidade e tamanho de grão, pode afetar a condutividade elétrica, capacitância e constante dielétrica. A qualidade da interface entre os eletrodos e o material também é crucial, influenciando na transferência de carga e na resposta da impedância. Além disso, variações na temperatura podem modificar significativamente as propriedades elétricas do material. Portanto, ao analisar os dados de espectroscopia de impedância, é importante considerar cuidadosamente esses parâmetros estruturais para uma interpretação precisa das características elétricas do material em estudo (GRILO et al., 2019; LABRINCHA et al., 2006b; PATIL et al., 2007; RIBEIRO et al., 2004b; WING; HALLORAN, 2017).

2.8.2 Condutividade

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).

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

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

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

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

2.8.2.1 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.

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

onde $Nc(E) dE$ 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).

2.9 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).

2.9.1 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 (Figura 1.7), 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.

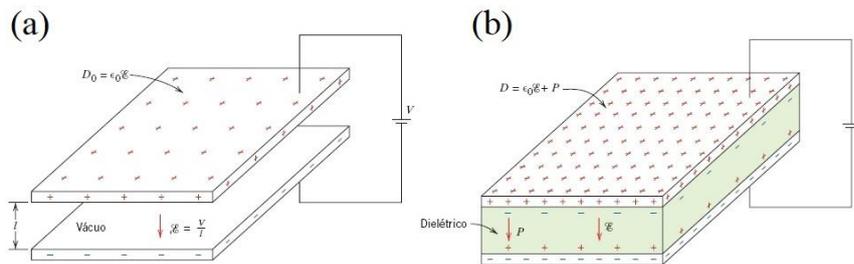
$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad \text{Equação 13}$$

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

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

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).

Figura 1. 6. Capacitor de placas paralelas (a) vácuo entre as placas e (b) material dielétrico entre as placas.



Fonte: (CALLISTER, 2012).

2.9.2 Mecanismos de polarização

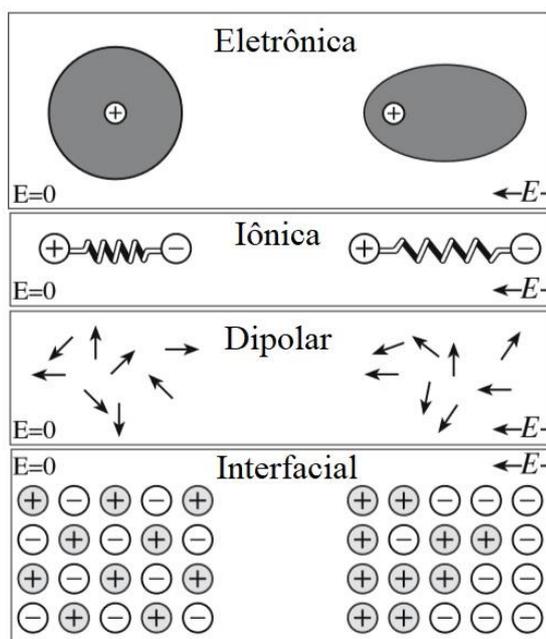
A polarização é o alinhamento de momentos dipolares atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos, com um campo elétrico aplicado externamente. Para cada dipolo existe a separação entre as cargas elétricas positivas e negativas, sendo o momento de dipolo elétrico (p) obtido através da equação 16.

$$p = q \cdot d \quad \text{Equação 16}$$

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 1.8.

Figura 1.7. 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).

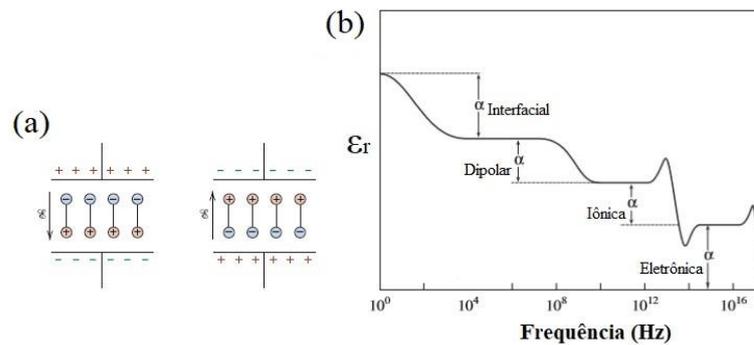
A polarização interfacial ocorre com o movimento de cargas em regiões de interface como os contornos de grão, limites de fases e superfícies livres quando o material é colocado na presença de um campo elétrico externo. Normalmente esse mecanismo de polarização é resultado da presença de impurezas no 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).

2.9.3 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 Figura 1.9a. 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).

Figura 1. 8. (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 conseqüentemente na constante dielétrica é mostrada na Figura 1.9b. 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

2.10 Planejamento experimental

A experimentação desempenha um papel importante na ciência e engenharia de materiais, que envolve o projeto de novos produtos, o desenvolvimento de novos processos de fabricação e a otimização de processamento (MOHAMED et al., 2018; NJOYA; HAJJAJI, 2015; SINGH; SINGHAL, 2018; YANU; SIELIECHI; NGASSOUM, 2020). Nesse cenário, o planejamento de experimentos (DoE) é amplamente utilizado para aprofundar a compreensão das relações de causa e efeito em um sistema envolvendo múltiplas variáveis (MONTGOMERY, 2012). No entanto, existem exemplos na literatura que indicam práticas insuficiente sobre a maneira correta de planejar, executar e analisar experimentos (BERGQUIST, 2015; DYBÅ; KAMPENES; SJØBERG, 2006; LUNDKVIST; BERGQUIST; VANHATALO, 2020; TANCO et al., 2008, 2010). O DoE fornece uma maneira econômica de adquirir conhecimento e melhorar os processos realizados na obtenção de materiais cerâmicos, evitando abordagens menos eficientes, como experimentos de um fator de cada vez (OFAT) (BOX; HUNTER; HUNTER, 2009; DAVIM, 2016; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

2.10.1 Planejamento fatorial

Um dos sistemas estatísticos mais empregados atualmente é o planejamento fatorial 2^k , onde o índice (2) denota o número de níveis e o expoente (k) representa o número de fatores. Esse sistema permite avaliar o efeito de dois ou mais fatores sobre o sistema em estudo, atribuindo dois níveis a cada fator. Por exemplo, consideremos um experimento com dois fatores, como temperatura e pressão, nos quais cada um é testado em dois níveis distintos: inferior (-) e superior (+). Ao realizar todas as combinações possíveis ($2^2 = 4$ combinações distintas), obtemos o número mínimo de experimentos necessários para identificar qual fator tem maior impacto em uma determinada resposta, como demonstrado na Tabela 1.2 (MONTGOMERY, 2012).

Tabela 1. 2. Exemplificação do planejamento 2^k .

Teste	Fatores		Ordem	Resposta
	Pressão (Mpa)	Temperatura (°C)		
1	-	-	4	y1
2	-	+	2	y2
3	+	-	3	y3
4	+	+	1	y4

Fonte: (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

2.10.2 Planejamento em parcelas subdivididas

Os planejamentos fatoriais 2^k são os mais comuns em ambientes de laboratório ou industriais, onde k é o número de fatores envolvidos, cada um avaliados em dois níveis diferentes (ARAÚJO et al., 2019; CARRACEDO-TABOADA et al., 2017; CORREIA et al., 2009; RAHIMPOUR; TAGHVAEI; RAHIMPOUR, 2019; REGTI et al., 2017). Os níveis de um planejamento fatorial podem ser quantitativos, por exemplo, dois valores de temperatura ou pressão de compactação; ou qualitativos, como dois tipos de fornos (BOX; HUNTER; HUNTER, 2009; MONTGOMERY, 2012). A aleatorização, entre outros aspectos, desempenha um papel importante para evitar distorções causadas por fatores que não são controlados durante o experimento. No entanto, em muitas situações laboratoriais ou industriais, frequentemente existem fatores com níveis difíceis de alterar devido a restrições operacionais no processo; ou altos custos associados à mudança. Como consequência, planejamentos com restrições de aleatorização são escolhas naturais para conduzir experimentos dessa natureza. Os planejamentos do tipo parcelas subdivididas (split-plot design) são os mais adequados para esses cenários (BISGAARD; FULLER; BARRIOS, 1996; BOX; JONES, 1992; DANIEL, 1959; LENTH, 1989).

CAPÍTULO II

**Síntese e caracterização elétrica/dielétrica
de compósitos multifaixa vítrea com
adição de TiO_2**

CAPÍTULO II: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA/DIELÉTRICA DE COMPÓSITOS MULITA-FASE VÍTREA COM ADIÇÃO DE TiO₂

2.1 Resumo

Compósitos mulita/fase vítrea foram obtidos por sinterização de misturas de argila caulinitica e resíduo de caulim com adições de até 1% de TiO₂ em massa. Corpos de prova cilíndricos (\emptyset 10 mm \times 1,5 mm) foram obtidos por prensagem uniaxial a 40 MPa e posteriormente sinterizados a 1400 °C. A caracterização mineralógica das matérias-primas e das amostras sinterizadas foi realizada por difratometria de raios-X (DRX). Porosidade e densidade aparentes foram determinadas pelo princípio de Arquimedes. Propriedades elétricas, dielétricas e microestruturais das amostras foram avaliadas por espectroscopia de impedância (IS) (30, 600 e 800 °C), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Um compósito denso à base de mulita acicular imersa em uma matriz de fase vítrea foi obtido. A adição do TiO₂ reduziu a porosidade para as formulações que não continham resíduo de caulim. A presença do resíduo de caulim favorecer a sinterização assistida por fase líquida, que domina a redução da porosidade e o processo de densificação. A condutividade elétrica, constante dielétrica e a perda dielétrica dependem fortemente das características microestruturais, como fase vítrea e porosidade e adição de TiO₂. A energia de ativação (0,89 - 0,98 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 são promissores materiais de baixo custo para aplicações em eletrônica.

Palavras-chave: Mulita; fase vítrea; microestrutura; propriedades elétricas/dielétricas; espectroscopia de impedância, TiO₂.

2.2 Introdução

A mulita representa uma das fases cristalinas predominantes nos materiais cerâmicos contemporâneos. Suas formulações principais incluem $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, identificadas como mulita 3:2 (mulita estequiométrica) e mulita 2:1, respectivamente (GONÇALVES et al., 2017; SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018). Reconhecida por suas propriedades excepcionais, tais como baixa densidade, elevado módulo de ruptura, estabilidade química robusta, coeficiente de expansão térmica reduzido e características elétricas e dielétricas notáveis, a mulita tem se destacado como uma das cerâmicas refratárias mais relevantes na atualidade (BARTSCH et al., 2004b; DA SILVA et al., 2019b; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008b).

Os materiais à base de mulita, incluindo compósitos com baixa constante dielétrica e baixa perda dielétrica em altas frequências, são altamente adequados para uma variedade de aplicações de engenharia, como embalagens de circuito de alta frequência, substratos eletrônicos e capacitores cerâmicos (DA SILVA et al., 2019b; KOOL et al., 2015). É bem estabelecido que a composição química, a fase cristalina e as características microestruturais, como a porosidade, exercem influência direta sobre as propriedades dielétricas e elétricas desses materiais à base de mulita (DA SILVA et al., 2019b; LABRINCHA et al., 2006b; RIBEIRO et al., 2004b). Atualmente óxidos de metais de transição estão sendo usados visando melhorar as propriedades físicas, elétricas e dielétricas de cerâmicas à base de mulita. Nesse contexto o óxido de titânio (TiO₂) tem ganhado destaque (ALADESUYI; DAS; AJANAKU, 2021; MONTOYA et al., 2010a; SUHASINEE BEHERA; BHATTACHARYYA, 2021).

Nesse contexto, um estudo abrangente que relaciona a influência da adição de TiO₂ nas propriedades microestruturais, físicas, elétricas e dielétricas de compósitos mulita/fase vítrea é apresentado pela primeira vez. Corpos de prova com adições de até 1% de TiO₂ obtidos por prensagem uniaxial e sinterizados 1400°C foram avaliadas quanto as propriedades físicas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram utilizadas para avaliar os aspectos microestruturais. Espectroscopia de impedância (IS) (30, 600 e 800 °C) foi utilizada para determinar a condutividade elétrica, energia de ativação, capacitância, constante dielétrica e perda dielétrica.

2.3 Materiais e métodos

Os materiais de partida usados nesse trabalho foram argila caulínica e resíduo de caulim oriundos do Estado da Paraíba – PB. As misturas ocorreram em moinho de bolas, via úmida, por 5 horas, mantendo uma proporção mássica de material/bolas/água de 1:4:2. As formulações resultantes (A - argila pura, F - 50% em massa de resíduo e K - resíduo puro) foram secas a 110 °C por 48 horas, destorroadas em almofariz e classificadas em peneira de 150 mesh (\emptyset 0.094mm). Foi adicionado TiO₂ (Êxodo-científica) (0,1, 0,5 e 1,0 % em massa) nas formulações já preparadas, em um novo processo de moagem, via seca, por 30 minutos. Corpos de prova cilíndricos (\emptyset 10 mm \times 1,5 mm) foram obtidos por prensagem uniaxial a 40 MPa e posteriormente sinterizados a 1400 °C por 3 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Tabela 1 mostra a codificação das amostras após a adição do TiO₂.

Tabela 2. 1. Codificação das amostras de acordo com a formulação base e adição de TiO₂.

Formulação de partida	Código da Amostra	TiO ₂ (% em massa)
Argila Pura	A00	0,0
	A01	0,1
	A05	0,5
	A10	1,0
50% Argila/50 Resíduo	F00	0,0
	F01	0,1
	F05	0,5
	F10	1,0
Resíduo Puro	K00	0,0
	K01	0,1
	K05	0,5
	K10	1,0

Fonte: elaboração própria.

A distribuição do tamanho de partícula para as formulações de partida 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 caracterização mineralógica das matérias-primas e das amostras sinterizadas (desaglomeradas e classificadas em peneira de 200 mesh (\varnothing 0.074)) foi realizada por difratometria de raios-X (DRX - Shimadzu, XRD 7000, utilizando Cu-K α , 30 mA e 30 kV). Os parâmetros estruturais das amostras sinterizadas foram avaliados pelo refinamento dos padrões de DRX usando a rotina RITA/RISTA do software MAUD (FERRARI; LUTTEROTTI, 1994; WENK; MATTHIES; LUTTEROTTI, 1994). A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan, Vega Compact) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS, Tescan).

As propriedades físicas dos corpos de prova sinterizados foram avaliadas em função da adição do dióxido de titânio (TiO₂). Porosidade aparente e densidade aparente foram determinadas pelo princípio de Arquimedes, usando água destilada e seguindo as relações descritas nas equações (01 e 02).

$$DA(\text{g/cm}^3) = \frac{M1}{M2 - M3} \times \rho \quad \text{Equação 01}$$

$$PA (\%) = \frac{M2 - M1}{M2 - M3} \times 100 \quad \text{Equação 02}$$

$$\text{Porosidade total (\%)} = \frac{\text{Densidade teórica} - \text{Densidade aparente}}{\text{Densidade teórica}} \times 100 \quad \text{Equação 03}$$

$$\text{Porosidade fechada (\%)} = \text{Porosidade total} - \text{Porosidade Aberta} \times 100 \quad \text{Equação 04}$$

Onde 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).

As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos foram avaliadas por espectroscopia de impedância em ar. Os espectros de impedância foram adquiridos em 30, 600 e 800°C sob condições de circuito aberto usando um medidor LCR Hewlett Packard 4284A (frequência de 500 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. 05-26):

$$\sigma = \frac{d}{A R} \quad \text{Equação 05}$$

$$Z_c = \frac{-i}{(2 \pi f C)} \quad \text{Equação 06}$$

$$\varepsilon_r = \frac{C d}{\varepsilon_0 A} \quad \text{Equação 07}$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_r}, \varepsilon = \frac{d}{(2 \pi f) A \varepsilon_0} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Equação 08}$$

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. 09):

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_a}{R T} \right) \quad \text{Equação 09}$$

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

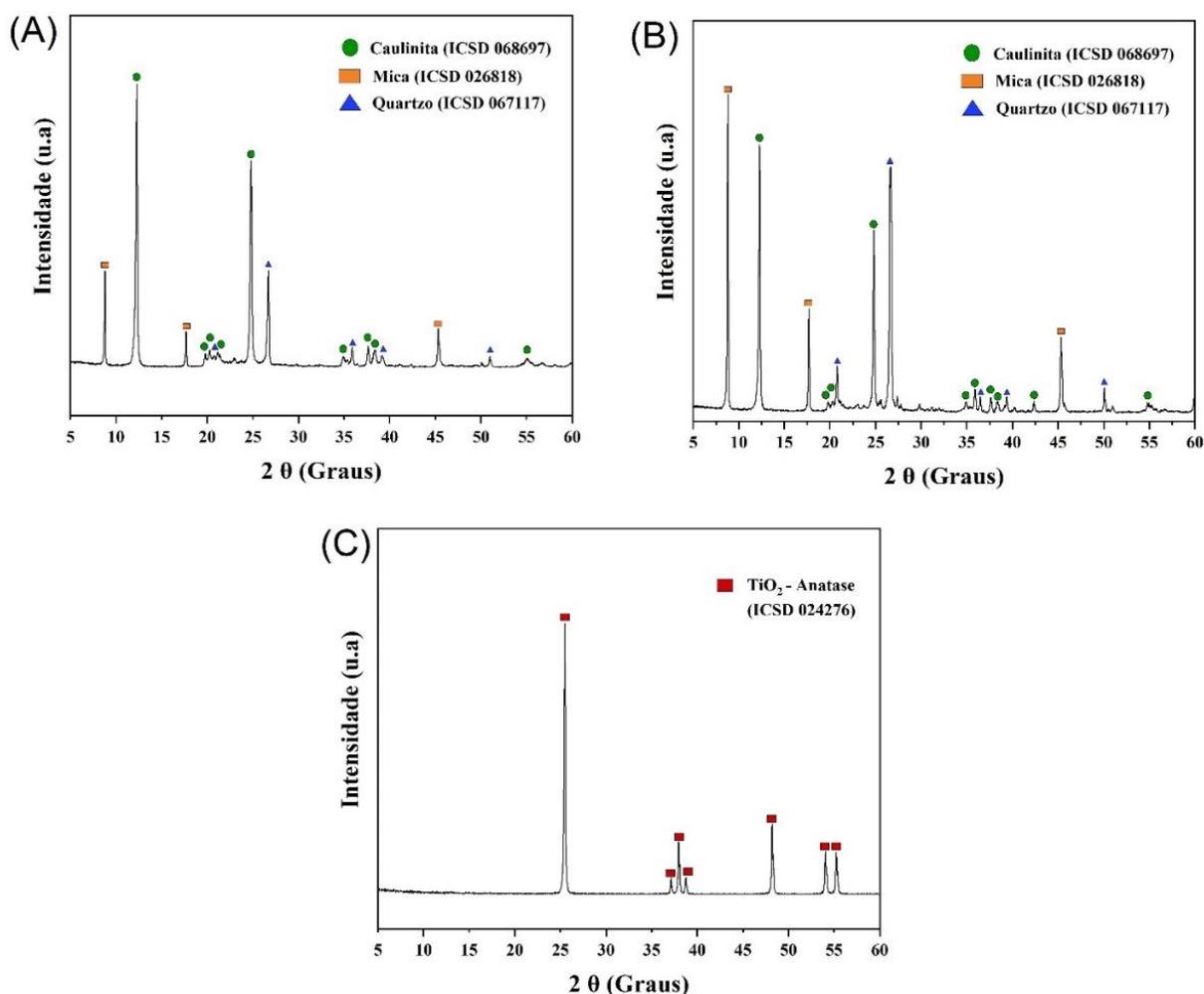
2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Caracterização das matérias primas

Os padrões de difração dos materiais de partida estão mostrados na Figura 2.1 (A-C). A argila caulinitica e o resíduo de caulim apresentam as mesmas fases cristalinas. Os picos referentes às fases cristalinas foram indexados como caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), mica muscovita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) e quartzo (SiO_2). O dióxido de titânio utilizado apresenta anatase como

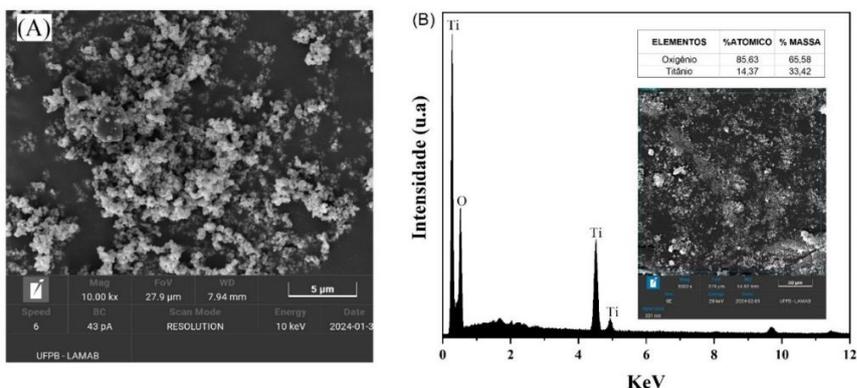
única fase cristalina. A caulinita é um aluminossilicato disposta em camadas (1:1) que apresenta uma ampla faixa de temperatura de sinterização. A mica pode atuar como agente fundente em altas temperaturas de queima. O quartzo pode aumentar a resistência mecânica durante o processo de sinterização assistido por fase líquida, funcionando como um "esqueleto" (ALVES et al., 2016b). A Figura 2.2 apresenta imagens típicas de MEV para o dióxido de titânio (TiO_2), na forma de pó. O material analisado consiste predominantemente de partículas esféricas bem definidas. A análise de espectroscopia energia dispersiva (EDS, Figura 2.2B) indica que o material utilizado apresenta apenas oxigênio (65,58% em massa) e titânio (33,42% em massa) em sua composição química. Não foi observado a presença de metais contaminantes (Fe, Cu), em concordância com as especificações técnicas do fabricante.

