

# ATIVACÃO MECANOQUÍMICA DO SISTEMA MGO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: DIFERENTES PRECURSORES DE ALUMÍNIO, DIFERENTES CAMINHOS REACIONAIS

Constança Amaro de Azevedo<sup>1</sup>, Francisco M. dos S. Garrido<sup>2</sup>, Marta Eloísa Medeiros<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas da Marinha, IPqM

<sup>2,3</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ/UFRJ

**Resumo** — Um dos métodos de obtenção de cerâmicas é a reação no estado sólido com ou sem aditivos para promover a sinterização do corpo verde.

Uma das maneiras de otimizar as condições de sinterização das cerâmicas é a utilização da técnica de ativação mecânica dos precursores. Utilizamos em nosso estudo, a ativação mecanoquímica dos precursores MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, dentro do sistema ternário MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>. Observamos que o espinélio de magnésio e alumínio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) comportou-se como o composto intermediário na obtenção da  $\alpha$ -cordierita.

Utilizamos as mesmas condições de ativação mecanoquímica e de sinterização na segunda fase do nosso trabalho. A substituição do precursor de alumínio inicial (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pelo hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>), nos levou a observar como composto intermediário a  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), portanto, um novo caminho racional se estabeleceu.

**Palavras-chave** — mecanoquímica,  $\alpha$ -alumina, hidróxido de alumínio,  $\alpha$ -cordierita,  $\mu$ -cordierita.

## I. INTRODUÇÃO

No sistema ternário MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, a  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) é uma das fases mais importantes, sendo utilizada na preparação de cerâmicas avançadas [1]. Suas propriedades, entre elas a baixa constante dielétrica em altas frequências, o baixíssimo coeficiente de expansão térmica, a resistência ao choque térmico, a alta resistividade elétrica, as estabilidades térmica e química, a alta resistência à corrosão, a alta refratariedade e a alta resistência mecânica, fazem com que as cerâmicas de cordierita sejam consideradas para diversas aplicações industriais [1,2]. Estas incluem a sua utilização como: suporte de catalisador, filtros, componentes refratários, componentes de trocadores de calor de turbinas, produtos com alta resistência ao choque térmico, absorvedores de ondas eletromagnéticas e em isolamento térmico ou acústico [1,3]. Recentemente, vários trabalhos têm discutido a aplicação da cordierita em radomes [4-7] e em proteção balística [8].

O desenvolvimento na área da tecnologia da aviação e dos foguetes, bem como da eletrônica, exige constante pesquisa na busca de novos materiais eficazes e com maior desempenho em termos das suas características físico-químicas, mecânicas, térmicas e radiotécnicas. Atualmente, a cerâmica de quartzo e uma série de materiais vitrocerâmicos de alta temperatura, obtidos predominantemente com base em sistemas de aluminossilicatos [9-12], são amplamente utilizados como materiais radiotransparentes. Estes são caracterizados por baixa constante dielétrica e baixas perdas diétricas ( $\epsilon < 10$ , tg  $\delta < 0,001$ ).

Com a rápida evolução da comunicação sem fio, as cerâmicas dielétricas de micro-ondas desempenham um papel de

destaque nos filtros, antenas, osciladores, ressonadores e assim por diante, por suas excelentes propriedades dielétricas [13-15]. Para alcançar a aplicação em comunicação de ondas milimétricas, a cerâmica dielétrica de micro-ondas ideal deve possuir diversas características, tais como: (a) uma baixa constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) para encurtar o tempo de atraso da transmissão do sinal; (b) um fator de alta qualidade (Qf) para alcançar a seletividade ideal; (c) um coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ( $\tau_f$ ) próximo de zero para melhorar a estabilidade térmica [16-18]. Contudo, é difícil se ter um bom equilíbrio entre os três parâmetros de desempenho entre  $\epsilon_r$ , Qf e  $\tau_f$  [19].

As cerâmicas dielétricas de cordierita (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), para aplicação em micro-ondas, tem atraído considerável atenção dos pesquisadores devido ao seu  $\epsilon_r$  ( $\sim 5$ ) e coeficiente de expansão térmica ( $1-2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) extremamente baixo [20-30]. No entanto, o baixo Qf ( $\sim 25.100$  GHz) e o grande  $\tau_f$  negativo ( $\sim -30$  ppm/ $^\circ\text{C}$ ) limitam suas aplicações em comunicação por ondas milimétricas [27]. Segundo a literatura, um dos motivos para esses problemas seria a alta temperatura de síntese e de sinterização das cerâmicas a base de cordierita, o que dificulta a preparação de cerâmicas densas e com baixa porosidade [26-28]. A cordierita tem dois tipos de polimorfos estáveis: a  $\alpha$ -cordierita (P6/mcc), estrutura hexagonal obtida por sinterização a 1550–1600  $^\circ\text{C}$ , e a  $\mu$ -cordierita (Cccm), estrutura ortorrômbica obtida por sinterização a 1350–1475  $^\circ\text{C}$  [22,24,29].

