

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPOSIÇÕES À BASE DE ALUMINOSSILICATOS E ALUMINA PARA
APLICAÇÕES DIELÉTRICAS**

ROBERTA SARMENTO CARVALHO

**Campina Grande – PB
2019**

ROBERTA SARMENTO CARVALHO

**COMPOSIÇÕES À BASE DE ALUINOSSILICATOS E ALUMINA PARA
APLICAÇÕES DIELÉTRICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2019

C331c Carvalho, Roberta Sarmento.
Composições à base aluminossilicatos e alumina para aplicações dielétricas / Roberta Sarmento Carvalho. – Campina Grande, 2019.
67 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".

Referências.

1. Alumina e Mulita – Materiais Cerâmicos. 2. Constante Dielétrica. 3. Aluminossilicatos. 4. Tangente de Perdas. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 666.762.11/.14(043)

CURRICULUM VITAE

- Engenheira de produção pela UFCG (2017).

ROBERTA SARMENTO CARVALHO

COMPOSIÇÕES À BASE DE ALUMINOSSILICATOS E ALUMINA PARA
APLICAÇÕES DIELÉTRICAS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais**.

Aprovado em: 09/10/2019



Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientadora

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira

Orientador

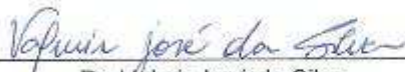
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Examinador Interno

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Valmir José da Silva

Examinador Externo

UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

Dedico este trabalho aos meus pais (Marcelo e Socorro), as minhas irmãs (Raquel e a Rafaele) e ao meu noivo (Ítalo) que dignamente me apresentaram à importância da família e caminho da honestidade e persistência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e pela família maravilhosa na qual fui concebida.

A Nossa Senhora por sempre interceder por mim ao seu filho Jesus e, assim, concedendo graças diárias em minha vida.

A meu pai, Marcelo Fernando Amorim de Carvalho, a quem tenho como exemplo de homem íntegro e honrado, e que agradeço por me oferecer oportunidades de estudos com qualidade.

A minha mãe, Maria do Socorro Sarmento Carvalho, pelo amor com o qual cuida de nossa família e com o incentivo que me dá a cada dia para ser uma pessoa melhor e excelente profissional.

A minhas irmãs, Raquel Sarmento Carvalho e Rafaela Sarmento Carvalho, por sempre estarem ao meu lado com palavras de encorajamento e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao meu noivo, Ítalo Oliveira Araújo, meu grande companheiro que me auxiliou durante todo mestrado e me incentiva a alcançar a cada dia maiores conquistas profissionais.

Aos meus orientadores (Dra Lisiane Navarro e Dr. Hélio de Lucena), muito obrigada pela paciência e compreensão que tiveram comigo, por me conduzir com maestria de forma tão sábia durante todo o período do mestrado.

Agradeço a todos os professores do departamento de Engenharia de Materiais, que fazem desse departamento um centro de excelência.

Agradeço ao Dr. Valmir José por todas as orientações e sugestões dadas para o cumprimento desta pesquisa.

Agradeço ao professor Dr. Edson Guedes, do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, pelas caracterizações dielétricas.

Sou grata, também, aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

Agradeço o Cnpq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Os materiais cerâmicos estão presentes em muitas aplicações de componentes eletrônicos, destacando-se a mulita e os compósitos à base de mulita. Este trabalho teve como objetivo estudar formulações contendo aluminossilicatos e alumina visando obter composições adequadas para aplicações dielétricas. Inicialmente, os precursores caulim, ball clay e alumina foram submetidos às caracterizações: química, mineralógica e granulométrica. A partir da composição química de cada foi definida a quantidade dos componentes nas massas cerâmicas. Foram produzidos corpos de prova ((50 mm x 15 mm x 5 mm) (50 mm x 3 mm)) por prensagem uniaxial a 19,6 MPa. Os espécimes foram secos à 110°C e sinterizados nas temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 60 minutos. Posteriormente, estes foram submetidos a caracterizações físico-químicas, mecânicas e dielétricas. A constante dielétrica relativa (ϵ_r) e tangente de perdas ($\tan \delta$) foram avaliadas para as frequências de 0,1 kHz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz à temperatura ambiente. Foi observada a cristalização majoritária da fase mulita para a faixa de temperatura estudada, com morfologia na forma de agulhas. Composições contendo maior teor de fundentes apresentaram menor porosidade ($\sim 1,84$) e absorção de água (0,74) e melhor resistência à flexão (~ 66 MPa). Os valores de constante dielétrica foram próximos aos da mulita ($\epsilon_r = 3,5$ a $\sim 4,5$) na frequência de 1 kHz, para as composições sinterizadas à 1400°C. Menores perdas dielétricas ($\tan \delta \sim 0,01$) foram observadas à 1400-1500°C a 100 kHz.

Palavras-chave: Aluminossilicatos, alumina, mulita, constante dielétrica, tangente de perdas.

ABSTRACT

The ceramic materials are present in many applications of electronic components, highlighting mullite and mullite-based composites. The objective of this work was to study formulations containing aluminosilicates and alumina in order to obtain compositions suitable for dielectric applications. Initially, the precursors kaolin, ball clay and alumina were submitted to the characterizations: chemical, mineralogical and granulometric, and from the chemical composition it was defined the quantity of components in the masses. Specimens were produced ((50 mm x 15 mm x 5 mm) (50 mm x 3 mm)) by uniaxial pressing to 19, 6 MPa. The specimens were dried at 110 °C and sintered at temperatures of 1400, 1450 and 1500 °C, with heating rate of 5 °C/min and firing level of 60 minutes. Subsequently, the specimens were submitted to the characterizations: physicochemical, mechanical and dielectric. The relative dielectric constant (ϵ_r) and the tangent of losses ($\tan \delta$) were evaluated for the frequencies of 0.1 kHz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz at room temperature. It was observed the majority crystallization of the mullite phase for the studied temperature range, with morphology in the form of needles. Compositions containing higher content of fluxes presented lower porosity (~ 1.84) and water absorption (~ 0.74) and better flexural strength (~ 66 MPa). The dielectric constant values were close to those of mullite ($\epsilon_r = \sim 3,5$ to $\sim 4,5$) in the frequency of 1 kHz, for the compositions sintered at 1400 °C. Lower dielectric losses ($\tan \delta \sim 0.01$) were observed at 1400-1500°C and 100 kHz.

Keyword: aluminosilicates, alumina, mullite, dielectric constant, tangent of loss.

PUBLICAÇÕES

CARVALHO, R. S.; DA SILVA, V. J.; NÓBREGA, R. B.; LIRA, H. L. L.; SANTANA, L. N. L. Fabricação e caracterização de cerâmica dielétrica usando alumina e aluminossilicatos. Revista Cerâmica, 2019 (aceito para publicação – 12/09/2019).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama esquemático representando o mecanismo de formação do compósito alumina-mulita (Kool <i>et al.</i> , 2015).....	19
Figura 2 - Fluxograma apresentando as etapas do procedimento experimental da pesquisa.....	26
Figura 3 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$	28
Figura 4 - Espectros de difração de raios X dos aluminossilicatos e alumina. C – Caulinita; Q – Quartzo; A – Alumina; M – Mica; F- Feldspato.	34
Figura 5 - Curvas de distribuição granulométrica das matérias primas.....	35
Figura 6 - Espectros de difração de raios X das composições A, B, C e D. C – Caulinita; Q – Quartzo; A – Alumina; M – Mica.	37
Figura 7- Curvas de distribuição granulométrica das composições.	38
Figura 8 - Curvas de TG e ATD das composições.....	40
Figura 9 - Espectros de difração de raios X das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) submetidas a temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C. M - Mulita; α – Alumina; C - Cristobalita.	42
Figura 10 - Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) quando submetida a 1400 °C.	45
Figura 11 - Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) quando submetida a 1450 °C.	46
Figura 12 - Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) quando submetida a 1500 °C.	47
Figura 13 - Absorção da água (a) e porosidades aparente (b) em função da temperatura de sinterização para as composições A, B, C e D.	49
Figura 14 - Retração linear (%) em função da temperatura de sinterização, para as composições A, B, C e D.	51
Figura 15 - Módulo de resistência à flexão em função da temperatura de sinterização, para as composições A, B, C e D.....	52
Figura 16 - <i>Constante dielétrica e tangente de perdas em função da frequência; (a e b) composição A; (c e d) composição B; (e e f) composição C; (g e h) composição D.</i>	55
Figura 17 - Constante dielétrica e tangente de perdas em função da porosidade nas frequências de 0,1; 1; 10 e 100 kHz: (a e b) composição A; (c e d) composição B; (e e f) composição C; (g e h) composição D.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Teores (em%) das matérias-primas para cada composição.	28
Tabela 2 - Análise química das matérias-primas caulim, alumina e ball clay.	33
Tabela 3 – Dados da Análise química em porcentagem das composições A, B, C e D.	36
Tabela 4 - Porcentagem de fases cristalinas (M – Mulita; C- Cristobalita e A - Alumina (α -Al ₂ O ₃)) e grau de cristalinidade das composições (em%) seguintes tratamento térmico a 1400, 1450 e 1500°C.	43
Tabela 5 - Tamanho (μ m) dos cristais de mulita.	47
Tabela 6 - Densidade das composições A, B, C e D após tratamento térmico.	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Cerâmicas dielétricas	16
2.2. Mulita – Síntese a partir de argilominerais	18
2.3. Cerâmicas dielétricas obtidas a partir aluminossilicatos	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Materiais	26
3.2. Metodologia	26
3.2.1. Preparação das matérias-primas	27
3.2.2. Caracterização das matérias-primas	27
3.2.3. Formulação e caracterização das composições	28
3.2.6. Absorção de água	30
3.2.7. Retração linear	30
3.2.8. Porosidade aparente	31
3.2.9. Resistência á flexão	31
3.2.10. Propriedades dielétricas	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Caracterização das matérias-primas	33
4.2.1. Análise química	33
4.2.1. Análise mineralógica	34
4.2.2. Análise granulométrica	35
4.3. Caracterização das composições	36
4.3.1. Análise química	36
4.3.1. Análise mineralógica	37
4.3.2. Análise granulométrica das composições	38
4.4.2. Análise morfológica	44
4.4.3. Caracterização tecnológica dos corpos de prova	49
4.4.4. Caracterização dielétrica	53
5. CONCLUSÃO	59
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
REFERÊNCIAS	61
APÊNDICE	66

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais cerâmicos para aplicações elétricas motiva a realização de pesquisas, visando melhorar o desempenho desses materiais e a redução de custos no processo de fabricação (Amigo *et al.*, 2004). As cerâmicas produzidas para aplicações elétricas possuem excelentes propriedades dielétricas e térmicas que favorecem a sua utilização tanto como isolamento elétrico (por exemplo, isoladores e buchas de transformadores) quanto em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores, desempenhando um importante papel na indústria eletrônica (Kasrani *et al.*, 2016).

Dentre os materiais cerâmicos a mulita e os compósitos à base de mulita estão se destacando na indústria eletrônica devido aos baixos valores de constante dielétrica e tangente de perdas, assim como, baixo coeficiente de expansão térmica, sendo aplicados como substrato eletrônico, embalagem de microeletrônicos, isoladores elétricos e capacitores cerâmicos (Kool *et al.*, 2015; Purohit *et al.*, 2016; Mehta *et al.*, 2018; Da Silva *et al.*, 2019; Grilo *et al.*, 2019).

A mulita é uma das fases formadas quando do tratamento térmico de argilas acima de 1000°C (Khalfaoui e Hajjaji, 2009). O caulim é um minério rico em caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que é uma das argilas mais utilizadas quando se deseja sintetizar mulita, no entanto, apresenta elevada quantidade de sílica. Portanto, quando se desejar obter maior quantidade de mulita, é necessário adicionar fontes precursoras ricas em óxido de alumínio para se estabelecer maior razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Schneider *et al.*, 2008; Sanad *et al.*, 2013).

Estudos realizados por diversos pesquisadores (Sainz *et al.*, 2000; Donelson *et al.*, 2014; Santana *et al.*, 2014; Alves *et al.*, 2016; Medeiros *et al.*, 2016b; Chargui *et al.*, 2018a; Ma *et al.*, 2018) tiveram como finalidade obter mulita a partir da sinterização de argilas e óxido de alumínio como precursores, no entanto, poucos estudos foram realizados enfatizando as propriedades dielétricas de componentes cerâmicos obtidos com essas composições e esta é uma demanda atual, enfatizando, principalmente, a redução de custo e a preservação do meio ambiente.

A produção de componentes cerâmicos dielétricos a partir do caulim possui uma alta viabilidade tecnológica e econômica devido ao baixo custo da matéria-prima e do processo de fabricação. Além disso, a região nordeste favorece uma potencial aplicação do caulim por possuir diversos depósitos desse mineral.

Buscando contribuir para uma demanda atual, este trabalho tem como objetivo produzir componentes cerâmicos dielétricos a partir de composições contendo do caulim, *ball clay* e alumina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cerâmicas elétricas

As cerâmicas são materiais que possuem excelentes propriedades, tais como: capacidade de isolamento, estabilidade dimensional, dureza, resistência térmica e resistência à corrosão, obtidas a partir de matérias-primas naturais como as argilas, que possuem grande interesse entre a comunidade de pesquisa devido ao seu baixo custo. Para a obtenção das cerâmicas pode ser adicionado alumina a argila como fonte de óxido de alumínio a fim de alcançar uma cerâmica com maior resistência e resistividade elétrica e menor tangente de perdas (Mehta *et al.*, 2018).

Para as cerâmicas de aplicações elétricas em alta tensão é de extrema importância que a absorção de água seja mínima ou nula, de modo que a temperatura de sinterização durante o tratamento térmico dos pós de argila pode ser uma variável controlada a fim de reduzir a porosidade do material a partir do baixo espaçamento entre as partículas, além de obter a fase mulita como majoritária (Mehta *et al.*, 2018).

As propriedades dielétricas das cerâmicas definem as potenciais aplicações elétricas dos componentes cerâmicos, podendo classificar estas como: porcelanas de alta tensão quando utilizadas para isoladores de linha de alta tensão, porcelanas de alta voltagem com elevado teor de quartzo, quando utilizados para isoladores de aparelhos de alta tensão que possuem propriedades eletromecânicas aprimoradas, porcelanas de alumina de alta voltagem para aplicações de alta tensão com elevada resistência mecânica e porcelanas de baixa voltagem, aplicadas para isoladores e peças isolantes destinadas a sistemas de 500 V com corrente alternada (Viswabaskaran *et al.*, 2004; Kasrani *et al.*, 2016).

As porcelanas elétricas de alta resistência usadas na indústria de energia, são obtidas a partir das matérias-primas naturais: como argilas, feldspato e quartzo, porém, o quartzo pode ser substituído pela alumina, quando se deseja aumentar a resistividade elétrica e reduzir da tangente de perdas do material. Portanto, as argilas *ball clay* e caulim são comumente empregadas na produção de isoladores elétricos, com a finalidade de atuarem como materiais plásticos na composição, o feldspato utilizado como material refratário e a sílica e alumina exercendo a função de enchimentos (Noori *et al.*, 2007). As matérias-primas utilizadas para a obtenção

de isoladores elétricos de porcelana devem possuir baixo teor de metais de transição, pois, a presença destes óxidos é responsável pela alteração das propriedades elétricas do material, principalmente, pela redução das propriedades de isolamento do corpo cerâmico (Piva *et al.*, 2015).

Essas cerâmicas podem apresentar conforme sua composição e condições de processamento alta resistividade, alta rigidez dielétrica, baixo fator de perdas e boas propriedades mecânicas (Islam *et al.*, 2004). Contudo, seu uso pode ser limitado com o aumento da temperatura, pois, a maioria das cerâmicas perde sua capacidade de isolamento elétrico quando submetidas a elevadas temperaturas (Gao *et al.*, 2016).

As excelentes propriedades dielétricas das cerâmicas elétricas permitem que essas possam ser utilizadas em diferentes aplicações, assim, além de poderem atuar como isoladores elétricos, também podem exercer a função de capacitores cerâmicos. Quando apresentam valor de constante dielétrica acima de 12, normalmente, as porcelanas elétricas são destinadas à aplicação como capacitores e transdutores atendendo as necessidades do mercado microeletrônico e de comunicação (Kasrani *et al.*, 2016). Dispositivos mais compactos, rápidos e eficientes são uma demanda atual do mercado de eletrônicos, desejando-se materiais com baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica e alta resistividade específica, dessa forma a cerâmica é um material em potencial para aplicação em eletrônica (Fuertes *et al.*, 2019).

Sendo a mulita caracterizada por possuir uma excelente capacidade de isolamento elétrico, ela é uma excelente candidata para aplicações em componentes cerâmicos que requerem baixa constante dielétrica, porém, as condições de processamentos que essa é submetida apresentam significativa relevância na microestrutura, nas propriedades mecânicas e dielétricas da cerâmica (Szwagierczak *et al.*, 2018).