Figura 2. 1. Padrão de difração de raios-X dos materiais de partida usados: (A) Argila pura, (B) Resíduo de caulim e (C) Dióxido de Titânio IV (TiO_2).



Fonte: elaboração própria.

Figura 2. 2. (a) MEV dióxido de titânio comercial e (b) espectro de EDS característico de TiO_2 .



Fonte: elaboração própria.

A composição química das matérias-primas é apresentada na Tabela 2.2. O alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 da argila caulínica e do resíduo de caulim destaca os materiais de partida como potenciais candidatos a serem utilizados no processamento de cerâmicas à base de mulita. O ligeiro aumento da quantidade de dióxido de potássio (K_2O) no resíduo pode explicar a maior quantidade de mica muscovita no resíduo (ALVES et al., 2016b).

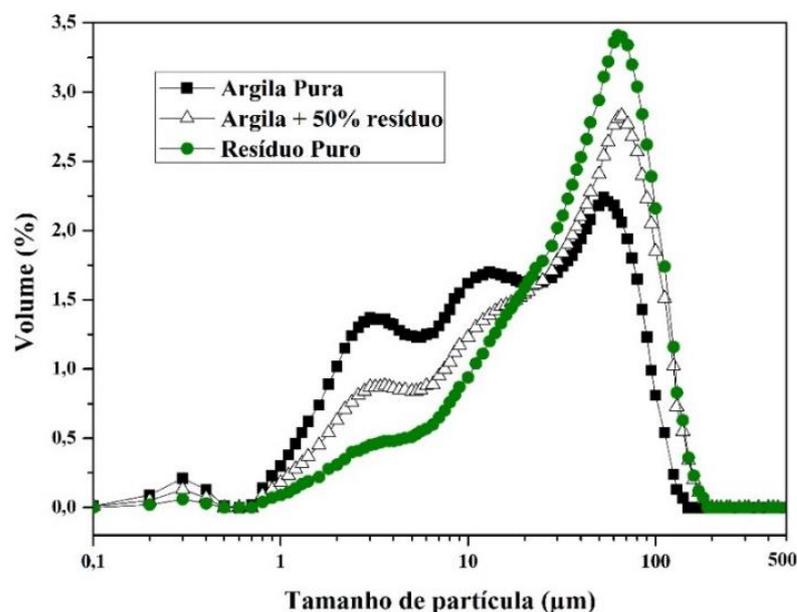
Tabela 2. 2. Composição química das matérias-primas.

Óxidos	Argila caulínica (%)	Resíduo de caulim (%)
SiO_2	65.36	73.27
Al_2O_3	32.48	20.92
K_2O	0.90	3.31
Fe_2O_3	0.90	0.87
Outros	0.36	1.63

Fonte: elaboração própria.

A análise de distribuição do tamanho de partículas das formulações é apresentada na Figura 2.3. Todas as formulações apresentaram uma distribuição quadrimodal do tamanho de partículas, com tamanho médio variando entre 25 - 44 μm . A distribuição mais ampla de tamanho de partícula favorece o aumento do empacotamento das partículas no processo de prensagem. Essa melhoria no empacotamento é frequentemente responsável por aumentar a densificação dos produtos sinterizados (MCGEARY, 1961). A concentração de partículas menores que 20 μm é maior na argila pura, tendo em vista uma maior concentração de minerais argilosos. O resíduo apresenta maior volume de partículas na faixa de 10-100 μm , o que está relacionado aos processos de beneficiamento, que tende a concentrar partículas maiores no resíduo. Esses resultados sugerem que um aumento adicional no teor de resíduos de caulim leva a formulações com tamanhos de partículas maiores.

Figura 2. 3. Distribuição de tamanho de partículas das formulações de partida.

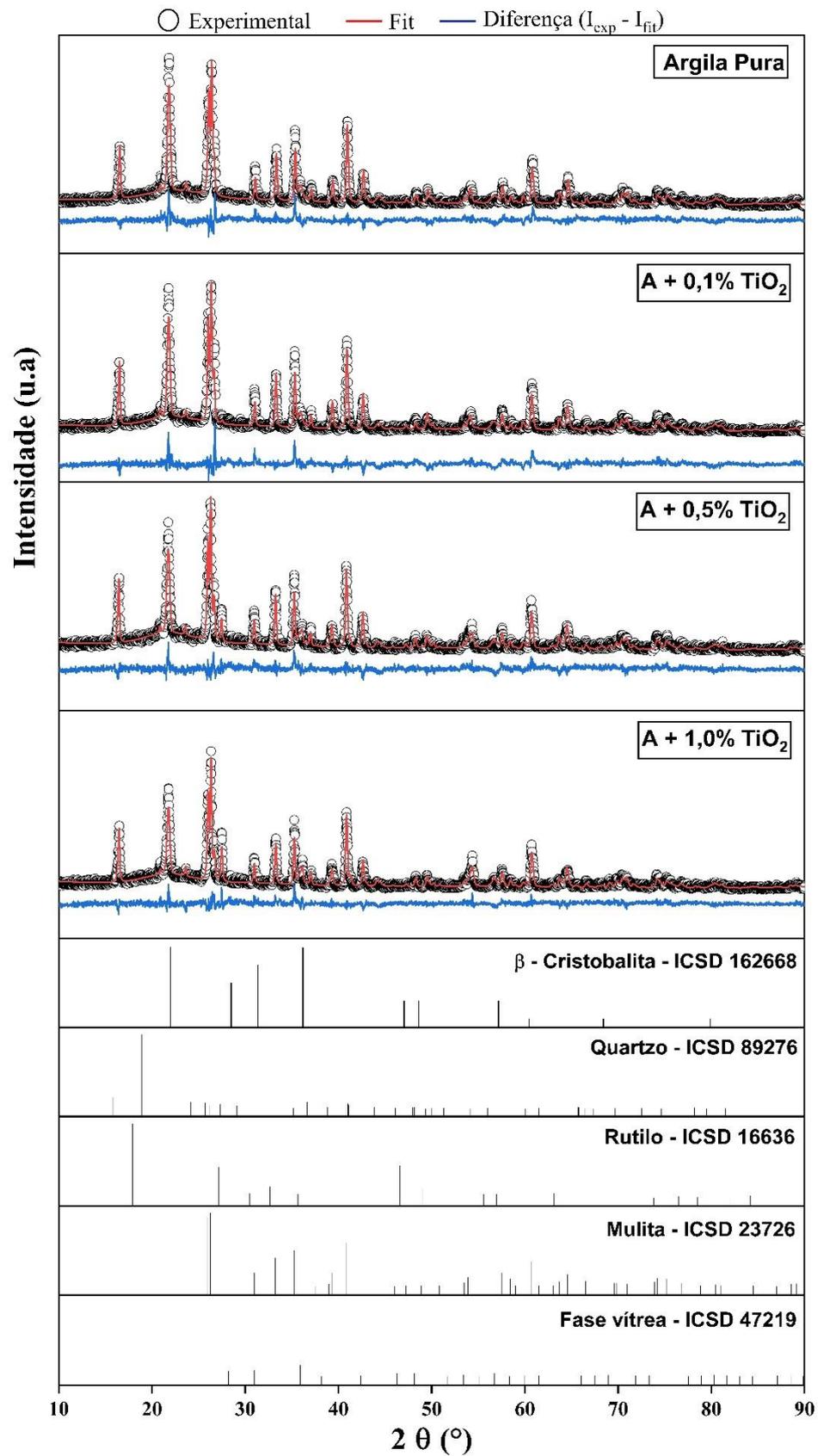


Fonte: elaboração própria.

2.4.2 Caracterização dos materiais sinterizados

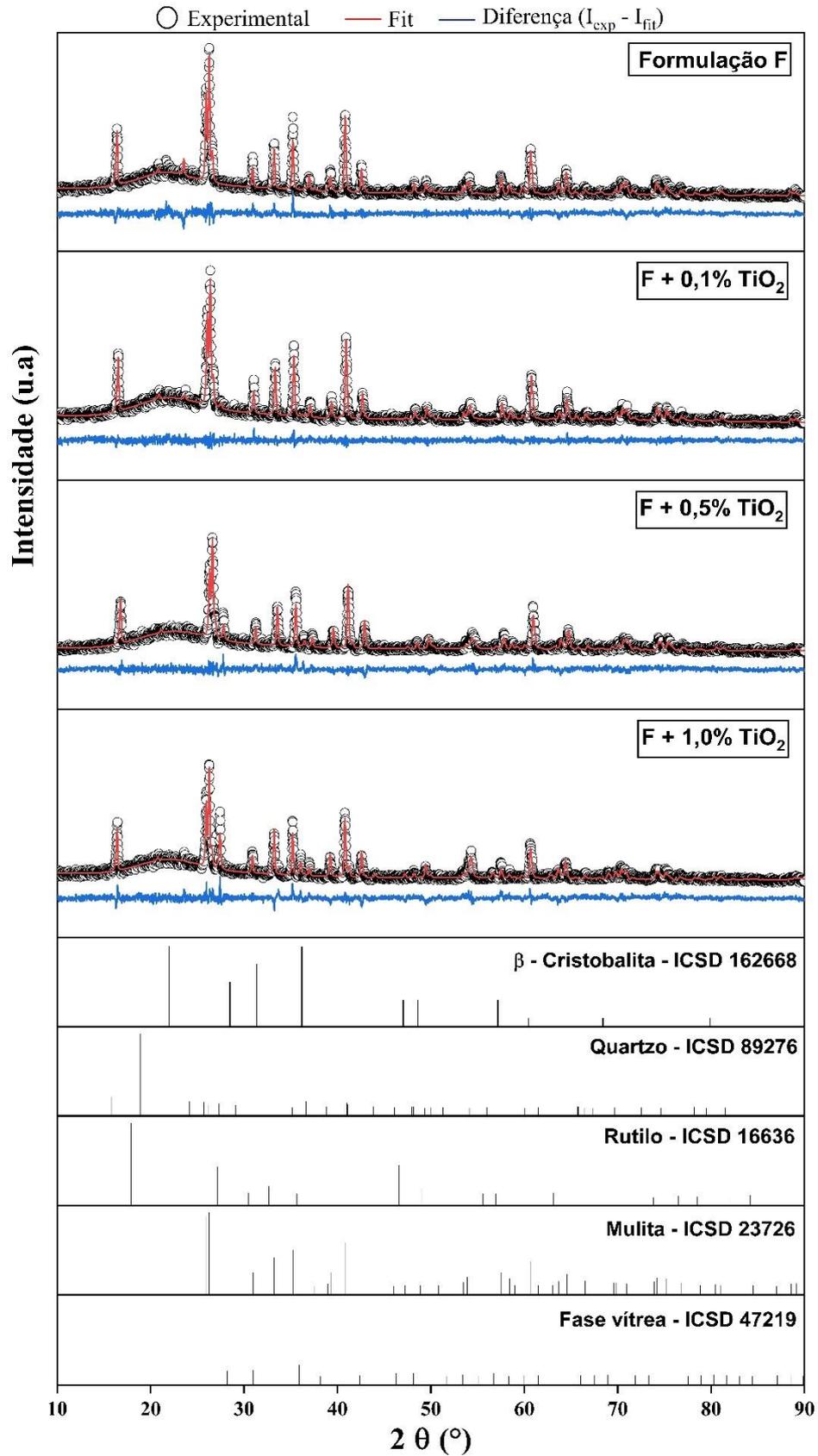
Os padrões de difração de raios-X das amostras com adição de TiO_2 e sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ são mostrados nas Figuras 2.4, 2.5 e 2.6. Para as formulações contendo argila pura os picos referentes às fases cristalinas foram indexados como mulita (ICSD 23726), β -cristobalita (ICSD 162668) e quartzo (ICSD 89276). Nas formulações que contém resíduo de caulim (F e K) não foi observado a presença da β -cristobalita (ICSD 162668). Foi observado a ocorrência de um halo amorfo na região compreendendo 2θ entre 18 e 25° em todas as amostras. Essa ocorrência está associada a formação de uma fase vítrea (ICSD 47219) indicando a ocorrência de processos de dissolução, saturação e cristalização na interface quartzo-líquido. A formação da fase vítrea é favorecida pela presença de K_2O no resíduo de caulim, conforme previsto diagrama de fases $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ (OSBORN; MUAN, 1960). A cristalização da β -cristobalita em uma matriz de α -cristobalita foi relatada anteriormente em materiais semelhantes sob condições de processamento idênticas (KRIVEN; LEE, 2005; MENEZES et al., 2007b). Em geral, a presença da fase vítrea indica que o processo de mulitização não foi totalmente alcançado (VIEIRA; RAMOS; VIEIRA, 2007), obtendo um compósito de mulita embebido em uma matriz de fase vítrea rica em SiO_2 . A adição de baixas quantidades de TiO_2 ($<0,1\%$ em massa) alterou os padrões de difração dos compósitos estudados. Dessa forma, foi observado o aparecimento da fase rutilo (ICSD 16636) em todos os padrões de raios-X, indicando a baixa solubilidade do TiO_2 nos compósitos obtidos (CHEN et al., 2007; WU et al., 2007).

Figura 2. 4. Padrão de difração de raios-X dos materiais sinterizados: Argila pura + % TiO_2 .



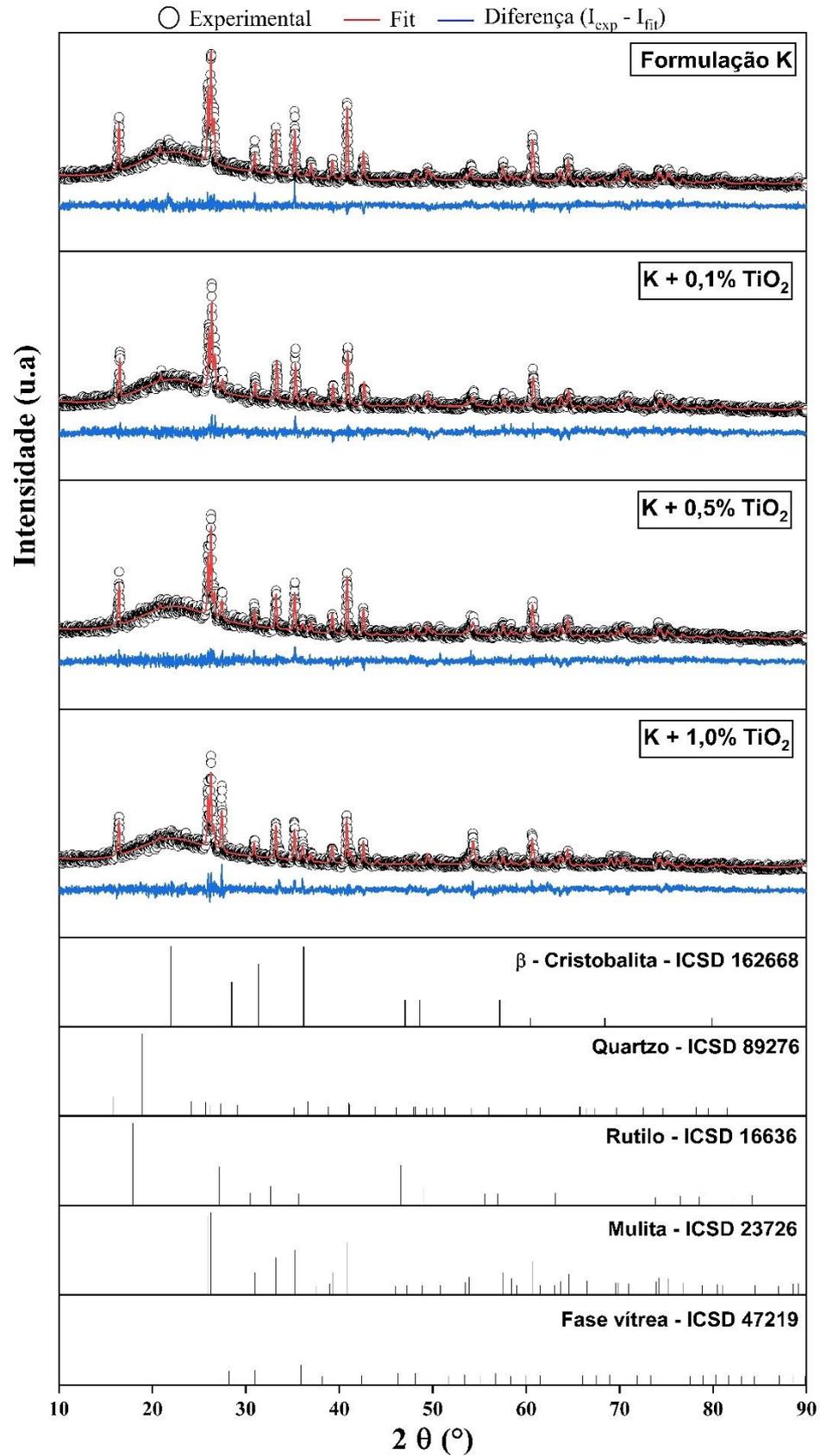
Fonte: elaboração própria.