Devido à baixa qualidade e escassez da cordierita natural [31], matérias-primas, obtidas pelo tratamento de minérios e de fontes orgânicas, e o emprego de diferentes métodos de processamento químico são pesquisados. A cordierita estequiométrica é geralmente obtida em temperaturas superiores a 1430  $^\circ\text{C}$  [32], muito próximas do seu ponto de fusão.

A mecanoquímica é uma técnica utilizada no estudo da ciência dos materiais e da química do estado sólido, onde as reações químicas acontecem devido à deformação e à fratura desses sólidos quando ativados por meio de uma força mecânica durante moagem [33-36], o que permite a ocorrência de reações químicas consideradas difíceis ou impossíveis com o uso de rotas convencionais [37-40].

A partir de vários trabalhos anteriores, dependendo do método e dos parâmetros utilizados na síntese da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), além desta, as fases  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>),  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), enstatita (MgSiO<sub>3</sub>), espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>) podem se formar como fase secundária [41-44].

O objetivo deste estudo é a observação do efeito da ativação mecanoquímica sobre a síntese no estado sólido da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), usando-se um moinho de bolas de

baixa energia com velocidade fixa de 100 rpm. De modo a se conhecer melhor a rota reacional, dois diferentes precursores de alumínio foram utilizados nesse estudo, a  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Os precursores de silício e magnésio foram mantidos e são a sílica-gel HF<sub>254</sub> tipo 60 ( $\text{SiO}_2$ ) e o periclásio ( $\text{MgO}$ ), respectivamente.

Na moagem, a água destilada e deionizada foi usada como meio de moagem. Os elementos de moagem são cilindros de zircônia ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) com 1cm de diâmetro e 1cm de comprimento. O tempo de moagem (2h, 48h ou 72h) e a relação massa da mistura de precursores/massa dos elementos de moagem ( $M/C = 1/20, 1/80$  ou  $1/100$ ) são as variáveis do estudo. A moagem com 2h e  $M/C = 1/20$  foi utilizada como amostra de referência.

Foi observado que usando-se a  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como precursor do alumínio, obteve-se como composto intermediário à obtenção da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), a enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ). Já na síntese, fazendo-se a utilização do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), o composto intermediário foi a  $\mu$ -cordierite ( $\mu$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), o que permitiu a obtenção da fase  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) na temperatura de 1.250°C.

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

### 1) Precursores

Como precursores do silício, magnésio e alumínio foram utilizados os seguintes compostos:

#### a) Precursor do silício:

A sílica-gel HF<sub>254</sub> tipo 60 (Merck) foi utilizada como o retirado do frasco.

#### b) Precursor do magnésio:

**Periclásio (MgO).** Este foi obtido, submetendo-se o óxido de magnésio (Merck) a um tratamento térmico a 550°C por 4 h [45,46]

#### c) Precursor do alumínio:

• **Alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).** O óxido de alumínio (Riedel-of-Haën) foi submetido a um tratamento térmico a 1.200°C por 4 h [47,48].

• **Hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )** [49]. Utilizado como o retirado do frasco.

As calcinações, utilizadas na preparação dos compostos precursores, foram realizadas ao ar em cadinho de alumina no forno elétrico Thermolyne F46240CM.

Na figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X do periclásio ( $\text{MgO}$ ) e da  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), utilizados neste trabalho.

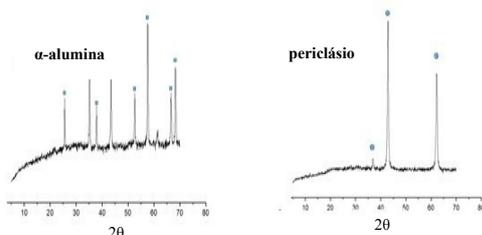


Fig.1- Difratogramas de raios X da  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e do periclásio ( $\text{MgO}$ ), utilizados como precursores do alumínio e do magnésio, respectivamente.

### 2) Método

No processo de ativação mecanoquímica, as misturas de precursores na razão 22,2 mol%  $\text{MgO}$ , 22,2 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 55,6 mol%  $\text{SiO}_2$ , estequiométrica em relação à composição da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), foram colocadas em frascos Nalgene com 250 mL de capacidade, juntamente com os elementos de moagem, respeitando as proporções de massa mistura dos precursores/elementos de moagem  $M/C$  ( $1/20, 1/80$  ou  $1/100$ ). Em todas as moagens, os elementos de moagem utilizados foram cilindros de zircônia ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) com 1cm de diâmetro e 1cm de diâmetro e o meio de ativação foi a água destilada e deionizada.

Na tabela 1, estão resumidos os testes e os seus fatores.

Após a ativação mecanoquímica, as amostras sólidas obtidas foram secas ao ar a 120°C. Uma vez secas, porções dessas amostras foram submetidas a tratamento térmico no forno elétrico Thermolyne F46240CM nas seguintes temperaturas: 950°C, 1.150°C, 1.250°C e 1.350°C por 2h ao ar.

