

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E
EXTENSÃO – PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

JORDANA MARIOT INOCENTE

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE ALUMINA REFORÇADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATOS DE LÍTIO E
NIOBATO DE ALUMÍNIO**

CRICIÚMA

2024

JORDANA MARIOT INOCENTE

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE ALUMINA REFORÇADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATOS DE LÍTIO E
NIOBATO DE ALUMÍNIO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues
Montedo

Coorientador: Prof. Dra. Sabrina Arcaro

Coorientador Externo: Prof. Dr. Rodrigo
Moreno Botella

**CRICIÚMA
AGOSTO DE 2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

I58o Inocente, Jordana Mariot.

Obtenção de compósitos de alumina reforçados com nanopartículas de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio / Jordana Mariot Inocente. - 2024.

169 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

Coorientação: Sabrina Arcaro.

Coorientação externa: Rodrigo Moreno Botella.

1. Niobato de alumínio. 2. Aluminossilicato de lítio. 3. Mecânica da fratura. 4. Óxido de alumínio. 5. Blindagem. I. Título.

CDD 23. ed. 620.186

Jordana Mariot Inocente

Obtenção de compósitos de alumina reforçados com nanopartículas de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio.

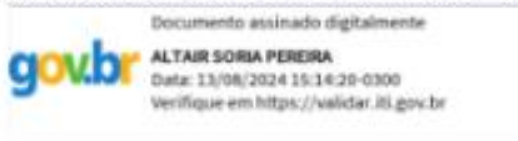
Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutor(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 13 de agosto de 2024.

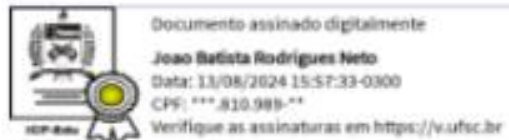
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Altair Sória Pereira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

MARIA	Fecha:
AMPARO	2024.08.14
BORRELL	13:13:24
TOMAS	+02'00'

Profª Drª Maria Amparo Borrell Tomás
Universidade Politécnica de Valência – UPV (Espanha)

Esta tese é dedicada a todos aqueles que acreditaram no meu potencial e me inspiraram a alcançar este marco significativo na minha carreira profissional.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a DEUS, por ter me dado a dádiva da vida e por ter colocado pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais certamente não teria conseguido. Quero expressar minha mais profunda gratidão a todas as pessoas e instituições que tornaram possível a conclusão desta pesquisa. Em primeiro lugar, agradeço à minha família, cujo apoio inabalável, amor e compreensão foram a base sólida que sustentou cada etapa desta jornada. A vocês, meu eterno agradecimento.

Aos meu pais e meus amigos, que estiveram ao meu lado nos bons e nos desafiadores momentos, obrigado por serem minha fonte de alegria, motivação e apoio.

Aos meus respeitados professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), em especial ao meu orientador, prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo e a minha coorientadora Prof. Dra. Sabrina Arcaro expresso minha profunda gratidão por suas orientações, sabedoria e paciência ao longo deste percurso acadêmico. Suas contribuições valiosas moldaram não apenas este trabalho, mas também meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Instituto de Cerámica y Vidrio ICV-CSIC em especial ao prof. Dr. Rodrigo Moreno por ter me recebido tão bem e me auxiliado da melhor maneira possível no meu período de intercâmbio em Madri – ES.

Finalmente, eu agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), que por meio da Chamada Pública Nº 01/2019 - apoio à formação de doutores em áreas estratégicas, (com o processo Número: 142250/2020-1) e também a Chamada CNPq Nº 26/2021- Doutorado Sandúiche no Exterior -SWE (com o processo número: 200389/2022-0) que fizeram do sonho de fazer um doutorado e do sonho de realizar uma parte deste em outro país realidade.

“No meio da dificuldade
encontra-se a oportunidade”

Albert Einstein

RESUMO

Na busca por materiais mais resistentes a impactos balísticos as cerâmicas de alumina tem ganhado maior atenção devido a sua relação custo/benefício e suas propriedades mecânicas, entretanto a tenacidade à fratura é uma propriedade inferior quando comparada aos carbetos. Assim, a comunidade científica tem dedicado grandes esforços para aprimorar essa propriedade por meio de novas tecnologias baseadas em alumina. O uso de matrizes de alumina com aditivos para melhorias das propriedades é uma alternativa para ganho da tenacidade à fratura. A fase niobato de alumínio utilizada como aditivo em matrizes de alumina tem potencial tanto para diminuição da temperatura de sinterização, quanto para melhoria das propriedades mecânicas. Já fases de aluminossilicatos de lítio, como a eucryptita e o espodumênio- β , de baixo coeficiente de expansão térmica podem melhorar a tenacidade à fratura da alumina devido à formação de tensões de compressão em torno dos grãos. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver um compósito de alumina com adições das fases de niobato de alumínio, eucryptita e espodumênio- β para melhoria da tenacidade à fratura. A fase nanoestruturada de niobato de alumínio foi obtida via síntese coloidal seguida de reação no estado sólido com tamanhos de partículas de 19 a 32 nm. Já as fases nanoestruturadas de espodumênio- β e eucryptita foram obtidas via síntese coloidal de heterocoagulação seguida de reação em estado sólido com tamanho médio de 24 e 44 nm e CET de $0,52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $0,46 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente. A adição das fases nanoestruturadas diminuiu em até 300 °C a temperatura de sinterização mantendo 95% de densificação. Os compósitos de matriz de alumina foram produzidos pelo método de colagem em moldes de gesso. As formulações analisadas continham adição de 5 %vol. das três fases produzidas, além de uma formulação contendo 95 %vol. de alumina com adição de 2,5 %vol. da fase niobato de alumínio, 2,5 %vol. da fase eucryptita e outra contendo 95 %vol. de alumina com adição de 2,5 %vol. da fase niobato de alumínio e 2,5 %vol. da fase espodumênio- β . Todos os compósitos apresentaram diminuição no tamanho de grãos. Os principais resultados mostraram que a adição da fase AlNbO_4 promoveu a fratura transgranular e o melhor resultado foi obtido na amostra de alumina com adição de 5 %vol. da fase AlNbO_4 sinterizada a 1400 °C com patamar de 35 min. A tenacidade à fratura obteve um ganho de 63%, aumentando de $3,25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ para $5,34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, módulo de elasticidade de 350 GPa, dureza de $14,2 \pm 1,4$, mostrando-se a melhor formulação e potencial para uso em proteção balística contra projéteis de calibres típicos de armas de uso pessoal e sugerindo a continuidade dos estudos para validação prática.

Palavras-chave: Niobato de alumínio, aluminossilicato de lítio, tenacidade à fratura, alumina.

ABSTRACT

In the search of materials with greater resistant to ballistic impacts, alumina ceramics have gained increasing attention due to their cost-effectiveness and mechanical properties. However, fracture toughness is a property inferior to that of carbides. Therefore, the scientific community has made great efforts to enhance this property through new alumina-based technologies. The use of alumina matrices with additives to improve properties is an alternative for increasing fracture toughness. Aluminum niobate, used as an additive in alumina matrices, has the potential to reduce sintering temperature and improve mechanical properties. Lithium aluminosilicate phases, such as eucryptite and β -spodumene, with low thermal expansion coefficients, can improve alumina's fracture toughness by generating compressive stresses around the grains. In this context, the objective of this research was to develop an alumina composite with additions of aluminum niobate, eucryptite, and β -spodumene phases to enhance fracture toughness. The nanostructured aluminum niobate phase was obtained via colloidal synthesis followed by solid-state reaction, with particle sizes ranging from 19 to 32 nm. The nanostructured β -spodumene and eucryptite phases were obtained via heterocoagulation colloidal synthesis followed by solid-state reaction, with average particle sizes of 24 and 44 nm and thermal expansion coefficients of $0.52 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $0.46 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectively. The addition of the nanostructured phases reduced the sintering temperature by up to 300°C while maintaining 95% densification. The alumina matrix composites were produced using the slip casting method in plaster molds. The formulations analyzed contained 5 vol.% of the three phases produced, as well as a formulation containing 95 vol.% alumina with 2.5 vol.% aluminum niobate and 2.5 vol.% eucryptite, and another formulation containing 95 vol.% alumina with 2.5 vol.% aluminum niobate and 2.5 vol.% β -spodumene. All composites showed a reduction in grain size. The main results showed that the addition of the AlNbO_4 phase promoted transgranular fracture, and the best result was obtained in the alumina sample with 5 vol.% AlNbO_4 sintered at 1400°C for 35 minutes. The fracture toughness improved by 63%, increasing from $3.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ to $5.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, with an elastic modulus of 350 GPa and a hardness of 14.2 ± 1.4 , making it the best formulation with potential for use in ballistic protection against typical calibers of personal firearms, and suggesting the continuation of studies for practical validation."

Keywords: Aluminum niobate, lithium aluminosilicate, fracture toughness, alumina.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma estrutural da tese.	18
Figura 2 – Seções bases da balística.	28
Figura 3 – Camadas de uma blindagem Híbrida.	31
Figura 4 – Categorização de materiais cerâmicos nanoestruturados.	42
Figura 5 - Mecanismo de dispersão eletrostática em suspensões coloidais.	44
Figura 6 - Estrutura do processo de síntese pelo método de heterocoagulação.	47
Figura 7 - Potencial zeta em função do pH para duas partículas espécies diferentes....	48
Figura 8 - Ilustração do aparato experimental para o processo de congelamento da suspensão coloidal.	49
Figura 9 - Esquema sobre o método de conformação de colagem de suspensões cerâmicas.	54
Figura 10 – Classificação reológica dos diferentes tipos de fluidos dentro da reologia.	57
Figura 11 – a) Esquema da redução da energia superficial das partículas durante a sinterização; b) densificação; c) seguida por crescimento de grão.	58
Figura 12 - Tipos de sinterização: (a) Sinterização em estado sólido e (b) Sinterização em fase líquida.	59
Figura 13 - Processo de síntese para a obtenção niobato de alumínio.	61
Figura 14 - Análise térmica da amostra em pó após síntese para obtenção de niobato de alumínio.	64
Figura 15 - Difrátogramas de raios X das amostras resultantes da síntese de niobato de alumínio após tratamento térmico em 950 e 1100 °C: ○: AlNbO_4 , ◆: $\text{Nb}_{12}\text{O}_{19}$	65
Figura 16 - Micrografia TEM evidenciando a morfologia do pó nanoestruturado de AlNbO_4 tratado termicamente a 1100 °C.	67
Figura 17 - Potencial zeta da amostra de niobato de alumínio tratada termicamente a 1100 °C sem e com adição de 0,3 e 0,5% do dispersante polimérico Duramax.	68
Figura 18 - Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: A - petalita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$); B - ortoclásio de lítio ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$); C - espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$); D- eucryptita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$); E - espodumênio- β ss ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4-10\text{SiO}_2$).	70
Figura 19 - Energia Livre de Gibbs e temperatura de formação das fases analisadas segundo bibliografia.	72
Figura 20 - Processo de síntese para a obtenção das fases de alumínio silicato de lítio.	73
Figura 21 - Análise térmica da amostra em pó após síntese para obtenção de: a) espodumênio- β e b) eucryptita.	76
Figura 22 - Difrátogramas de raios X da amostra resultante da síntese de espodumênio- β após tratamento térmico a 700, 750, 800, 850 e 900 °C. ◆: Espodumênio- β ; ■: Eucryptita; ●: SiO_2 ; ○: Dissilicato de Lítio; *: Metassilicato de Lítio; □: $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$	77
Figura 23 - Difrátogramas de raios X da amostra resultantes da síntese de eucryptita após tratamento térmico a 700, 750, 800, 850 e 900 °C. ◆: Espodumênio- β ; ■: Eucryptita; ●: SiO_2 ; ○: Dissilicato de Lítio; *: Metassilicato de Lítio; □: Al_2O_3	80
Figura 24 - Micrografia TEM evidenciando a aparência morfológica dos pós nanoestruturados de a) espodumênio- β e b) eucryptita tratados termicamente a 850 °C.	84
Figura 25 - Potencial zeta em função do pH da sílica e da alumina utilizadas para obtenção das nanopartículas de aluminossilicato de lítio.	85

Figura 26 - Potencial zeta da amostra a) espodumênio- β e b) eucryptita tratadas termicamente a 850 °C com adição de 0, 0,3 e 0,5% de dispersante polimérico Duramax.	87
Figura 27 - Diagrama do processo de colagem das suspensões de alumina com adição das nanopartículas de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio.	93
Figura 28 - Imagens do processo de produção dos compósitos de alumina com adições de nanopartículas: a) moldes com a suspensão logo após o vertimento da suspensão cerâmica e b) corpos de prova desmoldados após 48 h.	93
Figura 29: Marca da indentação Vickers	97
Figura 30 - Esquema do equipamento utilizado no ensaio de resistência a flexão biaxial.	98
Figura 31 - Curvas de fluxo para as suspensões cerâmicas com diferentes tempos de sonicação: a) amostra AL; b) amostra 5NB. Curvas de viscosidade: c) amostra AL; d) amostra 5NB.	101
Figura 32 - Análise dilatométrica das formulações AL e 5NB com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C.	102
Figura 33 - Ensaio dilatométrico com tempo de permanência de 1 h no patamar de a) 1290 °C e b) 1400 °C.	104
Figura 34 – Morfologia a) MEV da amostra 5NB.13; b) Mapeamento por EDS da amostra 5NB.13.	106
Figura 35 - Micrografia da amostra 5NB.13 com pontos para análise elementar.	107
Figura 36 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 5NB.13 com ampliação de 5 K; d) 5NB.13 com ampliação de 10 K; e) 5NB.14 com ampliação de 5 K; f) 5NB.14 com ampliação de 10 K.	109
Figura 37 - Imagem de um corpo de prova após realização do ensaio de resistência a flexão biaxial.	111
Figura 38 - Micrografias de MEV revelando trincas a partir do ensaio de indentação; a) Amostra 5NB.13; b) Amostra 5NB.14; c) Amostra AL.16.	112
Figura 39 - Curvas de fluxo para as suspensões cerâmicas com diferentes tempos de sonicação: a) amostra 5ES b) amostra 5EU. E curvas de viscosidade c) amostra 5ES; d) amostra 5EU.	117
Figura 40 - Análise dilatométrica das amostras AL, 5ES e 5EU com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C.	118
Figura 41 - Ensaio dilatométrico com tempo de permanência de 1 h no patamar. a) amostra 5ES, b) amostra 5EU.	119
Figura 42 - Micrografia da amostra 5ES.14 com pontos para análise elementar.	122
Figura 43 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 5ES.14 com ampliação de 5 K; d) 5ES.14 com ampliação de 10 K; e) 5ES.15 com ampliação de 5 K; f) 5ES.15 com ampliação de 10 K.	123
Figura 44 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 5EU.14 com ampliação de 5 K; d) 5EU.14 com ampliação de 10 K; e) 5EU.15 com ampliação de 5 K; f) 5E.15 com ampliação de 10 K.	125
Figura 45 - Curvas de fluxo das suspensões cerâmicas com diferentes tempos de sonicação: a) amostra 2,5ES/NB e b) amostra 2,5EU/NB, e curvas de viscosidade: c) amostra 2,5ES/NB e d) amostra 2,5EU/NB.	130
Figura 46 - Análise dilatométrica das amostras AL, 2,5ES/NB e 2,5EU/NB com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C.	131

Figura 47 - Análise dilatométrica de todas as amostras estudadas nesta pesquisa.....	132
Figura 48 - Ensaio dilatométrico com tempo de permanência de 1 h no patamar. a) amostra 2,5ES/NB, b) amostra 2,5EU/NB.	133
Figura 49 - Micrografia da amostra 2,5EU.13 com pontos para análise elementar.	135
Figura 50 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 2,5ES/NB.13 com ampliação de 5 K; d) 2,5ES/NB.13 com ampliação de 10 K; e) 2,5ES/NB.14 com ampliação de 3 K; f) 2,5ES/NB.14 com ampliação de 10 K.	137
Figura 51 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 2,5EU/NB.13 com ampliação de 5 K; d) 2,5EU/NB.13 com ampliação de 10 K; e) 2,5EU/NB.14 com ampliação de 5 K; f) 2,5EU/NB.14 com ampliação de 10 K.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas segundo NIJ 0101.04.	29
Tabela 2 - Propriedades dos materiais cerâmicos e sua função no desempenho balístico.	32
Tabela 3 - Propriedades balísticas de compósitos cerâmicos com matriz alumina.	40
Tabela 4 - Resumo comparativo de diferentes métodos de sínteses de nanopartículas.	46
Tabela 5 - Quantificação de fases pelo método <i>Rietveld</i> das amostras de espodumênio- β tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	78
Tabela 6 - Quantificação de fases pelo método <i>Rietveld</i> das amostras de eucryptita tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	81
Tabela 7 - Formulações dos compósitos de matriz de alumina.	90
Tabela 8 - Condições de tratamento térmico realizado para cada composição.	94
Tabela 9 - Dados de densidade real (g/cm^3), densidade aparente (g/cm^3), densificação (%) das composições com adição de niobato de alumínio.	105
Tabela 10 - Análise elementar por EDS da amostra 5NB.13.	108
Tabela 11 - Propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova com adição de niobato de alumínio após sinterização.	113
Tabela 12 - Condições de sinterização adotadas para as amostras com adição de espodumênio- β e eucryptita.	120
Tabela 13 - Dados de densidade real (g/cm^3), densidade aparente (g/cm^3) e densificação (%) das composições com adição de aluminossilicato de lítio.	121
Tabela 14 - Análise elementar por EDS da amostra 5EU.14.	122
Tabela 15 - Propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova com adição de aluminossilicato de lítio.	126
Tabela 16 - Condições de sinterização adotadas.	134
Tabela 17 - Dados de densidade real (g/cm^3), densidade aparente (g/cm^3) e densificação (%) das composições com adição de niobato de alumínio e aluminossilicato de lítio.	134
Tabela 18 - Análise elementar por EDS da amostra 2,5EU.13.	136
Tabela 19 - Propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova com adição de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio em conjunto.	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

ATD – Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial.

α - Tamanho do defeito natural de *Griffith* (μm)

BET - *Braunauer, Emmet e Teller*

BDEC - Base de Estruturas Cristalinas

CET - Coeficiente de Expansão Térmica

CerTec - Laboratório de Cerâmica Técnica

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DRX - Difractometria de Raios X

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia

FRX - Fluorescência de Raios X

GOF - *Goodness of fit*

IEP - Ponto isoelétrico

KIC – Tenacidade à fratura

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

LAS - Aluminossilicato de lítio

LZSA - Vitrocerâmico do Sistema: $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

nm - Nanometro

PCZ – Ponto de carga zero

MPa – MegaPascal

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NIJ - *National Institute of Justice*

SPS - *Spark plasma sintering*

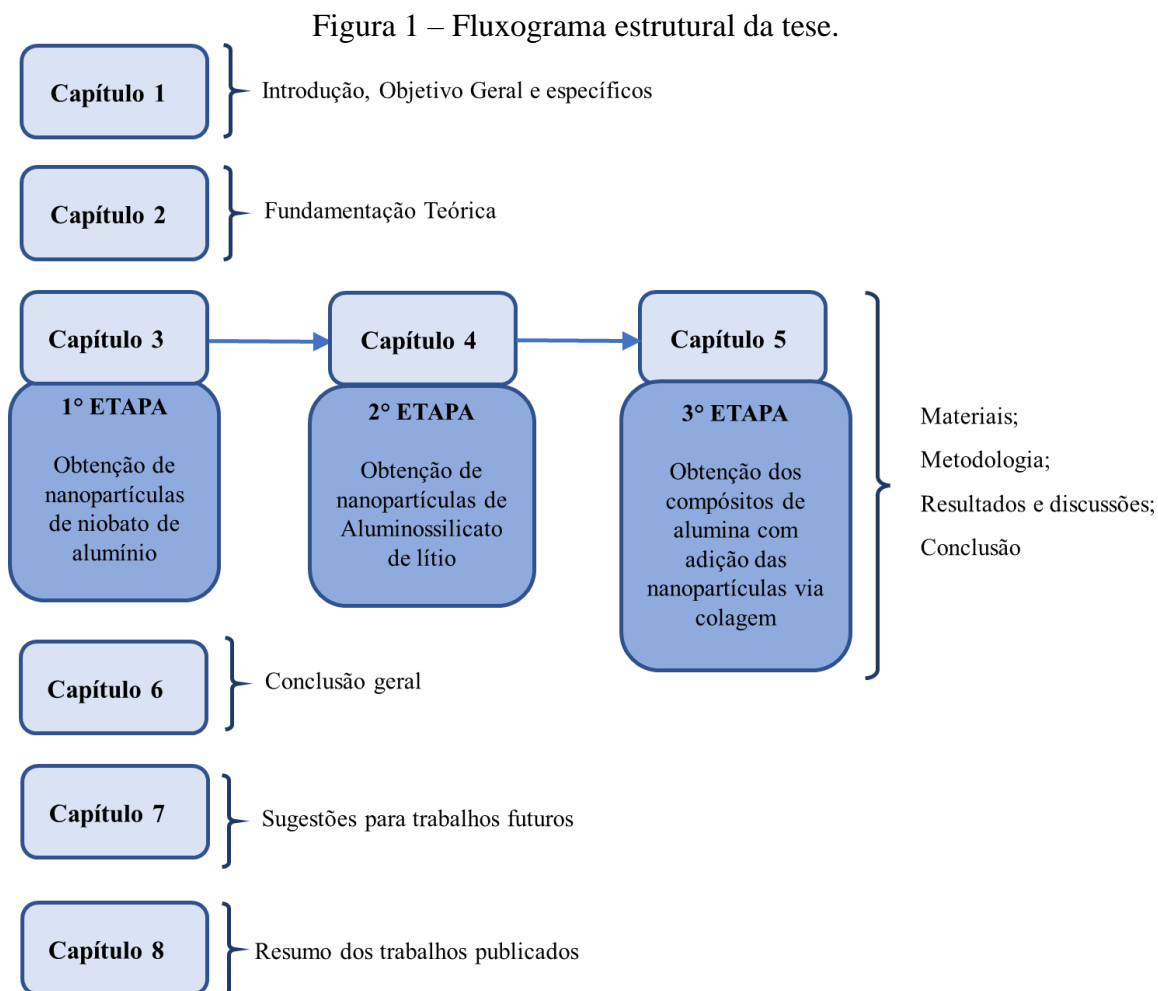
SUMÁRIO

ESTRUTURA DA TESE	18
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	20
1.1 INTRODUÇÃO	20
1.2 OBJETIVOS	26
1.2.1 Objetivo geral	26
1.2.2 Objetivos específicos	26
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 BLINDAGEM - UM BREVE HISTÓRICO	27
2.1.1 Balística	27
2.1.2 Blindagem híbrida	29
2.2 CERÂMICAS EM BLINDAGEM BALÍSTICA	31
2.2.1 Carbetos	32
2.2.2 Nitretos	33
2.2.3 Alumina	34
2.2.4 Compósitos de matriz de alumina	35
2.3 PRINCIPAIS PROPRIEDADES QUE DETERMINAM O DESEMPENHO BALÍSTICO	37
2.4 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	41
2.4.1 Dispersão de Nanopartículas	43
2.4.2 Obtenção de materiais nanoestruturados	44
2.4.4 Secagem por liofilização	48
2.4.5 Reação no estado sólido	50
2.5 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS	51
2.5.1 Técnicas de conformação cerâmica.....	51
2.5.2 Técnicas de conformação para suspensões nanoestruturadas	52
2.5.3 Colagem de suspensões cerâmica.....	53
2.5.4 Reologia de suspensões cerâmicas.....	55
2.5.5 Sinterização	57
CAPÍTULO 3 – OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO DE ALUMÍNIO	60
3.1 MATERIAIS	60
3.2 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO DE ALUMÍNIO.....	60
3.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	62
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	62
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
CAPÍTULO 4 - OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATO DE LÍTIO	70
4.1 ESTUDO TERMODINÂMICO DAS FASES DE ALUMINOSSILICATO DE LÍTIO.....	70

4.2 MATERIAIS	72
4.3 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATO DE LÍTIO	72
4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	75
4.5 CARACTERIZAÇÃO.....	75
4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
CAPÍTULO 5 - COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA COM ADIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO DE ALUMÍNIO E ALUMINOSSILICATO DE LÍTIO	89
5.1 MATERIAIS	89
5.2 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA COM ADIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	89
5.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	94
5.4 CARACTERIZAÇÃO.....	95
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
5.5.1 Compósitos de alumina com adição de niobato de alumínio	100
5.5.2 Compósitos de alumina com adição de espodumênio- β e eucryptita.....	116
5.5.3 Compósitos de alumina com adição dual das nanopartículas de niobato de alumínio, espodumênio- β e eucryptita.....	130
5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	142
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO GERAL	144
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
CAPÍTULO 8 - RESUMO DAS ATIVIDADES PESQUISA	147
REFERÊNCIAS	148
ANEXO A.....	164

ESTRUTURA DA TESE

A Tese está dividida em oito capítulos, conforme mostrado no fluxograma da Figura 1.



Fonte: A autora (2023).

O Capítulo 1 apresenta a introdução, objetivo geral e objetivos específicos. No Capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica. Nos Capítulos 3, 4 e 5 são apresentados os materiais, as metodologias, os resultados e discussão e as conclusões referentes a cada etapa do trabalho. A primeira etapa do trabalho é apresentada no Capítulo 3 e se refere à obtenção de nanopartículas de niobato de alumínio e sua completa caracterização. A segunda etapa apresentada no Capítulo 4 se refere à obtenção de nanopartículas de aluminossilicato de lítio (espodumênio- β e eucryptita) via síntese coloidal e sua completa caracterização. O Capítulo 5 apresenta a obtenção de compósitos de alumina pelo método

de colagem cerâmica com adição das nanopartículas de niobato de alumínio e nanopartículas de aluminossilicato de lítio (obtidas nos capítulos anteriores) e sua completa caracterização. No Capítulo 6 é apresentada a conclusão geral do trabalho. No Capítulo 7 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros e, por fim, o Capítulo 8 apresenta os trabalhos publicados em periódicos e anais, participações em congressos e premiações no período em que a tese foi realizada.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Por anos, o Brasil esteve no ranking de maiores produtores de armas leves do Ocidente, tornando-se o maior exportador de armas leves para os Estados Unidos (*LRCA DEFENSE CONSULTING*, 2020). Em meados de 2005, a indústria bélica Brasileira produziu 2,3 milhões de armas, das quais 1,7 milhões foram exportadas. Em 2017, a Polícia Federal informava que o SINARM (Sistema Nacional de Armas) continha 637.972 registros de armas ativas no país. Ao final de 2020, este número ascendeu para 1.279.491, demonstrando um aumento de mais de 100% (Figueiredo; Marques, 2021). A pesquisa intitulada “Mortalidade global por armas de fogo, 1990-2016” mostrou um cenário dramático em relação à quantidade de mortes por armas de fogo, apontando que dentre os 145 países estudados, o Brasil ocupa a primeira posição como país que mais mata por armas de fogo (Naghavi, 2018).

Junto a alta taxa de violência e assassinatos, o aumento da produção armamentista conta também com o avanço tecnológico, acarretando na fabricação de armamentos cada vez mais potentes e de maior capacidade destrutiva (Bolzan, 2016). Portanto, tem-se a necessidade e maior demanda por proteções balísticas eficazes. Garantir a segurança dos civis, policiais e militares é essencial, já que estes obrigatoriamente utilizam-se de aparatos de proteção contra armas de fogo, que necessitam de melhorias urgente (Mota, 2010).

O problema apontado impulsionou o desenvolvimento tecnológico e estímulos para pesquisas na área da blindagem balística. A nível mundial o relatório global de coletes a prova de balas e proteção pessoal de 2017 a 2027, estima-se que o mercado atingirá valores em torno de US\$ 3,1 bilhões em 2027 apenas para o mercado de proteção pessoal e de US\$ 21,5 bilhões para todo o mercado de blindagem balística (Reportlinker, 2017).

Atualmente, dispositivos de proteção balística devem ter essencialmente maior eficácia em absorção de energia, maior resistência ao impacto, menor custo de produção e menor peso para todas as diversas aplicações (pessoal, veicular e estrutural) (Grujicic; Pandurangan; Entremont, 2012). No momento, as blindagens híbridas são as mais eficientes e utilizam-se de materiais metálicos, poliméricos (aramidas) e cerâmicos em conjunto, formando blindagens em multicamadas. Cada classe de material agrega propriedades específicas à proteção balística final (Oliveira, 2019). Os compósitos

híbridos diminuem o custo de produção e melhoram as propriedades mecânicas, melhorando o desempenho final do produto (Mota, 2010).

Do ponto de vista científico e tecnológico, a cerâmica é um excelente material para aplicação em blindagem balística, especialmente por suas propriedades como alta dureza, baixa densidade, elevado módulo de elasticidade e alta resistência à compressão; contudo, aumentar cada vez mais o desempenho balístico de materiais cerâmicos é desafiador (Boldin *et al.*, 2021; Jiusti, 2016).

Os materiais cerâmicos podem ser monolíticos ou compósitos de matriz cerâmica. Ao atingir a placa cerâmica, o projétil é fragmentado devido à dureza dos materiais cerâmicos; eles têm como função principal deformar e fragmentar a ponta do projétil (Fabris, 2017; Medvedovski, 2010a, 2010b).

Dentre as cerâmicas com maior desempenho técnico estão os carbetos, nitretos e a alumina. Cerâmicas à base de alumina são as mais largamente utilizadas em proteções pessoais, devido à melhor relação custo/benefício e ao bom nível de eficácia a choques balísticos (Fabris, 2017; Jiusti, 2016; Medvedovski, 2010a). As principais propriedades das cerâmicas de alumina pura são o alto módulo de elasticidade, a alta dureza, elevada refratariedade e boa resistência aos choques térmicos e ataques químicos. Contudo, propriedades como tenacidade à fratura, resistência à flexão e densidade são inferiores, se comparada com as cerâmicas a base de carbetos de silício e carbetos de boro (Assis, 2007; Couto, 2011). Os principais mecanismos avaliados para produção de uma cerâmica balística eficiente são: microestrutura (natureza estrutural, formato e tamanho dos grãos, e a porosidade), e propriedades mecânicas como a dureza, o módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura (Fabris, 2017; Jiusti, 2016). No entanto, com o avanço em pesquisas relacionadas ao tema, pode-se concluir que, essencialmente, a tenacidade à fratura e o modo de fragmentação são fatores primordiais a serem avaliados na produção de uma cerâmica eficiente a base de alumina para uso em proteção balística (Krell; Strassburger, 2014).

Considerando que, fundamentalmente, a forma como ocorre a fratura (transgranular ou intergranular) no corpo cerâmico balístico determina a sua eficácia, vê-se a oportunidade de melhoria neste aspecto a partir da pesquisa envolvendo a adição de novas fases cristalinas à matriz de alumina, de forma a alterar os grãos e induzir a formação de fratura intergranular na proteção balística. A fratura intergranular ocorre com a propagação das trincas no corpo cerâmico ao longo dos contornos de grão, possibilitando maior absorção de energia ao impacto. Já a fratura transgranular ocorre quebrando ou

fraturando os grãos de forma individual, aumentando a quantidade de fragmentos gerados, decorrente da maior propagação de ondas de tensão na microestrutura do material cerâmico (Milanezi, 2015; Woodward *et al.*, 1994).

Nos últimos 20 anos, estruturas de alta complexidade provenientes da mistura de diferentes classes de materiais são evidenciadas em diversos estudos, com objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos materiais cerâmicos (Arcaro, 2016). A adição de uma segunda fase na matriz cerâmica de alumina pode gerar benefícios quanto às propriedades do material. Diminuir a temperatura de sinterização, modificar a forma de fratura, aumentar a tenacidade à fratura, devido à deflexão de trinca entre as fases, são alguns exemplos (Karandikar *et al.*, 2009; Milak, 2014).

Milak (2014) estudou a adição de 5 a 15% em massa de um vitrocerâmico do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) na matriz de alumina e avaliou as propriedades dos compósitos produzidos. Pode-se perceber uma diminuição na temperatura de sinterização do material, além de maior densificação (de 86,6 para 98,8%), menor porosidade (de 14,7 para 1,2%) e maior tenacidade à fratura (de 2,6 para 4,9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$), o que se refletiu no aumento da capacidade de absorção de energia.

Montedo *et al.* (2017; 2018) avaliaram o efeito da adição de vitrocerâmica do sistema LZSA na sinterização de alumina. As principais conclusões se deram pela diminuição na temperatura de sinterização, favorecimento da sinterização por fase líquida e maior densificação que a alumina pura. A composição com adição de 21% em volume de LZSA a alumina de diâmetro $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ obteve uma redução de temperatura de sinterização de 1600 para 1470 °C e de patamar de sinterização de 10 h para 40 min para a mesma densidade relativa e propriedades mecânicas com valores de 4,9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ para tenacidade à fratura (2,2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ da alumina pura), 210 GPa de módulo de elasticidade e 170 MPa de resistência à flexão.

Nestes casos, é importante que a vitrocerâmica inserida apresente um coeficiente de expansão térmica (CTE) menor que a matriz de alumina, de modo a gerar tensões residuais compressivas na interface com a alumina. Essa tensão compressiva fortalece a microestrutura e melhora o desempenho mecânico do material (Montedo *et al.*, 2018). No caso de vitrocerâmicos do sistema LAS, a fase espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$), com CET de $0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Montedo *et al.*, 2008), seria responsável pelo seu baixo CET e gerador de tensões compressivas nos contornos de grão da alumina.

A supressão do crescimento de grão da alumina por *Two-Step Sintering* também melhora algumas propriedades mecânicas, este método envolve dois estágios de temperatura de sinterização, no primeiro estágio o corpo cerâmico é submetido a uma temperatura superior a temperatura de sinterização por um curto período e no segundo estágio a temperatura diminui em torno de 20 a 30% por um período mais longo. Lóh *et al.* (2020) estudaram o efeito da microestrutura da alumina obtida por *Two-Step Sintering* nas propriedades mecânicas das composições estudadas. O tamanho médio de grãos obtidos pelos métodos existentes de sinterização foi de 2,6 μm ; já na sinterização por duas etapas, as amostras chegaram a um tamanho de grão médio de 0,9 μm . As propriedades mecânicas como resistência à flexão, tenacidade à fratura e microdureza Knoop aumentaram de 286 para 303 MPa, 4,1-4,3 MPa·m^{0.5} e 17,5-17,6 GPa, respectivamente, com a redução do tamanho médio de grão.

Outro importante material vem sendo utilizado em pesquisas de proteção balística: o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), conhecido como nióbia, que tem se mostrado eficiente como aditivo de sinterização da alumina (Gomes *et al.*, 2020; Trindade *et al.*, 2014). Dado que o Brasil detém 98% das reservas mundiais de nióbio conforme informações do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), atualmente o país responde por aproximadamente 89% da produção global. Segundo dados as exportações totais do Brasil chegaram a 56,7 mil toneladas de janeiro a agosto de 2022 arrecadando 137 milhões de reais com previsões estatísticas de que esse número será de 171,7 mil toneladas em 2050 (Bezerra, 2023). Fazendo uma breve pesquisa na base de dados SCOPUS nos últimos 14 anos, o número de publicações científicas relacionadas ao uso de nióbio subiu de 2.250 em 2010 para 3.270 em 2016, aumentando exponencialmente para impressionantes 5.506 publicações em 2022. Estes valores vão ao encontro do notável aumento de investimento em pesquisas e desenvolvimento de novas aplicações para o nióbio. Somente em 2023, a empresa CBMM do Brasil investiu 300 milhões para área de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias, um aporte histórico de investimentos feitos por uma empresa nacional (Alves, 2023). Todos esses dados confirmam a importância de estudos que explorem e ampliem a aplicabilidade do nióbio, assegurando sua absorção pela indústria diante do crescente aumento na exploração desse recurso.

Gomes (2006) deu início à série de pesquisas realizadas no Instituto Militar de Engenharia – RJ, comprovando que a adição de nióbio na matriz de alumina diminui a temperatura de sinterização, aumenta a densificação e exerce influência no tamanho de grão.

Gomes, Louro e Costa (2006a) estudaram composições de alumina contendo em até 6% em peso de nióbia (Nb_2O_5) e estas composições foram sinterizadas a temperaturas entre 1400 e 1600 °C. A composição com 4% de nióbia e sinterizada a 1450 °C obteve melhor densificação, se comparada com a alumina pura, e resultou em uma microestrutura de grãos de alumina possuindo AlNbO_4 entre os contornos de grão, o que dificultou a propagação de trincas ao longo dos grãos, reduzindo a energia de impacto do projétil.

Jesus (2016) realizou uma pesquisa avaliando a adição de LiF em 1, 2 e 3% ao sistema cerâmico já desenvolvido de Al_2O_3 com 4% de Nb_2O_5 , com menor temperatura de sinterização (1250, 1300, 1350 e 1400 °C). Concluiu-se que a adição de 1% de LiF aumentou a densificação das amostras sinterizadas em todos os patamares investigados, mas principalmente na amostra a 1400 °C, alcançando 93,1% de densificação, um aumento significativo se comparado à amostra sem adição de LiF (89,2% a 1450 °C).

Outro importante estudo realizado pelo mesmo grupo no ano de 2017, produziu a fase AlNbO_4 por síntese em estado sólido e avaliou seu comportamento como aditivo na sinterização da alumina. Os resultados de DRX apresentaram o consumo total do Nb_2O_5 pela alumina, formando após a sinterização apenas a fase desejada, AlNbO_4 . Os resultados apresentaram valores significativamente elevados de densificação, se comparados à alumina sem adição da fase AlNbO_4 (de 58,9 para 89,0%) e um aumento na microdureza *Vickers* de 118,1 HV para impressionantes 1284,8 HV com adição de 2% da fase AlNbO_4 (Marçal; Santos; Louro, 2017).

Gomes *et al.* (2016) avaliaram o efeito sobre a microestrutura com a adição de nióbia (Nb_2O_5) como aditivo na sinterização da alumina em concentrações de 0,15; 0,5; 2 e 4% em massa. Os compósitos produzidos foram sinterizados a 1400, 1500 e 1600 °C durante 60 min a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi observado que a Nb_2O_5 possibilita a sinterização por fase líquida com a Al_2O_3 , formando uma fase intergranular identificada por Difração de Raios X como AlNbO_4 , e que a adição de 4% em massa proporcionou a menor porosidade.

Diante das pesquisas de Gomes (2006 e 2016), Jesus (2016) e Marçal (2017), foi visto que a formação da fase niobato de alumínio (AlNbO_4), compreendida pelo teor de 50 % mol. de Nb_2O_5 + 50 % mol. de Al_2O_3 , pela adição de nióbia em alumina, além de diminuir a temperatura de sinterização e aumentar a densificação, favorece a fratura de modo predominantemente intergranular. De acordo com os autores, a nióbia reage com a alumina e forma precipitados frágeis nos contornos de grão (AlNbO_4) e esta fase modifica o modo da fratura de transgranular para intergranular. Esta modificação é positiva para

aplicações em cerâmicas balísticas, porque aumenta a absorção de energia no impacto do projétil.

Desde o ano de 2015, o grupo de pesquisadores supervisionado pelo pesquisador Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo da Universidade UNESC tem se dedicado em pesquisas para o desenvolvimento de materiais balísticos utilizando cerâmica técnica. Esses estudos têm sido fundamentais para avançar o conhecimento na área de proteção balística, contribuindo significativamente para a melhoria das propriedades mecânicas e da resistência ao impacto desses materiais. Considerando o que foi apresentado pode-se considerar dois mecanismos promissores para aumento da tenacidade à fratura da alumina:

- i) adição de nanopartículas de aluminossilicatos de lítio, que poderiam gerar tensões residuais compressivas na interface com a alumina; e
- ii) adição de nanopartículas de niobato de alumínio, que modificam o modo da fratura de transgranular para intergranular.

Desta forma, é razoável considerar que a combinação destes dois mecanismos de aumento da tenacidade à fratura da alumina poderia aumentar a tenacidade à fratura da alumina, o que requer um estudo experimental sistematizado para se avaliar a efetivação desta hipótese salientando que diferentemente dos exemplos da literatura que foram citados.

Para isso, este estudo visa sintetizar as fases de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio em tamanho nanométrico (devido à alta reatividade relacionada com a alta área superficial), preparadas inicialmente pelo método de heterocoagulação e, em seguida, finalizadas pela síntese por reação no estado sólido. A microestrutura, modo de fratura, densificação e as propriedades mecânicas obtidas serão analisadas, visando a aplicação em armaduras balísticas de alumina.

Este trabalho está inserido em projeto aprovado no Edital de Chamada Pública CNPq nº 01/2019 – Apoio à Formação de Doutores em Áreas Estratégicas, processo número: 142250/2020-1, com o tema “Compósitos alumina/vitrocerâmica para uso como material de blindagem balística” e na Chamada CNPq Nº 26/2021 - Apoio à Pesquisa Científica, Tecnológica e de Inovação: Bolsas no Exterior, processo número: 200389/2022-0.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar a obtenção de compósitos de alumina reforçados com nanopartículas de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio obtidos por processamento coloidal.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Investigar a obtenção de nanopartículas de niobato de alumínio produzidas por processamento coloidal seguida de reação em estado sólido;
- Investigar a obtenção de nanopartículas de aluminossilicatos de lítio produzidas por processamento coloidal via síntese por heterocoagulação seguida de reação em estado sólido;
- Investigar o efeito da adição de nanopartículas de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio na densificação da alumina;
- Compreender a influência da microestrutura no comportamento mecânico dos compósitos obtidos.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BLINDAGEM - UM BREVE HISTÓRICO

Do mesmo modo que a evolução humana, a evolução das blindagens segue a necessidade de aprimorar proteções individuais e veiculares para os novos armamentos utilizados. Com o domínio dos materiais metálicos na primeira guerra mundial, os carros de batalha foram confeccionados em chapas de aço fundido ou laminado de aproximadamente 12 mm. Além da função estrutural, as chapas desempenhavam também a função de blindagem (Fonseca, 2002; Polla, 2017).

Na segunda guerra mundial, a espessura das chapas passou a ter em torno de 280 mm, seguindo a necessidade de melhorar a proteção balística, devido ao aperfeiçoamento do poder de ataque das munições. Deste modo, os veículos de combate possuíam mais de 60 toneladas, com 3 toneladas/m² de densidade (Fonseca, 2002; Polla, 2017).

O aumento excessivo no peso das proteções individuais e automotoras dificultou a mobilidade e agilidade dos seus usuários, o que é de grande importância nos combates. Iniciou-se, então, a avaliar novos sistemas de proteção, introduzindo-se diferentes materiais para serem usados simultaneamente para suportar o alto desempenho das novas munições. O conceito de blindagem compósita (ou híbrida) se fundamenta em produzir armaduras com camadas de materiais distintos, como metal, polímero e cerâmica, conferindo as propriedades específicas e positivas que cada material pode oferecer para a armadura final (Jiusti, 2016; Luz, 2014).

Em meados de 1960, nos Estados Unidos, a primeira blindagem compósita de face endurecida foi desenvolvida e aplicada aos helicópteros da Marinha. Foram testados materiais cerâmicos como alumina, carbetto de boro e carbetto de silício, juntamente com aço ou alumínio e, assim, pesquisas contendo blindagens cerâmicas tiveram um grande crescimento (Fonseca, 2002).

2.1.1 Balística

Para entender o comportamento das blindagens balísticas, é recomendável que primeiro se tenha um entendimento sobre a ciência que engloba a área balística. Originalmente, o termo “Balística” se dá ao campo da mecânica que estuda os efeitos relacionados aos projéteis, a partir da sua projeção até o seu contato com o alvo. Balas,

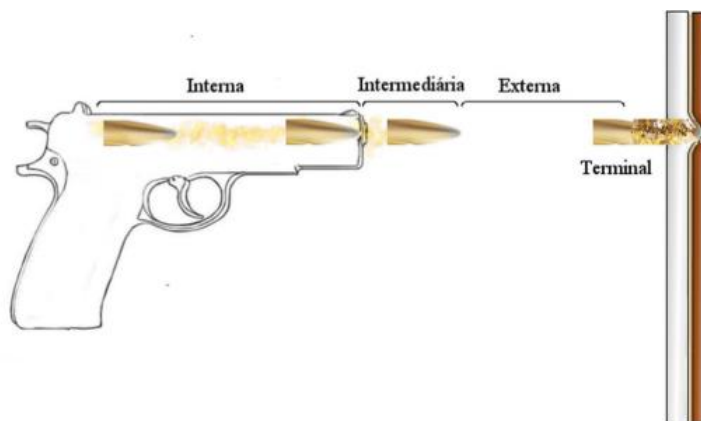
bombas gravitacionais, mísseis, foguetes e similares associados a armas de fogo ou quaisquer corpos projetados pela ação de uma força com poder de destruição, podem ser enquadrados como um projétil (Farrar; Leeming, 1983; Moss *et al.*, 1995).

Para a Associação Brasileira de Blindagem (Abrablin, 2020), a blindagem balística é qualificada como uma proteção resistente à projéteis balísticos, que possam ser direcionados a alvos como pessoas, automóveis, aeronaves ou edificações.

A norma ABNT NBR 15000 (2005) específica blindagem balística como um “anteparo para oferecer resistência à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo”. Internacionalmente, a norma vigente é a NIJ Standard 0101.06 (2008), que descreve blindagem balística como sendo um “item ou equipamento que promove proteção contra ameaças balísticas específicas dentro de sua área de cobertura”.

O campo da balística está subdividido em quatro seções básicas: balística interna, intermediária, externa e terminal (Figura 2). A balística interna analisa os eventos dentro do armamento quando o gatilho é acionado, gerando a ignição do projétil (Fabris, 2017; Silva, 2013). A segunda subdivisão estuda as variáveis que agem sobre os projéteis a partir do momento da sua saída do cano até quando ele não sofre mais influência dos gases remanescentes da boca da arma (Moss; Leeming; Farrar, 1995).

Figura 2 – Seções bases da balística.



Fonte: Fabris (2017).

A balística externa analisa as forças que agem sobre os projéteis, quando já não se tem mais interferência dos gases do propelente até atingirem seus alvos (Fabris, 2017). Já a balística terminal, tópico de maior interesse nesta pesquisa, é a ciência que estuda a interação do projétil com o alvo inanimado, como uma estrutura de proteção balística. Porém, se o alvo for um ser vivo, a área de estudo é chamada de balística de trauma. Um

projétil deve possuir energia cinética suficiente para alcançar um alvo, penetrá-lo e causar o dano designado em curto tempo (Silva, 2013; Moss; Leeming; Farrar, 1995). A avaliação normativa do desempenho balístico se dá de acordo com diferentes níveis de proteção. Estes são classificados de acordo com a massa, calibre e velocidade mínima apresentada por cada tipo de projétil. A Tabela 1 apresenta a classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas.

Tabela 1 - Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas segundo NIJ 0101.04.

Nível	Calibre	Massa (g)	Velocidade Mínima	Energia (J)
I	.22 Lr	2,6	320	125
	.36 SPL	10,2	239	291
II-A	9 mm	8	320	410
	.357 Mag	10,2	369	694
II	9 mm	8	343	471
	.357 Mag	10,2	410	857
III-A	9 mm	8	411	676
	.44 Mag	15,6	411	318
III	7,62x51 mm	9,7	823	3285
IV	.30-06	10,8	823	3929

Fonte: Adaptado de NIJ 0101.04 (2000).

2.1.2 Blindagem híbrida

Estudos focados no desenvolvimento de blindagens de menor peso e maior desempenho para uso individual, automotor e estrutural têm sido o foco de pesquisas nas últimas décadas (Tasdemirci; Tunusoglu; Güden, 2012). Foi demonstrado que proteções balísticas mais eficazes são formadas por camadas de materiais com estruturas distintas. Cada material tem uma função na performance final da armadura. Placas confeccionadas apenas de metal oferecem a vantagem de menor custo de produção e garantem uma função estrutural, porém perdem qualidade em relação ao elevado peso da armadura e, conseqüentemente, perda de mobilidade (López-Puente *et al.*, 2005).

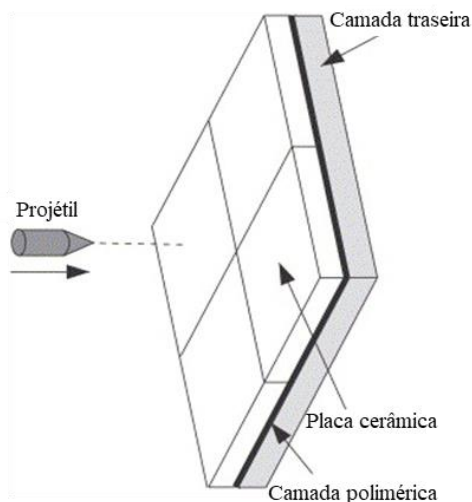
Em sua pesquisa, Chi *et al.* (2013) compararam placas monolíticas de metal com placas duplas, chamado de *bi-layer armor system*. A proteção balística foi confeccionada por uma camada de cerâmica colada a uma camada metálica, garantindo uma estrutura de baixo peso e mesma eficácia de proteção balística, se comparado às placas monolíticas.

A cerâmica, por exemplo, começou a ser aplicada na camada frontal devido à baixa densidade em relação ao aço balístico, alta resistência e alta absorção de energia proveniente do impacto dos projéteis, por exemplo; porém, uma limitação dos materiais cerâmicos é sua natureza frágil, o que leva a ser aplicado juntamente com outros materiais (Hazell; Fellows; Hetherington, 1998; Jiusti, 2016; Luz, 2014). Os tecidos de aramida e as fibras de polietileno de alto peso molecular são usados como uma segunda camada nos sistemas de blindagens compostas, devido ao alto poder de absorver a energia cinética dos fragmentos oriundos dos projéteis e da camada cerâmica (Da Silva, 2014).

O mecanismo de proteção balística para os diferentes materiais é expressivamente distinto. Enquanto a parte metálica da armadura absorve energia do projétil por meio de deformação plástica, a camada cerâmica absorve a energia cinética do projétil e, por intermédio da fratura causada pelo impacto na placa cerâmica, a energia do projétil é dissipada de forma eficiente. A função principal da camada cerâmica é absorver ao máximo a energia oriunda do projétil (Medvedovski, 2010a).

Blindagens contra munições de elevado impacto são habitualmente compostas por uma placa frontal de cerâmica, como já anteriormente mencionado, unida a um forro de fibra com elevada resistência à tração ou polietileno laminado, como Kevlar™, Twaron™, Spectra™ e Dyneema™. Por último, a camada chamada de suporte pode ser desenvolvida por ligas de alumínio e aço, ou por polímeros reforçados com fibras diversas. A vantagem de se utilizar metal se sobressai devido ao menor custo apresentado em relação aos laminados de fibra e também devido a auxiliar a armadura com a função estrutural (López-Puente *et al.*, 2005; Medvedovski, 2010a). É possível se observar na Figura 3 as diferentes camadas de uma armadura do tipo híbrida composta por cerâmica/metal. Inicialmente, o projétil segue em direção a primeira camada (placa cerâmica) e em seguida tem-se uma camada adesiva. Por fim, a armadura é constituída por uma placa de metal. Este é apenas um exemplo das inúmeras formas de montagens de armaduras híbridas encontradas na literatura.

Figura 3 – Camadas de uma blindagem Híbrida.



Fonte: Adaptado de Lopez-Puente *et al.* (2005).