Os cristais de mulita distribuídos na matriz da amostra exercem a função de fase semicondutora, de forma que sua concentração e o tamanho de seus cristais influenciam diretamente nas propriedades dielétricas do material. O aumento na concentração da fase cristalina da mulita implica no aumento da tangente de perdas e redução da constante dielétrica, no entanto com o aumento do tamanho dos cristais de mulita implica no aumento da tangente de perdas aumenta, pois as fronteiras entre os cristais de mulita atuam como caminhos que permitem a

dissipação de corrente na amostra, de modo que os caminhos mais longos resultam em mais correntes e perdas dielétricas. (Chaudhuri e Sarkar, 2000).

A cristalização da mulita durante o tratamento térmico é responsável pela formação dos limites dos cristais, de forma que quando aplicado um campo elétrico externo ao material a sua polarização é relacionada ao movimento da carga, podendo as cargas passar através do cristal de mulita, mas se acumulando no limite desses cristais resultando em alta constante dielétrica (Khorchani *et al.*, 2018). A morfologia dos cristais de mulita formada durante o tratamento térmico dos pós de argila apresenta relação com as propriedades dielétricas do material, pois observa-se que cristais de mulita com morfologia facetadas e alongadas apresentam maior valor de constante dielétrica que os cristais equiaxiais (Camerucci *et al.*, 2001).

A constante dielétrica é um parâmetro que sofre variações com a frequência do campo elétrico aplicado, devido ao tipo e intensidade dos mecanismos de polarização que atuam no material cerâmico, de forma que em meios heterogêneos existem diferenças de condutividade entre as diferentes fases cristalinas, proporcionando acúmulo de energia nas interfaces (Da Silva *et al.*, 2019).

A alta resistência à fluência, baixa expansão térmica, boa estabilidade térmica e química, são propriedades que tornam a cerâmica de mulita um material de excelência para aplicações de isoladores cerâmicos na fabricação de dispositivos microeletrônicos e na transmissão de energia (Szwagierczak *et al.*, 2018). Portanto, existe uma crescente demanda por novas pesquisas de componentes cerâmicos para alcançar melhores propriedades e, assim, destinar novas aplicações comerciais para os materiais cerâmicos, aliando as propriedades intrínsecas da cerâmica com as aplicações dielétricas.

2.2. Mulita – Síntese a Partir de Argilominerais

Mulita é a única fase cristalina estável à pressão atmosférica no sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Sánchez-Soto *et al.*, 2018). É um mineral escasso na natureza, porém, pode ser obtido pela decomposição térmica de aluminossilicatos, como as argilas, caulins e mistura desses com alumina. É um material de aplicação importante para a cerâmica tradicional e avançada por apresentar características do tipo: baixo coeficiente de expansão térmica ($4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ W.m.K}^{-1}$), baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), estabilidade térmica,

resistência elétrica, resistência mecânica, elevado ponto de fusão (1830°C) propriedades dielétricas e ópticas (Esharghawi *et al.*, 2010; Aripin *et al.*, 2015; Kool *et al.*, 2015; Sánchez-Soto *et al.*, 2018).

A mulita pode ser encontrada na composição química $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2) ou $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2:1), na qual a fase mais estável é a de composição 3:2, cuja fase é obtida pela mistura e reações de precursores e/ou matérias-primas que apresentam em suas composições quantidades suficientes de sílica e alumina (Menezes *et al.*, 2008). A reação de mulitização ocorre por meio do mecanismo de nucleação e crescimento, no qual com o aumento da temperatura no sistema, inicia-se o processo de interdifusão nas interfaces das partículas de sílica e alumina, onde os íons de alumínio são difundidos para o interior dos íons de silício originando um líquido sílico-aluminoso, até que os íons de alumínio e silício alcancem a proporção estequiométrica da fase e, assim, ocorra a nucleação da mulita seguida do crescimento, pelo processo de difusão e precipitação (Magliano e Pandolfelli, 2010a).

A Figura 1 apresenta o mecanismo de formação do compósito alumina-mulita (Kool *et al.*, 2015).

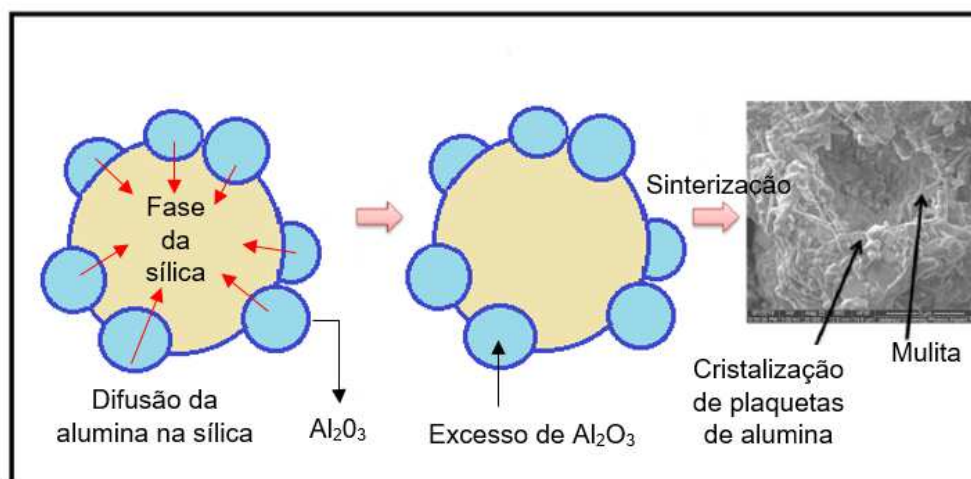


Figura 1- Diagrama esquemático representando o mecanismo de formação do compósito alumina-mulita (Kool *et al.*, 2015).

Os materiais cerâmicos contendo mulita são utilizados, convencionalmente, como materiais refratários, porém, seu uso vem crescendo na indústria de

isoladores/semicondutores, sendo esses candidatos potenciais para circuito de alta frequência eletrônica, devido as suas características de baixa constante dielétrica e baixo coeficiente de expansão térmica (Roy *et al.*, 2013).

O mineral mulita possui excelentes propriedades que possibilitam seu uso em diversas aplicações, contudo, a sua ocorrência rara na natureza torna-se inviável sua utilização em escala industrial. Portanto, ao longo dos anos diversos pesquisadores realizaram estudos, afim de obter a mulita e compósitos de mulita a partir de matérias-primas de baixo custo.

Os pesquisadores Sadik *et al.* (2014) estudaram o processamento da cerâmica a base de mulita e alumina, a partir da sinterização a elevadas temperaturas da massa cerâmica de quartzo com alumina. Os autores observaram uma diminuição da porosidade aparente do material com o aumento da temperatura, e a formação de mulita secundária e alumina.

Compósito de mulita-alumina obtida a partir da massa cerâmica de argila caulínica e hidróxido de alumínio foi estudado por Medeiros *et al.* (2016a). Nesse estudo foi observado a formação das fases mulita e alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) quando sinterizada a partir de 1300 °C, além de uma redução da fase vítrea rica em SiO_2 com o aumento da temperatura. A pesquisa mostrou também que a microestrutura e as propriedades tecnológicas do material cerâmico mulita-alumina podem ser controladas via tratamento térmico.

Cerâmicas a base de mulita foram desenvolvidas pelos pesquisadores Alves *et al.* (2016), a partir de composições à base de caulim e resíduo de caulim, nas temperaturas de sinterização de 1300 a 1500°C. O material apresentou a cristalização da fase mulita, quartzo e cristobalita, sendo à presença das fases de quartzo e cristobalita atribuída as transformações térmicas decorrente do excesso de sílica presente no caulim.

Da Silva *et al.* (2016) avaliaram composições contendo caulim e resíduo de alumina. O material obtido foi classificado como um material destinado a aplicações em altas temperaturas, no qual a mulita foi identificada como fase principal. A densidade e a resistência mecânica aumentaram quando as composições foram submetidas a temperaturas mais elevadas.

Cerâmicas à base de mulita foram sinterizadas pelos pesquisadores Alves *et al.* (2017) a partir da mistura de caulim (75%) com resíduo de caulim rico em mica (25%). Para as composições submetidas a temperatura de sinterização na faixa de

1300 a 1500°C, foi observado a formação das seguintes fases cristalinas: mulita, quartzo e cristobalita, identificando a mulita como fase majoritária, porém o processo de mulitização foi incompleto no sistema.

Chargui *et al.* (2018b) estudaram a obtenção da mulita a partir de composição contendo caulim extraído do nordeste da Argélia e escória de alumínio. Os pesquisadores observaram que a 1500°C ocorrem a mulitização quase completa do sistema, havendo a formação de uma morfologia bimodal de mulita primária e mulita secundária.

Khorchani *et al.* (2018) submeteram pós de caulim a tratamento térmico na faixa de temperatura de 1000 a 1600°C. Foi observado pelos pesquisadores a formação das fases cristalinas de mulita e cristobalita para toda a faixa de temperaturas estudadas. A análise de difração de raios x identificou que os picos de mulita são intensificados com o aumento da temperatura, e a 1600°C a fase cristobalita desaparece decorrente da cristalização total da pré-mulita em mulita.

O compósito de mulita sintetizado 1000 e 1300°C pela técnica sol-gel na presença de íons de metais de transição de níquel, cobalto e cobre foram investigados por Roy *et al.* (2013). Os autores observaram que o compósito de mulita obtido pela dopagem com íons de níquel apresentou melhores propriedades elétricas, com constante dielétrica de 3,15 alcançada em 1,5 MHz, os quais apresentaram valores de tangente de perdas e constante dielétrica que se enquadram na faixa para uso comercial no campo da eletrônica.

Halder *et al.* (2015) sintetizaram, via técnica sol-gel, compósito de mulita dopado com tungstênio, objetivando estudar a evolução das propriedades dielétricas da mulita após a dopagem com íons de tungstênio. Os pesquisadores observaram que houve diminuição da temperatura de formação da mulita de acordo com a concentração dos íons e o aprimoramento das propriedades dielétricas decorrente da dopagem com tungstênio. Portanto, o compósito de mulita-tungstênio foi classificado como material em potencial para a fabricação de capacitores cerâmicos devido à sua boa resposta dielétrica

As propriedades dielétricas do compósito mulita/zircônia e titanato de bário (BZT) foram estudadas pelos pesquisadores Lertcumfu *et al.* (2015). Utilizando da massa cerâmica obtida da mistura de pós de mulita sintetizados da caulinita oriunda da Tailândia com pós de BZT, foram produzidos corpos cerâmicos e calcinados a elevadas temperaturas e, assim identificado que a adição do BZT a composição

resultou na formação de outras fases cristalinas além da mulita, ocasionando em melhores propriedades dielétricas da cerâmica devido às propriedades ferroelétricas mais elevadas da fase BZT.

Por conseguinte, observa-se que o tratamento térmico de argilominerais em sua totalidade resulta em corpos cerâmicos que possuem a fase mulita em sua estrutura cristalina, que é responsável por características peculiares da cerâmica que as tornam materiais de ampla aplicação.

2.3. Cerâmicas Dielétricas Obtidas a Partir Aluminossilicatos

Estudos de componentes cerâmicos à base de matérias-primas naturais, principalmente aluminossilicatos, foram realizados por pesquisadores ao longo dos anos, os quais avaliando as propriedades dielétricas e suas potenciais aplicações. Desta forma, avaliando a relação custo/benefício foi avaliada ao longo dos últimos anos. Componentes cerâmicos destinados à aplicação dielétrica foram produzidos a partir de argilas, objetivando obter materiais de baixo custo e com boa resposta dielétrica para as diversas aplicações do mercado.

Diversos estudos na literatura (Kool *et al.*, 2015; Yaya *et al.*, 2017; Grilo *et al.*, 2019) mostraram a obtenção de cerâmicas à base de caulim enfatizando as propriedades dielétricas. Esses estudos revelaram que, as propriedades físico-mecânicas e dielétricas se apresentavam de maneira diferente para cada caso, por estarem relacionadas à composição do caulim e ao tratamento térmico empregado. Por sua vez, o mineral argiloso ball clay, também foi outro material utilizado como matéria-prima natural para obtenção de componentes cerâmicos com repostas dielétricas. Os pesquisadores Purohit *et al.* (2016) utilizaram uma *ball clay* oriunda da Índia, para obter uma cerâmica com características desejáveis para aplicações de isoladores elétricos.

Kool *et al.* (2015) com a finalidade de obter um compósito cerâmico multifuncional de baixo custo, desenvolveram uma pesquisa utilizando uma mistura de alumina e argila da região de Budge Budge na Índia. A composição foi submetida a diferentes temperaturas de sinterização, obtendo-se um compósito alumina/mulita de alta densificação e resistência mecânica, devido à cristalização da mulita primária e secundária, e apresentando à 1200°C para 1 e 100MHz constante dielétrica,

respectivamente, igual a 18 e 240, considerando, portanto, um material economicamente viável para aplicações elétricas.

Kasrani *et al.* (2016) analisaram uma composição contendo caulim (30%), feldspato (45%) e quartzo (25%) para a obtenção de porcelanas dielétricas, quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos (1080 a 1260°C). Foi observada a cristalização das fases de quartzo e mulita na estrutura do componente cerâmico, quando a composição foi sinterizada a 1160°C, apresentando propriedades dielétricas como: constante dielétrica de 22 e tangente de perdas 0,035, que a tornam uma porcelana dielétrica em potencial para aplicações comerciais de capacitores, já que é desejável baixa capacidade de armazenamento de carga para esta finalidade.

Pesquisas realizadas com argila *ball clay* extraída da Índia foram desenvolvidas por Purohit *et al.* (2016) a fim de analisar as propriedades estruturais, dielétricas e morfológicas dessa argila quando triturada a úmido para aplicações como isolantes elétricos. A argila foi moída em três diferentes tempos para avaliar a influência do tamanho das partículas nas propriedades dielétricas da cerâmica, no qual foi possível observar que a *ball clay* moída por 8 e 16 horas apresentou um elevado desempenho dielétrico, podendo essas cerâmicas serem aplicadas para uso como isoladores elétricos, pois as amostras apresentaram excelentes constantes dielétricas nas frequências de 100 kHz e 1 MHz.

Yaya *et al.* (2017) estudaram duas argilas de caulins oriundas de diferentes depósitos do sul de Gana, os quais concluíram que as condições geológicas que estas foram submetidos afetaram diretamente a aplicação dielétrica desses materiais, identificando que o caulim com maior pureza e baixo teor de óxido de ferro pode ser aplicado como material em potencial para a fabricação de cerâmica eletroporcelana.

Estudos investigando o efeito da adição de alumina e sílica nos corpos de porcelana em diferentes temperaturas de sinterização foram realizados por Mehta *et al.* (2018). Os autores enfatizaram a influência das composições sobre a atividade físico-mecânica e propriedades dielétricas. Foi observado que os corpos de prova sinterizados nas temperaturas acima de 1350°C com composição de 10% em peso de sílica e 35% em massa de alumina apresentaram melhores desempenhos mecânico e elétrico. A constante dielétrica obtida foi de 5,75 e 4,9, e perda dielétrica de 0,05 e 0,12 na faixa de frequência de 2 a 20 GHz, respectivamente, à

temperatura ambiente. Diante desses resultados, os autores concluíram que a porcelana obtida é adequada para aplicações de isoladores elétricos.

Khorchani *et al.* (2018) desenvolveram estudos sobre mecanismo de condução elétrica e propriedades dielétricas do caulim quando sinterizado a elevadas temperaturas. Os autores observaram que após o tratamento térmico dos pós naturais ocorreu a cristalização majoritária da fase de mulita, cuja fase apresentou condução elétrica a partir de dois mecanismos de transporte: *correlated barrier hopping (CBH)* e *small polaron tunneling (SPT)*. Quando submetida a uma faixa de frequência de 0,1 a 1 KHz, o fator de perda diminuiu com a frequência, enquanto a constante de permitividade aumentou com a temperatura.

Da Silva *et al.* (2019) investigaram as propriedades dielétricas de espécimes obtidas a partir de composições contendo caulim e resíduos de alumina, sinterizadas em diferentes temperaturas. Foi identificada a presença das fases de mulita e cordierita para todas as composições, com o aumento da temperatura foi observado à redução na porosidade do material e, conseqüentemente uma redução nas perdas dielétricas. A temperatura de 1400 °C as amostras apresentaram tangente de perdas entre 0,02-0,04 a 100 kHz, cujos resultados estão dentro da faixa estabelecida para componente multifuncional em aplicações eletrônicas.

Pesquisa objetivando o desenvolvimento de porcelanas a partir de matérias-primas de baixo custo foi realizada por Belhouchet *et al.* (2019). Os autores utilizaram uma composição composta por caulim e quartzo da Argélia, feldspato da Espanha e resíduo de vidro. Quando sinterizada a 1100°C, foi identificado a formação das fases cristalinas de mulita, quartzo e anortita, sendo esta porcelana destinada a aplicação como isolante em alta tensão devido seu baixo valor de constante dielétrica.