Antes do tratamento térmico, as amostras foram prensadas a 300 MPa.

Tabela 1- Os testes e os seus fatores.

Teste	M/C	Tempo de Moagem (h)
1	1/20	2
2	1/80	48
3	1/100	48
4	1/80	72
5	1/100	72

### 3) Análise das Amostras

#### a) Espectroscopia vibracional no infravermelho:

Os espectros no infravermelho foram obtidos na região de 400-4.000 $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ , usando-se a técnica da pastilha de KBr (0,5%). O espectrofotômetro utilizado foi um Nicolet Magna 760.

#### b) Difração de raios X:

Para a identificação das fases cristalinas presentes, difratogramas foram obtidos num difratômetro Rigaku Miniflex, com configuração  $\theta/2\theta$ , utilizando-se a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , filtro de Ni, tensão de 30Kv, corrente de 15mA. A varredura foi contínua com  $2\theta$  variando de 5° a 60°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de aquisição de 0,05°.

## III. RESULTADOS

### 1) Amostras ativadas e secas a 120°C ao ar

Após a moagem em diferentes condições da mistura de precursores, a amostra sólida resultante foi seca a 120°C ao ar e analisada por difração de raios X e por espectroscopia no infravermelho. Na tabela 2, a seguir, estão listadas as fases observadas.

Nota: na tabela 2, **A** representa a observação de que uma análise posterior por difração de raios X num difratômetro Shimatzu XRD 6000, 40kV, 30mA, radiação  $\text{CuK}\alpha$  identificou com maior precisão os compostos mistos formados durante a ativação mecanoquímica no moinho comol  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ ,  $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgAl}(\text{OH})_{14}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Dependendo das condições utilizadas na ativação, a composição da mistura desses compostos mistos varia.

Tabela 2- Amostras ativadas mecanoquimicamente e secas a 120°C ao ar - fases observadas

Condições de Moagem		Precusores de Alumínio	
		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
48 h	1/80	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , MgSiO <sub>3</sub> **	SiO <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> **, Al(OH) <sub>3</sub> , <b>A</b>
	1/100	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> **, MgSiO <sub>3</sub> *	SiO <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , <b>A</b>
72 h	1/80	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> **, MgSiO <sub>3</sub> **	SiO <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> **, Al(OH) <sub>3</sub> , <b>A</b>
	1/100	SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> **, MgSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , <b>A</b>

negrito: composto amorfo, \* pouca quantidade, \*\*muito pouca quantidade

## 2) Amostras ativadas, secas a 120°C ao ar e submetidas ao tratamento térmico por 2 h ao ar

### a) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como precursor de alumínio

Nas amostras contendo a  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [48] como precursor do alumínio, a partir das análises por difração de raios X e por espectroscopia no infravermelho, foi observado que o periclásio (MgO) [46] reage com a água do meio de ativação, durante a moagem, dando origem ao hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) [50, 51]. Com a formação desse hidróxido e a reação com a sílica, a enstatita (MgSiO<sub>3</sub>) [52-54] é formada durante a ativação mecanoquímica no moinho a partir de moagens por 48h (M/C = 1/80 ou 1/100).

Na figura 2, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras ativadas e secas a 120°C ao ar, sem tratamento térmico.

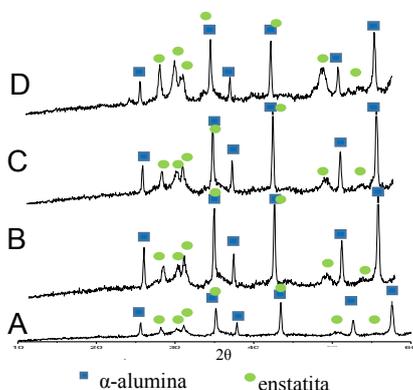


Fig.2- Difratogramas de raios X das amostras ativadas em meio aquoso por 48h com a relação de massa A) M/C=1/80 e B) M/C=1/100 e por 72h com a relação de massa C) M/C=1/80 e D) M/C=1/100, secas a 120°C ao ar, sem tratamento térmico.

No tratamento térmico a 950°C (por 2h ao ar) das amostras ativadas e secas a 120°C ao ar, foi observada a formação da forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) [55-57] e da enstatita (MgSiO<sub>3</sub>) [52-54], sendo que o primeiro composto tende a diminuir de quantidade, enquanto o segundo tende a aumentar de quantidade com as condições de moagem tornando-se mais severas.

Após o tratamento térmico a 1.150°C, observou-se nas amostras a formação de pequenas quantidades de espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [58,59]. Há também a formação de quantidades muito pequenas de  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) [60,61] nas amostras ativadas por 48h e 72h.

Na figura 3, são apresentados os difratogramas de raios X e os espectros no IV das amostras ativadas por 48h, M/C=1/100, e por 72h com M/C igual a 1/80 ou a 1/100, secas a 120°C ao ar e calcinadas a 1.150°C por 2h ao ar.