Percebe-se que a camada frontal de cerâmica não é composta apenas por uma placa, mas por um mosaico de placas menores (quatro pequenas placas unidas) formando uma placa final maior. Por meio do avanço científico, mudanças na configuração dos painéis balísticos promoveram melhores desempenhos. Foi possível evidenciar que a utilização de mosaicos para confecção das placas cerâmicas garantiu uma significativa redução da expansão do dano ao longo da armadura (Hazell; Roberson; Moutinho, 2008; Justi, 2016; Medvedovski, 2010b). Ao ser atingido pelo projétil, o painel sofre um dano ao longo da sua estrutura; no entanto, o desempenho de toda a armadura não é comprometido, mas somente a peça do mosaico que foi atingida e/ou algumas adjacentes (Grujicic; Pandurangan; Entremont, 2012).

2.2 CERÂMICAS EM BLINDAGEM BALÍSTICA

Os cerâmicos são aplicados a sistemas de blindagens devido especialmente à sua baixa densidade, alta dureza, alta resistência à compressão e, conseqüentemente, alto desempenho balístico (Medvedovski, 2010a; Silva, 2013). A Tabela 2 apresenta as principais propriedades técnicas dos materiais e suas funções no desempenho das blindagens.

Contudo, assim como os metais e polímeros, materiais cerâmicos também apresentam limitações em seu uso. Dentre as mais importantes se encontra a baixa

resistência à tração (frágil), já que os materiais cerâmicos são formados por ligações iônicas ou ligações predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. A fragilidade das cerâmicas está relacionada ao modo de falha; ou seja, rompimento sem deformação plástica significativa (Callister, 2002).

A função principal do uso da cerâmica como primeira camada das armaduras é desacelerar o projétil e dissipar a energia do impacto. Por se tratar de um material rígido e de alta dureza (metal), a ponta do projétil é destruída ao colidir com a placa cerâmica e, automaticamente, a sua energia e massa diminuem, o que eleva a eficácia da armadura. Assim como a ponta do projétil, a placa cerâmica se fragmenta em pequenas frações, que permanecem aderidas à camada flexível (camada posterior) que sustenta a cerâmica (Kaufmann *et al.*, 2003; Silva, 2013).

Tabela 2 - Propriedades dos materiais cerâmicos e sua função no desempenho balístico.

Propriedades	Efeito no desempenho balístico
Microestrutura	Afeta todas as propriedades listadas abaixo
Densidade	Peso do sistema de proteção
Dureza	Dano ao projétil
Módulo de Elasticidade	Propagação das ondas de choque
Resistência à Flexão	Resistência a múltiplos acertos
Tenacidade à Fratura (K_{IC})	Resistência a múltiplos acertos, durabilidade em campo
Modo de fratura (intergranular ou transgranular)	Absorção de energia

Fonte: Adaptado de Karandikar *et al.* (2009).

Os principais materiais cerâmicos utilizados comercialmente no sistema de blindagens atualmente utilizadas são: alumina (Al_2O_3), carbetos de boro (B_4C), carbetos de silício (SiC), nitreto de alumínio (AlN), entre outros, além de compósitos de matriz cerâmica. A processabilidade e o custo de produção das proteções balísticas são fatores importantes e sempre em evidência nas atuais pesquisas (Boldin *et al.*, 2021; Karandikar *et al.*, 2009).

2.2.1 Carbetos

Os carbetos são materiais cerâmicos largamente utilizados para aplicações nobres devido à altíssima dureza, grande elasticidade, alta resistência ao impacto e baixa

densidade comparado a outras cerâmicas. As propriedades mecânicas do carbetos de silício são inferiores às do carbetos de boro (terceiro composto na escala de dureza, superado somente pelo diamante e o nitreto cúbico de boro), entretanto são suficientes em muitas aplicações e apresenta um menor preço de fabricação (Lima, 2017; Yamane, 2020).

O domínio das técnicas de sinterização é essencial para a obtenção das propriedades desejadas dos carbetos, pois estes apresentam elevada temperatura de sinterização, o que dificulta seu processamento. Atualmente, os aditivos de sinterização são comumente utilizados para facilitar as reações químicas e formar fase líquida em temperaturas relativamente mais baixas (Marins, 2008).

Na área de proteções balísticas, os carbetos se destacam devido à baixa densidade e altas propriedades mecânicas, porém seu custo é mais elevado em comparação à alumina. Inúmeras pesquisas mostram resultados promissores, utilizando carbetos de silício e carbetos de boro em armaduras balísticas modernas e pesadas (Chabera *et al.*, 2015; Hallam *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2017; Venkatesan; Iqbal; Madhu, 2017).

Um estudo recente avaliou as propriedades balísticas de um compósito cerâmico a base de carbetos de boro com adição de 14% de TiB_2 . A resistência à flexão passou de $447,7 \pm 7,1$ para $555,5 \pm 7,5$ MPa e a tenacidade à fratura de $4,0 \pm 0,3$ para $4,8 \pm 0,3$ $MPa \cdot m^{0,5}$, respectivamente, com a adição do TiB_2 . O ensaio balístico de profundidade de penetração (DOP) apresentou eficácia balística em 18,1% (Yuan *et al.*, 2021).

2.2.2 Nitretos

Os nitretos são compostos químicos formados por nitrogênio e possuem uma ampla faixa de aplicações devido às suas propriedades mecânicas, com uso relativamente recente (a partir de 1950). O nitreto de silício (Si_3N_4), por exemplo, é uma cerâmica avançada e foi o primeiro material da família dos nitretos a serem empregados na engenharia (Oliveira, 2012). A elevada resistência mecânica, baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica chamam a atenção em pesquisas usando nitretos para aplicação em armaduras balísticas (Pawar *et al.*, 2016; Zhu; Sakka, 2008).

Uma pesquisa recente avaliou composições cerâmicas de matriz de alumina com adições de nitreto de silício em teores de 5, 10 e 15% em massa para avaliação das propriedades mecânicas para aplicação em blindagens balísticas. A melhor relação de resistência à flexão/densidade foi obtida pela composição com 10% de nitreto de silício (101,1 MPa), cerca de 53% superior às amostras de alumina sem Si_3N_4 e alcançou uma

densidade cerca de 21% menor que a das amostras de controle (3,05 g/cm³). Os demais corpos cerâmicos apresentaram essa relação estatisticamente similar à da alumina (Dresch, 2020).

2.2.3 Alumina

O óxido de alumínio (Al₂O₃), enfoque principal desta pesquisa, conhecido como “alumina”, é obtido a partir do minério bauxita. A alumina é largamente produzida a partir da síntese pelo processo Bayer, onde a dissolução do minério é realizada por meio do aquecimento da bauxita com soda cáustica. Óxidos residuais como Fe₂O₃, TiO₂ e SiO₂ são filtrados e removidos, estabelecendo-se o nível de pureza desejado do produto. Posteriormente, uma passagem de CO₂ é realizada induzindo uma mudança de pH e acarretando na precipitação do alumínio. Por fim, o material é aquecido por volta dos 1200 °C para desidratação e obtém-se um produto de aspecto arenoso e branco (alumina) (Lima, 2016; Santos, 2016; Silva, 2013). Atualmente têm sido desenvolvidos muitos processos de síntese química para a produção de pós de alta pureza.

Alumina é uma cerâmica de fácil fabricação, usualmente empregada na engenharia devido à relação custo-benefício favorável. É largamente aplicada em estruturas, ferramentas de corte, biomedicina, bem como no campo balístico e aplicações que requerem resistência a ambientes corrosivos e de alta temperatura (Lóh *et al.*, 2017; Medvedovski, 2001, 2006). Sistemas de blindagem baseadas em alumina podem suportar o impacto de projéteis de alta velocidade com núcleos de aço, chumbo e até mesmo carbetos de tungstênio (Medvedovski, 2006).

O custo para produção de cerâmicas de alumina com alto desempenho são relativamente baixos e podem ser feitos por meio de diferentes métodos. Para aplicações mais sofisticadas, o uso de aditivos ou processos de fabricação com maior complexidade na sinterização são usados, como: processos com controle granulométrico, uso de aditivos de sinterização, sinterização por pressão, sinterização por plasma, entre outros (Lóh *et al.*, 2017).

Frente a outros materiais, como carbetos de silício e carbetos de boro, a alumina apresenta algumas limitações, como maior densidade e menor tenacidade à fratura, que estão inteiramente relacionadas ao desempenho balístico. Contudo, em termos de viabilidade de produção, preço e disponibilidade comercial, a alumina se tornou um dos materiais favoritos a serem empregados na integração das blindagens compósitas, em

particular os cerâmicos compósitos. Na prática, as características microestruturais, o nível de densificação, a composição da fase e a propagação da trinca também afetam o desempenho balístico (Boldin *et al.*, 2021; Odanović; Bobić, 2003). Um recente estudo com uma análise detalhada das propriedades mecânicas de cerâmicas para aplicações em blindagens balísticas trouxe resultados surpreendentes relacionando blindagens de alumina com carbetos. Contra projéteis AP calibre 7,62, o carbeto de boro apresentou resultados muito próximos aos da alumina para praticamente todos os fatores avaliados. Em resumo, a alumina apresentou desempenho satisfatório para projéteis AP calibre 7,62 mm se comparado aos materiais mais nobres também analisados, mas um limite de energia cinética pode ser estabelecido, garantindo eficácia para energias cinéticas de até 3500 J (Dresch *et al.*, 2021).

Com base em todas as informações fornecidas, a ciência do campo balístico busca produtos e processos de fabricação mais eficientes, considerando alguns aspectos que podem auxiliar nesse objetivo, como as placas cerâmicas de alumina produzidas com outros elementos e aditivos, formando materiais compósitos.

2.2.4 Compósitos de matriz de alumina

Materiais compósitos atingem propriedades únicas com duas ou mais substâncias combinadas, sendo estas mesmas propriedades utópicas de serem obtidas por meio de substâncias individuais (Arcaro, 2016).

Placas compósitas de alumina com adição de zircônia, mulita, magnésia, vitrocerâmicas, nióbio, fluoretos, entre outros, abrem caminho para um campo das armaduras balísticas com desempenho melhorado (Abbas *et al.*, 2020; Fabris *et al.*, 2020; Gomes; Louro; Costa, 2006; Huang; Chen, 2016; Montedo *et al.*, 2016a; Trindade *et al.*, 2014)

Medvedovski (2006) estudou o efeito do compósito de alumina-mulita para emprego em proteção balística, visto que este sistema apresenta menor densidade (3,52-3,56 g/cm³) e maior dissipação de energia balística ($1,3 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$). Como resultado, o compósito obteve resistência balística a múltiplos impactos, resistindo em até 6 disparos de munição Ball FMJ em uma placa, com alteração inferior a 44 mm.

Fabris *et al.* (2020) estudaram a adição de vitrocerâmicos a base de cordierita não estequiométrica, com excesso de MgO ($2,8\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), em matriz de alumina com 99,8% de pureza e dois diferentes tamanhos de partícula (0,5 e 1,7 μm), em teores

de 7 a 14%; foi avaliado seu efeito sobre a temperatura de sinterização, microestrutura e propriedades balísticas. A alumina pura apresentou sinterização completa a 1600 °C; já com adição do vitrocerâmico, essa temperatura caiu para 1470 °C. Em relação aos resultados balísticos no ensaio de DOP (profundidade de penetração), o melhor resultado foi obtido na amostra de alumina pura (tamanho de partícula 1,7 µm), obtendo uma penetração de $1,5 \pm 1,3$ mm; já nas amostras com vitrocerâmico, o melhor resultado foi obtido na alumina (tamanho de partícula 1,7 µm) com adição de 7% de cordierita com penetração de $4,7 \pm 0,8$ mm. Concluiu-se que a adição de vitrocerâmica aumentou a tendência de fratura transgranular, mas diminuiu a temperatura de sinterização sem alterar significativamente o desempenho balístico de painéis em mosaico.

Compósitos de alumina com adição de nióbia mostraram resultado promissor, devido à diminuição da temperatura e tempo de sinterização, mantendo as propriedades mecânicas, além do controle do crescimento dos grãos.

Assis (2007) adicionou nióbia (Nb_2O_5) em concentrações entre 0,1 e 6,0 m% à alumina e obteve um aumento considerável na retração e densificação, promovendo ainda a formação da fase AlNbO_4 , que aumenta a taxa de sinterização em temperaturas mais baixas e reduz a energia de ativação da difusão intergranular do Al^{+3} .

Trindade *et al.* (2014) avaliaram o efeito da nióbia como aditivo de sinterização no processamento da alumina, de modo a reduzir a temperatura de sinterização. O trabalho avaliou o tempo de permanência na máxima temperatura de sinterização (1400 °C) das cerâmicas de alumina dopadas com 4 m% de nióbia. Concluíram que a porosidade é dependente do tempo de sinterização e essa propriedade está diretamente ligada às propriedades elásticas. Ciclos de sinterização mais extensos melhoraram a densificação (80,7% em 1 h para 93,9% em 12 h) e o módulo de elasticidade de $88,1 \pm 0,7$ GPa com ciclo de 3 h para $130 \pm 2,1$ GPa, porém não conseguiram impedir o crescimento do tamanho de grãos.

Santos *et al.* (2019) produziram compósitos de alumina com adições de vidro de nióbio-fosfato ($30\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5-20\text{CaO}-20\text{CaF}_2$, em % mol.) com objetivo de se avaliar o desempenho balístico. Dentre as adições de 4, 8, 12, 16, 20 e 25% a amostra com adição de 4% em peso do vidro de nióbio-fosfato apresentou desempenho balístico 75% maior comparada à alumina pura e a energia do projétil apresentou redução de 76,2% da energia cinética total, enquanto as amostras de alumina pura apresentaram redução de 43,6% da energia cinética total do projétil.

Gomes *et al.* (2020) avaliaram o desempenho balístico de compósitos a base de alumina preparados pelo método de conformação por prensagem e sinterização a 1400 °C por 4 h, com adições de nióbia (4, 6 e 8% em massa), sílica (0,8%) e magnésia (0,15%). De acordo com os resultados, a adição de MgO eleva a dureza (de 761 ± 77 para 1082 ± 72 HV) e densificação (de $80,5 \pm 1.9$ para $89.8 \pm 0.3\%$) do compósito produzido. O Nb₂O₅ no Al₂O₃ formou uma segunda fase, a fase niobato de alumínio (AlNbO₄), nos contornos dos grãos de alumina, que também auxiliou na densificação e dureza.

2.3 PRINCIPAIS PROPRIEDADES QUE DETERMINAM O DESEMPENHO BALÍSTICO

O desempenho balístico dos materiais cerâmicos não depende exclusivamente de apenas uma propriedade, mas sim de múltiplas propriedades que têm relação entre si, como: densidade, porosidade, dureza, tenacidade à fratura, resistência à flexão, módulo de elasticidade, entre outras (Medvedovski, 2010b). Todas as propriedades citadas são afetadas diretamente pela microestrutura do material cerâmico (tamanho de grãos e composição das fases cristalinas). Assim sendo, o controle microestrutural é de extrema relevância no desempenho balístico (Polla, 2017). Como exemplo, a microestrutura de um corpo cerâmico, durante a sinterização por fase líquida, é influenciada pela composição das fases intergranulares e tamanhos de grãos, o que conseqüentemente altera a microestrutura do corpo cerâmico e modifica as propriedades do produto final (Goswami; Das, 2000).

A Tabela 3 mostra resultados de algumas propriedades balísticas fundamentada em estudos de compósitos cerâmicos de matriz alumina. Para expor a correlação entre diferentes propriedades e a importância de melhorá-las para aumentar a performance das blindagens cerâmicas, segue uma breve descrição acerca de cada propriedade e sua relação no desempenho balístico:

- **Densidade:** A densidade está diretamente ligada à porosidade do corpo cerâmico e pode afetar negativamente outras propriedades, como a resistência à flexão, o módulo de elasticidade e a dureza. Uma sinterização bem realizada tende a produzir uma boa densificação do material;

- **Porosidade:** Tradicionalmente, para a maior parte das aplicações, os materiais cerâmicos sinterizados necessitam ter a mínima porosidade possível. Todavia, em algumas aplicações (como sensores de umidade e gás) certa porosidade é necessária.

Poros têm rigidez zero e atuam como concentradores de tensão; portanto, tem-se a redução da área transversal onde a carga é aplicada (Callister, 2002). Em cerâmicas balísticas, o controle da temperatura e do tempo de sinterização das placas cerâmicas tem forte influência para garantir a maior eliminação possível da porosidade residual. Usualmente, o processo de sinterização não elimina por completo a porosidade do material, e essa porosidade residual tem uma forte influência sobre as propriedades mecânicas e elásticas da cerâmica final (Dresch, 2020);

- **Dureza:** Os materiais cerâmicos têm a dureza como uma das principais características, sendo considerado como o grupo dos materiais mais duros. A dificuldade de movimento das discordâncias devido ao tipo de ligações (covalentes e iônicas) é a razão para elevada dureza, mas também da elevada fragilidade. A dureza de um material pode ser determinada pela resistência à formação de uma impressão permanente em sua superfície feita por um indentador, sendo obtida por meio da razão entre a força aplicada e a área do penetrador (Dresch, 2020). O desempenho balístico para obstrução de um projétil perfurante no momento do impacto e resistência à penetração inicial na placa cerâmica, requer alta rigidez e dureza como principais características (Krell; Strassburger, 2014). O aumento da dureza do material cerâmico proporciona também o aumento da resistência à penetração, pois maior será a dificuldade de o projétil atravessar a armadura balística, tendo redução da velocidade do projétil na penetração e aumento da energia absorvida (Krell; Strassburger, 2014). O aumento da dureza pode ocorrer com a redução do tamanho de grão do corpo cerâmico, que conseqüentemente aumenta a eficácia balística (Krell; Strassburger, 2014).

- **Tenacidade à fratura:** A tenacidade à fratura pode ser definida como a propriedade que o material (quando submetido ao emprego de uma carga de tração) tem em resistir à propagação de uma fratura frágil na presença de uma trinca (Dresch, 2020; Marins, 2008). Os materiais cerâmicos em sua maioria fraturam antes de qualquer deformação plástica. A propagação de trincas em materiais cerâmicos se dá por fratura transgranular ou intergranular. Defeitos onipresentes como a porosidade dos materiais cerâmicos, que atuam como concentradores de tensões, ampliam a magnitude de tensões de tração aplicadas; sendo assim não existem mecanismos de deformação plástica para desviar ou desacelerar essas trincas. Dessa maneira, a resistência à fratura medida é inferior à estimada a partir das forças de ligação interatômicas (Dresch, 2020; Fabris, 2017). A introdução de uma segunda fase na matriz cerâmica é capaz de aumentar a

tenacidade à fratura do sistema, devido à deflexão da trinca entre as fases (Karandikar *et al.*, 2009; Medvedovski, 2006);

- **Resistência à flexão:** A resistência à flexão determina a tensão de ruptura de um dado material. O ensaio mais comum é o ensaio de resistência à flexão de 3 ou 4 pontos. Os materiais cerâmicos apresentam ruptura por intermédio da ativação de trincas pré-existentes, sendo que a menor energia necessária para que a maior trinca sofra propagação e, portanto, ruptura total do material, é dada pelo valor da resistência à flexão (Watchman, 2009; Fabris, 2017);

- **Módulo de elasticidade:** A resistência da cerâmica balística está diretamente associada à sua alta dureza e módulo de elasticidade (Fabris, 2017; Krell; Strassburger, 2014). O módulo de elasticidade também conhecido como módulo Young mede a rigidez de um material sólido, definindo a relação entre tensão e deformação. O material cerâmico fragmentado apresenta até 70% do módulo de elasticidade do material em carga estática e mantendo a camada de proteção, sendo capaz de erodir o projétil (Krell; Strassburger, 2014). A forma em que a fratura ocorre determina a quantidade de fragmentos gerados e é consequência da propagação e interação das ondas de tensão na microestrutura do material cerâmico (Woodward *et al.*, 1994).

Tabela 3 - Propriedades balísticas de compósitos cerâmicos com matriz alumina.

Material	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{0,5})	Velocidade (m/s)	DOP (mm)	Dissipação de energia balística (10 ⁻¹² s ⁻¹)	Referências
Al ₂ O ₃ 95% de pureza	-	-	1498	46,2	-	Zhang e Li (2010)
Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	-	-	1520	37,3	-	
Al ₂ O ₃ (prototipagem rápida)	-	-	856	7,9	-	Appleby-Thomas <i>et al.</i> (2020)
Al ₂ O ₃ + 1% de cobre (prototipagem rápida)	-	-	848	17,5	-	
90% Al ₂ O ₃ + 10% PEBD	-	-	282	4,74	-	Oliveira <i>et al.</i> (2021)
80% Al ₂ O ₃ + 20% PEBD	-	-	278	0,11	-	
100% Al ₂ O ₃	436	4,2	-	-	-	Cesari <i>et al.</i> (2006)
80% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	717	4,1	-	-	-	
100% Al ₂ O ₃ nano	-	3,5	-	-	3,6	Ahmad; Parvez; Saeed (2019)
97% Al ₂ O ₃ nano + 3% SiC nano	-	4,3	-	-	1,6	
100% Al ₂ O ₃ nano	-	3,1	-	-	3,1	Ahmad <i>et al.</i> (2020)
95,5% Al ₂ O ₃ nano + 4% ZrO ₂ nano + 0,5% Grafeno	-	7,9	-	-	0,5	

Fonte: A autora (2021).

2.4 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Materiais nanoestruturados, de acordo com a definição adotada pela União Europeia, são materiais que contenham partículas (as quais podem estar livres, agregadas ou aglomeradas) com uma ou mais dimensões externas na faixa de tamanho de 1 a 100 nm (Santos, 2021). Atualmente, os avanços tecnológicos atraem grande interesse em pesquisas nesta área. Isso ocorre pois, em nanoescala, os materiais tendem a proporcionar propriedades distintas em relação às suas características e comportamentos quando em maiores dimensões (Bhushan, 2017; Hesse, 2021).

Em razão do tamanho muito pequeno, os materiais em escala nanométrica são caracterizados por uma ampla fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem modificar expressivamente um grande número de propriedades físicas e químicas, quando equiparados aos materiais de tamanhos micrométricos. Estas alterações nas propriedades derivam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais, elevada área superficial e consequentemente, maior reatividade (Koch, 2006; Arcaro, 2016).

As nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de se agregarem e crescerem. Grande parte dos átomos em um material nanoestruturado estão localizados na superfície da partícula, por possuírem tamanho reduzido. Sendo assim, os materiais cerâmicos nanoestruturados por apresentarem esse tipo de estrutura, se caracterizam por possuírem uma grande fração volumétrica de contornos de grãos (ou interfaces), que corresponde até 50 % do volume total do material, com textura orientada ao acaso e o restante dos átomos situados nestes contornos (Silva, 2021).

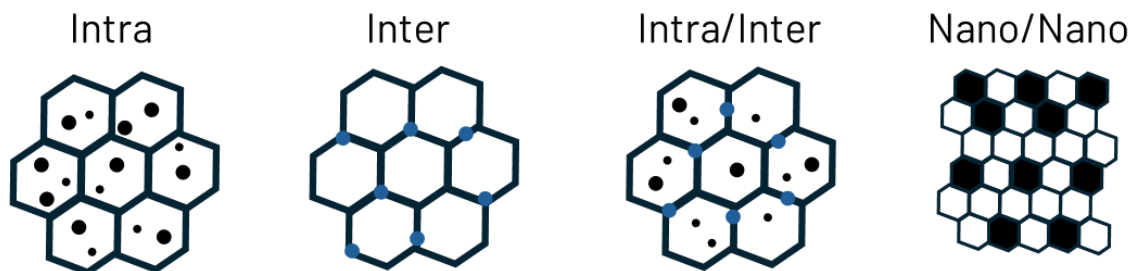
As partículas nanométricas podem ser classificadas em primárias e secundárias e se apresentam como policristalinas, monocristalinas e/ou amorfas. Partículas primárias formam uma rede de partículas interconectadas com poros, chamado de estado de aglomeração, cuja natureza de ligação são por forças superficiais maiores que a força da gravidade como forças eletrostáticas, de Van der Waals, capilares (Edelstein; Cammarata, 1996). Uma partícula secundária pode ser formada por várias subunidades de partículas primárias, identificado como agregado (aglomerado forte), cuja ligações são de natureza forte provenientes de processos de calcinação, fusão, reação química ou adição de um ligante. A partícula primária pode ser formada por um ou vários cristalitos. No caso das nanopartículas, o tamanho do cristalito pode coincidir com o tamanho da partícula primária (Abreu, 2011).

Materiais nanoestruturados também podem ser usados inseridos em matrizes de maiores tamanhos de partícula, ou seja, a combinação das propriedades de um material com ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica com outros tipos de materiais em maior escala podem gerar propriedades ainda melhores. Esses materiais são chamados de compósitos nanoestruturados.

Em cerâmicas estruturais, as principais propriedades estudadas que necessitam de melhoria para aplicações técnicas são a resistência mecânica a flexão e compressão e a tenacidade à fratura. No campo das cerâmicas avançadas, os compósitos nanoestruturados se destacam por aprimorarem estas propriedades mecânicas, como exemplo em compósitos nanoestruturados à base de alumina, quando inclusões nanométricas são adicionadas a uma matriz de alumina ocorre para melhoria da tenacidade à fratura, que é o maior limitante do uso de alumina pura em cerâmicas técnicas (Arcaro, 2016). A Figura 4 apresenta a categorização de materiais nanoestruturados levando em conta a forma de inserção da fase nanométrica.

Levando em conta a forma de inserção da fase nanométrica, conforme observa-se no tipo intragranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente dentro dos grãos da matriz, já no tipo intergranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente nos contornos dos grãos da matriz. No tipo intra/inter, as partículas estão tanto nos contornos como dentro dos grãos da matriz e no tipo nano/nano tanto a matriz como as inclusões possuem grãos de tamanhos nanométricos (Sternitzke, 1997). Nesta pesquisa serão consideradas os compósitos nanoestruturados do tipo intergranular, onde as nanopartículas produzidas serão dispersas principalmente nos contornos de grão da matriz alumina de tamanho micrométrico.

Figura 4 – Categorização de materiais cerâmicos nanoestruturados.



Fonte: Adaptado de Arcaro (2016).

Mudanças significativas nas propriedades como: aumento de solubilidade, mudanças nos coeficientes de difusão, grande estabilidade microestrutural, aumento da resistência mecânica

em materiais frágeis, aumento da dureza e diminuição no tamanho de falhas podem ser obtidas em materiais nanoestruturados bem processados (Arcaro, 2016).

No entanto, essa expressiva melhoria de propriedades dos nanomateriais podem contribuir positivamente para a consolidação de materiais com propriedades melhoradas somente se forem processados adequadamente, uma vez que a forte atividade interfacial dificulta seu controle e processamento. O tamanho das partículas pode influenciar a formação de estruturas cristalinas, como no caso da alumina, cuja estrutura mais estável é sua fase alfa, enquanto a fase gama apresenta maior estabilidade, quando nanoestruturada (Lin; Ritter; Amiridis, 1997).

2.4.1 Dispersão de Nanopartículas

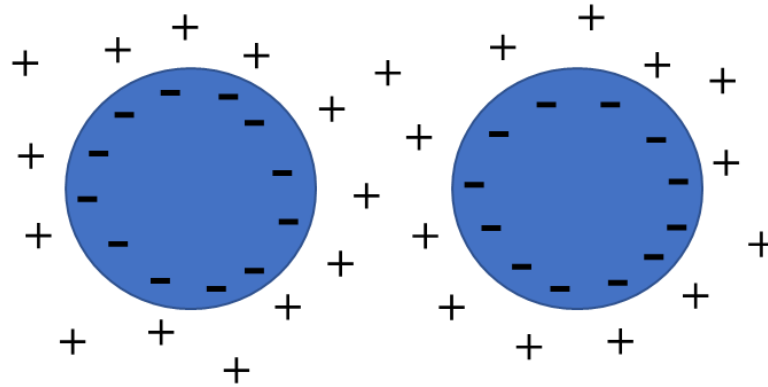
Uma das etapas mais críticas para se obter uma síntese de qualidade é a preparação das suspensões estáveis e homogêneas, sendo fundamental desenvolver rotas versáteis e robustas para estabilizar os sistemas nanoestruturados. As partículas dispersas em um meio líquido estão continuamente em movimentação aleatória, conhecida como movimento *browniano*. Esse fenômeno causa uma alta frequência de colisões entre partículas (Arcaro, 2016; Ortega *et al.*, 1997). A estabilidade das suspensões coloidais depende diretamente do modo como as partículas interagem durante o movimento de colisão (Moreno, 2020).

A estabilização das suspensões tem importância fundamental para evitar a formação de defeitos no produto final, pois evita a aglomeração das partículas. Existe basicamente três tipos de estabilização coloidal, são elas: estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletrostérica (Cerrutti, 2005). Segundo Shaw (1992), na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica (Figura 5).

À medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as partículas afastadas, mantendo-se dispersas e afastadas em meio aquoso (Yang *et al.*, 2011).

O potencial zeta (ζ) das partículas é empregado para avaliar a mobilidade eletrocinética na interface sólido-líquido em resposta ao movimento relativo de partículas e o potencial repulsivo entre as partículas em dispersões coloidais (Hunter, 1987).

Figura 5 - Mecanismo de dispersão eletrostática em suspensões coloidais.



Fonte: A autora (2021).

Na estabilização eletrostática há uma ligação direta com o potencial zeta das suspensões. O potencial zeta é verificado indiretamente sobre aferições da mobilidade eletroforética em função do pH no meio líquido das suspensões. Valores de pH onde as atividades superficiais de íons com cargas negativas e positivas são iguais é conhecido como carga zero (PCZ), equivalente ao valor de neutralização das cargas (Parks; De Bruyn, 1962). O pH no qual o potencial zeta é zero conhece-se como ponto isoelétrico (IEP). Se não há adsorção específica de outras espécies, o PCZ e o IEP coincidem. Quanto maior o afastamento do PCZ, maior será a sua condição de estabilidade (Arcaro *et al.*, 2017)

No processamento coloidal, a função primordial do meio líquido no sistema é atuar como agente de dispersão das partículas, dissolver sais, polímeros e outros aditivos na suspensão. A natureza do líquido (aquoso ou não aquoso) incorporado à suspensão coloidal modifica diretamente sua consistência, influenciando, assim, no comportamento reológico. A preferência pela utilização de água é mais comum devido a custos mais baixos, disponibilidade e ausência de toxicidade. Em contrapartida, líquidos orgânicos, como álcool e acetona, são preferenciais em situações em que as partículas da suspensão reagem com a água ou quando a fase de secagem apresenta desafios, como no processo de produção de substratos por meio da colagem de fitas (Geffroy; Chartier; Silvain, 2007; Strawbridge; James, 1986; Tseng; Lin, 2003).

2.4.2 Obtenção de materiais nanoestruturados

Para que as propriedades das nanopartículas possam ser obtidas, é necessário que elas sejam processadas de maneira adequada. Deste modo, a etapa de obtenção dos pós

nanométricos e rota de produção escolhida para essa finalidade é essencial, pois uma das principais características de materiais nanoestruturados é a sua elevada área superficial e essa em contrapartida tende a gerar facilmente aglomerações que, por consequência, se não forem dispersas corretamente durante o processamento pode comprometer a qualidade final do material nanoestruturado gerando defeitos microestruturais (Gleiter, 1995).

As fases nanométricas podem ser obtidas por meio de síntese. Na literatura, há uma quantidade significativa de procedimentos para síntese de nanomateriais; atualmente estas são divididas em três grupos principais: métodos químicos, físicos e bioassistidos (Hesse, 2021). Cada rota de síntese determina o processamento, tamanho, a forma e a uniformidade das partículas (Laurent *et al.*, 2008). Métodos químicos possibilitam a obtenção de materiais com bom controle de tamanho e morfologia; o exemplo mais comum desta classe é a técnica de síntese sol-gel (Hesse, 2021). Rotas físicas de síntese de materiais nanoestruturados envolvem a aplicação de pressão mecânica, radiação de alta energia, energia térmica ou elétrica. O exemplo mais comum desta classe é moagem de alta energia. Habitualmente, são livres do uso de solventes e podem proporcionar boa distribuição de tamanho, porém com alto custo (Dhand *et al.*, 2015). Já as sínteses bioassistidas, ainda que não apresentem malefícios ao meio ambiente, exigem condições muito específicas para criar e manter os agentes biológicos necessários para as reações envolvidas e consequentemente um nível de dificuldade e custo significativamente elevado (Sharma *et al.*, 2015). Envolve o uso de plantas, fungos ou bactérias para a produção de nanoestruturas.

Nas reações em estado sólido por exemplo, fatores como homogeneidade, dispersão, distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas e temperatura de sinterização são muito importantes. Neste sentido, o processamento coloidal pode favorecer a formação das fases de interesse (Arcaro, 2016; Segal, 1997). É necessário que nesta reação as partículas estejam em contato efetivo umas com as outras para aumento da reatividade final, o que demanda um preparo inicial bem controlado. A Tabela 4 apresenta métodos bem estabelecidos para síntese de nanomateriais com algumas de suas características.

A heterocoagulação é uma forma de processamento coloidal que envolve a interação atrativa entre duas partículas diferentes. Quando a força atrativa entre as partículas coloidais é superior à força repulsiva, ocorre a formação de agregados constantes; este procedimento é conhecido como coagulação (Liang *et al.*, 2017).

Tabela 4 - Resumo comparativo de diferentes métodos de sínteses de nanopartículas.

Método de síntese	Processamento	Temperatura de reação	Referência
Co-precipitação	Baseado na mistura de um precursor e uma base (cátions e ânions) em proporções que excedem o limite de solubilidade desse produto sob temperatura e agitação com o aumento do pH.	Baixa (20-90 °C)	Scapim <i>et al.</i> (2017)
Pechini	Baseado na formação de quelatos entre cátions metálicos, em solução aquosa. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol.	Moderada (100 °C)	Farias <i>et al.</i> (2021) e Santos (2018)
Decomposição térmica	Baseado no tratamento térmico estequiométrico dos precursores para formação do material de interesse. Técnica simples para óxidos simples, mas complexa para óxidos compostos	Alta	Andrade (2012)
Sol-gel	Baseado na transição de um “sol” (dispersão coloidal de partículas sólidas em um líquido) em um “gel” de estrutura rígida coloidal que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Garante maior pureza, homogeneidade.	Baixa	Almeida (2020)

Fonte: A autora (2021).

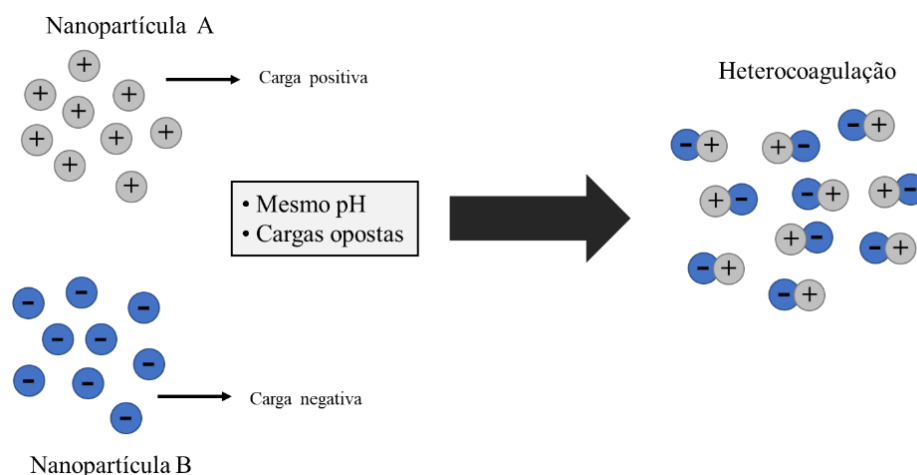
A formação de agregados a partir de superfícies quimicamente diferentes (com sinal de cargas superficiais opostas) é nomeada de heterocoagulação (Moreno, 2005). Essa metodologia é eficiente na obtenção de compósitos com morfologia controlada, pois quando o material heterocoagulado é posteriormente submetido a um tratamento térmico, podem ser obtidas estruturas do tipo “*core-shell*”, nas quais as partículas menores se dispõem ao redor das maiores formando uma camada exterior (Arcaro, 2016). Caso os materiais de partida tenham alta afinidade na formação de novas fases quando submetidos a tratamentos térmicos, novas fases podem ser formadas.

Uma das principais vantagens ao se obter pós cerâmicos por meio de soluções aquosas é a homogeneidade obtida por esse método, além de normalmente se atingir uma melhora

significativa na reatividade. Para que a heterocoagulação aconteça, é imprescindível que as partículas dos distintos elementos tenham cargas contrárias para um mesmo pH. Desta maneira, existe um contato direto entre as partículas, já que predominam as forças atrativas e não é possível a redispersão.

A Figura 6 apresenta um esquema de como as partículas se comportam na heterocoagulação, mostrando que existe uma interação entre partículas de pH diferentes por meio da síntese formando uma mistura homogênea e dispersa.

Figura 6 - Estrutura do processo de síntese pelo método de heterocoagulação.



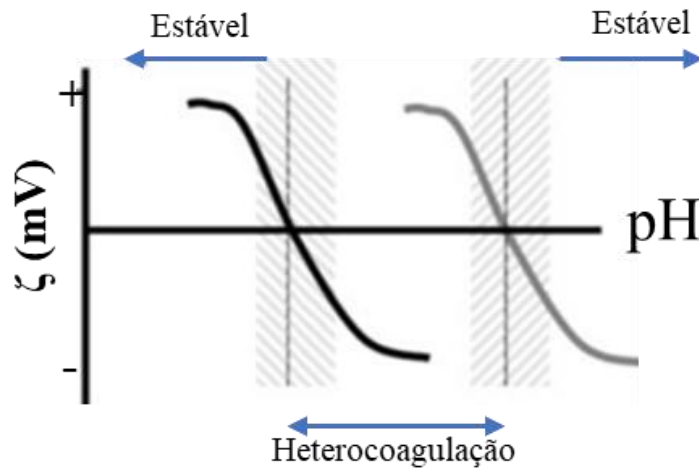
Fonte: A autora (2021).

Da mesma forma, a Figura 7 aponta o mecanismo dos potenciais zeta em função do pH para duas partículas diferentes. É possível determinar duas zonas, sendo a primeira em valores intermediários de pH, onde se vê cargas opostas das partículas e as zonas de valores extremos de pH (Arcaro *et al.*, 2017), onde as partículas estariam dispersas entre si, e sem interação próxima. O alto valor de potencial zeta para as nanopartículas indica elevada estabilidade das mesmas quando em suspensão. De fato, consideram-se estáveis e onde ocorre a heterocoagulação, partículas com potencial zeta acima de +30 ou abaixo de -30 mV (Moreno, 2003).

Para que todo este mecanismo ocorra de forma eficiente até o resultado do produto final, é imprescindível que a suspensão da síntese realizada por heterocoagulação, ou seja, esteja com cargas opostas no mesmo pH entre os valores de $\geq +30$ e ≤ -30 mV. A heterocoagulação garante que as partículas com cargas opostas se mantenham unidas e estáveis até receber o tratamento

térmico adequado e, assim, favorecer a formação das novas fases cristalinas desejadas pela junção dos elementos.

Figura 7 - Potencial zeta em função do pH para duas partículas espécies diferentes.



Fonte: Adaptado de Moreno (2005).

2.4.4 Secagem por liofilização

Após a correta dispersão das nanopartículas é imprescindível que estabilidade seja mantida até o fim do processamento do material nanoestruturado. Quando as partículas estão dispersas num meio líquido elas estão em constante movimentação aleatória, conhecida como movimento *browniano*. Esse fenômeno causa uma elevada frequência de colisões entre partículas. A estabilidade das suspensões coloidais é diretamente dependente do modo como as partículas interagem durante esse movimento de colisão, por esse motivo a estabilização de suspensões coloidais é baseada no balanceamento das forças repulsivas e atrativas vistas no item acima (Moreno, 2005; Ortega *et al.*, 1997).

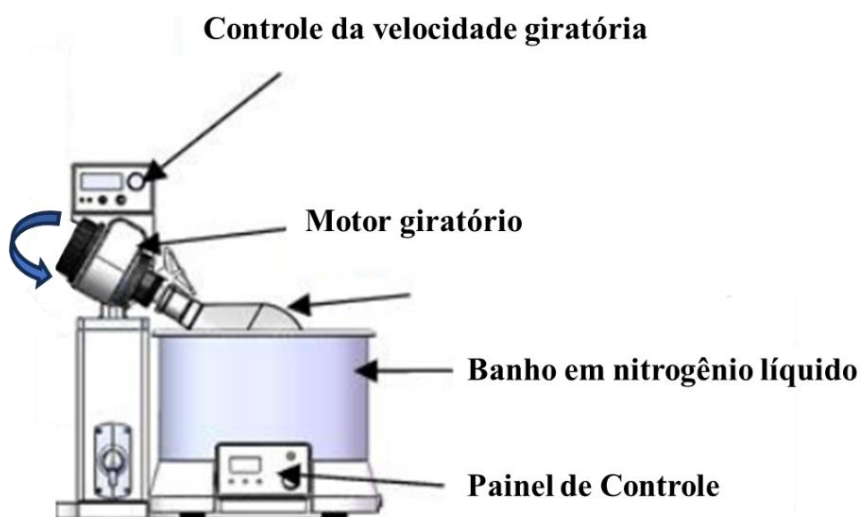
A secagem por liofilização é a opção mais eficiente a ser utilizada em suspensões coloidais, visto que o curto tempo de congelamento garante que a suspensão permaneça estável e dispersa até completa eliminação da água presente na suspensão.

A liofilização é um processo de secagem que envolve o congelamento e a sublimação do gelo sob vácuo, transformando a água sólida diretamente em vapor. Tipicamente, a liofilização ocorre em três etapas: congelamento, secagem primária (sublimação) e secagem secundária. O congelamento (Figura 8), como a fase inicial desse método, exerce uma influência significativa nas etapas subsequentes da secagem. A suspensão coloidal é colocada em um balão volumétrico que rapidamente é colocado em um rota evaporador para banho em nitrogênio líquido e rápido

congelamento. Durante essa fase, é essencial resfriar o material de maneira adequada para garantir que a temperatura esteja suficientemente baixa para permitir a sublimação do solvente na pressão operacional do liofilizador (Arcaro, 2016).

A velocidade de congelamento desempenha um papel crucial nas etapas subsequentes, pois congelamentos rápidos resultam em cristais pequenos, o que significa poros pequenos e numerosos. Em contrapartida, velocidades de congelamento mais lentas resultam na formação de poros maiores, facilitando a saída do vapor de água nas etapas de secagem. No entanto, poros maiores podem comprometer a estrutura do produto (Tallón, 2008).

Figura 8 - Ilustração do aparato experimental para o processo de congelamento da suspensão coloidal.



Fonte: Adaptado de Tallón (2008).

O congelamento é considerado o ponto mais importante do processo de liofilização inclusive de liofilização de suspensões coloidais. Existem diversos métodos de congelamento de suspensões de nanopartículas cerâmicas encontradas na literatura, mas a mais comum é a utilização de nitrogênio líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Chacón *et al.*, 1999).

Assim, após a etapa de congelamento, o produto é transferido para a câmara de vácuo do liofilizador, que é mantida nas condições de pressão e temperatura adequadas para o solvente a ser removido. Nessa fase, ocorre a secagem primária, caracterizada pela sublimação de 80 a 90% do solvente congelado. A última etapa do processo de liofilização é a secagem secundária, cuja função é eliminar a umidade residual presente no produto, mesmo após a sublimação ocorrida durante a secagem primária (Arcaro, 2016; Tallón, 2008).

2.4.5 Reação no estado sólido

A interação entre os componentes de materiais multicomponentes e a subsequente formação de fases é conhecida como reação no estado sólido. O processo de síntese por reação no estado sólido é certamente uma das técnicas mais antigas e difundidas. Acontece basicamente a partir de uma mistura estequiométrica de elementos multicomponentes (óxidos e/ou carbonatos) seguidos de um tratamento térmico a temperaturas elevadas e/ou próximas às temperaturas de fusão (Segal, 1997).

As sínteses realizadas inicialmente por outros processos como, por exemplo, a síntese por heterocoagulação, pode ser finalizada pela reação no estado sólido para obtenção das fases desejadas. A temperatura para cristalização da fase almejada desempenha um papel crucial em um processo no estado sólido, visto que a temperatura do tratamento térmico necessita ser adequada para a energia de ativação da fase.

Outro fator importante a ser considerado é a influência da distribuição de tamanhos de partículas na reatividade dos sólidos. Este aspecto é facilmente compreensível, pois, em geral, as partículas menores em um conjunto tendem a ser consumidas mais rapidamente do que as maiores. Conseqüentemente, a taxa de reação por unidade de volume está diretamente relacionada ao tamanho das partículas individuais. Fisicamente, isso está ligado a diversos parâmetros, como a área e energia superficial das partículas, a velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies, assim como a espessura da camada de produto formada durante o processo de reação, o que por sua vez afeta a velocidade de difusão através das partículas (Kingery; Berg, 1955).

Pelo fato de, neste tipo de reação, as partículas estarem fixas, o processo dependerá da extensão do contato inicial entre os reagentes, e isso depende enormemente do processo de mistura ao qual foram submetidos os componentes

Devido ao fato de que, nas reações em estado sólido as partículas permanecem imóveis, ou seja, se mantem fixas, assim a eficácia do processo é determinada pela dispersão homogênea e pela extensão do contato inicial entre as partículas. Isso, por sua vez, está grandemente relacionado ao processo de mistura ao qual os componentes foram submetidos (Cabrelon; Zauberger; Boschi, 2007).

2.5 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

O processamento de materiais cerâmicos abrange diversas operações, desde a caracterização e adequação do pó até a conformação em uma peça com formato desejado, seguida pela sinterização para desenvolver sua microestrutura, e, por vezes, etapas adicionais de acabamento e usinagem. Uma característica fundamental do processamento cerâmico é a estreita relação e dependência entre a microestrutura, as propriedades e as variáveis do processo. Surge uma espécie de "memória de processamento", uma vez que as heterogeneidades persistem ao longo das diferentes etapas, resultando na possível ocorrência de defeitos no produto final (Tallón, 2008).

No processo de obtenção de amostras densas, a qualidade dos sistemas de partículas desempenha um papel crucial. A ênfase recai na necessidade de alta pureza, aliada a partículas com o menor tamanho médio possível. A redução do tamanho médio das partículas implica em um aumento da área superficial, resultando em uma maior energia associada ao sistema. Conseqüentemente, isso reduz a temperatura de sinterização necessária para obter materiais com elevada densidade relativa (Arcaro, 2016). A obtenção de pós para processos cerâmicos exige uma distribuição de tamanhos de partículas cuidadosamente controlada, visando evitar o crescimento excessivo de grãos. Além disso, é crucial prevenir a formação de aglomerados, uma vez que estes tendem a sinterizar de maneira mais rápida do que as partículas ao seu redor durante o processo, resultando em falhas internas após a sinterização (German, 1984).

2.5.1 Técnicas de conformação cerâmica

O método de conformação é selecionado dependendo da forma e complexidade do material a ser fabricado, volume de produção, acabamento final, entre outros. O processo de conformação não só inclui produzir materiais com formatos e dimensões desejadas, mas também produzir compactos com maior densidade e uniformidade (Arcaro, 2016; Moreno, 2003).

A fase do processamento de materiais cerâmicos consiste na formação das peças. Das diferentes técnicas utilizadas na manufatura de cerâmicas incluem como as principais: extrusão (Zaccaron; Nandi; Bernardin, 2021), prensagem (Da Silva; Bernardin; Hotza, 2014), colagem (Catafesta *et al.*, 2007) e impressão 3D (Diao; Zeng; Chen, 2024). A distinção entre esses métodos decorre das características e propriedades desejadas para o produto final, considerando também sua geometria e aspectos relacionados à produção:

Extrusão: neste processo, uma massa plástica do pó com umidade em torno de 18 a 23% é alocada em uma extrusora (maromba), em que é compactada e forçada por um parafuso helicoidal. A massa cerâmica então passa por um orifício com formato específico, para produção de produtos como tijolos, blocos cerâmicos, telhas e outros. As peças são obtidas a partir de cortes, originando peças verdes, que em sequência passam pelo processo de secagem para retirada de umidade e queima para garantir a resistência do produto final (Inocente *et al.*, 2018);

Prensagem: a prensagem começa quando a massa granulada, com baixo teor de umidade, é colocada em um molde onde, a partir da força da prensa, a massa adquire o formato final do molde. Este método consiste na compactação e conformação simultânea de um pó ou material granular confinado em uma matriz rígida ou molde flexível. Para operações de prensagem industrial, a alimentação de pó é na forma de grânulos de tamanho e deformabilidade controlados. As prensas utilizadas para conformação a seco de telhas são geralmente hidráulicas, cuja força é gerada pelo óleo sob pressão, que atua sobre o pistão de um cilindro (Reed, 1995);

Impressão 3D: A tecnologia de impressão 3D de cerâmica é uma tecnologia moderna para formação e processamento cerâmico avançado, que permite a produção de componentes cerâmicos 3D com geometrias complexas sem ferramentas caras. A tecnologia de impressão 3D, também conhecida como Manufatura Aditiva (AM), é um grupo de técnica de fabricação que constrói peças camada por camada, com base em dados de modelos 3D gerados por computador. A deposição do material forma um corpo verde que requer tratamentos térmicos subsequentes de secagem e sinterização para obter a peça cerâmica avançada final (Diao; Zeng; Chen, 2024). Inclusive atualmente encontra-se pesquisas que utilizam processamento cerâmico 3D para uso em blindagens balísticas (Wang *et al.*, 2022).

2.5.2 Técnicas de conformação para suspensões nanoestruturadas

O processo de moldagem de suspensões requer inicialmente a preparação de uma suspensão estável e uniforme. As fases cruciais desse procedimento incluem a mistura e a moagem, pois são essenciais para que as partículas alcancem um equilíbrio superficial adequado. Além disso, em muitos processos de conformação é fundamental atingir uma alta concentração de sólidos, visando a redução da quantidade de líquido a ser removido durante a secagem. Contudo, esse aumento na concentração não deve comprometer o comportamento de

fluxo, uma vez que tal condição poderia obstaculizar processos como a injeção ou o vazamento em um molde (Arcaro, 2016). Na presença de uma suspensão estável, as forças de repulsão entre as partículas impedirão qualquer propensão à atração, evitando, assim, a formação de aglomerados. Em outras palavras, o processo de obtenção de materiais nanoestruturados confere a habilidade de diminuir tanto o número quanto o tamanho dos defeitos, culminando em uma microestrutura uniforme (Moreno, 2000). Uma característica notável do processamento de materiais nanoestruturados é a capacidade de alcançar uma ampla variedade de formas e morfologia. Dentre as técnicas de conformação a partir de suspensões mais reconhecidas, destacam-se a colagem de barbotina, colagem de fitas, imersão, deposição eletroforética, réplica, injeção em baixa pressão, extrusão, calandragem, coagulação/floculação e gelificação (Moreno, 2000).

2.5.3 Colagem de suspensões cerâmica

Entre todas as técnicas de conformação a partir de suspensões, a mais utilizada e amplamente reconhecida é a colagem em molde permeável (*slip casting*) (Adcock; McDowall, 1957; Tiller; Tsai, 1986). Apesar da técnica de colagem de barbotina ser antiga (Figura 9), é necessário o desenvolvimento de uma formulação adequada (pó cerâmico + aditivos de moldagem), de acordo com os atributos de cada pó cerâmico.