O compósito de mulita/fase vítrea foi obtido a partir das mistura de uma argila caulinítica e resíduo de caulim (Grilo *et al.*, 2019). A finalidade do estudo foi avaliar as características dielétricas do material quando sinterizado a 1400°C. Foi observado que o material cerâmico apresentou cristais de mulita e fase vítrea, apresentando boas propriedades dielétricas. A 1,0 MHz o material exibiu uma constante dielétrica de 6,7 e perda dielétrica de 0,024, caracterizando este como potencial para aplicações eletrônicas.

Portanto, a partir do levantamento bibliográfico observou-se que composições à base de aluminossilicatos e alumina, quando submetidas a

tratamentos térmicos acima de 1000°C possuem uma estrutura formada majoritariamente pela fase mulita, tornando estes materiais candidatos potenciais para aplicações em componentes elétricos e eletrônicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: caulim e *ball clay* fornecidos pela empresa Rocha Minérios, localizada no município de Juazeiro do Norte, e, alumina com pureza de 98,87%, fornecida pela Treibacher Schleifmittel Brasil.

3.2. Metodologia

O fluxograma da Figura 2 apresenta as etapas do procedimento experimental adotados nesta pesquisa.

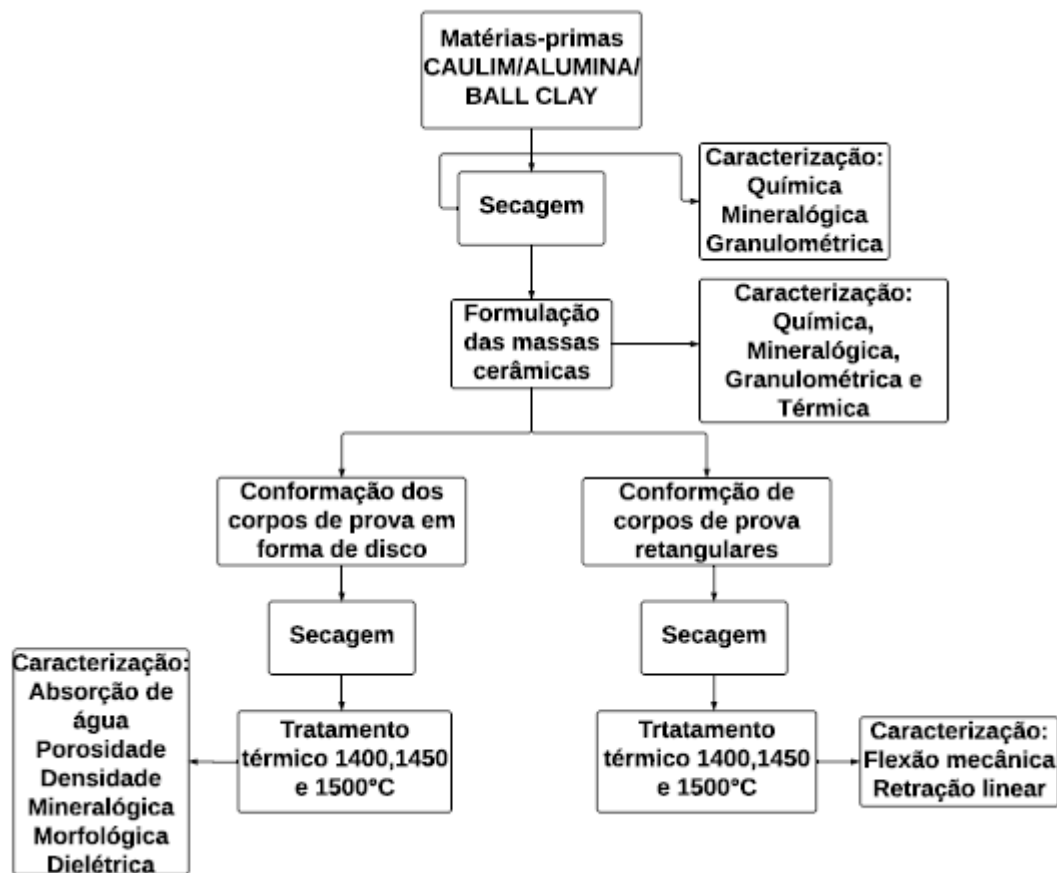


Figura 2 - Fluxograma apresentando as etapas do procedimento experimental da pesquisa.

A parte de caracterização química física e mineralógica das matérias-primas e composições, a conformação e caracterização dos corpos de prova foram realizadas nos Laboratórios de Tecnologia e Caracterização de Materiais, que fazem parte da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande. A caracterização dielétrica dos corpos de provas sinterizados foi realizada no Laboratório de Alta Tensão da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica, da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.1. Preparação das matérias-primas

As matérias-primas caulim, alumina e *ball clay* foram secas em estufa a 60°C por 24 horas, para, posteriormente, serem submetidas à caracterização química, mineralógica e granulométrica.

3.2.2. Caracterização das matérias-primas

Para a identificação dos óxidos existentes nas matérias-primas de forma semiquantitativa foi utilizado um equipamento de fluorescência de raios X, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU, sob atmosfera ambiente.

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes das matérias-primas, estas foram submetidas à análise mineralógica a partir da técnica de difração de raios X, utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 2 °/min, com ângulo 2θ variando de 5 a 60°. O programa Search Match: Untitled-XRD: Qualitative Analysis e as fichas cristalográficas JCPDS contidas no banco de dados PCPDFWin do programa XRD6000 do difratômetro foram utilizados para identificar e quantificar as fases cristalinas formadas após o processo de sinterização.

A análise granulométrica para determinar a distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas, foi realizada em um granulômetro de marca CILAS modelo 1064-LD. Foi utilizado um agitador Hamilton Beach N5000, com velocidade de 17.000 rpm durante 5 minutos, para preparação das dispersões a serem ensaiadas.

3.2.3. Formulação e caracterização das composições

Para a formulação das massas foi tomado como base o diagrama ternário do $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ a partir da composição química das matérias-primas. A Tabela 1 apresenta os teores de matérias-primas em porcentagem, utilizados para cada composição estudada.

Tabela 1- Teores (em%) das matérias-primas para cada composição.

Composição	Caulim (%)	Ball Clay (%)	Alumina (%)
A	75	-	25
B	60	25	15
C	50	25	25
D	50	35	15

A Figura 3 apresenta as composições identificadas no diagrama ternário do $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

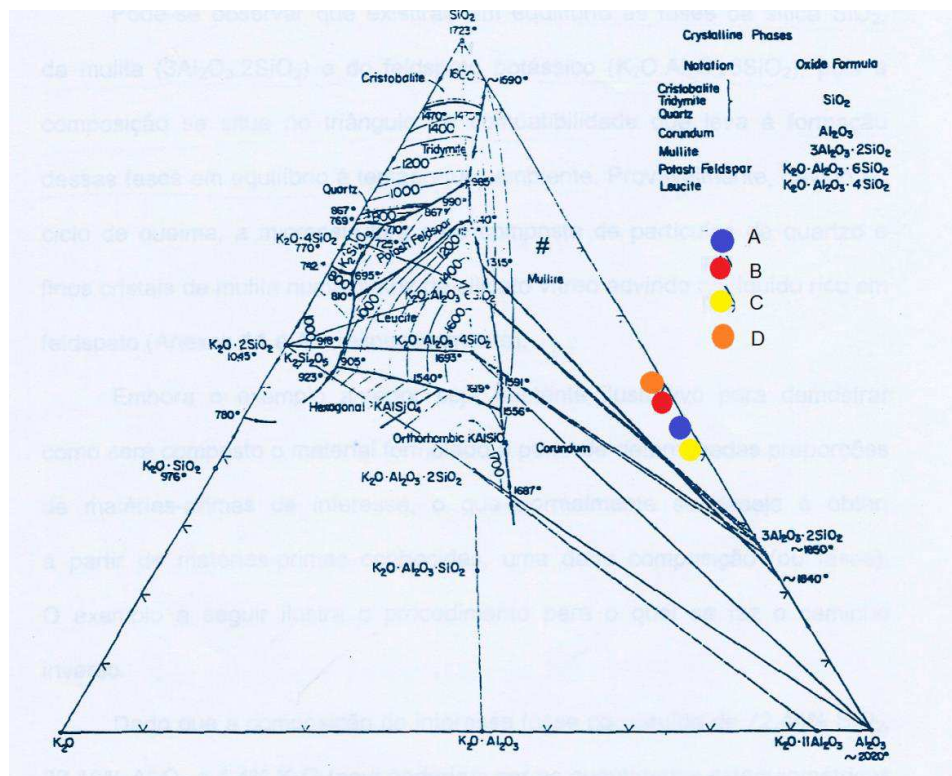


Figura 3 - Diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

Após a definição das composições, as massas foram homogeneizadas por 24 horas e, posteriormente, submetidas às caracterizações: química, mineralógica, granulometria, nos mesmos equipamentos e condições utilizadas para as matérias-primas. Foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) a partir de um sistema de análise térmica simultânea TA 60H Shimadzu, com temperatura máxima de 1300°C, taxa de aquecimento 10°C/min sob atmosfera de oxigênio.

- Conformação, tratamento térmico e caracterização dos corpos de prova

Os corpos de prova retangulares (50 mm x 15 mm x 5 mm), foram conformados pelo processo de prensagem, utilizando-se uma prensa da marca Servitech, modelo CT-335 e uma pressão de 19,6 MPa. Outros corpos de prova em forma de disco (50 mm x 3 mm), foram conformados, utilizando uma prensa hidráulica da marca SERVITECH – NANNETTI Fazenda-Itália, modelo SSN-EA e pressão de 19,6 Mpa.

Após o processo de conformação, as peças foram submetidas às etapas de secagem em estufa na temperatura de 110°C por 24 horas e sinterizados nas temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C, com taxa de 5°C/min, e patamar de queima de 60 minutos. O processo de queima foi realizado em forno da marca Fortelab, modelo ME-1700.

Foram avaliados aspectos mineralógicos, morfológicos das amostras. Em seguida, foram avaliadas as seguintes propriedades físicas e mecânicas: absorção de água, retração linear, porosidade aparente e resistência à flexão. Também foi avaliada as propriedades dielétricas.

3.2.4. Análise mineralógica

Para a análise mineralógica foi utilizado o equipamento citado no item 3.2.2, a partir da amostra moída passada em peneira malha ABNT n° 200 (0,074 mm).

3.2.5. Análise morfológica

A análise morfológica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu e modelo SSX-550, foram analisadas a superfície de fratura das amostras para observar a morfologia dos cristais de mulita. Os respectivos comprimento e diâmetro dos cristais de mulita foram medidos a partir do software Image J.

3.2.6. Absorção de água

Para obter os dados referentes à absorção de água foi utilizado a Equação 1.

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

AA: Representa a absorção de água (em %).

Pu: Peso do corpo de prova úmido em gramas.

PS: Peso do corpo de prova seco em gramas.

3.2.7. Retração linear

A retração linear foi obtida utilizando a Equação 2.

$$R_q (\%) = \frac{L_{11} - L_1}{L_1} \quad (2)$$

Sendo:

RQ: Corresponde às variações das dimensões lineares em porcentagem depois do processo de queima.

L1: representa o comprimento (em cm) do corpo de prova depois da secagem.

L11: corresponde ao comprimento (em cm) do corpo de prova depois da queima.

3.2.8. Porosidade aparente

A porosidade aparente foi obtida utilizando a Equação 3.

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \quad (3)$$

Sendo:

PA: Representa a porosidade aparente (em %)

P_u: Peso do corpo de prova úmido (em g)

P_s: Peso do corpo de prova seco (em g);

P_i: Peso do corpo de prova imerso (em g).

A porosidade aparente será a relação entre o volume de poros abertos e o volume total.

3.2.9. Resistência à flexão

Para a resistência à flexão utilizou-se uma máquina de ensaios mecânicos da Shimadzu Autograph AG-X, capacidade máxima de 5000N e velocidade de 0,5 mm/min. A resistência à flexão foi determinada utilizando a tensão de ruptura pela flexão aplicada em três pontos ao corpo de prova. Para o cálculo de tensão da ruptura foi utilizado a Equação 4.

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{P\lambda}{bh^2} \quad (4)$$

Sendo:

σ : Representa a tensão de ruptura à flexão (Kgf/cm²).

P: Carga atingida no momento da ruptura (Kgf).

λ : Distância entre os apoios (em cm).

b: Largura do corpo de prova (em cm).

3.2.10. Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas, constante dielétrica relativa (ϵ_r) e tangente de perdas ($\tan\delta$), dos corpos de prova com formato de disco foram avaliadas nas frequências de 0,1; 1; 10 e 100 kHz à temperatura ambiente usando uma ponte Schering, modelo TR-9701 TELMES.

A constante dielétrica (ϵ_r) e tangente perda ($\tan\delta$) foram medidas considerando um sistema de placas paralelas a partir das Equações 5 e 6:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (5)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6)$$

No qual C é a capacitância da amostra, d é a espessura da amostra, A é a área efetiva entre os eletrodos, e ϵ_0 é a constante de permissividade do espaço livre (8.85×10^{-12} F/m) (Almiral Mesa, 2009). A tangente de perdas dielétrica ($\tan\delta$) foi obtida diretamente pelo equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Matérias-Primas

4.2.1. Análise química

A Tabela 2 apresenta a composição química das matérias-primas caulim, alumina, *ball clay*.

Tabela 2 - Análise química das matérias-primas caulim, alumina e *ball clay*.

Matéria-prima	SiO₂	Al₂O₃	K₂O₃	Fe₂O₃	Outros óxidos	PF
Caulim	45,97	39,50	0,97	0,36	0,11	13,05
Alumina	-	98,87	0,01	-	0,17	0,81
<i>Ball clay</i>	51,07	25,91	3,79	2,79	3,59	13,11

*PF- Perda ao fogo.

Os dados apresentados na Tabela 2 revelaram que o caulim é constituído predominantemente por sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), com cerca de 45,97% e 39,50%, respectivamente, apontando pequenos teores de óxidos fundentes (K₂O₃ e Fe₂O₃). A perda de massa equivalente a 13,05 % pode ser relacionada à perda de água livre adsorvida e hidroxilas, assim, exibindo uma composição próxima aos valores teóricos da caulinita reportado na literatura, com teores de 46,54% de SiO₃, 39,55% de Al₂O₃ e 13,96% de H₂O (Barbatoa *et al.*, 2008).

A proporção de Al₂O₃/SiO₂ no caulim é equivalente a 0,86, valor insuficiente para obter uma composição próxima a estequiometria da mulita (3Al₂O₃.2SiO₂). Portanto, neste trabalho adicionou-se a alumina como fonte de óxido de alumínio a massa cerâmica contendo caulim, afim de alcançar maior proporção de Al₂O₃/SiO₂ para aumentar a quantidade da fase mulita.

Os dados da análise química revelaram que a alumina possui um elevado teor de pureza, apresentando 98,87% de Al₂O₃.

A *ball clay* apresentou maiores teores de SiO₂ em sua composição, valores de 51,07% e óxidos fundentes (K₂O₃ e Fe₂O₃).

4.2.1. Análise mineralógica

A Figura 4 apresenta os espectros de raios X das matérias-primas, antes do tratamento térmico.

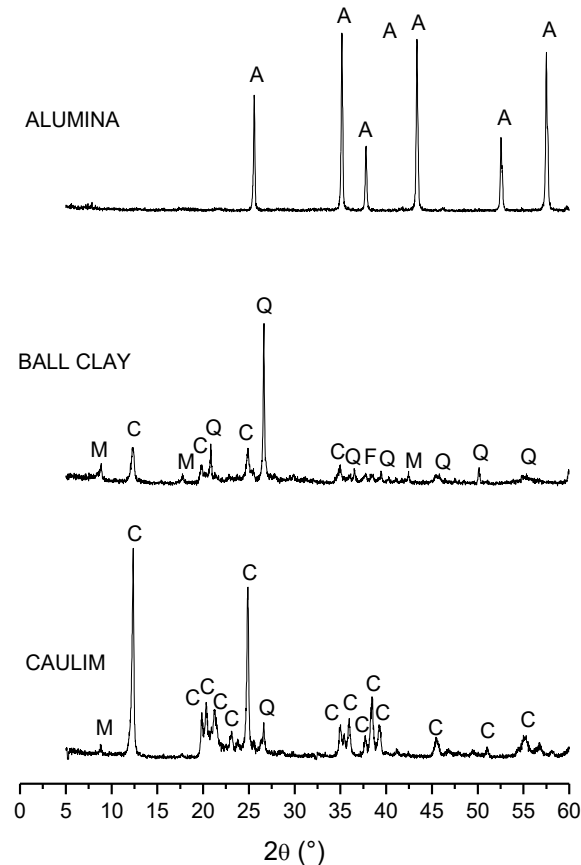


Figura 4 - Espectros de difração de raios X dos aluminossilicatos e alumina. C – Caulinita; Q – Quartzo; A – Alumina; M – Mica; F- Feldspato.