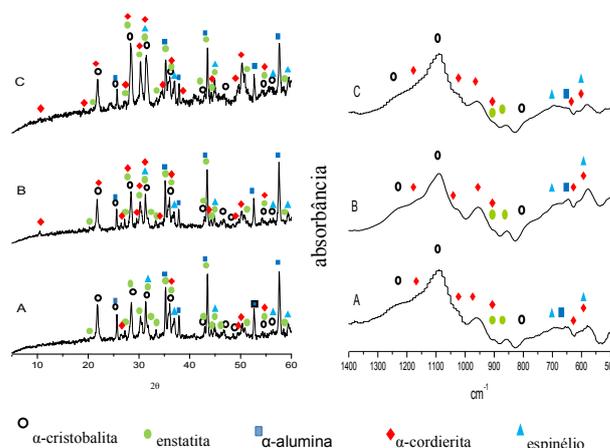


Fig.3- Difratogramas de raios X e espectros no infravermelho das amostras ativadas em meio aquoso por A) 48h, M/C=1/100, B) 72h, M/C=1/80 e C) 72h, M/C=1/100, secas a 120°C e calcinadas a 1.150°C ao ar por 2h.

A 1.250°C, há a formação de  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) [60], sendo que esta fase funciona como fase predominante nas amostras ativadas por 48h e por 72h. Em todas as amostras, o espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) está presente em boa quantidade e desempenha o papel de fase secundária.

Na figura 4, difratogramas de raios X das amostras ativadas por 48h, M/C=1/100, e por 72h com M/C igual a 1/80 ou a 1/100, secas a 120°C ao ar e calcinadas a 1.250°C por 2h ao ar são apresentados.

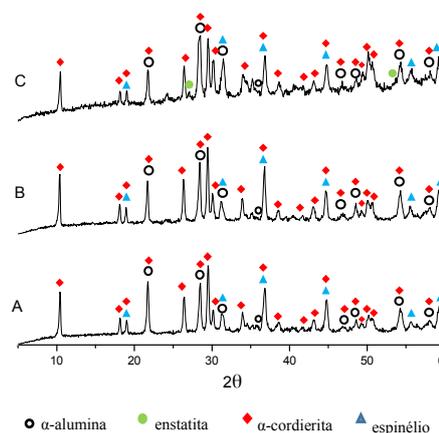


Fig.4- Difratogramas de raios X das amostras ativadas em meio aquoso por A) 48h, M/C=1/100, B) 72h, M/C=1/80 e C) 72h, M/C=1/100, secas a 120°C e calcinadas a 1.250°C por 2h ao ar.

A 1350°C, a  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) e o espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) são as fases predominantes. Mas também há a presença de  $\alpha$ -cristobalita ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) e de enstatita (MgSiO<sub>3</sub>).

Na tabela 3, estão resumidas as condições nas quais essas fases foram formadas.

Tabela 3 - Amostras ativadas mecanoquimicamente, secas a 120°C ao ar e tratadas termicamente ao ar por 2 h – fases observadas.

Temperatura do Tratamento Térmico	Condições da Ativação Mecanoquímica	Fases Predominantes
950°C	48 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> *
	72 h, 1/80	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> *
	72 h, 1/100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub>
1.150°C	48 h, 1/80	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> *, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *
	48 h, 1/100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> ***, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, $\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> **
	72 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> **, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, $\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> **
1.250°C	48 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	72 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1.350°C	48 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	72 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgSiO <sub>3</sub>

\* pouca quantidade, \*\*muito pouca quantidade

#### b) Al(OH)<sub>3</sub> como precursor de alumínio

Nas amostras contendo o hidróxido de alumínio como precursor do alumínio, após a análise por difração de raios X e por espectroscopia no infravermelho, a  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) [53] e a  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) [58] foram observadas como fase principal, dependendo das condições da ativação mecanoquímica e de temperatura do tratamento térmico.

Em todas as amostras a partir do tratamento térmico a 950°C por 2h ao ar, temos a presença da fase espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) como fase secundária.

Na figura 5, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras ativadas por 48h, com M/C=1/100 e por 72h com M/C=1/80 ou M/C=1/100, secas a 120°C ao ar e calcinadas a 950°C por 2h ao ar.

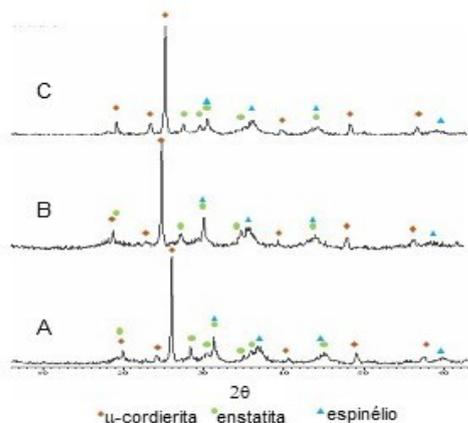


Fig.5 - Difratogramas de raios X das amostras ativadas em meio aquoso por A) 48h, M/C=1/100 e por 72h, B) M/C=1/80 e C) M/C=1/100, secas a 120°C e calcinadas das a 950°C ao ar por 2h

Na queima a 1.350°C por 2h ao ar, não há a formação de outras fases que não sejam a  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) e o espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Na tabela 4, estão resumidas as condições nas quais essas fases foram formadas.