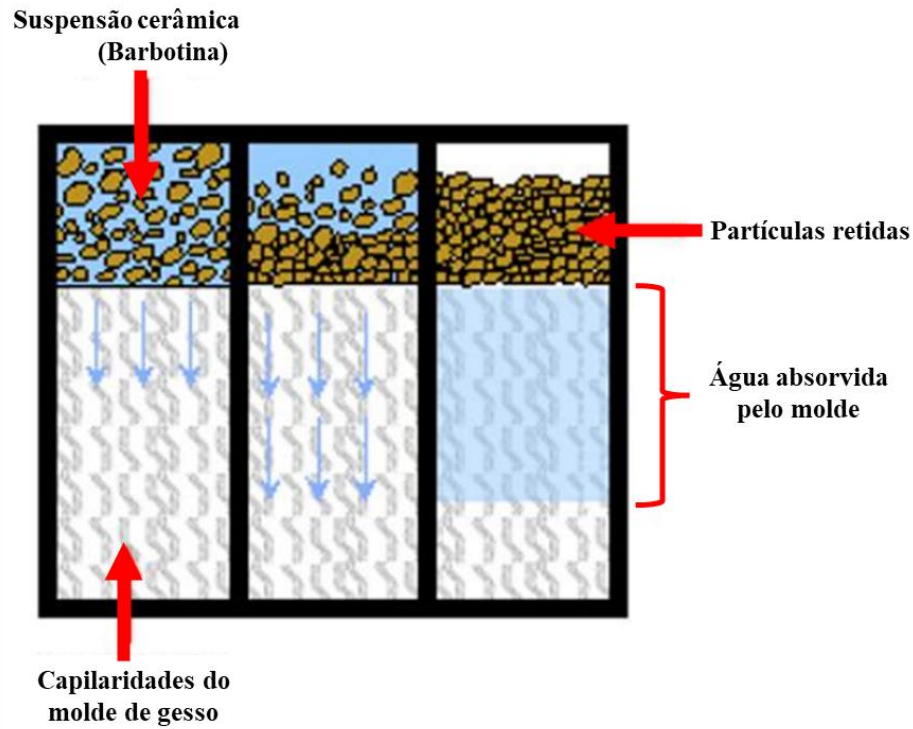
A colagem é realizada a partir da inserção da barbotina cerâmica dentro de um molde poroso de gesso, no qual o líquido dispersante da solução é absorvido por capilaridade, o processo que só terminará quando a água contida na suspensão seja totalmente absorvida pelo gesso. Nessa técnica, as partículas sólidas se acumulam nas superfícies do molde, dando forma à parede da peça cerâmica. Dessa maneira, a peça adquire o formato do molde de gesso (Adams, 1997). Após esse processo é aconselhável que a peça seja seca em temperaturas de até 100 °C para completa retirada da umidade. Esta técnica tem sido tradicionalmente empregada na indústria devido à sua grande versatilidade, baixo custo e à elevada uniformidade das peças assim produzidas.

Este método oferece vantagens significativas em comparação com técnicas como prensagem e extrusão (Moreno, 2000). Dentre as principais estão:

- Maior homogeneidade microestrutural;
- Maior densificação a seco;
- Possibilidade de fabricação de peças com simetria complexa e diferentes formatos;

- Possível obter paredes finas e uniformes;
- Baixo custo visto a não necessidade de gastos com equipamentos custosos;
- Minimiza a necessidade de usinagem adicional.

Figura 9 - Esquema sobre o método de conformação de colagem de suspensões cerâmicas.



Fonte: Ergün (2004).

No entanto, a técnica de colagem apresenta limitações consideráveis, o que dificulta sua aplicação em processos de fabricação em larga escala. As limitações incluem o tratamento de peças de grandes dimensões. Nesse contexto, é importante destacar os seguintes aspectos:

- **Desmoldagem:** Para que seja atingida a espessura desejada, a desmoldagem requer uma filtração entornando de 15% de água, o que significa tempos longos visto que a capilaridade em temperatura ambiente é lenta. Os moldes de gesso deterioram-se após um certo tempo, o número de derramamentos, varia entre 10 e pouco mais de 100, dependendo do material, do tamanho de partícula e do pH da suspensão;

- **Controle reológico:** A suspensão é afetada pelo envelhecimento, presença de impurezas, contaminação por deterioração do molde de gesso dentre outros, o que requer um firme controle reológico da suspensão de forma a garantir a sua homogeneidade.

Se a suspensão não estiver bem dispersa, as propriedades das peças podem ficar abaixo do desejado, gerando peças defeituosas, com paredes irregulares. Estas peças defeituosas terão suas propriedades mecânicas ou estruturais prejudicadas, após a sinterização, por defeitos ocorridos no processo de conformação (Adcock; Mcdowall, 1957; Tiller; Tsai, 1986). Já é reportado na literatura que a partir de pós muito finos pode-se obter peças cerâmicas com porosidade menor e, conseqüentemente, maior densidade e melhores propriedades mecânicas (Moreno, 2000). O maior problema no trabalho com suspensões é a alta probabilidade de retenção de bolhas de ar no interior do corpo fundido, o que reduz o desempenho e aumenta as chances de fratura durante a secagem e sinterização.

Um dado bastante importante para o processo é que dada a cinética do processo, em que a espessura da parede formada é proporcional à raiz quadrada do tempo de colagem, a espessura máxima é limitada a alguns milímetros. Conseqüentemente espessuras maiores requerem tempos desproporcionalmente longos em que a parte interior da peça começa a solidificar por secagem, além de poder ocorrer fenômenos de corrosão, sedimentação e desestabilização da suspensão (Moreno, 2000).

2.5.4 Reologia de suspensões cerâmicas

De maneira geral, a reologia dedica-se à análise do comportamento de fluidos homogêneos quando submetidos a diferentes tensões. Originada a partir dos termos gregos "*rheos*" (fluir) e "*logos*" (estudo), a reologia é um campo crucial no âmbito do processamento industrial de materiais particulados. Isso se deve à imperativa demanda por melhoria na produção, qualidade, armazenamento, bombeamento e transporte, especialmente quando, em alguma fase do processo, é necessário dispersar pós em um meio líquido (Ortega *et al.*, 1997; Schramm, 2006)

Ao realizar uma análise reológica para a dispersão de partículas, torna-se indispensável compreender as propriedades específicas da suspensão a ser utilizada, como: distribuição de tamanho de partículas, densidade, potencial zeta, reologia, estabilidade, camada elétrica entre outras. Estas características desempenham um papel crucial na etapa de interpretação das curvas obtidas, viabilizando a correlação entre os resultados obtidos e as condições de produção e processamento das suspensões (Chander, 1998; Mukherjee *et al.*, 2008).

Em suspensões altamente concentradas, os valores de viscosidade são influenciados pela concentração de sólidos, pela morfologia das partículas e pela distribuição de tamanhos. O

movimento da suspensão induz a orientação das partículas, sendo que quanto maior a razão de aspecto das partículas, maior será a turbulência gerada pela dissipação de energia. O tamanho das partículas que compõem a suspensão é um fator muito importante e requer atenção cuidadosa para assegurar um controle eficaz da estabilidade. Suspensões contendo partículas de menor tamanho apresentam os valores mais elevados de viscosidade. Essa característica é atribuída à significativa interação entre duplas camadas elétricas. A redução do tamanho das partículas aumenta a extensão relativa da dupla camada e também aumenta a relação área/volume entre as partículas. Suspensões formadas por partículas com distribuição larga em tamanhos de partículas proporcionam um empacotamento mais eficiente, o que permite a redução da viscosidade (Arcaro, 2016).

As suspensões altamente concentradas exigem uma tensão mínima para começar seu escoamento, conhecida como tensão de escoamento, sendo essa de grande relevância, por exemplo em peças manufaturadas por meio do método de colagem. A origem dessa tensão reside na presença de partículas aglomeradas, resultando na formação de uma estrutura rígida tridimensional. Essa aglomeração é predominantemente atribuída a partículas caracterizadas por elevada área superficial, tamanho nanométrico e/ou diversidades de natureza, (partículas com sinais de carga opostos (Ortega, *et al.*, 1997; Chander, 1998; Moreno, 2000; Mukherjee *et al.*, 2008).

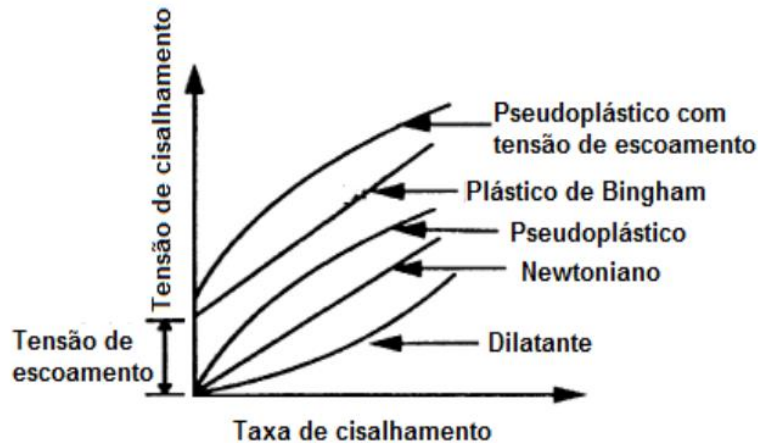
No caso de materiais nanoestruturados onde se pode ter partículas de diferentes tamanhos é imprescindível o controle reológico pois suspensões com tamanhos de partículas menores apresentam os valores de viscosidade mais elevados. Este comportamento é devido à grande interação entre as duplas camadas elétricas, e ao menor volume de líquido disponível relativo à área superficial. Suspensões constituídas por partículas com maior distribuição de tamanho proporcionam melhor empacotamento, o que permite redução da viscosidade. Isso ocorre porque as partículas menores preenchem os espaços entre as partículas maiores, reduzindo o volume do sólido. Como resultado, a camada de água fica mais espessa, o que reduz a viscosidade da suspensão (Moreno, 2000; Ortega *et al.*, 1997).

De forma geral, o comportamento reológico das suspensões pode ser classificado de acordo com quatro modelos: fluidos newtonianos, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham (Arcaro, 2016).

As suspensões cerâmicas de interesse tecnológico são as que apresentam fluidos que se afastam do comportamento newtoniano, ou seja, suspensões que não apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, são chamados fluidos não-newtonianos e possuem

valores de viscosidades dependentes da velocidade de cisalhamento. Os casos mais comuns de fluidos não-newtonianos são aqueles que têm sua viscosidade reduzida conforme a taxa de cisalhamento aumenta, chamados de pseudoplásticos. A Figura 10 apresenta os diferentes fluidos reológicos relacionando tensão e taxa de cisalhamento.

Figura 10 – Classificação reológica dos diferentes tipos de fluidos dentro da reologia.



Fonte: Arcaro (2016).

2.5.5 Sinterização

A sinterização de materiais cerâmicos consiste, basicamente, em uma etapa final do processamento por meio da aplicação de energia térmica. Em outras palavras, a sinterização pode ser vista como a consolidação térmica de uma peça a verde, que a partir do aumento da temperatura por processos difusivos e coalescimento das partículas, gera densificação (redução da porosidade e do volume da peça) e aumento na resistência mecânica (Kang, 2005).

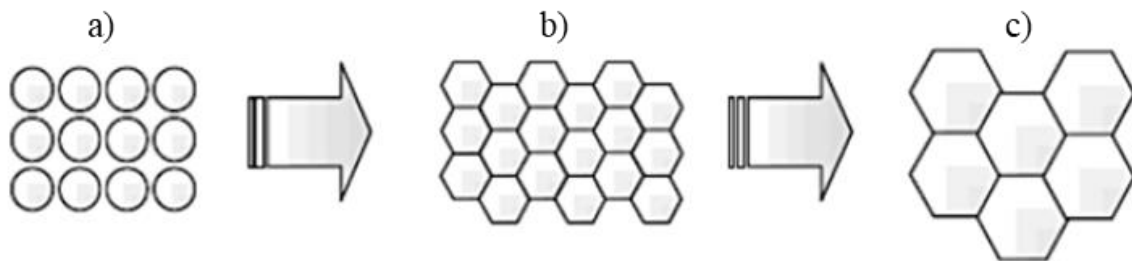
A sinterização pode ser considerada complexa, devido aos processos físicos múltiplos e simultâneos que ocorrem, como os vários caminhos de difusão (ao longo da superfície e contorno de grão ou pela rede, transporte de vapor-evaporação e condensação) e crescimento de grão pela migração do contorno (Chiang; Birnie; Kingery, 1997). Salientando que as curtas distâncias de difusão em nanopós favorecem inerentemente tanto o crescimento dos grãos quanto a cinética de densificação (Paredes-Goyes *et al.*, 2023).

A força motriz deste processo é a redução da energia livre de superfície. A união entre as partículas é promovida por movimentos atômicos que atuam no sentido de eliminar a alta energia associado a um pó não sinterizado (Lóh, 2016; Milak, 2014). Esta força motriz macroscópica é a redução do excesso de energia livre associada com as superfícies, podendo

ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial total com o aumento do tamanho médio das partículas, o que acarreta no crescimento das partículas. O excesso de energia livre do sistema relacionado às superfícies pode ser reduzido por:

- Redução da área superficial devido à iniciação e/ou crescimento dos pescoços e à eliminação da rugosidade superficial das partículas, por difusão em superfície ou evaporação – condensação; Na Figura 11 é apresentado um esquema da redução da energia superficial das partículas.

Figura 11 – a) Esquema da redução da energia superficial das partículas durante a sinterização; b) densificação; c) seguida por crescimento de grão.

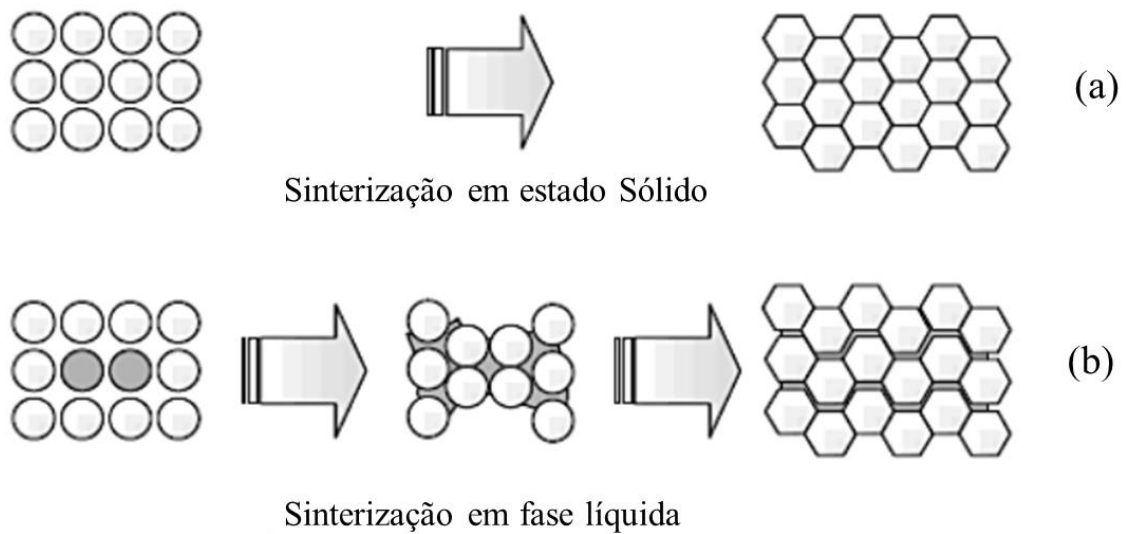


Fonte: Lóh (2016).

- Densificação, pela diminuição do volume dos poros por transporte de material das fronteiras de grão para as superfícies dos poros;
- Diminuição da área superficial associada às fronteiras de grão por crescimento deste;
- Eliminação de defeitos atômicos (lacunas e deslocações). A cinética de sinterização é dependente da interação entre estes processos, bem como de sua interdependência, assim como das características do pó utilizado, como o formato, tamanho, distribuição de tamanho de partículas e pureza (Chiang; Birnie; Kingery, 1997, German, 1996).

Os dois principais mecanismos que podem ocorrer no processo de sinterização são: sinterização por estado sólido e sinterização por fase líquida. Além desses, há também a sinterização por fluxo viscoso. A sinterização por fase sólida acontece através da difusão atômica no estado sólido. Neste método ocorre a união das partículas e a diminuição da porosidade (densificação) do corpo cerâmico (Rahaman, 2003). Já na sinterização por fase líquida, a composição e a atmosfera de sinterização permitem que um, ou mais componentes desenvolvam uma fase líquida durante a sinterização (Kang, 2005). A Figura 12 exibe uma representação esquemática da sinterização no estado sólido e em fase líquida.

Figura 12 - Tipos de sinterização: (a) Sinterização em estado sólido e (b) Sinterização em fase líquida.



Fonte: Lóh (2016).

Na sinterização de pós nanoestruturados, a temperatura de fusão pode diminuir com a diminuição do tamanho das partículas e, por conseguinte, acontece um decréscimo na temperatura de sinterização total (Liu *et al.*, 2007). Este fato está relacionado a maior sinterabilidade oferecida pelas nanopartículas, devido à maior área superficial, e, portanto, a mobilidade atômica dos átomos nos contornos de grão, podendo originar uma maior difusividade em comparação a materiais com tamanho de partículas micrométricas. (Chaim, 2013).

Já na sinterização por fluxo viscoso a força motriz tem sua fundamentação na tensão de tração existente nos pescoços e na tensão de compressão existente na superfície das partículas, cuja origem está nos raios de curvatura. Essas tensões causam um fluxo viscoso de material para a região do poro. Esse mecanismo ocorre em alguns sólidos cristalinos e materiais amorfos, sendo particularmente importante e frequentemente encontrado no processo de sinterização de vidros. Não há um transporte átomo a átomo na direção de menor energia e sim um fluxo viscoso produzido pela tensão superficial, neste caso mais fortemente influenciada pela dimensão dos pós (Cesarino, 2001; Reis, 2012).

Conforme as partículas começam a coalescer, o pescoço formado na interface entre elas apresenta um raio de curvatura que permanece pequeno comparado à curvatura das partículas, resultando uma pressão negativa que causa um fluxo viscoso em direção a região de contato das mesmas (Souza, 2015).

CAPÍTULO 3 – OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO DE ALUMÍNIO

Boa parte desta pesquisa foi desenvolvida durante o estágio de doutoramento no exterior, custeado por uma bolsa de Doutorado Sanduíche custeada pelo CNPq (Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE), Processo número: 200389/2022-0) realizada nas instalações do Instituto de Cerâmica y Vidrio (ICV/CSIC), localizado em Madri, Espanha, no período entre janeiro e outubro de 2023. Contudo, a parte restante da pesquisa foi realizada no Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec, localizado no Parque Científico e Tecnológico – I.Parque da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, sendo custeada também pelo CNPq (Doutores Áreas Estratégicas - Chamada Pública nº 01/2019 - Apoio à Formação de Doutores em Áreas Estratégicas, Processo número: 142250/2020-1).

3.1 MATERIAIS

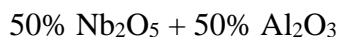
Para a obtenção da fase niobato de alumínio em escala nanométrica, foram utilizados como matérias-primas:

- Alumina comercial em suspensão aquosa (Aerodisp W630; Evonik -Alemanha) com teor de sólidos de 32% em peso, tamanho médio de partícula de 25 nm, densidade de 1,2 g/cm³ e pH 4;
- Oxalato amoniacal de nióbio [(NH₄NbO(C₂O₄).3H₂O)] comercial (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM), com 24,3% de pureza, pH 0,4 e solúvel em água;
- Água deionizada.

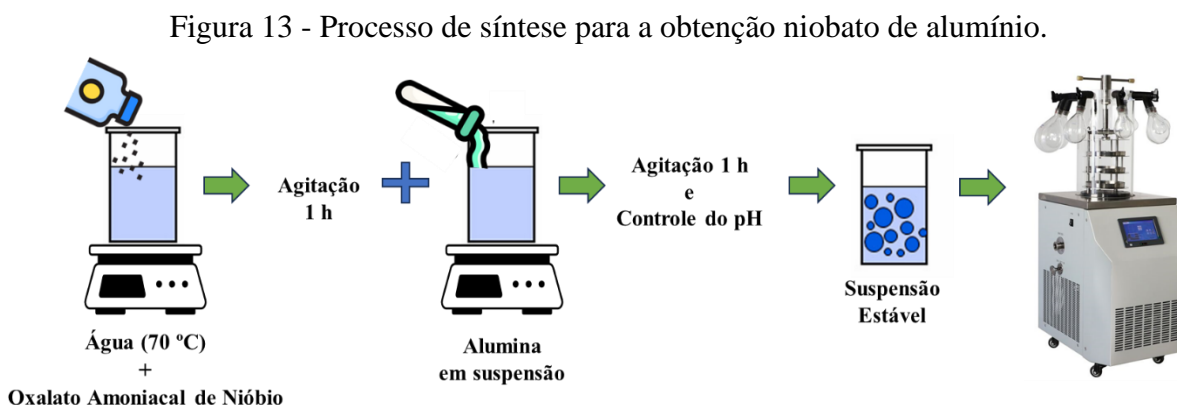
3.2 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO DE ALUMÍNIO

Convencionalmente, a obtenção da fase niobato de alumínio se dá pela mistura dos óxidos Al₂O₃ e Nb₂O₅, seguindo de uma reação em estado sólido pelo tratamento térmico. Como um dos objetivos específicos desta pesquisa é obter a fase AlNbO₄ em tamanho nanométrico e esta não foi reportada na literatura, o método de processamento e obtenção se deu com base no estudo de Kitano *et al.* (2014), que utilizou o método de impregnação com oxalato amoniacal de nióbio e alumina em pó para formação de AlNbO₄ e avaliação de propriedades ácidas, e com

base no artigo de Moreno (2020), que mostra uma revisão completa sobre diversas formas de processamento coloidal e síntese de nanopartículas. O precursor do óxido de nióbio foi o oxalato amoniacal de nióbio, muito utilizado para se obter nanopartículas (Arpini, 2016; Cena; Torsoni, 2016; Papulovskiy *et al.*, 2015). A fase niobato de alumínio (de massa molar 183,89 g/mol) possui composição molar de:

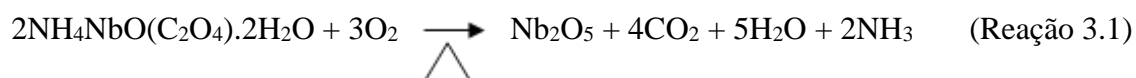


sendo balanceada da seguinte forma: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou AlNbO_4 . A Figura 13 apresenta um diagrama da síntese realizada seguida de seu detalhamento.



Fonte: A autora (2024).

A síntese iniciou com um béquer de 600 mL contendo água deionizada (pH: 5,8) aquecida em um agitador magnético com chapa de aquecimento (Fisatom, modelo 753) até atingir a temperatura de 70 °C. Posteriormente, foi adicionado gradativamente o oxalato amoniacal de nióbio, mantendo a agitação magnética e aquecimento por 1 h, para completa solubilização (pH: 0,2). A dissolução dos elementos contidos no oxalato promove a evaporação, no aquecimento, de grande parte das substâncias voláteis, restando apenas Nb_2O_5 , representada pela Reação 3.1:



Por fim, o aquecimento é desligado e a alumina é adicionada à suspensão, mantendo a agitação por mais 1 h e, em seguida, submetida à dispersão ultrassônica (Hielscher Ultrasonics – Germany, model UP400S) por 1 min para completa dispersão das nanopartículas. O pH final da reação foi de 0,60, altamente ácido, mas não apresentou nenhuma aglomeração para fragmentação dos agregados. A suspensão resultante foi colocada em balão volumétrico

acoplado a um evaporador rotativo (100 rpm, RV 10 basic, IKA) e congelada em banho de nitrogênio líquido. Uma vez congelada, a suspensão foi liofilizada de modo a garantir a estabilidade coloidal da amostra em um liofilizador (Cryodos 50, Telstar) com remoção do gelo por sublimação (condições de operação: pressão de 5 Pa (vácuo) a -50 °C). O material foi mantido no liofilizador por 24 h (representado na Figura 8). A sublimação do gelo deu origem à formação de aglomerados de morfologia esférica. Para desaglomeração, foi utilizado um almofariz e pistilo.

3.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO

Com base na literatura, a temperatura inicial para formação da fase niobato de alumínio é 692 °C e a temperatura de cristalização é 820 °C (Song *et al.*, 2014) e o CET é $4,9 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ (Xiang *et al.*, 2021). Com base nessas informações, após a secagem via liofilização, foi realizada uma análise termogravimétrica e análise térmica diferencial ATD-TG (modelo Setsys Evolution – Setaram), a fim de se determinar potenciais temperaturas de cristalização da fase niobato de alumínio e temperatura para remoção do material orgânico; a análise foi realizada em cadinho de platina com uma amostra de 20 mg, utilizando ar sintético como gás de arraste e fluxo de 50 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C.

Considerando os resultados da análise térmica, as amostras em pó foram tratadas termicamente (forno NABERTHERM - modelo L5/11/P330) em atmosfera ao ar livre nas temperaturas de 950 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h na máxima temperatura. O tratamento térmico teve uma etapa intermediária a 500 °C com tempo de permanência 1 h para completa liberação dos materiais orgânicos contidos no oxalato amoniacal de nióbio e na suspensão aquosa da alumina.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As fases cristalinas presentes nos pós obtidos foram determinadas por Difração de Raios X (DRX). Para tanto, foi utilizado um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, com detector lynxeye e um monocromador de germânio, fornecendo Cu K θ 1 monocromático ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Os dados de difração dos pós foram coletados na faixa 2θ de 5-70°, usando uma largura de passo de 0,02° e um tempo de contagem de passos de 1 s, configurando o gerador para 40 kV, 30 mA. O refinamento de *Rietveld* foi realizado utilizando o *software X'Pert HighScore Plus*®,

utilizando a base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) fornecida pela BDEC (Base de Estruturas Cristalinas).

A partir do DRX, o tamanho de cristalito foi determinado pelo conhecido método de *Debye-Scherrer* (Thompson; Cox; Hastings, 1987), Equação 1:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \text{Equação (1)}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação em Å, θ é o ângulo de Bragg, D é o tamanho aparente da partícula em nm, β é a largura total na metade da intensidade máxima (FWHM) menos o alargamento instrumental e K é a constante de Scherrer que normalmente assume um valor de 0,9. Esta equação é restrita para tamanhos de cristalitos menores que 100 nm e sua faixa ótima de aplicação está entre ângulo 2θ de 30 e 50° (Thompson; Cox; Hastings, 1987).

A densidade real do pó foi medida por meio de um picnômetro a gás hélio (UltraPyc 1200e – Anton Paar), que utiliza um sistema integrado de medição de equilíbrio e deslocamento de volume para determinar a densidade.

A análise microestrutural das nanopartículas foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande (FURG), em Microscópio Eletrônico de Transmissão de 120 keV, Jeol, JEM-1400, acoplado com microsonda de EDS.

A determinação da área superficial específica foi feita via princípio de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET, Quantachrome, modelo Monosorb), por adsorção de nitrogênio com pré-tratamento térmico a 80 °C por 6 h (DEGASS) e isoterma de 20 pontos, sendo 10 pontos de adsorção e 10 pontos de dessorção de gás na amostra.

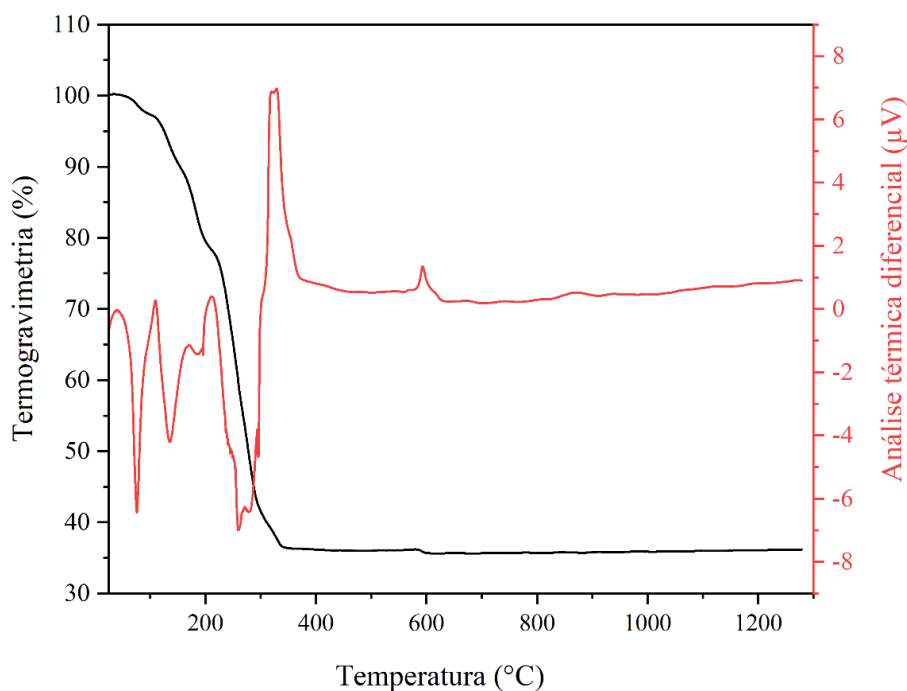
A análise sobre estabilidade coloidal foi realizada medindo a variação do potencial zeta da amostra de niobato de alumínio em pó após tratamento térmico em função do pH, utilizando velocimetria Doppler a laser (Zetasizer NanoZS, Malvern, UK). Um sal de amônio de ácido poliacrílico PAA (Duramax D3005) foi usado como dispersante para fornecer estabilização eletrostática em valores moderados de pH; este é fornecido em solução aquosa com concentração de 35% em peso de matéria ativa e tem pH 7–8 e densidade de 1,16 g/cm³. Medições de potencial zeta foram realizadas para diferentes teores de dispersante, a fim de estudar a influência deste aditivo na estabilidade (0, 0,3 e 0,5%). Para tanto, suspensões com concentração sólida de 0,1 g/L foram preparadas em solução aquosa de KCl 10⁻³ M por mistura ultrassônica por 1 min. O controle do pH foi feito utilizando soluções 10⁻¹ M de HCl e KOH.

Essa análise da estabilidade coloidal, por meio da medição de potencial zeta versus pH, também foi realizada para a alumina que foi utilizada como matriz.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base na análise térmica (Figura 14), é possível se observar que até a temperatura de 350 °C ocorre praticamente toda a perda de massa do material (64%); até 110 °C, vê-se um pico com perda de massa atribuído à evaporação de água adsorvida no oxalato amoniacal de nióbio. Em seguida, há perda de mais 5,8% também referente a água, porém, estrutural, à 170 °C. Acima de 170 °C, ocorre a liberação de amônia, seguida da decomposição da matéria orgânica do complexo, cujos resultados são similares aos encontrados na literatura (Lima, 2020). Próximo de 300 °C tem-se outro pico expressivo, que pode estar envolvido com a perda de complexos NH presentes na composição do oxalato amoniacal, com a eliminação de compostos orgânicos e/ou com a água de hidratação, tanto do oxalato amoniacal de nióbio quanto da alumina em suspensão aquosa (Kitano *et al.*, 2013).

Figura 14 - Análise térmica da amostra em pó após síntese para obtenção de niobato de alumínio.

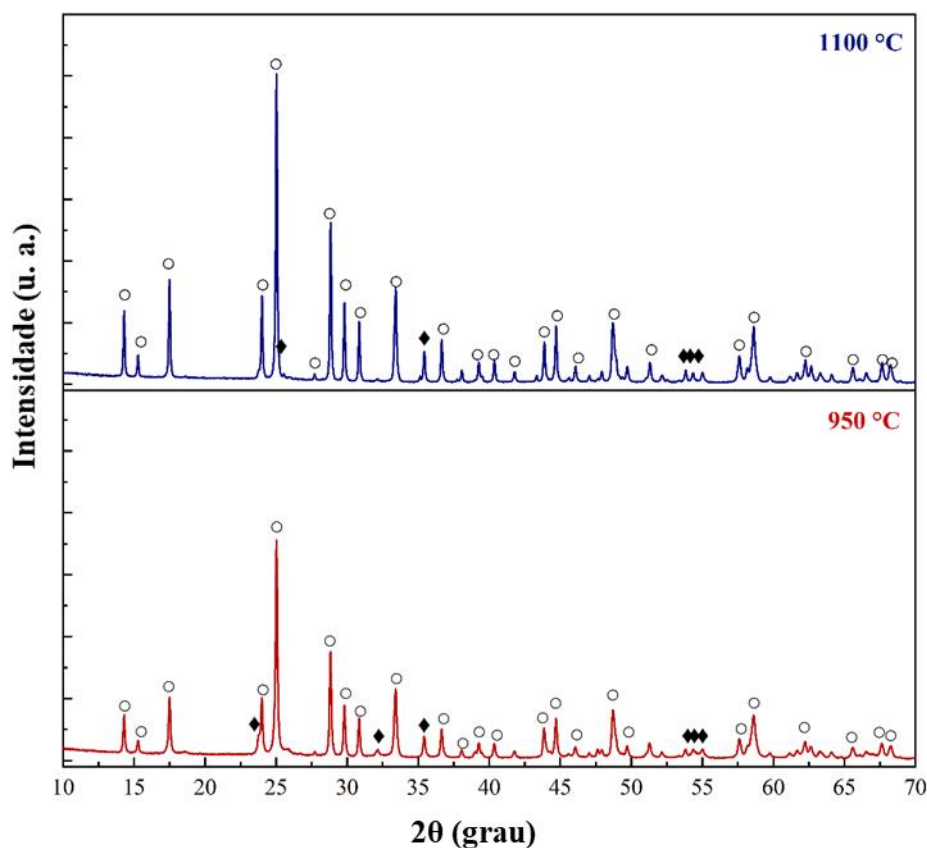


Fonte: A autora (2024).

A 600 °C ocorre uma pequena perda de massa e um evento exotérmico, correspondendo possivelmente à temperatura de início da formação de fase, niobato de alumínio (Xiang *et al.*, 2021). Pela curva de DTA, é nota-se um evento térmico em torno de 950 °C, devido à grande flutuação da curva no equipamento realizado. Portanto, seguiu-se a literatura, que estabelece a temperatura de formação de fase acima de 850 °C (Song *et al.*, 2014). O tratamento térmico dos pós foi realizado nas temperaturas de 950 e 1100 °C, a fim de se verificar em qual era obtida uma maior eficácia na formação da fase desejada.

A formação das fases cristalinas foi confirmada por DRX. Conforme Figura 15, os pós sinterizados a 950 e 1100 °C, oriundos da síntese coloidal, apresentaram majoritariamente a fase cristalina niobato de alumínio.

Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras resultantes da síntese de niobato de alumínio após tratamento térmico em 950 e 1100 °C: ○: AlNbO₄, ◆: Nb₁₂O₁₉.



Fonte: A autora (2023).

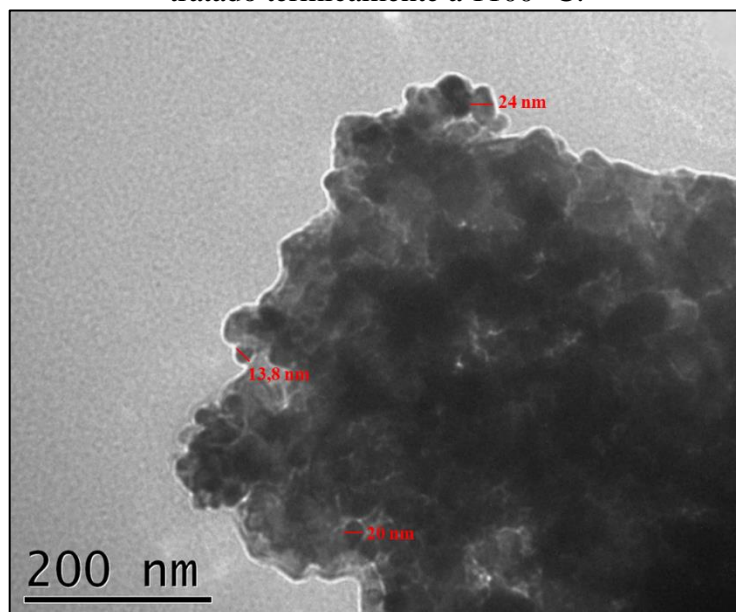
Todo Al₂O₃ foi consumido pelo sistema, transformando-se em AlNbO₄ cristalino (ICSD n° 82987); os picos característicos da fase conferem com difratogramas encontrados na literatura (Kong *et al.*, 2018; Lyu *et al.*, 2023). Verificou-se que a temperatura influenciou na

altura e intensidade dos picos e o pico de maior intensidade referente à fase AlNbO_4 está localizado a 2θ de 25° ; a amostra tratada termicamente a 1100°C apresentou picos de maior intensidade comparado a 950°C . O AlNbO_4 se formou em uma estrutura cristalina monoclinica com o grupo espacial de $C2/m$ (Lyu *et al.*, 2023). Com o refinamento *Rietveld*, foi possível determinar especificamente quais as quantidades relativas de fases foram formadas. A 1100°C , o refinamento indicou 96% da fase AlNbO_4 (ICSD n° 82987) e 4% da fase $\text{Nb}_{12}\text{O}_{19}$ (ICSD n° 155015) formada da decomposição do oxalato amoniacal de nióbio, com GOF de 8. A 950°C , o refinamento indicou 89,5% da fase AlNbO_4 (ICSD n° 82987) e 10,5% da fase $\text{Nb}_{12}\text{O}_{19}$ (ICSD n° 155015) com GOF de 9, a qualidade dos ajustes realizadas no refinamento de *Rietveld* pelo Software *X'Pert HighScore Plus*® podem ser observadas no Anexo A. As Figuras 1 e 2 do Anexo A apresentam os difratogramas das amostras de niobato de alumínio. Nota-se que, em ambas as amostras, há um pico de baixa intensidade em torno de $32^\circ 2\theta$, cujo ajuste pelo método de refinamento de *Rietveld* apresentou uma menor qualidade. Contudo, observa-se que o refinamento dos demais picos foi satisfatório, com excelente concordância entre os dados experimentais e teóricos (Mccusker *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2014).

A densidade real do material em pó tratado termicamente a 1100°C foi de $4,6\text{ g/cm}^3$. O tamanho médio de cristalito foi calculado pelo método *Debye-Scherrer* a partir do ensaio de DRX; a amostra tratada termicamente a 1100°C teve um tamanho médio de cristalito de $79,63\text{ nm}$ e a 950°C de $65,03\text{ nm}$; este foi o primeiro parâmetro indicando que a obtenção da fase foi em tamanho nanométrico, conforme desejado, e as próximas caracterizações trazem outros dados importantes.

A Figura 16 apresenta a imagem feita por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra de niobato de alumínio tratada termicamente a 1100°C . Foi possível comprovar que a fase AlNbO_4 foi obtida em nanoescala, mesmo considerando que a amostra está aglomerada. Esses aglomerados são formados por reações químicas de ligações fortes, devido à grande força de atração dos íons Al^{3+} e Nb^{5+} , que formam octaedros $[\text{AlO}_6]$ e $[\text{NbO}_6]$ (Lyu *et al.*, 2023); porém, nas bordas da imagem, onde uma menor quantidade de material foi depositada é perceptível observar tamanhos de partícula na faixa de $13,8$ a 24 nm . Observa-se que esses valores são menores que o tamanho médio dos cristalitos. Essa diferença pode ser explicada pela dificuldade de desaglomeração para realização da análise morfológica, o que impediu a realização de um número suficiente de medições (mais de 100 pelo método do intercepto de linhas) para determinar com precisão o tamanho médio das partículas.

Figura 16 - Micrografia TEM evidenciando a morfologia do pó nanoestruturado de AlNbO_4 tratado termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora (2024).

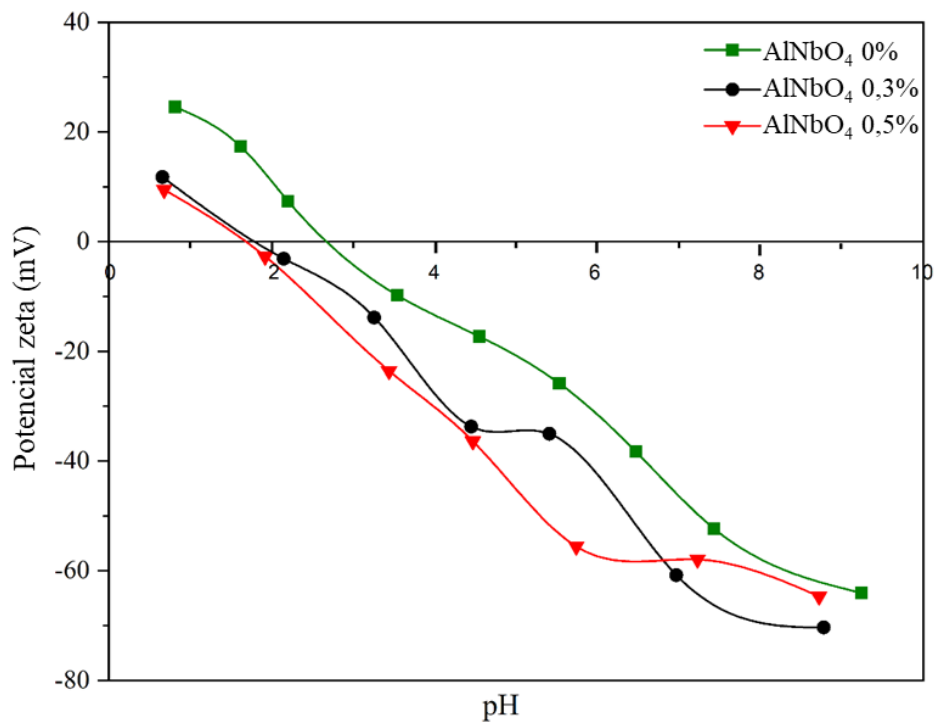
A área superficial da amostra de niobato de alumínio tratada termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, medida pelo método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), também vai de encontro a explicação apresentada acima. O valor obtido foi de $6,3\text{ m}^2/\text{g}$, este valor não é elevado devido a aglomeração observada na Figura 16. À grande área de superfície e o excesso de energia dos pós nanométricos tendem a formar aglomerados durante o processamento. Esses aglomerados constituem-se de ligações químicas fortes entre as partículas, formadas por reações químicas ou, como neste caso, pelo processo de reação no estado sólido que ocorre durante o tratamento térmico (Gleiter, 1995).

Nesta temperatura já existe formação de pescoços de sinterização, o que eleva a área superficial. E se tratando de elementos nanoestruturados, a elevada área superficial específica promove agregação e aglomeração e, conseqüentemente, dificulta a estabilidade de suspensões contendo este material. Por isso, a importância de um estudo reológico (Arcaro *et al.*, 2019).

A Figura 17 apresenta a variação do potencial zeta (PZ) em função do pH da solução das nanopartículas de niobato de alumínio com e sem adição de dispersante após tratamento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, o pH natural da amostra foi de 5,6. Pode-se observar que a curva tende a se mover para a esquerda conforme aumento da adição do dispersante polimérico e que os valores de IEP (ponto isoelétrico) para as amostras com 0, 0,3 e 0,5% são, respectivamente, 2,7, 1,7 e 1,6. Sem adição de defloculante e em pH natural (5,8), o potencial zeta das nanopartículas é de -28 mV ; esse valor diminui para -55 mV com a adição de 0,5% de dispersante, deixando as partículas

estáveis em solução aquosa, pois já é sabido que para considerar-se estáveis, as partículas devem apresentar valores absolutos de potencial zeta acima de 30 mV (Moreno, 2020). Decidiu-se empregar a adição de 0,5% de dispersante nas nanopartículas na próxima fase da pesquisa, uma vez que sua faixa de trabalho com estabilidade é mais ampla e levada em comparação ao seu valor de potencial zeta de -60 mV em pH 8 (pH natural da alumina utilizada como matriz cerâmica na próxima etapa do trabalho).

Figura 17 - Potencial zeta da amostra de niobato de alumínio tratada termicamente a 1100 °C sem e com adição de 0,3 e 0,5% do dispersante polimérico Duramax.



Fonte: A autora (2024).

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta primeira etapa da pesquisa, conclui-se que:

- Foi possível obter a fase de niobato de alumínio em tamanho nanométrico por meio de síntese coloidal;
- Dentre as temperaturas avaliadas, a temperatura de 1100 °C foi a mais eficiente para obtenção da fase, formando 96% da fase AlNbO₄ e 4% da fase Nb₁₂O₁₉, com confiabilidade (GOF) de 8;

- As imagens de TEM confirmaram que, mesmo com zonas aglomeradas, o tamanho das partículas de fácil visualização foi em torno de 20 a 35 nm.

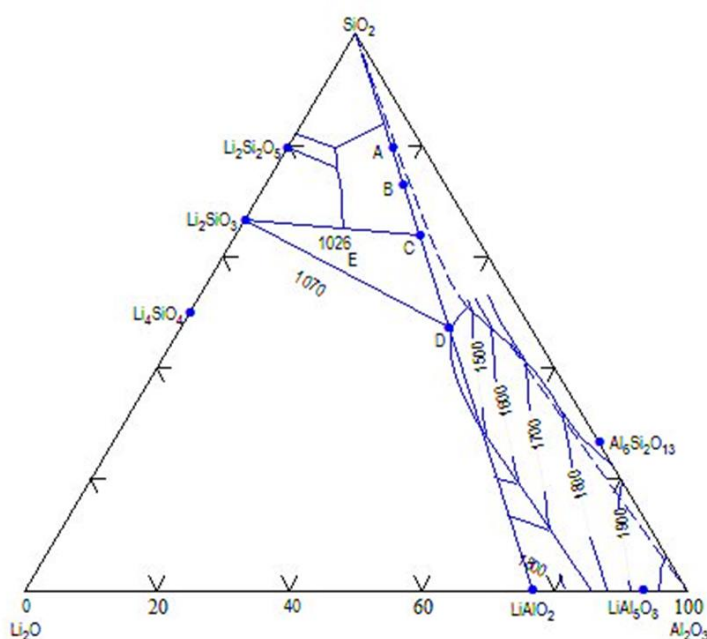
CAPÍTULO 4 - OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATO DE LÍCIO

4.1 ESTUDO TERMODINÂMICO DAS FASES DE ALUMINOSSILICATO DE LÍCIO

O estudo preliminar termodinâmico iniciou com um embasamento teórico sobre a termodinâmica de formação das fases do grupo dos aluminossilicatos de lítio para, posteriormente, realização de testes verificando a maneira mais eficiente de se produzi-las. O intuito deste item foi determinar a direção na qual os processos físico-químicos ocorrem de maneira eficiente e quais as melhores condições (matérias-primas, reagentes, estequiometria, temperatura) para cristalização e formação das fases desejadas.

As principais fases da família do aluminossilicato de lítio são: petalita, ortoclásio, espodumênio- β e eucryptita. A Figura 18 apresenta o diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS), além das fases silicato de lítio, metassilicato de lítio e dissilicato de lítio. O tipo de fase cristalina depende da composição inicial, do tratamento térmico escolhido e das matérias-primas precursoras (Arcaro, 2016). A principal propriedade deste sistema ternário é o baixo coeficiente de expansão térmica; este resulta da cristalização de fases que possuem expansão nula ou por vezes negativa (Pannhorst, 1995 e 2004).

Figura 18 - Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: A - petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$); B - ortoclásio de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); C - espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$); D - eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); E - espodumênio- β ss ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-10\text{SiO}_2$).



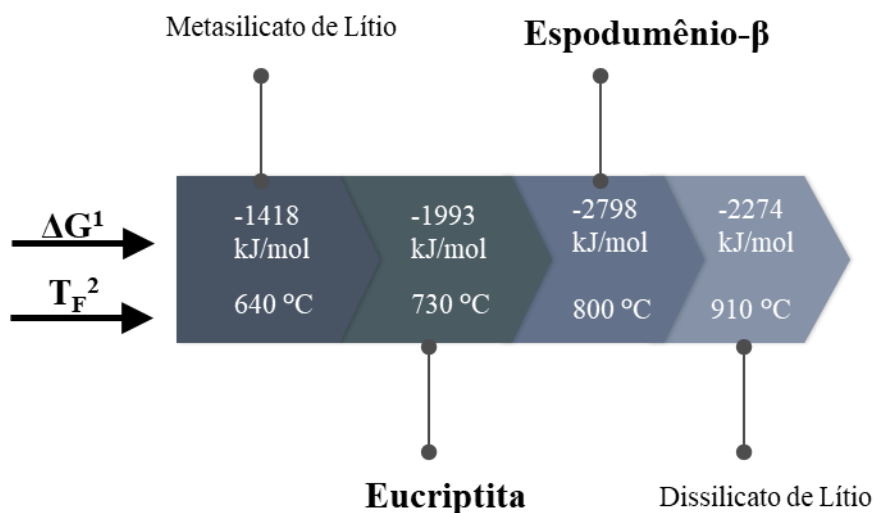
Fonte: Adaptado de Benavente (2015).

A partir da fase eucryptita, podem se formar soluções sólidas ricas em sílica, dando origem a uma família de cristais conhecida como solução sólida de quartzo- β , que possui estruturas derivadas. As estruturas derivadas são formadas pela distorção de uma estrutura simples ou pela substituição de alguns de seus átomos por átomos de natureza química diferente. Neste caso, os íons Si^{4+} da estrutura quartzo- β são parcialmente substituídos pelos íons Al^{3+} e a compensação de carga é feita pela incorporação de íons como Li^+ (Buerger, 1954). A fase espodumênio- β tem uma estrutura tetragonal similar a keatita, uma forma sintética do quartzo, sendo composta de tetraedros de Si-O_4 e Al-O_4 com íons Li^+ ou também Mg^{2+} e Zn^{2+} ocupando posições intersticiais (Wang; Xu, 1986).

As principais fases de interesse neste trabalho são: espodumênio- β e eucryptita. A fase espodumênio- β apresenta baixo coeficiente de expansão térmica (CET, $0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), o que é interessante para a aplicação desejada, pois o CET da matriz alumina (com 99,9% de pureza) é cerca de $8,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, dependendo do tipo e da forma cristalina da alumina. A eucryptita possui coeficiente de expansão térmica bastante baixo, variando de -11 até $1,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Montedo, 2005; Rebouças *et al.*, 2019; Soares, 2010). Como já citado, o emprego de partículas de baixo CET na superfície das partículas de alumina pode estabelecer tensões de compressão na interface entre estas partículas, que podem aumentar a resistência mecânica do material (Montedo *et al.*, 2016a; 2008). Tomando-se como base essas informações, o estudo termodinâmico determinou quais fases do grupo dos aluminossilicatos de lítio (eucryptita ou espodumênio- β), além dos silicatos de lítio, metassilicato de lítio e dissilicato de lítio, são termodinamicamente mais estáveis para formação no tratamento térmico.

A Figura 19 apresenta os valores de Energia Livre de *Gibbs* de formação (ΔG_f) das fases analisadas e suas respectivas temperaturas de formação (T_f) segundo bibliografia. A fase espodumênio- β apresenta o valor de ΔG_f de -2798 kJ/mol e cristaliza preferencialmente a 800 $^\circ\text{C}$; a fase eucryptita apresenta ΔG_f de -1993 kJ/mol e T_f de 730 $^\circ\text{C}$; esses valores de ΔG_f nada mais são que a redução da energia do sistema (energia consumida) para a formação dessas fases cristalinas. A fase dissilicato de lítio possui ΔG_f mais negativo que a eucryptita, mas a T_f superior. Assim, o tratamento térmico deverá evitar a formação desta fase, que possui elevado CET em relação ao da alumina ($11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (Montedo *et al.*, 2008). Portanto, a síntese de aluminossilicatos de lítio em composição com excesso de alumina deverá formar, preferencialmente, as fases eucryptita por volta de 730 $^\circ\text{C}$ e espodumênio- β a 800 $^\circ\text{C}$, já que a fase metassilicato de lítio tende a reagir com a alumina para gerar aluminossilicatos de lítio.

Figura 19 - Energia Livre de *Gibbs* e temperatura de formação das fases analisadas segundo bibliografia.