Figura 2. 5. Padrão de difração de raios-X dos materiais sinterizados: Formulação F + % TiO_2 .



Fonte: elaboração própria.

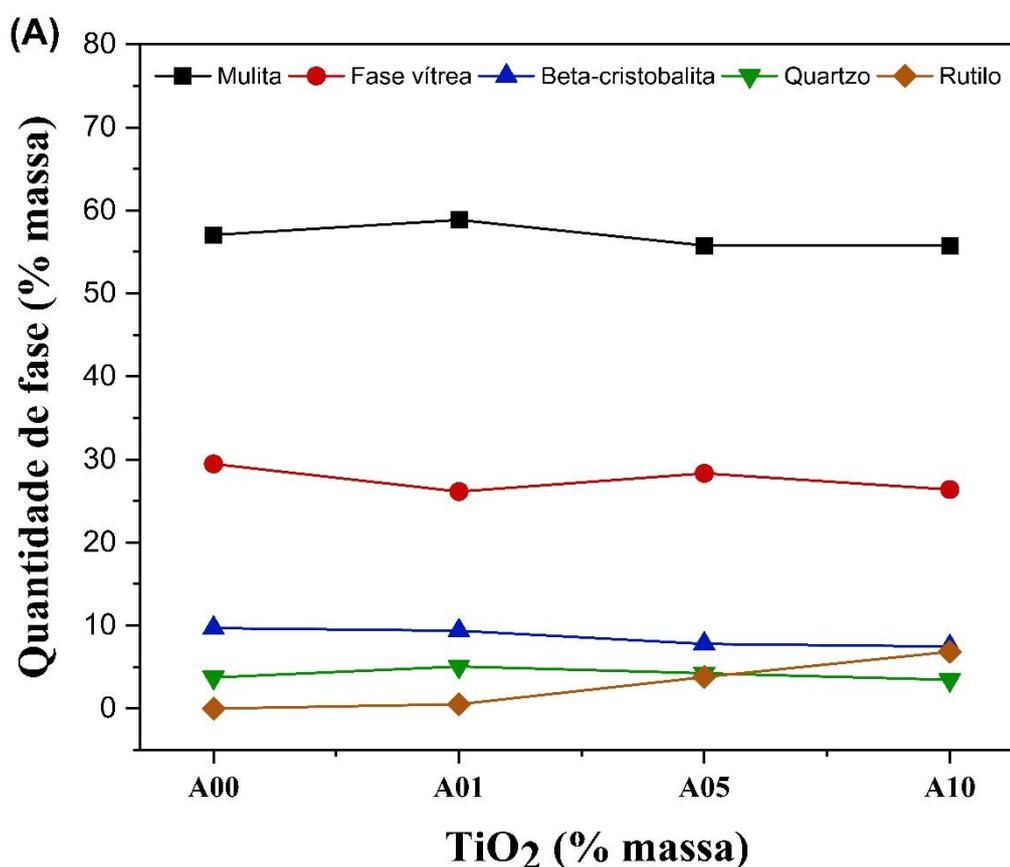
Figura 2. 6. Padrão de difração de raios-X dos materiais sinterizados: Formulação k + % TiO_2 .

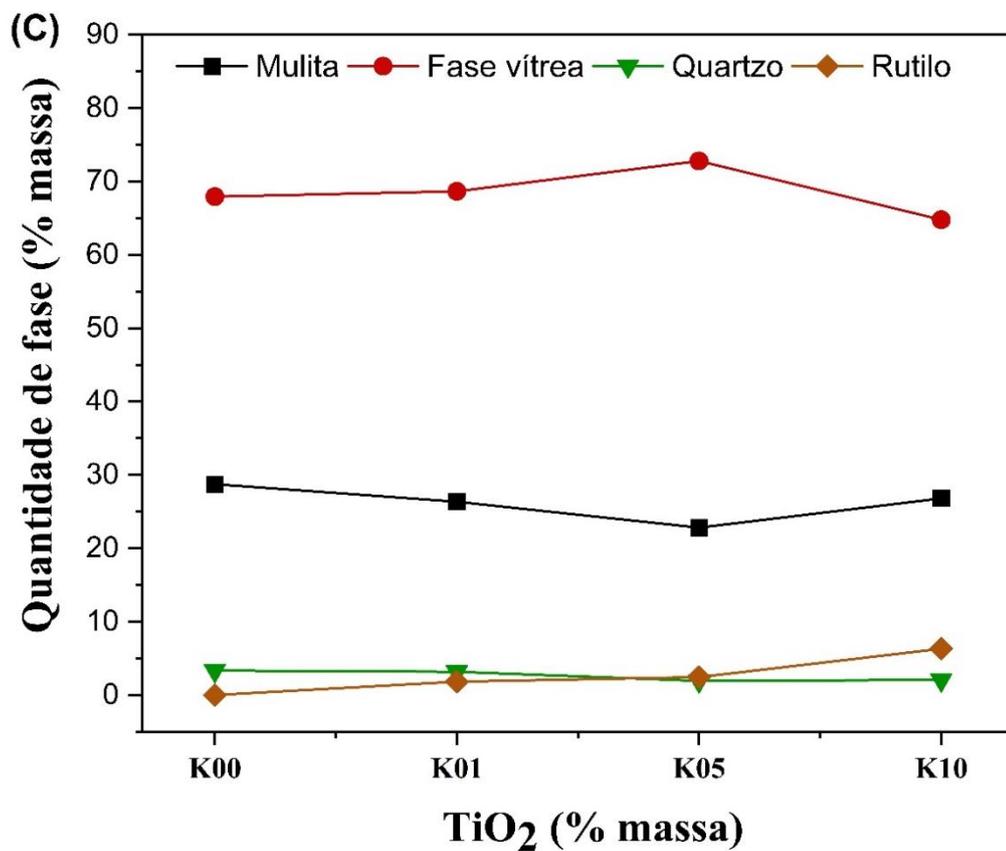
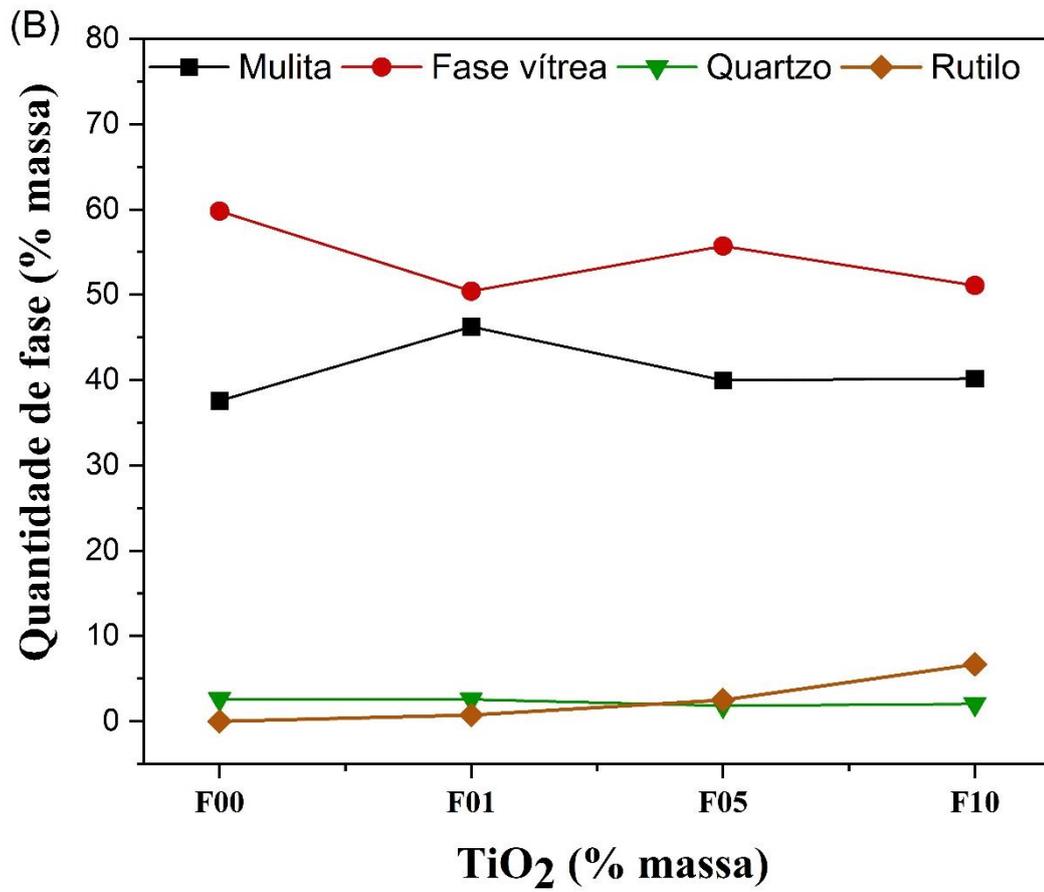


Fonte: elaboração própria.

A quantidade de fase em função do percentual de TiO_2 adicionado é apresentado na Figura 2.7. Foi observado que a amostra sem resíduo (Figura 2.7A) é composta principalmente por mulita (~57% em peso), fase vítrea (~29% em peso), cristobalita cristalina (designada como β -cristobalita, ~9,5% em peso) e quartzo (~3,5% em peso). Com a adição de TiO_2 ocorre o aparecimento da fase rutilo chegando até 6,85% em peso. As amostras com adição 50% em massa de resíduo de caulim (Formulação F) são compostas principalmente por mulita (~37% em peso), fase vítrea (~59% em peso) e quartzo (~2,5% em peso). Com a adição de TiO_2 ocorre o aparecimento da fase rutilo chegando até 6,7% em peso para essa formulação. As amostras obtidas apenas com resíduo de caulim (Formulação K) são compostas principalmente por mulita (~28% em peso), fase vítrea (~67% em peso) e quartzo (~3,5% em peso). Com a adição de TiO_2 ocorre o aparecimento da fase rutilo chegando até 6,3% em peso para essa formulação. As formulações que apresentam resíduo de caulim em sua composição não apresentam a fase β -cristobalita, o que está de acordo com trabalhos anteriores sob as mesmas condições (ANDRADE et al., 2019; GRILO et al., 2019).

Figura 2. 7. Conteúdo de fase (% em peso) em função da adição do TiO_2 : (A) Argila + % TiO_2 , (B) Formulação F + % TiO_2 e Formulação K + % TiO_2 .

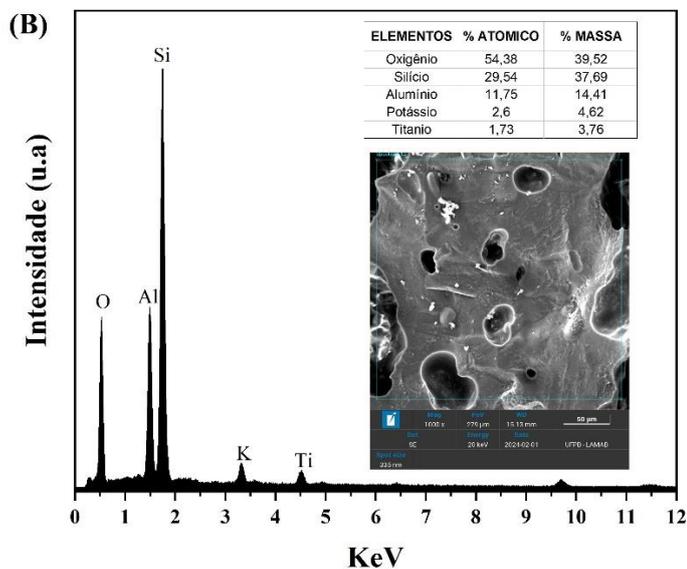
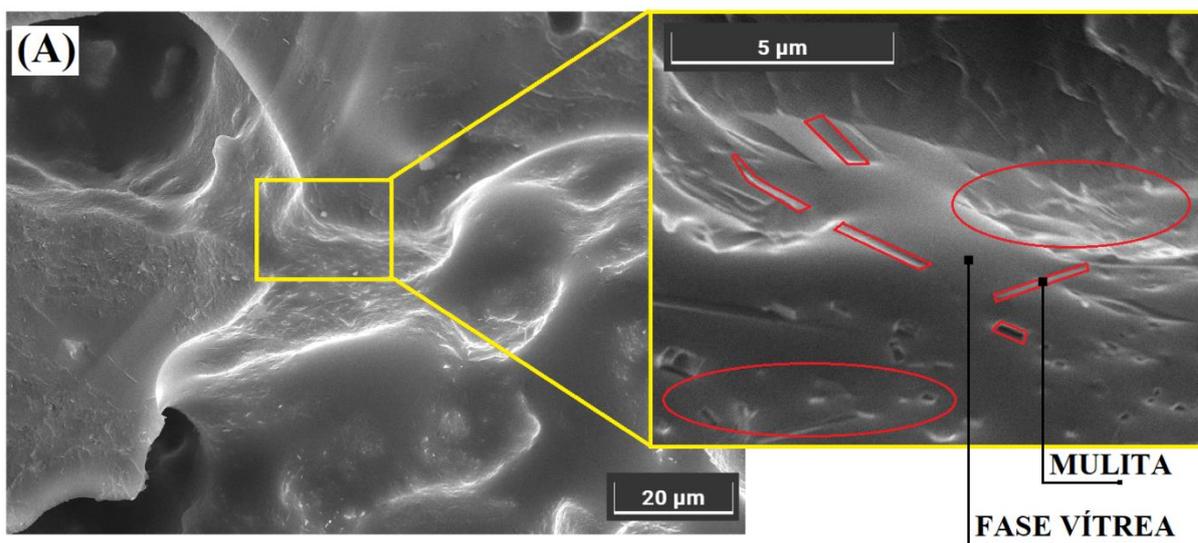




Fonte: elaboração própria.

Figura 2.8 mostra as micrografias obtidas por MEV e os espectros de EDS das amostras obtidas com resíduo de caulim e adição de 0,5% TiO_2 . O produto sinterizado final é composto principalmente de mulita em forma de agulhas, uniformemente distribuídas em uma matriz de fase vítrea. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Fig. 2.8B) indica a presença de alumínio, oxigênio, silício, potássio e titânio, em concordância com trabalhos anteriores (LEE et al., 2008; SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018). A presença de óxidos de metais alcalinas (como K_2O) tende a promover a formação de fase líquida na amostra sinterizada final (VIEIRA; RAMOS; VIEIRA, 2007). A adição do TiO_2 não provocou alterações na morfologia dos compósitos, tendo em vista que os valores máximos de adição foram de 1% em massa.

Figura 2. 8. MEV e EDS do compósito obtido a partir de resíduo de caulim + 0,5% TiO_2 (formulação F).

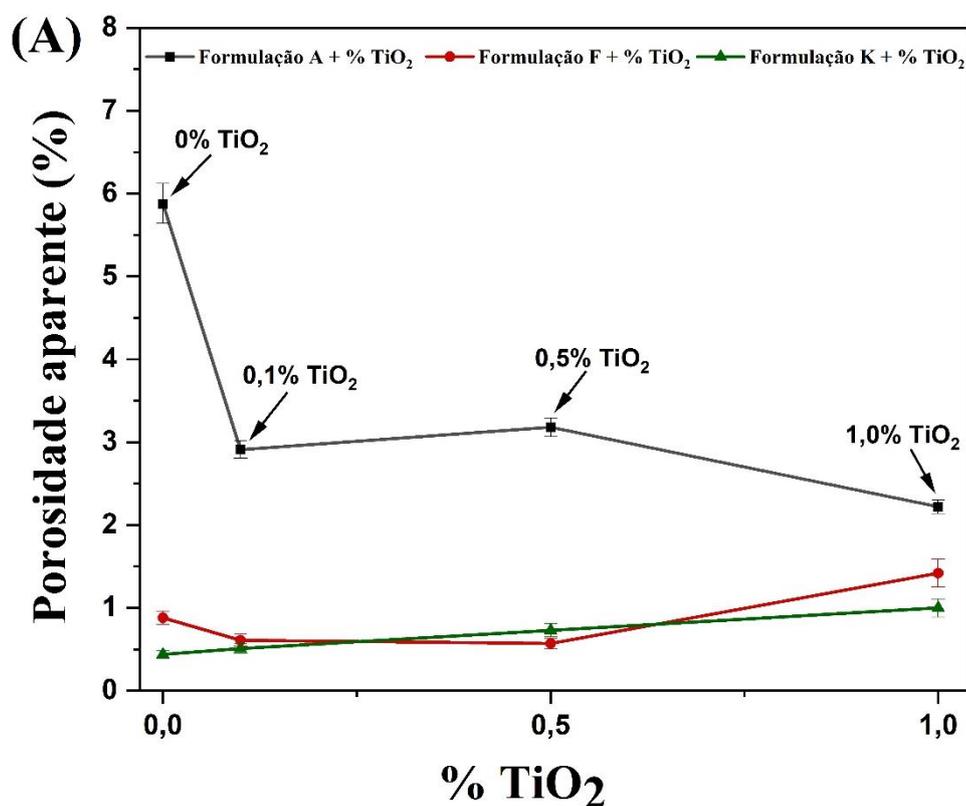


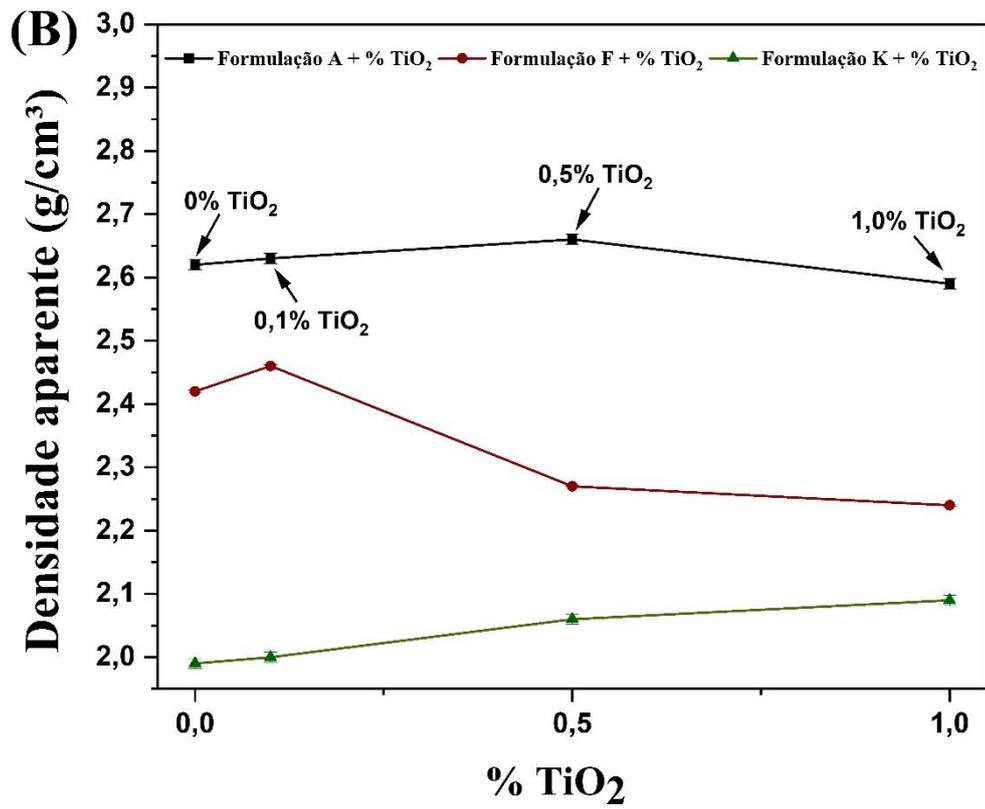
Fonte: elaboração própria.