De acordo com os espectros de difração de raios X da Figura 4, observa-se que o caulim apresentou picos característicos da caulinita (JCPDS 78-2110), do quartzo (JCPDS 46-1045) e da mica (JCPDS 83-1808). A *ball clay* apresentou as fases cristalinas da caulinita, quartzo, mica e feldspato (JCPDS 84-0710). Para a alumina foi identificado apenas picos característicos da alumina (JCPDS 46-1212).

4.2.2. Análise granulométrica

Na Figura 5 encontram-se as respectivas curvas de distribuição do tamanho de partículas do caulim, da alumina e da *ball clay*.

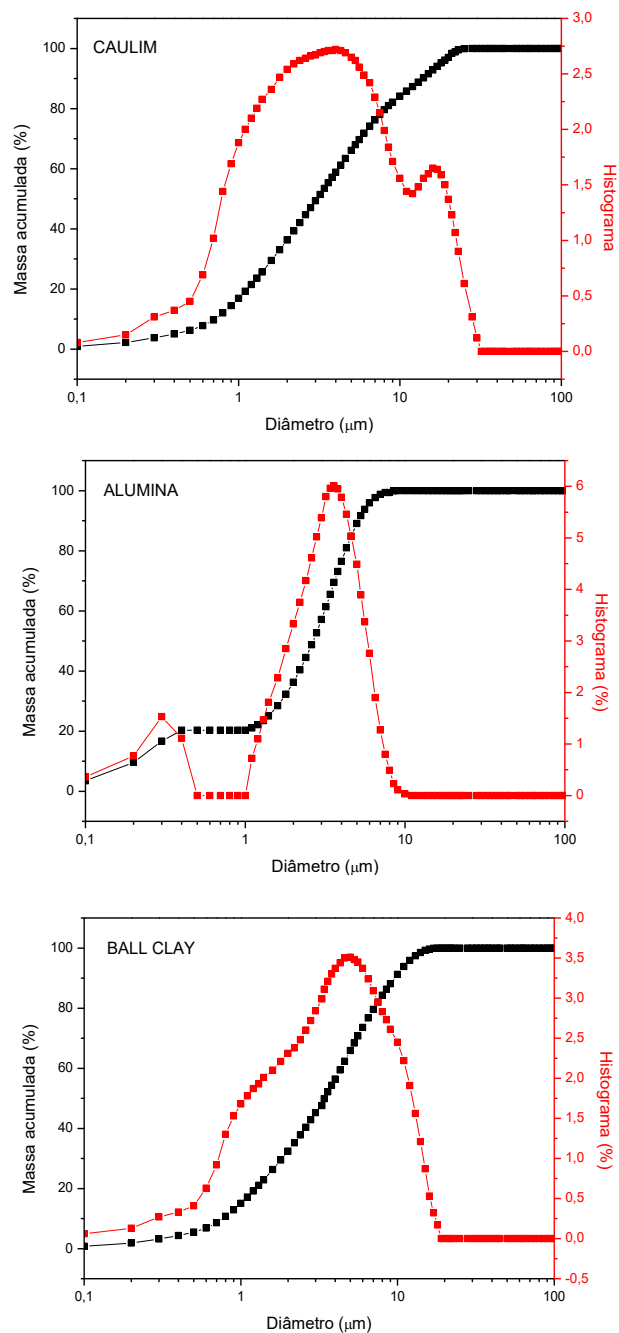


Figura 5 - Curvas de distribuição granulométrica das matérias primas.

A partir dos dados de distribuição do tamanho de partículas, foi observado que o caulim apresenta distribuição larga de partículas e aspecto bimodal. Os dados revelaram que 36,28% de fração de massa acumulada possui diâmetro menor que 2

μm ; 60,74% de fração de massa acumulada possui diâmetros entre 2 e 20 μm , e ~3% de massa acumulada possui diâmetro acima de 20 μm . As partículas apresentam um diâmetro médio de 5,17 μm , com $D_{10}= 0,71 \mu\text{m}$, $D_{50}= 3,06 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 13,85 \mu\text{m}$.

Para a alumina a curva de distribuição do tamanho das partículas apresentou uma distribuição relativamente estreita com aspecto bimodal, no 36,29% da fração de massa acumulada possui diâmetro menor que 2 μm ; e 63,71% da fração de massa acumulada possui diâmetro entre 2 e 20 μm , não possuindo fração de massa acumulada com diâmetro superior a 20 μm . Assim, observa-se que as partículas possuem, majoritariamente, diâmetro entre 2 e 20 μm . Os resultados mostraram um diâmetro médio das partículas de 2,70 μm , com $D_{10}= 0,20 \mu\text{m}$, $D_{50}= 2,66 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 5,10 \mu\text{m}$.

Em relação a *ball clay*, os dados de distribuição do tamanho de partículas revelaram uma distribuição larga de aspecto multimodal, no qual 32,43% da fração de massa acumulada apresentou diâmetro inferior a 2 μm e 67,57% de fração de massa acumulada com diâmetro entre 2 e 20 μm . As partículas apresentaram um diâmetro médio de 4,34 μm , com $D_{10}=0,77 \mu\text{m}$, $D_{50}= 3,41 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 9,54 \mu\text{m}$.

4.3. Caracterização das composições

4.3.1. Análise química

A Tabela 3 apresenta os dados da composição química das composições.

Tabela 3 – Dados da Análise química em porcentagem das composições A, B, C e D.

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Outros óxidos	*PF
A	38,28	48,78	0,66	0,03	-	12,00
B	39,25	45,15	0,82	1,39	2,23	11,16
C	35,05	50,87	1,36	0,09	1,91	10,00
D	41,73	42,50	0,98	1,73	2,04	11,02

PF- Perda ao fogo.

Observa-se a partir dos dados da Tabela 3 que as composições A, B, C e D são constituídas, predominantemente, por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), na qual a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ foi de 1,27, 1,15, 1,45 e 1,02, respectivamente, fator que favorecerá a formação da fase mulita a partir dos diferentes tratamentos térmicos. As composições B, C e D apresentaram maiores teores de óxidos fundentes, os quais podem acelerar o processo de multização. Esses resultados estão em conformidade com a análise química das matérias-primas (Tabela 2) e seus respectivos teores nas composições.

4.3.1. Análise mineralógica

A Figura 6 apresenta a análise mineralógica das composições antes do tratamento térmico.

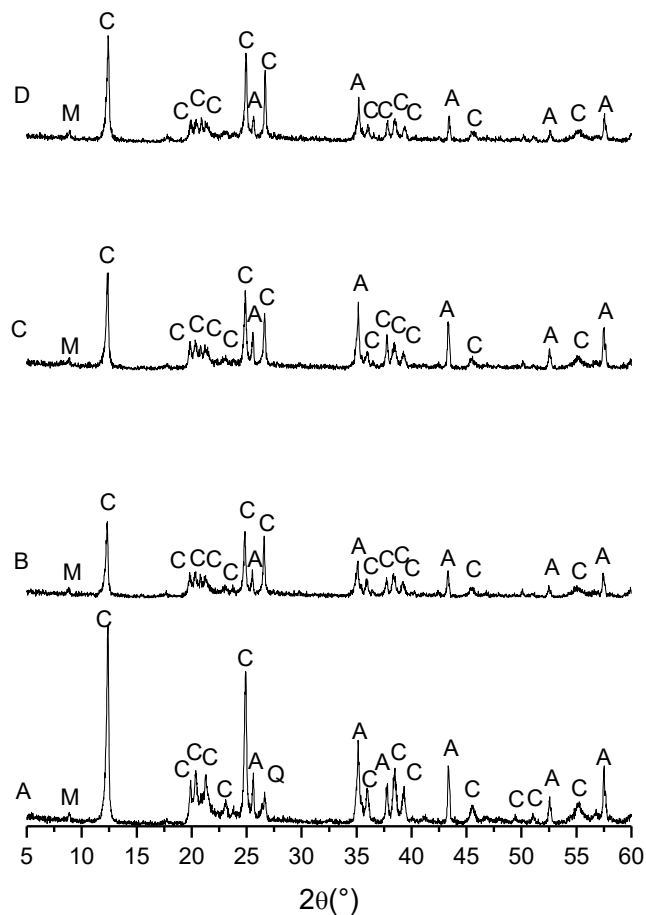


Figura 6 - Espectros de difração de raios X das composições A, B, C e D. C – Caulinita; Q – Quartzo; A – Alumina; M – Mica.

A partir dos dados da análise mineralógica foi possível identificar para a composição A a presença de picos das fases cristalinas de caulinita (JCPDS 78-2110), quartzo (JCPDS 46-1045), mica (JCPDS 83-1808) e alumina (46-1212). Para as composições contendo teores de *ball clay* observou-se a presença de caulinita, mica e alumina. Foram observadas alterações na intensidade dos picos para as composições estudadas. Desta forma, é possível afirmar que a incorporação da *ball clay*, em até 35% em peso e a variação do teor de caulim e alumina, provocou alterações consideráveis no perfil mineralógico da massa cerâmica.

4.3.2. Análise granulométrica das composições

Na Figura 7 encontram-se as respectivas curvas de distribuição do tamanho de partículas das composições A, B, C e D.

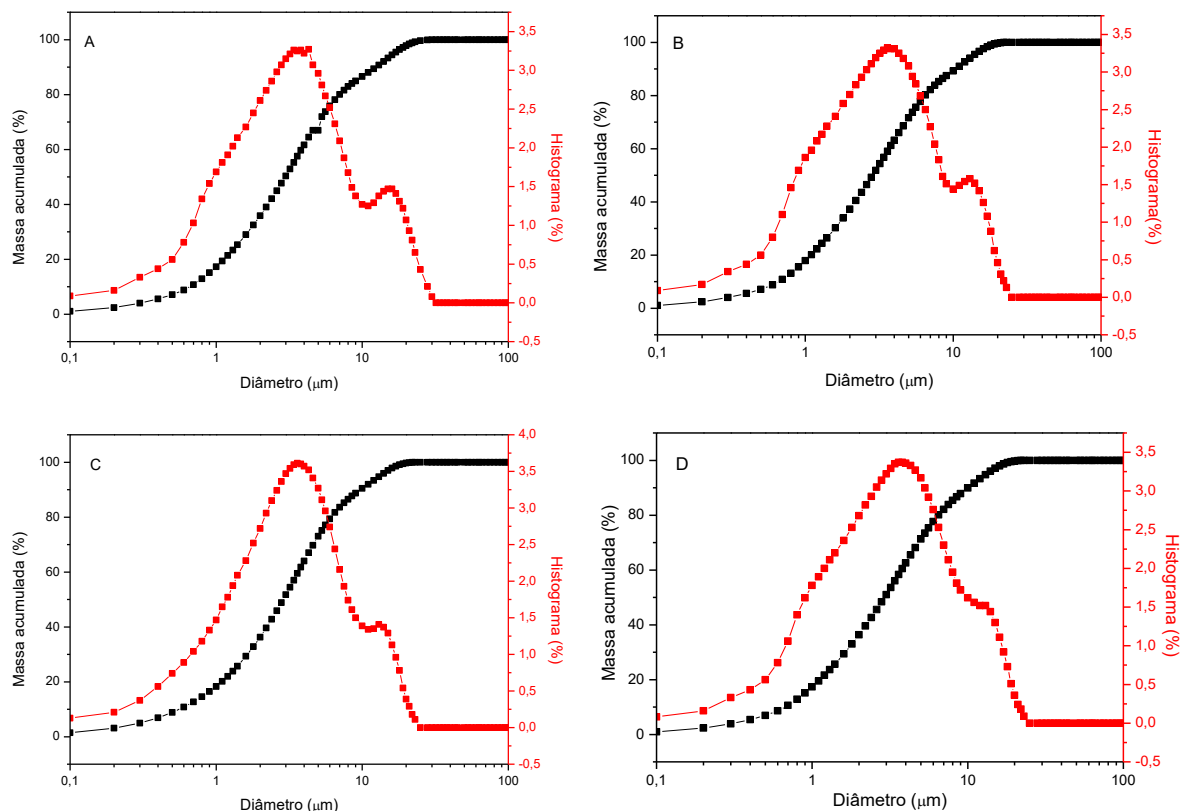


Figura 7- Curvas de distribuição granulométrica das composições.

A composição A apresentou uma curva de distribuição de tamanho de partículas com distribuição larga e aspecto multimodal, com 35,83% da fração de

massa acumulada apresentando diâmetro inferior a 2 μm ; 62,01% diâmetro entre 2 e 20 μm e 2,16% possui um diâmetro superior a 20 μm . As partículas apresentaram um diâmetro médio igual a 4,74 μm , com $D_{10}= 0,66 \mu\text{m}$, $D_{50}= 2,97 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 12,44 \mu\text{m}$.

A composição B apresentou uma distribuição de tamanho de partículas larga e aspecto multimodal, com 37,28% da fração de massa acumulada apresentando diâmetro inferior a 2 μm ; 62,35% diâmetro entre 2 e 20 μm e 0,37% possui um diâmetro superior a 20 μm . As partículas apresentaram um diâmetro médio igual a 4,23 μm , com $D_{10}= 0,66 \mu\text{m}$, $D_{50}= 2,86 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 10,42 \mu\text{m}$.

Para a composição C a apresentou uma distribuição de tamanho de partículas relativamente larga com comportamento bimodal. Os resultados da análise granulométrica mostraram que 36,27% da fração de massa acumulada possui diâmetro menor que 2 μm ; 63,40% diâmetro entre 2 e 20 μm e 0,33% diâmetro maior que 20 μm . O diâmetro médio das partículas foi de 4,10 μm , com $D_{10}= 0,56 \mu\text{m}$, $D_{50}= 2,88 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 9,73\mu\text{m}$.

Observou-se que para a composição D apresentou uma distribuição e tamanho de partículas relativamente larga com comportamento multimodal. Os resultados da análise granulométrica mostraram que 36,35% da fração de massa acumulada possui diâmetro menor que 2 μm ; 63,36% diâmetro entre 2 e 20 μm e 0,29% diâmetro maior que 20 μm . O diâmetro médio das partículas foi de 4,20 μm , com $D_{10}= 0,67 \mu\text{m}$, $D_{50}= 2,92 \mu\text{m}$ e $D_{90}= 10,03\mu\text{m}$.

4.3.3. Análise térmica

A Figura 8 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) das composições A, B, C e D.

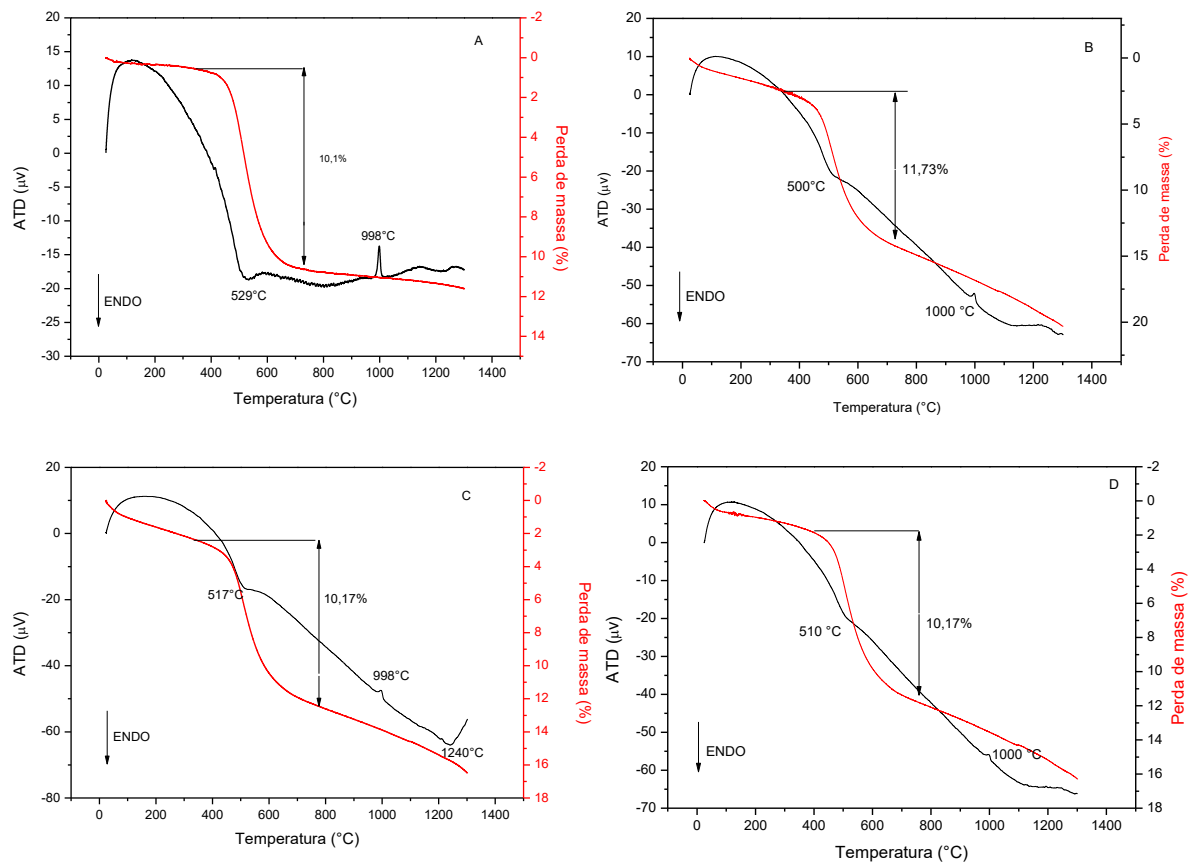


Figura 8 - Curvas de TG e ATD das composições.