Fonte: ¹ Barin, Knacke e Kubaschewski (1977); Okuda e Kato (1987); Rumpf (1995).

² Montedo *et al.*, (2016); Rebouças *et al.*, (2019); Montedo, Floriano e Filho (2011); Arcaro (2016).

4.2 MATERIAIS

Para a obtenção das fases de aluminossilicatos de lítio (espodumênio- β e eucryptita) foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

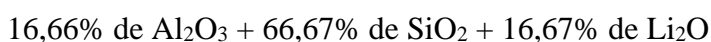
- Alumina em suspensão coloidal marca Aerodisp W630 (Evonik) com 32% de teor de sólidos em peso, tamanho médio de partícula de 25 nm, densidade de 1,26 g/cm³ e pH de 4;
- Sílica em suspensão coloidal marca Ludox – TM 40 (ALDRICH), com 40% de sólidos em peso, tamanho médio de partícula de 22 – 24 nm, densidade de 1,3 g/cm³ e pH de 9;
- Carbonato de lítio (marca SYNTH) e 99% de pureza;
- Ácido acético glacial marca Applichem (PANREAC), com 99,5% de pureza e peso molecular de 60,05 g/mol;
- Água deionizada.

4.3 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATO DE LÍTIO

A rota de heterocoagulação foi escolhida para a síntese dos materiais desejados, pois favorece a aproximação das partículas de cada óxido. Quando partículas com alta área superficial estão muito próximas, devido às forças de atração, uma força externa, como o

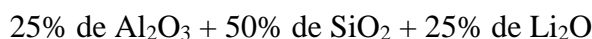
tratamento térmico, pode favorecer a formação de novas fases cristalinas (Moreno, 2020). Desta maneira, no tratamento térmico, a reação no estado sólido é favorecida pela heterocoagulação, que por sua vez pode favorecer a formação das fases de interesse.

Para assegurar a formação adequada das fases desejadas, é imprescindível um cálculo estequiométrico correto da fase a partir de suas respectivas matérias-primas. Tendo como base a pureza dos reagentes, o cálculo estequiométrico em fração molar das composições foi realizado por meio do software *Glass Panacea PT*, criado para formulação de materiais cerâmicos. A fase espodumênio- β (massa molar 186,09 g/mol) possui composição molar de:



sendo balanceada da seguinte forma: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ou $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

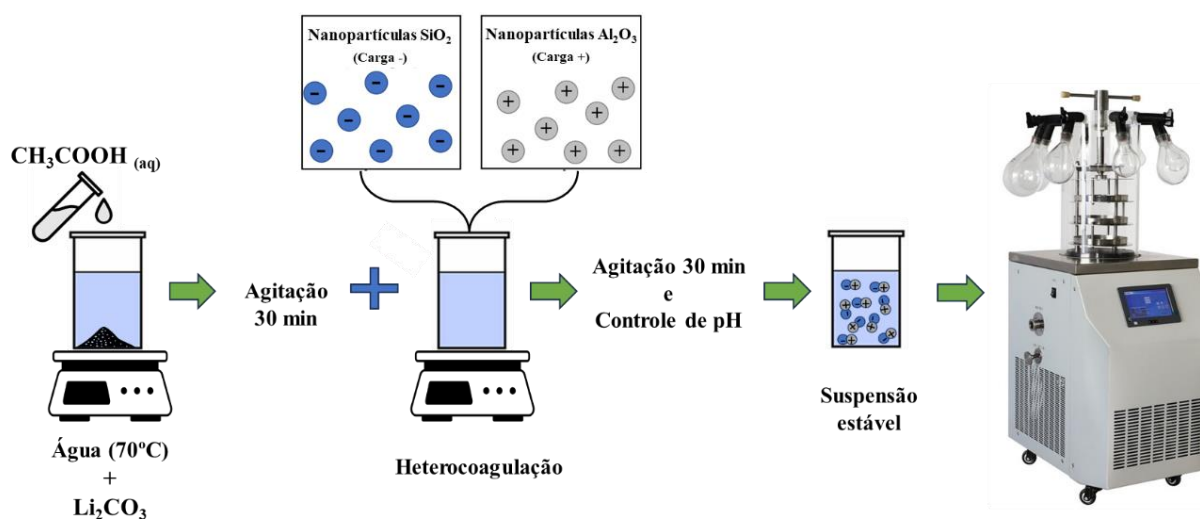
Já a fase eucryptita (massa molar 116,01 g/mol), possui composição molar de:



sendo balanceada da seguinte forma: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou LiAlSiO_4 .

A Figura 20 apresenta um diagrama da síntese realizada, seguida de seu detalhamento.

Figura 20 - Processo de síntese para a obtenção das fases de alumino silicato de lítio.



Fonte: A autora (2024).

Cada síntese foi preparada com base na quantidade de matéria-prima calculada estequiometricamente, como acima descrito. Como se trata de duas fases da família de aluminossilicato de lítio, ambas são obtidas pelas mesmas matérias-primas e na mesma sequência de produção da síntese. O que altera é somente a massa de cada matéria-prima referente a cada fase (eucryptita ou espodumênio-β)

Em cada síntese, foi preparada uma solução contendo água destilada, carbonato de lítio e ácido acético glacial (5 mol/L, 99,5% de CH₃COOH). O carbonato de lítio foi hidrolisado na solução de ácido acético para favorecer a solubilidade dos íons lítio e eliminar o carbonato na forma de dióxido de carbono, conforme Reação (4.1):



Os íons lítio continuam livres na solução e o sal hidrolisado resultante (acetato) libera OH⁻, conforme a Reação (4.2), alterando o pH da solução para 5,93 ± 0,02:



A solução foi mantida em agitação constante por 30 min em agitador magnético (Fisotom, modelo 753) em temperatura ambiente (T ≅ 25 °C) para completa solubilização dos componentes. Posteriormente, foi adicionada a alumina lentamente e mantida a agitação magnética constante por 1 h. A seguir, a suspensão foi submetida à dispersão ultrassônica (Hielscher Ultrasonics, model UP400S) por 1 min para garantir melhor dispersão das nanopartículas. Por fim, a sílica coloidal foi adicionada e mantida em agitação por 1 h, seguido por 30 min de ultrassom.

A suspensão resultante foi colocada em balão volumétrico acoplado a um evaporador rotativo (100 rpm, RV 10 basic, IKA) e congelada em banho de nitrogênio líquido. Uma vez congelada, a suspensão foi liofilizada de modo a garantir a estabilidade coloidal da amostra em um liofilizador (Cryodos 50, Telstar) com remoção do gelo por sublimação (condições de operação: pressão de 5 Pa a -50 °C). O material foi mantido no liofilizador por 24 h (representado na Figura 8). A sublimação do gelo deu origem à formação de aglomerados de morfologia esférica. Para desaglomeração, foi utilizado um almofariz e pistilo.

4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO

Com base no estudo termodinâmico realizado no item 4.2.1, após secagem do material, uma amostra foi encaminhada para realização da análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial DSC-TG (modelo Setsys Evolution, Setaram) em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura entre 25 e 1300 °C, utilizando um cadinho de platina com uma amostra de 20 mg. O objetivo foi verificar as temperaturas dos eventos térmicos em comparação com a bibliografia, além de determinar as temperaturas potenciais para o tratamento térmico para a formação das fases desejadas.

Após análise dos resultados de DSC-TG e da literatura, os pós resultantes de ambas as sínteses foram tratados termicamente a diferentes temperaturas: 700, 750, 800, 850 e 900 °C, com o intuito de se analisar em qual temperatura ocorreria a maior formação das fases desejadas e com o menor coeficiente de expansão térmica.

As amostras em pó foram tratadas termicamente (forno NABERTHERM, modelo L5/11/P330) em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h na máxima temperatura. O tratamento térmico teve uma etapa intermediária a 500 °C com tempo de permanência de 1 h para completa liberação dos materiais orgânicos.

4.5 CARACTERIZAÇÃO

Com uma fração dos pós sem tratamento térmico, foram produzidos corpos de prova para realização do ensaio de CET (coeficiente de expansão térmica). Os corpos de prova cilíndricos medindo 8 mm de diâmetro e 10 mm de altura foram produzidos por prensagem uniaxial em uma prensa da marca Gabbrielli, modelo GT0785, com pressão de 6 MPa. Após prensagem, os corpos de prova foram secos em estufa por 24 h a 100 °C e, na sequência, tratado termicamente nas temperaturas de 700, 750, 800, 850 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de queima de 60 min. O ensaio para determinação do CET foi realizado no Dilatômetro Netzsch, modelo 402 PC1, com porta amostra e haste de sílica, e velocidade de aquecimento de 5 °C/min até 500 °C. O coeficiente de expansão térmica foi calculado de 25 a 325 °C.

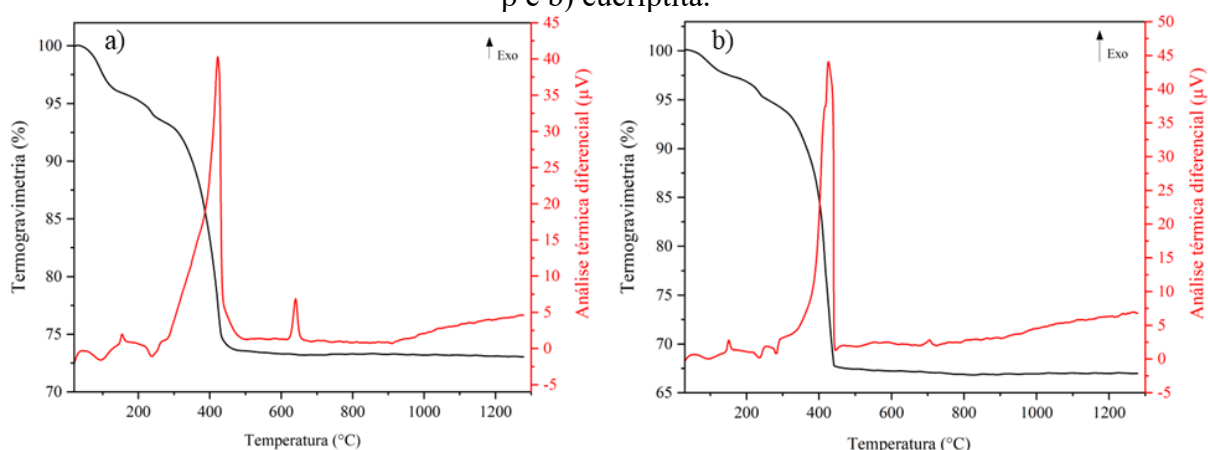
Para validação do processamento de síntese por heterocoagulação, o ensaio de potencial zeta *versus* pH foi realizado nesta etapa da pesquisa nas matérias-primas precursoras (alumina e sílica coloidal). Os parâmetros de ensaio e equipamento utilizados foram os mesmos descritos no item 3.4, porém sem adição de dispersante.

As análises de Difração de Raios X (DRX), densidade real, área superficial específica, tamanho de partícula, análise microestrutural e análise de estabilidade coloidal foram realizadas seguindo os mesmos procedimentos descritos no item 3.4.

4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 21 apresenta a análise térmica feita com os pós oriundos das sínteses a) de espodumênio- β e b) de eucryptita. Na amostra de espodumênio- β , a curva termogravimétrica (TG) apresenta uma perda de massa em torno de 5% na faixa de temperatura de 30 a 150 °C, referente à eliminação da umidade residual e alguns ligantes das amostras.

Figura 21 - Análise térmica da amostra em pó após síntese para obtenção de: a) espodumênio- β e b) eucryptita.



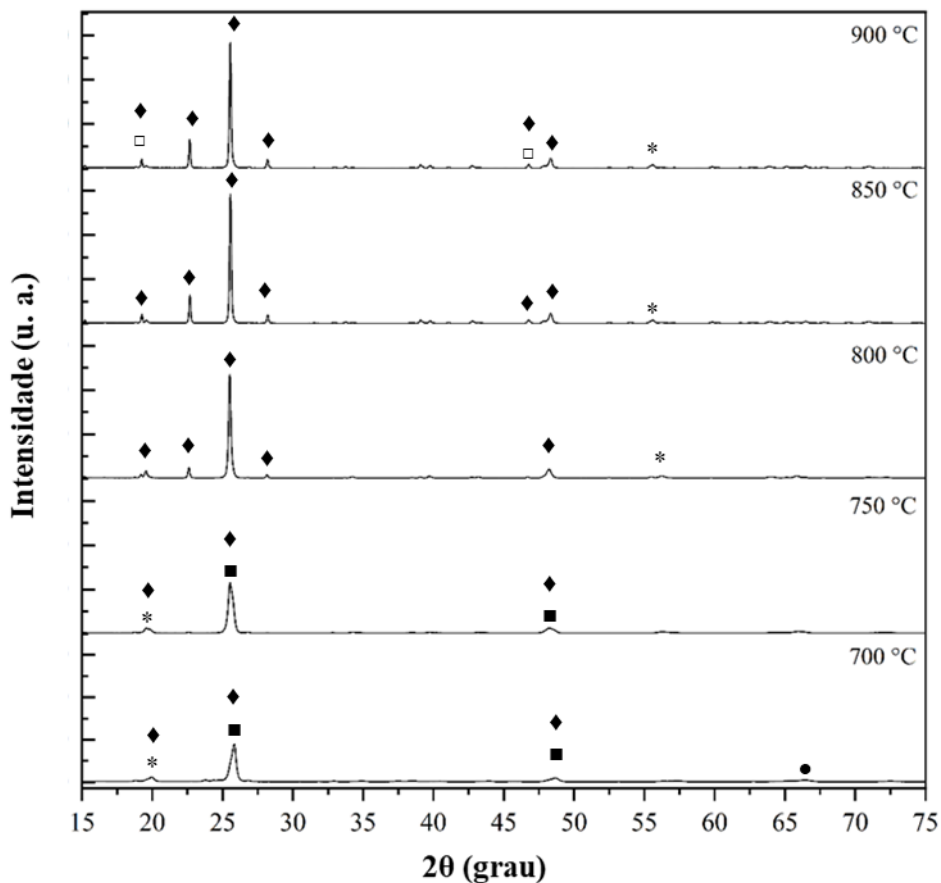
Fonte: A autora (2024).

Em 250 °C, há um evento endotérmico, possivelmente referente à combustão do ácido acético (Arcaro, 2016). Em torno de 400 °C, observa-se um pico exotérmico intenso, acompanhado de uma maior perda de massa (em torno de 20%), correspondente à eliminação dos aditivos contidos nas suspensões da sílica coloidal (Burgos, 2008). Pode ser observado, também, um leve pico exotérmico a 650 °C, que pode estar relacionado ao evento de precipitação das fases cristalinas de aluminossilicatos de lítio (Liu *et al.*, 2022). Na Figura 21b, a amostra de eucryptita apresentou eventos térmicos semelhantes, porém a curva termogravimétrica da eucryptita apresenta maior perda de massa no pico exotérmico de 400 °C (30%) e o pico relacionado ao evento de precipitação das fases cristalinas de aluminossilicatos de lítio ocorreu na temperatura de 700 °C (uma temperatura 50 °C maior que na amostra de espodumênio- β). A partir destes resultados, foi possível definir algumas temperaturas de

tratamento térmico nas amostras de espodumênio- β e eucryptita para se avaliar qual seria a mais eficiente para formação da fase desejada. Ambas as amostras foram tratadas termicamente a 700, 750, 800, 850 e 900 °C.

A Figura 22 apresenta os difratogramas da amostra de espodumênio- β , seguindo da Tabela 5 que apresenta os dados de refinamento *Rietveld* das mesmas amostras. Por meio do ensaio de DRX, em diferentes temperaturas, é possível se observar picos de espodumênio- β e picos característicos das fases cristalinas dissilicato de lítio, metassilicato de lítio e eucryptita, além de SiO₂, picos estes característicos da família dos aluminossilicatos de lítio (Arcaro, 2016; Milak, 2014; Montedo, 2005).

Figura 22 - Difratogramas de raios X da amostra resultante da síntese de espodumênio- β após tratamento térmico a 700, 750, 800, 850 e 900 °C. \blacklozenge : Espodumênio- β ; \blacksquare : Eucryptita; \bullet : SiO₂; \circ : Dissilicato de Lítio; $*$: Metassilicato de Lítio; \square : Li₂Al₂Si₃O₁₀



Fonte: A autora (2024).

Na temperatura de 700 e 750 °C houve uma sobra de SiO₂ sem reagir. Nenhuma das amostras apresentou qualquer quantidade de Al₂O₃ sem reagir, afirmando que toda alumina foi consumida pelo sistema. O pico de difração (2θ) característico da fase espodumênio- β é 26,68°

(Ahamad *et al.*, 2013). Com o aumento da temperatura, fica evidente o afinamento significativo das reflexões que indica maior cristalinidade, indicando maior formação da fase desejada em maiores temperaturas; a 850 e 900 °C os dois picos característicos da fase (2θ de 22,6 e 25,6°) são mais visíveis, que coincidem com a literatura (Montedo, 2005).

A partir desta análise, foi realizada a quantificação das fases cristalinas pelo método de *Rietveld* (Tabela 5) nas sínteses tratadas em diferentes temperaturas. Por meio desta quantificação semiquantitativa, é possível se concluir que as temperaturas de 800 e 850 °C são as mais adequadas para a formação da fase espodumênio- β .

Tabela 5 - Quantificação de fases pelo método *Rietveld* das amostras de espodumênio- β tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Quantificação (%)	Fases cristalinas	Cartas ICSD	GOF
700	43,7	Espodumênio- β	69224	3,2
	36,2	Eucryptita	32595	
	8,0	SiO ₂	41446	
	6,3	Dissilicato de Lítio	280481	
	5,7	Metassilicato de Lítio	28192	
750	43,9	Eucryptita	32595	2,8
	40,9	Espodumênio- β	69224	
	6,7	Espodumênio- β	69394	
	5,8	SiO ₂	41446	
	2,7	Metassilicato de Lítio	28192	
800	60,8	Espodumênio- β	69394	4,5
	38,2	Espodumênio- β	69224	
	0,9	Metassilicato de Lítio	16626	
850	78,4	Espodumênio- β	69394	3,8
	20,1	Espodumênio- β	69224	
	1,5	Metassilicato de Lítio	16626	
900	80,7	Espodumênio- β	69394	4,5
	17,2	Li ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀	24896	
	2,1	Metassilicato de Lítio	16626	

Fonte: A autora (2024).

Nas temperaturas analisadas, a fase espodumênio- β foi identificada já a partir da temperatura de 700 °C e passou a ser a fase majoritária a 800 °C, a Tabela 5 apresenta duas diferentes cartas ICSD para a fase espodumênio- β , a fase cristalina espodumênio- β referente a carta ICSD 69224 possui sistema cristalino hexagonal com densidade de 2,39 g/cm³ e parâmetros de rede de a: 5,2260 Å; b: 5,2260 Å; c: 5,4650 Å, já a a fase cristalina espodumênio-

β referente a carta ICSD 69394 possui sistema cristalino tetragonal com densidade de 2,37 g/cm³ e parâmetros de rede de a: 7,5410 Å; b: 7,5410 Å; c: 9,1560 Å, isso ocorre devido a pequenas distorções na estrutura da rede cristalina durante o processo de tratamento e resfriamento térmico, mas de acordo com o refinamento de *Rietveld* não há dúvida de que se trata destas fases cristalinas.

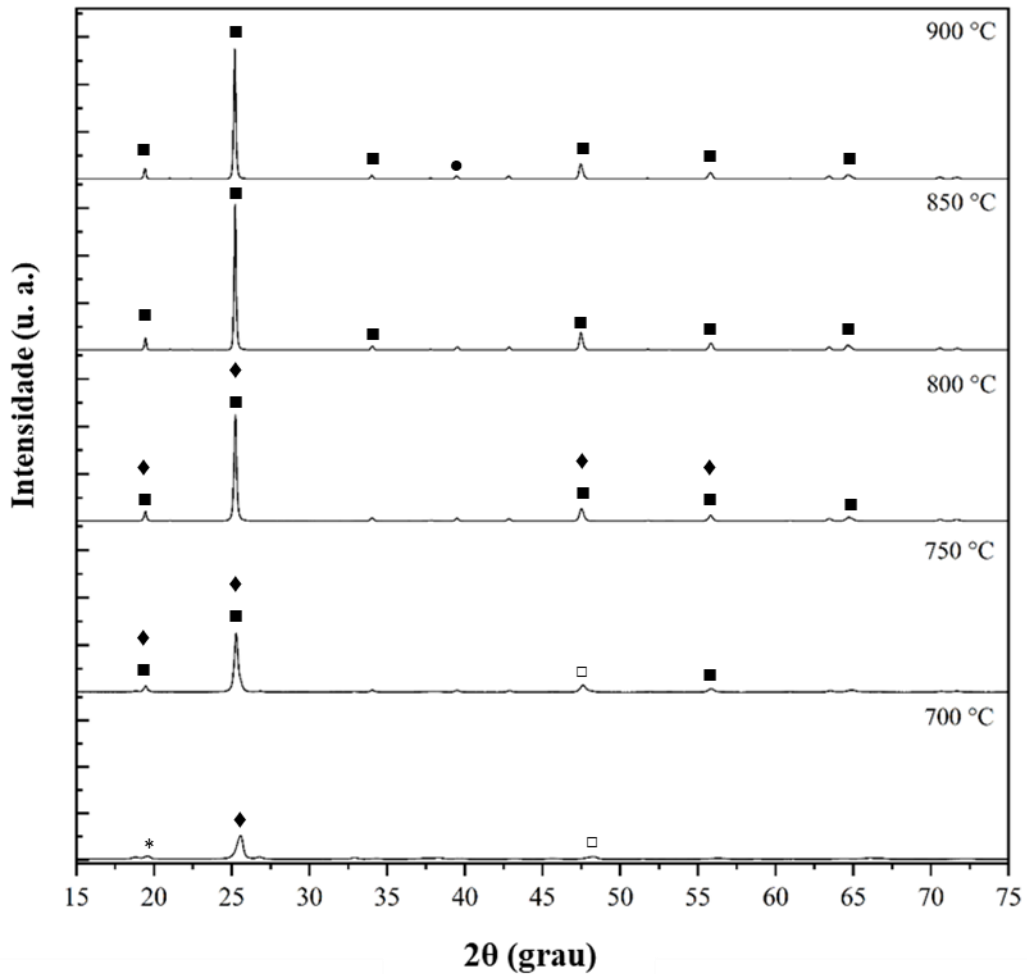
As fases dissilicato de lítio (Li₂Si₂O₅), metassilicato de lítio (Li₂SiO₃) e SiO₂ (em sua fase cristalina de quartzo low formado em baixa temperatura), aparecem com participação significativa a 700 °C (somando 20%); isso pode ser explicado pela menor temperatura, visto que a temperatura de cristalização da fase metassilicato de lítio é em torno de 640 °C, como descrito no estudo termodinâmico apresentado no item 4.1 (Montedo *et al.*, 2016a); essa temperatura também apresentou SiO₂ sem reagir completamente com os outros elementos. A fase eucryptita também pode ser vista a 700 e 750 °C; isso também pode ser explicado pela menor temperatura, visto que a temperatura de cristalização é em torno de 740 °C (Rebouças *et al.*, 2019) e não sendo mais detectada nas temperaturas de 800, 850 e 900 °C. A fase espodumênio- β seria termodinamicamente mais estável que as demais nas temperaturas de 800 e 850 °C, que requer, em sua composição estequiométrica, quatro a dez moléculas de SiO₂, que devem ser fornecidas pelo sistema para garantir sua formação (Montedo, 2005). A 900 °C já surge uma fase menos estável (Li₂Al₂Si₃O₁₀) e de não interesse do trabalho. As imagens do refinamento de *Rietveld* realizada pelo *Software X'Pert HighScore Plus*® se encontram no ANEXO A, para melhor visualização da qualidade do refinamento.

Em sua maioria, as literaturas encontradas descrevem processos cinéticos e termodinâmicos, como as temperaturas de nucleação e cristalização das fases da família dos aluminossilicatos de lítio, via processamento e obtenção de vitrocerâmica (e fusão de fritas) e não em suspensão coloidal, como nesta pesquisa. Wang *et al.* (2014) obtiveram espodumênio- β e eucryptita por meio de uma síntese por reação em estado sólido a 1200 °C, partindo de precursores de tamanho micrométrico.

Para as amostras de eucryptita, a Figura 23 apresenta os gráficos de DRX com as respectivas temperaturas de tratamento térmico, seguido da Tabela 6 que apresenta a quantificação de fases pelo refinamento de *Rietveld* das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 700, 750, 800, 850 e 950 °C. Por meio do ensaio de DRX é possível se observar picos de eucryptita e picos característicos de espodumênio- β , metassilicato de lítio (Li₂SiO₃) e alumina (Al₂O₃). Na temperatura de 700 °C houve excedente de Al₂O₃ (53,4%) sem reagir, devido à baixa temperatura de tratamento térmico; já a sílica foi toda consumida pelo sistema,

juntamente com o lítio para a formação do metassilicato de lítio. O principal ponto característico da fase eucryptita foi em 2θ de $25,2^\circ$ e, com o aumento da temperatura de tratamento térmico nas amostras em pó, fica evidente o aumento da intensidade deste pico, favorecendo maior eficácia na formação da fase desejada.

Figura 23 - Difratomogramas de raios X da amostra resultantes da síntese de eucryptita após tratamento térmico a 700, 750, 800, 850 e 900 °C. \blacklozenge : Espodumênio- β ; \blacksquare : Eucryptita; \bullet : SiO₂; \circ : Dissilicato de Lítio; $*$: Metassilicato de Lítio; \square : Al₂O₃



Fonte: A autora (2024).

Nas temperaturas analisadas, a fase eucryptita foi formada majoritariamente na temperatura de 850 e 900 °C; abaixo dessa temperatura, espodumênio- β foi formado majoritariamente. A fase metassilicato de lítio (Li₂SiO₃) foi identificada apenas na menor temperatura (700 °C), já que essa fase é formada em torno de 640 °C (Montedo *et al.*, 2016a). Na temperatura de 850 °C houve formação de 100% da fase eucryptita, confirmando que o sistema se encontrava termodinamicamente estável e em equilíbrio para formação desta fase.

As imagens do refinamento de *Rietveld* realizada pelo *Software X'Pert HighScore Plus®* se encontram no ANEXO A, para melhor visualização da qualidade do refinamento.

A Tabela 6 apresenta duas diferentes cartas ICSD para a fase eucryptita, a fase cristalina eucryptita referente a carta ICSD 22014 possui sistema cristalino hexagonal com densidade de 2,35 g/cm³ e parâmetros de rede de a: 5,2690 Å; b: 5,2690 Å; c: 11,1050 Å, já a a fase cristalina eucryptita referente a carta ICSD 32595 possui o mesmo sistema cristalino hexagonal e a mesma densidade de 2,35 g/cm³, porém os parâmetros de rede mudam e são a: 10,5020 Å; b: 10,5020 Å; c: 11,1850 Å, isso ocorre devido a pequenas distorções na estrutura da rede cristalina durante o processo de tratamento e resfriamento térmico, mas de acordo com o refinamento de *Rietveld* não há dúvida de que se trata destas fases cristalinas.

Procurou-se apresentar neste trabalho, os melhores parâmetros de refinamento, com os menores valores de GOF e a melhor concordância visual possível para as amostras analisadas, embora as amostras tratadas termicamente a 700 e 750 °C nas reflexões de 33 e 67° 2 θ (Figura 8 e 9 do Anexo A) não esteja perfeitamente ajustada, todas as demais reflexões apresentaram boas concordâncias visuais e valores de GOF para um bom refinamento (Mccusker *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2014).

Tabela 6 - Quantificação de fases pelo método *Rietveld* das amostras de eucryptita tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Temperaturas (°C)	Quantificação (%)	Fases cristalinas	Cartas ICSD	GOF
700	53,4	Al ₂ O ₃	9775	6,2
	37,8	Espodumênio	24897	
	8,8	Metassilicato de lítio	853	
750	8,6	Al ₂ O ₃	9775	6,5
	42,4	Eucryptita	22014	
	48,9	Espodumênio	69221	
800	52,1	Espodumênio- β	69221	5,1
	47,9	Eucryptita	22014	
850	65,1	Eucryptita	22014	4,7
	34,9	Eucryptita	32595	
900	99	Eucryptita	22011	5,9
	1	SiO ₂	200723	

Fonte: A autora (2024).

Segundo os cálculos feitos a partir da equação de Scherrer, o tamanho médio de cristalito da amostra de espodumênio- β tratada termicamente a 850 °C foi de 78,4 nm e de 84,3 nm para

a amostra de eucryptita também tratada termicamente a 850 °C. Este resultado indica a obtenção das fases desejadas em tamanho nanométrico. Para o tamanho de cristalito, a partícula primária pode ser formada por um ou vários cristalitos (Arcaro, 2016). No decorrer do trabalho, estes valores serão comparados com os ensaios de microscopia óptica e tamanho de partícula.

A Tabela 7 apresenta o resultado do coeficiente de expansão térmica calculado de 125 a 450 °C nas amostras tratadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, sendo: a) a amostra de espodumênio-β e b) a amostra de eucryptita. Este resultado é importante para o estudo, visto que o intuito da adição das fases de aluminossilicato de lítio na matriz alumina é gerar tensões compressivas na interface com a matriz de alumina para aumento da tenacidade à fratura. O coeficiente de expansão térmica da alumina utilizada como matriz é de $7,1 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ calculada na faixa de temperatura de 125 a 450 °C.

Tabela 7 - Coeficiente de expansão térmica das amostras ensaiadas com diferentes temperaturas de tratamento térmico prévio.

	Temperatura (°C)	CET (°C ⁻¹)
Espodumênio-β	700	$2,6 \times 10^{-6}$
	750	$0,5 \times 10^{-6}$
	800	$-0,04 \times 10^{-6}$
	850	$0,5 \times 10^{-6}$
Eucryptita	700	$3,6 \times 10^{-6}$
	750	$2,3 \times 10^{-6}$
	800	$1,3 \times 10^{-6}$
	850	$0,4 \times 10^{-6}$

Fonte: A autora (2024)

Na amostra de espodumênio-β, o aumento gradativo da temperatura de tratamento térmico dos pós de 700 para 850 °C diminuiu significativamente o CET de $2,6 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ a 700 °C para $0,5 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ a 850 °C. Montedo (2005) obteve o valor do CET de $0,9 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$ (calculado de 20 a 1000 °C) em uma amostra de vitrocerâmico a base de espodumênio-β. A diminuição do coeficiente de expansão térmica com o aumento da temperatura de tratamento das amostras pode ser explicada pelas fases formadas em cada temperatura, conforme apresentado no ensaio de DRX com refinamento de *Rietveld*. Nas temperaturas de 700 e 750 °C, há uma porcentagem significativa de fases com maior CET, como SiO₂, dissilicato de lítio e metassilicato de lítio. Já nas temperaturas de 800 e 850 °C, a fase espodumênio-β foi predominantemente formada, com 98,5% e 99,1% de presença, respectivamente, resultando nos menores coeficientes de expansão térmica.

O mesmo ocorreu com as amostras de eucryptita. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos pós oriundos da síntese coloidal, houve a diminuição do CET. A amostra tratada termicamente a 700 °C apresentou CET de $3,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; o menor CET foi obtido na amostra tratada termicamente a 850 °C ($0,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), em que apenas a fase eucryptita está presente na amostra, resultando no menor coeficiente de expansão térmica. Esses valores baixos estão de acordo com a literatura referente à fase cristalina de eucryptita avaliada (Pelletant *et al.*, 2012; Rebouças *et al.*, 2019; Xia *et al.*, 2010; Montedo, 2005; Soares, 2010). Benavente (2015) avaliou cerâmicas LAS de eucryptita com três diferentes processamentos de sinterização e obteve CET de $0,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para amostra sinterizada convencionalmente a 1200 °C por 2 h, $-1,86 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para amostra sinterizada por microondas a 1200 °C por 5 min e $1,57 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para amostra sinterizada por SPS a 1200 °C por 2 min.

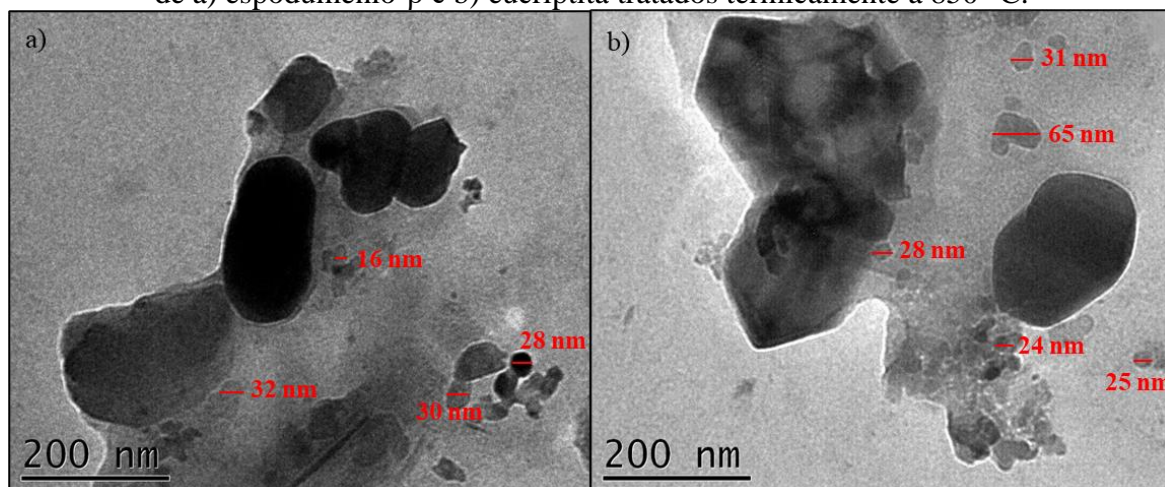
Segundo De Noni (2007), quanto menor for o CET, maior deverá ser a tensão compressiva gerada entre a matriz e a fase secundária. A diminuição do coeficiente de expansão térmica com o aumento da temperatura de tratamento térmico também é explicada com base nas fases formadas em cada temperatura.

Nas temperaturas de 700, 750 °C, o DRX mostrou uma porcentagem significativa de fases com maior CET, (Al_2O_3 e metassilicato de lítio), na temperatura de 850 °C o DRX apresenta ambas as fases espodumênio- β e eucryptita. Somente na temperatura de 850 °C, apenas a fase eucryptita está presente, resultando no menor coeficiente de expansão térmica. Assim, com base nos ensaios de DRX e CET, a temperatura selecionada para a sequência desta pesquisa foi 850 °C, tanto para a fase espodumênio- β quanto para a fase eucryptita.

A Figura 24 apresenta as imagens de TEM dos pós de espodumênio- β e eucryptita tratados termicamente a 850 °C. Essa análise foi bastante importante para a confirmação da obtenção das fases cristalinas em tamanho nanométrico, o que é inédito em se tratando da obtenção dessas fases via síntese coloidal. Como exemplo, em sua pesquisa, Arcaro (2016) precisou do tempo de moagem de 120 min para cominuir as partículas de vitrocerâmico do sistema de LZS até atingir tamanho de 35 nm.

Apesar da aglomeração decorrente da forte atração entre as partículas, é possível se observar na Figura 24 que em determinados locais das amostras, onde houve menor quantidade de material depositado, está evidente a presença de partículas com tamanhos de 16 a 32 nm para a amostra de espodumênio- β e de 24 a 65 nm para a amostra de eucryptita.

Figura 24 - Micrografia TEM evidenciando a aparência morfológica dos pós nanoestruturados de a) espodumênio- β e b) eucryptita tratados termicamente a 850 °C.



Fonte: A autora (2024).

Observa-se que esses valores são menores que o tamanho médio dos cristalitos. Essa diferença pode ser explicada pela dificuldade de desaglomeração para realização da análise morfológica, o que impediu a realização de um número suficiente de medições (mais de 100 pelo método do intercepto de linhas) para determinar com precisão o tamanho médio das partículas.

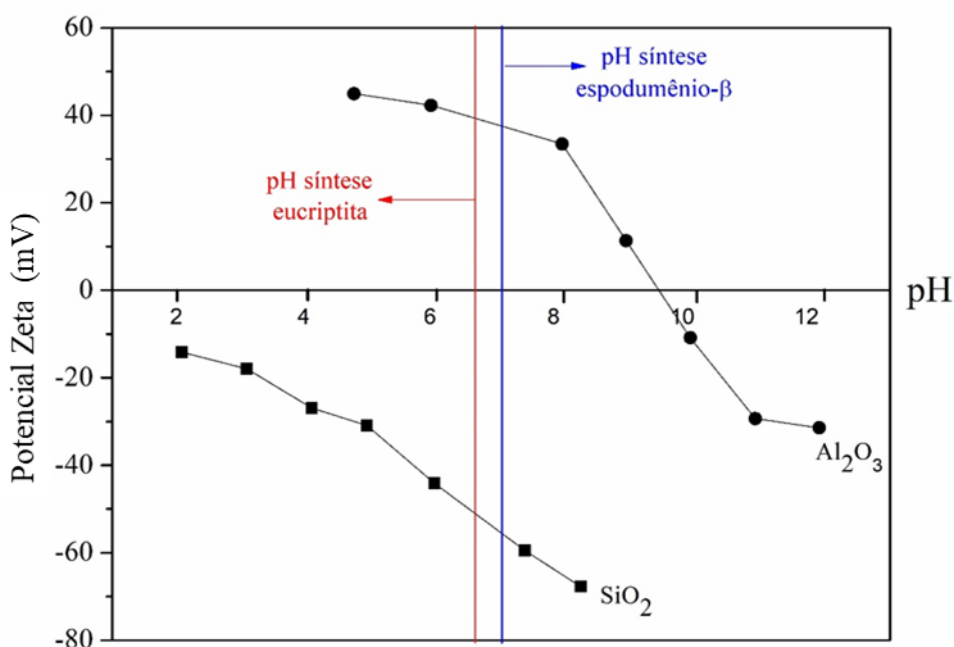
A área superficial específica das amostras de espodumênio- β e de eucryptita tratada termicamente a 850 °C foi medida pelo método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Para o espodumênio- β , o valor medido da área superficial específica foi de 1 m²/g e, para eucryptita, 3,2 m²/g. Este valor pode ser considerado baixo em se tratando de nanomateriais, porém conforme discutido no item 4.1.5, quando se trata de dois elementos nanoestruturados, a agregação e aglomeração decorrente das forças atrativas, reduz a área superficial específica.

Efetivamente, em materiais nanoestruturados, há uma tendência significativa à formação de aglomerados de nanopartículas, decorrente de suas reduzidas dimensões e da grande área de contato entre os constituintes nanométricos. Esses aglomerados estão intimamente relacionados à elevada área superficial específica das partículas e podem se desenvolver quando estas são unidas por forças eletrostáticas, como as de van der Waals, ou agregadas por ligações fortes provenientes de processos como calcinação, fusão e reações químicas (Kurkela *et al.*, 2008).

A densidade real medida da amostra de eucryptita foi de 2,4 ± 0,01 g/cm³, semelhante ao valor do mineral encontrado na literatura (2,6 g/cm³) (MinMicro, 2021). Já para o espodumênio- β , o valor da densidade real foi de 2,3 ± 0,00 g/cm³, diferente da encontrada na literatura, de 3,0 a 3,2 g/cm³ (Navarro; Zanardo; Montibeller, 2017).

A Figura 25 mostra o potencial zeta (ZP) de cada reagente utilizado em função do pH. É essencial conhecer-se as cargas superficiais das partículas, pois para que a heterocoagulação ocorra, é necessário que as cargas superficiais sejam opostas em mesmo pH (Moreno, 2005). Para a sílica coloidal utilizada, o ponto de carga zero (PCZ) não pôde ser registrado conforme observado na imagem, mas prevê-se que seja inferior a $\text{pH} = 2$, de acordo com a curva aferida. Além disso, com o aumento do pH, foram observados valores elevados de potencial zeta até se atingir $\text{pH} = 8$ (> -60 mV), indicando a estabilidade das nanopartículas de SiO_2 a partir de $\text{pH} = 5$ (> -30 mV). Em todos os casos, as nanopartículas de sílica apresentam carga negativa. A sílica utilizada neste trabalho foi estabilizada com poliacrilato de sódio ou amônia (AkzoNobel, 2011); por isso difere-se das curvas normalmente encontradas na literatura, quando se analisa uma sílica em pó ou em suspensão aquosa, porém estabilizada com outros aditivos poliméricos. Pode-se pensar que a presença de precursores e aditivos estabilizantes nas suspensões coloidais deve ter um efeito no comportamento da carga superficial. Observações semelhantes foram encontradas em outros trabalhos (Kosmulski; Maćzka, 2022; Vicent *et al.*, 2011; Webber *et al.*, 2022).

Figura 25 - Potencial zeta em função do pH da sílica e da alumina utilizadas para obtenção das nanopartículas de aluminossilicato de lítio.



Fonte: A autora (2024).

Para a alumina, o PCZ foi em $\text{pH} = 9$ (básico). Na literatura, comumente é relatado que o ponto de carga zero de Al_2O_3 ocorre em $\text{pH} = 8-9$; então, o pH avaliado se encontra de acordo

com a bibliografia (Ghiasi *et al.*, 2022). Portanto, para se promover a heterocoagulação nas misturas de Al_2O_3 e SiO_2 sobre condições de fortes cargas superficiais opostas, deve-se utilizar um pH neutro a alcalino, conforme apresentado no gráfico da Figura 26. Dessa forma, as sínteses foram realizadas em valores de pH adequados, promovendo-se a heterocoagulação. O pH final da síntese de eucryptita foi de 6,6; neste pH, a sílica possui carga +40 mV e a alumina carga -50 mV. Para a amostra de espodumênio- β , o pH final foi de 7; neste pH, a sílica possui carga +37 mV e a alumina carga -58 mV. Nessas condições, as cargas opostas favoreceriam a heterocoagulação, que por sua vez pode favorecer a formação das fases de interesse.

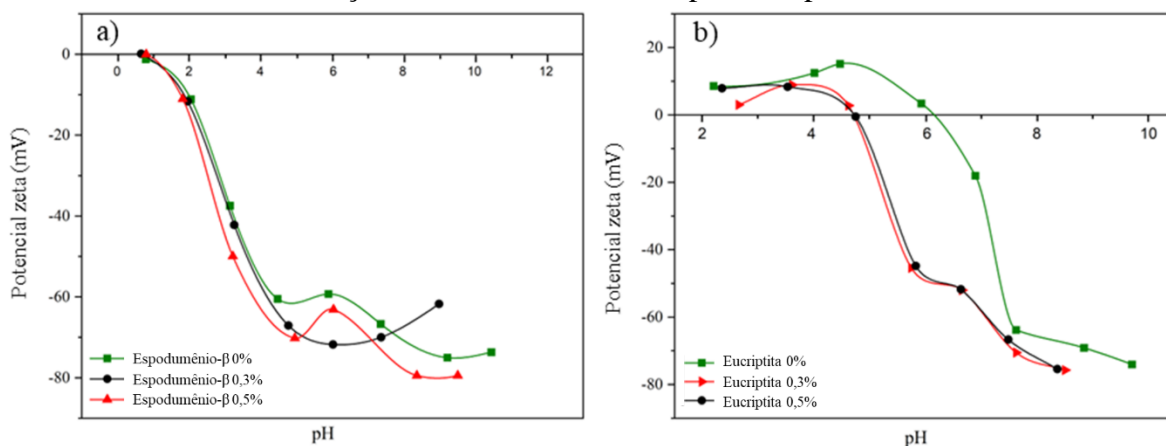
A partir destes valores de potencial zeta e pH da alumina coloidal e da sílica coloidal, confirma-se a estabilidade das suspensões coloidais obtidas, visto que suspensões coloidais são consideradas estáveis quando os valores de potencial zeta de nanopartículas são superiores a +30 mV e inferiores a -30 mV (Arcaro *et al.*, 2017a). Caso contrário, se o pH estiver na faixa do PCZ, as partículas tenderão a se aglomerar e formar uma estrutura rígida (gel), originando uma suspensão floculada e sem controle (Lewis, 2000).

Os elevados valores de PCZ, como o da alumina, indicaram a alta estabilidade das nanopartículas em suspensão em pH alcalino (7,8), porque as partículas de cargas semelhantes se repelem, cuja força supera a tendência natural de agregação induzido pelas forças London-van der Waals (Moreno; Moya; Requena, 1987). Enquanto isso, partículas com cargas opostas são atraídas. Como visto na Reação (4.1), o ácido acético reagiu com carbonato de lítio para formar acetato de lítio em solução aquosa. A solução de acetato de lítio resultante apresentou pH = 7. Quando as nanopartículas de SiO_2 e Al_2O_3 foram adicionadas à solução de acetato de lítio, houve contribuição de íons OH^- para aumentar o pH da suspensão final, favorecendo essa aproximação, sem necessidade de inserção de outros aditivos. O acetato de lítio contribuiu para manter o pH básico da suspensão final, favorecendo a ocorrência de heterocoagulação na síntese para formação das fases eucryptita e espodumênio- β . Vários fatores podem afetar o aumento do pH, como equilíbrio de hidrólise de íons de lítio, equilíbrio de hidrólise de ácido acético, equilíbrio de hidrólise de grupo funcional de superfície da alumina e adsorção de superfície da sílica. A sinergia entre todos esses fatores manteve o pH sob condições para que ocorresse a heterocoagulação na suspensão (Inocente *et al.*, 2023). Isto não teria sido possível se um ácido forte tivesse sido selecionado para reagir com Li_2CO_3 para formar os íons Li^+ necessários para o processo, uma vez que um ácido forte resultaria em uma solução com pH muito ácido. Com pH ácido, não seria possível ocorrer heterocoagulação com estes reagentes utilizados.

O resultado do potencial zeta das amostras após tratamento térmico foi de -63 mV para a amostra de eucryptita e de -59 mV para a amostra de espodumênio- β , confirmando que também após o tratamento térmico, os pós apresentaram estabilidade, devido ao valor do potencial zeta. A Figura 26 mostra o potencial zeta versus pH das nanopartículas de eucryptita e de espodumênio- β com e sem adição de dispersante após tratamento térmico a 850 °C. Pode-se observar que ambas as curvas tendem a se mover para a direita conforme aumento da adição do dispersante polimérico, mesmo comportamento encontrado na amostra de niobato de alumínio.

Os valores de IEP para as amostras de espodumênio- β (a) com 0, 0,3 e 0,5% são bem próximos, variando apenas de 0,6 para 0,75. Sem adição de defloculante e em pH natural (5,9), o potencial zeta das nanopartículas é de -60 mV. O valor do potencial zeta atingiu estabilidade nas amostras de eucryptita com pH acima de 2,5, ou seja, apresentam valores menores que -30 mV, deixando as partículas estáveis em solução a cossa.

Figura 26 - Potencial zeta da amostra a) espodumênio- β e b) eucryptita tratadas termicamente a 850 °C com adição de 0, 0,3 e 0,5% de dispersante polimérico Duramax.



Fonte: A autora (2024).

Os valores de IEP para as amostras de eucryptita com 0, 0,3 e 0,5% de dispersante são, respectivamente, 6,1, 4,6 e 4,6 (com adição de 0,3 e 0,5% de dispersante, as curvas não apresentaram diferenças de IEP). Sem adição de defloculante e em pH natural (6,9), o potencial zeta das nanopartículas é de -17,9 mV. Esse valor diminui para -57,5 mV com a adição de 0,3 e 0,5% de dispersante, deixando as partículas estáveis em solução aquosa. Um comportamento semelhante de potencial zeta versus pH de eucryptita sem adição de dispersante foi reportado em um estudo em que a fase eucryptita foi obtida por uma mistura estequiométrica entre caulim e carbonato de lítio, reportando um IEP em pH = 6,1 e partículas estáveis em pHs alcalinos (Suárez *et al.*, 2022).

Decidiu-se, então, empregar a adição de 0,5% de dispersante nas nanopartículas na próxima fase da pesquisa, uma vez que se padroniza a quantidade de adição de dispersante para todas as três fases estudadas e também porque sua faixa de trabalho com estabilidade é ampla.

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Fases cristalinas de aluminossilicato de lítio podem ser obtidas em tamanho nanométrico, por intermédio da síntese coloidal por heterocoagulação, seguida de reação no estado sólido.

Dentre as temperaturas avaliadas, 850 °C foi a temperatura selecionada como a mais adequada para obtenção de ambas as fases. O tratamento térmico a 850 °C resultou na obtenção de 98,5% de espodumênio- β e 1,5% de metassilicato de lítio. A 850 °C, o tratamento térmico levou à formação de 100% da fase eucryptita.

Foi possível obter as fases cristalinas espodumênio- β e eucryptita em tamanho nanométrico por meio de síntese coloidal, com tamanho médio de cristalito de 78,4 nm para o espodumênio- β e de 84,3 nm para a eucryptita. As imagens de MEV também confirmaram que mesmo com zonas aglomeradas, os tamanhos de partículas são de 16 a 32 nm para a fase espodumênio- β e de 24 a 65 nm para a fase eucryptita.

Com base nestas conclusões e conforme já mencionado, não foi reportado na literatura a obtenção de nanopartículas de aluminossilicato de lítio obtidas por meio de síntese de heterocoagulação seguida de reação em estado sólido, conforme alcançados nesta pesquisa.

CAPÍTULO 5 - COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA COM ADIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO DE ALUMÍNIO E ALUMINOSSILICATO DE LÍTIO

Este capítulo reporta a etapa de obtenção e caracterização de compósitos cerâmicos produzidos pelo método de colagem. Os compósitos são de matriz de alumina com adição das nanopartículas de niobato de alumínio e/ou nanopartículas de aluminossilicato de lítio produzidas, cujos resultados foram apresentados nos Capítulos 3 e 4. Nesta etapa serão avaliados os dois últimos objetivos específicos da tese, sendo eles avaliar o efeito da adição das nanopartículas de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio na densificação da alumina e compreender a influência da microestrutura no comportamento mecânico dos compósitos obtidos.

5.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para confecção dos compósitos de matriz alumina são:

- Alumina comercial (CT3000SG, Almatis), com 99,8% de pureza, tamanho médio de partícula de 0,5 μm , densidade de 3,94 g/cm^3 , área superficial específica de $\sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ e pH natural de 6,5;
- Nanopartículas de niobato de alumínio obtidas no capítulo 3;
- Nanopartículas de espodumênio- β obtidas no capítulo 4;
- Nanopartículas de eucryptita obtidas no capítulo 4;
- Dispersante polimérico (DURAMAX™ D-3005 com 35% de pureza);
- Água deionizada.

5.2 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA COM ADIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Após a confirmação da obtenção das fases cristalinas em escala nanométrica de niobato de alumínio, espodumênio- β e eucryptita, diferentes formulações foram realizadas variando-se a quantidade das fases cristalinas aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio na matriz de alumina, com o intuito de se avaliar o efeito da adição dessas nanopartículas na densificação e propriedades mecânicas do compósito.

Com base em trabalhos anteriores, o limite máximo da quantidade das fases nanométricas adicionada à matriz de alumina deve ser de 5 % vol., pois acima disso, segundo as bibliografias citadas, ocorre uma saturação na adição e, conseqüentemente, redução das propriedades mecânicas (Gomes *et al.*, 2020, 2016; Henrique *et al.*, 2020; Marçal; Santos; Louro, 2017; Milak, 2014; Montedo *et al.*, 2016a; Montedo, Oscar *et al.*, 2017; Trindade *et al.*, 2014). As formulações terão adições de 5 % vol. das nanopartículas de espodumênio- β ou eucryptita, 5 % vol. de adição de nanopartículas de niobato de alumínio, além de duas formulações com adição de 2,5 % vol. De dois tipos de fases cristalinas, com o objetivo de se avaliar o comportamento mecânico resultante da interação de ambas as fases. Todas as formulações serão comparadas com uma amostra de referência contendo 100% de alumina. A Tabela 8 apresenta as formulações avaliadas com suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 7 - Formulações dos compósitos de matriz de alumina.