2.4.3 Propriedades físicas

A porosidade e densidade aparente das amostras com adição de TiO_2 e sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ são mostrados na Figura 2.9. Independente da adição de TiO_2 a porosidade aparente diminui com a modificação da formulação base. Esse comportamento está relacionado ao aumento na quantidade de resíduo de caulim na formulação de partida, que é atribuído devido ao fluxo viscoso resultante da formação da fase vítrea que preenche os poros abertos por capilaridade (ALVES et al., 2016a; EL-KHESHEN; ZAWRAH, 2003). A densidade aparente apresenta o mesmo comportamento, essa redução está atribuída ao efeito negativo da presença de poros fechados (Figura 2.10), conforme demonstrado em trabalhos anteriores (ALVES et al., 2016a; ANDRADE et al., 2019). Esse fato pode ser explicado pela expansão do ar nos poros fechados como consequência da menor viscosidade da fase vítrea a 1400°C (ALVES et al., 2016b). O aumento do teor de TiO_2 favoreceu uma redução na porosidade das amostras que contém apenas argila caulínica. Esse comportamento não foi observado para as outras formulações base.

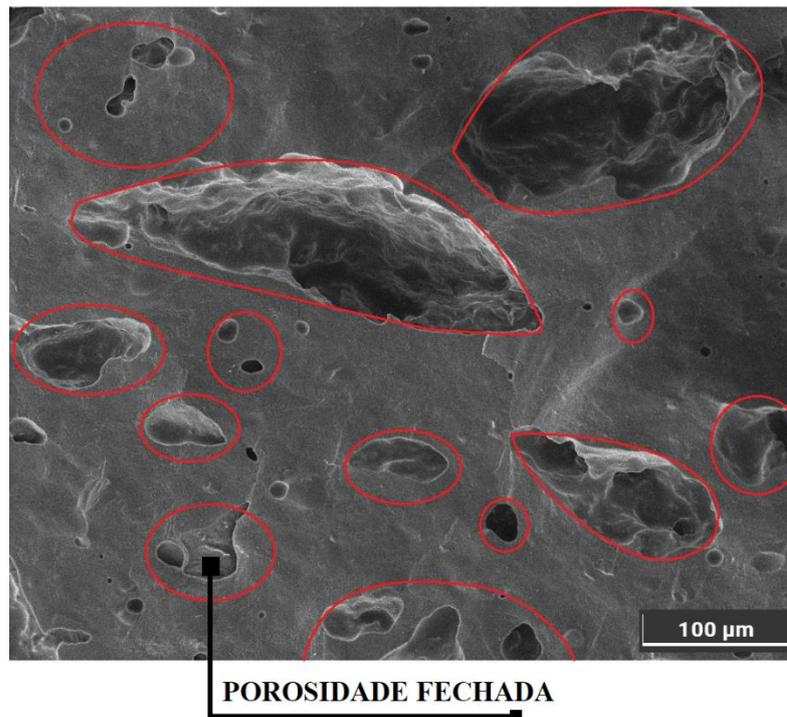
Figura 2. 9. Propriedades físicas das amostras estudadas: (A) porosidade aparente e (B) densidade aparente.





Fonte: elaboração própria.

Figura 2. 10. Imagens de MEV (formulação F) destacando a presença de poros fechados no material sinterizado.



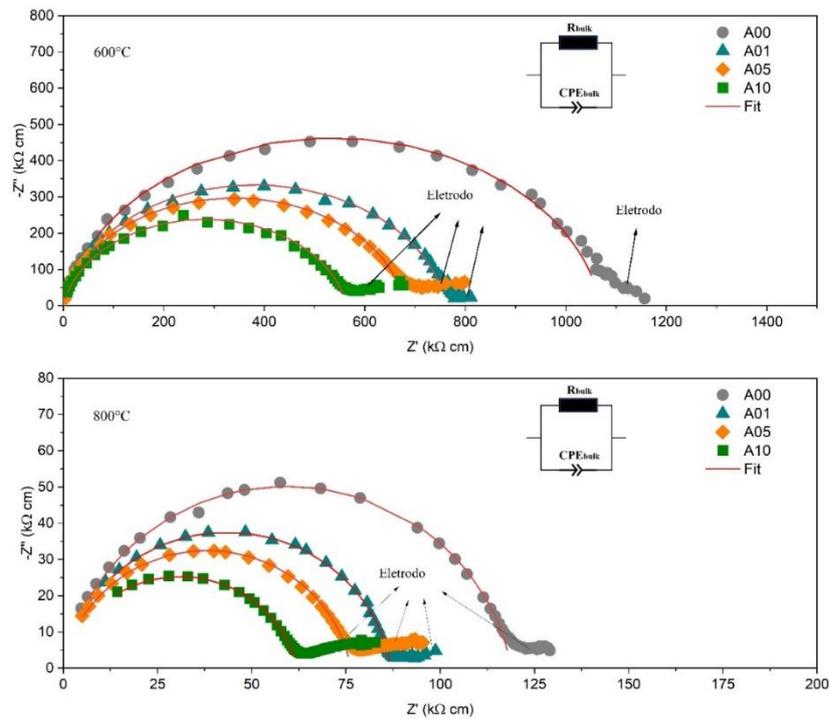
Fonte: elaboração própria.

2.4.4 Propriedades elétricas e dielétricas

As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos foram avaliadas por espectroscopia de impedância em ar. Os espectros de impedância adquiridos a 600 e 800°C são mostrados nas Figuras 2.11 a 2.13. Todas as amostras (Nyquist plot) apresentaram arcos ligeiramente deprimidos. Dois elementos R||CPE foram utilizados para ajustar os espectros de impedância relacionados ao bulk (grãos de mulita dispersos em uma matriz de fase vítrea). A capacitância calculada para a resposta do bulk foi da ordem de 10^{-11} F cm⁻¹, confirmando um processo associado ao bulk (intergranular) (ARAÚJO et al., 2020; IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). Em altas temperaturas (800°C) surge uma cauda nos espectros de impedância, sugerindo a existência de um segundo semicírculo em baixas frequências, o que estaria associado ao eletrodo de ouro depositado na superfície das amostras. Com adição de mais dois elementos R||CPE foi possível calcular a contribuição do segundo semicírculo, em baixas frequências, para as amostras que contém apenas resíduo de caulim e TiO₂ na composição. Dessa forma, a capacitância calculada para a resposta da ordem de 10^{-5} F cm⁻¹, confirmando um processo associado ao eletrodo (ARAÚJO et al., 2020; IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). Espectros de impedância semelhantes foram previamente observados em compósitos à base de mulita e cordierita, nos quais grãos cristalinos estão incorporados em uma matriz vítrea (ANDRADE et al., 2019; LABRINCHA et al., 2006b; RIBEIRO et al., 2004b). A resistividade elétrica diminui com a incorporação de TiO₂ que pode ser observado pela redução do diâmetro do semicírculo de impedância. A resistividade tende a diminuir com o aumento da temperatura de medição, como esperado para processos termicamente ativados. A ausência de um segundo arco de impedância, que refletiria a contribuição dos contornos de grão é consistente com a microestrutura dos compósitos obtidos (grãos de mulita dispersos em uma matriz de fase vítrea, Figura 2.8). O uso de maior quantidade de resíduo de caulim na obtenção das amostras leva a uma maior quantidade de fase vítrea nos compósitos, o que tende a reduzir a resistividade, observada pela redução do diâmetro do semicírculo, analisando sob a mesma temperatura de medida. É observado na literatura que a fase vítrea é menos resistiva que a fase cristalina em materiais a base de mulita (LABRINCHA et al., 2006b; RIBEIRO et al., 2004b). Com adição de TiO₂ também é possível observar a redução da resistividade. O que pode estar associado a formação da fase rutilo. O TiO₂ ajuda a reduzir a porosidade dos compósitos, características microestruturais que poderiam permitir a formação de arcos elétricos. De forma similar, o aumento da condutividade elétrica é facilitado pelo movimento de cargas elétricas através do

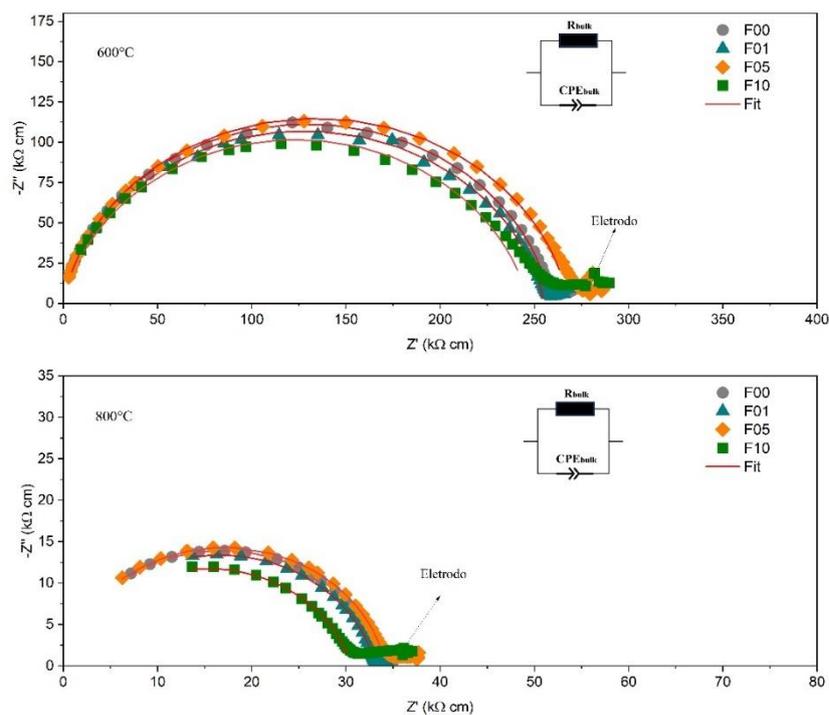
material, podendo estar associado um aumento na concentração de portadores de carga ou pela melhoria na sua mobilidade (ZHANG et al., 2021; ZHOU et al., 2024).

Figura 2. 11. Espectro de impedância das amostras A + % TiO_2 a 600°C e A + % TiO_2 a 800°C .



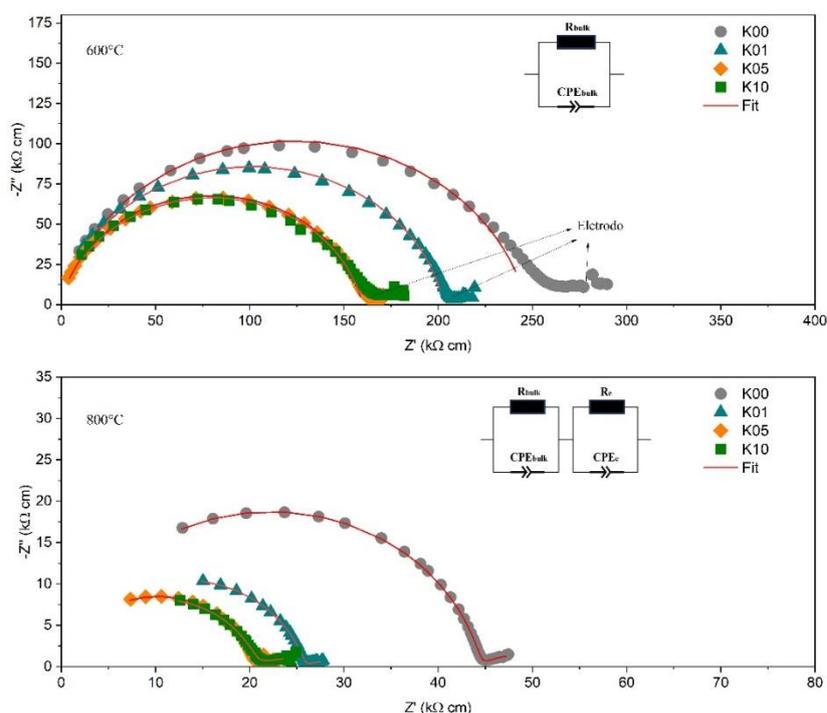
Fonte: elaboração própria.

Figura 2. 12. Espectro de impedância das amostras F + % TiO_2 a 600°C e F + % TiO_2 a 800°C .



Fonte: elaboração própria.

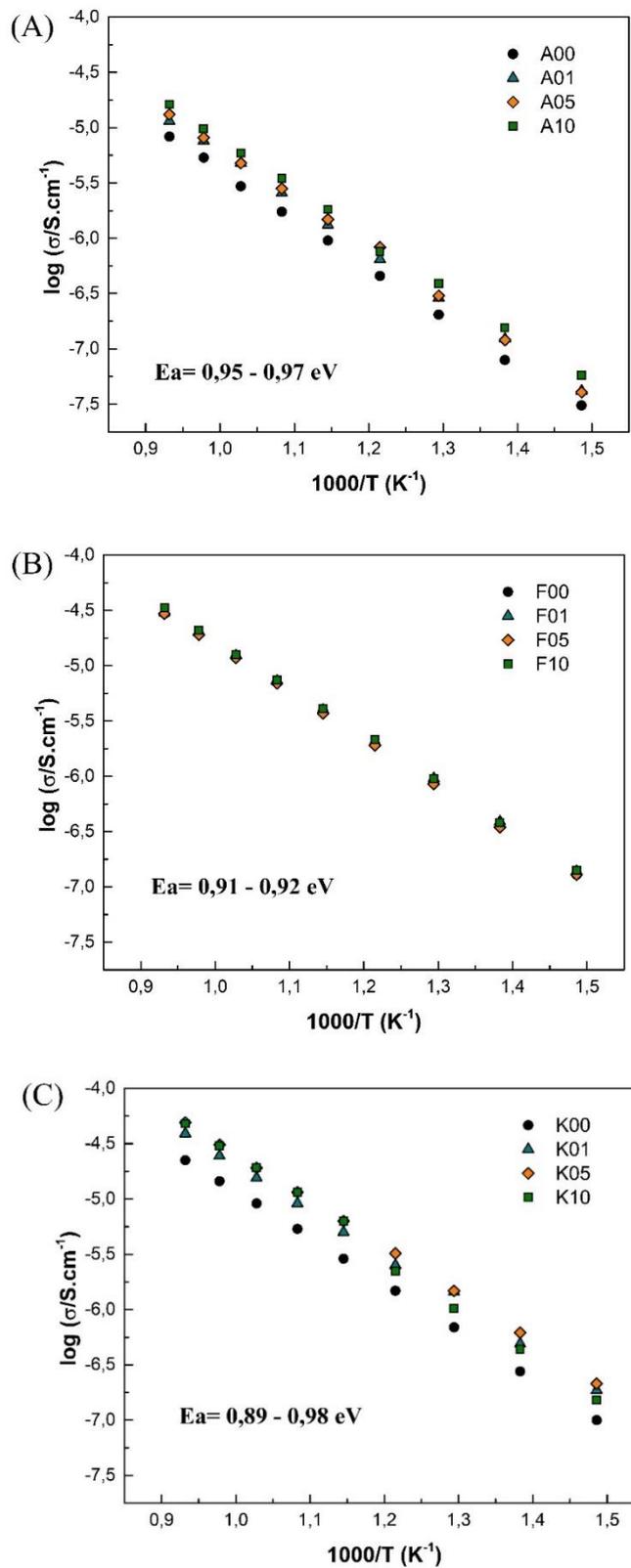
Figura 2. 13. Espectro de impedância das amostras K + % TiO_2 a 600°C e K + % TiO_2 a 800°C .



Fonte: elaboração própria.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos a partir da interceptação dos espectros de impedância com o eixo real em baixas frequências são apresentados na Figura 2.14. A energia de ativação calculada está na faixa de 0,89 a 0,98 eV para todos os espectros estudados, indicando que não há variação no mecanismo de condução. A energia de ativação é ligeiramente menor do que o valor típico de materiais à base de mulita ($E_a = 1,2$ eV), independentemente da adição do TiO_2 (RIBEIRO et al., 2004b). O aumento do teor do TiO_2 promove a formação da fase rutilo, que pode estar associado ao aumento da condutividade. As condutividades elétricas das amostras com adição de TiO_2 e sinterizadas a 1400°C , adquiridas entre 400 e 800°C , são mostradas nas Tabelas 2.3 a 2.5. A condutividade elétrica aumenta com a incorporação de TiO_2 e com a temperatura de medição. A condutividade elétrica melhora com o aumento do teor de fase vítrea e a redução na porosidade. Os poros, como componente microestrutural, geralmente são responsáveis pela degradação das propriedades elétricas dos materiais. A falta de continuidade impõe uma melhoria na resistência global na via condutora (ANDRADE et al., 2019; DA SILVA et al., 2019b; LABRINCHA et al., 2006b; RIBEIRO et al., 2004b).

Figura 2. 14. Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica: (A) amostras A + % TiO_2 , (B) amostras F + % TiO_2 e amostras K + % TiO_2 .



Fonte: elaboração própria.

Tabela 2. 3. Condutividades elétricas (σ , S.cm⁻¹) das formulações A + %TiO₂.

Temperatura (°C)	σ (S.cm ⁻¹)			
	A00	A01	A05	A10
400	3,08E-08	4,17E-08	4,11E-08	5,76E-08
450	7,95E-08	1,24E-07	1,19E-07	1,55E-07
500	2,05E-07	2,90E-07	3,05E-07	3,89E-07
550	4,59E-07	6,51E-07	8,30E-07	7,53E-07
600	9,58E-07	1,32E-06	1,49E-06	1,82E-06
650	1,73E-06	2,60E-06	2,83E-06	3,49E-06
700	2,98E-06	4,76E-06	4,79E-06	5,91E-06
750	5,38E-06	7,56E-06	8,20E-06	9,88E-06
800	8,37E-06	1,15E-05	1,32E-05	1,64E-05

Tabela 2. 4. Condutividades elétricas (σ , S.cm⁻¹) das formulações F + %TiO₂.

