

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

LUCAS SASSMANNSHAUSEN MORETTO
KODAIRA

Síntese de cordierita macroporosa dopada com boro
($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot (2-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$) a partir de polímeros
pré-cerâmicos

São Paulo

2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

**LUCAS SASSMANNSHAUSEN MORETTO
KODAIRA**

**Síntese de cordierita macroporosa dopada com boro
($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot (2-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$) a partir de polímeros
pré-cerâmicos**

Trabalho Final de graduação
apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

Área de Concentração: Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel Marcio
Toffoli

São Paulo

2016

Índice

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
1. Introdução	10
2. Revisão bibliográfica	11
2.1. Cerâmicas macroporosas	11
2.1.1. Processamento	11
2.2. Polímeros pré-cerâmicos e cerâmicas derivadas (PDC)	14
2.3. Cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)	15
2.3.1. Rotas de síntese	17
2.3.2. Cordierita dopada com boro	18
2.4. Sinterização por fase líquida (<i>liquid phase sintering - LPS</i>)	18
2.4.1. Sinterização por fase líquida transiente (TLP)	21
3. Objetivos	21
4. Materiais e métodos	22
4.1. Análise dos parâmetros de síntese	23
4.1.1. Influência do tempo de espumação	23
4.1.2. Temperatura de espumação	24
4.1.3. Substituição das cargas inseridas	24
4.1.4. Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (DTA/TG)	24
4.2. Caracterização físico-química	24
4.2.1. Difração de raios X (DRX)	25
4.2.2. Análise da porosidade via estudo de densidade	25
4.2.3. Dilatometria	25
4.2.4. Resistência à compressão a frio (RCF)	26

4.2.5. Lixiviação.....	26
4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
5. Resultados e Discussão.....	26
5.1. Análise dos parâmetros operacionais.....	26
5.1.1. Tempo de espumação.....	26
5.1.2. Temperatura de espumação	27
5.1.3. Substituição da granulometria da alumina.....	28
5.1.4. Substituição do hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) por magnésia (MgO)	29
5.1.5. Ciclo de queima e presença de carbono amorfо	30
5.2. Difração de raios X (DRX)	32
5.3. Análise da porosidade via estudo de densidade	34
5.4. Dilatometria	35
5.5. Resistência à compressão a frio (RCF)	37
5.6. Lixiviação.....	37
5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
5.7.1. Influência do B_2O_3 na nucleação e crescimento de trincas.....	43
6. Conclusões	46
6.1. Sugestões de Trabalhos Futuros.....	46
7. Referências	48
8. Anexos	51
8.1. Molhamento das partículas.....	51
8.2. Cálculo das massas para cada amostra	52

Índice de Figuras

Figura 1. Métodos de produção de espumas cerâmicas	12
Figura 2. Esquema dos métodos de produção físicos de cerâmicas macroporosas: a) réplica, b) molde sacrificial, e c) espumação direta (adaptado de 2)	13
Figura 3. Estrutura da cordierita: círculos vazios – cátions do anel; círculos hachurados à direita – átomos de oxigênio; círculos hachurados à esquerda – cátions fora dos anéis; círculos pretos – Mg ²⁺ (10)	16
Figura 4. Iolita lapidada (11)	17
Figura 5. Representação esquemática da evolução da microestrutura durante LPS (adaptado de 23).	19
Figura 6. Deformação da interface entre grãos (adaptado de 24)	20
Figura 7. Ciclo de sinterização.....	23
Figura 8. Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das três composições de espumas	31
Figura 9. Ciclo de sinterização com patamar de conversão cerâmica	32
Figura 10. Curva de difração de raios x das amostras. Na ordem ascendente: 0, 0,25 e 0,5 mol de B ₂ O ₃	33
Figura 11. Estrutura porosa- à esquerda: porosidade aberta; à direita: influência do vidro no fechamento de poros.....	35
Figura 12. Dilatometria das espumas	36
Figura 13. Referência (x30). Vê-se a amostra com muitas fissuras surgidas no tratamento térmico	39
Figura 14. Espuma 0,25 B ₂ O ₃ (x30). Nota-se a ausência das trincas.....	40
Figura 15. Espuma 0,5 B ₂ O ₃ (x30). Há uma estrutura porosa mais fina, porém com trincas devidas à porosidade	41
Figura 16. Espuma 0,25 B ₂ O ₃ (x1000) e crescimento preferencial.....	42
Figura 17. Espuma 0,5 B ₂ O ₃ (x1000) e crescimento preferencial.....	43
Figura 18. Trincas no monólito 0 B ₂ O ₃ (x80).....	44
Figura 19. Monólito 0,5 B ₂ O ₃ (x70) ausente de trincas	45
Figura 22. Molhamento de partículas: à esquerda o líquido molha; à direita não	51
Figura 23. Ângulo diedro φ (23)	52

Índice de Tabelas

Tabela 1. Análise do tempo de espumação	27
Tabela 2. Avaliação da temperatura de espumação.....	28
Tabela 3. Influência do MgO	30
Tabela 4. Quantidade de fases presentes (estimativa do software Match)....	33
Tabela 5. Cálculo de densidades das espumas	34
Tabela 6. Coeficientes de expansão térmica (CET)	36
Tabela 7. Resistência à compressão a frio (RCF)	37
Tabela 8. Quantidade de fase vítreia aferida por lixiviação (HCl pH=3)	38
Tabela 9. Massa (em gramas) de cada componente por composição	53

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha família, que me apoiou nos bons e maus momentos, perto ou longe de casa. Vocês são minha força e minha motivação!

Do lado acadêmico, agradeço todo o corpo docente e funcionários do PMT, em especial os professores Douglas Gouvêa, que gentilmente aceitou participar da banca de avaliação deste projeto; Profª. Ticiane Valera, que desde o meu segundo ano me mostrou como a pesquisa deve ser feita, com os sucessos e fracassos; Prof. César Azevedo, que é um amigo e um exemplo; e Prof. Samuel Toffoli, que aceitou o desafio de me orientar em um projeto que não é de seu grupo de pesquisa mas que era de meu interesse e em um tempo tão curto, de apenas um semestre, além de sempre me apoiar durante os dois anos que estive fora do país.

Agradeço também aos meus colegas da Poli, porque sem eles essa jornada seria muito mais sofrida do que já foi – quem não sabe disto?! Quantas noites mal dormidas, listas resolvidas e longas horas na Metalografia passamos?!

Also, I would like to thank Pr. David Cornu, from the Ecole nationale Supérieure de Chimie de Montpellier for being so supportive during my stay abroad, and finally all the people of the Dipartamento di Ingegniria Industriale at the University of Padova: Pr. Enrico Bernardo, who kindly accepted me in his lab and also allowed me to present the work we developed together, Laura and Hamada for always offering a helping hand, and Sirio and Mauro, the two men that were the maestri of the labs and kept things going as an orchestra!

Resumo

Este trabalho tem como intuito a síntese de cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) macroporosas (também chamadas espumas) e a substituição parcial dos íons alumínio (Al^{3+}) por boro (B^{3+}). O trabalho consistiu na exploração dos parâmetros de produção destas espumas cerâmicas, principalmente ciclos de conversão cerâmica e sinterização (temperaturas e perfis dos ciclos), tipos de cargas utilizadas quanto à composição química e granulometria, e do efeito do boro na cordierita. Pode-se concluir que a etapa de conversão cerâmica deve ser realizada com zelo, impondo um patamar de 500°C durante 80 minutos a fim de eliminar quaisquer traços de carbono amorfos nas amostras, e apenas posteriormente realizar a sinterização. As cargas devem ser selecionadas visando à máxima viscosidade possível em que se pode ainda conformar o polímero sem falhas como inserção de ar no molde, e que se deve limitar o elemento porogênico para um maior controle da porosidade. O óxido de boro inserido na estrutura tem realmente um efeito positivo na síntese da espuma: a fase vítreia gerada favorece a pureza do material nas quantidades inseridas, chegando a níveis de quase 98% de cordierita, e aumenta a resistência mecânica do material à compressão, já que ajuda a dissipar as tensões do material; a inserção do B^{3+} colabora efetivamente na redução do coeficiente de expansão térmica (CET) do material – as amostras dopadas apresentam redução do CET em mais de 30% comparativamente à referência produzida, ainda que o valor esteja acima do obtido na literatura.

Abstract

This work aims the synthesis of macroporous cordierite ($5\text{SiO}_2.2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$), also called foams, and the partial replacement of aluminum ions for boron ions. The study consists in evaluating production parameters, especially thermal cycles of ceramic conversion and sintering, nature of the fillers (chemical composition and particle size distribution), and the effect of boron in cordierite. It could be concluded that the ceramic conversion must be made carefully, with an 80-minute plateau at 500°C , in order to assure the elimination of any traces of amorphous carbon in the samples, and just after proceed to sintering step. Fillers must be chosen in order to maximize viscosity without jeopardizing the castability of the polymer and fillers mixture, and also to limit the porogenic element, so a better porosity control is achieved. The boron oxide inserted in the structure has a positive effect in foam production: the glass phase created favors phase purity, providing near 98% pure cordierite, better mechanical properties, as it partially dissipates the stress, and in the thermal properties of the cordierite: B^{3+} doping diminishes the coefficient of thermal expansion (CTE) if compared to the not doped samples, even though the obtained values are above those cited in the literature.

1. Introdução

A cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) é um aluminossilicato de magnésio de baixo valor agregado mas com muitas aplicações industriais: por conta da sua alta inércia físico-química, especialmente em meios agressivos e em altas temperaturas, a cordierita é utilizada em filtração, metalurgia, catálise e em refratários. Entretanto, busca-se sempre a melhoria dos materiais e de suas propriedades, devendo-se assim analisar novas rotas de síntese. Para tal, foi escolhido trabalhar a síntese de cordierita macroporosa a partir de polissiloxanos, popularmente chamados de silicones, que são polímeros cuja cadeia principal contém átomos de silício, e dopar o material cerâmico com boro, com a substituição parcial dos íons Al^{3+} por B^{3+} .

Os interesses do trabalho são, portanto, obter um material cerâmico advindo de um polímero, o que em tese facilitaria a conformação de peças de geometrias complexas por métodos típicos da plasturgia, e a criação de uma rota de síntese alternativa mais econômica do que a rota sol-gel, extremamente custosa para obter um material de baixo valor agregado. Além disso, deseja-se uma melhora das propriedades térmicas da cerâmica, possível pela dopagem com boro.

Os polissiloxanos utilizados podem ser reticulados por um aumento de temperatura ou utilizando catalisadores, criando uma estrutura rígida e que permite a formação de uma estrutura porosa, se as bolhas de gás geradas no curso da decomposição das cargas inseridas no polímero ficam retidas. Uma vez que a estrutura polimérica se torna rígida, passa-se ao processo de conversão cerâmica (ou ceramização), que é a decomposição da parte orgânica do polímero, deixando apenas os átomos de silício e oxigênio além dos outros presentes nas cargas inseridas.

Já a substituição parcial dos íons alumínio por boro é interessante pois o óxido de boro, fonte do cátion em questão, funde a 460°C e forma uma fase vítreia de transição, que possibilitaria a difusão e organização dos elementos químicos na estrutura polimérica e consequente estruturação na fase cerâmica desejada. Além disso, a presença de boro teria como consequência o melhoramento das propriedades térmicas do material, em especial o coeficiente de expansão térmica (CET), deixando a cordierita mais apta a aplicações em que o controle dimensional é importante, como na fabricação de filtros para metalurgia.

Deste modo, a exploração das condições ótimas de produção das peças e a caracterização físico-química do material fazem parte essencial do projeto desenvolvido.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Cerâmicas macroporosas

As cerâmicas macroporosas são aquelas que, pela definição da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), possuem poros maiores que 0,05 µm, ou 50 nm (1). Esta categoria de materiais é muito empregado na indústria em diversos setores: na catálise heterogênea como suporte catalítico; na metalurgia, associadas à filtração de metais líquidos; e como refratários de fornos industriais (2) (3). Há também aplicações de cerâmicas macroporosas na bioengenharia, na produção de *scaffolds* para substituição de ossos (4).

Estes materiais possuem um volume de poros elevado, entre 20 e 97% de vazios, o que garante que os materiais tenham propriedades aprimoradas com relação às cerâmicas densas: menores densidades se comparados à densidade do material de base, menor condutividade térmica aliada a uma diminuição da transmissão por radiação, menor inércia térmica e permeabilidade, se a aplicação exige. Em contrapartida estes materiais apresentam uma resistência mecânica diminuída, já que ele possui inherentemente concentradores de tensão (2).

2.1.1. Processamento

O processamento das espumas cerâmicas pode ser feito de diversas maneiras, que são subdivididas em duas classes principais, conforme a Figura 1.

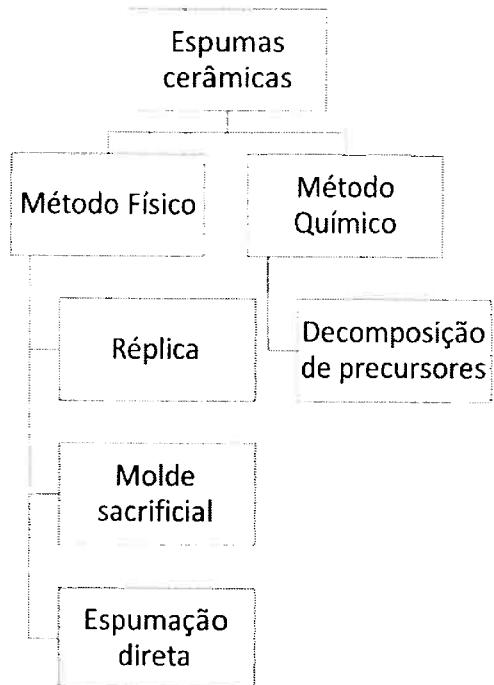


Figura 1. Métodos de produção de espumas cerâmicas

Os métodos físicos são aqueles que contam com a formação de poros sem a alteração química dos componentes iniciais, seja utilizando moldes da estrutura (réplica) ou dos poros (molde sacrificial), ou por inserção de gás na barbotina cerâmica (espumação direta).