Amostras	Formulações (em volume)
AL	100 % vol. Alumina
5NB	5 % vol. AlNbO_4 + 95 % vol. Alumina
5EU	5 % vol. Eucryptita + 95 % vol. Alumina
5ES	5 % vol. Espodumênio- β + 95 % vol. Alumina
2,5EU/NB	2,5 % vol. AlNbO_4 + 2,5 % vol. Eucryptita + 95 % vol. Alumina
2,5ES/NB	2,5 % vol. AlNbO_4 + 2,5 % vol. Espodumênio + 95 % vol. Alumina

Fonte: A autora (2023).

O primeiro passo para a produção de cerâmicas pelo processo de colagem é a preparação de uma suspensão estável das matérias-primas. É crucial assegurar a estabilidade da suspensão e dispersão das nanopartículas na matriz de alumina, visto que nanopartículas são termodinamicamente instáveis e tendem a aglomerar-se. A aglomeração de nanopartículas é um dos principais problemas em suspensões cerâmicas, uma vez que a alta energia de superfície auxilia no processo de aglomeração (Schramm, 2006). Outro importante fato é que quando uma suspensão cerâmica é moldada via colagem, as partículas não devem assentar rapidamente sob o efeito da gravidade, mas devem ser capazes de permanecer em suspensão; caso contrário, ocorre a segregação que causa falta de homogeneidade e de baixa densidade nos objetos moldados (Tsetsekou; Agrafiotis; Milias, 2001a). Diversos métodos podem ser utilizados para minimizar a aglomeração de nanopartículas em suspensões cerâmicas, como exemplo, a adição de solventes ou dispersantes e o uso de ultrassom. Os dispersantes são adicionados para melhorar a dispersão e homogeneidade dos pós cerâmicos em meio líquido, uma vez que ambos

são requisitos importantes para projetar microestruturas exclusivas por meio do processamento coloidal (Tsetsekou; Agrafiotis; Milias, 2001b). Os dispersantes poliméricos atuam como surfactantes, também conhecidos como agentes tensoativos, que são basicamente compostos químicos que reduzem a tensão superficial de um líquido e aumentam a imersão das partículas. O uso de um surfactante é necessário para aumentar a estabilidade e dispersão de partículas insolúveis (Mahbubul *et al.*, 2014).

Já a dispersão por sonicação que ocorre por meio de sondas sonicadoras é provavelmente a técnica mecânica mais eficaz para este fim, pois é uma maneira rápida de desaglomerar e promover a dispersão de nanopartículas em líquidos (Boskovic *et al.*, 2008). A sonda sonicadora é um elemento acústico que conduz a energia acústica do transdutor para a suspensão (Boskovic, Agranovski, Braddock, 2007). A forma como a energia ultrassônica é distribuída dentro da suspensão cerâmica também é fortemente influenciada pela geometria do recipiente. No entanto, relatos sobre o tempo adequado e os efeitos da sonicação em propriedades de nanofluidos são limitados na literatura (Mahbubul *et al.*, 2016; Ruan; Jacobi, 2012).

Assim, este estudo avaliou o uso de diferentes tempos de sonicação nas suspensões estudadas (0, 1, 2 e 3 min). Ao sonicar uma suspensão, a literatura recomenda utilizar o recipiente de menor diâmetro que permita a inserção da sonda sem tocar nas paredes do recipiente (Taurozzi; Hackley; Wiesner, 2012). Nesta pesquisa, foi utilizada uma sonda com ponteira de 8 mm e o recipiente foi um béquer com capacidade de 150 mL, com diâmetro de 6 cm e altura de 8 cm, que continha uma suspensão cuja volume total foi de 100 cm³; assim, a inserção da sonda não tocou as paredes do recipiente e cobriu praticamente todo o volume da suspensão cerâmica.

Um estudo reológico foi realizado com objetivo de dispersar e estabilizar de pós em meio líquido. Neste estudo, o uso em conjunto de dispersante polimérico e ultrassom foi utilizado para auxiliar na dispersão e estabilidade das nanopartículas na matriz de alumina de tamanho micrométrico. O equipamento utilizado foi um reômetro RS50 (Thermo Haake) com configuração de sensor duplo cone/placa (DC60/2 Ti, Thermo Haake) com volume de amostra de 5,4 mL. A temperatura de teste foi mantida em 25 °C. O comportamento do fluxo viscoso foi avaliado por meio de testes de taxa controlada (CR), empregando-se um programa de medição em três estágios: primeiro, um aumento linear da taxa de cisalhamento de 0 a 1000 s⁻¹ em 300 s, seguido de um platô na taxa de cisalhamento máxima de 60 s e uma diminuição da taxa de cisalhamento de 1000 s⁻¹ a 0 em 300 s. A partir de testes experimentais, foi definida a

concentração a ser utilizada para se obter os compósitos de 40 % vol. de sólidos e 60 % vol. de água, para um volume de 100 cm³, pois é sabido que propriedades reológicas das suspensões são fortemente dependentes da quantidade de sólidos; quanto maior o teor de sólidos, maior o valor da viscosidade, devido à interação entre as partículas, que é inversamente proporcional à distância média de separação (Suárez *et al.*, 2022). Com base nesta informação e em testes preliminares, a concentração total de sólidos estipulada foi de 40 % vol. para todas as amostras.

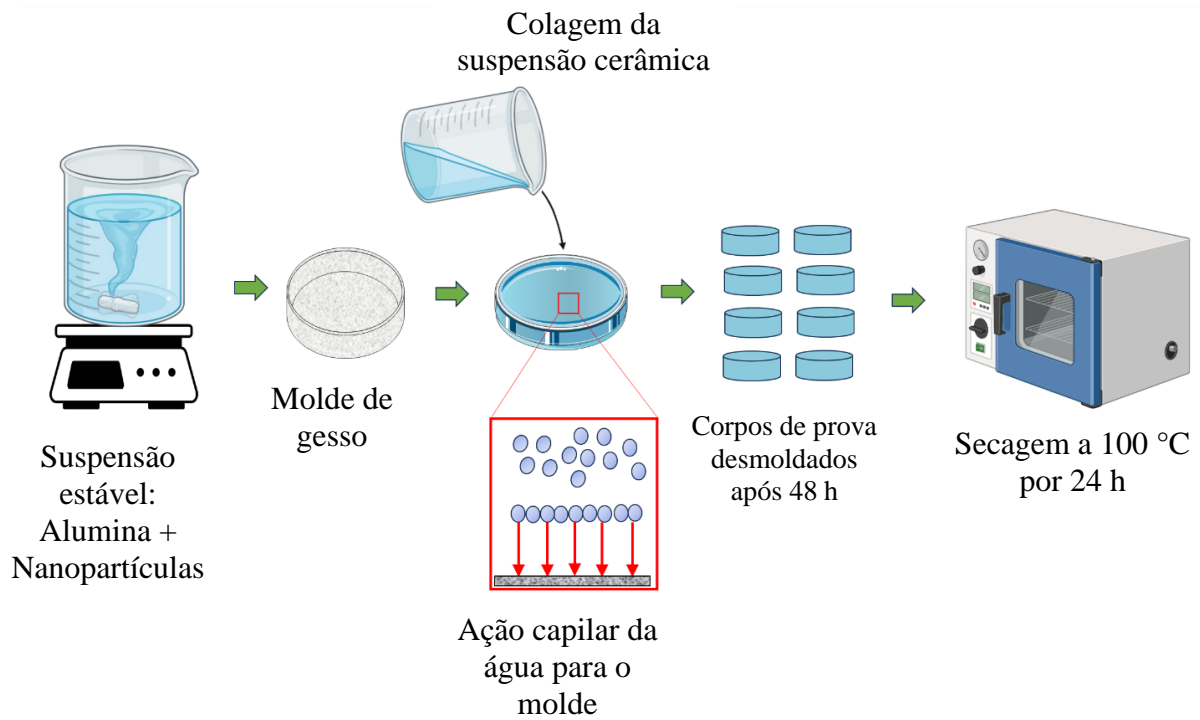
O ensaio foi feito com diferentes tempos de sonicação em ultrassom (0, 1, 2, e 3 min), de modo a se definir o tempo de dispersão das nanopartículas na matriz de alumina. Desta forma, com cuidadoso controle reológico, é possível a obtenção de materiais homogêneos, isentos de defeitos, e de propriedades mecânicas melhoradas. As formulações foram calculadas para 100 cm³ de amostra com 40 % vol. de sólidos (e conseqüentemente 60 % vol. de água) e 0,5% de dispersante polimérico.

Primeiramente, adicionou-se 60 mL de água em um *Erlenmeyer* sob agitação mecânica. Em seguida, o volume correspondente a 0,5% do dispersante polimérico foi adicionado, seguindo pela adição da fração volumétrica em pó da nanopartícula. A suspensão permaneceu em agitação até o final do processamento. Por fim, a alumina foi adicionada e iniciou-se a aplicação de ultrassom por 0, 1, 2 e 3 min para estudo reológico. O tempo de 3 min de exposição da suspensão em ultrassom foi o estipulado, por meio do estudo reológico como o melhor tempo para dispersão e estabilidade reológica.

A Figura 27 apresenta um diagrama do processo de obtenção dos compósitos via colagem e a Figura 29 mostra imagens reais das amostras: a) moldes com a suspensão logo após o vertimento da suspensão cerâmica e b) os corpos de prova desmoldados após 48 h.

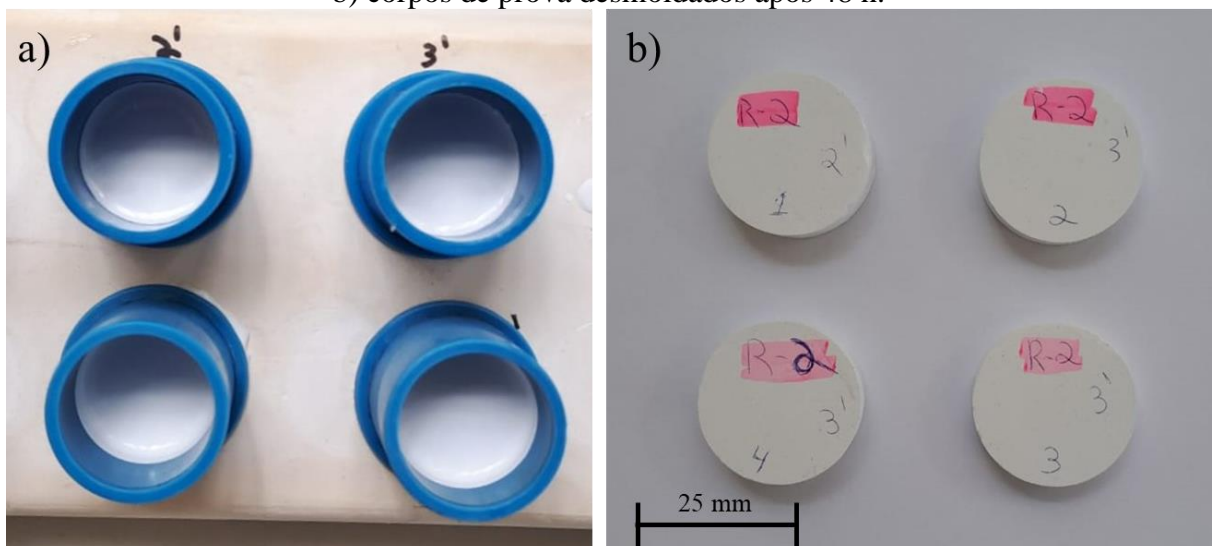
As suspensões foram vertidas em moldes cilíndricos com diâmetro de 25 mm e 20 mm de altura com uma base em gesso. Quando a suspensão é vertida, a água é absorvida pela placa de gesso, devido à força capilar, e a pasta solidifica (Yada *et al.*, 2024). Este método é bastante econômico, visto que não envolve o uso de nenhum equipamento sofisticado. Sabe-se que o corpo de prova fabricado por colagem possui menor densidade a verde do que aqueles fabricados pela técnica de prensagem (Goswami; Pakshirajan; Pugazhenth, 2022). Os corpos de prova foram secos lentamente em temperatura ambiente (25 °C) por 48 h, removidas do molde e, posteriormente, secos em estufa laboratorial a 100 °C por mais 24 h.

Figura 27 - Diagrama do processo de colagem das suspensões de alumina com adição das nanopartículas de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio.



Fonte: A autora (2024).

Figura 28 - Imagens do processo de produção dos compósitos de alumina com adições de nanopartículas: a) moldes com a suspensão logo após o vertimento da suspensão cerâmica e b) corpos de prova desmoldados após 48 h.



Fonte: A autora (2024).

5.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Após secagem, um estudo de sinterização de cada composição foi realizado. Uma amostra de cada formulação (5 mm x 5 mm x 5 mm) foi encaminhada para o ensaio de dilatométrica térmica em dilatômetro vertical da Setaram (modelo Setsys) para obtenção das curvas de retração linear em função da temperatura e do tempo. O ensaio ocorreu em duas etapas, a primeira com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C para ambas as amostras, para se observar em qual temperatura ocorreria a maior taxa de retração. A segunda etapa foi realizada com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura em que ocorre a maior taxa de retração (resultado da primeira etapa) e foi aplicado um patamar de queima de 1 h nesta máxima temperatura, para consequentemente obter-se a máxima densificação. Assim, foram estabelecidas (Tabela 8) a temperatura e o tempo de queima de cada composição, levando-se em consideração a máxima densificação de cada amostra.

Estabelecidas as condições de tratamento térmico, as amostras foram sinterizadas (forno NABERTHERM, modelo L5/11/P330) e, em seguida, caracterizadas em relação às propriedades mecânicas e características microestruturais. Todas as amostras tiveram um pré-tratamento térmico a 500 °C, com aquecimento lento (taxa de 2 °C/min) e tempo de permanência de 2 h, de modo a se eliminar toda parte orgânica contida nas amostras; a rampa de aquecimento até a máxima temperatura foi de 10 °C/min e o tempo de patamar se encontra na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de tratamento térmico realizado para cada composição.

Amostras	Temperatura (°C)	Tempo de patamar (min)
AL.16	1600	120
5NB.13	1300	60
5NB.14	1400	35
5EU.14	1400	60
5EU.15	1500	35
5ES.14	1400	60
5ES.15	1500	35
2,5EU/NB.13	1300	60
2,5EU/NB.14	1400	35
2,5ES/NB.13	1300	60
2,5ES/NB.14	1400	35

Fonte: A autora (2024).

5.4 CARACTERIZAÇÃO

As densidades reais (ρ_r) das amostras em pó foram determinadas em picnômetro de hélio (modelo Ultracyc 5000, Anton Paar). As densidades aparentes (ρ_a) das amostras queimadas foram determinadas utilizando-se o princípio de Arquimedes por imersão em água a 25 °C, utilizando uma balança (Shimadzu, AX200, $\pm 0,0001$ g), equipada com dispositivo para medição de densidade. A porosidade (P) foi calculada relacionando as densidades aparente e real das amostras.

A porosidade foi calculada a partir da Equação 2:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

onde ρ_a é a densidade aparente (g/cm^3), ρ_r é a densidade real (g/cm^3) e P é a porosidade (%).

Os ensaios de dureza, módulo de elasticidade, resistência à flexão biaxial e tenacidade à fratura foram realizados na Universidade Politécnica de Valência – Espanha.

A dureza e o módulo de elasticidade dos compósitos foram avaliadas por meio da técnica de microindentação, onde uma pequena parte da amostra é embutida em resina epóxi e polidas com lixas de carbetto de silício em granulometrias decrescente de 240 a 1200 mesh para melhor visualização das indentações no microscópio. As propriedades foram calculadas a partir das marcas de indentações e as tensões produzidas nessas marcas foram analisadas por microscopia Confocal Raman, tanto na superfície quanto na profundidade. O equipamento utilizado foi um microtribômetro modelo Apex (marca CETRBruker), utilizando um indentador *Vickers* calibrado com padrão de sílica fundida, com carga máxima aplicada de 15 N, taxa de carregamento de 1,5 N/s e manutenção na carga máxima de 10 s. A medição foi realizada seguindo a norma ISO 14577-1 e um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG-SEM S-4800, Hitachi Ltd).

Para a obtenção do módulo de elasticidade, o software utilizou o método de *Oliver-Pharr*, que calcula a área de contato do indentador (A_c), considerando que o cálculo é em função da profundidade de contato em carga total (h_c), $A_c = f(h_c) = 24,56h_c^2$ (Oliver; Pharr, 1992). A profundidade de contato é dada pela Equação 3:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Equação (3)}$$

onde h_{max} é o deslocamento total do indentador na carga máxima aplicada, ϵ é uma constante da ponta do indentador, P_{max} é a carga máxima e S é a rigidez de contato, dada pela inclinação da curva de descarga próxima à carga máxima (Sagadevan; Murugasen, 2014), que pode ser calculada por meio da Equação 4:

$$S = \left. \frac{d_p}{d_h} \right|_{h-h_{max}} = Bm (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad \text{Equação (4)}$$

onde d_p/d_h é a medida experimental da rigidez na parte superior; B e m são coeficientes experimentais determinados por interpolação e h_f é a altura final. As inclinações foram calculadas na faixa de 100 a 80% da carga máxima para todos os casos. A partir dessas equações e aplicando-se o método de Oliver-Pharr, pode-se obter a dureza e o módulo de elasticidade (módulo de Young), a partir das Equações 5 e 6:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Equação (5)}$$

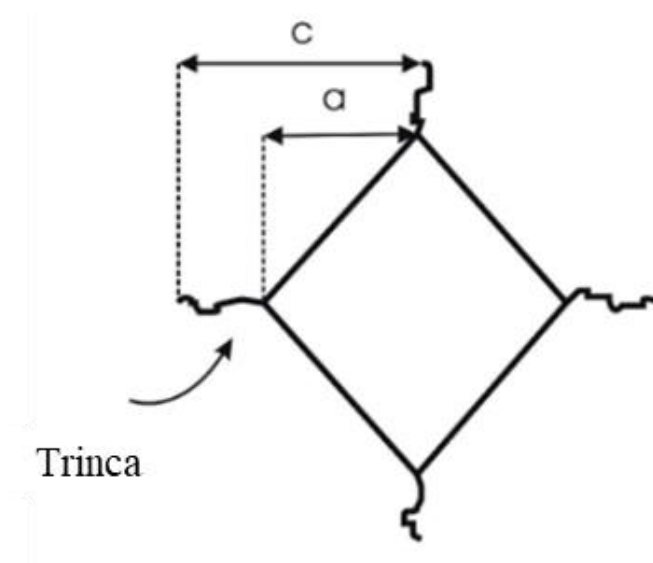
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{(1-\nu_s)^2}{E_s} \quad \text{Equação (6)}$$

onde P é a carga aplicada, A_c é a área projetada da impressão de dureza em Equação 5 e E_r é o módulo de elasticidade reduzido, ν_i e E_i são o módulo de Poisson e de elasticidade do material indentador, que são 0,07 e 1141 GPa para o diamante, respectivamente, e ν_s e E_s são os módulos de Poisson e de elasticidade do material estudado, onde $\nu_s = 0,08$ e S é a rigidez medida referente a Equação 7. Portanto, a compensação E_s a partir da Equação 7 é possível obter o módulo de elasticidade da cerâmica ensaiada:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Equação (7)}$$

A tenacidade a fratura (KIC) foi calculada através da derivação do ensaio de dureza realizado por indentação. O ensaio consiste em relacionar os comprimentos das fissuras mostradas na Figura 29, que crescem nos cantos da indentação Vickers quando uma carga é aplicada (P), com a tenacidade do material.

Figura 29: Marca da indentação Vickers



Fonte: Adaptado de Niihara (1982).

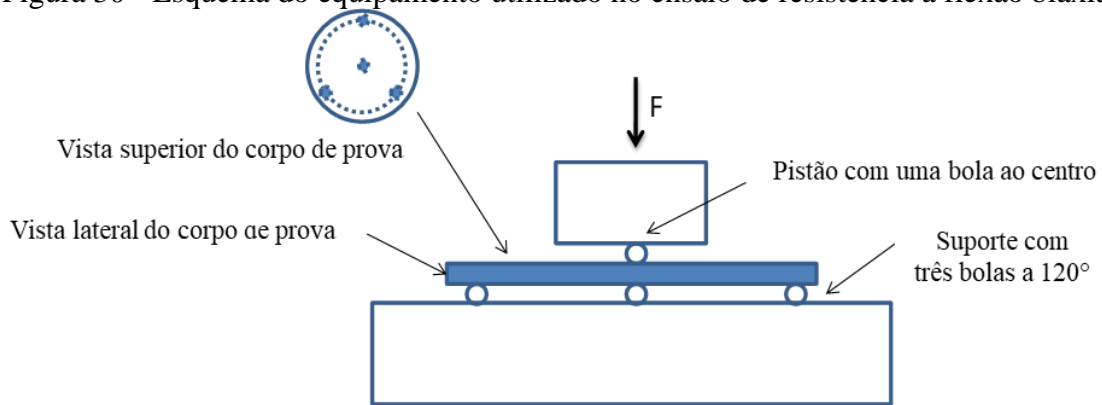
Para calcular o KIC por este método, uma série de equações foram desenvolvidas, algumas das quais requerem os valores dos módulos de Young e Poisson para sua utilização, além dos resultados do teste de dureza. Este estudo utilizou a equação experimental proposta por Niihara (1982), em que através da Equação 8 obtém-se o valor da tenacidade a fratura.

$$K_{IC} = 0.0298 \cdot H \cdot a^{1/2} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.38} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde: H é a Dureza Vickers, E é o Módulo de elasticidade da amostra, P e a carga aplicada no durômetro Vickers, c é o comprimento médio das trincas obtidas na pontas da impressão Vickers (mícrons), a é o comprimento médio da metade da diagonal do Pegada Vickers (mícrons).

A resistência à flexão dos diferentes compósitos, foi avaliada utilizando o teste de flexão biaxial. Este método apresenta vantagens significativas em relação a outros tipos de testes (como o teste de flexão em quatro pontos), quando se trata de amostras circulares, como as obtidas por colagem com amostras de dimensões menores. O teste utilizado neste trabalho foi o "Ball on three balls", o qual é menos sensível a algumas variações na planicidade do disco, e a fricção entre a amostra e a bola de carga é mínima (Börger; Supancic; Danzer, 2002, 2004; Jeong; Park; Lee, 2002). A Figura 30 apresenta um desenho do equipamento utilizado no ensaio de resistência a flexão biaxial.

Figura 30 - Esquema do equipamento utilizado no ensaio de resistência a flexão biaxial.



Fonte: A autora (2024).

O campo de tensões no disco depende da carga aplicada, da configuração geométrica do teste, da espessura e do diâmetro do disco, do tamanho e da posição das bolas, além das propriedades elásticas dos materiais das bolas e do disco. A avaliação deste teste requer um conhecimento preciso dessas relações entre a carga aplicada e a máxima tensão de tração.

A expressão utilizada para o cálculo da resistência foi proposta por Kirtein e Woolley (1966) e Vitman e Pukh (1963), a qual é independente do número de bolas de suporte (Equação 9):

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot (1 + \nu)}{4 \cdot \pi \cdot t^2} \left[1 + 2 \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \left(1 - \frac{b^2}{2 \cdot R_a^2} \right) \cdot \frac{R_a^2}{R^2} \right] \quad \text{Equação 9}$$

onde F é a carga aplicada, t é a espessura da amostra, ν é o coeficiente de Poisson da amostra, b é uma aproximação geométrica, segundo Shetty (1981), R é o raio da amostra e R_a é o raio do círculo formado pelas bolas que suportam a amostra.

Os resultados obtidos com a expressão anterior indicam a tensão máxima nos discos com um erro inferior a 2%, embora para discos mais finos esse erro possa ser significativamente maior (Hayakawa *et al.*, 1999). Esta expressão é válida para uma ampla variedade de discos e geometria de suportes, onde a condição $0,05 < t/R < 0,6$ deve ser satisfeita. Este modelo apresenta duas limitações: se a amostra for espessa ou o raio da bola de carga for muito pequeno, pode ocorrer uma fratura por contato Hertziano e se a amostra for fina e tiver um módulo de elasticidade baixo, pode ocorrer um encurvamento, então sempre é necessário avaliar a amostra antes de ensaiá-la por este método.

Os testes de flexão foram realizados à temperatura ambiente em superfícies plano-paralelas, utilizando-se cinco provetas para cada medida, conforme o método normalizado ASTM F394-78 (1996). A máquina utilizada para isso foi uma SHIMADZU modelo AG-X PLUS 100KN, com uma velocidade de deslocamento da carga de 0,012 mm/s.

Com base nos resultados de tenacidade à fratura e resistência mecânica à flexão é possível calcular o tamanho do defeito natural de *Griffith*. O conceito de defeito de *Griffith* é crucial na mecânica da fratura e refere-se a pequenas fissuras ou defeitos no material cerâmico (De Noni *et al.*, 2008). De acordo com a mecânica da fratura, o tamanho do defeito natural pode ser calculado pela Equação 10:

$$\sigma = \frac{K_{IC}}{Y\alpha^{1/2}} \quad \text{Equação 10}$$

onde α é o tamanho do defeito natural de *Griffith*, σ é a resistência mecânica, K_{IC} é a tenacidade à fratura, e Y é o fator de calibração.

Com o uso de um microscópio eletrônico de varredura, foi possível analisar a microestrutura dos materiais, defeitos, tamanho de grãos e modo de fratura. Neste ensaio foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de bancada (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO MA 10 com microsonda EDS acoplada. Essa análise foi realizada com as peças utilizadas no ensaio de dureza por indentação; portanto, as amostras que já estavam com a superfície polida foram desmoldadas da resina epóxi e passaram por um ataque térmico feito para revelar os contornos de grão da alumina.

O ataque térmico foi realizado a 100 °C abaixo da temperatura em que as amostras foram sinterizadas pelo tempo de 15 min e resfriadas rapidamente com a abertura do forno. Por fim, a preparação se deu pelo processo de metalização a vácuo, onde uma fina camada de ouro é aplicada pelo processo de pulverização em equipamento da marca Quorum, modelo QR 150ES. O tamanho médio de grão foi obtido por meio do método do intercepto, conforme realizado em estudos anteriores (Fabris, 2017; Milak, 2014). Desse modo, foi possível se analisar a relação tamanho de grão *versus* propriedades mecânicas.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Compósitos de alumina com adição de niobato de alumínio

Os resultados dos compósitos de alumina com adição de nanopartículas de niobato de alumínio foram avaliados com base no mecanismo de aumento da tenacidade à fratura. A hipótese é que a adição das nanopartículas altere o modo de fratura de transgranular para intergranular. Isso significa que a fratura, que normalmente ocorre pelo interior dos grãos, passa a ocorrer ao longo dos contornos dos grãos, conforme descrito na fundamentação teórica.

Primeiramente, foi avaliado o comportamento reológico das formulações AL (100 %vol. alumina micrométrica) e 5NB (95 %vol. de alumina e 5 %vol. de niobato de alumínio nanoestruturado), ambas com adição com 0,5% de dispersante polimérico estipulado a partir da análise de potencial zeta *versus* pH feita no item 4.1.5.

A Figura 31 apresenta as curvas de fluxo para as suspensões AL e 5NB, seguida das curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento utilizando diferentes tempos de sonicação.

Uma suspensão bem dispersa, com baixa viscosidade e alto teor de sólidos, é ideal para minimizar os defeitos microestruturais dos materiais submetidos à sinterização. No entanto, tais requisitos são difíceis de se alcançar, quando se utilizam pós cerâmicos com partículas nanométricas (Arcaro *et al.*, 2017). Sua elevada área superficial específica promove agregação e aglomeração das partículas, dificultando a dispersão das suspensões mesmo com o uso de dispersantes e ultrassom (Mahbubul *et al.*, 2016).

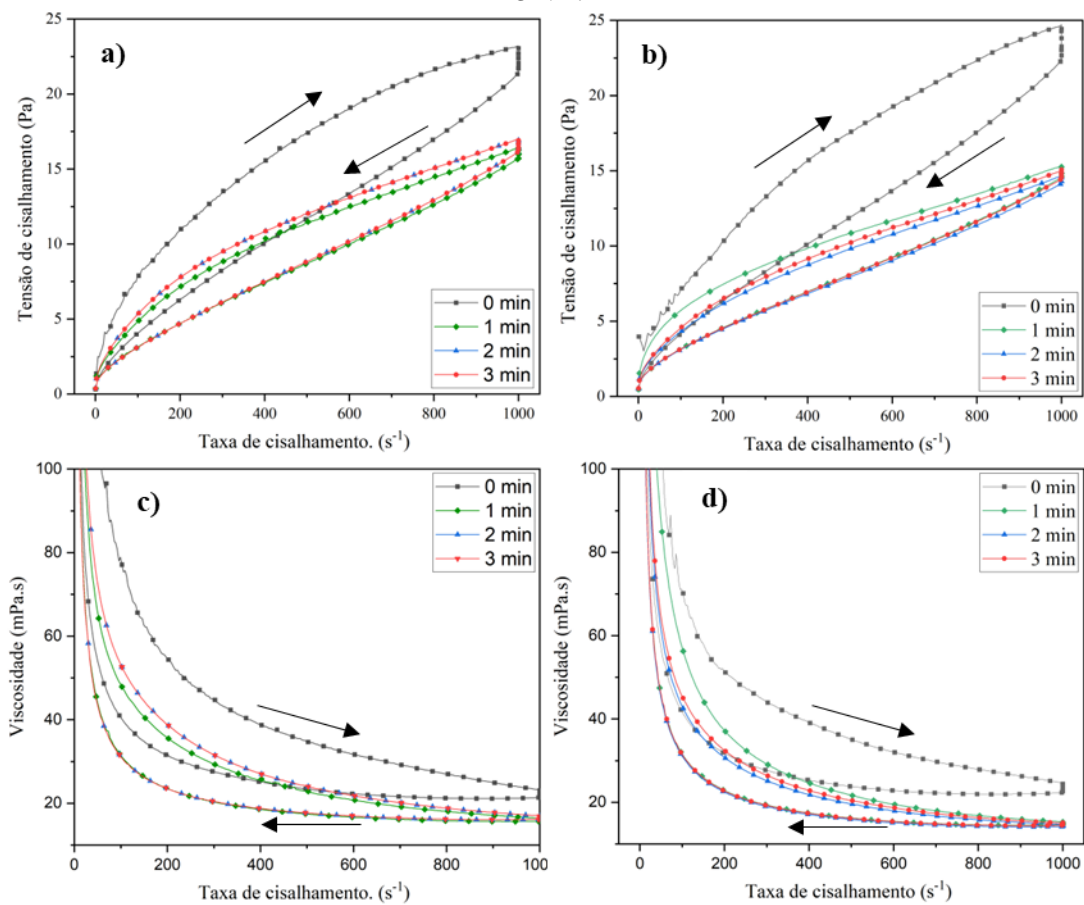
Há também outro ponto importante a ser analisado quando se deseja obter suspensões com alto teor de sólidos e, ainda assim, estáveis para conformação via colagem. O gasto energético para secagem, ou seja, o consumo de energia na etapa de secagem em suspensões cerâmicas é menor quando se tem maior quantidade de sólidos (Suárez *et al.*, 2022).

É possível observar que ambas as suspensões apresentaram comportamentos reológicos semelhantes, independentemente de ter ou não a adição de nanopartículas. As suspensões cerâmicas sem sonicação, observada no instante 0 min, exibiram um comportamento tixotrópico, evidenciado pela diferença de comportamento entre o aumento e a diminuição da tensão de cisalhamento. Essa tixotropia é comumente observada em materiais pseudoplásticos, como as barbotinas de massas e esmaltes cerâmicos, quando a orientação e a interação das partículas são alteradas durante o escoamento cisalhante (Carús, Bento, Bragança, 2014).

As amostras apresentaram comportamento pseudoplástico, em que a viscosidade das suspensões diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta (Figura 31c e d) e,

paralelamente, aumenta a tensão de cisalhamento (Hotza *et al.*, 1998). O tempo 0 min indica uma fraca dispersão de partículas no meio aquoso, devido à falta de energia fornecida pelo misturador de hélice para quebrar os aglomerados, sendo assim necessário o uso de um sonicador (Rosado; Marín-Cortés; Moreno, 2024). Com o aumento do tempo de sonicação, a tixotropia diminuiu progressivamente até estabilizar. Contudo, a diferença entre os tempos de exposição à sonicação de 2 e 3 min é praticamente imperceptível em ambas as amostras.

Figura 31 - Curvas de fluxo para as suspensões cerâmicas com diferentes tempos de sonicação: a) amostra AL; b) amostra 5NB. Curvas de viscosidade: c) amostra AL; d) amostra 5NB.



Fonte: A autora (2024).

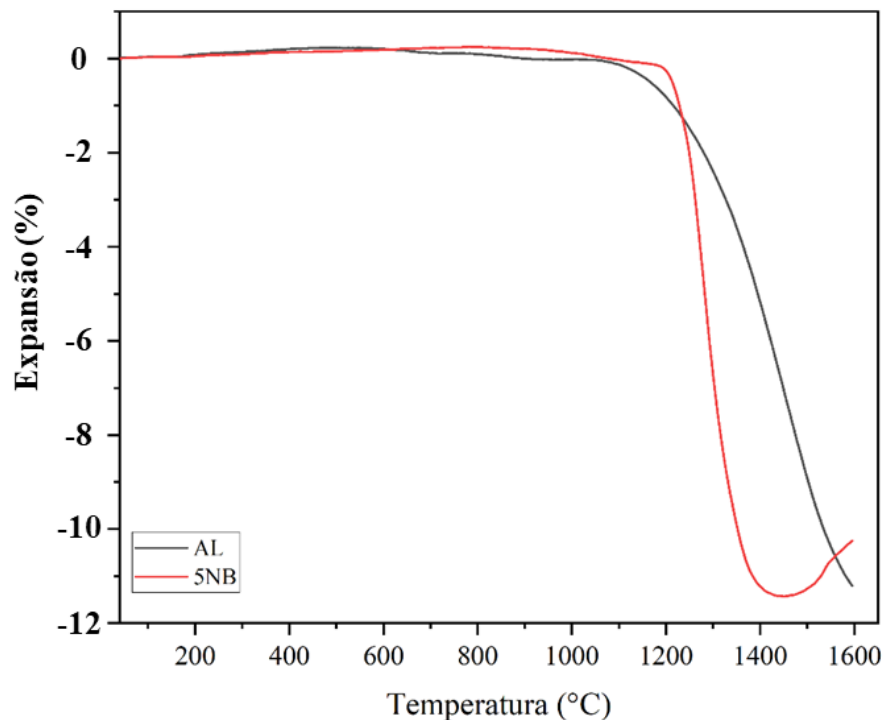
A tendência reológica é de que a viscosidade aumente em suspensões que contenham adição de nanopartículas, visto que partículas menores aumentam o atrito e a resistência com o fluido (Mahbulul *et al.*, 2016) a menos que as partículas sejam esféricas, por exemplo, e assim garantam um melhor fluxo, evitando o atrito com o fluido e mantendo a mesma viscosidade ao invés de aumentar (Borlaf; Moreno, 2021). É necessário ter cuidado com o tempo de sonicação, visto que ele obtém certa inflexão. Baixos tempos de sonicação podem não deixar as partículas

bem dispersas, porém um tempo elevado de sonicação pode causar a reaglomeração, visto que a temperatura da suspensão aumenta e, conseqüentemente, ocorre o aumento do movimento *browniano*, fazendo com que as nanopartículas voltem a se aglomerar (Mahbulul *et al.*, 2014, 2016; Ruan; Jacobi, 2012).

Pode-se concluir que a adição da nanopartícula de AlNbO_4 não influenciou significativamente a viscosidade da suspensão, uma vez que ambas as amostras apresentaram comportamentos bem semelhantes. Portanto, conforme análise dos gráficos reológicos, o tempo de 3 min de sonicação foi escolhido para a sequência da pesquisa.

A sinterização foi avaliada por intermédio de dilatometria óptica, a fim de se determinar o efeito da adição de AlNbO_4 na sinterização da alumina e estipular temperaturas e tempos eficientes de sinterização. A Figura 32 traz o resultado do ensaio dilatométrico, onde é possível se observar a contração do corpo de prova em função do aumento controlado da temperatura. A adição de AlNbO_4 provocou diminuição na temperatura de máxima retração linear (maior densificação). Para a alumina sem as nanopartículas, a contração se inicia em um intervalo de temperatura entre 1150 e 1200 °C e essa não finaliza até atingir a temperatura de 1600 °C, apresentando 11,3% de retração, mesmo que a temperatura de sinterização teórica de acordo com o fabricante seja de 1580 °C.

Figura 32 - Análise dilatométrica das formulações AL e 5NB com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C.



Fontes: A autora (2024).

Já a curva da alumina com adição de 5 % vol. de AlNbO_4 nanoestruturado apresenta uma temperatura de início de contração bem definida (1195 °C), onde a retração começa a ocorrer bruscamente até a temperatura de 1415 °C, atingindo sua máxima densificação. Em seguida, começa a expandir, indicando sua temperatura de máxima densificação. Isso ocorre porque o íon Nb^{5+} diminui a energia de ativação para a difusão do íon Al^{3+} , pela geração de vacâncias de alumínio, atuando como agente densificante, favorecendo a sinterização em temperaturas mais baixas do que a da alumina sem aditivo (Hsu, 2005). Um comportamento semelhante ocorreu em um estudo com a adição de apenas 0,5 % mol. de Nb_2O_5 (Gonçalves *et al.*, 2020) e em outros estudos com adições de Nb_2O_5 puro em até 5 % vol. (Gomes *et al.*, 2016; Salomão *et al.*, 2022). Porém, vale frisar que a forma de processamento deste estudo se difere dos demais encontrados na literatura, pois aqui a fase AlNbO_4 foi adicionada já cristalina (pronta) e não adicionando-se o pentóxido de nióbio puro em forma de óxido, para que durante o tratamento térmico possa reagir com a alumina matriz para formação da fase AlNbO_4 .

Para se obter informações mais precisas sobre o material antes de especificar as temperaturas de sinterização, mais uma análise dilatométrica foi realizada (Figuras 33a e 34b); agora o ensaio seguiu uma programação de aumento controlado de temperatura a 10 °C/min até uma temperatura máxima pré-definida e a amostra permaneceu neste patamar por 1 h para se avaliar o tempo necessário para se atingir a máxima retração linear da amostra na temperatura ensaiada, exceto para a amostra de alumina pura.

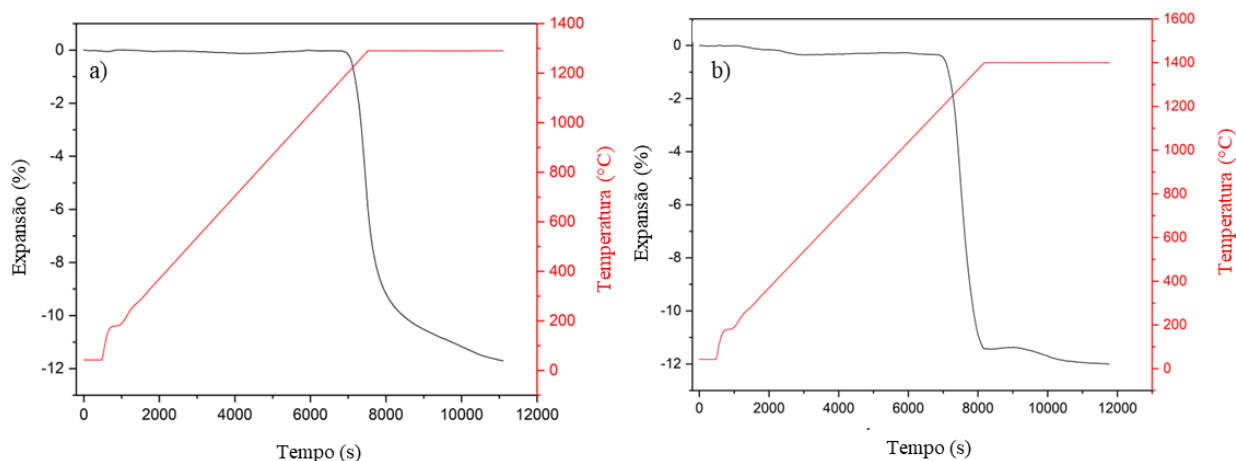
Com base na Figura 32 foram pré-definidas as temperaturas de 1290 e 1400 °C. A temperatura de 1290 °C foi pré-definida como a temperatura de maior taxa de sinterização, de acordo com a primeira derivada da curva da amostra 5NB. A temperatura de 1400 °C, por sua vez, é a temperatura de máxima retração linear.

A Figura 33a teve um aumento controlado de temperatura até 1290 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e permanência neste patamar por 1 h. Observou-se que a retração desta amostra iniciou a cerca de 1200 °C, porém mesmo depois de permanecer por 1 h a 1290 °C, o corpo de prova não atingiu a máxima densificação.

A Figura 33b apresenta a amostra submetida a um aquecimento controlado até 1400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e permanência nessa temperatura por 1 h. A retração desta amostra também iniciou a cerca de 1200 °C. Em um curto intervalo de 25 min na máxima temperatura a amostra atingiu a máxima retração linear para esta temperatura. Com base neste resultado, uma das condições de tratamento térmico estabelecida foi a de 1300 °C por 1 h, 10 °C a mais do observado na análise dilatométrica da Figura 33, visto que as condições

de sinterização dentro de um forno mufla se diferem um pouco daquela existente em um dilatômetro. A outra condição de tratamento térmico estabelecida foi a de 1400 °C por 35 min. A realização de um tratamento térmico prolongado no patamar de 1400 °C pode implicar em crescimento dos grãos de alumina e defeitos no material, resultando em redução dos valores das propriedades técnicas, além de desperdício energético.

Figura 33 - Ensaio dilatométrico com tempo de permanência de 1 h no patamar de a) 1290 °C e b) 1400 °C.



Fonte: A autora (2024).

A Tabela 9 mostra os valores de densidade das amostras sinterizadas. Com base na densidade aparente e na densidade real das amostras, a maior densificação foi obtida para a amostra de alumina sem adição de nanopartículas (99,01%). Com temperatura de sinterização e tempo significativamente menores, as amostras com adição das nanopartículas apresentaram 95,21 e 95,97% de densificação, respectivamente sinterizadas a 1300 °C por 60 min e 1400 °C por 35 min. Durante a sinterização, a fase líquida formada é responsável pelo preenchimento dos poros e aproximação das partículas de alumina (Fabris, 2017), porém a máxima densificação das amostras com adição das nanopartículas de AlNbO_4 não foi atingida. A temperatura e o tempo de sinterização podem não ter sido suficientes para atingir a máxima densificação; possivelmente, a baixa densidade a verde e/ou defeitos e porosidade internas devem ter afetado a densificação da amostra sinterizada. Essas hipóteses serão mais bem analisadas no decorrer deste item a partir da análise microestrutural.

Mesmo que a maior densificação tenha sido atingida pela alumina pura, o tratamento térmico desta amostra foi a 1600 °C por 2 h, ou seja 300 °C a mais que na amostra sinterizada a 1300 °C, que obteve 95,21% de densificação usando a metade do tempo. A amostra

sinterizada a 1400 °C por apenas 35 min mostrou uma densificação semelhante a amostra sinterizada a 1300 °C, porém com um tempo ainda menor.

Tabela 9 - Dados de densidade real (g/cm^3), densidade aparente (g/cm^3), densificação (%) das composições com adição de niobato de alumínio.

Amostras	ρ_a (g/cm^3)	ρ_r (g/cm^3)	Densificação (%)
AL.16	3,90±0,00	3,94	99,00
5NB.13	3,78±0,00	3,97	95,21
5NB.14	3,81±0,02	3,97	95,97

Fonte: A autora (2024).

Não foi reportado na literatura trabalhos que tenham atingido esse nível de densificação com patamares tão curtos em compósitos de alumina com adição de nióbio. Jesus (2016) trabalhou com cerâmicas balísticas de alumina com adição de nióbia e adição de fluoreto de lítio. As amostras de alumina com adição de 4 %vol. de Nb_2O_5 atingiram valores de densificação de 82,5% em amostras sinterizadas a 1300 °C por 3 h, 87% em amostras sinterizadas a 1350 °C por 3 h e 89% em amostras sinterizadas a 1400 °C por 3 h. Outra pesquisa estudou armaduras balísticas utilizando compósitos de alumina com adição de nióbio, sílica e magnésio como aditivos. As amostras foram sinterizadas a 1400 °C por 3 h. As máximas densificações foram atingidas nas amostras contendo adição em peso de 4 %vol. de Nb_2O_5 , 0,8% de SiO_2 e 0,15% de MgO , atingindo 89,0% de densificação (densidade de $3,5 \text{ g/cm}^3$) e 89,8% de densificação nas amostras contendo adição em peso de 8% de Nb_2O_5 , 0,8% de SiO_2 e 0,15% de MgO , com densidade no corpo sinterizado de $3,5 \text{ g/cm}^3$ (Gomes *et al.*, 2020).

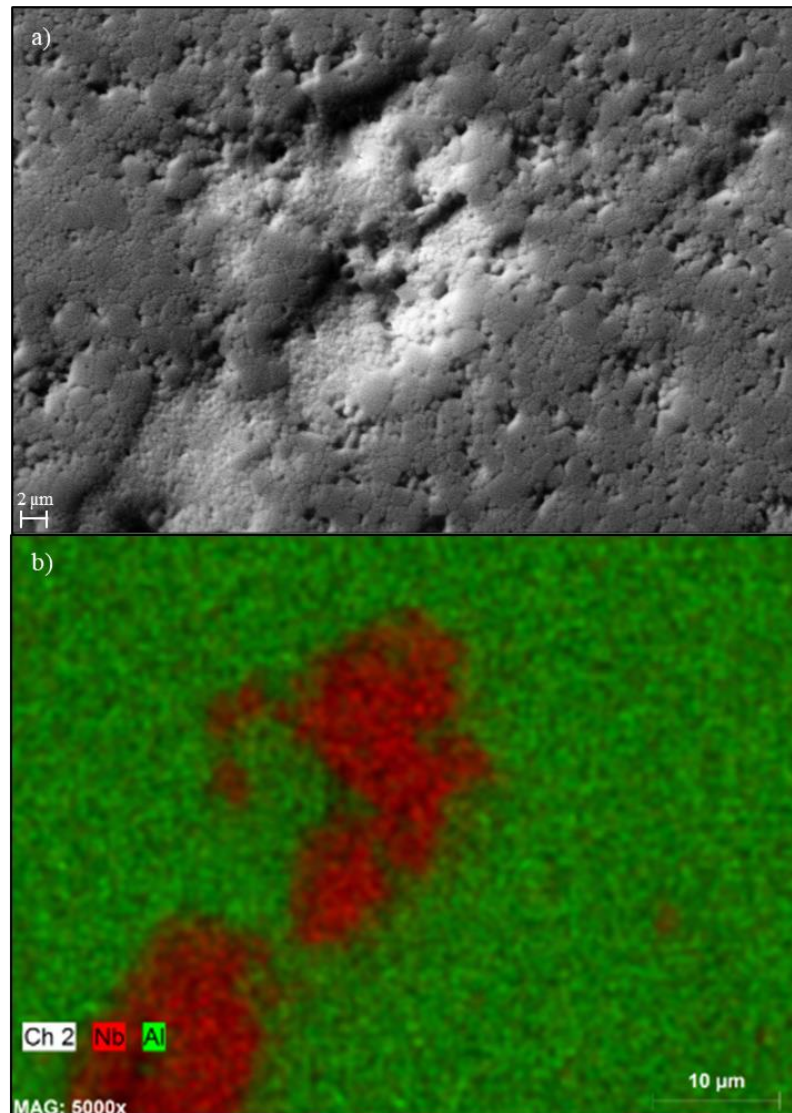
As microestruturas foram analisadas por meio do microscópio eletrônico de varredura. Nestas micrografias, foram avaliadas a dispersão das nanopartículas na matriz de alumina, o modo de fratura, o tamanho e formato dos grãos, os defeitos e a porosidade das amostras sinterizadas. A microestrutura dos materiais cerâmicos para aplicações balísticas é de suma importância, visto que suas características microestruturais afetam diretamente as propriedades mecânicas das placas cerâmicas e, conseqüentemente, seu desempenho balístico (Dresch *et al.*, 2021).

Inicialmente, foi avaliada a dispersão das nanopartículas de AlNbO_4 na matriz de alumina com o auxílio de uma sonda EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia), que realiza uma análise por meio da detecção e medição de energia de cada elemento químico.

Por essa técnica, não é possível analisar exatamente a fase AlNbO_4 , mas sim avaliar a distribuição dos elementos Al e Nb na matriz. A partir da micrografia, a sonda EDS realizou o

mapeamento da alumina, representada pela cor verde, e do nióbio, representado pela cor vermelha, em uma determinada região da amostra. A Figura 34a) apresenta a micrografia da amostra 5NB.13 com ampliação de 5.000 vezes.

Figura 34 – Morfologia a) MEV da amostra 5NB.13; b) Mapeamento por EDS da amostra 5NB.13.



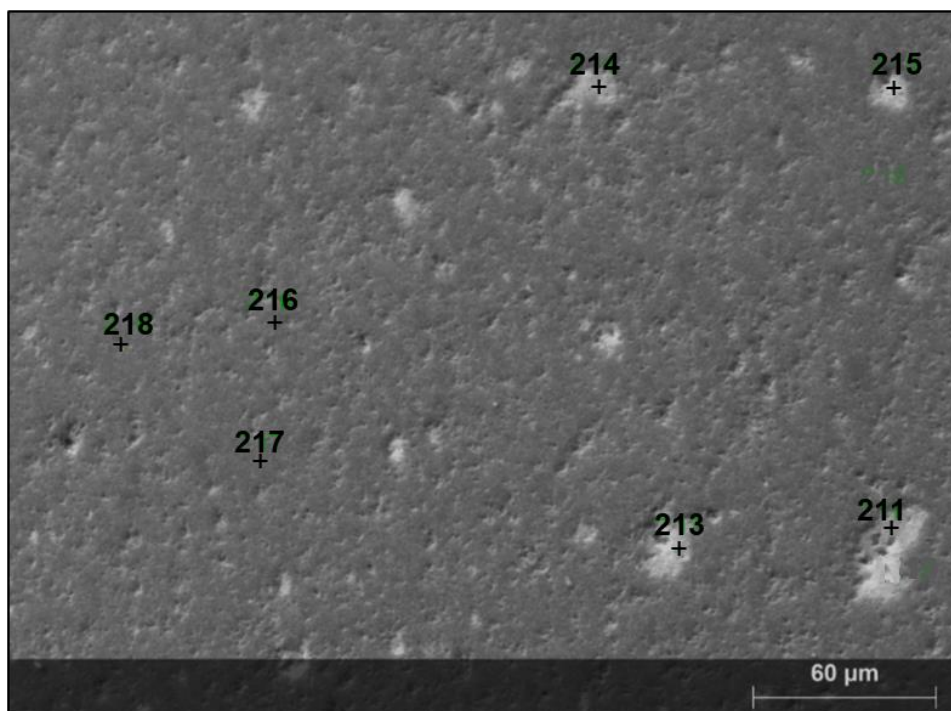
Fontes: A autora (2024).

É possível se observar que a amostra apresenta uma quantidade significativa de porosidade residual após a sinterização, caracterizada por poros de tamanhos irregulares. Essa porosidade possivelmente está mais relacionada a defeitos de conformação do que a defeitos gerados no processo de sinterização. Sabe-se que a porosidade tem influência direta nas propriedades mecânicas de materiais cerâmicos e isso pode influenciar negativamente no

aprimoramento das mesmas. Em sequência a dispersão das nanopartículas de AlNbO_4 na matriz alumina foi analisada por EDS.