Temperatura (°C)	σ (S.cm ⁻¹)			
	F00	F01	F05	F10
400	1,29E-07	1,39E-07	1,30E-07	1,42E-07
450	3,66E-07	3,92E-07	3,48E-07	3,82E-07
500	9,01E-07	9,56E-07	8,48E-07	9,50E-07
550	1,95E-06	2,03E-06	1,91E-06	2,12E-06
600	3,87E-06	3,96E-06	3,73E-06	4,09E-06
650	7,11E-06	7,24E-06	6,84E-06	7,42E-06
700	1,21E-05	1,23E-05	1,16E-05	1,26E-05
750	1,95E-05	1,98E-05	1,89E-05	2,07E-05
800	2,97E-05	3,00E-05	2,92E-05	3,28E-05

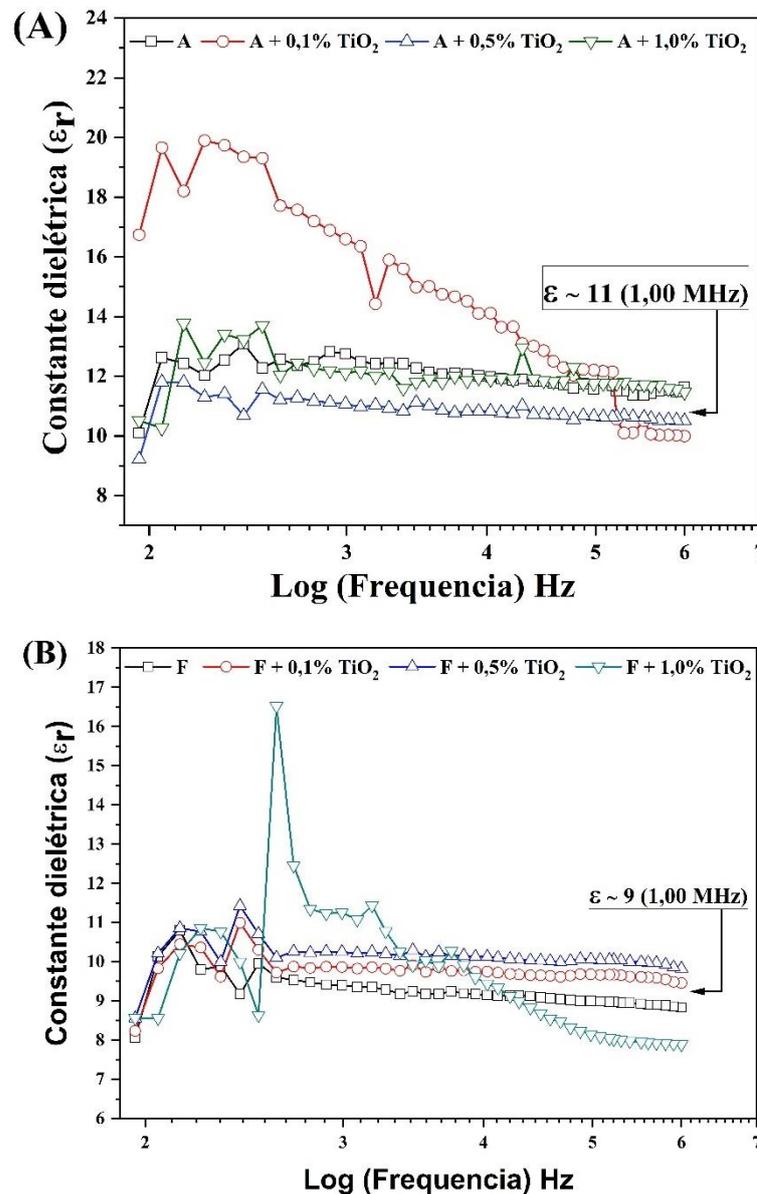
Tabela 2. 5. Condutividades elétricas (σ , S.cm⁻¹) das formulações k + %TiO₂.

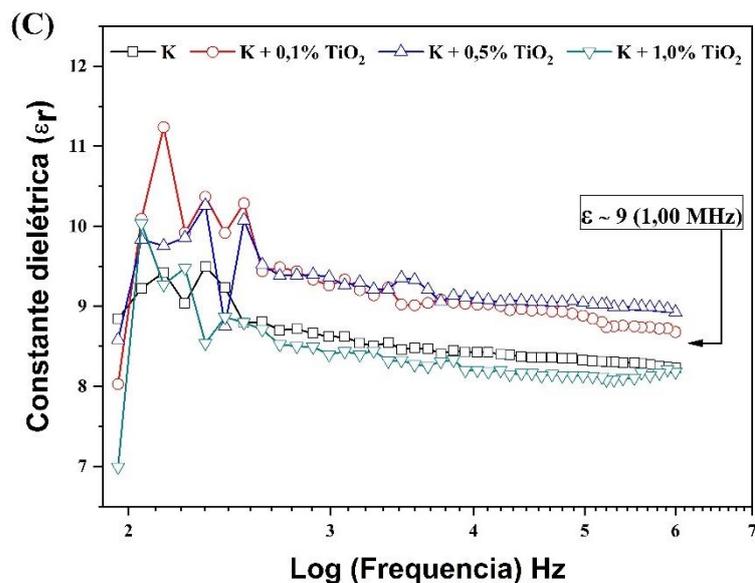
Temperatura (°C)	σ (S.cm ⁻¹)			
	K00	K01	K05	K10
400	9,98E-08	1,86E-07	2,13E-07	1,51E-07
450	2,76E-07	4,93E-07	6,11E-07	4,32E-07
500	6,87E-07	1,43E-06	1,47E-06	1,03E-06
550	1,47E-06	2,52E-06	3,25E-06	2,25E-06
600	2,90E-06	4,97E-06	6,25E-06	6,31E-06
650	5,33E-06	9,04E-06	1,14E-05	1,14E-05
700	9,16E-06	1,54E-05	1,92E-05	1,89E-05
750	1,45E-05	2,44E-05	3,07E-05	3,02E-05
800	2,24E-05	3,86E-05	4,86E-05	4,75E-05

Valores típicos de capacitância de 8 pF a 20 Hz e 3.5 pF a 1 MHz foram utilizados para calcular a constante dielétrica à temperatura ambiente como função da frequência. A constante

dielétrica diminuiu com o aumento da frequência e atingiu 8-11 a 1 MHz, independentemente do teor de TiO_2 nos compósitos (Figura 2.15). A constante dielétrica diminuiu com o aumento da frequência para todas as amostras. Em baixas frequências, o efeito na constante dielétrica pode ser atribuído a diferentes tipos de polarização (eletrônica, iônica, atômica e interfacial), e, nas frequências mais altas, esse efeito se deve à contribuição da polarização eletrônica (DA SILVA et al., 2019b; HEIKES; JOHNSTON, 1957; MANSOUR, 2005). Valores de perda dielétrica entre 0,0004 e 0,001 foram encontrados a 1 MHz. Esses valores são considerados bons para aplicações relacionadas à eletrônica ($\tan\delta < 0,04$) (ZHANG; OLHERO; FERREIRA, 2016).

Figura 2. 15. Constante dielétrica dos materiais estudados: (A) amostras A + % TiO_2 , (B) amostras F + % TiO_2 e amostras K + % TiO_2 .





Fonte: elaboração própria.

2.5 Conclusões parciais

Este estudo investigou a influência da microestrutura e adição de TiO_2 nas propriedades físicas, elétricas e dielétricas de compósitos à base de mulita – fase vítrea obtidos por sinterização de misturas de caulim e resíduo de caulim, com adições em massa de até 1% TiO_2 . A análise de difratometria de raios-X/ refinamento Rietveld confirmou que mulita (ICSD 23726) e fase vítrea (ICSD 47219) são as principais fases presentes nos compósitos estudados, com a fase rutilo (ICSD 16636) aparecendo a partir da adição de 0,1% de TiO_2 em massa. A caracterização morfológica e análise química (MEV) mostrou que a mulita está uniformemente dispersa em uma matriz de fase vítrea. Foi observado a presença de picos relativos ao alumínio, silício, oxigênio, potássio e titânio nos espectros de EDS, indicando a obtenção de um compósito com composição de alumínio silicato de potássio. O titânio introduzido na mistura não reagiu formando fases secundárias, sendo observado na forma de partículas esféricas bem definidas. A adição do TiO_2 não influenciou de forma significativa nas propriedades físicas dos compósitos. As propriedades elétricas e dielétricas são fortemente dependentes das características microestruturais, como quantidade fase vítrea e porosidade. A baixa energia de ativação (0,89 a 0,98 eV) comparado aos materiais clássicos à base de mulita, condutividade elétrica ($0.3 - 1.86 \times 10^{-7} S / cm$ a $400^\circ C$), constante dielétrica (8 - 11 a 1 MHz a $30^\circ C$) e perda dielétrica (0.0004 – 0.001 a 1 MHz a $30^\circ C$) dão evidências de que os compósitos a base de mulita e fase vítrea obtidos com adição de TiO_2 são promissores materiais de baixo custo para uso em aplicações em eletrônica.

CAPÍTULO III

**Otimização de Parâmetros de
Processamento Visando a Redução do
Tempo de Utilização de Forno no Processo
de Sinterização.**

CAPÍTULO III: OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO VISANDO A REDUÇÃO DO TEMPO DE UTILIZAÇÃO DE FORNO NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO.

3. Resumo

Neste trabalho, uma nota de advertência sobre o uso inadvertido de planejamento experimental em parcelas subdivididas (split-plot design) foi apresentada visando compreender a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades de cerâmicas à base de mulita obtidas a partir de resíduos de caulim. Amostras foram obtidas por sinterização em estado sólido de resíduos de caulim seguindo um planejamento fatorial completo de $2^2 \times 2$ em parcelas subdivididas. A influência da temperatura, do tempo de sinterização e da pressão de compactação nas propriedades físicas foi avaliada. As propriedades estruturais e microestruturais das amostras sinterizadas foram avaliadas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). As cerâmicas processadas a partir de resíduos de caulim a 1400 °C consistem em cristais alongados de mulita uniformemente incorporados em uma matriz de fase vítrea e pequenas quantidades de quartzo. Modelos estatísticos para porosidade e densidade aparente a um nível de significância de 1 % foram gerados. Os valores-P estimados indicam que os coeficientes associados à pressão de compactação aplicada e sua interação com temperatura e tempo de sinterização (γ e δ_1) foram estatisticamente significativos para a porosidade e densidade aparente. Uma pressão de compactação mais alta leva a uma porosidade aparente mais baixa no sistema analisado. O processo de densificação foi influenciado por diferentes mecanismos de sinterização dependendo da temperatura (sinterização de fase sólida vs sinterização de fase líquida). A falta de harmonia entre o planejamento e a execução do experimento não permitiu o teste dos efeitos principais da temperatura e tempo de sinterização e da interação entre eles (β_1 , β_2 e β_3). Compreender a maneira adequada de planejar, executar e analisar experimentos é de interesse urgente no campo do processamento de materiais cerâmicos, e essa é a mensagem chave deste trabalho.

Palavras-chave: Mulita; fase vítrea; resíduo de caulim; split-plot design.

3.1 Introdução

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem sido classificada como um dos materiais mais importantes utilizados na indústria cerâmica devido às suas propriedades excepcionais (AN et al., 2020; BARTSCH et al., 2004b; DA SILVA et al., 2019b; DAS et al., 2020; DENG et al., 2017; LIMA et al., 2022; LIU et al., 2020; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008b). A importância tecnológica e a rara ocorrência encontrada na natureza destacam a necessidade de matérias-primas alternativas e novos conhecimentos de processamento (como o planejamento de experimentos, DoE) para obtenção de mulita (CHARGUI et al., 2018; GONÇALVES et al., 2017; LI et al., 2015b; MENEZES et al., 2007b, 2009b; SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008b; SERRA et al., 2016b). Alguns estudos relataram o uso de resíduos de caulim como matéria-prima para o processamento de cerâmicas à base de mulita devido à notável viabilidade econômica e excelentes propriedades finais, como propriedades físico-mecânicas e dielétricas (ALVES et al., 2016a, 2017; ANDRADE et al., 2019; GRILO et al., 2019). Até onde sabemos, não existem relatos atualmente sobre o uso de resíduos de caulim como a única matéria-prima para o processamento de cerâmicas à base de mulita. Alumina e argilas também são geralmente utilizadas (ALVES et al., 2016a, 2020; ANDRADE et al., 2019; ARAÚJO et al., 2019; DA SILVA et al., 2019b; GRILO et al., 2019).

A experimentação desempenha um papel importante na ciência e engenharia de materiais, que envolve o projeto de novos produtos, o desenvolvimento de novos processos de fabricação e a otimização de processamento (MOHAMED et al., 2018; NJOYA; HAJJAJI, 2015; SINGH; SINGHAL, 2018; YANU; SIELIECHI; NGASSOUM, 2020). Nesse cenário, o planejamento de experimentos (DoE) é amplamente utilizado para aprofundar a compreensão das relações de causa e efeito em um sistema envolvendo múltiplas variáveis (MONTGOMERY, 2012). No entanto, existem exemplos na literatura que indicam práticas insuficiente sobre a maneira correta de planejar, executar e analisar experimentos (BERGQUIST, 2015; DYBÅ; KAMPENES; SJØBERG, 2006; LUNDKVIST; BERGQUIST; VANHATALO, 2020; TANCO et al., 2008, 2010). O DoE fornece uma maneira econômica de adquirir conhecimento e melhorar os processos realizados na obtenção de materiais cerâmicos, evitando abordagens menos eficientes, como experimentos de um fator de cada vez (OFAT) (BOX; HUNTER; HUNTER, 2009; DAVIM, 2016; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Os planejamentos fatoriais 2^k são os mais comuns em ambientes de laboratório ou industriais, onde k é o número de fatores envolvidos, cada um avaliados em dois níveis

diferentes (ARAÚJO et al., 2019; CARRACEDO-TABOADA et al., 2017; CORREIA et al., 2009; RAHIMPOUR; TAGHVAEI; RAHIMPOUR, 2019; REGTI et al., 2017). Os níveis de um planejamento fatorial podem ser quantitativos, por exemplo, dois valores de temperatura ou pressão de compactação; ou qualitativos, como dois tipos de fornos (BOX; HUNTER; HUNTER, 2009; MONTGOMERY, 2012). A aleatorização, entre outros aspectos, desempenha um papel importante para evitar distorções causadas por fatores que não são controlados durante o experimento. No entanto, em muitas situações laboratoriais ou industriais, frequentemente existem fatores com níveis difíceis de alterar devido a restrições operacionais no processo; ou altos custos associados à mudança. Como consequência, planejamentos com restrições de aleatorização são escolhas naturais para conduzir experimentos dessa natureza. Os planejamentos do tipo parcelas subdivididas (split-plot design) são os mais adequados para esses cenários (BISGAARD; FULLER; BARRIOS, 1996; BOX; JONES, 1992; DANIEL, 1959; LENTH, 1989).

Nesse sentido, abordagens utilizando o planejamento fatorial têm sido empregadas para otimizar o processamento de materiais cerâmicos; no entanto, o uso adequado do planejamento em parcelas subdivididas não tem sido considerado no planejamento, nem na execução dos experimentos. Além disso, ignorar o planejamento real e analisá-los como completamente aleatorizados pode levar a conclusões errôneas e distorcidas da realidade (BISGAARD; FULLER; BARRIOS, 1996). É comum utilizar a temperatura de sinterização como fator no forno, e é habitual agrupar amostras dentro da mesma execução (com a mesma temperatura de queima), o que leva a economias de energia e tempo. Em tal situação, a análise de parcelas subdivididas deve ser utilizada, onde a temperatura de queima é chamada de tratamento completo ou tratamento principal. Vários estudos no campo da ciência e engenharia de materiais, especialmente no processamento de cerâmicas, não fornecem informações claras sobre como as amostras foram sinterizadas, comprometendo sua reprodução (NJOYA; HAJJAJI, 2015; NJOYA; HAJJAJI; NJOPWOUO, 2012). Além disso, a falta de harmonia entre o planejamento e a execução do experimento pode levar a sérias distorções.

Esse trabalho ilustra problemas comuns que podem ocorrer quando um planejamento experimental é executado sem o conhecimento adequado além dos conceitos básicos do DoE, independentemente do entendimento profundo do assunto em questão. Em tais circunstâncias, muitas vezes é necessário fazer uma busca pós-estudo dos métodos estatísticos existentes, às vezes nem mesmo sendo possível encontrar a análise apropriada para corresponder ao planejamento real inadequado. Mais especificamente, a situação experimental descrita na seção

seguinte foi considerada um planejamento fatorial completo, completamente aleatorizado. No entanto, devido às restrições presentes, um planejamento de parcelas subdivididas foi inadvertidamente realizado. Como consequência, o potencial completo do planejamento de parcelas subdivididas não pôde ser alcançado, e essa é a mensagem-chave deste trabalho.

Apesar das propriedades físico-mecânicas já terem sido investigadas, nenhum relato foi encontrado sobre o uso do planejamento de parcelas subdivididas para analisar as propriedades de cerâmicas à base de mulita. Com isso em mente, uma nota de cautela sobre o uso inadvertido de planejamentos de parcelas subdivididas e o estudo das relações entre os parâmetros de processamento cerâmico mais utilizados e as propriedades físicas de cerâmicas à base de mulita obtidas a partir de resíduo de caulim é apresentada pela primeira vez. Compósitos de mulita-fase vítrea com propriedades físicas otimizadas são adequados para aplicações em eletrônica (ANDRADE et al., 2019; GRILO et al., 2019; RIBEIRO et al., 2004b).

3.3 Materiais e métodos

Resíduo de caulim do Estado da Paraíba (Brasil), planície pegmatítica de Borborema, no município de Juazeirinho/PB (Latitude: -7.0739, Longitude: -36.5797), foi processado por sinterização no estado sólido. As etapas iniciais de processamento, análise de distribuição de tamanho de partículas, composição química e caracterização mineralógica das matérias-primas foram relatadas em um trabalho anterior (ANDRADE et al., 2019). Primeiramente, apresentamos a abordagem mais comum usada para produzir dados experimentais em ciência de materiais, ou seja, um planejamento fatorial completo completamente aleatorizado (FFCRD). Nesse trabalho, inicialmente foi planejado um FFCRD de 2^3 (três fatores e dois níveis). Então, após uma cuidadosa consideração, foi observado que o plano experimental executado era na verdade um planejamento fatorial completo de parcelas subdivididas (FFSPD). Esta situação representa um planejamento de parcelas subdivididas inadvertido, pois não foi originalmente planejado como tal, apesar de ter sido executado dessa forma. Com base nisso, apresentamos o desenho de parcelas subdivididas e destacamos as diferenças entre os dois planos de planejamento. Amostras cilíndricas (10 mm de diâmetro, 0,5 g de pó) foram obtidas por prensagem uniaxial seguindo um planejamento fatorial de 2^3 executado como parcelas subdivididas para analisar a influência da temperatura de sinterização, tempo de sinterização e pressão de compactação nas propriedades físicas dos materiais obtidos. A Tabela 3.1 mostra os níveis e os valores codificados dos fatores de planejamento usados neste trabalho.

Tabela 3. 1. Condutividades elétricas (σ , S.cm-1) das formulações k + %TiO₂.

	Fatores	Nível inferior	Nível superior
	Codificação	(-)	(+)
Tratamento	Temperatura de sinterização (°C)	1100	1400
completo	Tempo de sinterização (horas)	2	6
Parcela			
subdividida	Pressão de compactação (MPa)	60	320

Fonte: elaboração própria.

Para um experimento completamente aleatorizado, seriam necessárias $2^3 = 8$ execuções independentes para cada réplica. Considerando a existência de três réplicas, seriam necessários vinte e quatro processos de queima independente, o que seria uma proposição de alto custo e demorada. A Tabela 3.2 mostra a matriz expressa como um planejamento fatorial completo com três réplicas. Uma grande redução de custos no processo poderia ser alcançada rearranjando a matriz do planejamento em duas fases. A Fase 1, ou tratamento completo, está associada aos fatores do forno: temperatura e tempo de sinterização. A Fase 2, ou parcela subdividida, é considerada dentro da Fase 1 e, neste cenário, está associada a um fator apenas: pressão de compactação. Assim, para cada combinação de temperatura e tempo, duas amostras seriam colocadas simultaneamente no forno, cada uma representando os níveis de alta e baixa pressão. Essa alternativa de planejamento é mais eficiente em termos de custo e permite uma redução de 50% no uso do forno, conforme mostrado na Tabela 3.3, e essa é uma das características mais atrativas de tais planejamentos. Em outras palavras, por exemplo, os experimentos um e cinco na Tabela 3.2 (mesma configuração de temperatura e tempo de queima) correspondem apenas ao experimento um na Tabela 3.3. A mesma associação racional se aplica aos experimentos restantes nas Tabelas 3.2 e 3.3. Esse tipo de arranjo é conhecido como experimento de parcelas subdivididas (BISGAARD; FULLER; BARRIOS, 1996).