Tabela 4 - Amostras ativadas mecanoquimicamente, secas a 120°C ao ar e tratadas termicamente ao ar por 2 h – fases observadas.

Temperatura do Tratamento Térmico	Condições da Ativação Mecanoquímica	Fase Predominante
950°C	48 h, 1/100	$\mu$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
	72 h, 1/80 ou 1/100	$\mu$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
1.150°C	48 h, 1/80 ou 1/100	$\mu$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
	72 h, 1/80 ou 1/100	$\mu$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
1.250°C	2 h, 1/20	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> *
	48 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
	72 h, 1/80 ou 1/100	$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>

\*pouca quantidade

Na figura 6 são apresentados os difratogramas de raios X e os espectros no infravermelho das amostras ativadas por 48h, M/C=1/100, e as ativadas por 72h (M/C=1/80 ou M/C=1/100), secas a 120°C ao ar e calcinadas a 1.150°C por 2h ao ar.

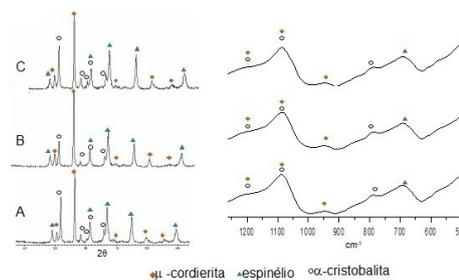


Fig.6- Difratogramas de raios X e espectros no infravermelho das amostras ativadas em meio aquoso por A) 48h, M/C=1/100 e ativadas por 72h, B) M/C=1/80 ou C) M/C=1/100, secas a 120°C e calcinadas a 1.150°C ao ar por 2h.

Na figura 7, as mesmas amostras foram calcinadas a 1.250°C ao ar por 2h.

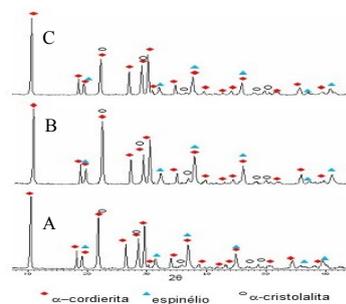


Fig.7- Difratogramas de raios X das amostras ativadas em meio aquoso por A) 48h, M/C=1/100 e por 72h, B) M/C=1/80 ou C) M/C=1/100, secas a 120°C e calcinadas a 1.250°C ao ar por 2h.

## IV. DISCUSSÃO

### a) $\alpha$ -alumina

1) Como a  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possui uma dureza seme-

lhante a da zircônia estabilizada com ítria ( $ZrO_2/Y_2O_3$ ), pouca quantidade desse composto está presente ativado no sólido obtido após a moagem nas diferentes condições estabelecidas. Portanto, não há a presença de compostos de alumínio-formados durante a ativação

2) De outro modo, com a formação do hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), a sua amorfização e a presença de sílica ativada, há a formação de enstatita ( $MgSiO_3$ ) na ativação mecanoquímica com as moagens por 48h e 72h.

3) A partir de 48h e  $M/C=1/100$ , observamos a formação de uma pequena quantidade de  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) no tratamento térmico a  $1.150^\circ C$  por 2h ao ar. Esta passa a ser a fase predominante a partir de  $1.250^\circ C$ .

4) Em todas as amostras, a partir de  $1.150^\circ C$ , temos o espinélio de Mg e Al ( $MgAl_2O_4$ ) como fase secundária, não participando como composto intermediário da formação da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ).

Prosseguindo, foi iniciado um estudo de prensagem uniaxial. Como exemplo, a amostra ativada por 72h ( $M/C=1/100$ ), prensada a 45MPa e sinterizada a  $1.250^\circ C$ , apresentou os seguintes resultados: a) microscopia eletrônica de varredura - material denso e homogêneo; b) método de Arquimedes - densidade =  $2,66g/cm^3$ , porosidade aberta = 3% e fechada em cerca de 11%. Portanto, apresenta características que permitem seu uso como cerâmica estrutural, utilizadas em radomes e protetores balísticos. O trabalho completo será publicado mais tarde.

#### b) hidróxido de alumínio

1) Novamente, tem-se a formação do espinélio de Mg e Al ( $MgAl_2O_4$ ) durante o tratamento térmico da mistura sólida obtida nas diferentes condições da ativação mecanoquímica. Porém, este se formou a  $950^\circ C$  e não a  $1.150^\circ C$  como ocorreu ao se usar a  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) como precursor do alumínio.

2) Em todas as amostras, tratadas termicamente a  $950^\circ C$  e a  $1.150^\circ C$ , temos a presença da  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) como fase principal e do espinélio de Mg e Al ( $MgAl_2O_4$ ) como fase secundária, sem participação na formação da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ).