A Figura 35 apresenta uma micrografia da composição 5NB.13 com ampliação de 1000 x. A micrografia apresenta pequenas regiões esbranquiçadas, sendo possivelmente as regiões com maior concentração da fase AlNbO_4 . Foram dispostos 7 pontos de identificação na amostra, sendo alguns exatamente na região esbranquiçada e outros na região mais acinzentada.

Figura 35 - Micrografia da amostra 5NB.13 com pontos para análise elementar.



Fontes: A autora (2024).

A Tabela 10 apresenta a análise qualitativa elementar pontual realizada em cada um dos pontos mostrados na Figura 35. Os pontos 211, 213, 214 e 215 foram obtidos exatamente na parte mais branca da amostra e apresentam uma quantidade consideravelmente maior de nióbio. Já os pontos 216, 217 e 218, que foram feitos nas regiões mais escuras da amostra, apresentam maior quantidade de alumina e menor quantidade de nióbio. Assim, conclui-se que a matriz de alumina contém nióbio, originário das nanopartículas de niobato de alumínio dispersas, e que auxiliaram na sinterização da alumina; no entanto, as regiões ricas em nióbio podem ser consideradas aglomerados de partículas de niobato de alumínio, que não se dispersaram bem na suspensão e/ou aglomeraram durante o processo de colagem para obtenção dos corpos de prova. Como mencionado anteriormente, a dispersão de nanopartículas de AlNbO_4 em matrizes cerâmicas é um desafio, devido à forte atração entre os íons Al^{3+} e Nb^{5+} (Lyu *et al.*, 2023).

Tabela 10 - Análise elementar por EDS da amostra 5NB.13.

Pontos	Elementos		
	Al	O	Nb
211	20,1	31,3	48,6
213	13,2	24,1	62,7
214	14,1	25,1	60,8
215	14,1	26,7	59,2
216	48,7	37,1	14,2
217	49,2	36,9	13,9
218	48,9	37,2	13,9

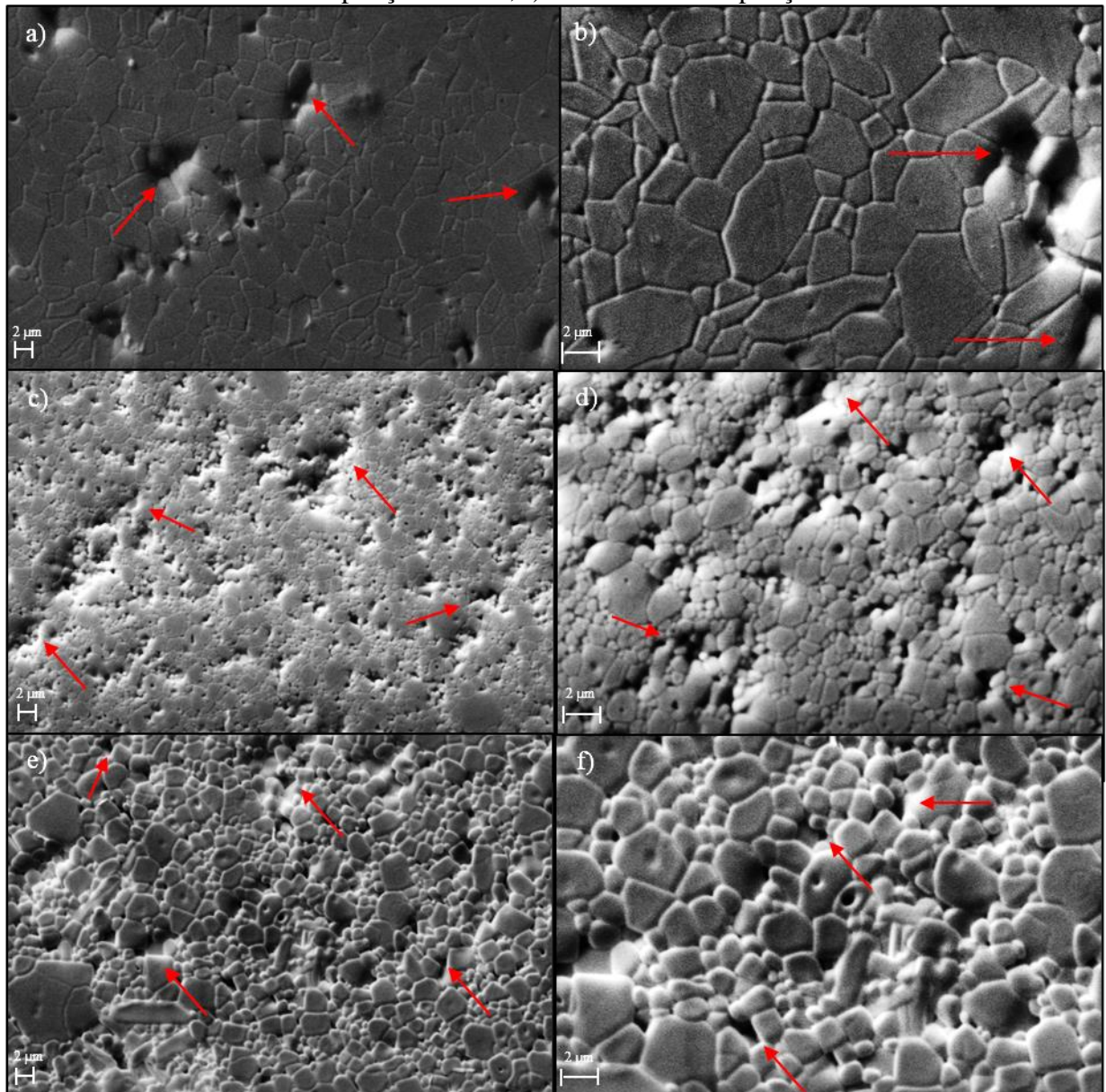
Fontes: A autora (2024).

Para melhor se avaliar as diferenças microestruturais (tamanho, formato dos grãos, defeitos e porosidade) das amostras de alumina pura em relação às amostras com adição de AlNbO_4 , a Figura 36 apresenta as micrografias das amostras AL.16, 5NB.13 e 5NB.14 polidas e atacadas termicamente para revelação dos grãos com ampliação de 5.000 e 10.000 X, as setas em vermelho indicam defeitos microestruturais.

As imagens a) e b) da Figura 36 mostram a morfologia da alumina com ampliação de 5 e 10.000 X, respectivamente. É possível visualizar uma estrutura bem densificada com pouca porosidade aparente, densificação de 99,0%, ou seja, apenas 1% de porosidade residual. Os grãos de alumina estão bem ligados uns aos outros indicando a coalescência de grãos de alumina durante a sinterização. As flechas indicam alguns defeitos originados no processo de conformação. A micrografia da alumina pura apresenta grãos poliédricos de formato alongados e grosseiros, com grande variação no tamanho de grão. O tamanho médio do grão da amostra AL.16 é de $2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$, variando de 1,1 até $6,5 \mu\text{m}$.

As imagens c) e d) da Figura 36 mostram a morfologia da amostra de alumina com adição de 5 %vol. da fase niobato de alumínio sinterizada a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com ampliação de 5.000 e 10.000 X, respectivamente. A morfologia dos grãos já apresenta formato mais arredondado e o tamanho do grão diminuiu significativamente se comparado à alumina pura, com tamanho médio de $0,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Na micrografia com ampliação de 5.000 X é possível se observar regiões de cor mais clara, possivelmente com maior concentração da fase AlNbO_4 , conforme explicado acima. Na ampliação de 10.000 X observa-se melhor uma porosidade de tamanho e forma não uniforme e distribuição irregular; a densificação para a amostra 5NB.13 foi de 95,1%.

Figura 36 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 5NB.13 com ampliação de 5 K; d) 5NB.13 com ampliação de 10 K; e) 5NB.14 com ampliação de 5 K; f) 5NB.14 com ampliação de 10 K.



Fontes: A autora (2024).

Já as imagens da Figura 36e) e f) mostram a morfologia da amostra de alumina com adição de 5 % vol. da fase niobato de alumínio sinterizada a 1400 °C por 35 min. O formato dos grãos arredondados se assemelha ao da amostra sinterizada a 1300 °C, porém o tamanho médio do grão aumentou significativamente para $1,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Esse aumento é visualmente perceptível quando se compara as duas micrografias, indicando, neste caso, que a temperatura de 100 °C a mais que a amostra 5NB.13 teve maior influência no crescimento de grão que o tempo de patamar, para uma mesma densificação.

A morfologia de um corpo cerâmico é influenciada pela composição química das fases intergranulares, na presença de sinterização com fase líquida, e pode alterar de maneira significativa as propriedades mecânicas da alumina (Goswami; Gopes, 2000; Goswami *et al.*, 2000). É perceptível a diferença morfológica (tamanho e formato dos mesmos) ao se comparar a alumina pura com as amostras com adição de AlNbO_4 . A relação entre tamanho de grão e as propriedades mecânicas será discutida a seguir.

No processo de colagem, a presença de partículas muito pequenas pode levar à obstrução dos poros do molde, reduzindo sua capilaridade, o que dificulta a percolação da água, podendo gerar defeitos na microestrutura do corpo cerâmico a verde (Carús; Bento; Bragança, 2014). Os fenômenos de segregação de partículas que ocorrem durante a consolidação dos corpos de prova a verde levam a microestruturas não homogêneas e baixa confiabilidade dos componentes cerâmicos. As duas forças motrizes responsáveis pela segregação das partículas no processo de colagem de suspensões cerâmicas são a força da gravidade e a sucção capilar dos moldes de gesso. Ambos os mecanismos de segregação dependem de outros fatores, como densidade das partículas, distribuição do tamanho das partículas, forças de interação das partículas e carregamento de sólidos (Ferreira, 1998).

Agora, discorrendo sobre porosidade e defeitos apresentados pelas amostras com adição das nanopartículas de niobato de alumínio, é certo que essa porosidade é decorrente do processamento de moldagem (método de colagem), pois existem diferenças significativas quanto à porosidade gerada por defeitos na conformação e porosidade gerada durante a sinterização. Os defeitos de conformação podem surgir já na etapa inicial da moldagem da suspensão de alumina, devido à aglomeração das partículas, por exemplo: bolhas de ar introduzidas durante a mistura ou o enchimento da barbotina podem ficar presas no corpo cerâmico, resultando em porosidade e/ou criação de uma fina película, devido à baixa homogeneidade no derramamento da barbotina no molde de gesso.

Taxa de secagem elevada pode causar gradientes de umidade e estresse na peça cerâmica, resultando em rachaduras e porosidade ou até mesmo desgaste dos moldes de gesso (Reed, 1995; Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976; Hennicke, 1984; Carvalho; Chinelatto, 2021). Os poros e defeitos gerados no processo de conformação tendem a ser maiores e irregulares e com porosidade não uniforme, além de terem maior influência negativa nas propriedades mecânicas do corpo cerâmico em relação à porosidade gerada na etapa de sinterização (Rahaman, 2003). Também foi possível confirmar que essa porosidade adveio do processo de conformação devido ao modo como se exibiu a fratura durante o ensaio de resistência à flexão biaxial (Figura 37);

muitas das amostras se partiram em lascas como mostra a imagem, possivelmente devido ao fato de que quando a suspensão não é vertida na mesma velocidade, pode ocorrer um defeito conhecido como estrias ou camadas visíveis.

Figura 37 - Imagem de um corpo de prova após realização do ensaio de resistência a flexão biaxial.



Fontes: A autora (2024).

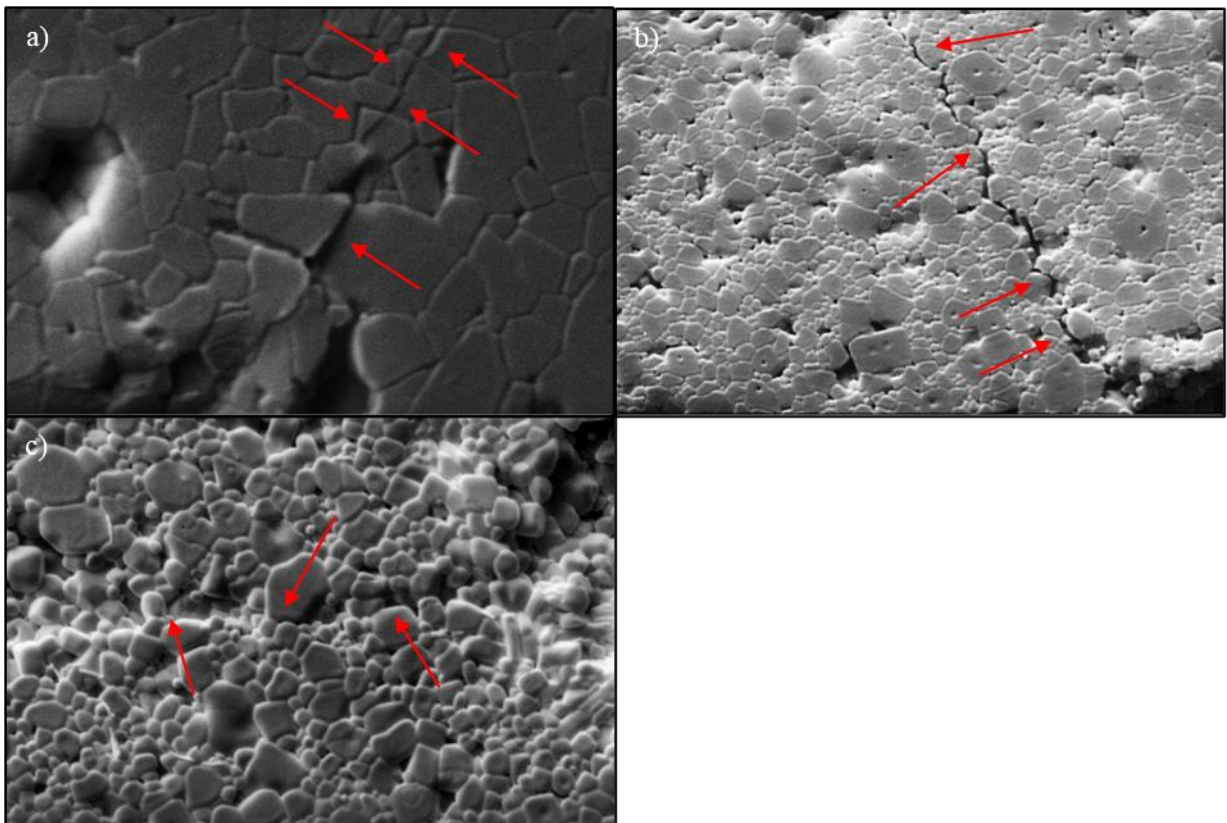
Defeitos desta natureza manifesta-se como camadas perceptíveis na superfície da peça cerâmica, resultantes de diferenças na taxa de assentamento das partículas durante a colagem, o que gera redução das propriedades mecânicas (Norton, 1970). Os poros residuais do processo de sinterização tendem a ser menores e mais esféricos, uniformes em todo corpo cerâmico, resultantes da coalescência incompleta das partículas durante a sinterização ou parâmetros inadequados de temperatura e tempo de sinterização (Kingery, *et al.*, 1976; Chiang; Birnie; Kingery, 1997). Isso não se aplica a estas amostras, devido ao formato e tamanho dos poros, mas, com base no estudo dilatométrico realizado antes da sinterização, todas as amostras foram sinterizadas em temperaturas adequadas.

Por fim, a microestrutura foi analisada segundo o seu modo de fratura (intergranular ou transgranular), que é o objeto principal de estudo quanto à adição da fase niobato de alumínio na matriz de alumina. A alumina apresenta majoritariamente fraturas transgranulares. O teor de cada modo de fratura afeta a resistência à fratura do material. Fraturas intergranulares requerem maior energia, devido ao maior caminho total percorrido; já a fratura transgranular, que ocorre

através do grão, requer menor energia para propagação e, conseqüentemente, a ruptura ocorre mais facilmente (Kraft; Molinari, 2008).

A Figura 38 apresenta as fraturas internas decorrentes das indentações realizadas para o ensaio de dureza, as setas em vermelho indicam o caminho percorrido pela trinca. A amostra AL.16 (Figura 38a) apresentou majoritariamente fraturas transgranulares, ou seja, a fratura atravessou o grão, rompendo-o em duas partes; materiais que apresentam esse tipo de fratura tendem a apresentar menor tenacidade à fratura, devido a menor dissipação de energia ao longo do corpo denso (Gomes *et al.*, 2020).

Figura 38 - Micrografias de MEV revelando trincas a partir do ensaio de indentação; a) Amostra 5NB.13; b) Amostra 5NB.14; c) Amostra AL.16.



Fontes: A autora (2024).

As amostras com adição da fase $AlNbO_4$ ficaram mais porosas, por este motivo as trincas geradas na amostra 5NB.14 ficaram mais difíceis de serem visualizadas. Na imagem b) da Figura 38, a trinca decorrente da marca da indentação foi de fácil visualização e pode-se observar que a trinca ocorreu de forma intergranular (pelo contorno dos gr os), ou seja, nestas condições a adição da fase niobato de alumínio em tamanho nanométrico favoreceu a formação

da trinca intergranular. Durante a propagação da onda compressiva pelo contorno do grão, é favorecido o aumento no caminho para a passagem da trinca.

A imagem c) da Figura 38 mostra que a amostra 5NB.14 apresentou uma trinca similar a amostra sinterizada em menor temperatura. O tamanho médio de grão é maior nesta amostra, mas ainda assim é perceptível que a trinca seguiu também pelo contorno dos grãos, conforme relatado na literatura (Gomes *et al.*, 2020; Jesus, 2016, 2021; Santos, 2016). Com isso, foi possível concluir que a adição da fase niobato de alumínio favoreceu a formação de trincas intergranulares. A seguir, as propriedades mecânicas serão analisadas e será visto se o favorecimento desta trinca promove uma maior tenacidade à fratura e dissipação de energia, que são associadas com o mecanismo de deflexão de trinca.

A Tabela 11 apresenta os resultados de porosidade, tamanho médio de grão, módulo de elasticidade, resistência à flexão biaxial, dureza e tenacidade à fratura.

Tabela 11 - Propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova com adição de niobato de alumínio após sinterização.

Amostras	AL.16	5NB.13	5NB.14
Temperatura (°C)	1600	1300	1400
Patamar (min)	120	60	35
Porosidade (%)	1,0	4,9	4,4
Tamanho de grão (µm)	2,3±1,2	0,7±0,4	1,4±0,7
Módulo de elasticidade (GPa)	370	350	350
Flexão biaxial (MPa)	461±53	89±17	87±8
Dureza (GPa)	16,2±0,4	14,2±0,7	12,7±0,4
Tenacidade (MPa·m ^{0,5})	3,2±0,3	4,3±0,6	5,3±0,5

Fonte: A autora (2024).

A amostra de alumina sem a adição de fase secundária apresentou a menor porosidade e menos defeitos internos, além de exibir os melhores valores de módulo de elasticidade, flexão biaxial e dureza e menor valor de tenacidade à fratura. Já é sabido que o aumento da porosidade está diretamente ligado à diminuição das propriedades mecânicas, como dureza e resistência à flexão, pois a porosidade atua como região de concentração de tensão, que pode ser iniciador de microfraturas (Callister, 2002). Além disso, o aumento da porosidade de um corpo cerâmico pode levar à diminuição da rigidez do corpo densificado, o que provoca queda do módulo de elasticidade (Milak, 2014), porém a taxa de decréscimo das propriedades se torna menor, à medida que a porosidade aumenta (Callister, 2002).

A amostra AL.16 apresentou maior tamanho de grão ($2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$); como visto também nas micrografias de MEV, as amostras com adição de niobato de alumínio apresentaram menor tamanho de grão na amostra sinterizada a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$). Em seu estudo, Hsu (2005) avaliou a influência da adição de nióbio na densificação e na microestrutura da alumina e os resultados indicaram que, para alcançar o mesmo tamanho de grão com uma densidade relativa superior a 95%, a temperatura de sinterização pode ser reduzida em cerca de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ao dopar a alumina com uma pequena quantidade de Nb_2O_5 (até 2% em base molar). Em outras palavras, a adição de Nb_2O_5 melhorou significativamente a densificação, permitindo obter menor tamanho de grão na alumina sinterizada e mantendo o mesmo nível de densidade relativa, mas a uma temperatura de sinterização mais baixa. Neste estudo, a temperatura de sinterização pode ser reduzida em $300 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo a densificação de 95,1% e promovendo a supressão do crescimento de tamanho de grão.

A microdureza, que consiste em uma medida da resistência de um material à deformação plástica localizada, também pode diminuir com o aumento da porosidade (Callister; Rethwisch, 2013). Na maioria dos materiais cerâmicos, a dureza e a tenacidade à fratura tendem a apresentar uma relação inversa. Para cerâmica balística, é necessário ter uma dureza superior à dos projéteis. Também é necessário que a tenacidade à fratura seja a mais alta possível, o que pode melhorar a capacidade de um material de suportar vários impactos e reduzir a quebra. Em cerâmicas balísticas, a diminuição da dureza pode ocorrer à medida que a tenacidade à fratura aumenta (Dresch *et al.*, 2021; Flinders *et al.*, 2005; Gooch; Gooch, 2004).

As amostras de alumina pura (AL.16) tratadas termicamente a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h atingiram valores de módulo de elasticidade de 370 GPa, enquanto ambas as composições com adição de AlNbO_4 atingiram o valor de 350 GPa. Santos (2016), que estudou o comportamento balístico da alumina com adição de Nb_2O_5 e LiF, obteve valores máximos de 289 GPa.

Para a dureza, o valor obtido na amostra AL.16 foi de $16,2 \pm 0,4 \text{ GPa}$; já com a adição de 5 % vol. das nanopartículas de niobato de alumínio, esse valor caiu para $14,2 \pm 0,7 \text{ GPa}$ nas amostras sinterizadas a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $12,7 \pm 0,4 \text{ GPa}$ nas amostras sinterizadas a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. A resistência à flexão biaxial foi a propriedade que apresentou maior redução; as amostras de alumina pura (AL.16) atingiram valor de $461 \pm 53 \text{ MPa}$. As amostras 5NB.13 apresentam o valor de $89 \pm 17 \text{ MPa}$, enquanto as amostras 5NB.14 apresentam o valor de $87 \pm 8 \text{ MPa}$. Possivelmente, a porosidade irregular e os defeitos internos de estrias contribuíram negativamente para reduzir os valores de resistência à flexão biaxial (Dresch; Venturini; Bergmann, 2021). O crescimento de grão da alumina torna-se mais efetivo a partir do último

estágio de sinterização, durante o qual os poros tendem a ficar isolados. A eliminação destes poros e defeitos residuais é extremamente difícil nesta etapa (De Souza, 2011). A microestrutura e porosidade das amostras 5NB.13 e 5NB.14 se assemelham. Isto também pode justificar as similaridades entre os valores das propriedades mecânicas obtidas destas composições.

A dureza e a resistência à flexão de corpos cerâmicos estão diretamente ligados à densificação do material (Dresch, 2020); portanto, os defeitos e poros irregulares gerados no processamento de conformação por colagem da alumina com as nanopartículas podem explicar a diminuição dos valores destas propriedades mecânicas, visto que a densificação foi maior para a alumina pura. A dureza, por exemplo, é uma das principais propriedades mecânicas requeridas pelas cerâmicas em armaduras balísticas. A interação do projétil com a cerâmica é responsável por dissipar a maior parte da energia cinética do projétil por meio de sua deformação e fragmentação. Se a cerâmica é capaz de deteriorar o projétil, sua trajetória será impedida e a penetração não irá ocorrer (Fabris, 2017). Com estes resultados, verifica-se que a adição das nanopartículas de niobato de alumínio não proporcionou aumento no módulo de elasticidade, na resistência à flexão biaxial e na dureza em relação as amostras de alumina pura. Contudo, estes resultados, principalmente os valores dureza, estão em concordância com estudos de armaduras balísticas que utilizam compósitos de alumina, conforme os valores de dureza a seguir: 12,3 e 14,6 GPa (Jesus, 2016), 14,7 GPa (Chagas, 2014), 12,9 e 13,4 GPa (Santos, 2016), 11,40 GPa (Dresch, 2020) e 10,6 GPa (Gomes *et al.*, 2020).

No entanto, considerando os objetivos desta pesquisa, os valores de tenacidade à fratura obtidos das composições com adição de AlNbO_4 apresentaram aumento significativo em relação à amostra de referência e também está em concordância com valores conhecidos na literatura para alumina pura. Em certas aplicações, a presença de poros pode contribuir para a deflexão das trincas. Quando uma trinca encontra um poro, ela pode mudar de direção, aumentando o caminho da fratura e, portanto, a energia necessária para a propagação da trinca e, conseqüentemente, aumentar a tenacidade à fratura (Evans, 1990; Karandikar *et al.*, 2009).

A tenacidade à fratura é uma propriedade do material analisada sob baixa taxa de deformação e muito importante para armaduras balísticas. As amostras Al.16 apresentaram valor médio de $3,2 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$; já as amostras 5NB.13 e 5NB.14 apresentaram valores de $4,3 \pm 0,6$ e $5,3 \pm 0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, respectivamente. Mesmo com menor densificação a tenacidade à fratura se mostrou melhor indicando que essa propriedade não teve relação direta com densificação. Segundo Lube *et al.* (2007), a tenacidade à fratura da alumina é $3,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.

Marques (2006) cita que a tenacidade à fratura de uma alumina sinterizada com densidade relativa de 99,5% varia entre 3,8 e 3,9 MPa.m^{0.5}. Medvedovski (2010) avaliou aluminas de uso balístico com tenacidade entre 3,0 e 3,4 MPa.m^{0.5} independentes da pureza das aluminas testadas. O valor de tenacidade à fratura da alumina pura está na faixa encontrada usualmente na literatura; já os valores atingidos pelas amostras com adição de niobato de alumínio são significativamente maiores aos reportados na literatura para aluminas utilizadas em aplicações balísticas. Um dos principais desafios dos materiais cerâmicos para uso balístico é o aumento da tenacidade à fratura, que permite a obtenção de um material menos frágil e mais resistente aos impactos; esse objetivo foi alcançado nesta pesquisa, visto que a tenacidade à fratura melhorou em até 64% com a adição da fase niobato de alumínio.

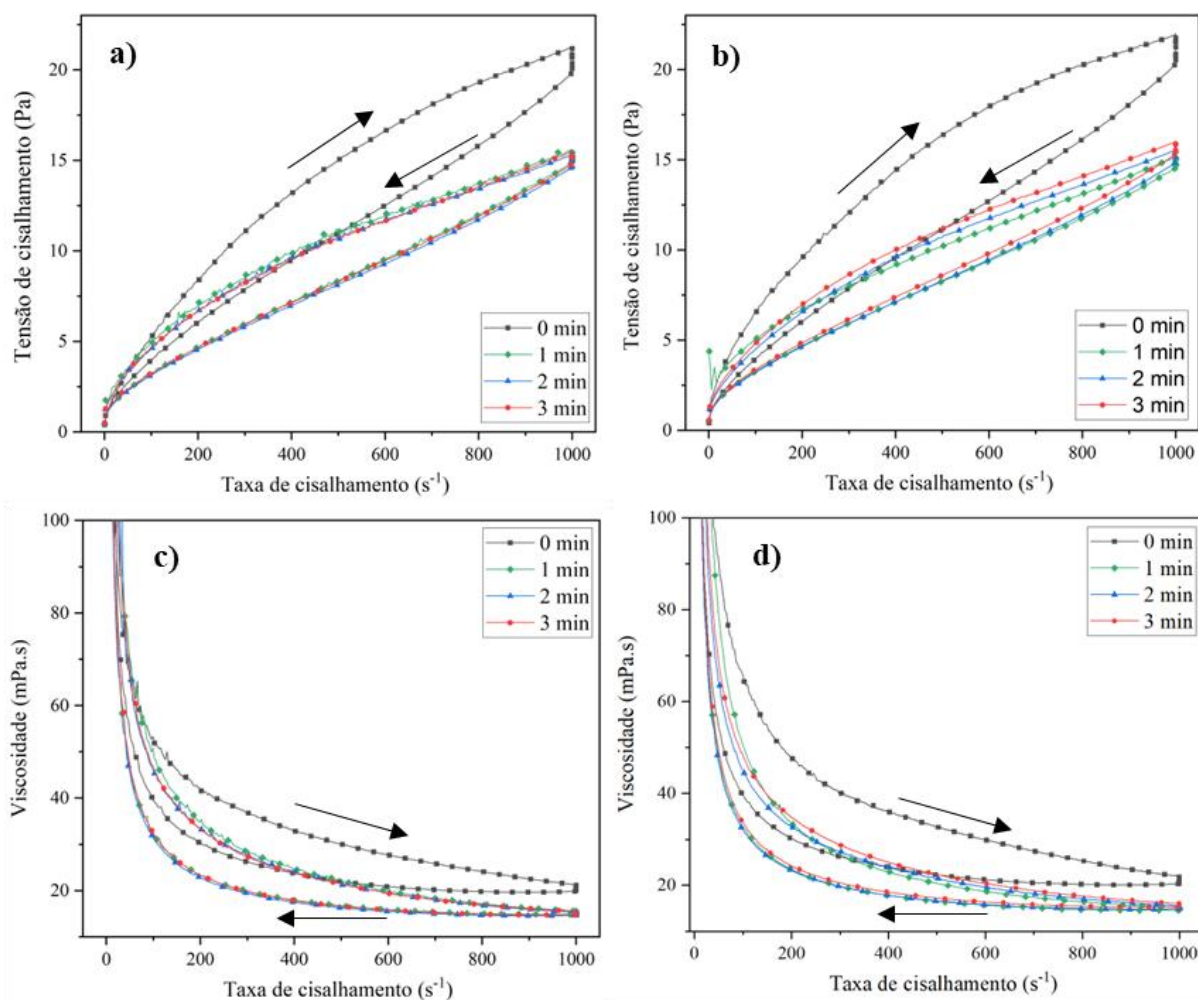
Com base nestes resultados é possível afirmar que a adição de 5 %vol. da fase nanoestruturada de niobato de alumínio gerou um processo de deflexão nas trincas e alterou o modo de fratura da matriz de alumina de transgranular para intergranular, o que aumenta a absorção de energia e impede a propagação rápida de trincas; esse mecanismo reflete no aumento significativo da tenacidade à fratura do material. Essa alteração no comportamento de fratura confirma que este material é promissor para aplicações em proteção balística.

5.5.2 Compósitos de alumina com adição de espodumênio-β e eucryptita

O intuito principal da adição das fases nanoestruturadas de aluminossilicato de lítio é gerar tensões de compressão na interface da alumina com os aluminossilicatos de lítio, devido às diferenças de CET entre essas fases cristalinas. Essa e outras caracterizações serão analisadas e discutidas neste subitem.

A Figura 39 apresenta o estudo reológico dos compósitos de alumina com adição de espodumênio-β e eucryptita. O comportamento entre ambas as amostras é semelhante; as curvas de fluxo, imagens a) e b) da Figura 39, mostram diminuição da tixotropia quando se aplica sonicação nas suspensões. As suspensões cerâmicas sem sonicação, observada no instante 0 s, exibem uma notável tixotropia, evidenciada pela diferença de comportamento entre o aumento e a diminuição da tensão de cisalhamento. À medida que a suspensão é submetida a um crescente tempo de dispersão por ondas sônicas, essa tixotropia diminui até se estabilizar no tempo de 2 e 3 min; assim como nas amostras com adição de AlNbO₄, o tempo de 3 min de sonicação também foi o escolhido para ser aplicado antes da colagem da suspensão cerâmica, para que a suspensão esteja melhor dispersa e estável.

Figura 39 - Curvas de fluxo para as suspensões cerâmicas com diferentes tempos de sonicação: a) amostra 5ES b) amostra 5EU. E curvas de viscosidade c) amostra 5ES; d) amostra 5EU.



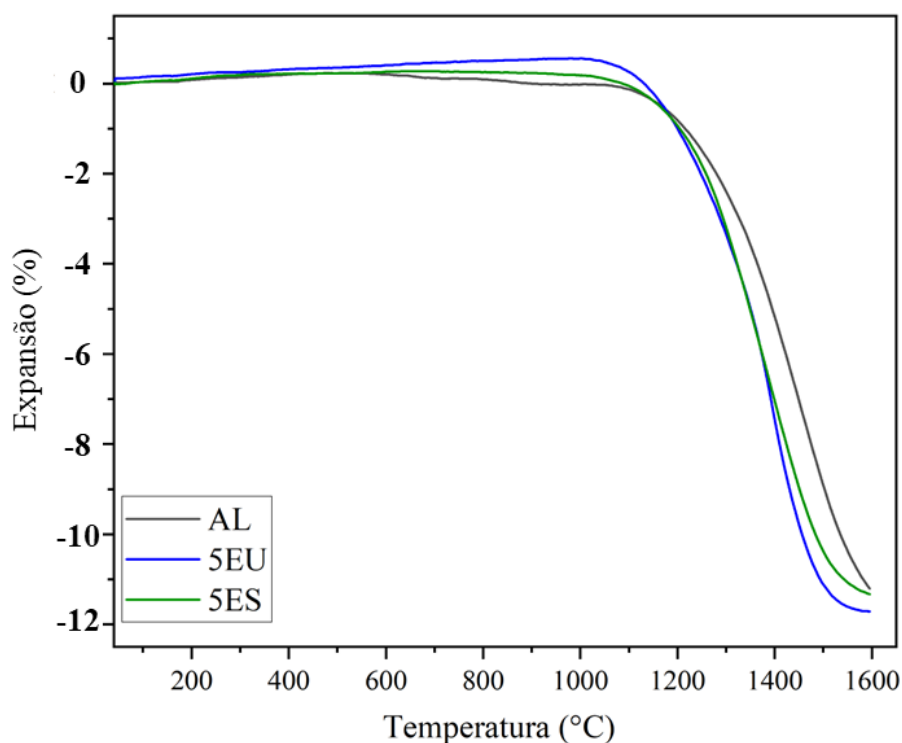
Fonte: A autora (2024).

As curvas de viscosidade, imagens c) e d) da Figura 39, apresentam diminuição na viscosidade conforme se aumenta a taxa de cisalhamento. Nesse caso, o valor da viscosidade depende da taxa de cisalhamento e este valor diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Portanto, não é possível considerar um valor absoluto de viscosidade, como é o caso dos fluidos newtonianos (Suárez *et al.*, 2022). Isto se deve à presença de pseudoestruturas nas suspensões que podem ser facilmente quebradas por tensões de cisalhamento (Tsetsekou; Agrafiotis; Miliadis, 2001). Uma viscosidade relativamente baixa e uma resposta elástica aceitável de uma suspensão só podem ser alcançadas se existir um estado ótimo de dispersão das partículas. Ambas as amostras apresentaram comportamentos bem semelhantes. Pode-se concluir que a adição da nanopartícula de espodumênio- β e eucryptita não influenciaram

significativamente na viscosidade da suspensão, visto que as curvas se assemelham ao comportamento reológico da alumina pura (imagens a) e c) da Figura 31).

O comportamento térmico foi avaliado por intermédio de dilatometria óptica (Figura 40), a fim de se determinar o efeito da adição das nanopartículas de aluminossilicato de lítio na sinterização da alumina e estipular temperaturas e tempos mais adequados para a sinterização.

Figura 40 - Análise dilatométrica das amostras AL, 5ES e 5EU com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1600 °C.



Fonte: A autora (2024).

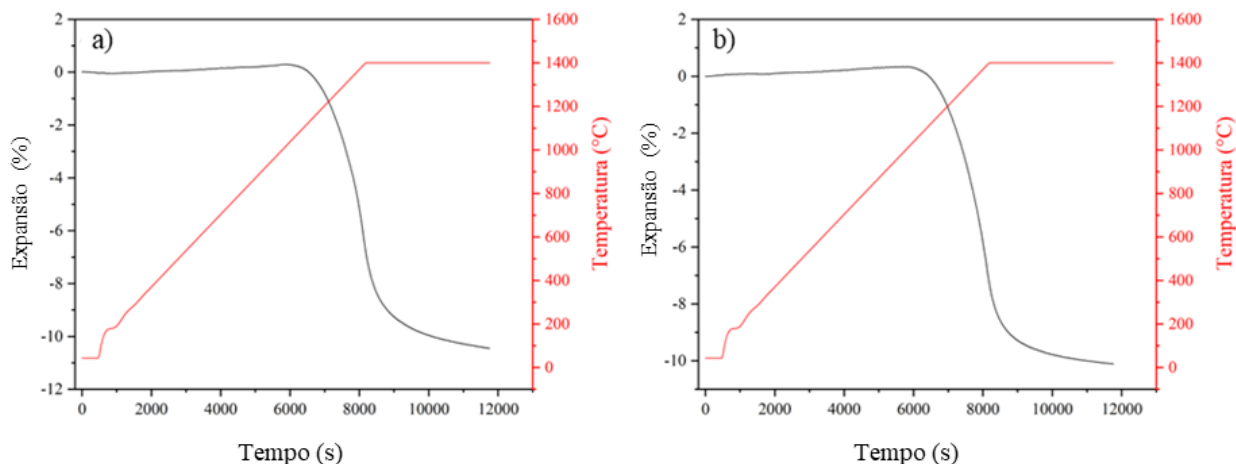
Na Figura 40 é possível se observar a expansão do corpo de prova em função do aumento da temperatura. A adição de 5 % vol. de espodumênio-β e 5 % vol. eucryptita provocou uma leve diminuição na temperatura de início da contração (cerca de 30 °C). Para a alumina sem aditivo, a contração se inicia a cerca de 1100 °C, enquanto para a alumina com adição de 5 % vol. de aluminossilicato de lítio (espodumênio-β ou eucryptita), a contração se inicia por volta de 1170 °C.

Vale ressaltar que a forma de processamento empregado neste estudo se difere das convencionalmente encontradas na literatura, pois comumente os estudos envolvem a adição de vidros, que após o tratamento térmico, cristalizam as fases de aluminossilicato de lítio (pelo processamento de obtenção de uma vitrocerâmica). Como exemplo, as fases vitrocerâmicas são

adicionadas à matriz de alumina, formando compósitos cerâmicos com propriedades mecânicas aprimoradas (Fabris, 2017; Milak, 2014).

Para obter informações mais precisas sobre o material antes de especificar as temperaturas de sinterização, foi realizada uma análise dilatométrica adicional (Figura 41). O ensaio seguiu uma programação de aumento controlado de temperatura a 10 °C/min até a temperatura máxima pré-definida, com base na primeira derivada da curva de dilatométrica apresentada na Figura 42. A temperatura de 1400 °C foi determinada como a de maior taxa de sinterização, conforme indicado pela primeira derivada, tanto para a amostra com adição de eucryptita quanto para a amostra com adição de espodumênio-β.

Figura 41 - Ensaio dilatométrico com tempo de permanência de 1 h no patamar. a) amostra 5ES, b) amostra 5EU.



Fonte: A autora (2024).

A Figura 41 apresenta as amostras 5ES e 5EU submetidas a um aquecimento controlado de 10 °C/min até 1400 °C, e permanência por 1 h nessa temperatura. Foi possível concluir que a amostra de alumina com adição de 5EU atinge máxima densificação em menor tempo que a amostra com adição de espodumênio-β. A amostra 5ES inicia a retração na temperatura de 1080 °C e ao atingir a máxima temperatura de 1400 °C já havia retraído 6,5%, ao fim de 1 h na temperatura de 1400 °C a amostra 5ES apresentou retração de 10,5%, não demonstrando estabilização ao término do ensaio, ou seja, apresenta uma contínua contração sem alcançar a densificação completa. Já a curva de retração linear em função da temperatura da amostra 5EU, mostrada na imagem b) da Figura 41, apresenta início de retração na temperatura de 1050 °C e ao atingir a máxima temperatura de 1400 °C já apresenta 7,4% de retração, a partir de 52 min

na máxima temperatura a amostra começa a apresentar estabilidade na retração, retraindo 10,3% ao fim do ensaio.

Com base nas análises realizadas a partir dos ensaios de dilatometria, os valores de patamar de sinterização selecionados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições de sinterização adotadas para as amostras com adição de espodumênio- β e eucryptita.

Formulação	Temperatura de sinterização (°C)	Patamar de sinterização (min)
AL.16	1600	120
5ES.14	1400	60
5ES.15	1500	35
5EU.14	1400	60
5EU.15	1500	35

Fonte: A autora (2024).

A Tabela 13 apresenta os dados de densidade real, de densidade aparente e de densificação das amostras sinterizadas nas condições mostradas na Tabela 12. Quando um aditivo é adicionado à matriz de alumina com um ponto de fusão mais baixo, espera-se que ocorra durante a sinterização a formação de uma fase líquida, esta é responsável pelo preenchimento dos poros e aproximação das partículas de alumina (Milak, 2014). No entanto, a amostra AL.16 sinterizada a 1600 °C por 2 h apresentou maior de densificação em relação ao restante das amostras.

Dentre as amostras 5ES e 5EU, sinterizadas nas mesmas condições, as amostras com adição de espodumênio- β apresentaram maior densificação que aquelas com adição de eucryptita. Em relação à temperatura de sinterização, as amostras sinterizadas a 1500 °C apresentaram maior densificação, embora o patamar tenha sido menor, do que as amostras sinterizadas a 1400 °C por 60 min. As amostras 5ES.15, sinterizada a 1500 °C por 35 min apresentaram 95,33% de densificação, enquanto as amostras 5ES.14 apresentaram 94,35% de densificação. As amostras com adição de eucryptita apresentaram densificação de 92,50% quando sinterizadas a 1400 °C por 1 h e 93,25% quando sinterizadas a 1500 °C por 35 min. É um fato conhecido que o aumento da porosidade está associado a maior retração de queima (Fabris, 2017). Neste sentido, a utilização de um material aditivo pode colaborar com a diminuição da temperatura e do patamar de sinterização e, conseqüentemente, no aumento da densificação: porém, neste caso e nestas condições, a densificação diminuiu, provavelmente

devido a algum defeito microestrutural ou dificuldade de liberação de orgânicos. Essas hipóteses serão discutidas a partir da análise microestrutural.

Tabela 13 - Dados de densidade real (g/cm^3), densidade aparente (g/cm^3) e densificação (%) das composições com adição de aluminossilicato de lítio.

Amostras	ρ_r (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	Densificação (%)
AL.16	3,94±0,01	3,90	99,00
5ES.14	3,86±0,00	3,64	94,35
5ES.15	3,86±0,00	3,68	95,33
5EU.14	3,86±0,00	3,57	92,50
5EU.15	3,86±0,00	3,60	93,25

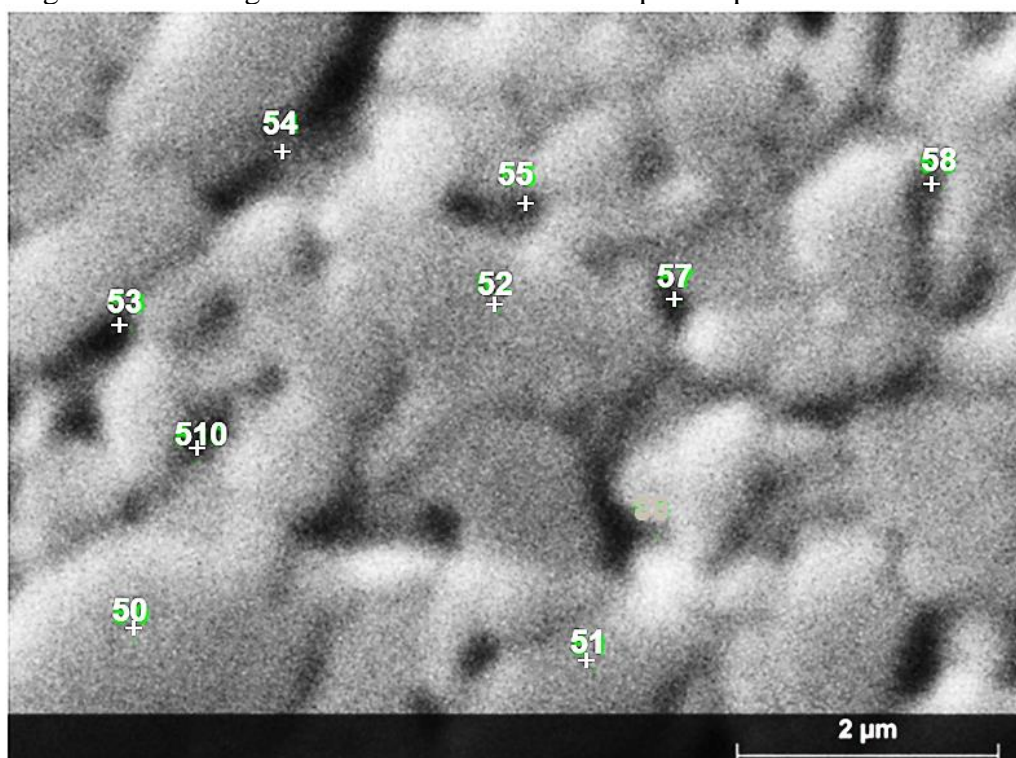
Fonte: A autora (2024).

Mesmo que a densificação tenha diminuída com a adição das fases de aluminossilicato de lítio, vale ressaltar que as temperaturas de tratamento térmico destas amostras foram mais baixas e que o tempo de permanência também foram menores em relação a alumina pura. Além disso, espera-se que as tensões de compressão originadas na matriz de alumina compensem o aumento de porosidade e levem a um aumento de tenacidade à fratura dos compósitos.

A Figura 42, seguida da Tabela 14, apresenta a quantificação dos elementos químicos na amostra 5EU.14. Esses dados foram obtidos por meio de mapeamento de elementos realizado por EDS a partir de uma imagem de MEV. Essa análise é fundamental para esclarecer a dispersão das nanopartículas de aluminossilicato de lítio adicionadas à matriz de alumina.

Como já foi demonstrado anteriormente, os compósitos são formados pelas fases cristalinas alumina e aluminossilicato de lítio. O lítio, como outros elementos leves, não pode ser identificado por EDS, embora esteja presente no material, dado o seu baixo peso atômico (Santos, 2016); por este motivo, apenas o silício é considerado na análise de EDS para se avaliar a dispersão das nanopartículas de aluminossilicato de lítio adicionadas na matriz cerâmica. É possível se observar na Tabela 14 que as medições de silício realizadas tanto no interior do grão (pontos 50, 51 e 52) quanto no contorno do grão de alumina (pontos 54, 55, 57, 58 e 510) apresentam o mesmo valor, considerando-se a precisão da medida. A partir desta análise é possível confirmar que as nanopartículas de aluminossilicato de lítio foram distribuídas de forma homogênea ao longo da matriz de alumina, concentrando-se principalmente nos contornos de grão.

Figura 42 - Micrografia da amostra 5ES.14 com pontos para análise elementar.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 14 - Análise elementar por EDS da amostra 5EU.14.

Pontos	Elementos		
	Al	O	Si
50	52,3	47,2	0,5
51	52,4	47,1	0,5
52	52,3	47,2	0,5
53	51,7	47,6	0,7
54	51,9	47,2	0,9
55	51,8	47,3	0,9
57	51,9	47,2	0,9
58	52,0	47,2	0,8
510	51,9	47,2	0,9

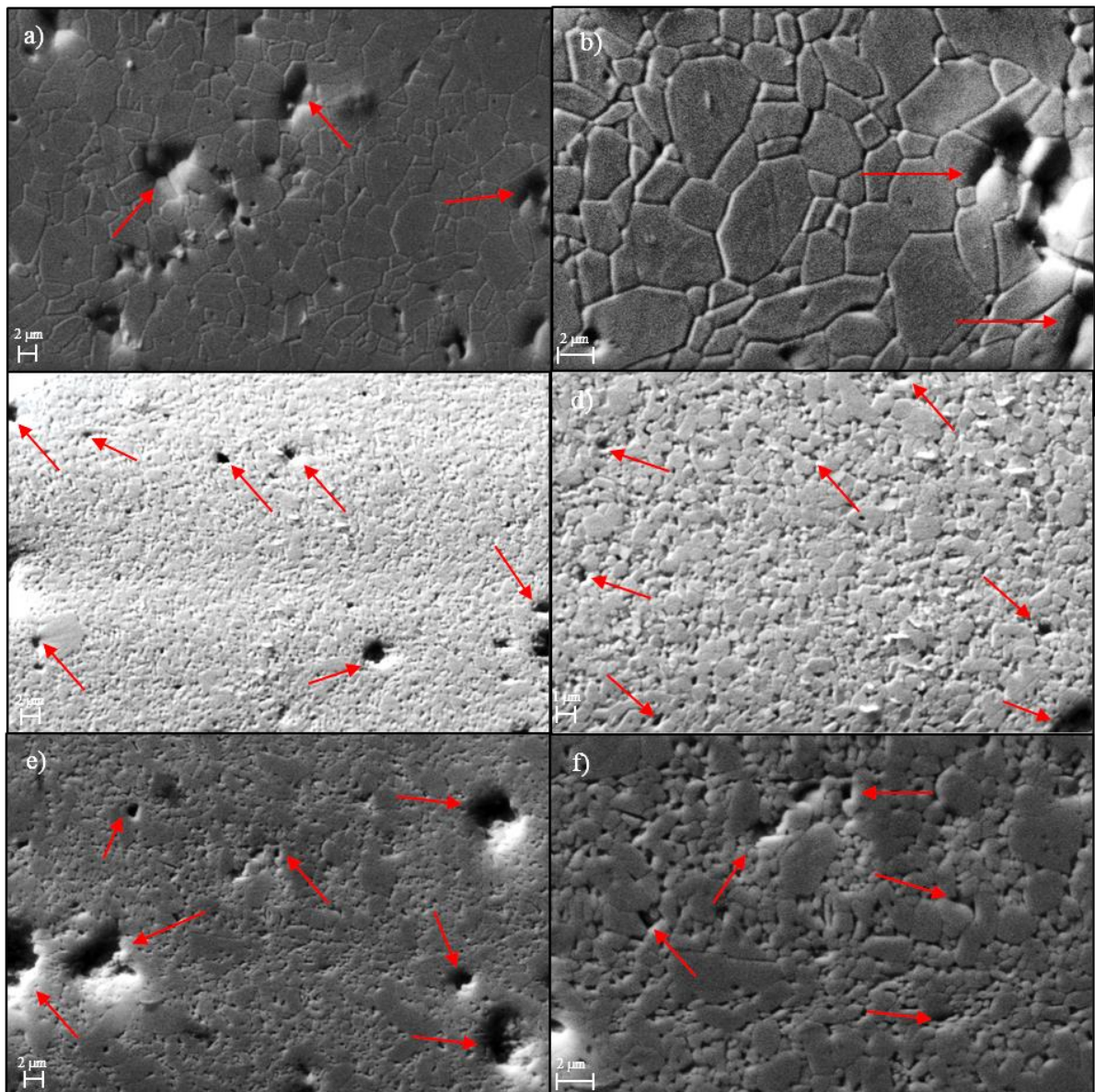
Fonte: A autora (2024).

Para melhor avaliar a diferença na microestrutura, tamanho, formato dos grãos, defeitos e porosidade das amostras de alumina pura para com as amostras com adição aluminossilicato de lítio, a Figura 43 apresenta as micrografias das amostras AL.16, 5ES.14 e 5ES.15 e a Figura 44 apresenta as micrografias das amostras AL.16, 5EU.14 e 5EU.15 polidas e tratadas

termicamente para revelação dos grãos com ampliação de 5.000 e 10.000 vezes, as setas em vermelho indicam defeitos microestruturais.