De acordo com a Figura 8 pode-se observar que a composição A possui uma etapa de decomposição térmica na faixa de temperatura de 100 e 880°C. A perda de massa foi de aproximadamente 10,1%, a qual pode ser atribuída a desidroxilação do argilomineral caulinita presente na composição cerâmica. A curva ATD corrobora com os resultados apresentados pela curva TG, exibindo um pico endotérmico em 529°C, correspondente a desidroxilação da caulinita. Da Silva *et al.* (2016), que também analisaram o comportamento de composições contendo caulim e resíduo de alumina, observaram que na faixa de temperatura entre 450 e 600°C, ocorre a formação de uma fase desordenada denominada de metacaulinita, decorrente da decomposição térmica da caulinita. O pico exotérmico exibido pela curva ATD em aproximadamente 998°C, é característico da formação de espinélio e/ou nucleação dos primeiros cristais de mulita. Magliano e Pandolfelli (2010a), relacionam esse evento térmico ao mecanismo de multização primária, a partir da transformação da fase semelhante ao espinélio, a uma temperatura de aproximadamente 960°C.

Para a composição C é possível identificar uma etapa de decomposição térmica na faixa de temperatura de 300 e 880 °C, resultando em uma perda de massa equivalente a 10,17%, referente a perda de água livre e desidroxilação da caulinita. Conconi *et al.* (2019) ao estudarem o comportamento térmico do caulim, atribuíram a perda de massa química da água de aproximadamente 8,5% na faixa de 450 - 750°C. Os resultados mostrados pelas curvas ATD corroboram com a curva TG, apresentando dois picos endotérmicos. A curva ATD apresenta um pico exotérmico a temperatura de ~ 998°C que é característico da nucleação dos primeiros cristais de mulita.

Comportamento semelhante observa-se para as curvas termogravimétricas das composições B e D. Foi identificado uma etapa de decomposição térmica na faixa de temperatura de ~ 480 e ~880°C, compreendendo em uma perda de massa de aproximadamente 11,73 % e 10,17 %, respectivamente, que pode ser relacionado à desidroxilação da caulinita. Ambas as curvas de ATD apresentam um pico exotérmico a temperatura de ~1000 °C.

4.4. Caracterização das Composições Após o Tratamento Térmico

4.4.1. Análise mineralógica

A Figura 9 apresenta os espectros de difração de raios X das composições após tratamento térmico nas temperaturas de 1400, 1450 e 1500 °C. Na Tabela 4 estão os resultados da quantificação das fases cristalinas formadas.

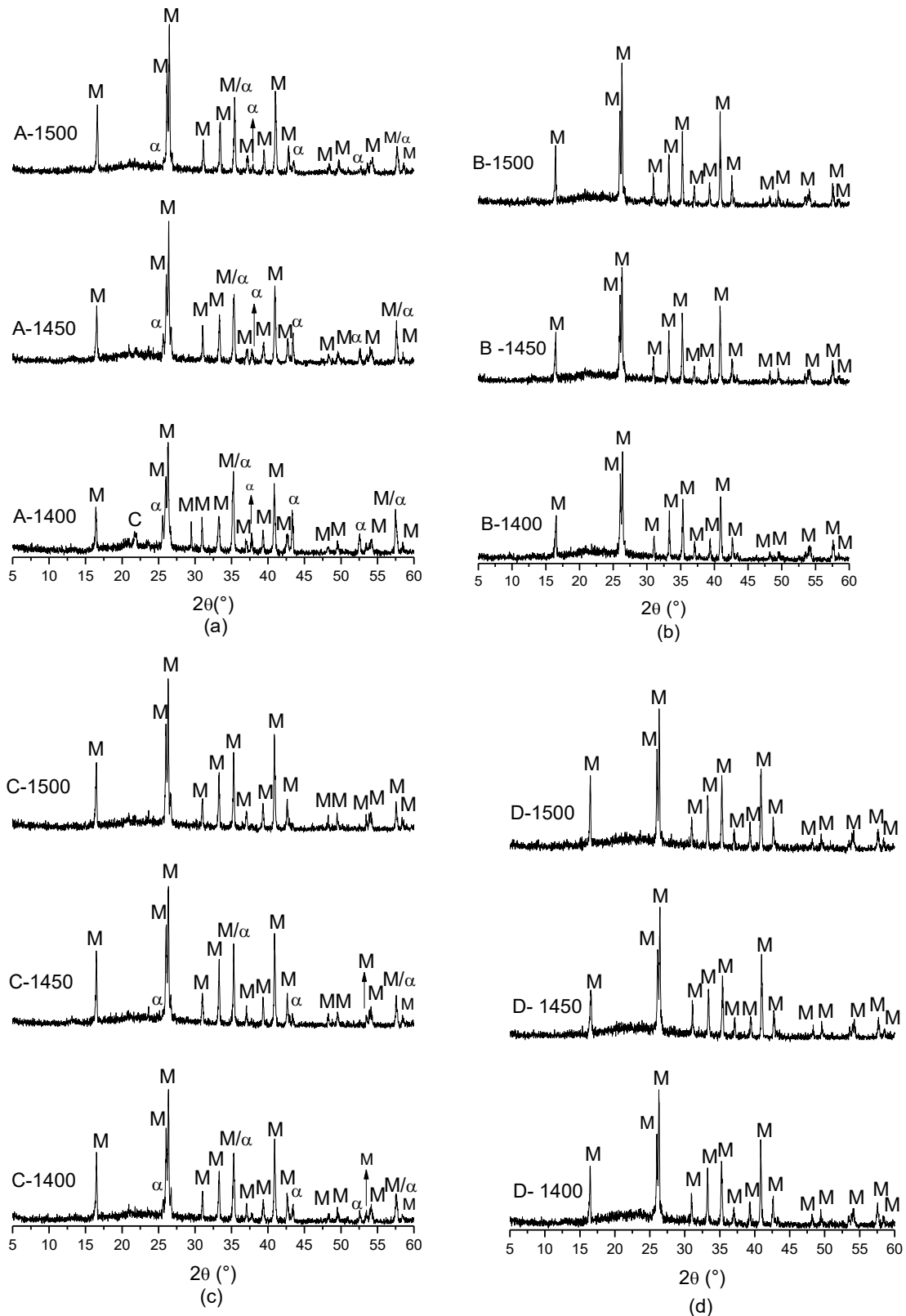


Figura 9 - Espectros de difração de raios X das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) submetidas a temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C. M - Mulita; α - Alumina; C - Cristobalita.

Observa-se que a composição A apresenta picos característicos das fases mulita (JCPDS 79-1276), alumina- α (JCPDS 10-0173) e cristobalita (JCPDS 82-0512). Para as composições B e D foram observadas apenas a fase mulita e bandas características da fase amorfa. A composição C apresentou picos característicos de mulita e α -alumina. Além disso, constatou-se que o aumento da temperatura provocou uma redução significativa da intensidade dos picos de α -alumina e um aumento na intensidade dos picos de mulita. As composições com maior quantidade de óxidos fundentes apresentaram picos de mulita de maior intensidade, o que pode estar relacionado à taxa de dissolução da alumina (Al_2O_3) e menor viscosidade da fase líquida, comportamento também observado por Xu *et al.* (2015). As amostras apresentaram duas reflexões de mulita de $2\theta \sim 26^\circ$, as quais são atribuídas à presença de mulita ortorrômbica (mulita secundária), obtida a partir de aluminossilicatos (Alves *et al.*, 2016). A fase amorfa localizada da banda 2θ na faixa de 15 a 30° para todas as amostras é atribuída a decomposição parcial do quartzo.

Tabela 4 - Porcentagem de fases cristalinas (M – Mulita; C- Cristobalita e A - Alumina (α - Al_2O_3)) e grau de cristalinidade das composições (em%) seguintes tratamento térmico a 1400, 1450 e 1500°C.

Composição	Mulita	Alumina	Cristobalita	Cristalinidade
A-1400	64,3	21,9	1,2	87,4
B-1400	70,5	-	-	70,5
C-1400	72,1	10,4	-	82,6
D-1400	76,3	-	-	76,3
A-1450	67,6	21,0	-	88,7
B-1450	73,6	-	-	73,6
C-1450	72,0	4,0	-	76,1
D-1450	71,8	-	-	71,8
A-1500	75,0	6,6	-	81,6
B-1500	82,6	-	-	82,6
C-1500	88,2	-	-	88,2
D-1500	73,7	-	-	73,7

A partir dos dados apresentados na Tabela 6, é possível observar de uma forma geral, que as porcentagens da fase mulita aumentam com o aumento da

temperatura. Segundo Magliano e Pandolfelli (2010b), a mulita é obtida pela reação entre a sílica e a alumina em altas temperaturas, pois com o aumento da temperatura ocorre a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Quando submetido a temperaturas superiores a 1440°C, é liberado no sistema um maior teor de íons de alumínio da alumina, permitindo que os íons de silício sejam redissolvidos até que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida.

A composição A quando submetida a 1400 °C apresentou a fase cristobalita e com o aumento da temperatura, observou-se que essa fase desapareceu, enquanto a α -alumina foi consideravelmente reduzida. Para as composições B e D que apresentaram menor teor de alumina em sua composição (Tabela 4), foi identificada apenas a fase cristalina de mulita e fase amorfa, comportamento semelhante foi observado Khorchani *et al.* (2018). Para a composição C, foi observada a presença da fase de alumina até 1450°C, desaparecendo com o aumento da temperatura até 1500°C, aumentando a quantidade de mulita.

4.4.2. Análise morfológica

A Figura 10 apresenta as micrografias obtidas a partir da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas das composições A, B, C e D, quando submetidas ao tratamento térmico à 1400°C, taxa de 5°C/min e patamar de 60 minutos.

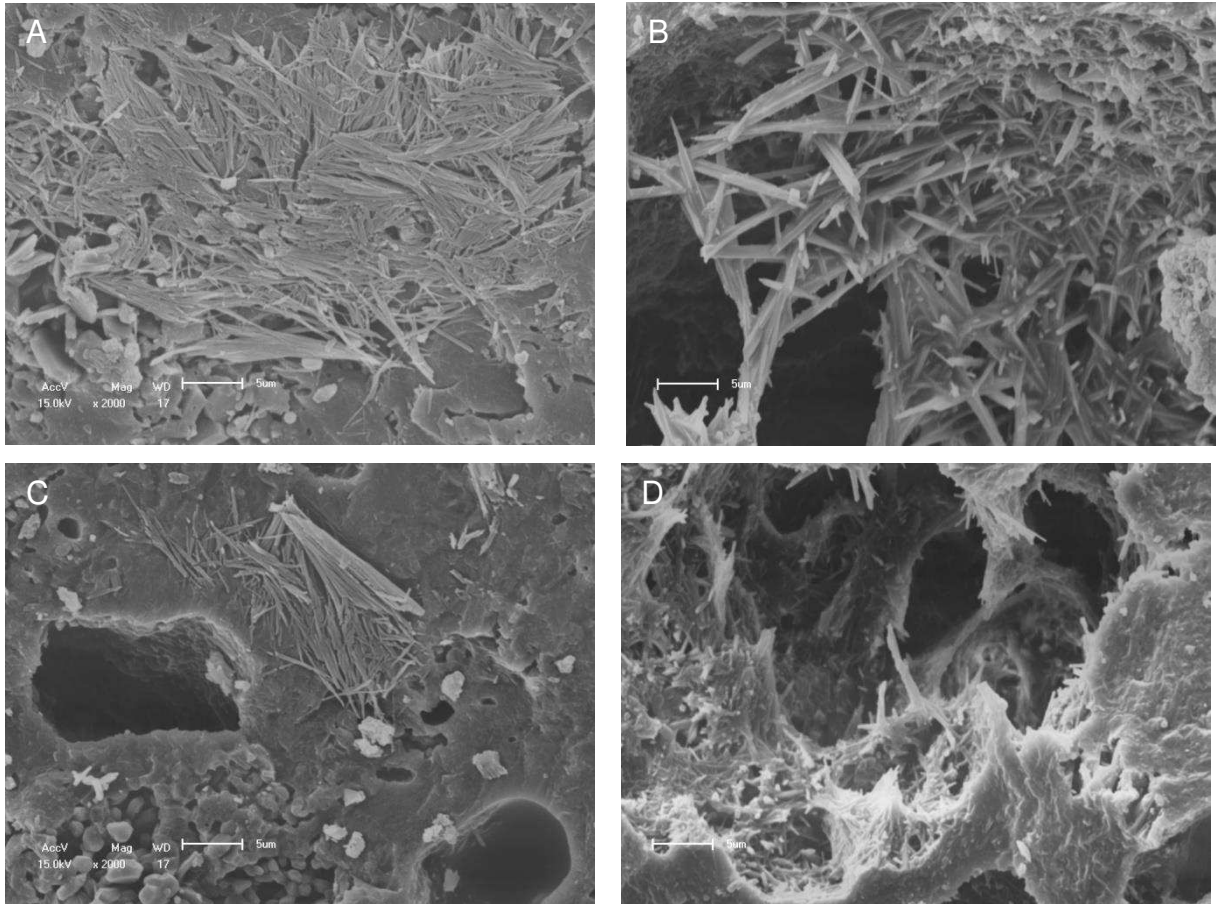


Figura 10 - Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) quando submetida a 1400 °C.

A Figura 11 apresenta as micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A, B, C e D, quando submetidas ao tratamento térmico à temperatura de 1450°C, taxa de 5°C/min e patamar de 60 minutos.

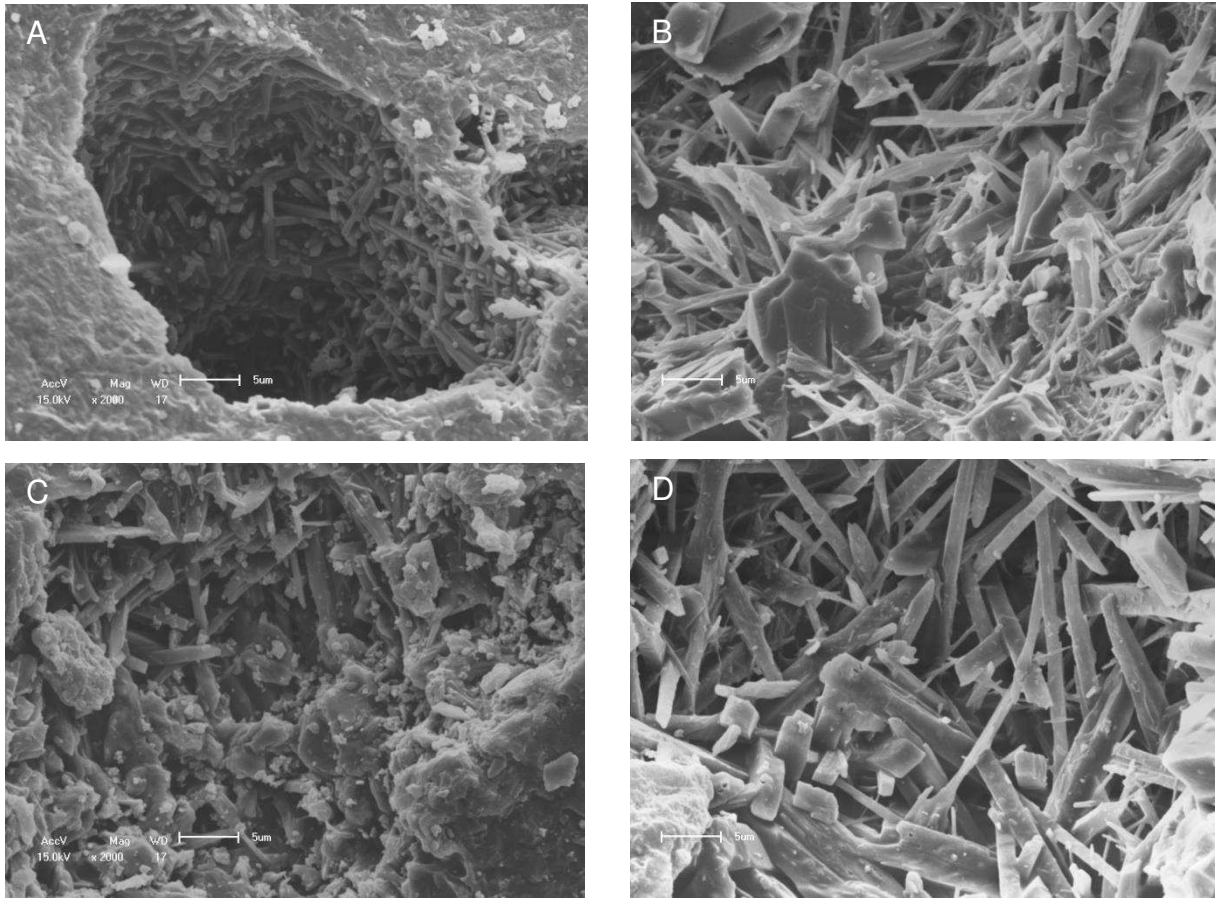


Figura 11 - Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) quando submetida a 1450 °C.