A replicação consiste em impregnar uma estrutura porosa com a barbotina cerâmica, remover o solvente (secagem), remover o molde por pirólise e consolidar a peça por sinterização. Os moldes podem ser naturais, como madeira, coral e microalgas (4), ou poliméricos, como espumas de poliuretano. Muitos métodos podem ser utilizados para a impregnação: classicamente as cerâmicas são produzidas por impregnação de barbotina, mas o processo pode ser feito via polímeros pré-cerâmicos, deposição de vapor (*chemical vapor deposition – CVD*) ou até por técnica sol-gel (2).

A técnica do molde sacrificial consiste em fazer um material bifásico, com a matriz cerâmica e uma carga que será removida posteriormente, gerando poros com a mesma morfologia. Este método é, portanto, similar à replicação, mas o material obtido é um negativo do molde, ao contrário do molde positivo da replicação. Por ser um método de elaboração de um compósito, ele é muito flexível: a carga inserida pode ser polimérica (microesferas de PMMA ou PS), sais (NaCl, BaSO₄, por exemplo), metais, ou até mesmo líquidos como água e óleos, que são sublimados e emulsionados, respectivamente. Em particular, a extração do solvente (aquoso ou

não) por liofilização (*freeze-drying*) gera materiais de porosidade hierárquica e organizada colunarmente; este é um campo de estudo que se desenvolve enormemente na atualidade, principalmente para aplicações em células de combustível, supercapacitores, catálise, entre outros (5-7).

A técnica de espumação direta é baseada na introdução de bolhas de gás no interior da suspensão cerâmica e sua estabilização. Em geral esta técnica permite a inserção de uma quantidade elevada de bolhas, porém a interação da suspensão com o gás inserido é um fator de elevada complexidade a ser considerado: a criação de interface é extremamente desfavorecida, então técnicas de estabilização são empregadas, com surfactantes, materiais gelificantes (albumina e gelatina), partículas de Janus e processos sol-gel (2). Esta técnica, apesar de eficaz, pode ser muito cara dependendo do material utilizado na estabilização: partículas de Janus e os precursores do sol-gel costumam ser onerosos para a síntese, com baixa produtividade (5).

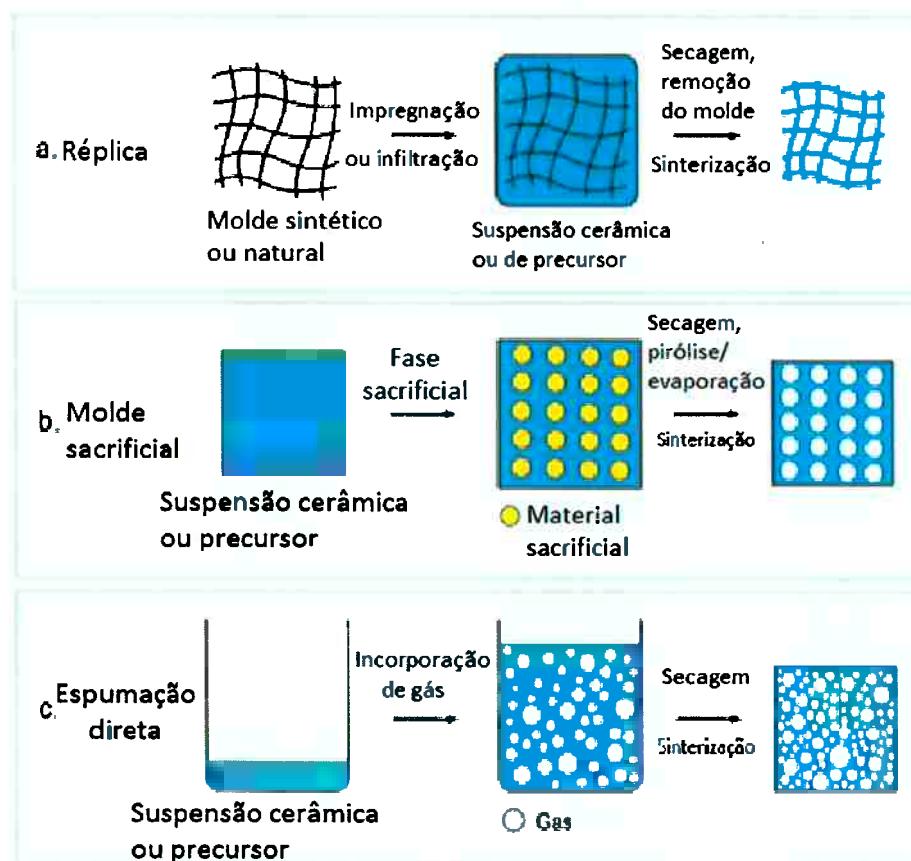


Figura 2. Esquema dos métodos de produção físicos de cerâmicas macroporosas: a) réplica, b) molde sacrificial, e c) espumação direta (adaptado de 2)

A espumação por método químico aparece também como uma opção de síntese de cerâmicas macroporosas. Ela difere das outras técnicas físicas de produção por conta do método de porogênese: enquanto as outras têm os poros criados por mudanças físicas ou por inserção forçada de gás, o método químico cria poros por decomposição de componentes da barbotina, ou do precursor da cerâmica no caso da utilização de um polímero pré-cerâmico com grupos hidroxila (ver 2.2) (6) (7). O gás liberado é então retido pela estrutura do material e torna-se um poro.

2.2. Polímeros pré-cerâmicos e cerâmicas derivadas (PDC)

Polímeros pré-cerâmicos são macromoléculas que podem ser transformadas em estruturas cerâmicas rígidas e densas, por meio de tratamento térmico (por exemplo pirólise). Estes materiais são constituídos por uma cadeia principal baseada em silício com alguns átomos de C, O, H, N e B, e são empregados na síntese de cerâmicas de alta tecnologia há quase meio século (1). Os exemplos mais comuns que encontramos são os polisiloxanos, que possuem uma cadeia principal composta de átomos de silício e oxigênio.

Estes polímeros sofrem reticulação (ou *cross-link*) quando aquecidos acima de uma certa temperatura, e diversos mecanismos entram em jogo. Podemos separá-los em dois grandes grupos: o *cross-link* por condensação ou por adição. A condensação ocorre quando existem grupos laterais que reagem com aqueles das cadeias ao lado, como hidroxilos (-OH) e liberação de pequenas moléculas (no exemplo, água). Podemos ter também reações de saturação de ligações entre carbonos, tal qual uma reação de poliadição. Quando a reação libera gases, pode haver a criação de macroporos se a cinética de densificação for maior que a de difusão das bolhas, o que as mantém retidas na estrutura e podem posteriormente conduzir a fissuras na estrutura. (8)

Uma das principais vantagens para a síntese de cerâmica derivadas de polímero (*polymer-derived ceramics -PDC*) em comparação com o método do pó convencional é a versatilidade na conformação: os polímeros podem ser conformados por meio de, por exemplo, espumação, moldagem, extrusão, trefilação e prensagem.

As cargas são responsáveis pela alteração da composição química do material e estabilização da cerâmica, especialmente diminuindo a retração e a nucleação de trincas. As cargas podem ser categorizadas em (6):

- Passivas ou inertes: estas são cargas que não reagem com o produto obtido, reduzem a retração e a liberação de gás por unidade de volume, de tal modo que o material vai ser menos poroso. Alguns exemplos são nanopartículas de carbono e cerâmica moída.
- Ativas: esta categoria compreende cargas que reagem com o polímero durante o tratamento térmico, e alteraram a composição química e/ou o gás liberado. Alguns exemplos são os óxidos metálicos e hidróxidos.

Outra vantagem para a síntese de PDC são as condições de síntese. A síntese comercial de cordierita, por exemplo, consiste em sinterização em alta temperatura dos óxidos que compõem o material final. Outros métodos disponíveis, como o método sol-gel, não são ideais devido ao custo de produção elevado, se comparado com o valor do produto final. Sínteses de PDC ocorrem em temperaturas relativamente baixas, com uma abordagem *bottom-up*, o que permite a obtenção de materiais de alta pureza por um custo comparativamente menor (6) (9).

Neste trabalho foi escolhido trabalhar com o método de espumação química por conta das vantagens obtidas no processamento do polímero pré-cerâmico e para estudo dos diversos porogênicos que podem ser inseridos no material.

2.3. Cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)

A cordierita é um aluminossilicato de magnésio ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) cuja inércia físico-química é elevada: seu coeficiente de expansão térmica (CET) é baixo, da ordem de $1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (para efeito de comparação, a alumina, que é utilizada em refratários, possui um CET da ordem de $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) resistente à corrosão e ao choque térmico, se a temperatura máxima não exceder 1250°C, além de uma baixa constante dielétrica ($\epsilon = 5-6$, similar aos valores encontrados para alguns polímeros e inferior aos valores da alumina e da sílica, por exemplo) (12-14).

Este mineral possui dois polimorfos: α -cordierita, estável a altas temperaturas, de estrutura hexagonal compacta (grupo espacial P6/mcc), e γ -cordierita, fase de baixa temperatura de estrutura ortorrômbica. Este aluminossilicato é formado por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , que se organizam em anéis de seis ou quatro cátions; um

dos sítios do tetraedro não é coordenado, onde o Mg^{2+} se insere e realiza o cross-link dos anéis, como ilustrado na Figura 3 (10).

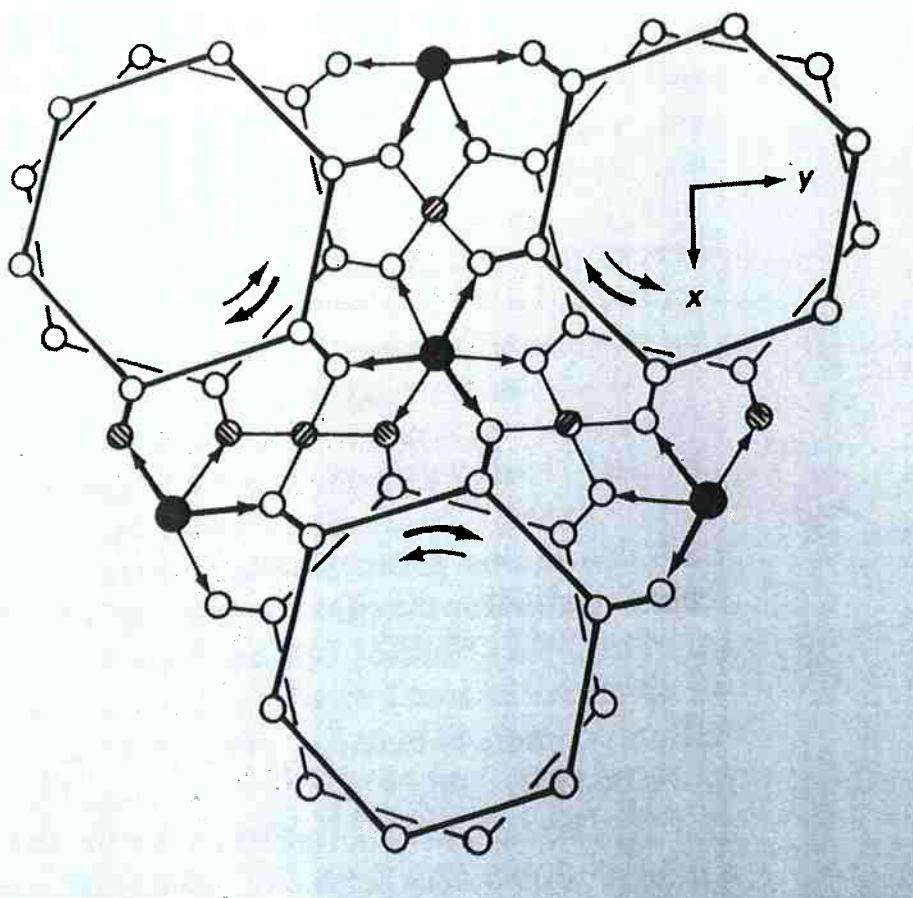


Figura 3. Estrutura da cordierita: círculos vazios – cátions do anel; círculos hachurados à direita – átomos de oxigênio; círculos hachurados à esquerda – cátions fora dos anéis; círculos pretos – Mg^{2+} (10)

O baixo CET da cordierita é explicado pela estrutura cristalina: o aquecimento dos átomos é primariamente acomodado pela rotação dos anéis da estrutura, e este efeito se reflete na anisotropia da dilatação nos diferentes eixos cristalinos: no eixo c a expansão é negativa, compensando a expansão nos outros eixos e resultando em um CET baixo (10).

Economicamente, este mineral é considerado como de baixo custo, sendo assim amplamente utilizado na indústria em meios agressivos, tendo usos na catálise, em filtros de motores a diesel e na metalurgia. A cordierita também ocorre naturalmente e é denominada iolita na gemologia, sendo apreciada pelo pleocroísmo, causado justamente pela anisotropia cristalográfica (14-15).



Figura 4. Iolita lapidada (11)

2.3.1. Rotas de síntese

A cordierita apresenta dificuldades na síntese por via sólida (12), portanto variadas rotas de síntese foram propostas pela comunidade científica; tradicionalmente, a rota de síntese compreende três etapas. A primeira é a decomposição de talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), que geram mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), protoenstatita ($MgSiO_3$) e cristobalita (SiO_2). Os produtos então reagem parcialmente em fase sólida a $1335^{\circ}C$, formando cordierita primária, que reage com a protoenstatita e a cristobalita remanescentes e gerando uma fase vítreia fundida. Finalmente, a mulita remanescente reage com o fundido, formando cordierita (13). Há também sínteses sólidas alternativas, com diferentes matérias primas sólidas, como talco, diatomita, alumina, magnesita, feldspato e mesmo cinzas de casca de arroz (13-15).

Outras rotas de síntese são sugeridas para diminuir o consumo energético e melhorar o rendimento da conversão das matérias-primas em cordierita: a técnica de sol-gel aparece numerosas vezes na literatura como sendo uma alternativa (15-18), assim como a síntese com polímeros pré-cerâmicos (7, 19, 20) – esses materiais são explicados com profundidade em 2.2.