Nas imagens a) e b) da Figura 43, é possível visualizar uma estrutura bem densificada com pouca porosidade aparente (densificação de 99,0%), ou seja, baixíssima porosidade residual. As flechas indicam alguns defeitos decorrentes do processamento de conformação. A micrografia da alumina pura apresenta grãos de formato alongados e grosseiros, com grande variação nos tamanhos de grão. O tamanho médio do grão da amostra AL.16 é de $2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$, variando de $1,1 \mu\text{m}$ até $6,5 \mu\text{m}$.

Figura 43 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 5ES.14 com ampliação de 5 K; d) 5ES.14 com ampliação de 10 K; e) 5ES.15 com ampliação de 5 K; f) 5ES.15 com ampliação de 10 K.



Fonte: A autora (2024).

A morfologia das amostras com adição das nanopartículas de aluminossilicato de lítio apresentam grãos mais arredondados, mesmo com a temperatura de sinterização sendo 100 e 200 °C menores e com tempo de patamar também menor. As imagens c) e d) da Figura 43 mostram a morfologia da amostra de alumina com adição de 5 % vol. da fase espodumênio- β sinterizada a 1400 °C por 1 h com ampliação de 5.000 e 10.000 X, respectivamente. A morfologia dos grãos é muito diferente da morfologia apresentada pela alumina sem adição do aluminossilicato de lítio; os grãos são bem menores, com tamanho médio e $0,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$, e homogêneos, com formato mais arredondado. Na ampliação com 5.000 vezes, é possível se visualizar defeitos com tamanhos de 1,5 a 3 μm . Na ampliação de 10.000 vezes, observa-se melhor a porosidade da amostra, sendo de tamanho e forma não uniformes e distribuição irregular; a densificação para a amostra 5ES.14 foi de 95,59%.

Nas imagens e) e f) da Figura 43, os grãos são visualmente maiores que a amostra 5ES.14, com tamanho médio de $1,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$, o dobro do tamanho da amostra sinterizada a 1400 °C e de formato mais irregulares. Assim, de fato, maior temperatura de sinterização, mesmo que com menor patamar, pode aumentar significativamente o tamanho dos grãos.

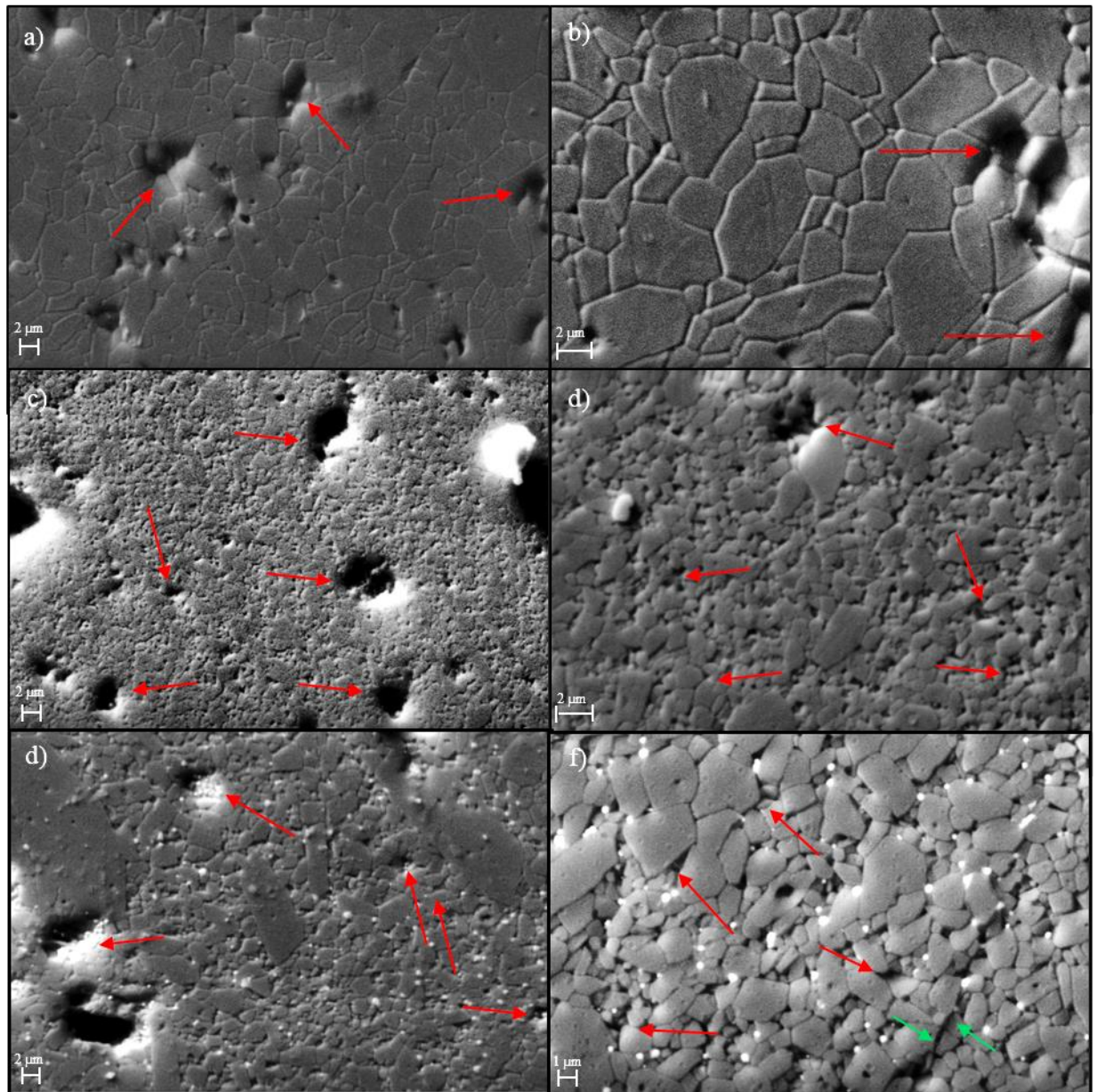
A Figura 44 apresenta as micrografias referentes a alumina e a alumina com adição de eucryptita. As amostras com adição de eucryptita, assim como aquelas com adição de espodumênio- β , exibiram grãos com formato mais arredondados em relação a amostra de alumina pura. Especificamente, a amostra com adição de eucryptita sinterizada a 1400 °C (imagem d) da Figura 44 apresentou um tamanho médio de grão de $0,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Já a amostra sinterizada a 1500 °C mostrou um tamanho médio de grão ainda maior, atingindo $1,2 \pm 0,6 \mu\text{m}$. Em ambas as temperaturas, as amostras apresentaram os mesmos defeitos de conformação e porosidade não uniforme indicadas pelas setas vermelhas.

Durante a sinterização, alguns fatores apresentam influência significativa sobre o crescimento de grão. A porosidade tende a coibir o crescimento de grão, por representar uma barreira ao fluxo de matéria. A fase líquida facilitada pela adição da fase de aluminossilicato de lítio envolve as partículas de alumina, sendo parte da energia do sistema consumida para redução da viscosidade. Assim, enquanto ocorre a aproximação das partículas, devido à tensão superficial do líquido, há pouco crescimento de grão (Fabris, 2017).

Na Figura 44f é ilustrado uma trinca decorrente do ensaio de indentação (representação na cor verde; estas apontam para uma trinca decorrente do ensaio de indentação). É possível observar uma trinca transgranular, ou seja, a trinca ocorre pelo interior dos grãos de alumina,

fraturando-os e aumentando o número de fragmentos gerados na peça cerâmica. A trinca transgranular resulta em menor absorção de energia pela peça (Yuan *et al.*, 2021). A amostra 5EU.15 apresenta alguns pontos esbranquiçados nas micrografias; esses pontos são referentes ao recobrimento de ouro, pois única e exclusivamente nesta amostra a preparação ocorreu iniciando com um recobrimento de ouro, seguindo pelo ataque térmico para revelação dos grãos e, na sequência, passando por outro recobrimento de ouro. Foi realizada uma análise de EDS especificamente neste ponto para confirmação desta informação.

Figura 44 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 5EU.14 com ampliação de 5 K; d) 5EU.14 com ampliação de 10 K; e) 5EU.15 com ampliação de 5 K; f) 5E.15 com ampliação de 10 K.



Fonte: A autora (2024).

A Tabela 15 apresenta os valores médios de porosidade, tamanho médio de grão, módulo de elasticidade, resistência à flexão biaxial, dureza e tenacidade à fratura dos compósitos de alumina. É possível se observar que a amostra de alumina pura (AL.16) sinterizada a 1600 °C por 2 h foi a que obteve as melhores propriedades mecânicas em relação às amostras com adição das nanopartículas de aluminossilicato de lítio. O aumento da porosidade está diretamente ligado à redução da dureza e da resistência à flexão.

Tabela 15 – Propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova com adição de aluminossilicato de lítio.

Amostras	AL.16	5ES.14	5ES.15	5EU.14	5EU.15
Temperatura (°C)	1600	1400	1500	1400	1500
Patamar (min)	120	60	35	60	35
Porosidade (%)	1	4,4	6,7	5,6	4,7
Tamanho de Grão (µm)	2,3±1,2	0,6±0,3	1,2±0,7	0,9±0,4	1,2±0,6
Tamanho do defeito natural de <i>Griffith</i> (µm)	12,4	42,5	31,1	35,9	25,6
Módulo de elasticidade (GPa)	370	350	350	350	350
Flexão biaxial (MPa)	461±53	212±8	285±74	286±41	301±19
Dureza (GPa)	16,2±0,4	11,9±2,1	12,0±1,7	13,3±0,7	12,9±0,4
Tenacidade (MPa·m ^{1/2})	3,2±0,3	2,9±0,5	3,2±0,6	3,4±0,6	3,1±0,5

Fonte: A autora (2024).

As amostras com adição de 5 %vol. de espodumênio-β e 5 %vol. de eucryptita apresentaram maior porosidade em relação à amostra de referência (alumina, AL.16), o que deve ter contribuído para a diminuição dos valores de módulo de elasticidade, resistência à flexão biaxial e dureza. Segundo Callister (2002), a porosidade residual tem um efeito negativo no módulo de elasticidade e dureza de materiais cerâmicos.

O módulo de elasticidade da amostra de referência (AL.16) é de 370 GPa: as demais amostras apresentaram o mesmo valor de 350 GPa. Milak (2017) avaliou o efeito da adição de 5, 10 e 15% de vitrocerâmica do sistema LZSA (Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃) em três aluminas com diferentes tamanhos de partículas (0,5, 1,7 e 2,8 µm), obtidas pelo processo convencional de prensagem e sinterizadas a 1600 °C por 4, 7 e 10 h. Em ambas as aluminas com a adição de 5% da fase de LZSA, os valores máximos de módulo de elasticidade obtidos foram de 290 a 300 GPa e porosidade de 98,2 e 98,8% respectivamente. Já Fabris (2017) estudou o efeito da adição de um vitrocerâmico à base de cordierita (MgO-SiO₂-Al₂O₃) em aluminas com diferentes

tamanhos de partícula (0,5 e 1,7 μm), obtidas pelo processo convencional de prensagem. As amostras com adição de 7% de vitrocerâmica sinterizadas a 1471 °C por 30 min e 1600 °C por 30 min apresentaram valores de 350 e 330 GPa, respectivamente, de módulo de elasticidade e de 205 e 175 GPa de resistência à flexão, ambas as amostras com mais de 99% de densificação. Mesmo empregando uma forma diferente de processamento (prensagem) em relação a este trabalho, os valores obtidos por ambos os estudos estão abaixo dos resultados obtidos por colagem de suspensão. A presença de poros irregulares na alumina é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade pode reduzir em até 20% o módulo de elasticidade (De Souza, 2011).

Krell e Strassburger (2007) avaliaram a resistência balística de armaduras opacas e transparentes e obtiveram valores de dureza entre 7-8 GPa para todas as condições estudadas. Os resultados analisados para vidros balísticos são de aproximadamente 6 GPa e para as aluminas de diferentes purezas os valores estão entre 6 e 14 GPa. Isto significa que todas as composições estudadas estão dentro do limite aplicado para uso em armaduras balísticas e podem ser usadas para este fim.

Em concordância, os dados de porosidade estimada demonstram que a sinterização com fase líquida exerce papel fundamental no processo de preenchimento da porosidade, que por sua vez tem forte influência na deterioração de diversas propriedades mecânicas. A resistência à flexão biaxial caiu de 461 ± 53 MPa na amostra AL.16 para 286 ± 41 MPa na amostra 5EU.15 e 285 ± 74 MPa na amostra 5ES.15; em relação a esta propriedade mecânica, as amostras sinterizadas na temperatura mais alta (1500 °C) por apenas 35 min se mostraram mais resistentes que nas amostras sinterizadas a 1400 °C por 1 h. A dureza apresentou valores idênticos de $12,0 \pm 1,7$ GPa nas amostras 5ES, independente da temperatura de sinterização. Já nas amostras com adição de eucryptita, os valores obtidos foram de $13,3 \pm 0,7$ GPa para a amostra 5EU.14 e de $12,9 \pm 0,4$ GPa para a amostra 5EU.15.

Suares *et al.* (2022) avaliaram compósitos cerâmicos de baixo coeficiente de expansão térmica de aluminossilicato de lítio reforçados com SiC pelo método de colagem. A cerâmica LAS foi obtida a partir de caulinita, carbonato de lítio e uma alumina comercial pelo método de moagem em etanol e tratamento térmico a 900 °C. Os compósitos LAS-nSiC com relação de 75:25 %vol. foram sinterizados a 1430 °C por 2, 4 e 6 h. Os corpos de prova atingiram densificação entre 98,2 a 99,6%, com valores de resistência à fratura entre 144 a 162 MPa, valores de dureza de 6,4 a 6,8 GPa e módulo de elasticidade de 137 a 150 GPa. Os valores obtidos nesta pesquisa foram superiores a este trabalho apresentado.

Todas as amostras com adição das fases de aluminossilicato de lítio apresentaram menor tamanho de grão em relação a alumina pura ($2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$) e as amostras sinterizadas a 1400 °C apresentaram tamanho médio de grãos ainda menor que o das amostras sinterizadas a 1500 °C. A adição das fases de aluminossilicato de lítio e a menor temperatura de sinterização com a presença de fase líquida, pode ter suprimido o crescimento excessivo dos grãos para todas as amostras com adição da fase nanoestruturada de aluminossilicato de lítio (Goswami; Das, 2000). A supressão do crescimento de grão pela adição de LZSA foi observada por Milak (2015). Em seu estudo, a alumina de tamanho de partícula inicial de $0,5 \mu\text{m}$ e sinterizada a 1600 °C por 4 h de patamar apresentou 13,4% de porosidade. A adição de 5 m% de vitrocerâmico do sistema LZSA reduziu a porosidade para 1,2%. As micrografias demonstraram ainda que o aumento no patamar de queima é mais efetivo no aumento do tamanho de grão do que na densidade.

A amostra 5ES.14 apresenta os mesmos defeitos de conformação que as demais amostras, porém essa foi a amostra que apresentou menor tamanho de grão ($0,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$) e, coincidentemente, também foi a amostra que apresentou menor resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura. A diminuição do tamanho de grão pode ser positiva até um limite de tamanho, a partir disso pode ocorrer o mecanismo chamado de *Hall-Petch*. Neste mecanismo, a resistência do material é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho de grão, ou seja, a diminuição do tamanho de grão está diretamente ligada a maior resistência do material (Callister, 2002; Novitskaya *et al.*, 2021).

O tamanho dos defeitos naturais de *Griffith* em cerâmicas de alumina influencia diretamente na resistência do material. Estes defeitos são pequenas fissuras ou defeitos internos relacionados ao processo de fabricação ou à natureza cerâmica (Anderson, 1994). De Noni (2007) estudou as propriedades mecânicas de uma cerâmica por meio das tensões residuais e afirmou que o tamanho dos defeitos naturais afeta diretamente o módulo de elasticidade e a energia de fratura, devido ao estado de tensões microscópicas. As tensões residuais foram formadas pela adição de uma fase de menor CET em relação à matriz cerâmica.

O tamanho do defeito natural de *Griffith* foi calculado com base na resistência à flexão e tenacidade à fratura das amostras. A amostra AL.16 apresentou o menor tamanho de defeito ($12,4 \mu\text{m}$); já a amostra 5ES.14 apresentou o maior defeito natural ($42,5 \mu\text{m}$), o que levou aos menores valores de resistência à flexão biaxial e tenacidade à fratura. A amostra 5EU.15 apresentou a maior resistência à flexão ($301 \pm 19 \text{MPa}$) dentre as amostras com adição das partículas de aluminossilicato de lítio e teve o tamanho de defeito de $25,6 \mu\text{m}$.

O principal objetivo da incorporação das fases de aluminossilicato de lítio na matriz de alumina consistia em avaliar o aumento da tenacidade à fratura, devido ao mecanismo de tensão de compressão no contorno do grão de alumina gerado pela adição da fase com menor coeficiente de expansão térmica; considerando os desvio-padrão, todas as amostras apresentam, estatisticamente, o mesmo valor de tenacidade à fratura, no entanto, as demais propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, dureza e a resistência à flexão diminuíram em comparação com a alumina de referência (AL.16). Isso pode ser explicado devido aos defeitos observados na microestrutura das amostras, segundo observado nas imagens de MEV. O método de conformação adotado (colagem de suspensão) possivelmente não foi eficiente para a eliminação completa da porosidade no processo de secagem, o que impossibilitou também de serem eliminados completamente na sinterização.

A amostra AL.16 atingiu o valor de tenacidade à fratura de $3,2 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; a amostra 5EU.14 mostrou resultado superior, $3,4 \pm 0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, enquanto as amostras 5ES.15 e 5EU.15 apresentaram os valores de $3,1 \pm 0,6$ e $3,1 \pm 0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. Estatisticamente, todas as amostras com adição das nanopartículas obtiveram os mesmos valores de tenacidade à fratura, considerando-se o desvio-padrão.

Os valores de tenacidade à fratura (Tabela 15) de composições com a adição de aluminossilicato de lítio são similares do que os valores conhecidos para alumina pura. Segundo Lube *et al.* (2007), a tenacidade à fratura da alumina é $3,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Marques (2006) cita que a tenacidade à fratura de uma alumina sinterizada com densidade relativa de 99,5% varia entre 3,8 e $3,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, valor acima do obtido neste estudo. Um dos principais desafios dos materiais cerâmicos é o aumento da tenacidade à fratura, que permite a obtenção de um material menos frágil, porém se enquadra em valores obtidos por Medvedovski (2010), que avaliou aluminas de uso balístico com tenacidade entre 3,0 e $3,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, independentemente da pureza das aluminas testadas.

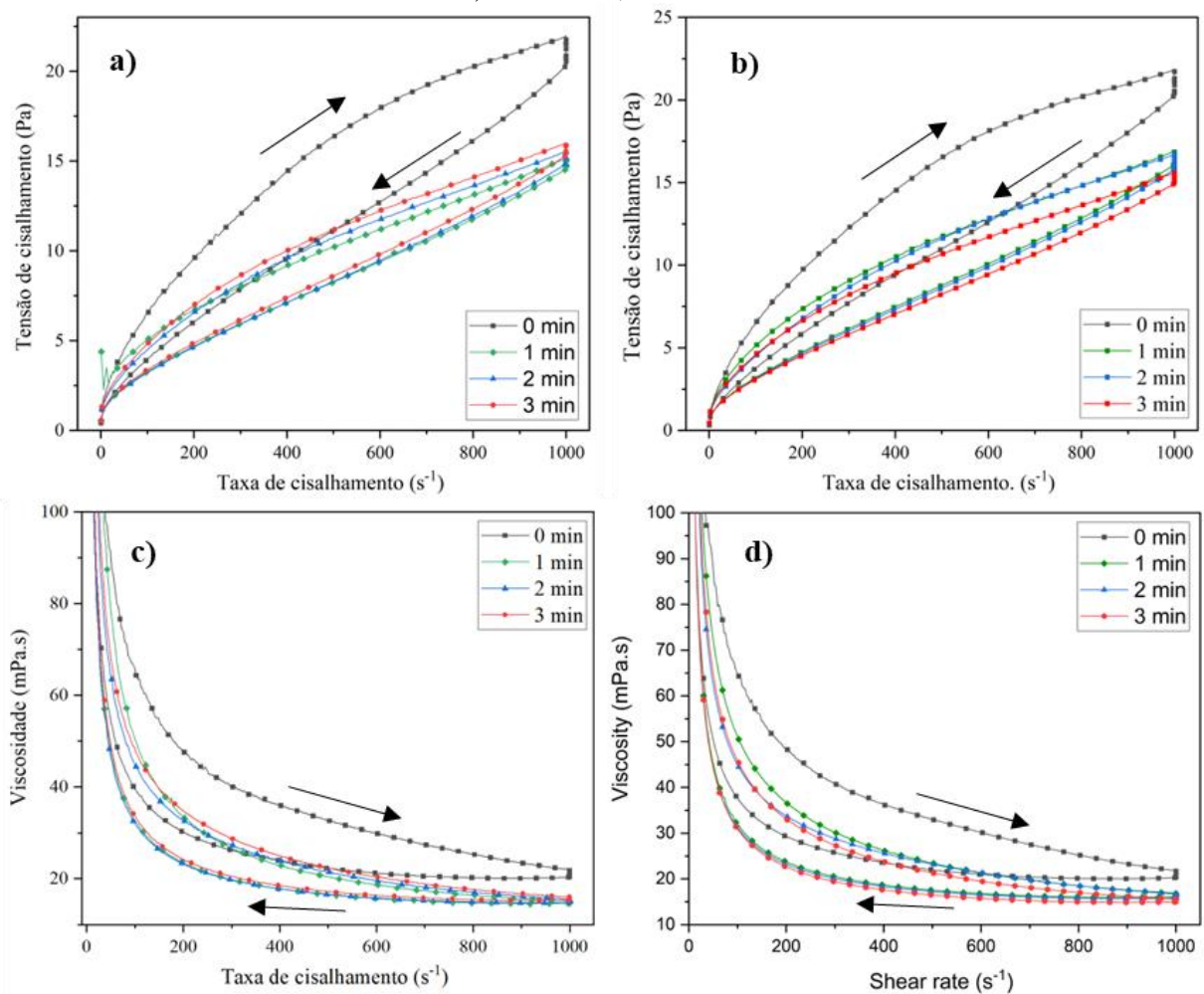
Um estudo avaliou micro-nanocompósitos de alumina com adições de 1 e 5% em volume de SiC obtidos pelo mesmo método de colagem. O tratamento térmico foi feito em um forno de grafite convencional sob atmosfera de argônio a $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Os resultados de tenacidade à fratura mostraram valores de 3,4 e $4,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ para 1 e 5% de adição, respectivamente, e o tamanho médio dos grãos de alumina diminuiu com a adição de SiC (Reveron; Zaafrani; Fantozzi, 2010).

5.5.3 Compósitos de alumina com adição dual das nanopartículas de niobato de alumínio, espodumênio- β e eucryptita

Este item apresenta os resultados e a discussão das amostras de alumina com adições de duas fases nanoestruturadas diferentes juntas. Foram caracterizados corpos de prova de composições contendo 95 % vol. de alumina com adição de 2,5 % vol. da fase espodumênio- β ou de eucryptita e 2,5 % vol. da fase niobato de alumínio. Aqui, o objetivo foi avaliar se o mecanismo de aumento de tenacidade à fratura que cada fase sozinha apresenta pode ocorrer também quando ambas estão inseridas em uma mesma matriz de alumina.

A Figura 45 apresenta o estudo reológico dos compósitos estudados com adição dual das nanopartículas de niobato de alumínio, espodumênio- β e eucryptita.

Figura 45 - Curvas de fluxo das suspensões cerâmicas com diferentes tempos de sonicação: a) amostra 2,5ES/NB e b) amostra 2,5EU/NB, e curvas de viscosidade: c) amostra 2,5ES/NB e d) amostra 2,5EU/NB.

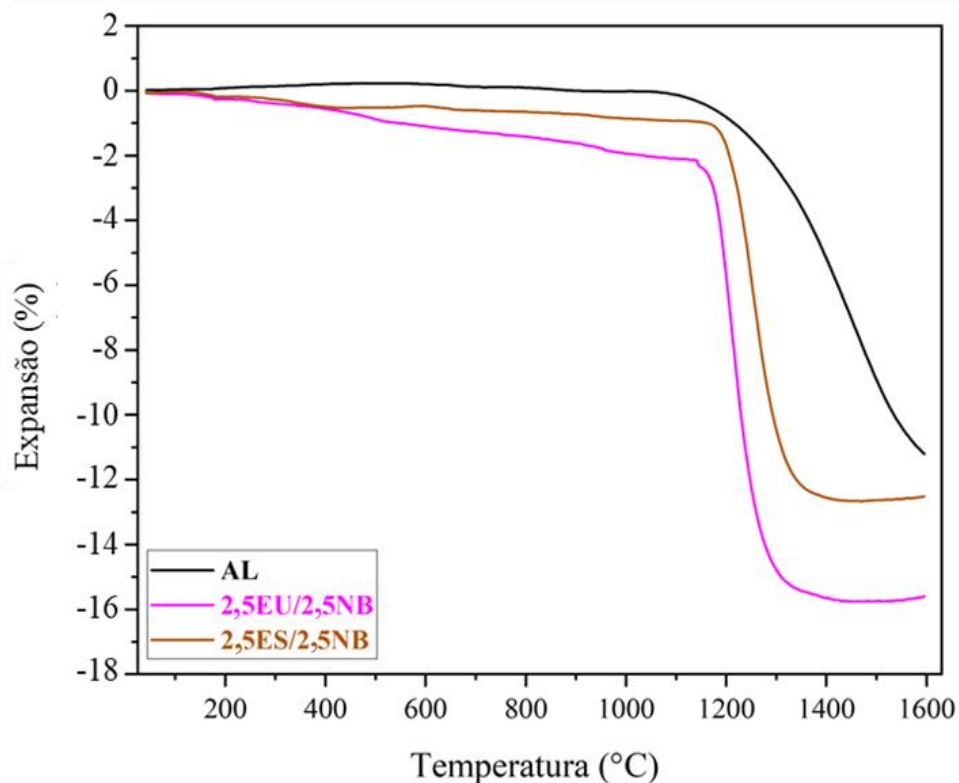


Fontes: A autora (2024).

O comportamento reológico entre ambas as amostras é semelhante, visto que nas imagens a) e b) da Figura 45, as curvas de fluxo mostram diminuição da tixotropia quando se aplica tempos de sonicação nas suspensões. As suspensões cerâmicas sem sonicação ($t = 0$ min) apresentam tixotropia, evidenciada pela diferença de comportamento entre o aumento e a diminuição da tensão de cisalhamento. As curvas de viscosidade, imagens c) e d) da Figura 45, apresentam diminuição na viscosidade conforme aumenta a taxa de cisalhamento. Ambas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes.

O comportamento térmico foi avaliado por intermédio de dilatometria óptica, a fim de se determinar o efeito da adição combinada das nanopartículas de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio na sinterização da alumina e estipular temperaturas e tempos adequados de sinterização. A Figura 46 mostra o resultado do ensaio de dilatometria das composições estudadas.

Figura 46 - Análise dilatométrica das amostras AL, 2,5ES/NB e 2,5EU/NB com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



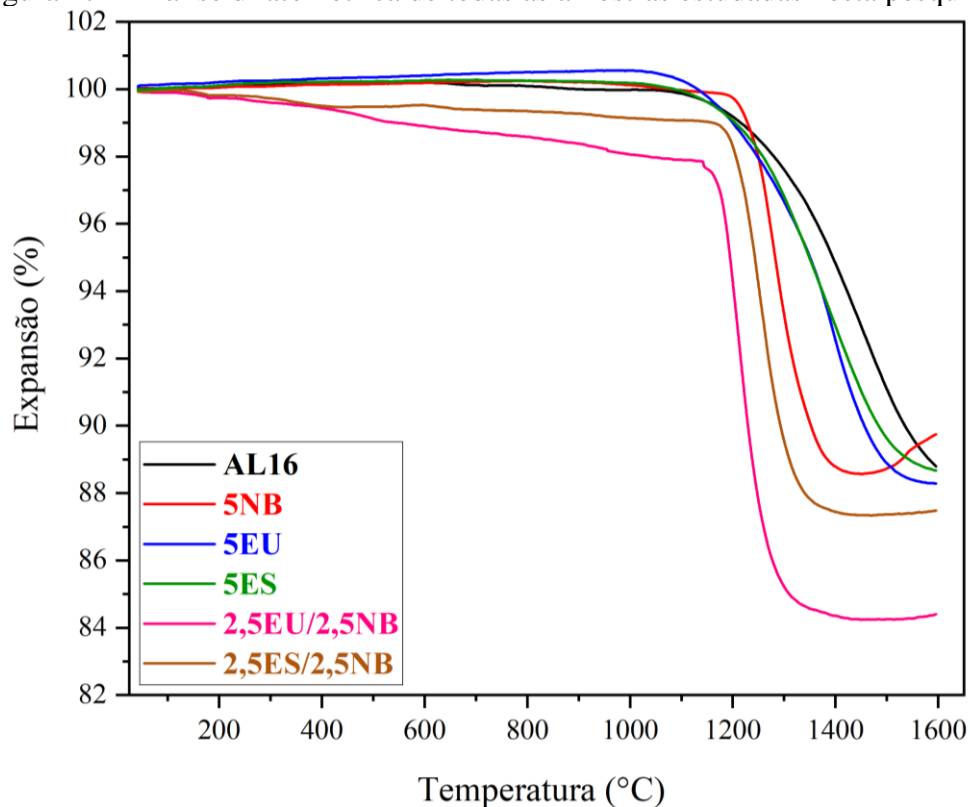
Fontes: A autora (2024).

As amostras com adição de ambas as nanopartículas apresentaram maior máxima retração linear e menor temperatura de máxima retração linear em relação às composições anteriormente estudadas. Ambas as amostras mostram temperaturas bem definidas de início de sinterização e

de máxima retração linear, diferente do comportamento visto nas amostras apenas com adição de aluminossilicato de lítio. A amostra 2,5EU/NB tem início de contração na temperatura de 1150 °C e atinge a máxima retração linear na temperatura de 1390 °C, com retração linear máxima de 15,6%. A amostra 2,5ES/NB tem início de contração na temperatura de 1180 °C e atinge a máxima retração linear a cerca de 1400 °C, com retração linear máxima de 12,7%. Assim, claramente, percebe-se que a adição combinada de niobato de alumínio e aluminossilicato de lítio reduziu a temperatura de sinterização da alumina e aumentou a máxima retração linear produzindo um efeito sinérgico.

Somente a título de comparação, a Figura 47 apresenta a curva dilatométrica de todas as amostras deste estudo juntas, em que é possível se observar que cada formulação apresentou um comportamento de densificação diferente.

Figura 47 - Análise dilatométrica de todas as amostras estudadas nesta pesquisa.



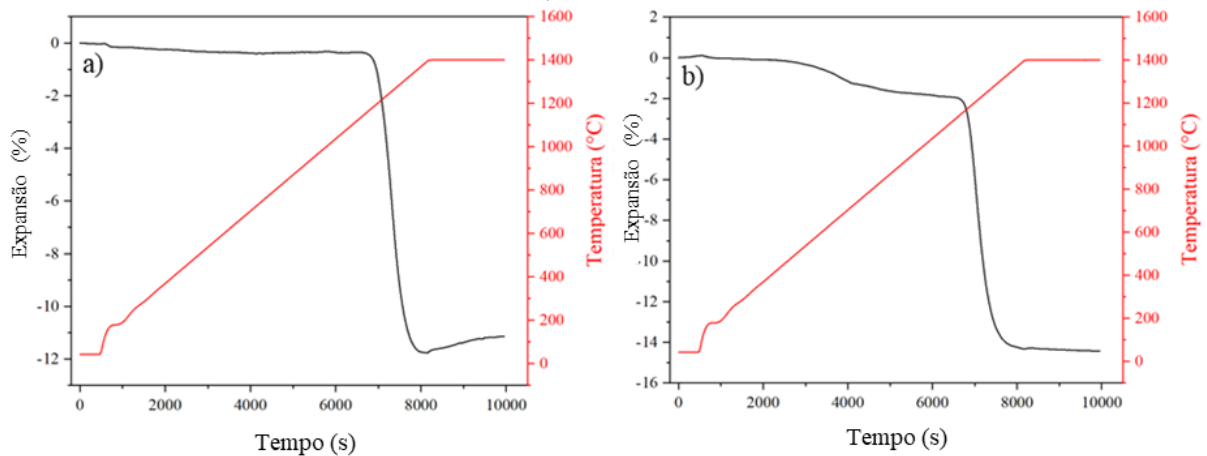
Fontes: A autora (2024).

É interessante observar que as curvas com adição apenas das fases nanoestruturadas de aluminossilicato de lítio apresentam um comportamento semelhante ao da amostra de alumina pura. Já as amostras que contêm niobato de alumínio apresentam uma temperatura específica de início de contração e um aumento brusco de retração até atingirem a máxima retração linear,

mesmo como nas amostras com apenas 2,5 %vol. de adição de AlNbO_4 , o que não foi possível observar nas amostras AL, 5ES e 5EU. As amostras 2,5ES/NB e 2,5EU/NB foram as que apresentaram maior retração linear e menor temperatura para se obter a máxima retração linear.

Com base nos dados da Figura 46 e para obter informações mais precisas para se especificar as temperaturas de sinterização, uma análise dilatométrica complementar foi realizada, imagens a) e b) da Figura 48; aqui, o ensaio seguiu uma programação de aumento controlado de temperatura a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura máxima pré-definida de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e permaneceu neste patamar por 1 h para se avaliar o tempo necessário para que a máxima retração linear da amostra fosse alcançada. De acordo com a primeira derivada realizada na curva das amostras 2,5ES/2,5NB e 2,5EU/2,5NB, a temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ foi a selecionada como a de maior taxa de sinterização de ambas as amostras. Essa análise não foi realizada para a amostra de alumina pura devido às limitações do equipamento em se trabalhar em temperaturas elevadas.

Figura 48 - Ensaio dilatométrico com tempo de permanência de 1 h no patamar. a) amostra 2,5ES/NB, b) amostra 2,5EU/NB.



Fontes: A autora (2024).

A amostra 2,5ES/NB, imagem a) da Figura 48, apresenta início de retração linear antes mesmo de atingir a temperatura máxima do ensaio; o corpo de prova iniciou sua retração linear em $1140\text{ }^\circ\text{C}$ e ao atingir a temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, o corpo de prova já apresentou máxima retração linear (11,8%) e início de expansão. Com base nessas informações, pode-se concluir que uma curva de sinterização sob a condição de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h não é adequada para a amostra ensaiada, podendo implicar no crescimento dos grãos de alumina e defeitos no material, o que

resultaria em redução dos valores das propriedades mecânicas. O tempo de permanência de 35 min na temperatura de 1400 °C é suficiente para obter a maior taxa de densificação.

A amostra 2,5EU/NB, imagem b) da Figura 48, apresenta início de retração em 1130 °C e, ao atingir a temperatura de 1400 °C, a amostra também já tem atingido a máxima retração linear (14,3%); diferentemente da amostra 2,5ES/NB, essa amostra não apresentou expansão. Com base nessas informações, pode-se concluir que uma curva de sinterização sob a condição de 1400 °C por apenas 35 min é suficiente obter a maior taxa de densificação.

Com base nas informações obtidas dos ensaios de dilatométrica, a Tabela 16 mostra as condições de sinterização adotadas para os corpos de prova com adição conjunta das fases nanométricas de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio.

Tabela 16 - Condições de sinterização adotadas.

Formulação	Temperatura de sinterização (°C)	Patamar de sinterização (min)
AL.16	1600	120
2,5ES/NB.13	1300	60
2,5ES/NB.14	1400	35
2,5EU/NB.13	1300	60
2,5EU/NB.14	1400	35

Fonte: A autora (2024).

As densidades dos corpos de prova após a sinterização estão apresentadas na Tabela 17. Com base na densidade aparente e na densidade real das amostras, a maior densificação foi obtida para a alumina sem adição de nanopartículas (99,0%).

Tabela 17 - Dados de densidade real (g/cm³), densidade aparente (g/cm³) e densificação (%) das composições com adição de niobato de alumínio e aluminossilicato de lítio.

Amostras	ρ_a (g/cm³)	ρ_r (g/cm³)	Densificação (%)
AL.16	3,90±0,01	3,94	99,00
2,5ES/NB.13	3,69±0,00	3,92	94,15
2,5ES/NB.14	3,63±0,00	3,92	92,60
2,5EU/NB.13	3,75±0,00	3,92	95,65
2,5EU/NB.14	3,71±0,01	3,92	94,65

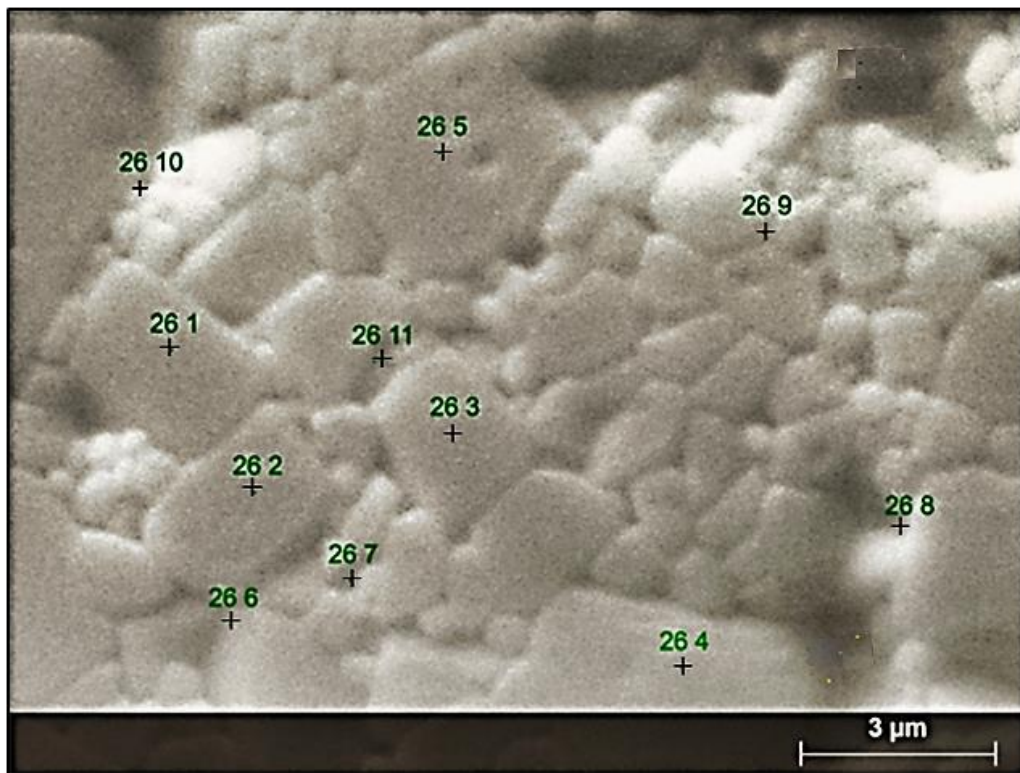
Fontes: A autora (2024).

Com temperatura e tempo de sinterização significativamente menores, as amostras com adição das nanopartículas apresentaram 95,65 e 94,65% de densificação, para as amostras

2,5EU/NB sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1300 e 1400 °C, mostrando que a amostra sinterizada na menor temperatura e com o maior tempo de patamar (1 h) teve maior densificação. O mesmo aconteceu com as amostras de 2,5ES/NB; a amostra sinterizada na menor temperatura (1300 °C) apresenta maior densificação (94,15%) do que a amostra sinterizada na maior temperatura (92,60%).

A Figura 49 apresenta a quantificação dos elementos químicos na amostra 2,5EU.13. Esses dados foram obtidos por meio de mapeamento de elementos realizado por EDS a partir de uma imagem de MEV. Os elementos Al, O, Si e Nb foram medidos em determinadas regiões. Essa análise é importante para elucidar a dispersão das nanopartículas de niobato de alumínio e aluminossilicato de lítio adicionadas à matriz de alumina.

Figura 49 - Micrografia da amostra 2,5EU.13 com pontos para análise elementar.



Fontes: A autora (2024).

Nesta amostra os elementos ouro e nióbio se confundem na quantificação, devido à linha de energia de ambos serem muito próximas (nióbio: $L\alpha$ 2,66 – ouro: $L\alpha$ 2,121); conseqüentemente, a quantificação realizada não é real, mas serve de indicativo da dispersão dos elementos na matriz. Nesta amostra não houve diferença significativa da quantidade do

elemento medido no interior e nos contornos de grãos, demonstrando que as nanopartículas de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio estão bem dispersos na matriz de alumina.

A Tabela 18 apresenta a análise elementar pontual realizada a partir de cada um dos pontos mostrados na Figura 49. Os pontos 261, 262, 263, 264 e 265 foram feitos na região interna dos grãos de alumina, o restante dos pontos foram feitos nos contornos de grão da alumina, de modo a se analisar a variação da quantidade dos elementos presentes das nanopartículas.

Tabela 18 - Análise elementar por EDS da amostra 2,5EU.13.

Pontos	Elementos			
	Al	O	Si	Nb
261	49,5	35,6	0,6	14,3
262	48,4	35,8	0,5	15,3
263	50,5	33,8	0,5	15,2
264	49,6	35,2	0,4	14,8
265	48,2	36,4	0,6	14,8
266	49,4	35,6	0,4	14,6
267	47,7	37,1	0,4	14,8
268	50,1	34,3	0,5	15,1
269	49,2	33,2	0,2	17,4
2610	50,1	35,1	0,2	14,6
2611	49,8	34,4	0,4	15,2

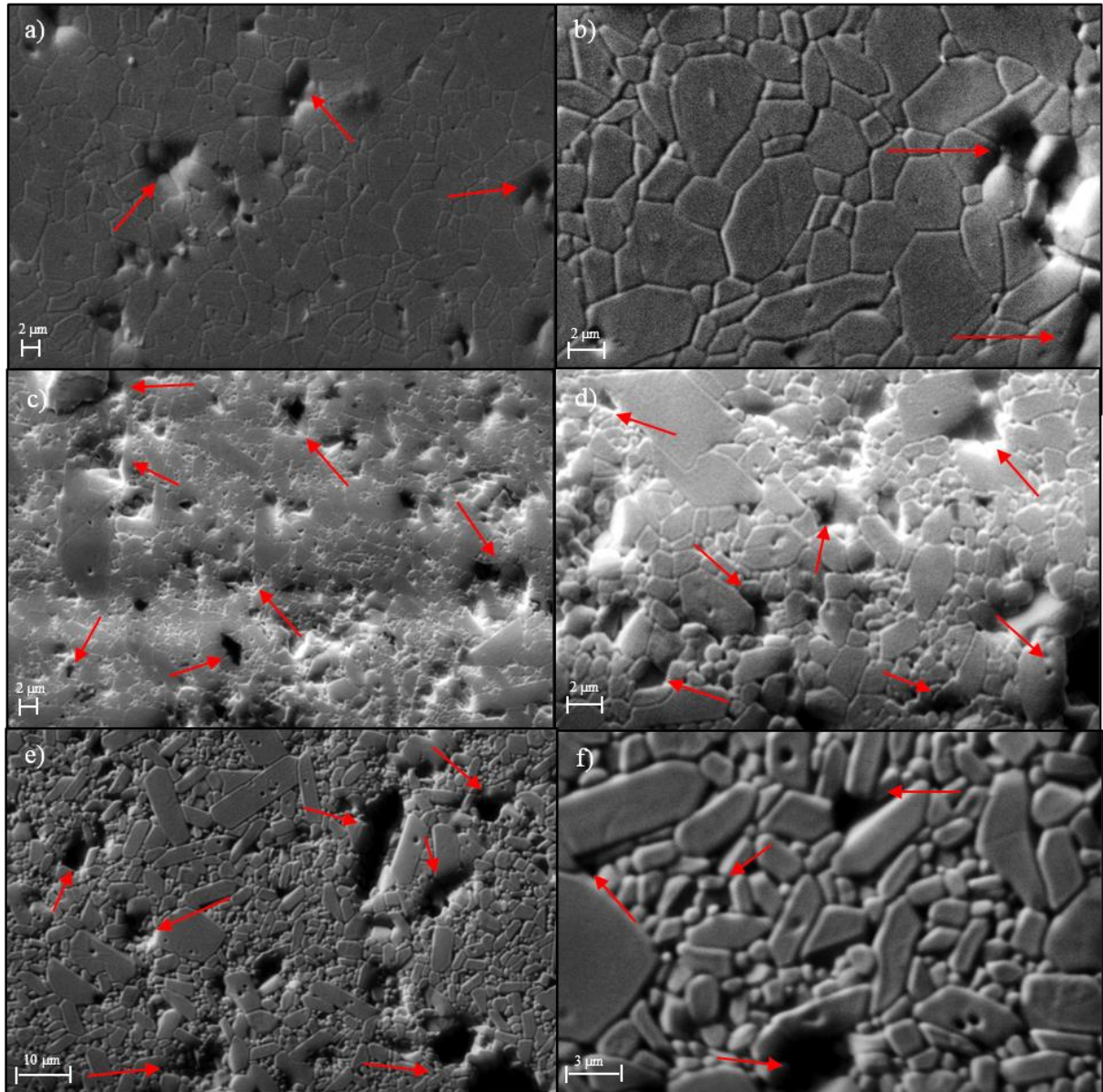
Fontes: A autora (2024).

Para melhor avaliar a diferença na microestrutura, tamanho, formato dos grãos, defeitos e porosidade das amostras de alumina pura em relação às amostras com adição de AlNbO_4 e aluminossilicato, a Figura 50 apresenta as micrografias das amostras AL.16, 2,5ES/NB polidas e atacadas termicamente para revelação dos grãos com ampliação de 5.000 e 10.000 X, as setas em vermelho indicam defeitos microestruturais.

As imagens a) e b) da Figura 50 mostram a microestrutura da alumina com ampliação de 5.000 e 10.000 X, respectivamente. É possível visualizar uma estrutura bem densificada com aparente baixa porosidade (densificação de 99,0%), ou seja, baixíssima porosidade residual. Os grãos de alumina estão bem ligados uns aos outros indicando a coalescência de grãos durante a sinterização e as flechas indicam alguns defeitos do processo de conformação. A micrografia da alumina pura apresenta grãos de formato alongados e grosseiros, com grande variação no

tamanho de grãos. O tamanho médio do grão da amostra AL.16 foi de $2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$, variando de 1,1 até $6,5 \mu\text{m}$, como já foi comentado.

Figura 50 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 2,5ES/NB.13 com ampliação de 5 K; d) 2,5ES/NB.13 com ampliação de 10 K; e) 2,5ES/NB.14 com ampliação de 3 K; f) 2,5ES/NB.14 com ampliação de 10 K.



Fonte: A autora (2024).

As imagens c) e d) da Figura 50 mostram a microestrutura da amostra 2,5ES/NB.13 com ampliação de 5.000 e 10.000 X, respectivamente. O tamanho dos grãos de alumina não é uniforme, variando de $0,5$ a $5,9 \mu\text{m}$, com tamanho médio de $2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$. Na micrografia com ampliação de 5.000 X, é possível se ver porosidade irregular e sem tamanho de poros uniforme;

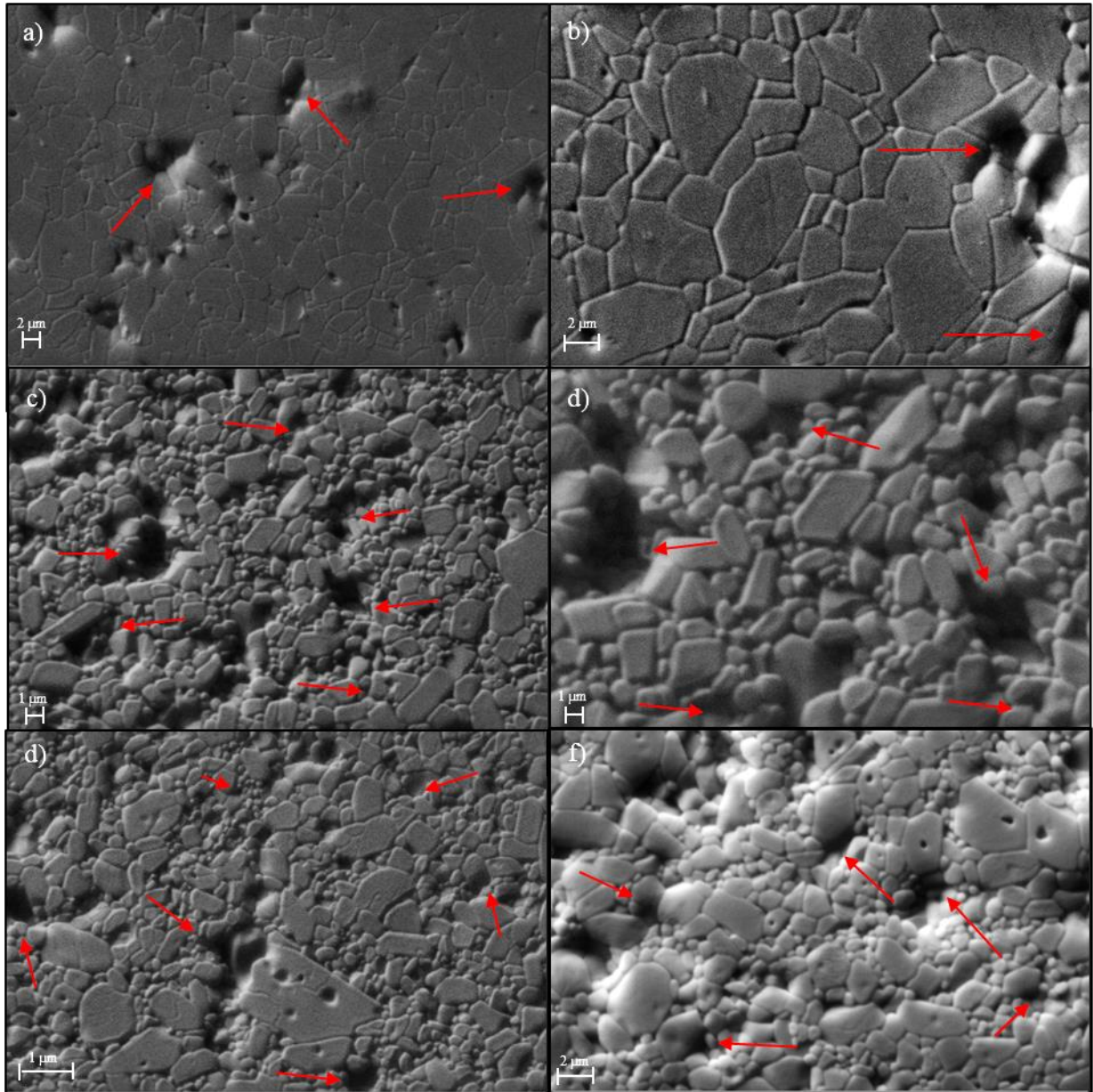
na ampliação de 10.000 X observa-se melhor o tamanho dos defeitos, atingindo diâmetro de até 4,3 μm .

Já as imagens e) e f) da Figura 50 mostram a microestrutura da amostra 2,5ES/NB.13; os grãos apresentaram forma mais alongada e também não homogêneos em tamanho (tamanho médio de $2,0 \pm 1,5 \mu\text{m}$). A diferença de temperatura de sinterização de 100 °C influenciou para o aumento do tamanho médio de grãos, pois o tamanho médio de grão da amostra sinterizada a 1400 °C é visualmente maior em relação ao de 1300 °C. Também é possível se observar porosidade irregular. A presença de grãos alongados pode atuar como reforço na microestrutura e colaborar para o aumento da tenacidade à fratura (Becher, 1991; Terheci, 1997; Wu *et al.*, 2003).