A Figura 12 apresenta as micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A, B, C e D, quando submetidas ao tratamento térmico à temperatura de 1500°C, taxa de 5°C/min e patamar de 60 minutos.

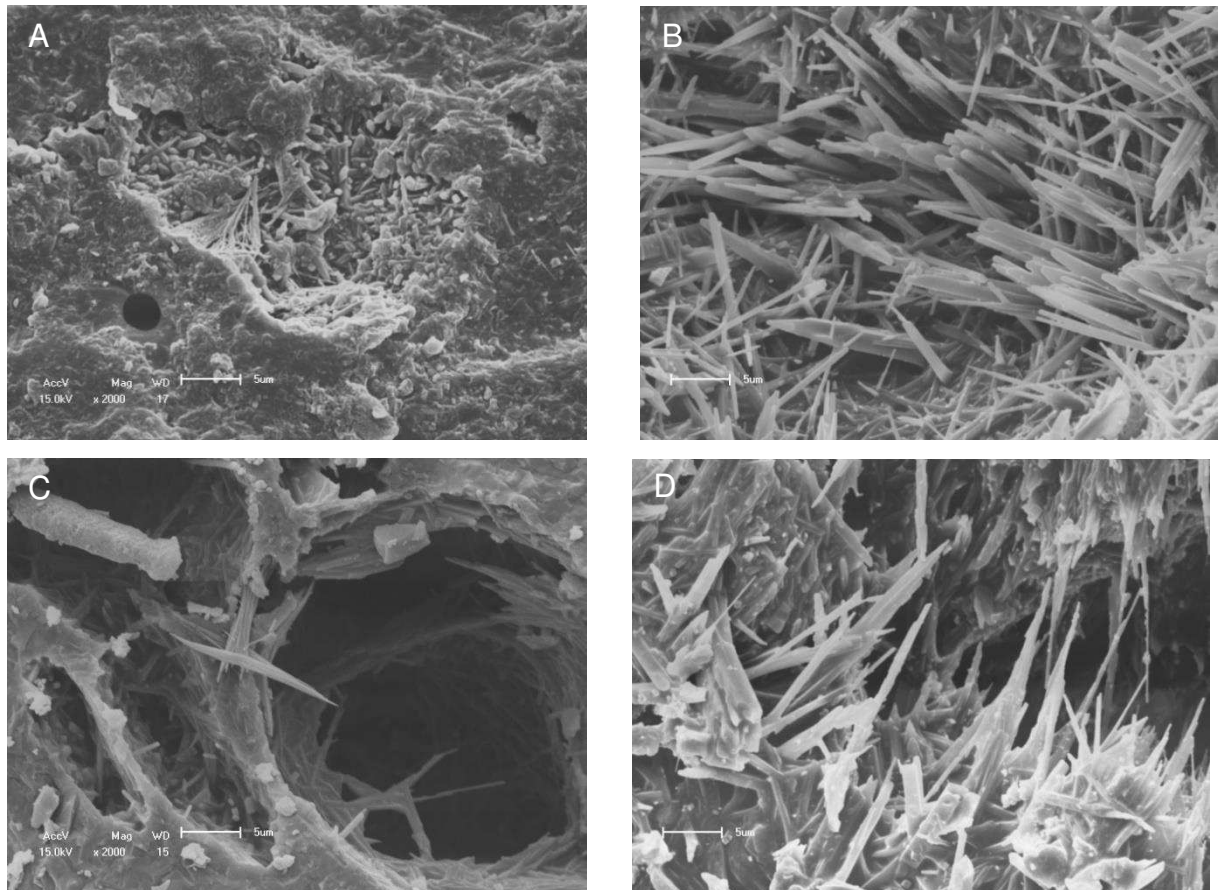


Figura 12 - Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas obtidas a partir das composições A (a), B (b), C (c) e D (d) quando submetida a 1500 °C.

A Tabela 5 mostra o comprimento e o diâmetro médio dos cristais de mullita.

Tabela 5 - Tamanho (μm) dos cristais de mullita.

Composição	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)
A-1400	5,16	0,15
B-1400	6,18	0,27
C-1400	6,25	0,19
D-1400	3,55	0,24
A-1450	4,43	0,45
B-1450	8,82	0,49
C-1450	6,19	0,67
D-1450	10,29	0,93
A-1500	5,59	0,24

B-1500	10,34	0,60
C-1500	7,76	0,43
D-1500	11,12	0,42

As imagens obtidas por MEV apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12 permitem identificar a formação de cristais de mulita secundária com morfologia acicular semelhante ao de uma agulha para todas as composições nas diferentes temperaturas de sinterização. As composições B, C e D, as quais possuem maior teor de óxidos fundentes (Tabela 3), principalmente o óxido de ferro, apresentaram cristais de mulita de maior tamanho. Essas composições também apresentaram menor diâmetro médio de partículas, que também interfere nos processos de nucleação e crescimento dos cristais de mulita. Partículas menores implicam em maior área superficial específica e maiores reatividades, favorecendo o processo de dissolução dos íons de alumínio nos íons de silício, proporcionando crescimento dos cristais de mulita pelo mecanismo de precipitação por dissolução. Alguns pesquisadores como Temuujin *et al.* (1998) relacionaram o processo de mulitização com o tamanho das partículas dos pós.

A cinética de formação e crescimento dos cristais de mulita durante o processo de sinterização é parcialmente relacionada à quantidade de óxidos fundentes presentes na composição, visto que esses óxidos aceleram a formação da fase líquida, de modo que a taxa de dissolução da Al_2O_3 aumenta favorecendo a formação de mulita. Além disso, a presença do óxido de ferro favorece a formação de fase líquida no sistema a temperaturas mais baixas e reduzindo a viscosidade da fase (Xu *et al.*, 2015).

Os pesquisadores Kool *et al.* (2015) obtiveram resultados semelhantes aos desenvolvidos nesse estudo quando sinterizada a mistura de pós de caulim com alumina a temperaturas na faixa de 1200-1400°C. Os autores identificaram que a microestrutura do material após o tratamento térmico apresentou formação de mulita secundária de morfologia acicular com grãos equiaxiais de mulita e plaquetas de alumina, assim como observado nas micrografias de MEV às composições estudadas.

4.4.3. Caracterização Tecnológica dos Corpos de Prova

A Figura 13 apresenta os resultados de absorção de água e porosidade aparente (%) para as composições A, B, C e D sinterizadas nas temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C.

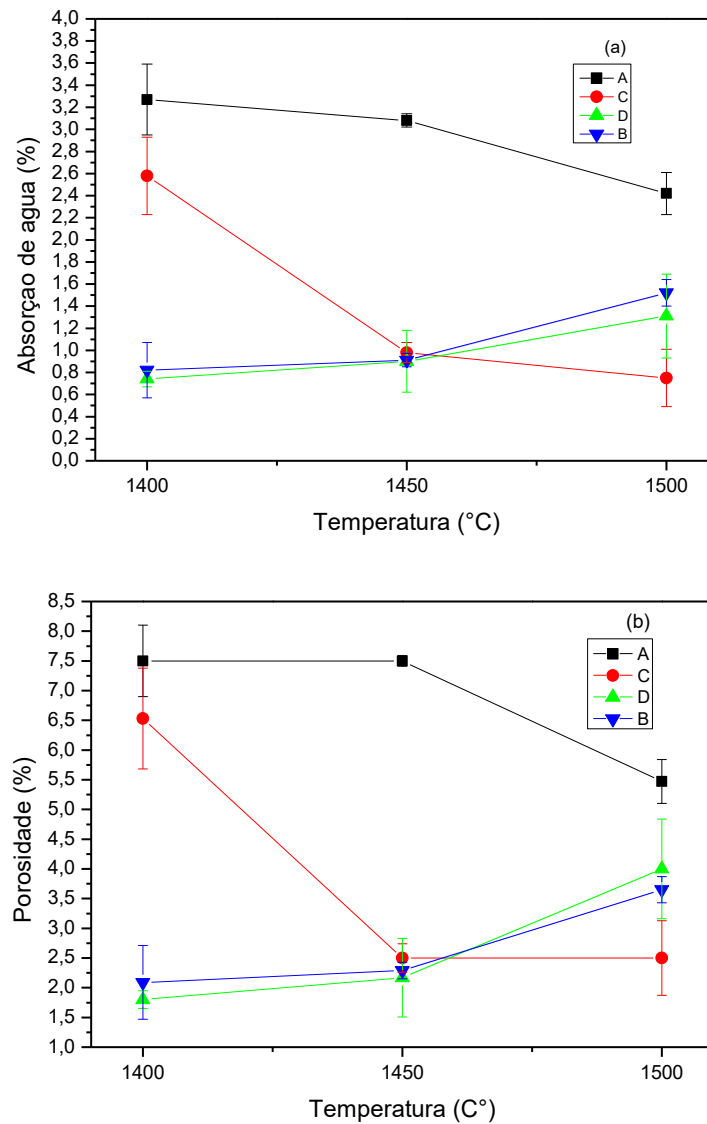


Figura 13 - Absorção da água (a) e porosidades aparente (b) em função da temperatura de sinterização para as composições A, B, C e D.

Observou-se que as composições contendo maior teor de fundentes apresentaram menor porosidade para todas as temperaturas analisadas.

As composições A e C apresentaram maior porosidade a 1400°C e redução mais significativa dessa propriedade com aumento da temperatura para 1500°C. Essas duas composições por apresentam maior proporção de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e menor teor de Fe_2O_3 (Tabela 3), necessitam de temperatura mais alta (1500°C) para aumentar a densificação durante o processo de sinterização. Para as composições B e D, foi observado um aumento na porosidade à 1500°C, mesmo comportamento também foi identificado por Kasrani *et al.* (2016) quando utilizado caulim, feldspato e quartzo. Esse efeito, que pode estar relacionado às transformações e intensificação das fases formadas, nesta temperatura apenas apareceram picos de mulita (Figura 9), provavelmente a alumina reagiu com sílica, formando cristais de mulita alongados. Outro fato que também pode justificar o aumento da porosidade é o maior teor de óxido de ferro (Tabela 3) nessas composições. Esse óxido muda para Fe_3O_4 e gera O_2 a temperaturas elevadas. Chen e Tuan (2001), que também investigaram o comportamento térmico de formulações contendo caulim, relacionaram o aumento do tamanho dos poros nessa faixa de temperatura com essa reação.

A Tabela 6 apresenta os dados de densidade aparente das composições A, B C e D após o tratamento térmico.

Tabela 6 - Densidade das composições A, B, C e D após tratamento térmico.

Composição	Densidade Aparente (g/cm³)
A-1400	2,30
A-1450	2,48
A-1500	2,26
B-1400	2,56
B-1450	2,51
B-1500	2,40
C-1400	2,53
C-1450	2,54
C-1500	2,50
D-1400	2,49
D-1450	2,40
D-1500	2,29

Após o tratamento térmico observa-se que as composições quando sinterizadas a temperatura de 1500°C, apresentaram uma redução na densidade. Comportamento semelhante foi observado por Chen e Tuan (2001), quando obtiveram corpos mulíticos a partir de caulim, os quais relataram que a presença de 1% de teor de óxido de ferro na composição química do caulim poderia ser responsável por provocar “inchamentos” durante o processo de tratamento térmico a 1500°C, devido à liberação de O₂ pela reação de Fe₂O₃ a Fe₃O₄, com subsequente diminuição da densidade aparente. Aumentando, assim, o número e tamanho dos poros, devido à liberação dos gases aprisionados durante o tratamento térmico.

Estudos realizados por Schuller *et al.* (2008) revelaram que corpos cerâmicos obtidos a partir da alumina de elevada pureza possuem menor densidade com o aumento da temperatura devido ao crescimento e coalescimento de poros.

A Figura 14 apresenta os resultados de retração linear (%) em função da temperatura de sinterização de 1400, 1450 e 1500°C.

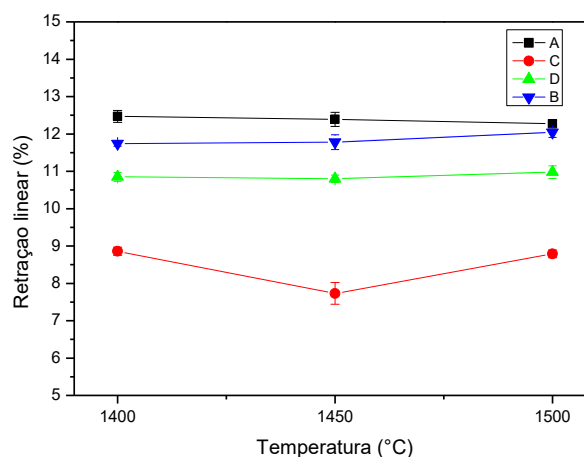


Figura 14 - Retração linear (%) em função da temperatura de sinterização, para as composições A, B, C e D.

Foi observado maior retração linear de queima para as cerâmicas obtidas a partir das composições contendo *ball clay*. A variação nos valores obtidos para retração linear pode estar relacionada a um efeito de empacotamento diferencial após o processo de conformação.

Segundo a literatura o comportamento de retração linear do material obtido a partir de aluminossilicatos e alumina quando submetido a elevadas temperaturas, pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas da caulinita, das fases de alumina de transição e ao mecanismo de fase líquida rica em sílica e alumina, apresentando comportamento de desaceleração da retração linear com o aumento da temperatura devido ao efeito da barreira, reação que pode ser compreendida pelo aumento no teor de mulita de forma a estagnar o processo de retração linear (Medeiros *et al.*, 2016b).

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão, mostrando a variação de tensão de ruptura em função da temperatura para as composições estudadas.

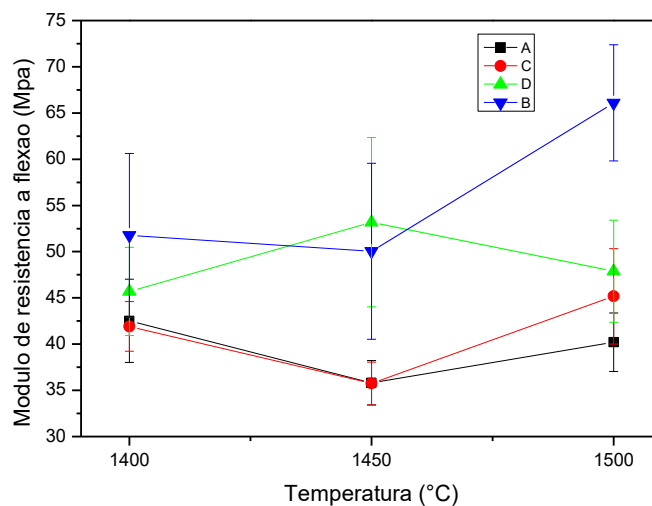


Figura 15 - Módulo de resistência à flexão em função da temperatura de sinterização, para as composições A, B, C e D.

De maneira geral, os melhores resultados foram observados para a temperatura de 1500°C, o que pode estar relacionada à maior quantidade da fase mulita formada. A melhora na resistência mecânica pode estar relacionada à diferença no coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e as partículas dispersas (mulita e quartzo) que podem gerar tensões compressivas na matriz vítrea, além disso, a presença de partículas dispersas pode interferir no caminho de propagação das fissuras (Carbajal *et al.*, 2007).

Em geral, os menores resultados foram observados para as amostras obtidas com a composição A, que apresentaram a menor quantidade de mulita, maior porosidade e menor tamanho de cristais que, segundo Tucci *et al.* (2007) deveriam apresentar tamanho adequado para favorecer o entrelaçamento, o que interfere na resistência mecânica. Pode-se observar também que os espécimes obtidos a partir das composições B e D apresentaram os melhores resultados para as temperaturas de 1400 e 1450°C, os quais podem estar relacionados, principalmente, à menor porosidade e à presença da fase mulita em maior quantidade (Figura 13). Os espécimes obtidos a partir a composição C apresentaram os menores valores de resistência mecânica para a temperatura de 1450°C, cujo comportamento pode estar relacionado ao maior teor de K₂O (Tabela 4) que favorece a formação da fase amorfa. Menezes *et al.* (2007) realizaram uma pesquisa para obter mulita usando resíduo de caulim e alumina como precursores sinterizados a temperatura de 1450°C. Os autores obtiveram resultados de resistência à flexão próximos aos obtidos neste trabalho para a temperatura de 1400°C.