Tabela 3. 2. Matriz do planejamento fatorial executado como fatorial completo com três réplicas.

Replica	Exp.	Temp.	Tempo	Pressão	Respostas	
		Sinterização (°C)	(h)	(MPa)	PA (%)	DA (g/cm ³)
1	1	-	-	-	31.617	1.803
	2	+	-	-	0.884	1.989
	3	-	+	-	26.720	1.908
	4	+	+	-	0.182	2.050
	5	-	-	+	18.786	2.112
	6	+	-	+	0.091	2.024
	7	-	+	+	14.954	2.157
	8	+	+	+	0.139	2.035
2	9	-	-	-	31.604	1.800
	10	+	-	-	0.182	2.049
	11	-	+	-	27.250	1.907
	12	+	+	-	0.222	1.989
	13	-	-	+	19.224	2.077
	14	+	-	+	0.141	2.073
	15	-	+	+	14.640	2.203
	16	+	+	+	0.184	2.030
3	17	-	-	-	31.240	1.794
	18	+	-	-	0.445	2.007
	19	-	+	-	27.246	1.913
	20	+	+	-	0.220	1.971
	21	-	-	+	18.905	2.118
	22	+	-	+	0.422	2.076
	23	-	+	+	14.919	2.180
	24	+	+	+	0.231	2.043

Fonte: elaboração própria.

Tabela 3. 3. Matriz do planejamento fatorial executado como parcelas subdivididas com três réplicas.

Replica	Exp.	Fatores da parcela		Fatores da subparcela			
				Pressão (MPa)		Respostas	
		Temperatura de sinterização (°C)	Time (h)	(-)	(+)	(-)	(+)
1	1	-	-	31.617	18.786	1.803	2.112
	2	+	-	0.884	0.091	1.989	2.024
	3	-	+	26.720	14.954	1.908	2.157
	4	+	+	0.182	0.139	2.050	2.035
2	5	-	-	31.604	19.224	1.800	2.077
	6	+	-	0.182	0.141	2.049	2.073
	7	-	+	27.250	14.640	1.907	2.203
	8	+	+	0.222	0.184	1.989	2.030
3	9	-	-	31.240	18.905	1.794	2.118
	10	+	-	0.445	0.422	2.007	2.076
	11	-	+	27.246	14.919	1.913	2.180
	12	+	+	0.220	0.231	1.971	2.043

Fonte: elaboração própria.

Na experimentação, há uma distinção importante a ser feita, a diferença entre replica e repetição (MONTGOMERY, 2012). Replica é uma unidade experimental diferente (amostra) recebendo a mesma combinação de tratamento, por exemplo, no planejamento FFCD (tabela 2), os experimentos um (1), nove (9) e dezessete (17) são considerados réplicas genuínas, onde as amostras seriam colocadas no forno separadamente. Por outro lado, repetição é a mesma unidade experimental medida mais de uma vez. No FFSPD executado (Tabela 3.4), os níveis do tratamento completo um (1), dois (2), três (3) e quatro (4) são considerados repetição individual, onde seis amostras foram agrupadas no forno dentro da mesma execução (+/- Pressão) sem aleatorização. Portanto, os experimentos um, cinco e nove na Tabela 3.3 (mesma configuração de temperatura e tempo de queima) correspondem apenas ao experimento um na Tabela 3.4. O experimento realizado aqui é um planejamento de parcelas subdivididas de dois

níveis, representado como $2^2 \times 2$. Esta representação significa que o experimento envolve um total de três fatores, cada um em dois níveis, com dois fatores associados aos tratamentos completos e um fator associado à parcela subdividida. Devido ao uso inadvertido do FFSPD, o nível do tratamento completo acabou não tendo réplicas. Como consequência indesejável, testes estatísticos formais não existem nesse nível, como mostrado na próxima seção. É importante deixar claro que a falta de testes estatísticos no nível do tratamento completo não é uma característica do FFSPD, mas sim a falta de harmonia entre o planejamento e a execução do experimento. Além disso, há apenas três repetições no nível da parcela subdividida. Portanto, o experimento requer apenas quatro processos de queima (nível do tratamento completo) e vinte e quatro amostras (parcelas subdivididas), como mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4. Matrix of the factorial design run as split-plot with three subplot replications (as executed in our work).

Exp.	Fatores da parcela Temperatura de sinterização (°C) Tempo (h)		Fatores da subparcela Pressão (MPa)				
			(-)		(+) (-) (+)		
			<u>Respostas</u>				
		Replica	PA (%)		DA (g/cm ³)		
1	-	-	1	31.617	18.786	1.803	2.112
			2	31.604	19.224	1.800	2.077
			3	31.240	18.905	1.794	2.118
2	+	-	1	0.884	0.091	1.989	2.024
			2	0.182	0.141	2.049	2.073
			3	0.445	0.422	2.007	2.076
3	-	+	1	26.720	14.954	1.908	2.157
			2	27.250	14.640	1.907	2.203
			3	27.246	14.919	1.913	2.180
4	+	+	1	0.182	0.139	2.050	2.035
			2	0.222	0.184	1.989	2.030
			3	0.220	0.231	1.971	2.043

Fonte: elaboração própria.

A porosidade e a densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes em água destilada. As propriedades físicas foram obtidas usando as relações descritas nas Equações (1) e (2). A porosidade total e fechada das amostras sinterizadas a 1400°C foi determinada usando a relação entre porosidade aberta, densidade aparente e

densidade teórica. Esta última foi calculada pela regra das misturas (usando o conteúdo de fases obtido pela análise de Rietveld dos dados de DRX) considerando valores teóricos (das respectivas cartas ICSD) de 3,14, 2,18, 2,36 e 2,65 g/cm³ para a mulita ortorrômbica, cristobalita, fase vítrea e quartzo, respectivamente. As seguintes Equações (3) e (4) foram utilizadas.

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \left(\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_1 \quad (2)$$

$$\text{Total porosity (\%)} = \left(\frac{\text{theoretical density} - \text{bulk density}}{\text{theoretical density}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Closed porosity (\%)} = (\text{total porosity} - \text{open porosity}) \quad (4)$$

Onde, W_1 , W_2 e W_3 são o peso dos corpos de provas secos, o peso dos corpos de prova saturados de água e o peso dos corpos de prova imersos em água destilada, respectivamente. ρ_1 é a densidade da água (adotada como 1 g/cm³ a 25 °C).

A caracterização mineralógica das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios-X em pó (Shimadzu, XRD 7000, utilizando Cu-K α , 30 mA e 40 kV). Os parâmetros estruturais das amostras foram avaliados pelo refinamento dos padrões de DRX usando a rotina RITA/RISTA do software Materials Analysis Using Diffraction (MAUD)(FERRARI; LUTTEROTTI, 1994; WENK; MATTHIES; LUTTEROTTI, 1994). A análise microestrutural e química das amostras fraturadas (sem qualquer tratamento de superfície) foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM, Carl Zeiss, modelo supra 35-VP) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX - Shimadzu, modelo EDX-700), respectivamente.

3.4 Resultados e discussão

Os resultados de distribuição do tamanho de partículas, caracterização mineralógica e composição química do resíduo de caulim utilizado como materiais de partida neste trabalho foram apresentadas em um estudo sistemático anterior (ANDRADE et al., 2019). O resíduo apresentou uma ampla distribuição de tamanho de partículas ($D_{10} = 5,13 \mu\text{m}$, $D_{50} = 37,91 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 91,23 \mu\text{m}$) com uma forma quadrimodal e tamanho médio de 38 μm . As fases cristalinas

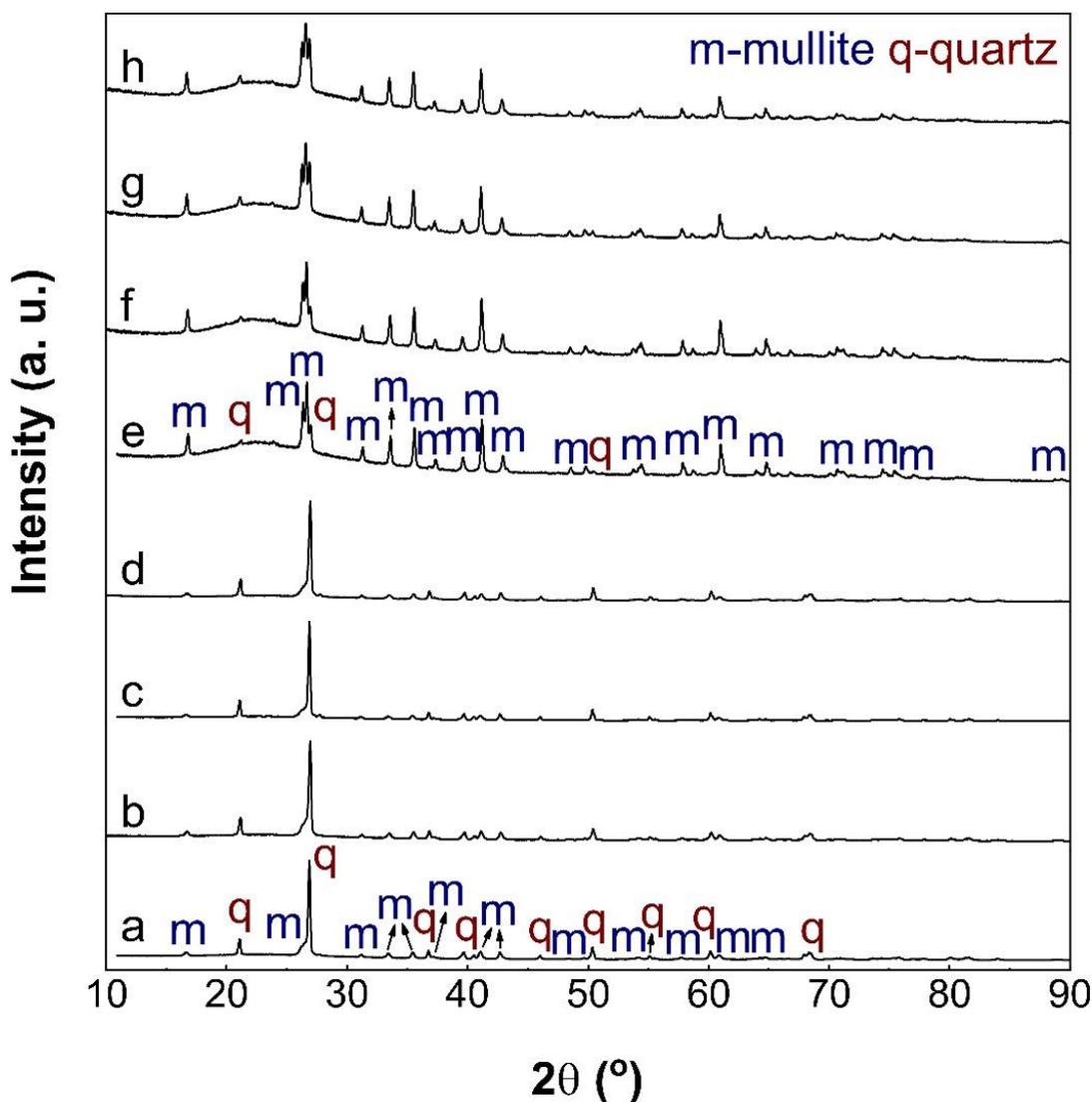
presentes foram caulinita (JCPDS 083-0971), quartzo (JCPDS 086-2237) e mica muscovita (JCPDS 084-1305). A composição química foi essencialmente composta por sílica (73,27% em peso - SiO_2), alumina (20,92% em peso - Al_2O_3) e óxido de potássio (3,31% em peso - K_2O), como esperado para resíduos de caulim (ALVES et al., 2016a, 2017; MENEZES et al., 2008b). De acordo com a metodologia de análise racional, a quantidade de fase no resíduo de caulim é de 23,9%, 48,7% e 27,4% em peso de caulinita, quartzo e mica, respectivamente.

A Figura 3.1 apresenta os padrões de difração de raios-X das cerâmicas processadas a partir do resíduo de caulim. Todas as amostras consistem em fases cristalinas e amorfas. As fases cristalinas foram identificadas como mulita (PDF-15-0776) e quartzo (PDF-46-1045), enquanto a fase amorfa foi identificada por um halo na faixa de $15-30^\circ$ (2θ), em concordância com trabalhos anteriores (ANDRADE et al., 2019). Uma diferença notável nos padrões de difração de raios X é dada pelo fator de temperatura de queima, sem diferenças relacionadas à pressão de compactação ou tempo de queima. No geral, o processo de formação de mulita não foi completamente alcançado devido à baixa presença de alumina ($\sim 21\%$ em peso) e alta quantidade de sílica ($\sim 73\%$ em peso) no resíduo de caulim usado neste trabalho, que é praticamente o oposto da mulita estequiométrica (72% em peso de Al_2O_3 e 28% em peso de SiO_2) (CHEN; LAN; TUAN, 2000; LEE et al., 2008).

A presença da fase vítrea é explicada pelo resíduo de caulim conter K_2O em sua composição, conforme previsto pelo diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. Um estudo termodinâmico do sistema $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ realizado por Kim et al. (KIM; KONAR; JUNG, 2018) descreve a fase líquida com o componente associado KAlO_2 . O K_2O promove a formação de fase líquida durante o processo de sinterização, o que contribui para a dissolução da sílica e consequente formação de uma fase amorfa (vítrea) rica em sílica (ALVES et al., 2017). Essa fase vítrea era esperada e foi observada em estudos que utilizaram matérias-primas com fases mineralógicas contendo potássio (ALVES et al., 2016a, 2017). Em amostras sinterizadas a 1100°C , a presença da fase vítrea é relativamente pequena, como observado pelo pequeno halo amorfo (Figura 3.1 (a-d)). Quando a temperatura de queima foi elevada para 1400°C , um aumento na região do halo amorfo é evidenciado (Figura 3.1 (e-h)). Além disso, os picos mais intensos de quartzo, localizados em $26,9^\circ$ e $21,1^\circ$, diminuíram quando a temperatura de queima foi 1400°C . Esse fato pode ser explicado pelo alto teor de sílica no resíduo de caulim (73% em peso) e sua subsequente transformação em uma fase amorfa rica em sílica. O refinamento Rietveld das amostras sinterizadas a 1400°C é mostrado na Figura 3.2. A quantidade de fase

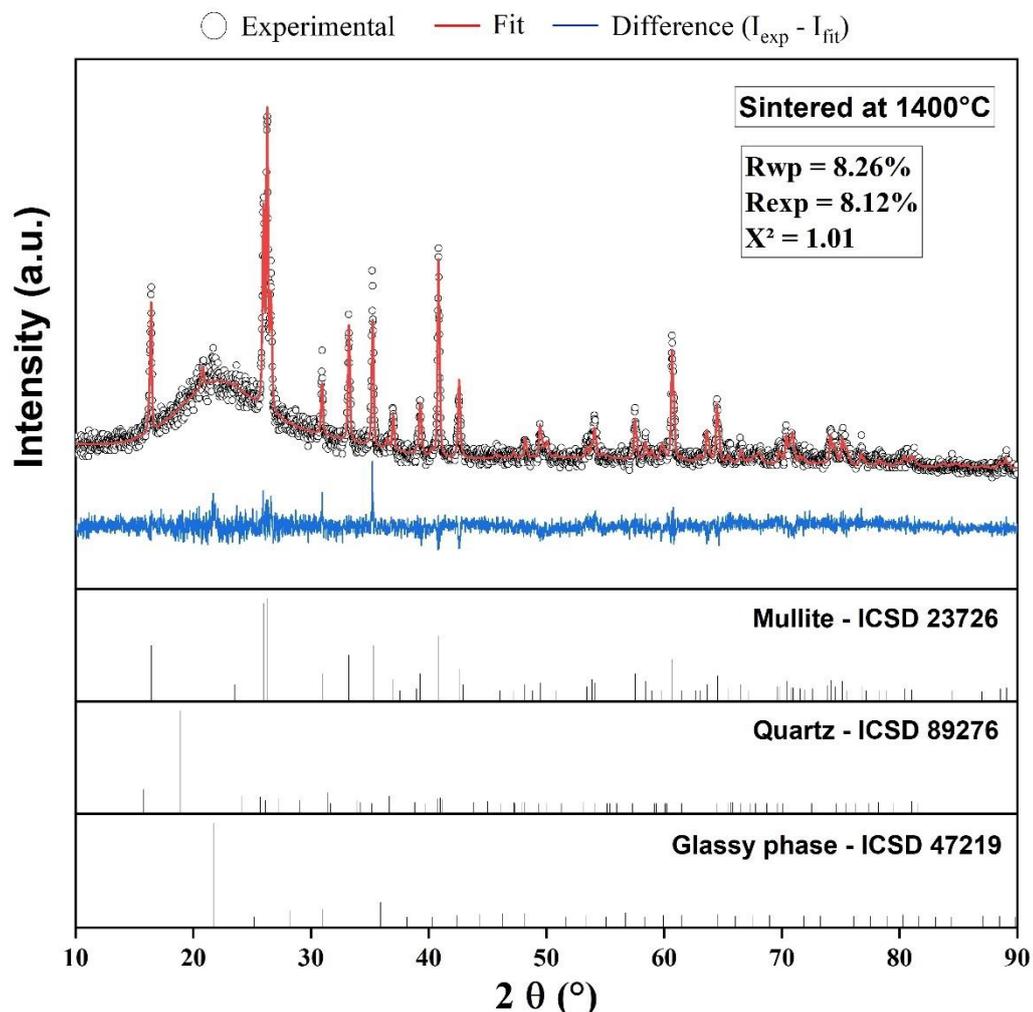
vítrea determinada foi de 70,83% em peso. A mulita e o quartzo residual foram 29,94% e 2,21% em peso, respectivamente. A grande quantidade de fase vítrea formada nas cerâmicas processadas a partir de resíduos de caulim promove a dissolução das fases cristalinas rica em sílica e, portanto, o teor de quartzo e cristobalita diminui (ANDRADE et al., 2019). Os fatores de concordância do refinamento estavam nos intervalos: $R_{wp} = 8,26\%$, $R_{exp} = 8,12\%$ e $\chi^2 = 1,01$, indicando a boa qualidade dos ajustes. A presença da fase vítrea associada ao uso de resíduos de caulim já foi relatada anteriormente (ALVES et al., 2016a, 2017; ANDRADE et al., 2019; ARAÚJO et al., 2019; GRILO et al., 2019).

Figura 3. 1. Padrão de raios-X das amostras sinterizadas: a) 1100 °C/6h/60 MPa, b) 1100 °C/6h/320 MPa, c) 1100 °C/2h/60 MPa, d) 1100 °C/2h/320 MPa, e) 1400 °C/6h/60 MPa, f) 1400 °C/6h/320 MPa, g) 1400 °C/2h/60 MPa e h) 1400 °C/2h/320 MPa.



Fonte: elaboração própria.

Figura 3. 2. Padrões de DRX refinados do compósito de mulita-vidro sinterizado a 1400°C.



Fonte: elaboração própria.