A grande vantagem do processo sol-gel é o bom controle estequiométrico do produto obtido vis-à-vis das matérias primas inseridas graças à dispersão homogênea dos precursores dos óxidos que compõem a cordierita (13). Entretanto, como as condições de síntese são agressivas (pH baixos, entre 1 e 3) e o custo dos alcóxidos metálicos utilizados é muito elevado para se obter um produto com relativo baixo valor agregado, a síntese sol-gel é preferida para produção de grandes

quantidades de cordierita (17, 19). Para efeitos de economia, alguns pesquisadores utilizam precursores mais baratos de alumina e magnésia, como nitratos, em detrimento dos alcóxidos típicos (15, 17).

A síntese de cordierita com polímeros pré-cerâmicos possui as vantagens de síntese descritas em 2.2, notadamente a qualidade da dispersão dos óxidos que compõem a cordierita por conta da dispersão em meio fluido, facilidade na conformação do produto e um abaixamento da temperatura e do tempo máximos de síntese – segundo Parcianello et al. (14), o pico da temperatura é 1300°C por apenas uma hora, tempo requerido para densificação das peças, ao contrário da síntese convencional em que a reação em si se dá nesta temperatura.

2.3.2. Cordierita dopada com boro

A dopagem de cordierita com boro ($5 \text{ SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot (2-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$) é um procedimento já reportado na literatura como um método de promoção da densificação da cordierita: o óxido de boro (B_2O_3) funde-se a 450°C, criando uma fase líquida que promove a difusão das espécies químicas e a posterior organização dos óxidos na estrutura de α -cordierita. Esta fase líquida, conforme será explicado com profundidade em 2.4, favorece a eliminação de trincas e de fases secundárias indesejáveis como cristobalita, protoenstatita e γ -cordierita - a cinética da conversão γ - α é aumentada (16, 17, 21). Além disso, a temperatura de densificação é reduzida de 1300°C para 850-900°C, conforme descrito em (13) e (15).

As propriedades térmicas da cordierita dopada com boro também são melhoradas. Nandi (16) relata que uma adição de B_2O_3 à cordierita estequiométrica leva à obtenção de um coeficiente de expansão térmica negativo, entretanto também observa-se uma porcentagem ótima de dopagem, já que além de 1% em massa de B_2O_3 ocorre a segregação das fases vítreas e cristalinas, o que reduz a eficácia da dopagem.

2.4. Sinterização por fase líquida (*liquid phase sintering - LPS*)

A sinterização por fase líquida (*liquid phase sintering*) é uma técnica de consolidação de pó (metálicos e cerâmicos) com o auxílio de uma fase líquida (em

geral 5 a 15% em volume) que os molha¹, aumentando a taxa de junção de partículas se comparado à técnica de sinterização em estado sólido (23-25). A cinética de sinterização é aumentada justamente pela difusão das espécies pelo meio líquido.

Esta técnica permite também a obtenção de materiais densos – Svoboda *et al.* (17) relatam que materiais refratários prensados com densidade relativa de 55% são sinterizados à densidade máxima com auxílio de meios líquidos. Outra característica de alto interesse da LPS é o fato de que o material obtido possui um ponto de fusão mais elevado que o líquido previamente formado (26, 27).

Há três etapas principais na sinterização em fase líquida: arranjo das partículas sólidas no líquido, deformação do formato de grão, e preenchimento dos poros grandes e crescimento de grão. Estas etapas ocorrem concomitantemente, mas por razões cinéticas a ordem descrita tende a ser respeitada (24, 25). A Figura 5 ilustra as três etapas.

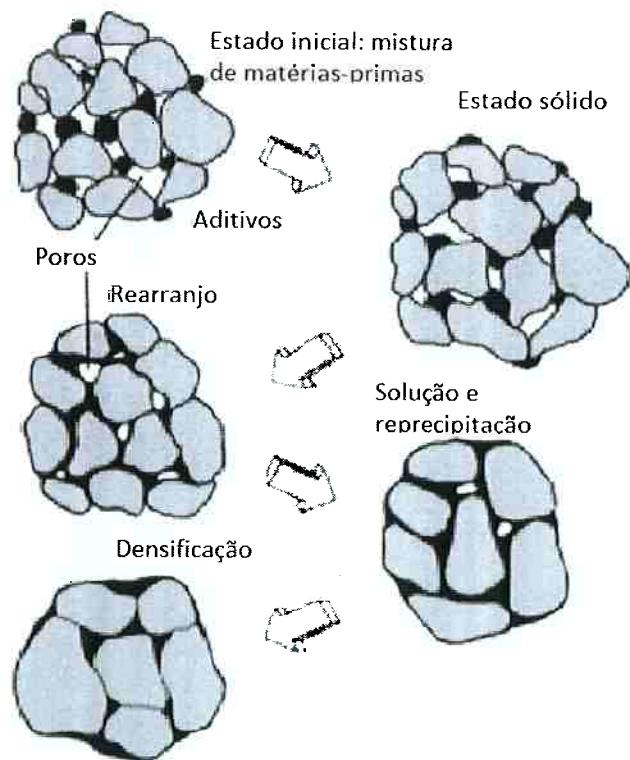


Figura 5. Representação esquemática da evolução da microestrutura durante LPS (adaptado de 23).

1. Cf. 8.1. Molhamento das partículas

As partículas que são molhadas pelo líquido se empilham por conta da pressão capilar criada na interface. As partículas deslizam umas sobre as outras com ajuda do líquido lubrificante e podem atingir a densidade máxima de empilhamento de 63% (considerando esferas randomicamente arranjadas). Este arranjo é dependente da viscosidade do líquido, da espessura de filme e da área de contato entre sólido e líquido.

Por conta dos efeitos de pressão capilar, o líquido preenche os micro e mesoporos a partir desta etapa, e os macroporos são preenchidos posteriormente. Esta pressão é a força-motriz para a sinterização propriamente dita, e conforme os poros são preenchidos, a pressão é progressivamente reduzida.

Posteriormente, os grãos se encontram separados por uma distância infinitesimal, com um filme fino de líquido entre elas. Nesta configuração, as esferas se tocam e se pressionam, sofrendo deformação nas interfaces e achatamento: a distância entre centros é, portanto, $2R(1-\delta)$, sendo δ a tensão de achatamento.

Na Figura 6 vê-se este efeito: as esferas se tocam e se pressionam, criando uma deformação do raio da esfera. Por conta desta deformação criada e da diferença do potencial químico entre sólido e líquido, parte da partícula se dissolve nos contatos e se difunde pelo líquido do filme, sendo depositada na superfície das partículas e criando o pescoço da sinterização, em um efeito conhecido por dissolução e reprecipitação (24, 28).

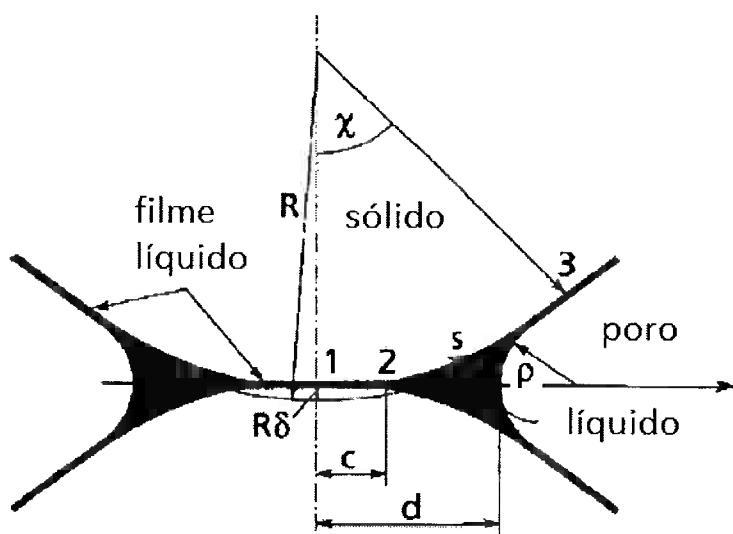


Figura 6. Deformação da interface entre grãos (adaptado de 24)

Na etapa final do processo de sinterização ocorre paralelamente o crescimento dos grãos por conta de um mecanismo conhecido como

envelhecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*): as partículas de menor raio de curvatura tendem a ser consumidas pelas maiores, criando uma estrutura de partículas mais grosseiras até atingir um ponto de equilíbrio. Os macroporos são preenchidos nesta etapa, tanto por preenchimento por líquido quanto por conta da deformação dos grãos, que facilitam sua remoção (18).

Esta etapa é necessária para a finalização do processo de densificação pois a força motriz existente nas etapas precedentes (pressão de líquido) é reduzida neste grau de avanço da sinterização; o envelhecimento se torna então o mecanismo principal (17).

2.4.1. Sinterização por fase líquida transiente (TLP)

Explicadas as etapas da sinterização em fase líquida geral, cabe a explicação do fenômeno tratado neste projeto, a sinterização por fase líquida transiente (*transient liquid phase*- TLP). Também amplamente utilizada na sinterização de ligas metálicas, a sinterização por TLP difere da LPS pelo fato da fase líquida ser absorvida pelos sólidos no curso da sinterização – ao fim do processo não há uma fase amorfa que circunda os grãos, como é visto tipicamente no processo descrito acima (cf. Figura 5).

Neste exemplo específico, o ácido bórico ($B(OH)_3$) é decomposto a 171°C para formar o B_2O_3 , que funde a 450°C (19). Este líquido cria uma fase vítreia, que como visto acima ajuda a difusão de íons através do material, favorecendo a cristalização. Os íons B^{3+} serão absorvidos e incorporados na rede cristalina, o que resulta num material cristalino, denso, sem fase amorfa residual.

3. Objetivos

O projeto possuiu dois principais objetivos, um tecnológico e um de análise funcional. Primeiramente foi realizado o estabelecimento das condições ótimas de produção das espumas: escolha das cargas a utilizar, condições de espumação e determinação do ciclo de conversão cerâmica e sinterização. Uma vez estas condições operacionais estabelecidas, foi realizado o estudo da influência da substituição parcial da alumina por óxido de boro em diferentes proporções, com a análise das fases presentes, propriedades físicas e sua relação com a macroestrutura.

4. Materiais e métodos

Todos os experimentos foram realizados no Departamento de Engenharia Mecânica de Universidade de Pádua – Itália (DII – UNIPD), sob coordenação do Prof. Enrico Bernardo, membro da equipe do Prof. Paolo Colombo, no período entre junho e setembro de 2015.

Para todos os experimentos, as amostras foram preparadas utilizando um silicone líquido comercial (SILRES H62C- Wacker-Chemie GmbH, Alemanha) como fonte de sílica. Estudos prévios (2, 4) apresentam este polímero como sendo ideal para a síntese de espumas à base de silício, por conta do seu comportamento reológico. Este polímero reticula com o aquecimento devido a seus grupos laterais vinílicos, sem liberação de gás. A massa de polímero a ser adicionado está relacionado com o seu rendimento de SiO₂, 58% determinada em estudos anteriores (14).

A fonte de boro utilizada é foi ácido bórico (B(OH)₃, 125 µm), moído e peneirado manualmente. Outras cargas utilizadas foram hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂, Bitossi, Itália) e alumina (Al₂O₃ Puralox TH, 100/150 UF, Sasol, Alemanha) micrométricos, ou magnésia (MgO- Inframat Advanced Materials, Manchester, CT, EUA) e Al₂O₃ nanométrica (Evonik Industries AG, Essen, Alemanha). O cálculo das massas inseridas seguindo a estequiometria foi realizado para cada caso (ver Anexo 8.2).

As amostras são preparadas por solubilização do silicone em isopropanol (Sigma Aldrich, 15 mL para 10 g de produto final) e suspensão das cargas na solução com um agitador magnético por 10 minutos. Após o prefeito, a solução é depois sonicada durante 10 minutos. Caso necessário, a mistura era novamente agitada mecanicamente. Uma vez que a dispersão visualmente homogênea, ela é transferida para um cristalizador de vidro. O bêquer é lavado com 6 mL de isopropanol que também é vertido no cristalizador, que é então levado à estufa durante a noite (16 h, 60°C).

Uma vez que o isopropanol é removido, a mistura polímero e cargas é transferida para cadinhos cilíndricos feitos de papel alumínio (\approx 45 mm de altura, 10 mm de diâmetro, 3 g de material por cadinho) e levada ao forno para ser espumada. Posteriormente, as peças são dispostas em pé sobre uma base recoberta de alumina pulverulenta, levadas ao forno durante 3 horas a 1350°C, com uma rampa

de aquecimento de 10°C/min para conversão cerâmica (Figura 7). A sinterização é realizada em um forno tipo Mufla cuja câmara interna é pequena, então presume-se que ele é simétrico.

Após a conversão e sinterização, as peças foram levemente lixadas de modo a remover a camada que esteve em contato com o alumínio e com a atmosfera do forno e abrir a porosidade da superfície. As peças são conformadas segundo o ensaio a ser realizado.