Para a amostra D, não foi observado aumento significativo da resistência mecânica nas amostras submetidas a 1500°C, essa amostra apresentou maior teor de óxidos fundentes, o que pode ter favorecido o crescimento de cristais, com morfologia da agulha. Em temperaturas mais altas, as agulhas de mulita ficam grosseiras, levando a um número menor de agulhas maiores. As agulhas maiores não se entrelaçam tão eficientemente quanto as menores e resultando numa diminuição da resistência (Tucci *et al.*, 2007).

4.4.4. Caracterização Dielétrica

A Figura 16 apresenta os resultados da caracterização dielétrica das composições A, B, C e D após o tratamento térmico nas temperaturas 1400, 1450 e 1500 °C, apresentando resultados da constante dielétrica e tangente de perdas em função das frequências 0,1; 1; 10 e 100 kHz.

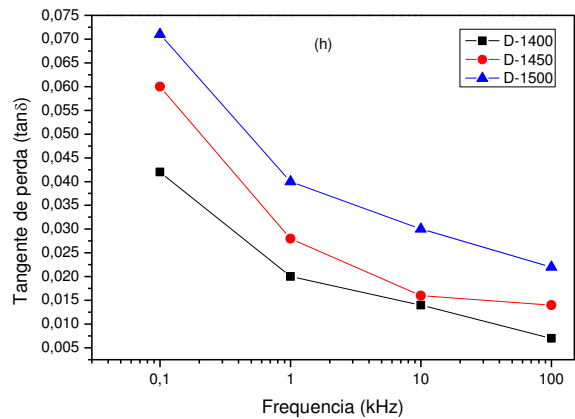
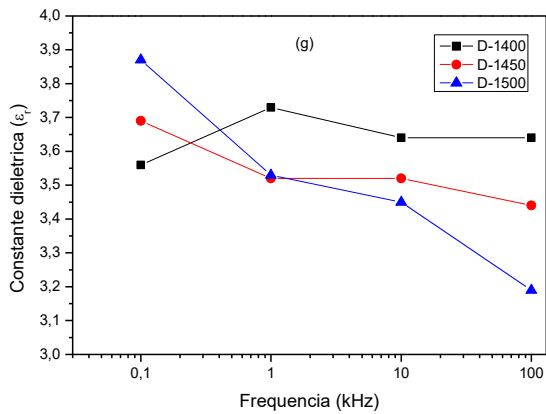
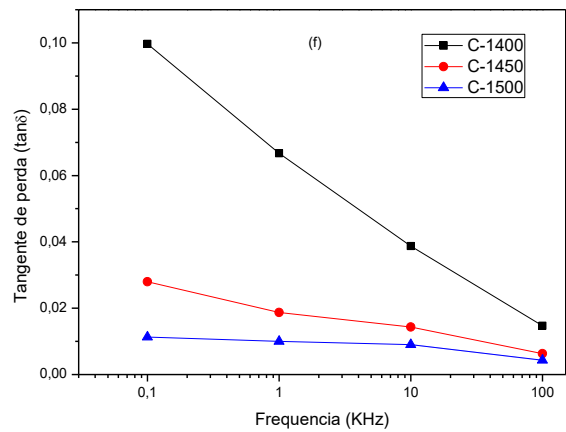
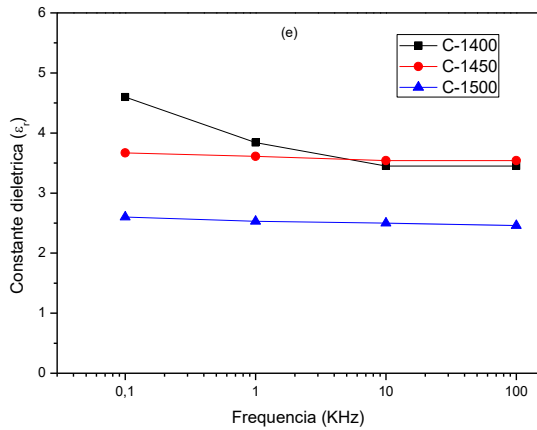
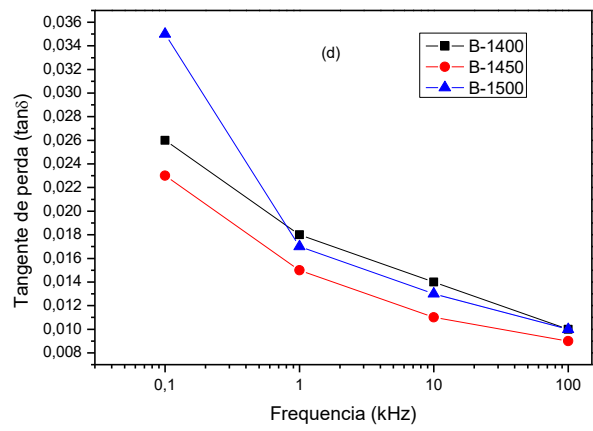
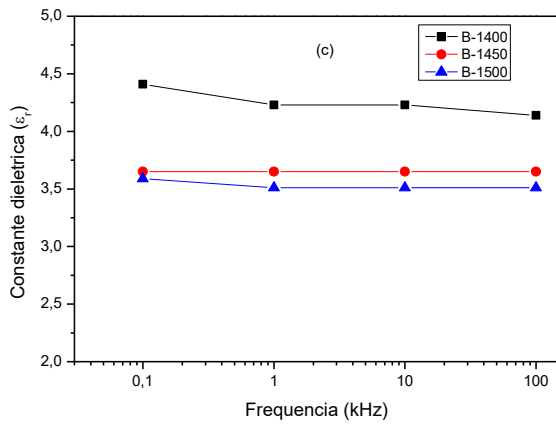
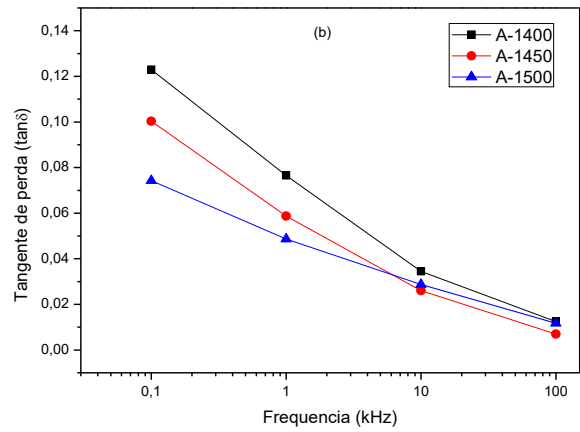
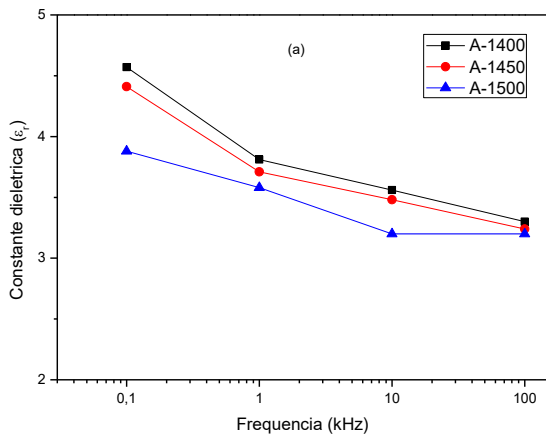


Figura 16 - Constante dielétrica e tangente de perdas em função da frequência; (a e b) composição A; (c e d) composição B; (e e f) composição C; (g e h) composição D.

Os valores da constante dielétrica relativa (ϵ_r) reduziram com o aumento da frequência e foram menores para as amostras submetidas às maiores temperaturas de sinterização. Destaca-se para as composições B e D que para a frequência acima de 1 kHz a constante de perda tende a se estabilizar. Segundo Roy *et al.* (2013) o comportamento apresentando para baixas frequências pode ser atribuído as polarizações eletrônica, atômica, iônica, interfacial, no entanto, para as frequências mais altas pode estar relacionado à polarização eletrônica, as quais são orientadas com o campo elétrico na faixa de frequência mais baixa, mas em elevada frequência, os dipolos internos individuais que contribuem para a constante dielétrica não podem se mover (Paul *et al.*, 2014). Da Silva *et al.* (2019) relacionaram a redução da constante dielétrica para compósitos de mulita com a polarização eletrônica e energia acumulada nas interfaces das fases presentes no sistema.

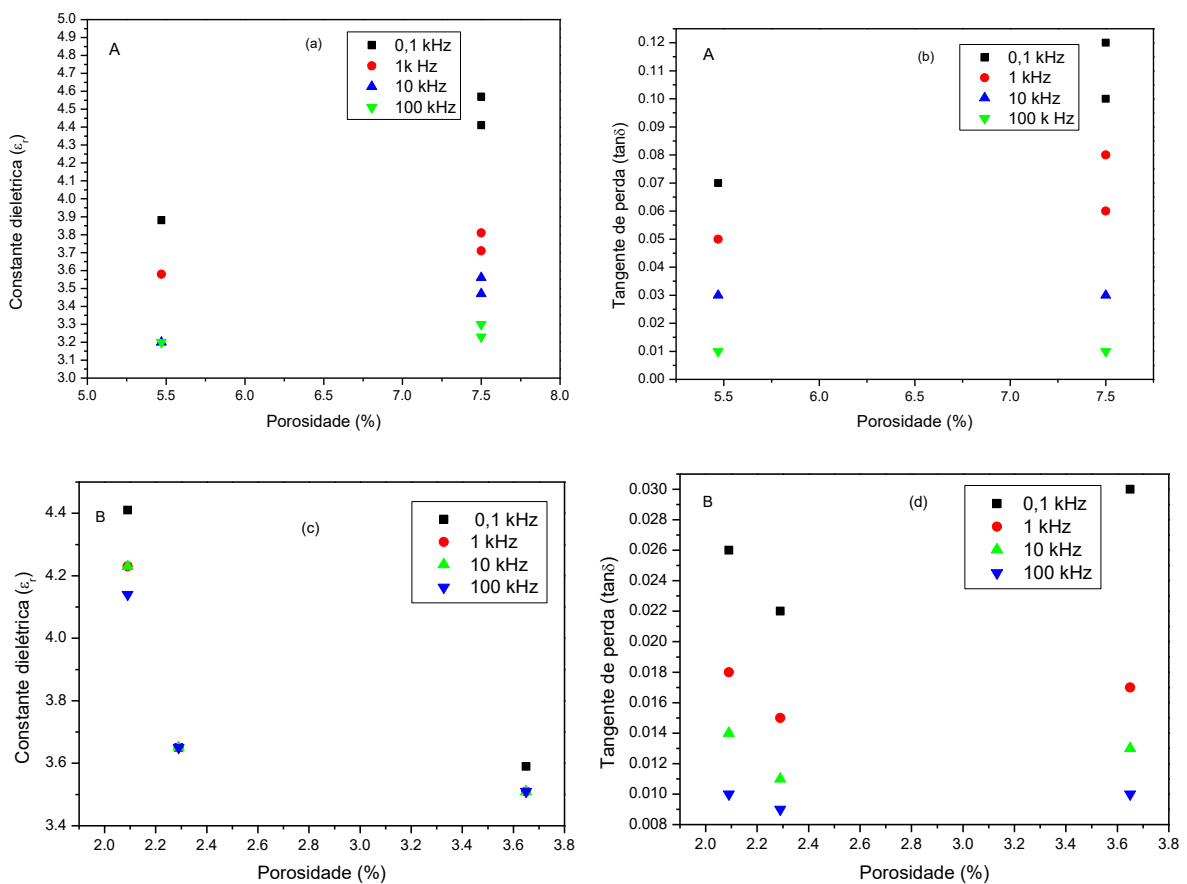
Observa-se que os valores da constante dielétrica foram menores para as amostras submetidas a temperaturas mais altas, cujo comportamento pode estar relacionado, provavelmente, às fases e suas quantidades, bem como ao tamanho dos grãos. Segundo Chaudhuri e Sarkar (2000) que investigaram o comportamento dielétrico de porcelanas, a constante dielétrica é uma variável que depende da quantidade das fases de mulita, quartzo, cristobalita e fase vítrea. Os autores observaram um comportamento parabólico, o valor da constante aumentou até um valor máximo e reduziu com o aumento da quantidade de mulita e quartzo, no entanto, para a cristobalita e fase vítrea foi observado comportamento oposto, ressaltando a complexidade da influência das fases formadas sobre as propriedades dielétricas. Os pesquisadores também enfatizam que os contornos entre os cristais de mulita são considerados caminhos que permitem a dissipação da corrente elétrica na amostra.

Verifica-se que os maiores valores de ϵ_r foram observados para a frequência de 0,1 kHz. As composições sinterizadas a 1400°C apresentaram constante dielétrica na faixa de 3,5 - 4,5 a 1 kHz. Segundo a literatura, a mulita apresenta uma constante dielétrica na faixa de 6 e 7 na frequência de 1 kHz (Lertcumfu *et al.*, 2015).

A análise da tangente de perdas evidenciou uma tendência de redução com o aumento da frequência, comportamento também observado por Grilo *et al.* (2019).

Para as composições A, B e C, fazendo uma análise da tangente de perda para as frequências acima de 0,1 kHz, pode-se observar que os menores valores foram observados para as amostras que foram submetidas às temperaturas de sinterização de 1450-1500°C. Para a amostra D, que apresentou maiores cristais de mulita foram observados os maiores valores para 1450 e 1500°C. Provavelmente, o aumento no tamanho dos cristais de mulita e o entrelaçamento de suas agulhas interferiram sobre a dissipação da corrente, os menores valores foram observados a 1400°C, esse comportamento pode estar relacionado a uma maior quantidade de mulita e menor quantidade de fase vítrea. Chaudhuri e Sarkar (2000) observaram comportamento similar e correlacionaram com os fatores mencionados acima e também com a distribuição do tamanho dos cristais de mulita e com o fator de empacotamento.

A Figura 17 apresenta os valores da constante dielétrica e tangente de perda em função da porosidade (%), para as composições A, B, C e D sinterizadas as temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C.



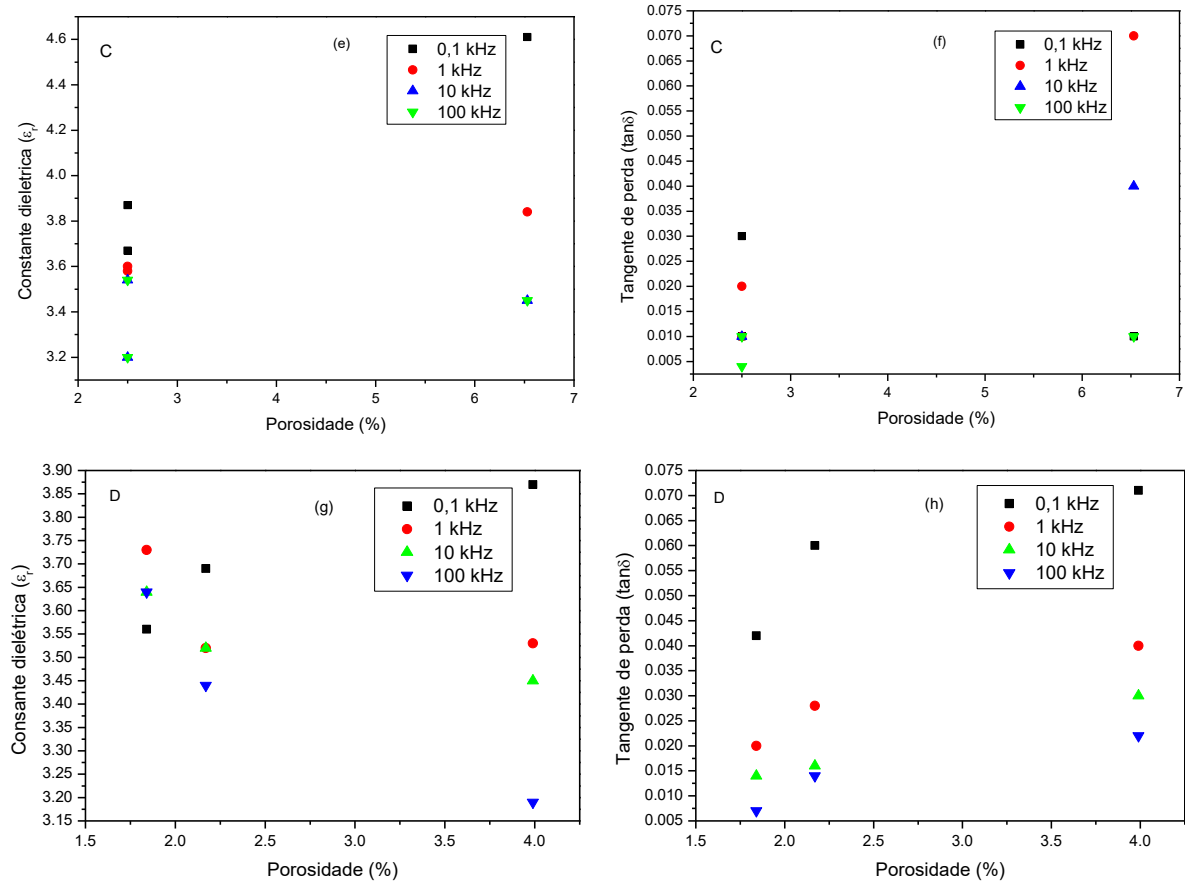


Figura 17 - Constante dielétrica e tangente de perdas em função da porosidade nas frequências de 0,1; 1; 10 e 100 kHz: (a e b) composição A; (c e d) composição B; (e e f) composição C; (g e h) composição D.