As imagens de MEV-FEG das cerâmicas à base de mulita processadas com resíduos de caulim e sinterizadas a 1400 °C são mostradas na Figura 3.3. As amostras consistem principalmente de cristais de mulita uniformemente incorporados em uma fase vítrea. A morfologia alongada dos cristais de mulita confirma a formação de mulita pela decomposição térmica da fase de caulinita, que também produz uma segregação de sílica amorfa (Eq. 5) (SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018). A análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS, Fig. 3.3c) indica um compósito de mulita – fase vítrea com uma composição aluminossilicato de potássio. A presença de uma fase vítrea é esperada devido à grande quantidade de K_2O na matéria-prima, em boa concordância com trabalhos anteriores (LEE et al., 2008; SÁNCHEZ-SOTO et al., 2018). Poros fechados também foram observados em imagens de FEG (Figura 3.3b), o que pode afetar as propriedades finais. A porosidade total e fechada das amostras

sinterizadas a 1400°C foram determinadas usando a relação entre porosidade aberta e densidade aparente obtida pelo princípio de Arquimedes, e a densidade teórica (calculada pela regra das misturas). Valores de porosidade total superiores a 23% foram determinados, com 97% dessa porosidade consistindo em poros fechados, em concordância com a morfologia. O efeito da porosidade fechada nas propriedades físicas foi discutido em trabalhos anteriores (ANDRADE et al., 2019). As características morfológicas do material sinterizado dependem fortemente da temperatura de queima. Amostras sinterizadas a 1100°C (FEG, Figura 3.4) não apresentaram fase vítrea, e a formação de porosidade fechada não foi evidenciada, em boa concordância com os resultados de porosidade aparente e densidade.

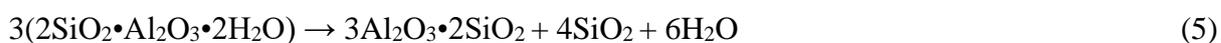
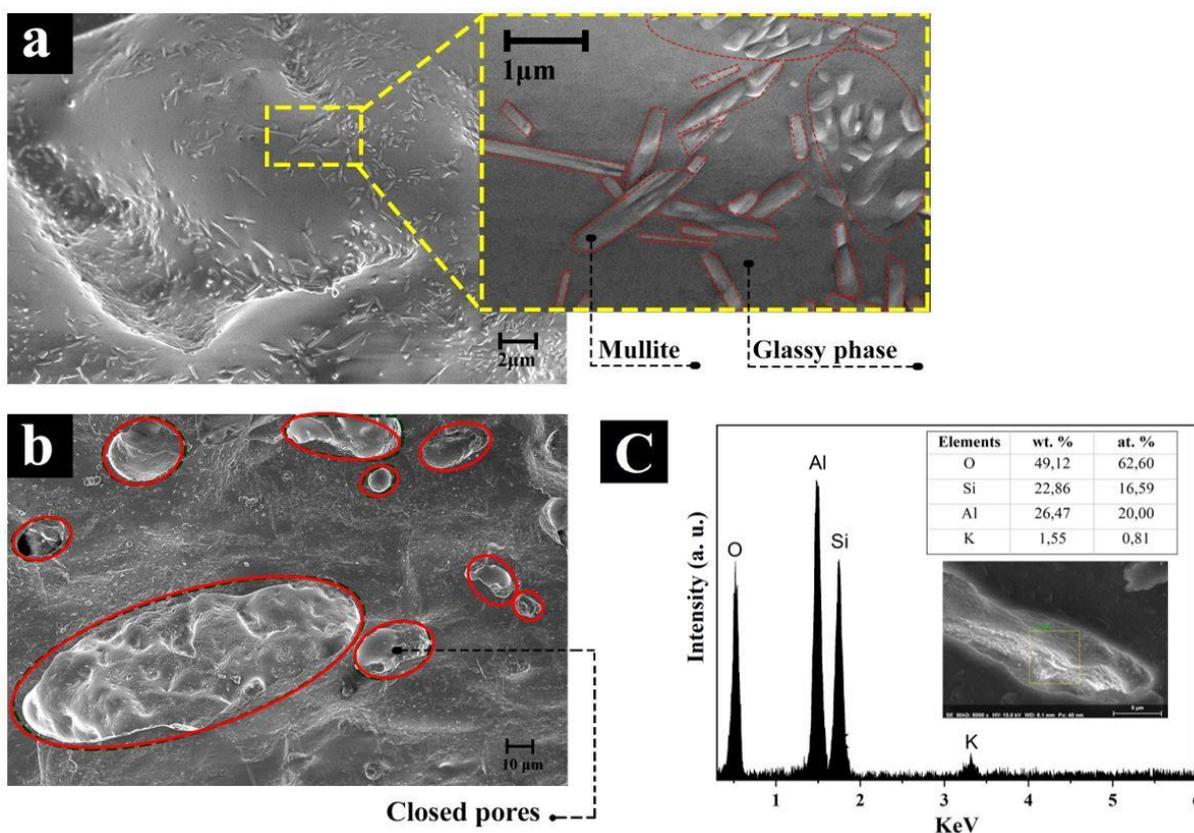
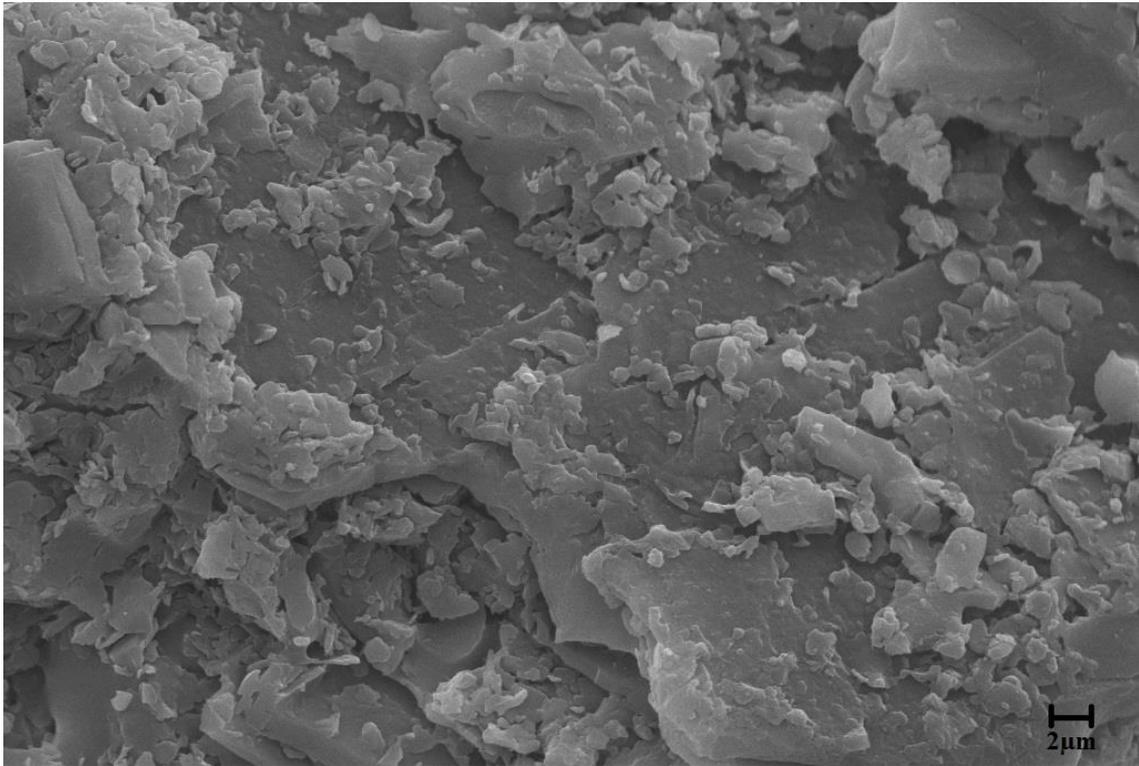


Figura 3. 3. (a) Imagens de MEV-FEG das amostras de mullita – fase vítrea processadas com resíduos de caulim a 1400 °C, (b) imagem de MEV-FEG destacando poros fechados e (c) EDS amostras sinterizadas a 1400°C.



Fonte: elaboração própria.

Figura 3. 4. Imagens de MEV-FEG das amostras processadas a 1100 °C



Fonte: elaboração própria.

As propriedades físicas foram avaliadas por meio de um planejamento experimental de parcelas subdivididas $2^2 \times 2$ visando avaliar a influência da temperatura e tempo de sinterização e da pressão de compactação na porosidade aparente e densidade aparente das amostras sinterizadas. Este plano experimental está implementado em software de estatística (Statistica, R, Minitab etc.), portanto, não requer programação avançada nem conhecimento estatístico avançado para realizar uma análise adequada. Como mencionamos na metodologia, temos um planejamento experimental de parcelas subdivididas inadvertido que não permite testar os principais efeitos da temperatura e tempo de sinterização e a interação entre eles (fatores de tratamento completo). Agora apresentamos o que pode ser feito e chamamos a atenção para o que ficou sem resposta. Ao fazer isso, esperamos contribuir mostrando a necessidade de ter coerência entre o plano experimental adotado na etapa de planejamento e o executado nas rotinas de laboratório.

Os resultados foram discutidos utilizando os principais parâmetros estatísticos (valor P, coeficiente de determinação - R^2 e teste F). É importante destacar que, para analisar os dados experimentais como um experimento de parcelas subdivididas, usamos software estatístico para

produzir os resultados. Com base nisso, foi possível gerar o modelo estatístico para as propriedades físicas com um nível de significância de 1% (Eq. 6), o qual é válido apenas para os intervalos estudados neste trabalho.

$$Y_{ij} = \beta_0 + \beta_1 X_{1ij} + \beta_2 X_{2ij} + \beta_3 X_{3ij} + \gamma Z_{ij} + \delta_1 (X_{1ij} \times Z_{ij}) + \delta_2 (X_{2ij} \times Z_{ij}) + \delta_3 (X_{3ij} \times Z_{ij}) + \varepsilon_{ij} \quad (6)$$

Onde Y é a variável de resposta considerada (porosidade ou densidade aparente), β_0 é a interceptação do modelo, que representa o valor médio da resposta quando todos os fatores não são significantes. Os parâmetros β_1 , β_2 , β_3 são os coeficientes de regressão relacionados aos efeitos do tratamento completo (onde $X_1 = (1100 \text{ °C} \times 2\text{h})$, $X_2 = (1100 \text{ °C} \times 6\text{h})$ e $X_3 = (1400 \text{ °C} \times 2\text{h})$). O parâmetro γ está relacionado aos efeitos de Z = pressão de compactação (parcela subdividida). Os níveis superiores de X ($1400 \text{ °C} \times 6\text{h}$) e Z (320 MPa) foram usados como referência nos cálculos do modelo. Os parâmetros δ_i , $i = 1, 2$ e 3 , estão relacionados aos efeitos das interações de dois fatores entre tratamento completo e parcela subdividida ($X_1 \times Z$, $X_2 \times Z$ e $X_3 \times Z$).

A análise estatística usando o teste F para os coeficientes de regressão individuais é mostrada na Tabela 3.5. Os valores P estimados indicam que os coeficientes β_0 , γ e δ_1 foram estatisticamente significativos para a porosidade e densidade aparente ($Pr < 0,01$). Por outro lado, δ_2 e δ_3 não foram estatisticamente significativos para as condições experimentais adotadas e podem ser excluídos da equação. Não há teste estatístico para os fatores de tratamento completo devido à ausência de réplicas nesse nível no experimento executado. Assim, os coeficientes β_1 , β_2 e β_3 não foram testados (valor P = N/A). Infelizmente, a falta de harmonia entre o planejamento e a execução do experimento compromete a exploração total do potencial experimental e isso deve ser seriamente destacado. Vale ressaltar que a influência dos fatores de temperatura e tempo nas propriedades das cerâmicas à base de mulita está consolidada na literatura (ANDRADE et al., 2019; ARAÚJO et al., 2019; MENEZES et al., 2009b). Expandindo a análise anterior, uma equação singular foi obtida para descrever a porosidade aparente e a densidade aparente (Eq. 7).

$$Y_{ij} = \beta_0 + \beta_1 X_{1ij} + \beta_2 X_{2ij} + \beta_3 X_{3ij} + \gamma Z_{ij} + \delta_1 (X_{1ij} \times Z_{ij}) + \varepsilon_{ij} \quad (7)$$

Tabela 3. 5. Coeficientes de regressão e teste F para a porosidade e densidade aparente.

Regression coefficients	Apparent porosity				Apparent density			
	Estimate	Std. Error	t value	Pr (> t)	Estimate	Std. Error	t value	Pr (> t)
β_0	11.685229	N/A	N/A	N/A	2.012738	N/A	N/A	N/A
β_1	-11.406729	N/A	N/A	N/A	0.015071	N/A	N/A	N/A
β_2	-1.109779	N/A	N/A	N/A	0.019246	N/A	N/A	N/A
β_3	1.027496	N/A	N/A	N/A	-0.027621	N/A	N/A	N/A
γ	-3.132446	0.044467	-70.445	$2E^{-16}$	0.081179	0.004900	16.568	$1.70E^{-11}$
δ_1	3.055062	0.044467	68.705	$2E^{-16}$	-0.062354	0.004900	-12.726	$8.74E^{-10}$
δ_2	0.067946	0.044467	1.528	0.146	-0.005262	0.004900	0.606	0.29873
δ_3	-0.002446	0.044467	-0.055	0.957	0.002971	0.004900	0.606	0.55280

Fonte: elaboração própria.

A Tabela ANOVA para o ajuste das propriedades físicas é mostrada na Tabela 3.6. O valor de R^2 pode ser calculado a partir da razão entre a soma dos quadrados da regressão (SSR) e a soma total dos quadrados (SST) e representa a correlação entre as respostas observadas experimentalmente e os valores previstos pelo modelo ajustado. Os valores de R^2 obtidos foram de 99,97% e 96,86% para porosidade e densidade aparente, respectivamente. A análise estatística usando o teste F mostrou que as regressões foram estatisticamente significativas, uma vez que a razão calculada entre o quadrado médio para a regressão e o quadrado médio para os resíduos (MSR/MSr) foi maior que $F(x, y)$, onde x e y são os graus de liberdade da regressão e dos resíduos, respectivamente. O modelo de regressão é útil para estimar o valor de uma variável quando MSR/MSr é cerca de dez vezes maior que o ponto de distribuição F, no nível de significância escolhido de 1% [20]. Os valores de MSR/MSr foram 27388 e 347,98 para porosidade e densidade aparente, respectivamente. Assim, como $F(7,16) = 4,03$ (a 1% de significância), nossas regressões são altamente significativas.

Tabela 3. 6. ANOVA para o ajuste das propriedades físicas.

Physical properties	Apparent porosity			Apparent density		
	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares	Degree of freedom	Sum of squares	Mean squares
Pressure	1	235.50	235.49	1	0.158161	0.158161
Pressure: bloc	3	224.10	74.70	3	0.094189	0.031396
Residuals	16	0.80	0.05	16	0.009219	0.000576
	$R^2 = 99,97 \%$			$R^2 = 96.86 \%$		

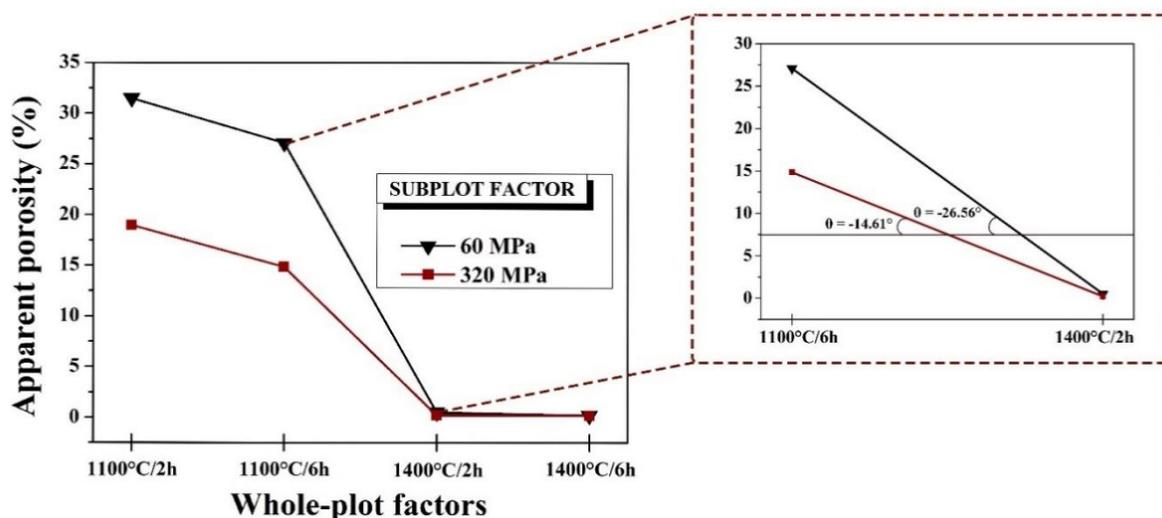
Fonte: elaboração própria.

Os efeitos dos fatores de tratamento completo e da parcela subdividida na porosidade e densidade aparente são mostrados nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. Dois fatores foram associados ao tratamento completo, cada um em dois níveis: temperatura de sinterização (1100 e 1400 °C) e tempo de sinterização (2 e 6 horas). A pressão de compactação (60 e 320 MPa) foi o único fator associado à parcela subdividida. A porosidade aparente na Figura 3.5 (poros abertos) diminuiu com o aumento do tempo de queima a 1100 °C devido à maior eficiência durante as etapas de sinterização em estado sólido, como formação de contorno de grão e crescimento de grão (NORTON, 1952). De acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, a presença de fase líquida é observada apenas em temperaturas acima de 1140 °C (ponto peritético), confirmando que a sinterização no estado sólido é o principal mecanismo em temperaturas mais baixas, como 1100 °C (LECOMTE-NANA; BONNET; BLANCHART, 2011). A pressão de compactação mais alta também leva a uma menor porosidade aparente. Esse comportamento está associado ao maior empacotamento das partículas antes da sinterização (GROOVER, 2010; NORTON, 1952). A porosidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura de queima (de 1100 para 1400 °C), o que é atribuído ao mecanismo de fluxo viscoso resultante da formação de fase vítrea que preenche os poros abertos por capilaridade (ALVES et al., 2016a; EL-KHESHEN; ZAWRAH, 2003). A interação entre os fatores de parcela subdividida e tratamento completo também foi significativa, o que pode ser observado pelas diferentes inclinações nos dois níveis de pressão aplicada (destacado na Figura 3.5). A maior inclinação alcançada com a pressão de 60 MPa ($\theta = -26,56^\circ$) deve-se à maior quantidade de poros abertos, que contribui para o mecanismo de sinterização em fase líquida pronunciada devido a formação da fase vítrea no processo de sinterização (preenchendo os poros), como relatado anteriormente. Além disso, a porosidade aberta não é sensível ao tempo de sinterização e à pressão aplicada no nível superior de temperatura de sinterização investigada (1400 °C), como evidenciado pela sobreposição das curvas de fator de parcela subdividida.

A densidade aparente (Figura 3.6) mostra uma tendência de crescimento com o aumento da pressão de compactação e do tempo de sinterização a 1100 °C. O aumento relacionado à pressão aplicada pode ser atribuído a uma diminuição na porosidade aparente devido ao maior empacotamento das partículas antes da sinterização, enquanto o aumento relacionado ao tempo de sinterização é devido à maior eficiência dos processos durante a sinterização no estado sólido. A densidade aparente aumenta continuamente com o aumento da temperatura de sinterização sob condição de baixa pressão (60 MPa). Isso se deve à formação da fase vítrea quando a temperatura é elevada para 1400 °C, que preenche os poros abertos por capilaridade.