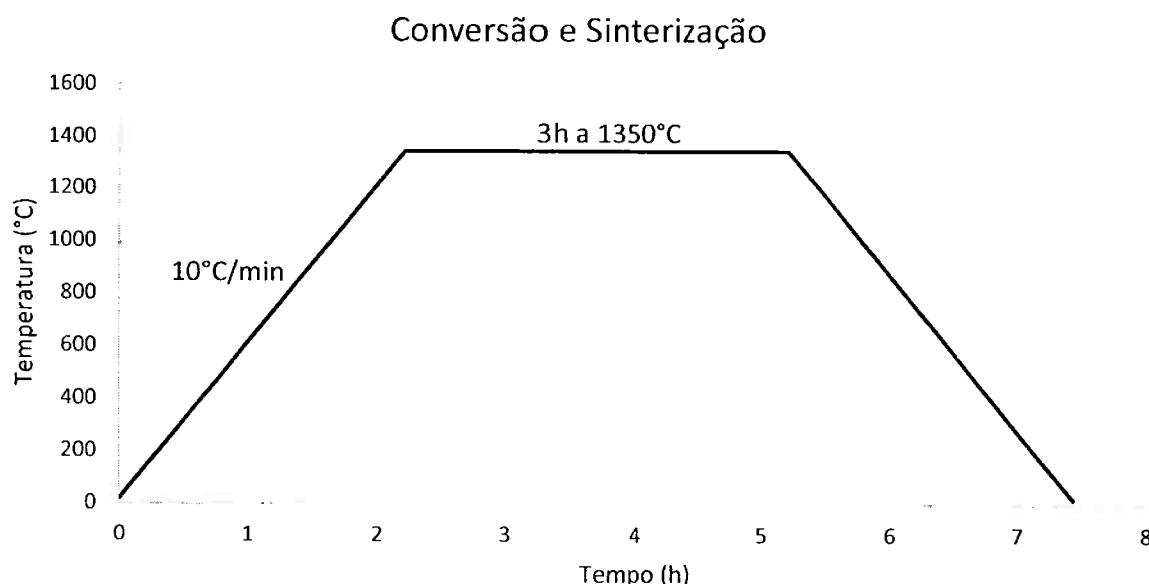


Figura 7. Ciclo de sinterização

4.1. Análise dos parâmetros de síntese

4.1.1. Influência do tempo de espumação

A influência do tempo de espumação foi estudada para as amostras de cordierita elaboradas com Al_2O_3 e de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, além do $\text{B}(\text{OH})_3$. Três lotes foram feitos, um controle com 2 mol de Al_2O_3 no silicato final e outros dois com diferentes concentrações de boro (1,75 Al_2O_3 ; 0,25 B_2O_3 ; 1,5 Al_2O_3 ; 0,5 B_2O_3).

Os lotes foram espumados a 350°C durante 15 ou 30 minutos e, em seguida, foram analisadas visualmente. Posteriormente, as amostras foram medidas e pesadas antes e depois da conversão em cerâmica.

4.1.2. Temperatura de espumação

Outro parâmetro estudado foi a temperatura de formação de espuma. As amostras passaram por formação de espuma em diferentes temperaturas: 300°C, 325 °C e 350°C. O objetivo deste estudo foi verificar se as temperaturas mais baixas favoreceriam uma distribuição de poros homogênea e diâmetros menores, visto que esta redução teoricamente reduziria os fenômenos de coalescência de poros.

4.1.3. Substituição das cargas inseridas

Um parâmetro estudado foi se a substituição da Al₂O₃ micrométrica pela sua equivalente nanométrica afetaria a formação de espuma, principalmente por conta de um provável aumento de viscosidade. A granulometria da alumina foi substituída em diferentes porcentagens: 100%, 25%, 12,5% e 6,25% de Al₂O₃ nanométrica.

A formação de espuma acontece devido à dissociação de hidróxidos, neste caso Mg(OH)₂ → MgO + H₂O e 2 B(OH)₃ → B₂O₃ + 3 H₂O. A fim de avaliar o efeito de adição de ácido bórico para a formação de espuma separadamente de outros porogênicos, decidiu-se substituir parcial ou completamente o Mg(OH)₂ por MgO nanométrico.

4.1.4. Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (DTA/TG)

Para determinação do ciclo ideal de conversão cerâmica e sinterização foi realizado um ensaio de análise térmica diferencial, juntamente com a análise termogravimétrica (DTA/TG).

4.2. Caracterização físico-química

A substituição de parte do Al³⁺ por B³⁺ deve ocorrer na parte cristalina da estrutura, criando uma cordierita dopada, em detrimento de uma formação de uma fase vítreia e posterior segregação de fase entre parte cristalina e o vidro borato. Isto pode ser analisado por difração de raios X (DRX), análise de densidade, dilatometria, ensaios mecânicos e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cada uma das técnicas de análise utilizadas é explicitada a seguir.

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas por DRX (Bruker AXS D8 Advance, Bruker, Alemanha), apoiada por dados da base de dados PDF-2 (ICDD- International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA) e o software Match! (Crystal Impact GbR, Bonn, Alemanha).

4.2.2. Análise da porosidade via estudo de densidade

A técnica de picnometria de hélio (Micromeritics AccuPyc 1330, Norcross, GA) é uma técnica não-destrutiva de análise de volume de sólidos, baseando-se unicamente na pressão de gás hélio necessária para se preencher um dado volume conhecido. Sabendo a densidade da amostra e a densidade do pó de cordierita podemos deduzir a porosidade da amostra, tendo como parâmetros base o volume total de poros e se eles são interligados.

A técnica é simples, e basicamente consiste em um sistema com duas câmaras: uma com a amostra a ser analisada e outra chamada câmara de expansão, ligadas por uma válvula. A primeira câmara, que comporta a amostra a ser analisada, é preenchida com gás hélio até chegar a uma pressão previamente determinada (no caso, 19,5 psig). Uma vez que o equilíbrio é atingido, a câmara de expansão é aberta e a pressão entre as duas câmaras é estabilizada (20). A relação entre pressão e volume da amostra é dada por:

$$V_{amostra} = V_{câmara_vazia} - \frac{V_{câmara_expansão}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

sendo P1 a pressão na câmara da amostra, P2 a pressão na câmara de expansão. Pode-se, assim, obter o volume da amostra com precisão, e consequentemente obter a sua densidade.

4.2.3. Dilatometria

A fim de avaliar se o boro foi introduzido em substituição ao alumínio, foi utilizada a dilatometria. Esta experiência foi realizada com duas amostras diferentes, a espuma porosa e barras finas feitas de Silres MK (Wacker), um silicone que não pode ser espumado, a fim de ter uma amostra não-porosa e avaliar o coeficiente de expansão térmica desprezando eventual influência da porosidade. Visto a

conformidade dos ensaios, os resultados mostrados são apenas os das amostras porosas.

4.2.4. Resistência à compressão a frio (RCF)

Para avaliar as propriedades mecânicas das espumas foram realizados testes de resistência à compressão utilizando uma máquina Instron 1121 UTM (Instron Danvers, MA, EUA). Os resultados mostrados são as médias de cinco medidas.

4.2.5. Lixiviação

Para avaliar a quantidade de vidro remanescente realizou-se uma lixiviação em meio ácido com solução de ácido clorídrico (HCl pH = 3). O ensaio consistia em submergir a amostra na solução ácida, cujo pH era corrigido duas vezes por dia, e foi encerrado quando o pH tornou-se estável por mais de dois dias.

As amostras foram pesadas antes e após o tratamento, e a porcentagem de fase amorfa no material foi calculada.

4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para observação da estrutura das espumas obtidas, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O aparelho era FEI Quanta 200 ESEM, equipado com um espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS). Esta última técnica não foi utilizada pois a análise do boro, que é o foco do trabalho, não era possível, visto que a massa atômica do boro encontra-se abaixo do limite de detecção do aparelho.

5. Resultados e Discussão

5.1. Análise dos parâmetros operacionais

5.1.1. Tempo de espumação

Os resultados da conversão são apresentados na

Tabela 1, e são as médias de duas medidas.

As amostras que foram tratadas durante 30 minutos apresentaram uma estrutura grosseira, devido à coalescência de bolhas de gás, e suas densidades são mais elevadas que as das amostras tratadas por 15 minutos, o que leva a crer que há uma difusão dos gases para fora do material em direção à atmosfera.

Por outro lado, as amostras de espuma produzidas em 15 minutos apresentaram uma distribuição de poros mais homogênea, embora estes ainda fossem da ordem de milímetros, e uma densidade mais baixa, o que é desejável. Com base nestes resultados e visando à economia energética, foi determinado que o tempo de espumação das peças seria de 15 minutos.

Tabela 1. Análise do tempo de espumação

		Pré-queima	
		Amostra	V (cm ³)
			ρ (g/cm ³)
30 minutos	0 B ₂ O ₃	3,82	0,64
	0,25 B ₂ O ₃	3,19	0,58
	0,5 B ₂ O ₃	2,70	0,86
15 minutos	0 B ₂ O ₃	3,02	0,48
	0,25 B ₂ O ₃	2,56	0,39
	0,5 B ₂ O ₃	2,25	0,39

5.1.2. Temperatura de espumação

Visualmente, as amostras tratadas a diferentes temperaturas não apresentam qualquer diferença relativa aos poros, fato confirmado pela análise de volume e densidade geométrica (Tabela 2). Os valores absolutos dos parâmetros são bastante semelhantes entre as amostras quimicamente idênticas a diferentes temperaturas, as variações possuem oscilações por conta da imprecisão nas medidas. Deste modo, foi escolhido como temperatura de tratamento térmico 300°C, por economia de energia elétrica e por um potencial melhoramento das propriedades do material.

Em todas as amostras foi observado que as amostras apresentam efervescência durante a espumação. Este fato não pôde ser controlado no conjunto dos experimentos realizados, mas isto indica que a reticulação do polímero é mais lenta que o desprendimento do gás, o que gera uma estrutura porosa grosseira.

Como este é um parâmetro cinético do processo, é necessário um estudo mais aprofundado sobre como estabelecer uma situação mais favorável à formação de poros mais finos, como por exemplo aumentando a viscosidade da mistura, o que reduz a coalescência das bolhas de gás. Este aumento de viscosidade é um parâmetro estudado a seguir, resultado da substituição da granulometria das cargas.

Tabela 2. Avaliação da temperatura de espumação

	Amostra	Pré-queima		Pós-queima		ΔV (%)	$\Delta \rho$ (%)
		V (cm ³)	ρ (g/cm ³)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)		
300°C	0 B ₂ O ₃	3,24	0,57	1,44	0,87	-55,6%	53,0%
	0,25 B ₂ O ₃	2,92	0,44	1,20	0,76	-58,8%	72,7%
	0,5 B ₂ O ₃	2,35	0,94	1,27	1,15	-46,1%	22,7%
325°C	0 B ₂ O ₃	3,68	0,59	1,73	0,85	-53,1%	45,2%
	0,25 B ₂ O ₃	3,52	0,47	1,77	0,62	-49,7%	34,2%
	0,5 B ₂ O ₃	2,50	0,86	1,38	1,03	-44,6%	19,2%
350°C	0 B ₂ O ₃	3,44	0,56	1,55	0,87	-55,1%	56,0%
	0,25 B ₂ O ₃	3,99	0,52	1,98	0,72	-50,4%	40,3%
	0,5 B ₂ O ₃	2,10	0,93	1,30	1,02	-38,2%	10,0%

5.1.3. Substituição da granulometria da alumina

Em primeiro lugar, constatou-se um notável aumento na viscosidade com a adição de alumina nanométrica, o que fez a transferência da mistura do cristalizador aos cadinhos de alumínio quase impossível - as soluções tendiam a colar contra o molde e não se assentavam homogeneamente. As amostras com menos nano-Al₂O₃, por exemplo 6,25% nano Al₂O₃, tinham uma aparência mais fluida e estavam, portanto, mais moldáveis que as amostras com teores mais elevados.

Em termos do controle da espumação a nano alumina não foi tão eficiente: a formação de espuma foi reduzida, gerando amostras mais densas, mas a distribuição dos poros foi heterogênea e com poros ainda grosseiros como os dos

experimentos anteriores (ver 4.1.2). Deste modo, manteve-se a alumina micrométrica para os ensaios posteriores.

5.1.4. Substituição do hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) por magnésia (MgO)

Para essa análise foram feitos dois lotes: 50:50 e 100:0 $MgO : Mg(OH)_2$, com o nome M50 e M100 respectivamente.

No que diz respeito a moldabilidade, a composição não apresentou muita diferença em relação à composição com cargas micrométricas, que é uma boa vantagem em comparação com as amostras de nano-alumina, nas quais a viscosidade foi muito aumentada.

A formação de espuma foi muito mais controlada, e as amostras são mais homogêneas. Os resultados da densidade são apresentados na Tabela 3. Visualmente, ambas as amostras com 100% e 50% de MgO apresentaram uma estrutura porosa, mas mais bem distribuída.

Em um esforço para refinar e garantir que a fase predominante final da cerâmica fosse a cordierita, minimizando a influência de átomos diversos na estequiometria da composição, foi decidido que o MgO seria utilizado no lugar do $Mg(OH)_2$. Além disso, o controle da espumação e da porosidade é melhor, visto que o único agente porogênico disponível será o ácido bórico.

Tabela 3. Influência do MgO

Amostra	Pré-queima		Pós-queima		ΔV (%)	$\Delta \rho$ (%)
	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)		
50% MgO						
M50 0 B ₂ O ₃	3,59	0,65	1,69	0,99	-52,9%	51,5%
M50 0,25 B ₂ O ₃	3,09	0,47	1,62	0,63	-47,7%	33,6%
M50 0,5 B ₂ O ₃	2,64	0,84	1,45	1,05	-44,9%	26,1%
100% MgO						
M100 0 B ₂ O ₃	1,78	1,17	1,12	1,36	-37,0%	16,1%
M100 0,25 B ₂ O ₃	2,35	0,84	1,53	0,91	-34,6%	8,8%
M100 0,5 B ₂ O ₃	2,00	0,97	1,26	1,15	-37,2%	18,5%

5.1.5. Ciclo de queima e presença de carbono amorfó

Após a queima de algumas peças foi constatada a presença de pontos negros e uma cor acinzentada levantou um problema advindo da conversão em cerâmica: a mudança da coloração era devida à presença de carbono amorfó no interior das amostras, fato causado por uma falha na decomposição do silicone em silicato e liberação do carbono em forma de CO e CO₂. Como a cinética de conversão cerâmica e densificação era muito elevada, o carbono permanecia em sua forma amorfa no interior da peça.

Para estabelecer a temperatura necessária para a conversão cerâmica total do polímero foi realizado o ensaio de análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG). Com esta análise pode-se ver que há uma degradação do polímero entre 400 e 500°C, representado pelo vale exotérmico e pela perda de 20% da massa total da mistura polímero-cargas (Figura 8).