3) A  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) e a  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) são polimorfos. A temperatura de transformação da  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) em  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) é dada pela literatura como sendo de  $1.200^\circ C$  [62]. Devido a isso, temos a presença da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) e não da  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) nas amostras tratadas termicamente a  $1.250^\circ C$  ao ar por 2h.

## V. CONCLUSÕES

#### a) $\alpha$ -alumina

1) Como composto intermediário da formação da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) apresentamos, como o observado neste estudo, a enstatita ( $MgSiO_3$ ), formada a partir da reação do hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) com a sílica ( $SiO_2$ ).



2) Podemos apresentar como rota reacional a seguinte equação:

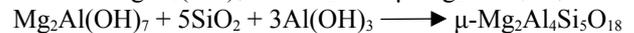
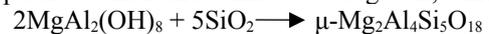


#### b) hidróxido de alumínio

1) Observou-se a formação do espinélio de Mg e Al ( $MgAl_2O_4$ ) a  $950^\circ C$ , temperatura mais baixa do que a obtida na sua formação com a utilização da  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) como precursor do alumínio. Pode-se concluir que a menor dureza do hidróxido de alumínio ( $Al(OH)_3$ ), levou a uma presença maior do alumínio ativado no sólido produzido durante a ativação mecanoquímica, o que possibilitou a formação do espinélio de Mg e Al ( $MgAl_2O_4$ ) em temperatura mais baixa e a confirmação da sua presença como fase secundária e não como composto intermediário na formação da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ).

2) A presença de maior quantidade de alumínio na mistura sólida obtida na ativação mecanoquímica, com a formação de hidróxidos mistos de Mg e Al, levou à obtenção da  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ). Esta funcionou como o composto intermediário da formação da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ).

Como exemplo da formação da  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) a partir dos hidróxidos mistos de Mg e Al, temos:



3) Finalmente, podemos mencionar a formação da  $\alpha$ -cordierita ( $\alpha$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), a partir da transformação do seu polimorfo,  $\mu$ -cordierita ( $\mu$ - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), em  $1.250^\circ C$ .

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, M. Saheb, Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesite, *Ceramics International*, 44 (2018) 3649 – 3657.
- [2] P.S.Araújo, R.M. Andrade, A.J.M. Araújo, R.P.S. Dutra, D.A. Macedo, J.P.F. Grilo, R.P.S. Dutra, D.A. Macedo, R.M. Nascimento, Cordierite-based ceramics with coffee ash addition: microstructure and physical properties, *J. of Mater. Research and Technology*, 15 (2021) 2471 – 2483.
- [3] N. Obradović, S. Filipović, N. Đorđević, D. Kasonović, V. Pavlović, D. Olčan, A. Đorđević, M. Kachlik, K. Maca, Microstructural and electrical properties of cordierite-based ceramics obtained after two-step sintering technique, *Science of Sintering*, 48 (2016 a) 157 – 165.
- [4] E.J. Suzdal'tsev, Radio-transparent ceramics: yesterday, today, tomorrow, *Movye Ozneupory*, 10 (2014) 5 – 18.
- [5] M.S. Heydari, J. Ghezavati, M. Abbasgholipour, B. M. Alasti, Various types of ceramics in radome: a review, *Scientia Iranica B*, 24 (2017) 1136 – 1147.
- [6] A. Nag, R.R. Rao, P.K. Panda, High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review, *Ceramics International*, 47 (2021) 20793–20806.
- [7] K. Taylor, N. Yang, C. Xu, Dielectric and mechanical properties of hypersonic radome materials and metamaterial design: A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 42 (2022) 1–17.
- [8] M.V. da Silva, D.S. Stainer, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza, Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão, *Cerâmica* 60, (2.014) 323-331.
- [9] E.I. Suzdal'tsev and T.I. Rozhkova, Materials with controlled dielectric constants based on glass ceramic of lithium alumina-silicate composition. *Refractories and Indust. Ceramics* 44, (2003) 260 – 262.
- [10] U.S. Corning and E.D. Zanotto, A bright future of glass-ceramic, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 89 (2010) 19 – 27.
- [11] E.N. Kablov, D.V. Grascenkov et al., Glass and Ceramic high-temperature composite materials for use in aviation, *Glass and Ceramic*, 69 (2012) 109 – 112.
- [12] N.E. Uvarova, D.V. Grascenkov et al., Radio-transparent ceramic materials of spodumene-cordierite composition, *Functional Materials*, 1 (2019) 174 – 181.
- [13] Q. Liao, L. Li, P. Zhang, L. Cao, Y. Han, Correlation of crystal structure and microwave dielectric properties for  $ZnTi(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_8$  ceramics, *Solid State Sci.*, 13 (2011) 1201 – 1204.