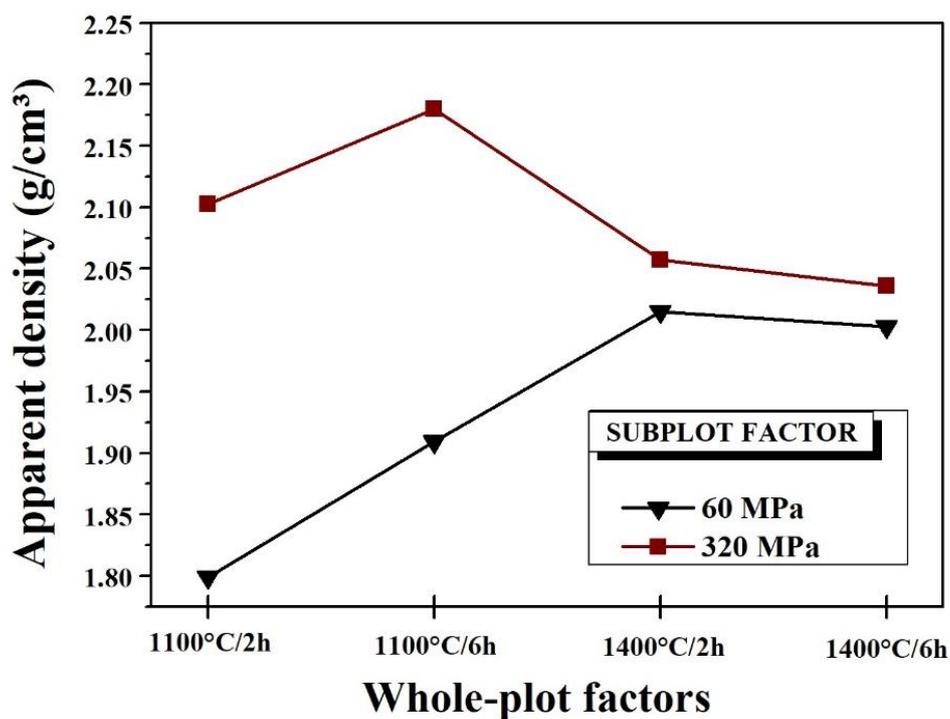
Por outro lado, observa-se uma pequena diminuição na densidade aparente a 320 MPa quando a temperatura aumenta de 1100 para 1400 °C, o que pode ser explicado pela formação de poros fechados (ver Figura 3.3b) (ANDRADE et al., 2019). Independentemente da condição do tratamento completo, a maior pressão aplicada (320 MPa) favorece uma maior densificação.

Figura 3. 5. Influência dos fatores do subparcela e da parcela inteira na porosidade aparente.



Fonte: elaboração própria.

Figura 3. 6. Influência dos fatores do subparcela e da parcela inteira na densidade aparente.



Fonte: elaboração própria.

Em geral, a temperatura de sinterização influencia o processo de densificação devido ao mecanismo de sinterização por fase líquida. A influência da pressão de compactação e do tempo de sinterização é observada apenas a 1100 °C, pois nessa temperatura o processo de densificação é dominado pelo mecanismo de sinterização por fase sólida. Nesse caso, a densificação aumenta conforme a pressão de compactação e o tempo de sinterização também aumentam. Além disso, o nível superior do fator de pressão de compactação leva a uma maior densificação após a sinterização a 1100 °C, conforme observado pela parcela subdividida (dentro da faixa estudada).

3.5 Conclusões parciais

Este trabalho relatou o uso inadvertido do planejamento em parcelas subdivididas no processamento de cerâmicas à base de mulita obtidas a partir de resíduos de caulim. A caracterização mineralógica e microestrutural indicou a obtenção de cristais de mulita, fase vítrea e quartzo em nas amostras obtidas nesse trabalho. Modelos estatísticos para porosidade e densidade aparente com um nível de significância de 1% foram gerados. Os valores de R^2 obtidos foram de 99,97% e 96,86% para porosidade e densidade aparente, respectivamente. A análise estatística usando o teste F mostrou que as regressões foram altamente significativas. Os valores estimados de P indicam que os coeficientes associados à pressão de compactação e sua interação com temperatura e tempo de sinterização (γ e δ_1) foram estatisticamente significativos para a porosidade e densidade aparente. Uma pressão de compactação aplicada mais alta leva a uma porosidade aparente menor. O processo de densificação foi influenciado por diferentes mecanismos de sinterização, dependendo da temperatura (sinterização por fase sólida versus sinterização por fase líquida). A falta de harmonia entre o planejamento e a execução do experimento pode levar a sérias distorções. No geral, a metodologia de parcelas subdivididas é um tipo de planejamento eficiente em termos de custo que diminui o uso de equipamentos, como forno no processamento cerâmico, sendo o mais adequado em muitas situações de laboratório ou industriais. Foi quantificado uma redução de mais de 80% do uso do forno nos processos de sinterização nesse estudo.

CAPÍTULO IV

**Conclusões, referências e sugestões para
trabalhos futuros**

CAPÍTULO IV

4.1 Conclusões

Com base nos resultados alcançados neste estudo, é possível concluir que o processo de obtenção de compósitos à base de mulita e fase vítrea, empregando misturas de argila caulínica, resíduo de caulim e pequenas adições de TiO_2 , revelou-se uma metodologia promissora para a obtenção de materiais cerâmicos com propriedades elétricas e dielétricas otimizadas. O aumento da quantidade de resíduo de caulim resultou na formação de maior quantidade de fase vítrea nos compósitos obtidos, o que auxilia a redução da resistividade observada nos espectros de impedância. A adição de TiO_2 e consequente formação da fase rutilo promove modificações na microestrutura do compósito o que leva a um aumento na condutividade. A energia de ativação calculada está na faixa de 0,89 a 0,98 eV para todos os espectros estudados, indicando que não há variação no mecanismo de condução nas amostras analisadas. A energia de ativação é ligeiramente menor do que o valor típico de materiais à base de mulita ($E_a = 1,2$ eV). Valores típicos de capacitância de 8 pF a 20 Hz e 3.5 pF foram encontrados a 1 MHz. Valores de perda dielétrica entre 0,0004 e 0,001 foram encontrados a 1 MHz, ressaltando que os compósitos a base de mulita e fase vítrea obtidos com adição de TiO_2 são promissores materiais de baixo custo para uso em aplicações em eletrônica. A implementação de mudanças nos parâmetros de processamento é desafiadora devido à sua complexidade e aos custos envolvidos. Através da aplicação do DoE com restrição de aleatorização (split-plot design) foi possível reduzir a utilização do forno em até 80% nos processos de sinterização. Compreender a maneira adequada de planejar, executar e analisar experimentos é de interesse urgente no campo do processamento de materiais cerâmicos, evitando falta de harmonia entre o planejamento e a execução do experimento, levando a processos otimizados e menos dispendiosos.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Visando a continuidade dos estudos envolvendo obtenção e investigação das propriedades microestruturais, elétricas e dielétricas de compósitos mulita/fase vítrea, trabalhos futuros podem ser sugeridos. Nesse sentido, investigar a otimização do processamento através do uso de ferramentas estatísticas (DoE – planejamento experimental), split-plot completo, por exemplo associado ao avanço no estudo das propriedades de compósitos à base de mulita e fase vítrea, com a utilização de resíduo de caulim como matéria-prima principal e óxidos metálicos como TiO_2 , MgO , CaO , entre outros, para potenciais aplicações na eletrônica é de grande relevância.

Este estudo teria como objetivo principal entender como diferentes parâmetros de processamento, como a temperatura de sinterização, e a composição das adições de óxidos metálicos, influenciam na microestrutura e nas propriedades físicas dos compósitos. Através de um planejamento experimental do tipo split-plot completo, com considerações de restrição na aleatorização, buscando melhorar as propriedades desejadas, como densidade aparente, resistividade elétrica e características dielétricas e otimizar o processo de obtenção, reduzindo custos. A metodologia proposta envolveria a preparação dos compósitos por técnicas de mistura, moagem e sinterização, seguida pela caracterização microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X para análise da fase, tamanho de grão e distribuição de poros. Espectroscopia de impedância (IS) em temperatura ambiente e em função do aumento da temperatura. Além disso, seriam realizados testes de propriedades físicas-mecânicas, como densidade e porosidade aparente, além de estudo de resistência mecânica, por ensaios de flexão e dureza. Medidas de propriedades elétricas e estudo das propriedades dielétricas em função da frequência e temperatura são de grande relevância pro avanço dos estudos nesse campo do conhecimento.

Dessa forma, o estudo proposto visa não apenas fornecer informações valiosas no sentido de caracterização de materiais e obtenção de novos produtos, mas também otimizar os processos reduzindo custos e tempo.

4.3 Referências Bibliográficas

- 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.
- AKSAY, I. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, 1991.
- ALADESUYI, O. A.; DAS, S. K.; AJANAKU, K. O. Effect of tio₂ on mullite formation in mixture of nigeria sourced kaolinite and calcined alumina. **Science of Sintering**, v. 53, n. 2, 2021.
- 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, 2016a.
- 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, 2016b.
- ALVES, H. P. A. et al. Structural study of mullite based ceramics derived from a mica-rich kaolin waste. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3919–3922, 2017.
- ALVES, H. P. A. et al. Processing of mullite-glass ceramics using simplex-centroid design: Densification process dominated by liquid-phase sintering. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, 5 out. 2020.
- AN, J. et al. Preparation and properties of mullite-SiC-O'-SiAlON composites for application in cement kiln. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15456–15463, 1 jul. 2020.
- ANDRADE, R. M. et al. On the physico-mechanical, electrical and dielectric properties of mullite-glass composites. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 18509–18517, 9 jun. 2019.
- 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.
- ARAÚJO, A. J. M. et al. Proteic sol–gel synthesis of Gd-doped ceria: a comprehensive structural, chemical, microstructural and electrical analysis. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 36, 2020.
- 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. 2004a.
- 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. 2004b.
- BERGQUIST, B. Some ideas on why factorial designs are seldom used for full-scale experiments in continuous production processes. **Total Quality Management and Business Excellence**, v. 26, n. 11–12, p. 1242–1254, 2 dez. 2015.

- BISGAARD, S.; FULLER, H. T.; BARRIOS, E. Two-Level Factorials Run as Split Plot Experiments. **Quality Engineering**, v. 08, n. 4, p. 705–708, jun. 1996.
- BISWAL, B. et al. Structural, micro-structural, optical and dielectric behavior of mullite ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, 2021.
- BOWEN, N. L.; GREIG, J. W. THE SYSTEM: $Al_2O_3.SiO_2$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 7, n. 4, p. 238–254, 1 abr. 1924.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics experimenters: design, innovation, and discovery**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- BOX, G.; JONES, S. Split-plot designs for robust product experimentation. **Journal of Applied Statistics**, v. 19, n. 1, p. 3–26, 1 jan. 1992.
- 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, 2006a.
- BRASILEIRO, M. I. et al. Mullite preparation from Kaolin residue. **Materials Science Forum**, p. 625–630, 2006b.
- BRASILEIRO, M. I. et al. Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. **Materials Science Forum**, p. 799–804, ago. 2008a.
- BRASILEIRO, M. I. et al. Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. **Materials Science Forum**, p. 799–804, ago. 2008b.
- 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.
- CARRACEDO-TABOADA, M. et al. The influence of process parameters on the physical characteristics of ceramic microneedles, evaluated using a factorial design. **Procedia Manufacturing**, v. 13, p. 153–160, 1 jan. 2017.
- 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, B. et al. Mechanism of inhibition of nanoparticle growth and phase transformation by surface impurities. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 10, 2007.
- 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, 2000.
- CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 2008.

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.

CORREIA, S. L. et al. Assessment of the recycling potential of fresh concrete waste using a factorial design of experiments. **Waste Management**, v. 29, n. 11, p. 2886–2891, 1 nov. 2009.

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. 2019a.

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. 2019b.

DANIEL, C. Use of Half-Normal Plots in Interpreting Factorial Two-Level Experiments. **Technometrics**, v. 01, n. 4, p. 311–341, 1959.

DAS, D. et al. Recycling of coal fly ash for fabrication of elongated mullite rod bonded porous SiC ceramic membrane and its application in filtration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 5, p. 2163–2172, 1 maio 2020.

DAVIM, J. P. **Design of experiments in production engineering**. 1. ed. Aveiro: Springer, 2016.

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.

DYBÅ, T.; KAMPENES, V. B.; SJØBERG, D. I. K. **A systematic review of statistical power in software engineering experiments**. **Information and Software Technology** Elsevier, , 1 ago. 2006. . Acesso em: 12 abr. 2020

EL-KHESHEN, A. A.; ZAWRAH, M. F. 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 mullita-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.

FISCHER, R. X.; SCHNEIDER, H.; VOLL, D. Formation of Aluminum Rich 9 : 1 Mullite and its Transformation to Low Alumina Mullite upon Heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 2 SPEC. ISS., 1996.

GÁZQUEZ, M. J. et al. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. **Materials Sciences and Applications**, v. 05, n. 07, 2014.

GONÇALVES, G. E. et al. Síntese e caracterização de mullita 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.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing : materials, processes, and systems**. 4. ed. Pennsylvania: John Wiley & Sons, 2010.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. **Review of the anatase to rutile phase transformation**. **Journal of Materials Science**, 2011.

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.

HÜMMELGEN, I. A. "Oxide semiconductors for solar energy conversion—titanium dioxide". Author: Janusz Nowotny. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 6, 2012.

IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. **Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy**. **Advanced Materials**, 1990.

JIANG, S. P.; LOVE, J. G.; BADWAL, S. P. S. Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductors. **Key Engineering Materials**, n. 125–126, 1996.

JIANG, S. P.; LOVE, J. G.; BADWAL, S. P. S. Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductors. **Key Engineering Materials**, v. 125–126, 1997.

KIM, D. G.; KONAR, B.; JUNG, I. H. Thermodynamic optimization of the K₂O-Al₂O₃-SiO₂ system. **Ceramics International**, v. 44, n. 14, p. 16712–16724, 1 out. 2018.

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**, v. 21, n. 14, 2001a.

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**, 2001b.

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, 2006a.

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, 2006b.

LECOMTE-NANA, G. L.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin-muscovite. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 4, p. 445–451, 1 mar. 2011.

- 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.
- LENTH, R. V. Quick and easy analysis of unreplicated factorials. **Technometrics**, v. 31, n. 4, p. 469–473, 1989.
- 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 2015a.
- 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 2015b.
- LIMA, L. K. S. et al. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review. **Cerâmica**, v. 68, n. 385, p. 126–142, 11 mar. 2022.
- LIU, H. et al. Fabrication and properties of mullite thermal insulation materials with in-situ synthesized mullite hollow whiskers. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 14474–14480, 1 jul. 2020.
- 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.
- LUNDKVIST, P.; BERGQUIST, B.; VANHATALO, E. Statistical methods – still ignored? The testimony of Swedish alumni. **Total Quality Management & Business Excellence**, v. 31, n. 3–4, p. 245–262, 17 fev. 2020.
- LUZ, A. B. DA et al. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. **A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications**. **Journal of Materials Science**, 2011.
- 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 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 (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 para a produção de corpos múltiplos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388–395, dez. 2007c.
- 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. 2007d.

- MENEZES, R. R. et al. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 245–252, jun. 2008a.
- MENEZES, R. R. et al. Utilization of kaolin processing waste for the production of porous ceramic bodies. **Waste Management & Research**, v. 26, n. 4, p. 362–368, ago. 2008b.
- 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. 2009a.
- 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. 2009b.
- MOHAMED, R. et al. Optimization of ceramic waste filter for bathroom greywater treatment using central composite design (CCD). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 06, n. 2, p. 1578–1588, 1 abr. 2018.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8. ed. Arizona: John Wiley & Sons, 2012.
- MONTOYA, N. et al. Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 4, 2010a.
- MONTOYA, N. et al. Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 4, 2010b.
- MORAES, C. G. et al. Produção de zeólita analcima a partir de aculim amazônico. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 563–569, dez. 2013.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].
- NJOYA, D.; HAJJAJI, M. Quantification of the effects of manufacturing factors on ceramic properties using full factorial design. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 03, n. 1, p. 32–37, 20 mar. 2015.
- NJOYA, D.; HAJJAJI, M.; NJOPWOUO, D. Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material. **Applied Clay Science**, v. 65–66, p. 106–113, 1 set. 2012.
- NORTON, F. H. **Elements of Ceramics**. 1. ed. 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_xTiO₃. **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.
- RAHIMPOUR, M.; TAGHVAEI, H.; RAHIMPOUR, M. R. Degradation of crystal violet in water solution using post discharge DBD plasma treatment: Factorial design experiment and modeling. **Chemosphere**, v. 232, p. 213–223, 1 out. 2019.

- REGTI, A. et al. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 129–136, 1 jan. 2017.
- 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, 2004a.
- 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, 2004b.
- SAMPAIO, J. ALVES. 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.
- 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. 2008a.
- 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. 2008b.
- 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.
- SELVAMUTHU, D.; DAS, D. **Introduction to statistical methods, design of experiments and statistical quality control**. 1. ed. Singapore: Springer, 2018.
- SERRA, M. F. et al. Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) 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, 2016a.
- SERRA, M. F. et al. Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 04, n. 1, p. 61–67, 2016b.
- SHE, J. et al. Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y₂O₃ addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 3, p. 323–328, 1 mar. 2002.
- SHE, J. H.; OHJI, T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 610–614, 26 jun. 2003.

SINGH, R. P.; SINGHAL, S. Experimental study on rotary ultrasonic machining of alumina ceramic: Microstructure analysis and multi-response optimization. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 232, n. 12, p. 967–986, 28 dez. 2018.

SUHASINEE BEHERA, P.; BHATTACHARYYA, S. Sintering and microstructural study of mullite prepared from kaolinite and reactive alumina: Effect of MgO and TiO₂. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 18, n. 1, 2021.

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.

TANCO, M. et al. Is design of experiments really used? A survey of Basque industries. **Journal of Engineering Design**, v. 19, n. 5, p. 447–460, out. 2008.

TANCO, M. et al. Why is not design of experiments widely used by engineers in Europe? **Journal of Applied Statistics**, v. 37, n. 12, p. 1961–1977, dez. 2010.

VIEIRA, S. C.; RAMOS, A. S.; VIEIRA, M. T. Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes. **Ceramics International**, v. 33, n. 1, p. 59–66, 1 jan. 2007.

WAHLBECK, P. G.; GILLES, P. W. Reinvestigation of the Phase Diagram for the System Titanium–Oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n. 4, 1966.

WALDNER, P.; ERIKSSON, G. Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 23, n. 2, 1999.

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.

WENK, H. R.; MATTHIES, S.; LUTTEROTTI, L. Texture Analysis from Diffraction Spectra. **Materials Science Forum**, v. 157–162, p. 473–480, maio 1994.

WING, Z. N.; HALLORAN, J. W. Dielectric loss in porous TiO₂. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4618–4621, 1 abr. 2017.

WU, Q. et al. Study of relationship between surface transient photoconductivity and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, n. 1, 2007.

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.

YANU, C. A.; SIELIECHI, J. M.; NGASSOUM, M. B. Optimization of Ceramic Paste Viscosity Use for the Elaboration of Tubular Membrane Support by Extrusion and Its Application. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 08, n. 03, p. 1–22, 5 mar. 2020.

ZHANG, K. et al. Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al₂O₃ ceramic. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2303–2310, jan. 2021.

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.

ZHOU, N. et al. Effect of TiO₂ addition on the microstructure and electrical properties of Al₂O₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 50, n. 2, p. 2836–2844, jan. 2024.