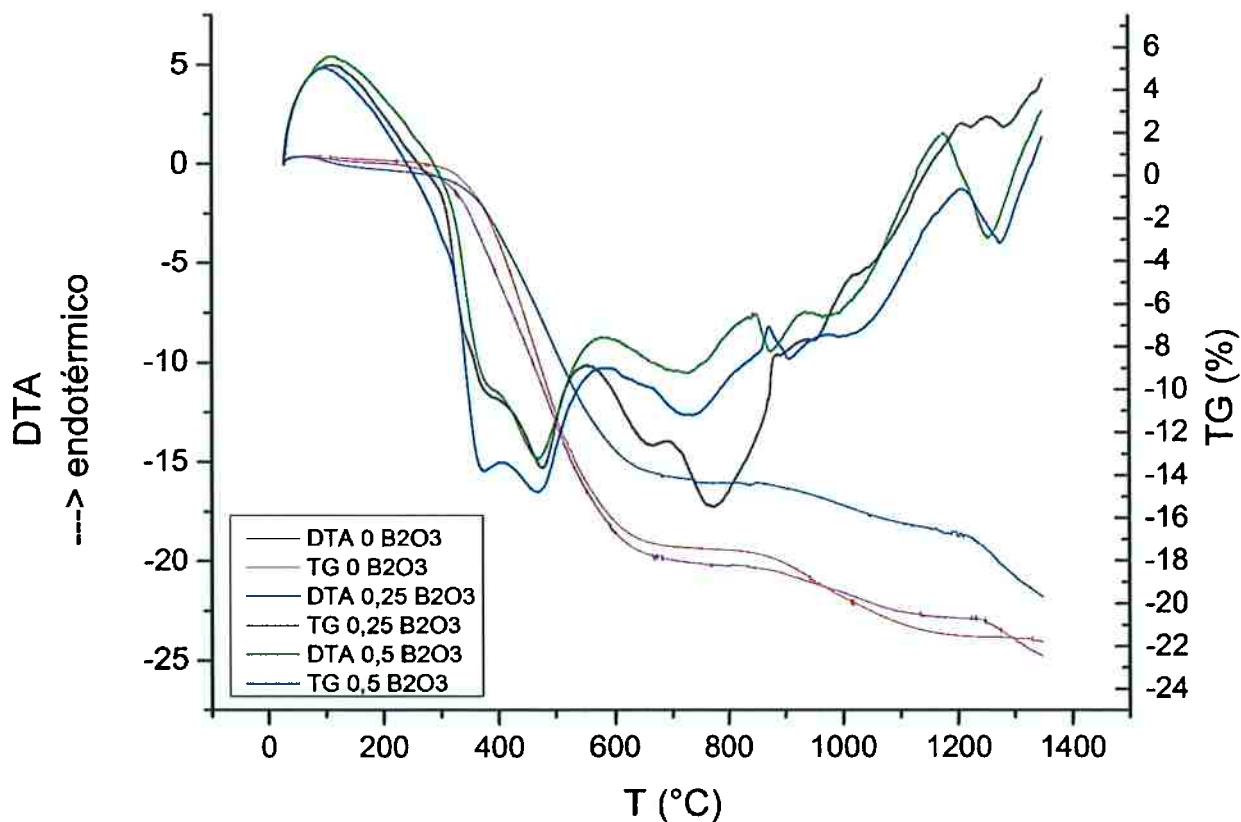


Figura 8. Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das três composições de espumas

A situação foi corrigida com base nos ensaios: o ciclo, que consistia em um tratamento térmico unicamente a 1300 °C foi substituído por outro mais lento, com um primeiro patamar a 500°C durante 80 minutos com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, e uma última a 1350°C durante 180 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 9). As amostras obtidas após este tratamento eram todas brancas, sem carbono aparente.

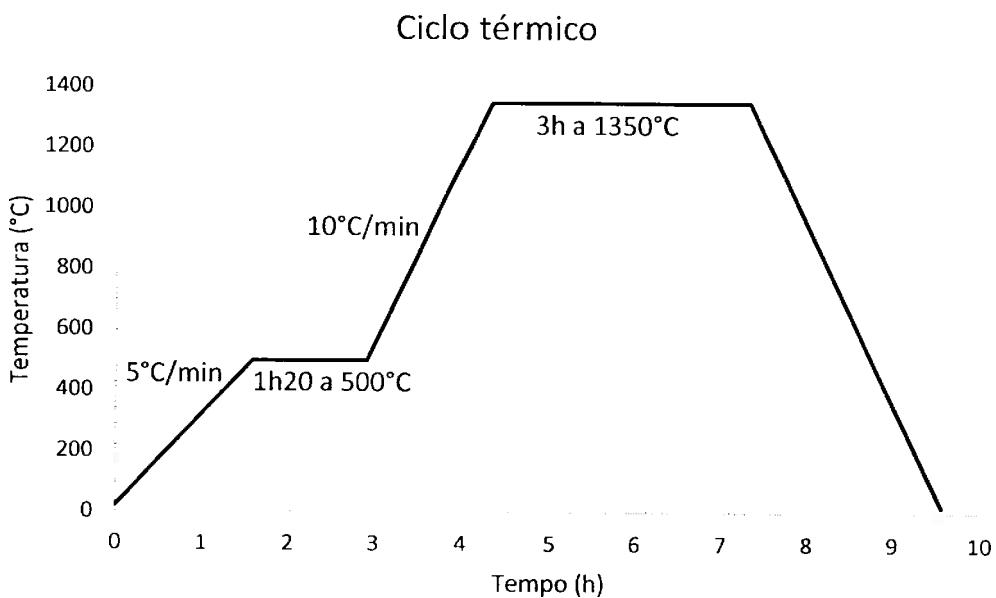


Figura 9. Ciclo de sinterização com patamar de conversão cerâmica

5.2. Difração de raios X (DRX)

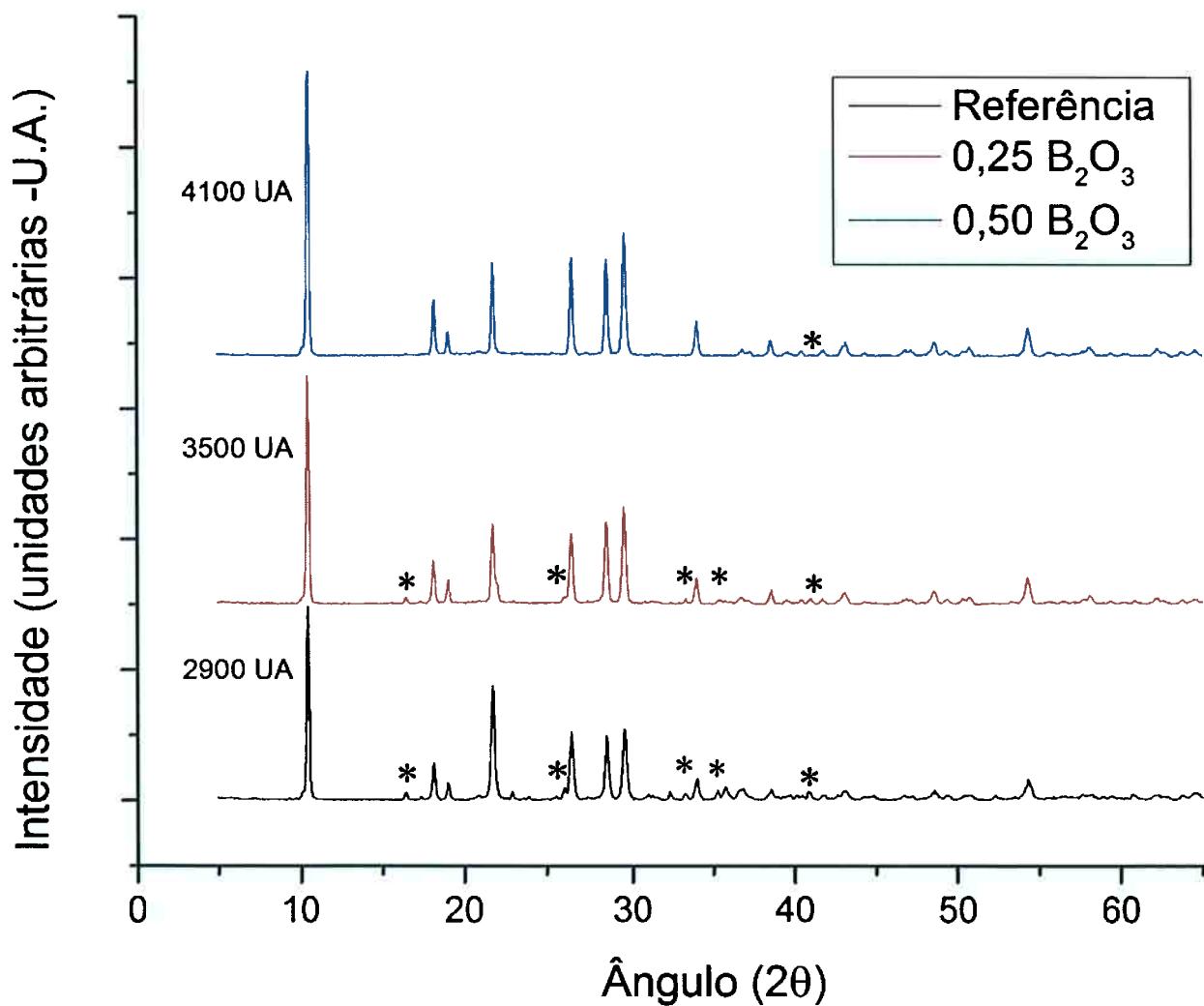
Os dados de difração (Figura 10) são consistentes com a presença de cordierita: o padrão de referência e os dados experimentais se sobrepõem, deixando clara a predominância do aluminossilicato desejado. Alguns picos destoantes estão, entretanto, presentes no padrão, especialmente nas amostras com 0 mol de B_2O_3 .

O teor de cordierita aumenta significativamente com a porcentagem de boro introduzida, fato perceptível pois os picos de segunda fase são menores. O exemplo mais visível é o da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$): os picos marcados com * são típicos desta fase, e vê-se a diminuição de suas intensidades com o aumento da quantidade de boro.

Além disso, os picos de α -cordierita têm maior intensidade relativa e menor largura à meia altura com o aumento do teor de boro, indicando um crescimento de cristais mais bem definidos. A análise semi-quantitativa foi realizada com o próprio software de análise dos picos, e indicou a presença de α -cristobalita (SiO_2 , tetragonal), que também diminui com o aumento da quantidade de boro. Segundo Wang e Kuang (21), a pureza do material é crescente com a adição de boro até um ponto ótimo, sendo que a partir de uma razão $B/Al = 1$ há nucleação de fases secundárias no material. A repartição das fases presentes é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4. Quantidade de fases presentes (estimativa do software Match)

Amostra	α –cordierita (wt.%)	Mulita (wt.%)	α -Cristobalita (wt.%)
0 B_2O_3	71,9	16,7	11,4
0,25 B_2O_3	86,8	9,6	3,6
0,5 B_2O_3	97,6	-	2,4

Figura 10. Curva de difração de raios x das amostras. Na ordem ascendente: 0, 0,25 e 0,5 mol de B_2O_3

5.3. Análise da porosidade via estudo de densidade

Este estudo baseia-se na comparação de três dados: densidade geométrica (ρ_g), aparente (ou *bulk*) (ρ_{ap}), e densidade real (ou do pó) (ρ_{real}), analisadas por picnometria de hélio.

As frações de porosidade aberta e fechada foram calculados pelas seguintes equações: porosidade aberta $f_{aberta} = 1 - (\rho_g / \rho_{ap})$ e porosidade fechada $f_{fechada} = 1 - (f_{aberta} + (\rho_g / \rho_{real}))$. Os resultados são exibidos na Tabela 5, e são as médias de 5 amostras por composição.

Tabela 5. Cálculo de densidades das espumas

Amostra	ρ_g (g/cm ³)	ρ_{ap} (g/cm ³)	ρ_{real} (g/cm ³)	f_{aberta} (%)	$f_{fechada}$ (%)
0 B ₂ O ₃	1,55	2,60	2,62	40,6	0,3
0,25 B ₂ O ₃	1,23	2,49	2,54	50,4	1,0
0,5 B ₂ O ₃	1,30	2,37	2,49	45,3	2,6

A densidade do pó de referência é compatível com o indicado na literatura (2,66 g / cm³) para a cordierita. Além disso, o efeito da inserção de boro é claro: as porosidades, tanto aberta quanto fechada, das amostras dopadas são maiores do que na referência, e a ρ_{real} é menor, o que é esperado devido à substituição da alumina por óxido bórico.

Surpreendentemente, as amostras que contêm mais boro (0,5 B₂O₃) tem uma densidade geométrica mais elevada do que as que possuem 0,25 B₂O₃, embora fosse esperado que com mais espuma, menor seria a densidade. Isto poderia ser devido ao efeito positivo do vidro borato na sinterização, e consequente densificação das amostras.

Além disso, o vidro ocupa os poros e reduz a fração de porosidade aberta, já que ele restringe as conexões entre os poros. Consequentemente, a porcentagem de poros fechados é também aumentada em relação às composições anteriores. Na Figura 11 abaixo vemos um esquema de uma estrutura porosa: à esquerda temos uma estrutura de poros interconectados, o que gera uma porosidade aberta. À

direita vemos a fase vítreo (em vermelho) que oclui parte dos poros, aumentando a porosidade fechada e reduzindo a conectividade da estrutura.