Em geral, analisando a porosidade e a frequência, foram observados valores de constante dielétrica mais baixas para as amostras mais porosas quando submetidas a frequências mais altas. Este efeito é devido à contribuição dos poros que apresentam valor de constante dielétrica ($\sim 1,0$) menor do que as fases cristalina e amorfa apresentam (Da Silva *et al.*, 2019). Os maiores valores de constante dielétrica em baixas frequências foram observados para as amostras A e D, que apresentaram mulita e alumina como as principais fases cristalinas. Esse comportamento também foi observado por Kool *et al.* (2015), quando analisaram as propriedades dielétricas de compósitos de mulita e alumina. De acordo com Thakur *et al.* (2014) em frequências mais baixas quando um campo elétrico é aplicado nas amostras, os portadores de carga podem se mover e acumular-se na interface entre as fases presentes na matriz, devido à diferença na condutividade elétrica.

Em relação à tangente de perdas, foi observado um comportamento semelhante à constante dielétrica, destacando-se os maiores valores para a

composição A, que apresentou porosidade na faixa de 5,5 a 7,5%. Correlacionando com os outros aspectos microestruturais, destaca-se o tamanho dos cristais de mulita, a presença de alumina em maior quantidade e alto grau de cristalinidade, fatores que também favorecem o aumento da tangente de perda. Na Tabela 7, foi possível observar que a composição A apresentou menor tamanho de cristais e os contornos dos grãos são considerados os caminhos que permitem dissipar a corrente da amostra. O número e o comprimento desses limites ou caminhos contínuos também chamados de caminhos livres da média controlam o fluxo ininterrupto de corrente através da amostra de uma maneira que limites mais longos constituam caminhos livres da média mais longos, resultando em mais perda dielétrica (Chaudhuri e Sarkar, 2000).

5. CONCLUSÃO

Neste estudo foram estudadas as propriedades mineralógicas, morfológicas físicas e dielétricas da cerâmica de mulita, obtida a partir de composições contendo aluminossilicatos e alumina, sinterizadas em temperaturas de 1400, 1450 e 1500°C.

A composição química e a temperatura de sinterização foram fatores que influenciaram na formação da fase mulita. As composições contendo caulim, alumina e *ball clay* apresentaram maior quantidade da fase mulita.

Para as composições contendo *ball clay* e menores teores de alumina observou-se o desaparecimento de picos de alumina para a faixa de temperaturas estudadas. De acordo com a análise mineralógica e morfológica, foi observado a cristalização majoritária de mulita e cristais com característica de agulhas para todas as composições, e que, o aumento de temperatura favoreceu a formação da fase mulita.

Composições contendo maior teor de fundentes apresentaram menor porosidade, contribuindo diretamente para melhorar a resistência mecânica e reduzir valores de constante dielétrica e tangente de perdas.

As composições sinterizadas a 1400°C apresentaram constante dielétrica na faixa de 3,5-4,5 a 1 kHz, valor este aproximado ao da mulita. Menores perdas dielétricas foram observadas a 1400-1500°C a 100 kHz ($\tan \delta \sim 0,01$).

Portanto, pode-se concluir que as composições contendo caulim, *ball clay* e alumina possuem potencial para aplicações eletrônicas como substratos de circuitos integrados para dispositivos de micro-ondas, os quais tornam-se uma alternativa viável devido ao baixo custo das matérias-primas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar novas composições com diferentes teores de caulim e alumina.
- Estudar novas composições retirando a *ball clay* e utilizando outro aluminossilicato como material plastificante do sistema.
- Em função das características das composições formuladas, destacando-se o provável uso como cerâmicas dielétricas, sugere-se a realização de estudos voltados as propriedades elétricas do material.

REFERÊNCIAS

- ALMIRAL MESA, J. Temas de Ingeniería eléctrica. **ed. Félix Varela. La Habana. Cuba**, p. 623, 2009.
- ALVES, H. P.; JUNIOR, R. A.; CAMPOS, L. F.; DUTRA, R. P.; GRILO, J. P.; LOUREIRO, F. J.; MACEDO, D. A. 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.; SILVA, J. B.; CAMPOS, L. F.; TORRES, S. M.; DUTRA, R. P.; MACEDO, D. A. Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19086-19090, 2016.
- AMIGO, J. M.; CLAUSELL, J. V.; ESTEVE, V.; DELGADO, J. M.; REVENTOS, M. M.; OCHANDO, L. E.; DEBAERDEMAEKER, T.; MARTI, F. X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 1, p. 75-81, 2004.
- ARIPIN, H.; MITSUDO, S.; PRIMA, E.; SUDIANA, I.; KIKUCHI, H.; SANO, S.; SABCHEVSKI, S. Crystalline mullite formation from mixtures of alumina and a novel material—Silica xerogel converted from sago waste ash. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 6488-6497, 2015.
- BARBATO, C. N.; NELEA, M.; PINTO, J. C.; FRANAC, S. Studies of kaolin rheology. **IX Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, San Juan, Argentina**, 2008.
- BELHOUCHE, K.; BAYADI, A.; BELHOUCHE, H.; ROMERO, M. Improvement of mechanical and dielectric properties of porcelain insulators using economic raw materials. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 1, p. 28-37, 2019.
- CAMERUCCI, M.; URRETAVIZCAYA, G.; CASTRO, M.; CAVALIERI, A. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 16, p. 2917-2923, 2001.
- CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; BENGOCHEA, M.; FERNANDEZ, J. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 4065-4069, 2007.
- CHARGUI, F.; HAMIDOUCHE, M.; BELHOUCHE, H.; JORAND, Y.; DOUFNOUNE, R.; FANTOZZI, G. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 57, n. 4, p. 169-177, 2018a.
- _____. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2018b.
- CHAUDHURI, S.; SARKAR, P. Dielectric behaviour of porcelain in relation to constitution. **Ceramics International**, v. 26, n. 8, p. 865-875, 2000.

CHEN, C.; TUAN, W. The processing of kaolin powder compact. **Ceramics International**, v. 27, n. 7, p. 795-800, 2001.

CONCONI, M.; MOROSI, M.; MAGGI, J.; ZALBA, P.; CRAVERO, F.; RENDTORFF, N. Thermal behavior (TG-DTA-TMA), sintering and properties of a kaolinitic clay from Buenos Aires Province, Argentina. **Cerâmica**, v. 65, n. 374, p. 227-235, 2019.

DA SILVA, V. J.; DA SILVA, M. F.; GONÇALVES, W. P.; DE MENEZES, R. R.; DE ARAÚJO NEVES, G.; DE LUCENA LIRA, H.; DE LIMA SANTANA, L. N. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15471-15478, 2016.

DA SILVA, V. J.; DE ALMEIDA, E. P.; GONÇALVES, W. P.; DA NÓBREGA, R. B.; DE ARAÚJO NEVES, G.; DE LUCENA LIRA, H.; MENEZES, R. R.; DE LIMA SANTANA, L. N. Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes. **Ceramics International**, v. 45, n. 4, p. 4692-4699, 2019.

DONELSON, R.; PAUL, G.; CIACCHI, F.; BADWAL, S. Permeation and strength characteristics of macroporous supports for gas separation produced by co-sintering mixtures of α -alumina and kaolin. **Journal of membrane science**, v. 463, p. 126-133, 2014.

ESHARGHAWI, A.; PENOT, C.; NARDOU, F. Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction. **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 231-239, 2010.

FUERTES, V.; CABRERA, M.; SEORES, J.; MUÑOZ, D.; FERNÁNDEZ, J.; ENRÍQUEZ, E. Microstructural study of dielectric breakdown in glass-ceramics insulators. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2-3, p. 376-383, 2019.

GAO, J.; DUAN, F. L.; YU, C.; MENG, W.; LIU, L.; DING, G.; ZHANG, C.; WANG, Y. Electrical insulation of ceramic thin film on metallic aero-engine blade for high temperature sensor applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19269-19275, 2016.

GRILO, J.; ALVES, H.; ARAÚJO, A.; ANDRADE, R.; DUTRA, R.; MACEDO, D. 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, 2019.

HALDER, K.; PAUL, B. K.; ROY, D.; BHATTACHARYA, A.; DAS, S. High-K tungsten-mullite composite for electronic industrial application: synthesis and study of its microstructure, phase behavior and electrical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 2, p. 1172-1180, 2015.

ISLAM, R. A.; CHAN, Y.; ISLAM, M. F. Structure–property relationship in high-tension ceramic insulator fired at high temperature. **Materials Science and Engineering: B**, v. 106, n. 2, p. 132-140, 2004.

KASRANI, S.; HARABI, A.; BARAMA, S.-E.; FOUGHALI, L.; BENHASSINE, M.; ALDHAYAN, D. Sintering and dielectric properties of a technical porcelain prepared from economical natural raw materials. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 405-412, 2016.

KHALFAOUI, A.; HAJJAJI, M. A Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature–time–transformation and neoformation. **Applied Clay Science**, v. 45, n. 1-2, p. 83-89, 2009.

KHORCHANI, I.; HAFEF, O.; REINOSA, J. J.; MATOUSSI, A.; FERNANDEZ, J. AC electrical conduction mechanisms and dielectrical studies of DD3 kaolin sintered at high temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 187-195, 2018.

KOOL, A.; THAKUR, P.; BAGCHI, B.; HOQUE, N. A.; DAS, S. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina–mullite composite derived from natural Ganges clay. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 349-358, 2015.

LERTCUMFU, N.; PENGPAT, K.; EITSSAYEAM, S.; TUNKASIRI, T.; RUJJANAGUL, G. Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites. **Ceramics International**, v. 41, p. S447-S452, 2015.

MA, J.; YE, F.; ZHANG, B.; JIN, Y.; YANG, C.; DING, J.; ZHANG, H.; LIU, Q. Low-temperature synthesis of highly porous whisker-structured mullite ceramic from kaolin. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 13320-13327, 2018.

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

_____. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras–revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368-375, 2010b.

MEDEIROS, S.; DUTRA, R.; GRILO, J.; MARTINELLI, A.; PASKOCIMAS, C.; MACEDO, D. Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio (Preparation of low-cost alumina-mullite composites via reactive sintering between a kaolinite clay from Paraíba and aluminum hydroxide). **Cerâmica**, v. 62, p. 266-271, 2016a.

_____. Preparation of low-cost alumina-mullite composites via reactive sintering between a kaolinite clay from Paraíba and aluminum hydroxide. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 266-271, 2016b.

MEHTA, N. S.; SAHU, P. K.; TRIPATHI, P.; PYARE, R.; MAJHI, M. R. Influence of alumina and silica addition on the physico-mechanical and dielectric behavior of ceramic porcelain insulator at high sintering temperature. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 57, n. 4, p. 151-159, 2018.

MENEZES, R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M.; SOUTO, P.; KIMINAMI, R. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de

alumínio (Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate). **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 245-252, 2008.

MENEZES, R.; OLIVEIRA, M.; SANTANA, L.; NEVES, G.; FERREIRA, H. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388-395, 2007.

NOORI, N. R.; MAMOORY, R. S.; MEHRAEEN, S. Effect of materials design on properties of porcelain insulators. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 3, 2007.

PAUL, B. K.; HALDAR, K.; ROY, D.; BAGCHI, B.; BHATTACHARYA, A.; DAS, S. Abrupt change of dielectric properties in mullite due to titanium and strontium incorporation by sol-gel method. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 3, n. 4, p. 278-286, 2014.

PIVA, D. H.; PIVA, R. H.; VENTURINI JUNIOR, J.; MORELLI, M. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura, fases cristalinas e propriedades elétricas de porcelanas aluminosas contendo diferentes concentrações de Fe₂O₃ sinterizadas em atmosfera redutora e oxidante. **Cerâmica. São Paulo. Vol. 61, n. 359 (jul./set. 2015), p. 374-382**, 2015.

PUROHIT, A.; CHANDER, S.; HAMEED, A.; SINGH, P.; DHAKA, M. Structural, dielectric and surface morphological properties of ball clay with wet grinding for ceramic electrical insulators. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 359-366, 2016.

ROY, D.; BAGCHI, B.; DAS, S.; NANDY, P. Electrical and dielectric properties of sol-gel derived mullite doped with transition metals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, n. 1, p. 375-383, 2013.

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

SAINZ, M.; SERRANO, F.; AMIGO, J.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 4, p. 403-412, 2000.

SANAD, M.; RASHAD, M.; ABDEL-AAL, E.; EL-SHAHAT, M. 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, 2013.

SÁNCHEZ-SOTO, P.; ELICHE-QUESADA, D.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; GARZÓN-GARZÓN, E.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; RINCÓN, J. M. 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, 2018.

SANTANA, L.; GOMES, J.; NEVES, G.; LIRA, H.; MENEZES, R.; SEGADÃES, A. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: effect of composition and synthesis parameters. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 28-33, 2014.

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

SCHULLER, D.; BIANCHI, E.; AGUIAR, P. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, p. 435-442, 2008.

SZWAGIERCZAK, D.; SYNKIEWICZ, B.; KULAWIK, J. Low dielectric constant composites based on B₂O₃ and SiO₂ rich glasses, cordierite and mullite. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 14495-14501, 2018.

TEMUJJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K. Formation of mullite from mechanochemically activated oxides and hydroxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 7, p. 831-835, 1998.

THAKUR, P.; KOOL, A.; BAGCHI, B.; DAS, S.; NANDY, P. Enhancement of β phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite/halloysite modified poly (vinylidene fluoride) thin films. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 149-159, 2014.

TUCCI, A.; ESPOSITO, L.; MALMUSI, L.; RAMBALDI, E. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1875-1881, 2007.

VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F.; BALASUBRAMANIAN, M. Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application. **Applied Clay Science**, v. 25, n. 1-2, p. 29-35, 2004.

XU, X.; LAO, X.; WU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; LI, K. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 76-86, 2015.

YAYA, A.; TIBURU, E. K.; VICKERS, M. E.; EFAVI, J. K.; ONWONA-AGYEMAN, B.; KNOWLES, K. M. Characterisation and identification of local kaolin clay from Ghana: A potential material for electroporcelain insulator fabrication. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 125-130, 2017.

APÊNDICE

Apêndice A - Cálculos para o diagrama ternário.

- Composição real de A:

A porcentagem em peso da sílica é:

$$99,69 \text{ ----- } 100\%$$

$$43,50 \text{ ----- } X$$

$$X \cong 43,63 \%$$

A porcentagem em peso de alumina é:

$$99,69 \text{ ----- } 100\%$$

$$55,44 \text{ ----- } Y$$

$$Y \cong 55,61 \%$$

-

A porcentagem em peso de potássio é:

$$99,69 \text{ ----- } 100\%$$

$$0,75 \text{ ----- } Z$$

$$Z \cong 0,75 \%$$

- Composição real de B:

A porcentagem em peso da sílica é:

$$95,92 \text{ ----- } 100\%$$

$$44,18 \text{ ----- } X$$

$$X \cong 46,05 \%$$

A porcentagem em peso de alumina é:

$$95,92 \text{ ----- } 100\%$$

$$50,82 \text{ ----- } Y$$

$$Y \cong 52,98 \%$$

A porcentagem em peso de potássio é:

$$\begin{aligned}
 95,92 & \text{ ----- } 100\% \\
 0,93 & \text{ ----- } Z \\
 Z & \cong 0,97 \%
 \end{aligned}$$

• Composição real de C:

A porcentagem em peso da sílica é:

$$\begin{aligned}
 98,00 & \text{ ----- } 100\% \\
 38,95 & \text{ ----- } X \\
 X & \cong 39,74 \%
 \end{aligned}$$

A porcentagem em peso de alumina é:

$$\begin{aligned}
 99,00 & \text{ ----- } 100\% \\
 56,54 & \text{ ----- } Y \\
 Y & \cong 57,70 \%
 \end{aligned}$$

A porcentagem em peso de potássio é:

$$\begin{aligned}
 98,00 & \text{ ----- } 100\% \\
 1,51 & \text{ ----- } Z \\
 Z & \cong 1,54 \%
 \end{aligned}$$

• Composição real de D:

A porcentagem em peso da sílica é:

$$\begin{aligned}
 95,76 & \text{ ----- } 100\% \\
 46,90 & \text{ ----- } X \\
 X & \cong 48,97 \%
 \end{aligned}$$

A porcentagem em peso de alumina é:

$$\begin{aligned}
 95,76 & \text{ ----- } 100\% \\
 47,76 & \text{ ----- } Y \\
 Y & \cong 49,88 \%
 \end{aligned}$$

A porcentagem em peso de potássio é:

$$95,76 \text{ ----- } 100\%$$

$$1,10 \text{ ----- } Z$$

$$Z \cong 1,14 \%$$