- [14] J. Chen, W. Fang, Y. Zhai, F. Li, H. Guo, L. Fang, Chemical bond characteristics and infrared reflectivity spectrum of a novel microwave dielectric ceramic  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  with near-zero  $\tau_f$ , *J. Eu. Ceram. Soc.*, 41 (2021) 4473 – 4477.
- [15] Y.C. Wu, H.T. Tseng, C.S. Hsi, J. Juuti, H.I. Hsiang, Low dielectric loss ceramics in the  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$  ternary system, *J. Eu. Ceram. Soc.*, 42 (2022) 448 – 452.
- [16] X.K. Lan, J. Li, F. Wang, X. Wang, W.Z. Lu, M.Z. Hu, W. Lei, a novel permittivity  $\text{LiAlO}_9(\text{Zn}_0.5\text{Si}_0.5)\text{O}_2$ -based microwave dielectric ceramics for LTCC application, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 17 (2020) 745 – 750.
- [17] Y. Lai, H. Su, G. Wang, X. Tang, X. Liang, H. Zhang, Y. Li, K. Huang, X.R. Wang, Low-temperature sintering of microwave ceramics with high Qf values through LiF addition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 102 (2019) 1893 – 1903.
- [18] Y. Lai, H. Su, G. Wang, X. Tang, X. Liang, X. Huang, Y. Li, H. Zhang, C. Ye, X.R. Wang, Improved microwave dielectric properties of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  ceramics through CuO doping, *J. Alloys Compd.*, 772 (2019) 40 – 48.
- [19] J. Qin, Z. Liu, M. Ma, F. Liu, Z.M. Qi, Y. Li, Structure and microwave dielectric properties of Gillepsite-type  $\text{ACuSi}_4\text{O}_{10}$  (A=Ca, Sr, Ba) ceramics and quantitative prediction of the Q x f value via machine learning, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (2021) 17817 – 17826.
- [20] B.D. Saksena, Infrared absorption studies of some silicate structures, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 242 – 258.
- [21] M. Terada, K. Kawamura, I. Kagomiya, K. Ichi Kakimoto, H. Ohsato, Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite, *J. Eu. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 3045 – 3048.
- [22] H. Ohsato, J.S. Kim, C.II Cheon, I. Kagomiya, Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics: estimating Si/Al ordering by volume and covalency of Si/Al octahedron, *J. Ceram. Soc. Japan*, 121 (2013) 649 – 654.
- [23] G. Kirat, M.A. Aksan, Role of the Fe-substitution behavior of the glass-ceramic cordierite  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  system, *Phys. B Condens. Matter*, 454 (2014) 131 – 134.
- [24] K. Song, S. Wu, P. Liu, H. Lin, Z. Ying, P. Zheng, W. Su, J. Deng, L. Zheng, H. Qin, Phase composition and microwave dielectric properties of Sr-TiO<sub>3</sub> modified  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  cordierite ceramics, *J. Alloys Compd.*, 628 (2015) 57 – 62.
- [25] K. Song, P. Liu, H. Lin, W. Su, J. Jiang, S. Wu, J. Wu, Z. Ying, H. Qin, Symmetry of hexagonal ring and dielectric properties of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  (Ln=La, Sm) cordierite-type ceramics, *J. Eu. Ceram. Soc.*, 36 (2016) 1167 – 1175.
- [26] N. Obradović, V.V. Pavlović, M. Kachlick, K. Maca, D. Olčan, A. Đorđević, A. Tshatshapanyan, B. Vlahović, Processing and properties of dense cordierite ceramics obtained through solid-state reaction and pressure-less sintering, *Adv. Appl. Ceram.*, 118 (2019 a) 241-248.
- [27] J. Deng, H. Zhou, S. Li, C. Lu, K. Wang, W. Sun, Microwave dielectric properties of low-temperature Co-fired  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ -BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ceramics, *J. Electron. Mater.*, 49 (2020) 1184 – 1188.
- [28] W. Lu, K. Song, F. Houssain, B. Liu, H.B. Bafrooei, H. Lin, W. Su, F. Shi, D. Wang, Bond characteristics and microwave dielectric properties of  $(\text{Li}_0.5\text{Ga}_0.5)^{2+}$  doped  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics, *Ceram. Int.*, 46 (2020) 28631 – 28638.
- [29] H. Ohsato, J. Varghese, A. Kan, J.S. Kim, I. Kagomiya, H. Ogawa, M.T. Sebastian, H. Jantunen, Volume crystallization and microwave dielectric properties of indialite/cordierite glass by TiO<sub>2</sub> addition, *Ceram. Int.*, 47 (2021) 2735 – 2742.
- [30] F. Wang, Y. Lai, Y. Zeng, F. Yang, B. Li, X. Yang, H. Su, J. Han, X. Zhong, Enhanced microwave dielectric properties  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  through Cu<sup>2+</sup> substitution, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021 (2021) 2464 – 2470.
- [31] M.R. Boudchinch, F. Rubio, S. Achour, Synthesis of glass ceramics from kaolin and dolomite mixture, *Int. Miner. Metall. Mater.*, 24 (2017) 194 – 201.
- [32] W. Wang, Z. Shin, X. Wang, W. Fan, The phase transformation and thermal expansion properties of cordierite ceramics prepared using drift sands to replace pure quartz, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 4477 – 4485.