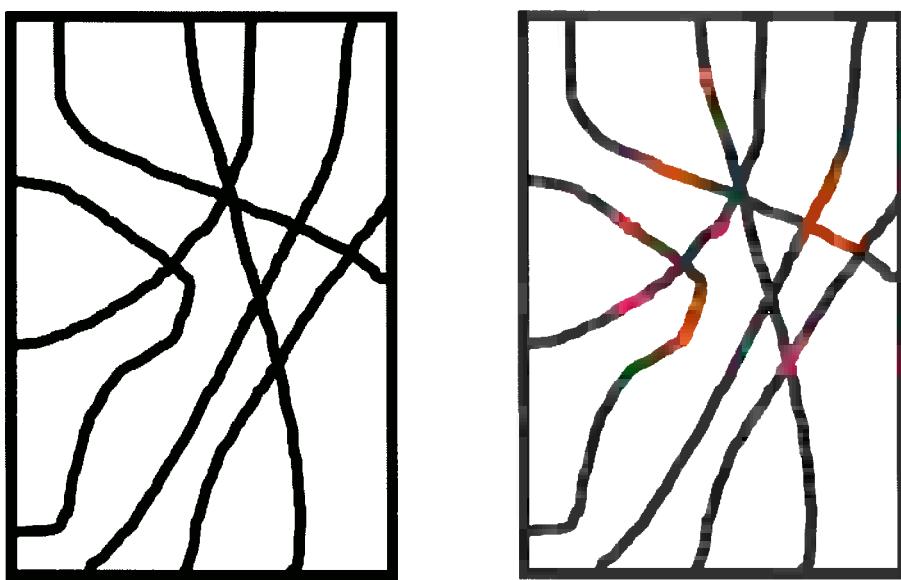


Figura 11. Estrutura porosa- à esquerda: porosidade aberta; à direita: influência do vidro no fechamento de poros

Cabe lembrar que a amostra de referência apresenta porosidade apesar da não-inserção de agentes porogênicos. Este fato foi observado experimentalmente pelo grupo de pesquisa do Prof. Bernardo, e a primeira hipótese levantada é que apesar do polímero reticular por conta das ligações vinílicas, há um desprendimento de gás no aquecimento do polímero, e por isso a formação de poros. Na ficha técnica do produto é especificado que as impregnações devem ser feitas sob vácuo, o que indica este possível problema de criação de poros em pressão ambiente.

5.4. Dilatometria

Os resultados são apresentados na Figura 12 e os valores de CET são apresentados na

Tabela 6. O valor de referência é elevado se comparado com os valores obtidos para cordierita pura na literatura (de aproximadamente $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), indicando a presença de fases secundárias no material, o que eleva o CET. No entanto, é notável a influência de boro no material: o CET destas amostras é mais

baixo do que o das amostras de referência e próximo dos valores para cordierita na literatura.

Tabela 6. Coeficientes de expansão térmica (CET)

$\alpha @ 400^\circ\text{C} (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0 B ₂ O ₃	3,38
	0,25 B ₂ O ₃	2,33
	0,5 B ₂ O ₃	2,08
$\alpha @ 1300^\circ\text{C} (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0 B ₂ O ₃	3,63
	0,25 B ₂ O ₃	2,44
	0,5 B ₂ O ₃	2,54

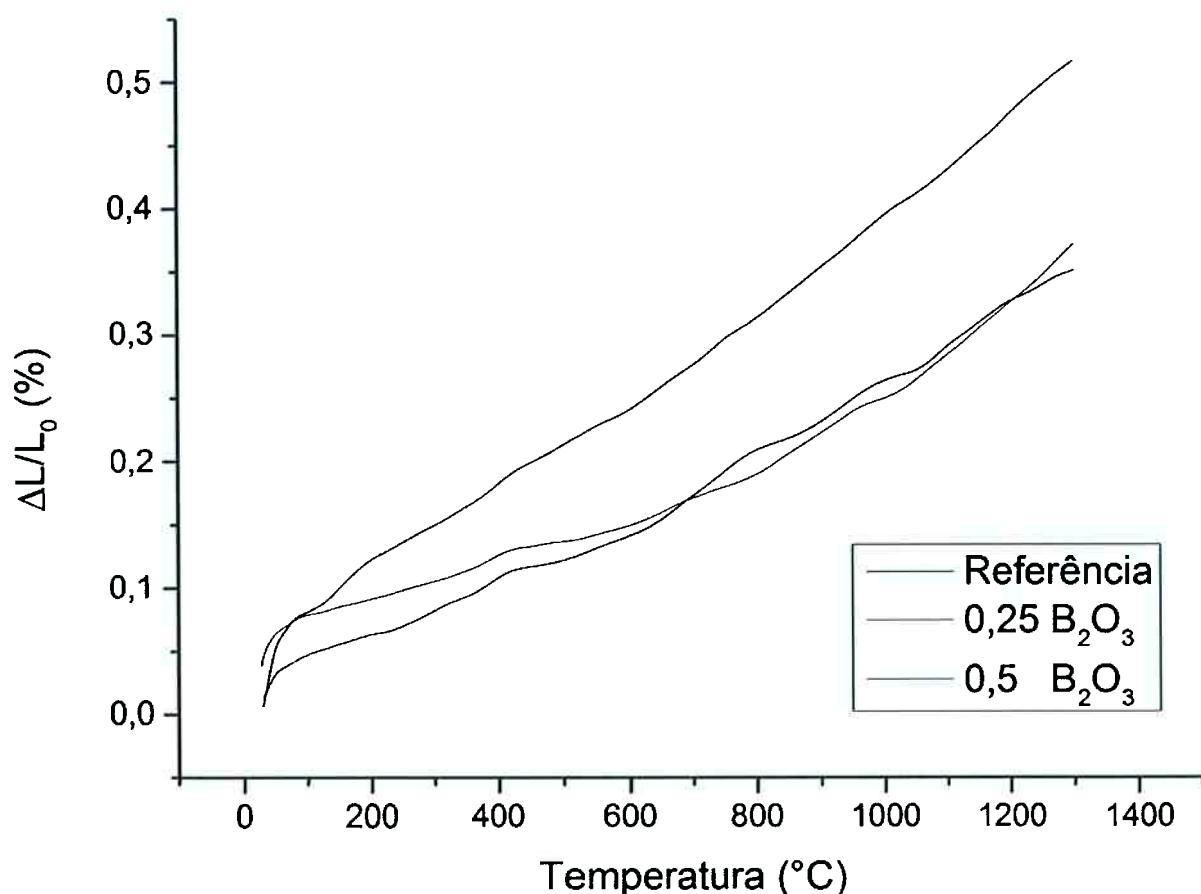


Figura 12. Dilatometria das espumas

5.5. Resistência à compressão a frio (RCF)

O formato das curvas obtidas são típicas de materiais porosos frágeis: pouca ou nenhuma deformação plástica e muitos picos foram formados, criando um aspecto serrilhado. Isto ocorre pois partes da cerâmica falham, mas outras ainda resistem. As amostras sofreram barrilamento, típica de espécimes em que a razão comprimento sobre diâmetro (L/D) é pequena, e no caso a razão era 2.

Os resultados são apresentados na Tabela 7. Um aumento da força de compressão é notado com o aumento da concentração de boro, o que é contraditório à primeira vista: materiais mais porosos devem apresentar menor resistência.

O efeito é devido à melhor densificação da cordierita causada pela inserção do boro; consequentemente, a cerâmica se torna mais resistente. Além disso, as amostras com mais boro apresentam menos fissuras, por conseguinte, a falha acontece em tensões mais elevadas (8).

Tabela 7. Resistência à compressão a frio (RCF)

Amostra	σ (MPa)
0 B_2O_3	6,14
0,25 B_2O_3	8,03
0,5 B_2O_3	9,43

5.6. Lixiviação

Como ainda há uma fase vítreia presente no material após queima, conclui-se que o boro não foi totalmente inserido na estrutura do cristal. Para avaliar a quantidade de vidro remanescente uma lixiviação em meio ácido com solução de HCl (pH = 3) foi realizada.

O ácido clorídrico corrói o vidro presente no material, que aumenta o pH da solução. A acidez é corrigida duas vezes por dia e uma vez que é estável ao longo de 2 dias a solução é neutralizada, filtrada e a massa do sólido remanescente é

aferidam e os resultados são apresentados na Tabela 8. Como suposto, quanto mais boro um material tem, maior o percentual de fase amorfã, o que corrobora as diferenças constatadas nos experimentos realizados anteriormente, principalmente no cálculo da porosidade (ver 5.3).

Tabela 8. Quantidade de fase vítreia aferida por lixiviação (HCl pH=3)

	0,25 B ₂ O ₃	0,5 B ₂ O ₃
Fase vítreia (wt.%)	3,0	4,3

5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para investigar as microestruturas dos materiais. Analisando as imagens de espumas podemos ver que a presença de boro induz uma estrutura com menos trincas e pode-se observar o crescimento de cristais grandes e orientados com o aumento da porcentagem de B³⁺. Estas observações corroboram o raciocínio que a fase vítreia ajuda a dissipar as tensões do material criadas no processo de ceramização, além de favorecer a organização dos óxidos em cordierita e o crescimento das estruturas.

As Figuras 13 a 15 mostram a influência do B₂O₃ na diminuição das trincas das amostras, e as Figuras 16 e 17 evidenciam o crescimento preferencial induzido pelo óxido de boro.

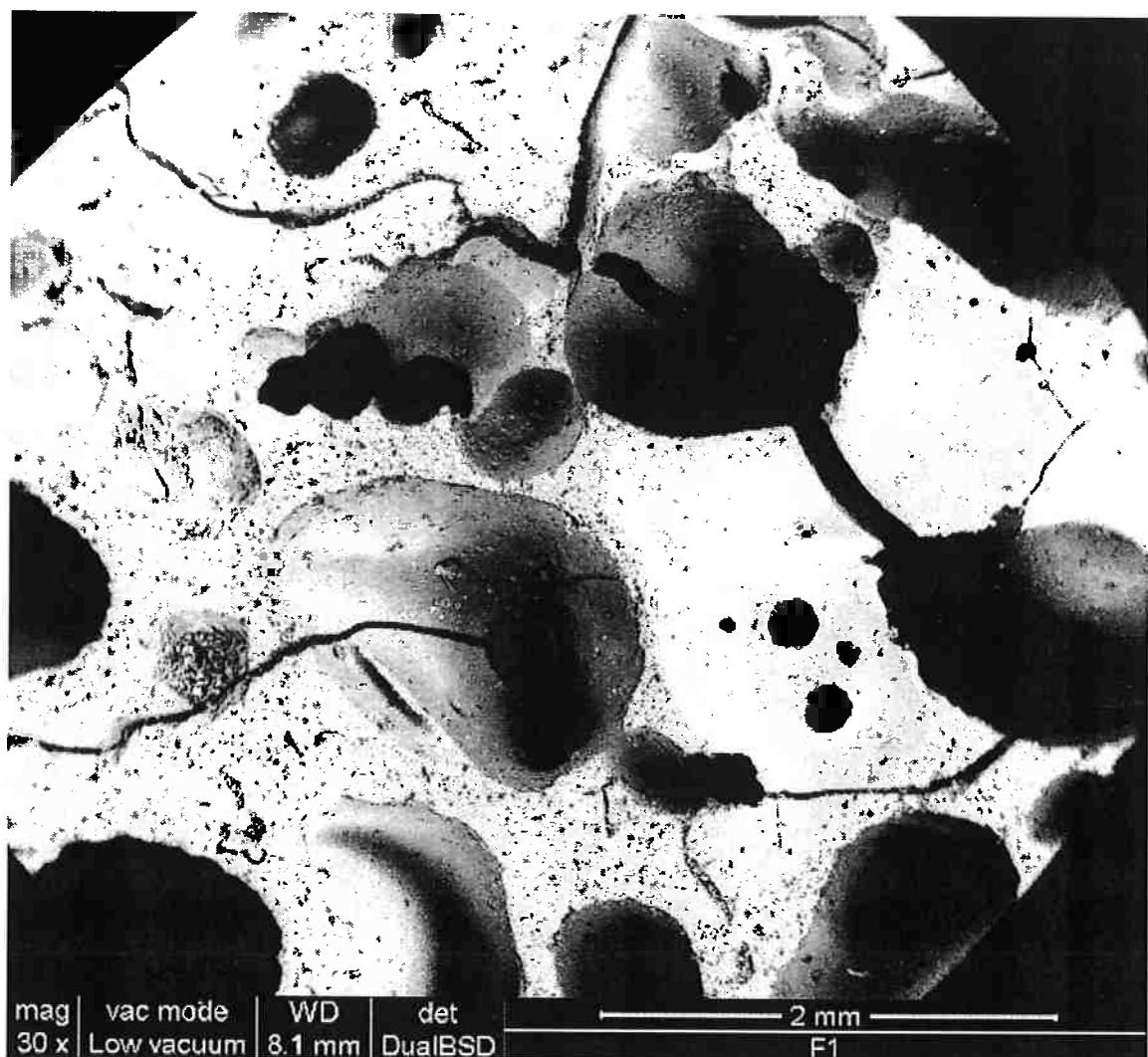


Figura 13. Referência (x30). Vê-se a amostra com muitas fissuras surgidas no tratamento térmico

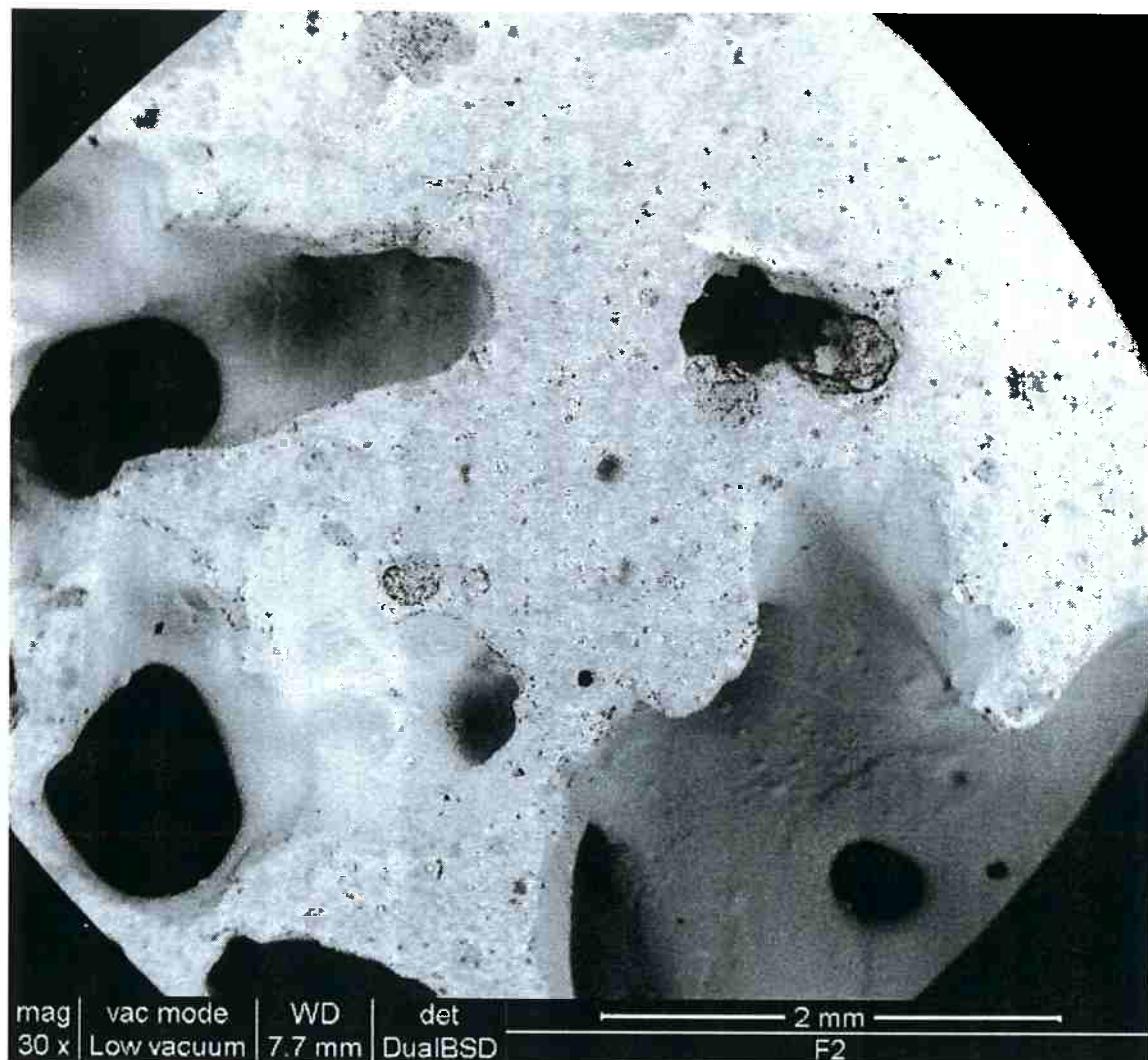


Figura 14. Espuma 0,25 B₂O₃ (x30). Nota-se a ausência das trincas.

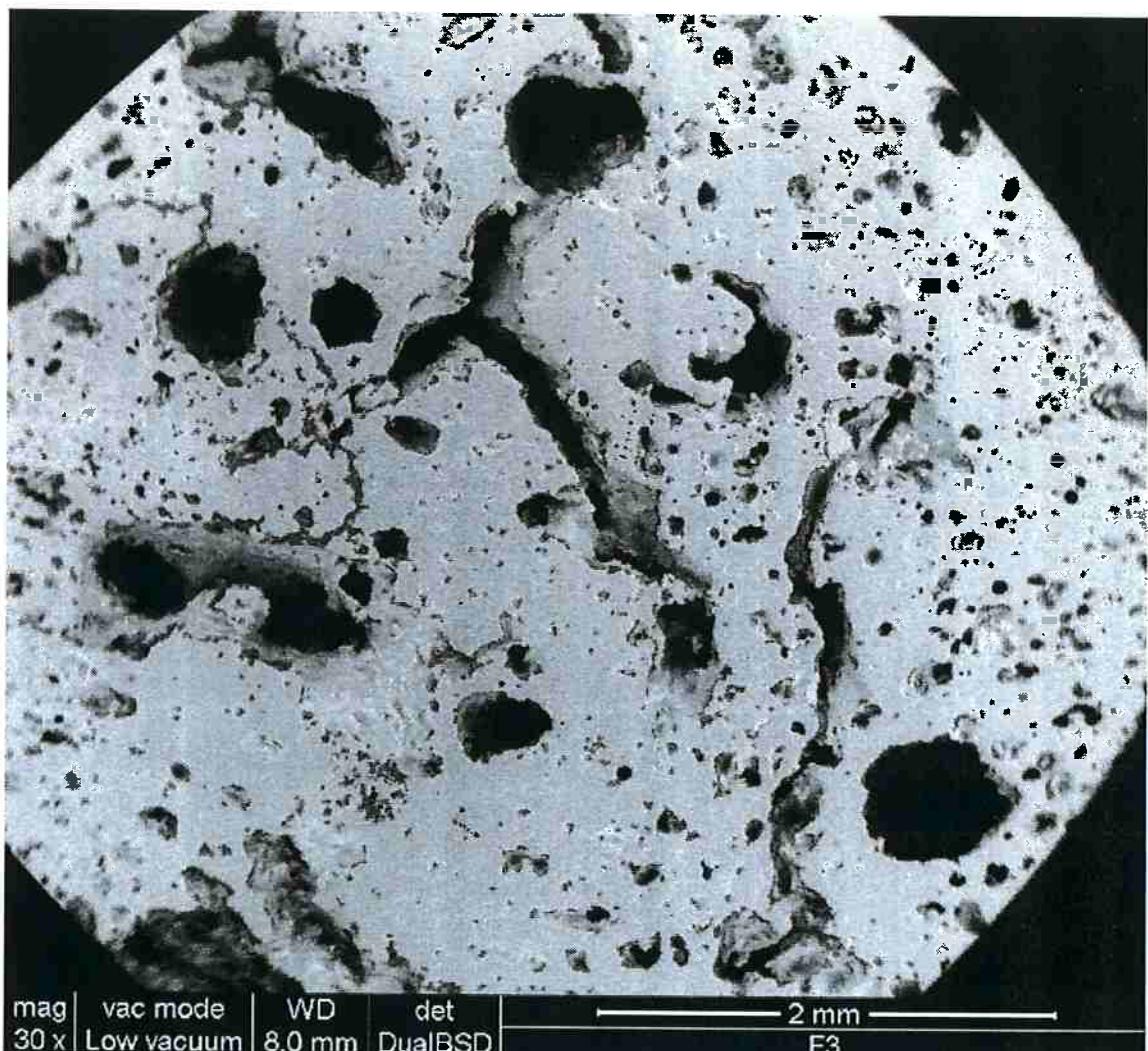


Figura 15. Espuma 0,5 B₂O₃ (x30). Há uma estrutura porosa mais fina, porém com trincas devidas à porosidade



Figura 16. Espuma 0,25 B_2O_3 (x1000) e crescimento preferencial



Figura 17. Espuma 0,5 B₂O₃ (x1000) e crescimento preferencial

5.7.1. Influência do B₂O₃ na nucleação e crescimento de trincas

Para melhor avaliar o efeito da fase vítreia transiente gerada pelo óxido de boro na nucleação e crescimento de trincas foram produzidas pastilhas densas de cordierita a partir de um outro silicone, que não pode ser espumado. Este material foi relatado em outros trabalhos como frágil, apresentando trincas importantes, que podem ser vistas a olho nu (14).

De fato, as pastilhas sem a adição de boro apresentam muitas trincas se comparadas à aquelas com adição do B₂O₃ apesar desta apresentar alguns poros por conta da decomposição do ácido bórico, como se vê nas Figuras 18 e 19.

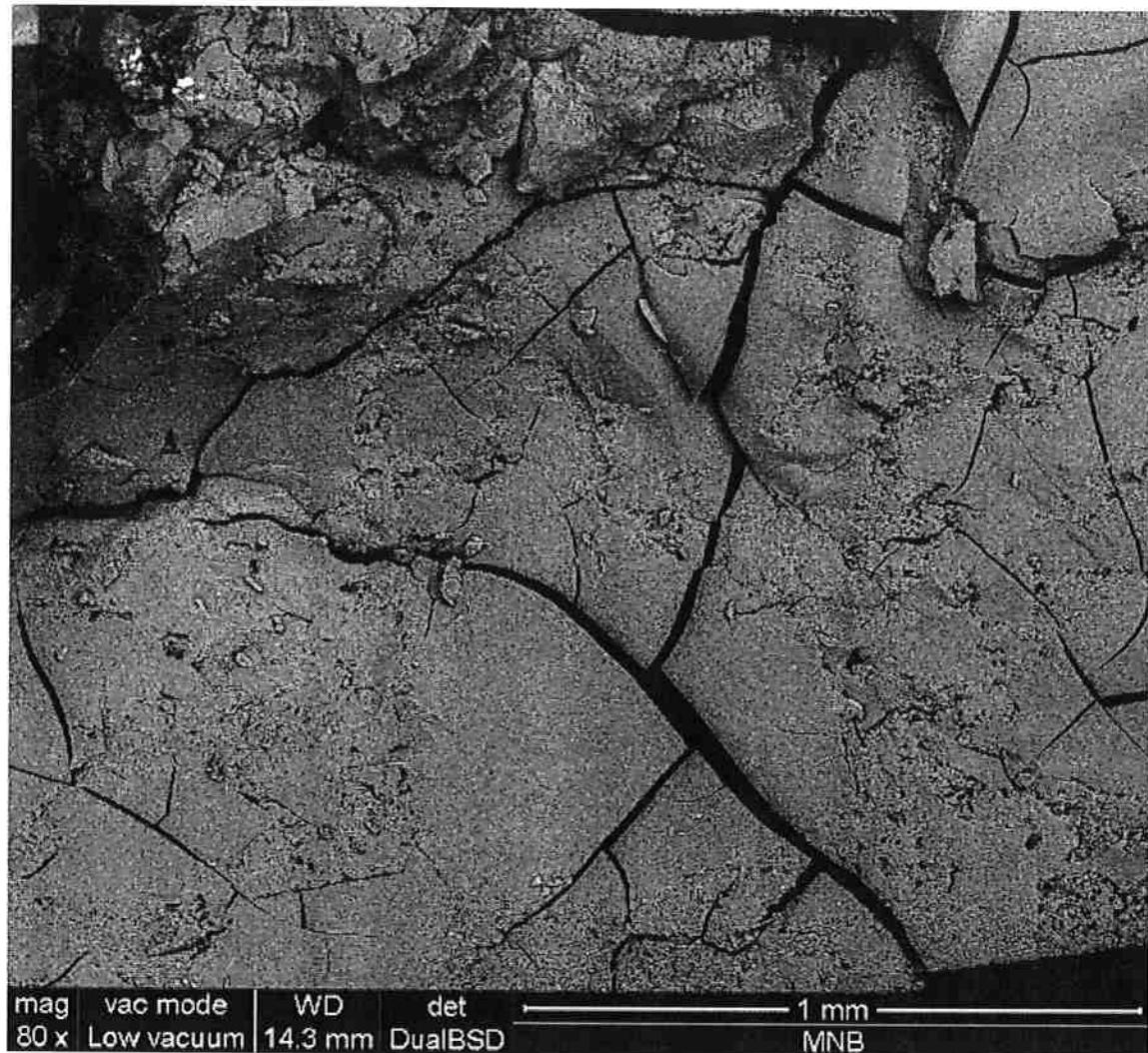


Figura 18. Trincas no monólito 0 B₂O₃ (x80)

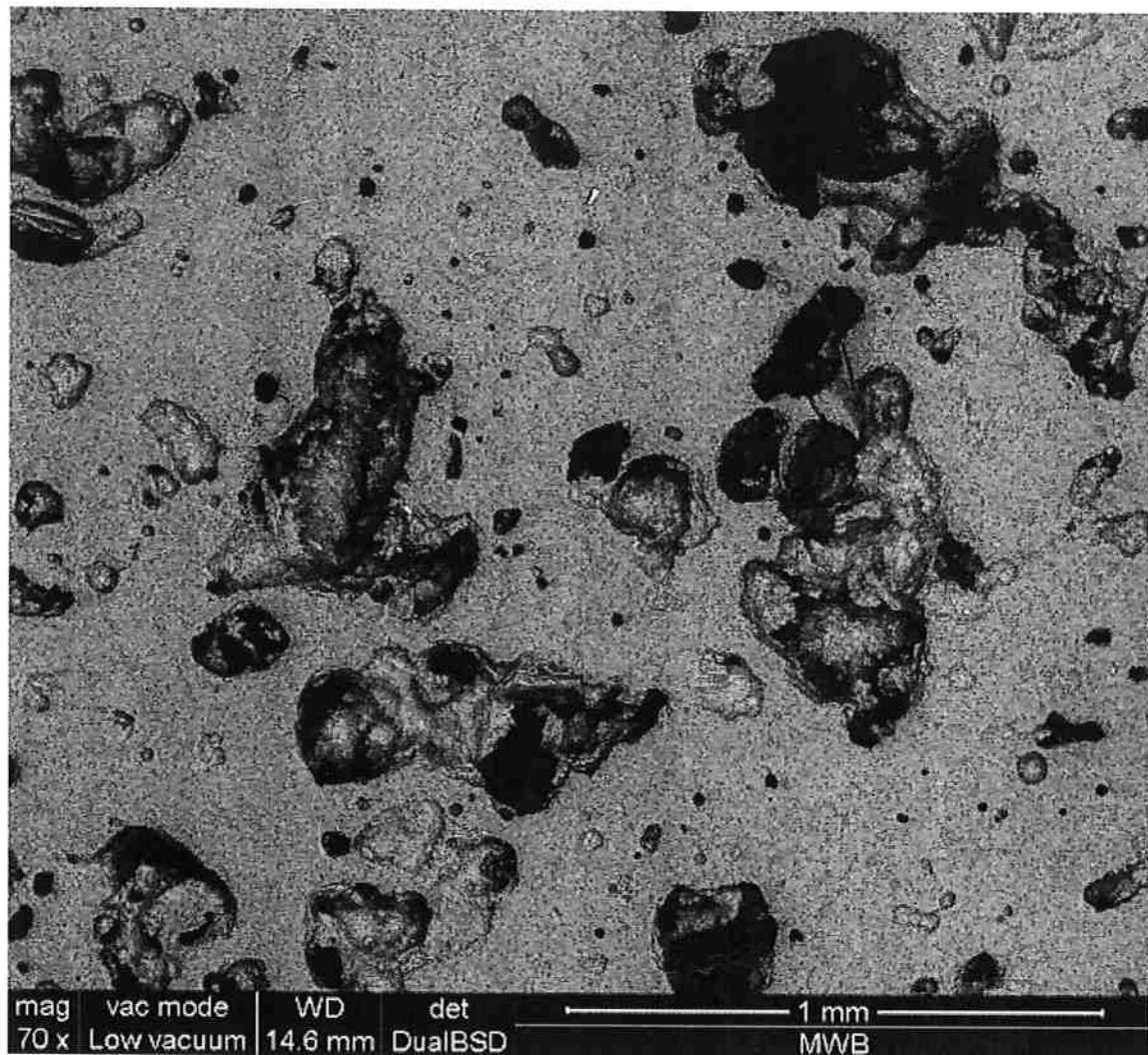


Figura 19. Monolito 0,5 B₂O₃ (x70) ausente de trincas

6. Conclusões

O objetivo do estudo era estabelecer as bases de pesquisa para esta síntese e outras correlacionadas, permitindo o avanço do estudo de cerâmicas macroporosas por espumação química.