- [33] C.A. d’Azevedo, F.M.S. Garrido, M.E. Medeiros, Effect of mechanochemical activation on reactivity in the  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83 (2006) 649 – 655.
- [34] K.K. Ferreira, B.L. Novo, D.C. Castro, D. Barcellos, L.C. Bertolino, A.C.O. Guerra, C.N. Barbato, A.A.S. Felix, M.E. Medeiros, F.M.S. Garrido, F.A.N.G. Silva, Characterization and ore dressing of bauxite from Brazil, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_3).
- [35] B.A. Amlabu, M. Dauda, D.O. Obada, S. Csaki, N.D. Bansod, N.D. Doodoo-Arthin, D.O. Fasanya, Effect of ball milling time on the physical, thermal and fracture behavior of  $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$  precursors, *Silicon*, 12 (2020) 1311 – 1324.
- [36] M. Senna, More chemistry for finer particle technology, *Trans IchemE Part A*, 76 (1998) 767-774.
- [37] C.A. d’Azevedo, T.C. de Assis, F.A., N.G. Silva, J.M. Siqueira, F.M.S. Garrido, M.E. Medeiros, Preparation of  $\alpha$ -cordierite through mechanochemical activation of  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ternary system, *Ceram. Int.*, 48 (2022) 18658 – 18666.
- [38] F.A.N.G. Silva, C.N. Barbato, R.D. Santos, D.S.G. Almeida, J.A. Sampaio, M.E. Medeiros, F.M.S. Guarido, Mechanochemical activation of bauxite, *Light Metals* (2012) 27 – 32, <https://doi.org/10.1002/9781118359259.ch5>.
- [39] N. Obradović, S. Filipović, N. Đorđević, D. Kosanović, S. Marković, V. Pavlović, D. Olčan, A. Djordjević, M. Kachlick, K. Maca, Effects of mechanical activation and twostep sintering on the structure and electrical properties of cordierite-based ceramics, *Ceram. Int.*, 42 (2016 b) 13909 – 13918.
- [40] N. Obradović, S. Filipović, N. Đorđević, D. Kosanović, S. Marković, V. Pavlović, A. Djordjević, M. Kachlick, K. Maca, Kinetics of thermally activated process in cordierite-based ceramics, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138 (2019 b) 2989 – 2998.
- [41] C.G. Bergeron, S.H. Riobud, Introduction to phase equilibria in ceramics, The American Ceramic Society, (1984) 114-116.
- [42] A.V. de Souza Júnior, Síntese de cordierita por sol-gel, utilizando TEOS ou ácido silícico, A influência do ácido cítrico na cristalização, monografia de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil (2003).
- [43] S. Taruta, T. Hayashi, K. Kitajima, Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering, *J. Eu. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 3149 – 3154.
- [44] S.K. Nath, S. Kumar, R. Kumar, Effect of mechanical activation on cordierite synthesis through solid-state sintering method, *Bulletin of Materials Science*, 37 (2014) 1221-1226.
- [45] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 4-0829 (1972).
- [46] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3<sup>rd</sup> ed., MacMillan Company (1963).
- [47] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 10-173 (1972).
- [48] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 33-18 (1983).
- [49] H.A. Benesi, Infrared Spectrum of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , *J.Chem. Phys.*, 30 (1959) 852.
- [50] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 7-239 (1972).
- [51] M.S. Bilton, T.R. Gibson, M. Webster, The vibrational spectra of some chain type silicate minerals, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 2113 – 2119.
- [52] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 7-216 (1972).
- [53] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 5-0490 (1972).
- [54] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 4-769 (1972).
- [55] R.G. Burns, F.E. Huggins, Cation determinative curves for Mg-Fe-Mn olivines from vibrational spectra, *Am. Miner.*, 57 (1972) 967 – 985.
- [56] M.T. Pacques-Lendet, P. Tarte, Vibrational studies of olivine-type compounds-I. The ir and Raman spectra of the isotopic species of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , *Spectrochim. Acta*, 29A (1973) 1007 – 1016.
- [57] M.T. Tsai, Synthesis of nanocrystalline forsterite fiber via a chemical route, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 2213 – 2226.
- [58] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 5-0672 (1972).
- [59] N.W. Grimes, Interpretation of the infrared spectrum of spinels, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 2217 – 2225.
- [60] Powder Diffraction File, JCPDS, index card 12-303 (1972).
- [61] I. Gouby, P. Thomas, D. Mercurio, T. Merle-Méjean, B. Frit, Power X-ray diffraction and infrared study of structural evolution in highly K-doped cordierites, *Mater. Res. Bull.*, 30 (1995) 593 – 599.
- [62] Phase Transformations in Solids, Symposium Held at Cornell University (1948), John Wiley and Sons, USA (1951).