A análise dos parâmetros de produção das espumas mostrou que o controle da composição química e dos ciclos de conversão cerâmica devem ser estritos. O uso de diferentes cargas influencia parâmetros como porosidade (no caso da adição de diferentes elementos porogênicos) e viscosidade, que afetam a capacidade de conformação e a homogeneidade da estrutura porosa final.

Já o controle dos ciclos térmicos é importante para obter-se uma estrutura porosa homogênea, por evitar a coalescência dos poros e o escape dos gases para a atmosfera, e da conversão do polímero em cerâmica, já que um ciclo inadequado pode levar à contaminação do material final pela matéria orgânica presente nas cadeias laterais do polímero.

Do ponto de vista da dopagem de cordierita com boro, pode-se concluir que o B_2O_3 induz um aumento da presença da cordierita em detrimento de fases secundárias (mulita e cristobalita).

Além disto, a inserção de boro reduz efetivamente o valor do coeficiente de expansão térmica (CTE) em aproximadamente 30% em relação às amostras não-dopadas apesar de os valores absolutos estarem acima do reportado na literatura – isto se deve à presença das fases secundárias mesmo que em baixa porcentagem.

A presença de boro também auxilia uma redução das trincas conforme reportado na literatura, uma vez que o vidro borato formado durante a sinterização alivia as tensões criadas durante a difusão e estruturação dos íons nas fase cerâmicas obtidas.

Por último, averiguou-se que a fase vítreia, supostamente transitória, continua presente no material após o fim do tratamento térmico. Ela é a responsável pelo aumento da porosidade fechada, mas ela pode ser eliminada por lixiviação ácida.

6.1. Sugestões de Trabalhos Futuros

À luz dos resultados obtidos, seria interessante explorar certos pontos em trabalhos futuros, tais como:

- Resistência mecânica de espumas após a lixiviação;

- Análise do crescimento de cristal e identificação de textura;
- Análise química do lixiviado para identificação da fase vítreo remanescente;
- Desenvolvimento de melhores maneiras de inserir B^{3+} na estrutura cristalina, quer substitucional ou intersticialmente.

7. Referências

1. IUPAC, McNaught, A. D., Wilkinson, A. (ed.). *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1997. 0-9678550-9-8.
2. Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., Gauckler, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, Vol. 89, 6, pp. 1771–1789.
3. Vivaldini, D. O. *Engenharia de microestrutura de cerâmicas porosas*. São Carlos : Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2013. p. 201 f.
4. López-Álvarez, M., Rodríguez-Valencia, C., Serra, J., González, P. Bio-inspired Ceramics: Promising Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Procedia Engineering*. 2013, Vol. 59, pp. 51-58.
5. Jiang, S., Chen, Q., Tripathy, M., Luijten, E., Schweizer, K. S., Granick, S. Janus Particle Synthesis and Assembly. *Adv. Mater.* 2010, Vol. 22, 10, pp. 1060–1071.
6. Bernardo, E., Fiocco, L., Parcianello, G., Storti, E., Colombo, P. Advanced Ceramics from Preceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review. *Materials*. 7, 2014, Vol. 3, pp. 1927-1956.
7. Song, I. H., Kim, M. J., Kim, H. D., Kim, Y. W. Processing of microcellular cordierite ceramics from a preceramic polymer. *Scripta Materialia*. 2006, Vol. 54, 8, pp. 1521-1525.
8. Bernardo, E., Carlotti, J-F., Dias, P.M., Fiocco, L., Colombo, P., Treccani, L., Hess, U., Rezwan, K. Novel akermanite-based bioceramics from preceramic polymers and oxide fillers. *Ceramics International*. 2014, Vol. 40, 1 (Part A), pp. 1029-1035.
9. Colombo, P., Bernardo, E., Parcianello, G. Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers. *Journal of the European Ceramic Society*. 33, 2013, Vol. 3, pp. 453-469.
10. Schneider, Jr., S. J. *Engineered materials handbook Volume 4- Ceramics and Glasses*. s.l. : ASM International, 1991. 0-87170-282-7.

11. **Gemological Institute of America Inc.**. Gem Encyclopedia - Iolite. *Site da Gemological Institute of America Inc.* [Online] [Citado em: 1 de 11 de 2016.] <http://www.gia.edu/iolite>.
12. **Camerucci, M. A., Urretavizcaya, G., Castro, M. S., Cavalieri, A. L.** Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, Vol. 21, pp. 2917–2923.
13. **Chowdhury, A., Maitra, S., Das, S., Sen, A., Samanta, G.K., Datta, P.** Synthesis, Properties and Applications of Cordierite Ceramics, Part 1. *Interceram*. 2007, Vol. 56, 1, pp. 18-22.
14. **Parcianello, G., Bernardo, E., Colombo, P.** Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers. *Ceramics International*. 2013, Vol. 39, 8, pp. 8893-8899.
15. **Sumi, K., Kobayashi, Y., Kato, E.** Low-Temperature Fabrication of Cordierite Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide Mixtures with Boron Oxide Additions. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, Vol. 82, 3, pp. 783-785.
16. **Nandi, A.K.** Thermal Expansion Behavior of Boron-Doped Cordierite Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, Vol. 82, 3, pp. 789-790.
17. **Svoboda, J., Riedel, H., Gaebel, R.** A model for liquid phase sintering. *Acta Materialia*. 1996, Vol. 44, 8, pp. 3215-3226.
18. **German, R.M., Suri, P., Park, S.J.** Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*. 2009, Vol. 44, pp. 1-39.
19. **Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., Okur, H.** Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2006, Vol. 23, 5, pp. 736-740.
20. **Keng, E.Y.H.** Air and helium pycnometer. *Powder Technology*. 3, 1969, 3, pp. 179-180.
21. **Wang, S., Kuang, F.** Sol-gel Preparation and Infrared Radiation Property of Boron-substituted Cordierite Glass-ceramics. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010, Vol. 26, 5, pp. 445-448.
22. **Fiocco, L., Bernardo, E.** Novel cordierite foams from preceramic polymers and reactive oxide fillers. *Materials Letters*. 159, 2015, pp. 98-101.

23. **German, R.M.** *Liquid phase sintering*. Nova Iorque : Plenum, 1985.
24. **Gaudillere, C., Serra, J. M.** Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2016, Vol. 55, 2, pp. 45-64.
25. **Li, Y., Liu, Q., Kqng, D., Gu, J., Zhang, W., Zhang, D.** Freeze-drying assisted synthesis of hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*. 2015, Vol. 3, pp. 21016-21022.
26. **Liu, R., Xu, T., Wang, C.** A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. *Ceramics International*. 2016, Vol. 42, 2 B, pp. 2907-2925.
27. **Hamzawy, E. M. A., Ali, A. F.** Sol-gel preparation of boron-containing cordierite $Mg_2(Al_4-xB_x)Si_5O_{18}$ and its crystallization. *Materials Characterization*. 2006, Vol. 57, pp. 414-418.
28. **Menchi, A. M., Scian, A. N.** Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique. *Materials Letters*. 2005, Vol. 59, pp. 2664-2667.
29. **Goren, R., Gocmez, H., Ozgur, C.** Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. *Ceramics International*. 2006, Vol. 32, pp. 407-409.
30. **Naskar, M.K., Chatterjee, M.** A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, 24, pp. 3499-3508.
31. **Marion, J.E., Hsueh, C.H., Evans, A.G.** Liquid-phase sintering of ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 1987, Vol. 70, 10, pp. 708-713.
32. **Zhong, L., Liu, L., Worsch, C., Gonzalez, J., Springer, A., Ye, F.** Transient liquid phase sintering of tantalum carbide ceramics by using silicon as the sintering aid and its effects on microstructure and mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2014, Vols. 149-150, pp. 505-511.
33. **Ren, X., Yu, L., Liu, Y., Li, H., Wu, J., Liu, Z.** Effects of extra boron addition on the liquid-state sintering process and properties of hard Mo₂FeB₂-based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016, Vol. 61, pp. 207-214.

8. Anexos

8.1. Molhamento das partículas

O molhamento das partículas é dado pelo ângulo de contato entre o líquido e o sólido, indicado por θ na Figura 20. Há três interfaces presentes na situação: sólido-líquido, líquido-gás e líquido-gás, e o ângulo θ é dado por:

$$\theta = \arccos \left(\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \right)$$

sendo γ a tensão superficial e os subscritos S, G e L indicam sólido, gás e líquido, respectivamente. Portanto, quanto mais a tensão entre sólido e líquido for próxima da tensão entre sólido e gás, menor θ e consequentemente maior o molhamento das partículas.

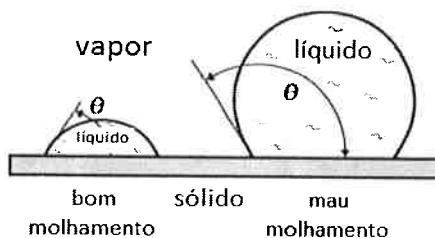


Figura 20. Molhamento de partículas: à esquerda o líquido molha; à direita não

Além da análise de molhamento típica acima, deve-se também analisar o ângulo diedro ϕ , que é o ângulo criado no contato entre duas partículas e o líquido, conforme a Figura 21. O equilíbrio das tensões superficiais entre sólidos γ_{SS} e sólido- líquido γ_{SL} dita se o líquido consegue penetrar no contato entre as partículas (18).

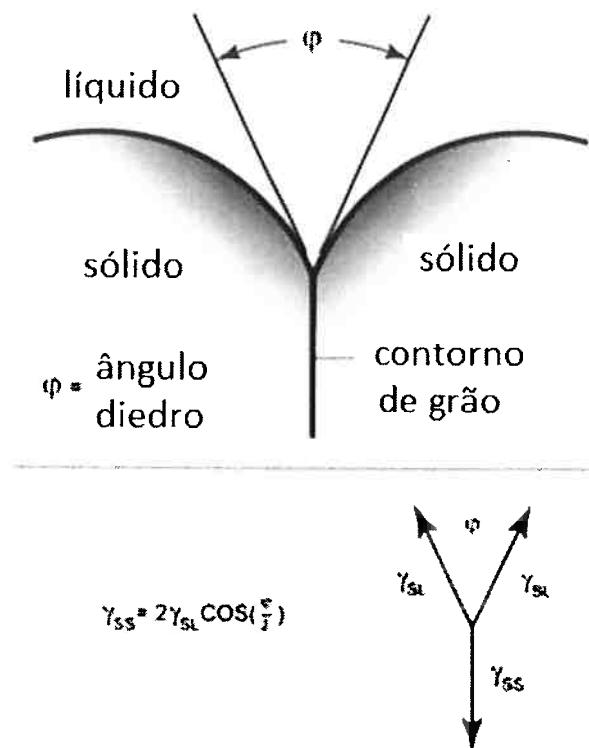


Figura 21. Ângulo diedro φ (adaptado de 18)

8.2. Cálculo das massas para cada amostra

Foi necessário um cálculo estequiométrico diferente para cada experimento, pois a dopagem de boro muda a massa molar da cordierita final, assim como a mudança de $Mg(OH)_2$ para MgO .

Deve-se lembrar que:

- O rendimento cerâmico do H62 C é de 58%;
- A fonte de B_2O_3 é $B(OH)_3$;
- A massa final de cordierita é 10 gramas para todos os experimentos.

Tem-se, portanto, as massas de carga em cada experimento como mostrado na Tabela 9:

Tabela 9. Massa (em gramas) de cada componente por composição

		H62 C	Al ₂ O ₃	B(OH) ₃	Mg(OH) ₂	MgO	Massa total
0% MgO	0 B ₂ O ₃	8,8550	3,4866	0,0000	1,9928	0,0000	14,3344
	0,25 B ₂ O ₃	8,9793	3,0936	0,5355	2,0208	0,0000	14,6292
	0,5 B ₂ O ₃	9,1071	2,6894	1,0863	2,0496	0,0000	14,9324
50% MgO	0 B ₂ O ₃	8,8550	3,4866	0,0000	0,9964	0,6888	13,3379
	0,25 B ₂ O ₃	8,9793	3,0936	0,5355	1,0104	0,6984	13,6188
	0,5 B ₂ O ₃	9,1071	2,6894	1,0863	1,0248	0,7084	13,9076
100% MgO	0 B ₂ O ₃	8,8550	3,4866	0,0000	0,0000	1,3775	12,3415
	0,25 B ₂ O ₃	8,9793	3,0936	0,5355	0,0000	1,3969	12,6084
	0,5 B ₂ O ₃	9,1071	2,6894	1,0863	0,0000	1,4168	12,8828