Da mesma maneira, a Figura 51 apresenta as micrografias de alumina e também de alumina com adição de 2,5 %vol. de nióbio e 2,5 %vol. de eucryptita nas temperaturas de sinterização de 1300 e 1400 °C. As amostras foram polidas e atacadas termicamente para revelação dos grãos, e apresentam ampliação de 5.000 e 10.000 X, as setas em vermelho indicam defeitos microestruturais.

É possível se observar que diferentemente das demais amostras, a amostra 2,5EU/NB.13 foi a que apresentou maior semelhança em comparação com a alumina pura; com a adição das nanopartículas, os grãos também estão mais arredondados e a porosidade e os defeitos estão mais visíveis nestas duas amostras em relação às demais amostras deste estudo. A porosidade tem formato não uniforme, o que está relacionado à porosidade decorrente do processo de conformação (Carvalho; Chinelatto, 2021). Conclui-se que as amostras com adição de ambas as fases foram as que mais apresentaram porosidade/defeitos irregulares.

Figura 51 - Micrografias das amostras: a) AL.16 com ampliação de 5 K; b) AL.16 com ampliação de 10 K; c) 2,5EU/NB.13 com ampliação de 5 K; d) 2,5EU/NB.13 com ampliação de 10 K; e) 2,5EU/NB.14 com ampliação de 5 K; f) 2,5EU/NB.14 com ampliação de 10 K.



Fonte: A autora (2024).

A Tabela 19 apresenta o resultado de porosidade e tamanho de grão, assim como de módulo de elasticidade, resistência à flexão biaxial, dureza e tenacidade à fratura dos compósitos. Assim como visto nos itens anteriores, aqui as propriedades também diminuiram com a adição combinada das nanopartículas.

Tabela 19 - Propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova com adição de aluminossilicato de lítio e niobato de alumínio em conjunto.

Amostras	AL.16	2,5ES/ NB.13	2,5ES/ NB.14	2,5EU/ NB.13	2,5EU/ NB.14
Temperatura (°C)	1600	1300	1400	1300	1400
Patamar (min)	120	60	35	60	35
Porosidade (%)	1,0	5,8	7,1	4,7	5,2
Tamanho de grão (µm)	2,3±1,2	1,1±0,7	2,0±1,5	1,2±0,7	1,6±0,7
Módulo de elasticidade (GPa)	370	350	350	350	350
Flexão biaxial (MPa)	461±53	200±14	150±6	270±4	-
Dureza (GPa)	16,2±0,4	13,4±1,3	10,6±0,9	12,2±1,4	11,3±0,6
Tenacidade (MPa·m ^{0,5})	3,2±0,3	4,6±0,3	4,1±0,6	5,0±0,3	-

Fontes: A autora (2024).

O valor do módulo de elasticidade é o mesmo (350 GPa) para todas as amostras com adição das fases nanoestruturadas. Já o melhor resultado de resistência à flexão biaxial foi obtido na amostra 2,5EU/NB.13, atingindo o valor de 270 ± 4 MPa. Essa amostra foi sinterizada na temperatura de 1300 °C por 1 h, e teve tamanho médio de grão de $1,2 \pm 0,7$ µm. Ainda que este valor de módulo de elasticidade tenha ficado abaixo do valor de 461 ± 53 MPa obtido na amostra de alumina pura sinterizada a 1600 °C por 2 h, considera-se um resultado satisfatório para aplicação balística quando comparado a outros trabalhos que seguem a mesma temática. Jesus (2016), em seu estudo para proteção balística, obteve valores máximos de 292 GPa para alumina com adição de 4% Nb₂O₃ e 1% de fluoreto de lítio sinterizada a 1400 °C. Fabris (2017) avaliou a adição de um precursor vitrocerâmico de cordierita em alumina para aplicação balística e atingiu o valor de 340 GPa para a amostra com adição de 7% de vitrocerâmico sinterizada a 1470 °C.

Não foi possível obter o resultado de resistência à flexão biaxial e de tenacidade à fratura da amostra 2,5EU/NB.14, devido à fragilidade e quantidade de defeitos da amostra. Os resultados de dureza se mostraram melhores na amostra com a combinação da adição de nanopartículas de eucryptita e AlNbO₄ sinterizada a 1300 °C, atingindo o valor de $13,4 \pm 1,3$ GPa, e na amostra com a combinação de adição das nanopartículas de espodumênio-β e AlNbO₄ sinterizada também a 1300 °C, atingindo o valor de $12,2 \pm 1,4$ GPa. É possível se concluir que nestas condições, as amostras sinterizadas na menor temperatura obtiveram os melhores resultados das propriedades mecânicas avaliadas.

Todas as amostras desses compósitos estudados apresentaram menor tamanho de grão em relação à alumina pura ($2,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$) e as amostras 2,5ES/NB.13 apresentaram o menor tamanho de grão $1,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Do mesmo modo, as amostras sinterizadas a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram tamanho de grão ainda menor que o das amostras sinterizadas a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. A adição das fases de aluminossilicato de lítio em conjunto com a fase niobato de alumínio e a menor temperatura de sinterização, pode ter suprimido o crescimento excessivo dos grãos para todas as amostras (Goswami; Das, 2000).

O objetivo específico de aumentar a tenacidade à fratura foi alcançado. Os valores de tenacidade à fratura obtidos das composições com adição de ambas as fases (espodumênio- β com AlNbO_4 e eucryptita com AlNbO_4) apresentaram valores significativamente maiores que a amostra de referência. A tenacidade à fratura aumentou de $3,2 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ na amostra AL.16 para $5,0 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ obtido na amostra 2,5EU/NB.13, sendo que esta amostra foi sinterizada a uma temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ menor. As amostras que combinaram o efeito sinérgico da adição de espodumênio- β e AlNbO_4 também alcançaram valores maiores que a amostra de referência, sendo a amostra sinterizada na menor temperatura ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$) a que apresentou melhor resultado, atingindo o valor de $4,6 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Esses resultados ocorreram, conforme já explicado, devido a que o aumento da tenacidade à fratura pode estar relacionado à diminuição da dureza (Karandikar *et al.*, 2009).

A amostra 2,5ES/NB.14 apresentou a maior porosidade dentre as amostras estudadas, de 7,5%, seguida pela amostra 2,5ES/NB.13 com 5,8%. Com base nas imagens de MEV, se confirma que essa porosidade não é uniforme. Ao realizar a retirada de ar por vácuo por exemplo, essa porosidade pode ser eliminada, o que possibilitaria melhorar a dureza e a resistência à flexão, visto que a porosidade das composições não influenciou negativamente na tenacidade à fratura do material.

Em seu estudo, Dalber (2023) avaliou a resistência a impactos balísticos de porcelanatos tratados por têmpera química de até 10 h. Os valores de resistência à flexão e dureza foram de 127 MPa e 10 GPa, respectivamente. No ensaio balístico de penetração (DOP), o valor médio alcançado foi de 4,5 mm. Como conclusão, evidenciaram que não é necessário que a peça cerâmica apresente resistência à flexão e dureza superiores para melhorar o desempenho balístico, pois a amostra que apresentou melhor desempenho balístico não apresentava a maior resistência à flexão ou maior dureza e afirmam que no impacto balístico, após o contato do projétil na placa cerâmica, ao final da primeira etapa, ocorre a formação do cone na cerâmica. Na segunda etapa, durante a erosão do projétil e fratura do cone cerâmico, o principal esforço

que a cerâmica sofre é o de compressão. Assim, concluem que a resistência à flexão da cerâmica não está diretamente relacionada ao seu desempenho balístico.

Sendo assim, pode-se concluir com base na literatura e nos resultados obtidos que cerâmicas para aplicações balísticas são submetidas a fenômenos complexos que combinam absorção de energia e propriedades mecânicas. A tenacidade à fratura melhorou significativamente em 6 das 11 composições estudadas (5NB.13, 5NB.14, 5EU.14, 2,5ES/NB.13, 2,5ES/NB.14 e 2,5EU/NB.13), sendo que a amostra com adição de 2,5 % vol. de eucryptita e 2,5 % vol. de niobato de alumínio sinterizada a 1300 °C por 1 h foi a que mostrou melhor desempenho nas propriedades avaliadas. Em síntese, a amostra 2,5EU/NB.13 tem potencial para ser empregado em proteção balística. A combinação das propriedades mecânicas e, principalmente, o aumento da tenacidade à fratura realça seu potencial para aplicações balísticas. Dentre toda a literatura analisada nesta pesquisa, não foi reportada uma cerâmica balística de matriz alumina sinterizada a 1300 °C por apenas 1 h que tenha apresentado o mesmo desempenho mecânico que a amostra 2,5EU/NB.13.

5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao término desta etapa sobre os compósitos de alumina com a inclusão das fases nanoestruturadas, é possível concluir que:

- a adição das fases nanoestruturadas de niobato de alumínio, espodumênio- β e eucryptita e a adição combinada de ambas as fases (niobato de alumínio e aluminossilicato de lítio) diminuem significativamente a temperatura de sinterização da alumina;
- as amostras 5NB.13 e 2,5EU/NB.13 alcançaram 95% de densificação com uma temperatura de sinterização 300 °C inferior e em metade do tempo comparado à amostra de alumina de referência;
- a análise microestrutural revelou que a fratura transgranular predominou nas amostras de alumina pura e de alumina com adição de aluminossilicato de lítio, enquanto as amostras com adição de niobato de alumínio apresentaram fratura intergranular. A fratura intergranular é benéfica para o aumento da tenacidade à fratura, pois impede a propagação rápida de trincas, conferindo o aumento da resistência ao material sob condições de impacto;
- a tenacidade à fratura foi melhorada com a adição da fase niobato de alumínio nanoestruturada, mesmo com a queda na dureza e na resistência à flexão. A amostra 5NB.14

obteve aumento de 63% relação à alumina pura, aumentando de $3,2 \pm 0,3$ para $5,3 \pm 0,5$ MPa·m^{0,5};

- a microestrutura apresentou poros e defeitos irregulares advindos do processo de conformação para todas as amostras o que pode ser melhorado em trabalhos futuros;

- a combinação da adição de niobato de alumínio e aluminossilicato de lítio aumentou a tenacidade à fratura em todas as condições estudadas demonstrando que têm um efeito sinérgico.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO GERAL

Compósitos de alumina reforçados com nanopartículas de aluminossilicatos de lítio e niobato de alumínio foram obtidos com sucesso. As nanopartículas foram obtidas por meio de síntese, processamento coloidal seguidas de reação no estado sólido; já os compósitos de matriz de alumina foram obtidos por meio do método de colagem e sinterização convencional.

A fase niobato de alumínio foi obtida em tamanho nanométrico por meio de síntese coloidal seguida de reação em estado sólido. O tratamento térmico a 1100 °C foi o mais adequado para a formação de 96% da fase AlNbO_4 e 4% da fase $\text{Nb}_{12}\text{O}_{19}$. As imagens de MET confirma tamanhos de partículas na faixa de 14 a 25 nm.

As fases espodumênio- β e eucryptita em tamanho nanométrico foram obtidas via síntese de heterocoagulação seguida de reação em estado sólido. Para a fase espodumênio- β , o tratamento térmico a 850 °C foi o mais eficaz e resultou na obtenção de 98,5% de espodumênio- β e 1,5% de metassilicato de lítio, com CET de $0,52 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Para a fase eucryptita, a temperatura de 850 °C também foi a mais eficaz, formando 100% da fase eucryptita, com CET de $0,46 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. As imagens de MEV confirmaram que mesmo com zonas aglomeradas, os tamanhos dos grãos foram de 16 a 32 nm para a fase espodumênio- β e de 24 a 65 nm para a fase eucryptita. Não foi reportado na literatura a obtenção de nanopartículas de aluminossilicato de lítio obtidas por meio de síntese de heterocoagulação seguida de reação em estado sólido.

Foram produzidos compósitos de alumina com adições de 5 %vol. das seguintes fases nanoestruturadas: niobato de alumínio, espodumênio- β , eucryptita e duas composições duais contendo adição de 2,5 %vol. da fase niobato de alumínio com 2,5 %vol. da fase espodumênio- β ou 2,5 %vol. da fase eucryptita. O efeito da adição das nanopartículas na matriz de alumina favoreceu a diminuição da temperatura de sinterização em até 300 °C, atingindo até 95,6% de densificação quando sinterizado a 1300 °C com 1 h de patamar.

Pelas imagens de MEV, foi possível concluir que a diminuição da temperatura de sinterização e a adição das nanopartículas alteraram a microestrutura da matriz de alumina, resultando na diminuição do tamanho dos grãos em todas as amostras estudadas. Os grãos ficaram mais arredondados e uniformes em comparação com a amostra de alumina pura.

Foi possível concluir que a adição de 5 %vol. da fase niobato de alumínio na matriz alumina modifica o modo da fratura de transgranular para intergranular e, conseqüentemente, aumenta a tenacidade à fratura, devido ao mecanismo de redução de energia da fratura ao longo da trinca. A amostra AL.16 apresentou tenacidade à fratura de $3,2 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$; já as

amostras 5NB.13 e 5NB.14 atingiram o valor de $4,3 \pm 0,6$ e $5,3 \pm 0,5$ MPa·m^{0.5}, respectivamente.

As amostras com adição de nanopartículas de aluminossilicatos de lítio apresentaram, estatisticamente, o mesmo valor de tenacidade à fratura. O baixo coeficiente de expansão térmica poderia gerar tensões residuais compressivas na interface com a alumina e aumentar o mecanismo de tenacidade à fratura; no entanto, devido à porosidade e defeitos de conformação, esse mecanismo pode não ser significativo.

Por fim, com base nas propriedades mecânicas obtidas, a amostra 2,5EU/NB.13 demonstra potencial promissor para aplicação balística. O alto módulo de elasticidade indica sua capacidade de resistir a altas tensões mecânicas, enquanto a tenacidade à fratura sugere uma elevada capacidade de propagar trincas e resistir ao impacto. Esses bons resultados, aliados às evidências bibliográficas, apontam para a viabilidade desta composição no desenvolvimento de materiais balísticos. Especificamente, a amostra apresentou módulo de elasticidade de 350 GPa, resistência à flexão de 270 ± 4 MPa, dureza de $12,2 \pm 1,4$ GPa e tenacidade à fratura de $5,0 \pm 0,3$ MPa·m^{0.5}. Assim, a amostra 2,5EU/NB.13 apresenta potencial para emprego em proteção balística contra projéteis de calibres típicos de armas de uso pessoal, recomendando-se a continuidade dos estudos e testes para validação em condições reais.

CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o processo de conformação para obtenção das placas cerâmicas, de modo que não gere porosidade e defeitos internos na secagem e sinterização do material balístico.
- Estudar melhor a dispersão das nanopartículas de niobato de alumínio na matriz alumina.
- Realizar o ensaio de impacto utilizando a barra de Hopkinson, ensaio de baixa complexidade que avalia a dissipação de energia em materiais cerâmicos submetido a impacto na melhor composição.
- Aprofundar no desempenho de materiais com adições duais de fases nanoestruturadas, otimizando a proporção dessas fases e sua concentração total.

CAPÍTULO 8 - RESUMO DAS ATIVIDADES PESQUISA

INOCENTE, J. M.; BOCHANOSKI, R. C.; MATTOS, A. S.; MORENO, R.; ARCARO, S.; MONTEDO, OSCAR, R. K. Lithium aluminium silicate-based low-coefficient of thermal expansion materials obtained by colloidal and low-temperature approaches. **Ceramics International**, v. 49, p. 16819-16825, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.042>>.

ARCARO, S.; INOCENTE, J. M.; MONTEDO, OSCAR, R. K.; MORENO, R. Influência da adição de niobato de alumínio nanoestruturado em matriz alumina na propriedade mecânica de tenacidade a fratura. **Anais...** 68º Congresso Brasileiro de Cerâmica (65-66 CBC). Santos - SP - Brasil. 2024.

MONTEDO, O. R. K., INOCENTE, J. M., ARCARO, S., MORENO, R. Synthesis of eucryptite and spodumene- β nanoparticles by heterocoagulation followed by solid state reaction. **Anais...** XVII – Congreso Nacional de Materiales – CNMAT. Málaga - Espanha 2024.

INOCENTE, J. M.; ARCARO, S.; MONTEDO, OSCAR, R. K.; MORENO, R. Synthesis of nanosized AlNbO₄ by heterocoagulation and solid state reaction. XI Jornada de Jovens Investigadores. ICV – CSIC. Madri – Espanha. 2023.

INOCENTE, J. M.; ARCARO, S.; MONTEDO, OSCAR, R. K.; MORENO, R. Obtaining nanoparticles of eucryptite and spodumene- β through synthesis by heterocoagulation followed by solid state reaction. XVIII Conference and Exhibition of the European Ceramic Society. ECerS 2023, Lyon – France. 2023.

INOCENTE, J.M.; RAUPP-PEREIRA, F.; ARCARO, S.; MONTEDO, O.R.K. Obtenção de nanopartículas de eucryptita e espodumênio- β via síntese por heterocoagulação seguida de reação em estado sólido. **Anais...** 65º-66º Congresso Brasileiro de Cerâmica (65-66 CBC). Águas de Lindóia - SP - Brasil. 2022.

INOCENTE, J.M.; RAUPP-PEREIRA, F.; ARCARO, S.; MONTEDO, O.R.K. Obtenção de nanopartículas de niobato de alumínio via síntese por heterocoagulação seguida de reação em estado sólido. **Anais...** 65º-66º Congresso Brasileiro de Cerâmica (65-66 CBC). Águas de Lindóia - SP - Brasil. 2022.

INOCENTE, J.M.; ARCARO, SABRINA; COSTA, R. B.; MATTOS, A. S.; RAUPP-PEREIRA, FABIANO; MONTEDO, OSCAR R. K. Obtenção de nanopartículas de eucryptita e espodumênio- β via síntese por heterocoagulação seguida de reação em estado sólido. **Anais...** In: XIII Semana de Ciência e Tecnologia, 2022. XIII Semana de Ciência e Tecnologia. Criciúma – SC- Brasil. 2022.

INOCENTE, J.M.; ARCARO, SABRINA; COSTA, R. B.; MATTOS, A. S.; MONTEDO, O. R. K. Obtenção de nanopartículas de niobato de alumínio via síntese de reação em estado sólido. **Anais...** In: XIII Semana de Ciência e Tecnologia, 2022, Criciúma. Xiii Semana de Ciência e Tecnologia. Criciúma – SC- Brasil. 2022.

2º Lugar no Prêmio Mulheres na Ciência – UNESC 2024.

Período de 8 meses de doutorado sanduiche no Instituto de cerâmica e vidro – Madri – Espanha.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. K. G. *et al.* Effects of sintering additives on the densification and properties of alumina-toughened zirconia ceramic composites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. April, p. 27539–27549, 2020.
- ABNT NBR 15000. **Blindagens para impactos balísticos - classificação e critérios de avaliação**. Rio de Janeiro. 2005.
- ABRABLIN. Blindagem Balística, 2020. Disponível em: <<https://abrablin.com.br/>>. (Acesso em: 10 Março 2021).
- ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. 2011, Dissertação (Mestrado). Engenharia de Materiais. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- ADAMS, E. F. Slip-Cast Ceramics. **Refractory Materials**, [s. l.], v. 5, p. 145–184, 1997.
- ADCOCK, D. S.; MCDOWALL, C. The mechanism of filter pressing and slip casting. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 24, 1957.
- AHMAD, I. *et al.* Hot-pressed graphene nanoplatelets or/and zirconia reinforced hybrid alumina nanocomposites with improved toughness and mechanical characteristics. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 40, p. 135–145, 2020.
- AHAMAD, L. *et al.* Solid-state synthesis and heat capacity measurements of ceramic compounds LiAlSiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, and $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 112, n. 1, p. 17–23, 2013.
- AHMAD, I.; PARVEZ, S.; SAEED, K. Interfacial investigation, mechanical performance and thermal permanence of the inductively hot-pressed alumina ceramic hybrid nanocomposites reinforced by silicon carbide and multilayer graphene. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [s. l.], v. 81, p. 49–57, 2019.
- ALMEIDA, G. N. **Síntese e caracterização do BaTiO_3 obtido pelos métodos sol-gel e sol-precipitação**. 2020. - Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília., [s. l.], 2020.
- ALVES, F. CBMM aposta na tecnologia para expandir o uso do nióbio. 11 de novembro de 2023. **Brasil mineral**. (Acesso em: 02 de dezembro de 2023). Disponível em: <https://www.brasilmineral.com.br/noticias/cbmm-aposta-na-tecnologia-para-expandir-o-uso-do-niobio>
- ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics: fundamentals and applications**. 1994. Department of Mechanical Engineering. Texas, 2^o ed.
- ANDRADE, J. M. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica**. 2012. - Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa., [s. l.], 2012.
- AKZONOBEL. Product Data Sheet: Colloidal Silica - Levasil CC301. 2011.

APPLEBY-THOMAS, G. J. *et al.* A comparison of the ballistic behaviour of conventionally sintered and additively manufactured alumina. **Defence Technology**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 275–282, 2020.

ARCARO, S. *et al.* Li₂O-ZrO₂-SiO₂/Al₂O₃ nanostructured composites for microelectronics applications. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 39, n. 2–3, p. 491–498, 2019.

ARCARO, S. **Síntese, processamento coloidal e sinterização de compósitos nanoestruturados do sistema SiO₂ + Al₂O₃**. 2016. - Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, [s. l.], 2016.

ARCARO *et al.* LZS/Al₂O₃ nanostructured composites obtained by colloidal processing and spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 37, n. 16, p. 5139–5148, 2017a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.023>.

ARPINI, B. H. **Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de nióbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta**. 2016. - Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, [s. l.], 2016.

ASSIS, J. M. K. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2007. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, São José dos Campos., [s. l.], 2007.

ASTM STANDARD F394-78, STM Annual Book of Standards, Vol 15.02, Section 16, Philadelphia, PA, 466-490, (1996).

BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. **Thermochemical properties of inorganic substances**. Springer, Berlin, [S. l.: s. n.], 1977.

BECHER, F. P. Microstructural design of toughened ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 74, n. 2, p. 255–269. 1991.

BENAVENTE, R. M. **Desarrollo de materiales cerámicos avanzados con altas prestaciones mediante técnicas no convencionales de sinterización: microondas**. 2015. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales - Universitat Politècnica de València. 2015.

BOLDIN, M. S. *et al.* Review of ballistic performance of alumina: Comparison of alumina with silicon carbide and boron carbide. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 18, p. 25201–25213, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.066>.

BOLZAN, L. T. **Avaliação do comportamento balístico de um sistema de blindagem multicamada com compósito de poliéster reforçado com fibra e tecido de sisal**. 2016. - Dissertação (Mestrado). Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, [s. l.], 2016.

BÖRGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: Analysis of possible errors in the strength determination. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 24, n. 10–11, p. 2917–2928, 2004.

BÖRGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 22, p. 1425–1436, 2002.

BORLAF, M.; MORENO, R. Colloidal sol-gel: A powerful low-temperature aqueous synthesis route of nanosized powders and suspensions. **Open Ceramics**, [s. l.], v. 8, p. 100200, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100200>.

BOSKOVIC, L. *et al.* Filter efficiency as a function of nanoparticle velocity and shape. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 635–644, 2008.

BOSKOVIC, L.; AGRANOVSKI, I. E.; BRADDOCK, R. D. Filtration of nanosized particles with different shape on oil coated fibres. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 1220–1229, 2007.

Brasil se tornou o maior exportador de armas leves para os Estados Unidos. **LRCA DEFENSE CONSULTING**. Porto Alegre, 20 de nov. de 2020. Disponível em: <<https://www.lrcadefenseconsulting.com/2020/11/brasil-se-tornou-o-maior-exportador-de-armas-leves-para-os-e.html>>. Acesso em: 15 de out. de 2021.

BURGOS, O. **Síntesis y procesamiento coloidal de nanocomposites de alúmina-mullita**. 2008. 241 f. - Tese (Doutorado). Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, [s. l.], 2008.

BUERGER, M. J. The stuffed derivatives of the silica structure. **American Mineralogist**, v. 39, p. 600-614, 1954.

CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influence of the temperature and the mixture method in the ZrSiO₄ formation through solid state reaction. **Cerâmica**, [s. l.], v. 53, n. 325, p. 83–88, 2007.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. LTC, 2013, 817 p.

CARÚS, L. A.; BENTO, L.; BRAGANÇA, S. R. Comportamento reológico e colagem de suspensões de porcelanas de ossos com feldspato e vidro reciclado. **Cerâmica**, [s. l.], v. 60, p. 164–169, 2014.

CARVALHO, G. A.; CHINELATTO, A. S. A. Production of alumina ceramics with graded porosity processed by slip casting and freeze casting. **Cerâmica**, [s. l.], v. 67, n. 381, p. 111–122, 2021.

CATAFESTA, J. *et al.* Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, [s. l.], v. 53, p. 29–54, 2007.

CENA, C. R.; TORSONI, G. B. Síntese de Filmes de LiNbO₃ Utilizando Oxalato Amoniacal de Nióbio. **Revista Matéria**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 623 – 631, 2016.

CERRUTTI, B. M. **Estabilização de suspensões aquosas de alumina pela adição de taninos e quitosana quaternizada**. 2005. - Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo, [s. l.], 2005.

CESARINO, S. N. **Influência da introdução do fósforo na sinterização da liga Fe-7Ni produzida via moldagem de pós por injeção**. 2001. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. [s. l.], 2001.

CESARI, F. *et al.* Fracture toughness of alumina-zirconia composites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 249–255, 2006.

CHABERA, P. *et al.* Comparison of numerical and experimental study of armour system based on alumina and silicon carbide ceramics. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences**, [s. l.], v. 63, n. 2, p. 363–367, 2015.

CHACÓN, M *et al.* Stability and freeze-drying of cyclosporine loaded poly (D,L lactide-glycolide) carriers. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 8, p. 99–107, 1999.

CHAGAS, C. F. M. **Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina**. 2014. - Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, [s. l.], 2014.

CHANDER, S. A Challenges in characterization of concentrated suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 133, p. 143–150, 1998.

CHI, R. *et al.* Ballistic impact on bi-layer alumina/aluminium armor: A semi-analytical approach. **International Journal of Impact Engineering**, [s. l.], v. 52, p. 37–46, 2013.

CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Principles for ceramic science and engineering. **Physical ceramics**. New York, USA. 1997, 522 p.

COUTO, C, A, O. **Estudo de blindagem mista contendo compósito cerâmico para proteção contra impactos de micrometeoróides em satélites artificiais**. 2011. 103 f. - Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Materiais e Sensores. INPE. São José dos Campos, [s. l.], 2011.

DA SILVA, L. C. **Comportamento balístico de compósitos epóxi – fibra natural em blindagem multicamada**. 2014. - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, [s. l.], 2014.

DA SILVA, A. L.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D. Forming of thin porcelain tiles: A comparison between tape casting and dry pressing. **Ceramics International**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 3761–3767, 2014.

DE NONI, A. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais**. 2007. - Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2007.

DE NONI, A. *et al.* Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 28, n. 13, p. 2463–2469, 2008.

DE SOUZA, A. M. **Sinterização em duas etapas de pós ultrafinos de alumina**. 2011. - Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa, [s. l.], 2011.

DHAND, C. *et al.* Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, p. 105003–105037, 2015.

DIAO, Q.; ZENG, Y.; CHEN, J. The Applications and Latest Progress of Ceramic 3D Printing. **Additive Manufacturing Frontiers**, [s. l.], p. 200113, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2950431724000042>.

DRESCH, A. B. *et al.* Ballistic ceramics and analysis of their mechanical properties for armour applications: A review. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 8743–8761, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.095>.

DRESCH, A. B. **Cerâmicas balísticas de alumina com adições de nitreto de silício: aprimoramento da relação resistência à flexão / densidade**. 2020. - Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. [s. l.], 2020.

DRESCH, A. B.; VENTURINI, J.; BERGMANN, C. P. Improving the flexural-strength-to-density ratio in alumina ceramics with the addition of silicon nitride. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 3964–3971, 2021.

EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. **Nanomaterials: synthesis properties and applications**. London: Physics Publishing, 1996.

ERGÜN, Y. **Development and characterization of pmma based porous materials used for high pressure casting of sanitaryware ceramics**. 2004. Dissertation (Degree). Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey. [s. l.], 2004.

EVANS, A. G. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics. **Journal American Ceramic Society**, [s. l.], v. 73, p. 187–205, 1990.

FABRIS, D. C. N. **Efeito da adição de precursor vitrocerâmico de cordierita na densificação e nas propriedades mecânicas de alumina para uso balístico**. 2017. - Dissertação (Mestrado). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, [s. l.], 2017.

FABRIS, N. *et al.* Effect of MgO·Al₂O₃·SiO₂ glass-ceramic as sintering aid on properties of alumina armors. **Materials Science & Engineering**, [s. l.], v. 781, 2020.

FARIAS, J. R. S. *et al.* Síntese de cerâmicas bifásicas de fosfato de cálcio pelo método Pechini. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, [s. l.], p. 1–7, 2021.

FERREIRA, J. M. F. Role of the Clogging Effect in the Slip Casting Process. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 18, p. 1161–169, 1998.

FIGUEIREDO, I.; MARQUES, I. Panorama sobre as armas de fogo no Brasil: um retrato possível a partir dos sistemas federais. **Anuário Brasileiro de Segurança Pública**, [s. l.], p. 144–148, 2021.

Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2021/07/anuario-2021-completo-v6-bx.pdf>.

FLINDERS, M. *et al.* High-toughness silicon carbide as armor. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 88, n. 8, p. 2217–2226, 2005.

FONSECA, M. B. A. **Fabricação e caracterização de sistemas cerâmicos à base de alumina para emprego em blindagem balística**. 2002. 79 f. - Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. [s. l.], 2002.

GEFFROY, P. M.; CHARTIER, T.; SILVAIN, J. F. Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 291–299, 2007.

GERMAN, R.M. Metal Powder Industries Federation. **Powder metallurgy science**. 105 College Rd. E, Princeton, N. J. 08540, U. S. A, 1984. 279 p.

GHIASI, A. R. *et al.* Taguchi optimization of YSZ/alumina/silica colloids for suspension plasma sprayed coating process. **Ceramics International**, [s. l.], n. September, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.328>.

GLEITER, H. P. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, [s. l.], v. 6, p. 3–14, 1995.

GOMES, L. B. *et al.* Adição de Nióbia em alumina e seu efeito na microestrutura do sinterizado. *In*: 2016. ANAIS 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. [S. l.: s. n.], 2016. p. 524–534.

GOMES, A. V. *et al.* Novel Alumina Compounds with Niobia, Silica and Magnesia for Ballistic Armor. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 1012, p. 196–201, 2020.

GOMES, A V; LOURO, L H L; COSTA, C R C. Ballistic behavior of alumina with niobia additions. **Journal de Physique**. [s. l.], v. 134, p. 1009–1014, 2006.

GOMES, L. B., PEREIRA, A. S., POKORNY, A., BERGMANN, C. P. Quantificação de fases pelo método de Rietveld de aluminas aditivadas com elevado teor de nióbia e sinterizadas em duas etapas. **Anais**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2014, Cuiabá. Brasil.

GOOCH, W.; GOOCH, W. A. An Overview of Ceramic Armor Applications. *In*: 2004. **6TH TECHNICAL CONFERENCE IDEE - Slovakia**. [S. l.: s. n.], 2004. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/292398604>.

GOSWAMI, A. P. *et al.* Microstructure dependent hardness and fracture behavior in liquid-phase-sintered Al₂O₃. **Ceramics International**, [s. l.], v. 26, p. 397–410, 2000.

GOSWAMI, A. P.; GOPES, D. C. Role of fabrication route and sintering on wear and mechanical properties of liquid-phase-sintered alumina. **Ceramics International**, [s. l.], v. 26, p. 807–819, 2000.

GOSWAMI, K. P.; PAKSHIRAJAN, K.; PUGAZHENTHI, G. Process intensification through waste fly ash conversion and application as ceramic membranes: A review. [S. l.]: **Science of The Total Environment**. v. 22, 2022.

GRUJICIC, M; PANDURANGAN, B; ENTREMONT, B. The role of adhesive in the ballistic/structural performance of ceramic/polymer – matrix composite hybrid armor. **Journal of Materials&Design**, [s. l.], v. 41, p. 380–393, 2012.

- HALLAM, D. *et al.* The correlation of indentation behaviour with ballistic performance for spark plasma sintered armour ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 35, n. 8, p. 2243–2252, 2015.
- HAYAKAWA, M. *et al.* Isothermal and athermal martensitic transformations in a zirconia-yttria alloy. **Materials Science and Engineering**, [s. l.], p. 213–217, 1999. Disponível em: www.elsevier.com/locate/msea.
- HAZELL, P. J.; FELLOWS, N. A.; HETHERINGTON, J. G. A note on the behind armour effects from perforated alumina/aluminium targets. **International Journal of Impact Engineering**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 589–595, 1998.
- HAZELL, P. J.; ROBERSON, C. J.; MOUTINHO, M. The design of mosaic armour: The influence of tile size on ballistic performance. **Materials and Design**, [s. l.], v. 29, p. 1497–1503, 2008.
- HENNICKE, H. W. (1984). "**Slip Casting**" in **Ceramic Forming Processes**. Ed. R.J. Brook. Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 26, Academic Press.
- HENRIQUE, P. *et al.* Sintering Behavior of Al_2O_3 Ceramics Doped with Pre-Sintered NB_2O_5 and LiF. **Materials Science Forum**. [s. l.], v. 1012, p. 190–195, 2020.
- HESSE, F. A. B. **Obtenção de óxidos de Ti-Cu a partir de partículas nanoestruturadas por moagem de alta energia**. 2021. - Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. [s. l.], 2021.
- HOTZA, D. *et al.* Influência da adição de defloculante, ligante e partículas de alumina no comportamento reológico de suspensões a base de frita e caulim. **Química Nova**, [s. l.], v. 21, n. 4, 1998.
- HU, D. *et al.* Investigation on the ballistic behavior of mosaic SiC/UHMWPE composite armor systems. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 13, p. 10368–10376, 2017.
- HUANG, C. Y.; CHEN, Y. L. Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of Al_2O_3 - ZrO_2 functionally graded materials. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 11, p. 12946–12955, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.067>.
- HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. 1987. Clarendon Press, Oxford, vol. 1, 1987.
- INOCENTE, J. M. *et al.* Estudo de recuperação de resíduos vítreos na formulação de cerâmica vermelha. **Cerâmica industrial**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 34–39, 2018.
- INOCENTE, J. M. *et al.* Lithium aluminium silicate-based low-coefficient of thermal expansion materials obtained by colloidal and low-temperature approaches. **Ceramics International**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 16819–16825, 2023.
- JEONG, S. M.; PARK, S. E.; LEE, H. L. Fracture behaviour of alumina ceramics by biaxial ball-on-3-ball test. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 22, p. 1129–1135, 2002. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc.

JESUS, P. R. R. **Efeitos da adição do fluoreto de lítio na densificação da alumina aditivada com 4% em peso de nióbia**. 2016. - Dissertação (Mestrado). Curso em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, [s. l.], 2016.

JESUS, P. R. R. **Processamento e caracterização de um material cerâmico à base de alumina com gradiente funcional para aplicações balísticas**. 2021. - Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, [s. l.], 2021.

JIUSTI, J. **Desempenho de blindagens híbridas alumina/alumínio em mosaico com material de preenchimento**. 2016. - Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, [s. l.], 2016.

KAUFMANN, C. *et al.* Influence of material properties on the ballistic performance of ceramics for personal body armour. **Shock and Vibration**, [s. l.], v. 10, p. 51–58, 2003.

KANG, S. L. Densification, grain growth, and microstructure. **Sintering**. New York, USA: Elsevier, 2005, 265 p.

KARANDIKAR, P. G. *et al.* A review of ceramics for armor applications. **The American Ceramic Society**, [s. l.], p. 163–175, 2009.

KIRSTEIN, A F; WOOLLEY, R M. Symmetrical Bending of Thin Circular Elastic Plates on Equally Spaced Point Supports. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, [s. l.], v. 71, 1966.

KINGERY, W. D.; BERG, M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. **Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 10, p. 1205-1212, 1955.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. 1976. **Introduction to Ceramics**. John Wiley & Sons. 1976.

KITANO, T. *et al.* Acid property of Nb₂O₅/Al₂O₃ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 226, p. 97–102, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.053>.

KITANO, T. *et al.* Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **Journal of Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 371, p. 21–28, 2013.

KONG, F. *et al.* Graphite modified AlNbO₄ with enhanced lithium — Ion storage behaviors and its electrochemical mechanism. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 97, p. 405–410, 2018.

KOSMULSKI, M.; MAÇZKA, E. Zeta potential and particle size in dispersions of alumina in 50–50 w/w ethylene glycol-water mixture. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 654, n. July, p. 0–5, 2022.

KRELL, A.; STRASSBURGER, E. Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 597, p. 422–430, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.101>.

KRELL, A.; STRASSBURGER, E. Ballistic Strength of Opaque and Transparent Armor. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 4, p. 9201–9207. 2007.

KURKELA, J. A. *et al.* New apparatus for studying powder deagglomeration. **Powder Technology**, [s. l.], v. 180, n. 1–2, p. 164–171, 2008.

LIANG, L. *et al.* Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements. **Powder Technology**, [s. l.], v. 309, p. 1–12, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.054>.

LIMA, P. E. A. **Caulim calcinado: estudo cinético da dissolução do alumínio em meio ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa**. 2016. - Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, [s. l.], 2016.

LIMA, E. P. Jr. **Compósito de polietileno de ultra-alto peso molecular reforçado por nanopartículas de carbeto de boro para proteção balística**. 2017. - Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, [s. l.], 2017.

LIMA, L. F. S. **Síntese e modulação de propriedades texturais de nanocompósitos sílica/pentóxido de nióbio**. 2020. Tese (Doutorado). Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. [s. l.], 2020.

LIN, C.; RITTER, J. A.; AMIRIDIS, M. D. Effect of thermal treatment on the nanostructure of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**. [S. l.: s. n.], 1997.

LIU, J. *et al.* Investigation on crystallization behavior, structure, and properties of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses and glass-ceramics with co-doping $\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 576, p. 1–9, 2022.

LÓH, N. J. **Efeito da microestrutura nas propriedades mecânicas de alumina obtida por sinterização em duas etapas**. 2016. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2016.

LÓH, N. J. *et al.* Effect of temperature and holding time on the densification of alumina obtained by two-step sintering. **Ceramics International journal**, [s. l.], v. 43, n. March, p. 8269–8275, 2017.

LÓPEZ-PUENTE, J. *et al.* The effect of the thickness of the adhesive layer on the ballistic limit of ceramic / metal armours. An experimental and numerical study. **International Journal of Impact Engineering**, [s. l.], v. 32, p. 321–336, 2005.

LUZ, F. S. **Avaliação do comportamento balístico de blindagem multicamada com compósito de epóxi reforçado com fibra de juta**. 2014. - Dissertação (Mestrado). Curso em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro., [s. l.], 2014.

LUBE, T.; PASCUAL, J.; CHALVET, F.; PORTU, G. Effective fracture toughness in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1449-1453. 2007.

LYU, K. *et al.* Double-Site Occupation Triggered Broadband and Tunable NIR-I and NIR-II Luminescence in $\text{AlNbO}_4\text{:Cr}^{3+}$ Phosphors. **Advanced Physics Research**, [s. l.], v. 2, n. 4, 2023.

MAHBUBUL, I. M. *et al.* Effect of ultrasonication duration on colloidal structure and viscosity of alumina-water nanofluid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 16, p. 6677–6684, 2014.

MAHBUBUL, I. M. *et al.* Influence of ultrasonication duration on rheological properties of nanofluid: An experimental study with alumina-water nanofluid. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, [s. l.], v. 76, p. 33–40, 2016.

MARÇAL, R. L. S.; SANTOS, J. L.; LOURO, L. H. L. Síntese de AlNbO_4 e seu comportamento como aditivo de sinterização da alumina. 72º Congresso Anual da ABM. [S. l.: s. n.], 2017.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbeto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística**. 2008. Tese (Doutorado). Engenharia Mecânica na área de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, [s. l.], 2008.

MARQUES, C. M. **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos a base de alumina**. 2006. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MCCUSKER, L. B.; VON-DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. **Rietveld refinement guidelines**. *Journal of Applied Crystallography*. v.32, p.36-50, 1999.

MEDVEDOVSKI, E. Alumina – mullite ceramics for structural applications. **Ceramics International**, [s. l.], v. 32, p. 369–375, 2006.

MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1. **Ceramics International**, [s. l.], v. 36, n. 7, p. 2103–2115, 2010a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.05.021>.

MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 2. **Ceramics International**, [s. l.], v. 36, n. 7, p. 2117–2127, 2010b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.05.022>.

MEDVEDOVSKI, E. Wear-resistant engineering ceramics. **Wear**, [s. l.], v. 249, p. 821–828, 2001.

MILAK, P. **Compósito alumina-vitrocâmico do sistema LZSA de elevada resistência ao desgaste**. 2014. - Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, [s. l.], 2014.

MILANEZI, T. L. **Comportamento balístico da fibra de rami em blindagem multicamadas**. 2015. - Dissertação (Mestrado). Curso em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, [s. l.], 2015.

MINMICRO, Banco de Dados de Minerais ao Microscópio UFRGS. **Eucryptita-LiAlSiO₄**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/minmicro/Eucryptita.pdf>. Acesso em: 2 jun. 2024.

- MONTEDO, O. R. K. *et al.* Effect of a LZSA glass-ceramic addition on the sintering behavior of alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 124, n. 1, p. 241–249, 2016.
- MONTEDO, O. R. K. *et al.* Effect of LZSA Glass-Ceramic Addition on Pressureless Sintered Alumina. Part I: Grain Growth. **Materials Research**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 1024–1028, 2017.
- MONTEDO, O. R. K.; *et al.* Effect of LZSA Glass-Ceramic Addition on Pressureless Sintered Alumina. Part II: Mechanical Behavior. **Materials Research**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 1–8, 2018.
- MONTEDO, O. R. K. *et al.* Low Thermal Expansion Sintered LZSA Glass-Ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, [s. l.], v. 87, 2008.
- MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do Sistema LZSA**. 2005. - Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.
- MONTEDO, O. R. K.; FLORIANO, F. J.; FILHO, J. O. Sintering kinetics of a $18.8\text{Li}_2\text{O} \cdot 8.3\text{ZrO}_2 \cdot 64.2\text{SiO}_2 \cdot 8.7\text{Al}_2\text{O}_3$ glass ceramic. **Ceramics International**, [s. l.], v. 37, n. 6, p. 1865–1871, 2011.
- MORENO, R. Better ceramics through colloid chemistry. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 559–587, 2020.
- MORENO, R. Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s. l.], v. 39, p. 601–608, 2000.
- MORENO, R. Conformado coloidal de materiales cerámicos métodos avanzados para materiales tradicionales. **Ziegelindustrie International**, [s. l.], **1-2, VIII-XIII**, 2003.
- MORENO, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Biblioteca de Ciencias - Madrid: Biblioteca de Ciencias, Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2005. v. ISBN 84-00-08322-9,
- MORENO, R.; MOYA, J. S.; REQUENA, J. Electroquímica de suspensiones cerámicas. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s. l.], v. 26, p. 355–365, 1987.
- MOTA, J. M. **Desenvolvimento de compósitos híbridos polímero/cerâmica para blindagem balística**. 2010. - Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José do Campos, [s. l.], 2010.
- MUKHERJEE, A. *et al.* I: Dispersibility of robust alumina particles in non-aqueous solution. **Ceramics International**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 523–529, 2008.
- NAGHAVI, M. Global mortality from firearms, 1990-2016. **Journal of the American Medical Association**, [s. l.], v. 320, n. 8, p. 792–814, 2018.
- NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C. **Dados mineralógicos Espodumênio**. Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes [S. l.], 2017.

- NIIHARA K., MORENA R. HASSELMAN D. P. H. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to. Indentation **Ratios Journal of Materials Science Letters**. Vol.1, p. 13-16. 1982.
- NOVITSKAYA, E. *et al.* Hall-Petch effect in binary and ternary alumina/zirconia/spinel composites. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 11, p. 823–832, 2021.
- NORTON, F. H. Fine Ceramics Technology and Applications. Austell, U.S.A. 1970.
- ODANOVIĆ, Z.; BOBIĆ, B. Ballistic protection efficiency of composite ceramics/metal armours. **Scientific-Technical Review**, [s. l.], v. 198, n. 3, p. 30–38, 2003.
- OKUDA, K.; KATO, T. Hemagglutinating activity of lipopolysaccharides from subgingival plaque bacteria. **Infection and Immunity**, [s. l.], v. 55, n. 12, p. 3192–3196, 1987.
- OLIVEIRA, M. J. *et al.* Alumina and low density polyethylene composite for ballistics applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 14, p. 1791–1799, 2021.
- OLIVEIRA, M. J. **Compósito de polietileno de baixa densidade reforçado por alumina e nanopartículas de carbeto de boro para proteção balística**. 2019. - Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, [s. l.], 2019.
- OLIVEIRA, R. P. **Ultrabaixo coeficiente de atrito no deslizamento de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$: efeito das variáveis químicas (pH e concentração de sílica coloidal)**. 2012. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, [s. l.], 2012.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus. **Journal Materials Research Society**, [s. l.], v. 7, p. 1564–1583, 1992.
- ORTEGA, F. S. *et al.* ARTIGO REVISÃO: Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina. **Cerâmica**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 112–118, 1997.
- PANNHORST, W. **Glass ceramics based on lithium-alumino-silicate solid solution crystals**. 1995. In: BACH, H. (Ed.), Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Springer, Berlin. p. 39-49, 1995.
- PANNHORST, W. Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics. **Glass Technology**, v. 45, n. 2, p. 51-53, 2004.
- PAPULOVSKIY, E. *et al.* Effect of Impregnation on the Structure of Niobium Oxide/Alumina Catalysts Studied by Multinuclear Solid-State NMR, FTIR, and Quantum Chemical Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, p. 10400–10411, 2015.
- PAREDES-GOYES, B. *et al.* Two-step sintering of alumina nano-powders: A discrete element study. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 501–509, 2023.
- PARKS, G. A.; BRUYN, P. L. The Zero Point of Charge of Oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 12, 1962. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

PAWAR, M. J. *et al.* Comparison of ballistic performances of Al₂O₃ and AlN ceramics. **International Journal of Impact Engineering**, [s. l.], v. 98, p. 42–51, 2016.

PELLETANT, A. *et al.* Grain size dependence of pure β -eucryptite thermal expansion coefficient. **Materials Letters**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 68–71, 2012.

POLLA, M. B. **Desempenho balístico de estrutura multicamada a base de alumina/Epóxi**. 2017. - Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, [s. l.], 2017.

REBOUÇAS, L. B. *et al.* Characterization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate. **Ceramica**, [s. l.], v. 65, n. 375, p. 366–377, 2019.

RAHAMAN, M.N. (2003). **Ceramic Processing and Sintering**. CRC Press. 2nd Edition, 2003.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. Second Editioned. [S. l.]: New York State College of Ceramics, 1995.

REIS, R. M. C. **Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros**. 2012. - Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. [s. l.], 2012.

REPORTLINKER. **The global body armor and personal protection market 2017–2027**. CISION – PR NEWSWIRE. Disponível em: <<https://www.prnewswire.com/news-releases/the-global-body-armor-and-personal-protection-market-2017-2027-00511123.html>> (acesso em 19 Set. 2021).

REVERON, H.; ZAAFRANI, O.; FANTOZZI, G. Microstructure development, hardness, toughness and creep behaviour of pressureless sintered alumina/SiC micro-nanocomposites obtained by slip-casting. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1351–1357, 2010.

ROSADO, E.; MARÍN-CORTÉS, S.; MORENO, R. Sintering, mechanical properties and hydrothermal resistance of ZrO₂/ZrSiO₄ slip cast composites. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], 2024.

RUAN, B.; JACOBI, A. M. Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 7, 2012.

RUMPF, B. **Thermochemical data of pure substances**. [S. l.: s. n.], 1995-. ISSN 01652427.v. 55

SAGADEVAN, S.; MURUGASEN, P. Novel Analysis on the Influence of Tip Radius and Shape of the Nanoindenter on the Hardness of Materials. **Procedia Materials Science**, [s. l.], v. 6, p. 1871–1878, 2014.

SALOMÃO, S. *et al.* Modifications of the properties of a porcelain through the addition of niobium pentoxide (Nb₂O₅). **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 7, p. 9955–9964, 2022.

SANTOS, J. L. **Comportamento balístico de componente cerâmico à base de al₂O₃-nb₂O₅-lif em blindagem multicamada**. 2016. - Tese de Doutorado.Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, [s. l.], 2016.

- SANTOS, A. G. J. **Óxidos nanoestruturados de nióbio obtidos por processo hidrotermal aplicados como eletrodo de capacitor eletroquímico**. 2021. - Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [s. l.], 2021.
- SANTOS, D. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnFe₂O₄, CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄ pelo método de Pechini**. 2018. - Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Saúde, Universidade Federal de Goiás, Jataí. 2018.
- SCAPIM, L. C. M. *et al.* Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, [s. l.], v. 03, p. 1182–1191, 2017.
- SCHNEIDER, S. J. **Engineered materials handbook**. Ceramics and glasses – ASM International. Materials Park, v. 4, p. 663-668, 1991.
- SCHRAMM, G. Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos. **São Paulo: Artliber**, [s. l.], 2006.
- SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.
- SHARMA, P. *et al.* On the Use of Ball Milling for the Production of Ceramic Powders. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1370–1376, 2015.
- SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 4th ed. 1992.
- SHETTY, D. K. Biaxial Flexure Test for Ceramics. **Ceramic Bulletin**, [s. l.], v. 59, p. 1193–1197, 1981. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/236381914>.
- SILVA, M. V. **Processamento e caracterização de cerâmica a base de alumina para uso em blindagem balística**. 2013. - Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [s. l.], 2013.
- SILVA, I. C. F. 2021. **Estudo da síntese química de aluminas nanoparticuladas com tratamentos térmicos por micro-ondas**. 2021. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE. São José dos Campos, [s. l.], 2021.
- SOARES, V. O. **Sinterização, cristalização, desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema Li₂O - Al₂O₃ - SiO₂ (LAS)**. 2010. - Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, [s. l.], 2010.
- SONG, Q. *et al.* Synthesis and characterization of Eu³⁺-Doped transparent glass-ceramics containing nanocrystalline AlNbO₄. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 1004–1005, p. 73–76, 2014.
- SOUZA, J. P. D. **Estudo da sinterização de vidros aluminossilicatos por calorimetria exploratória diferencial**. 2015. - Dissertação (Mestrado). IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Butantã. [s. l.], 2015.

STERNITZKE, M. Review: Structural Ceramic Nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 17, p. 1061–1082, 1997.

STRAWBRIDGE, I.; JAMES, P. F. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. **Journal of Non-Crystalline Solids**. [S. l.: s. n.], 1986.

SUÁREZ, M. *et al.* Null-thermal expansion coefficient LAS-nSiC composite by slip-casting. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], 2022.

TALLÓN, C. **Síntesis de nanopolvos y procesamiento de nanomateriales por liofilización**. 2008. - Tese (Doutorado). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid. [s. l.], 2008.

TASDEMIRCI, A.; TUNUSOGLU, G.; GÜDEN, M. The effect of the interlayer on the ballistic performance of ceramic/composite armors: Experimental and numerical study. **International Journal of Impact Engineering**, [s. l.], v. 44, p. 1–9, 2012.

TAUROZZI, J. S.; HACKLEY, V. A.; WIESNER, M. R. Preparation of Nanoparticle Dispersions from Powdered Material Using Ultrasonic Disruption. **National Institute of Standards and Technology**. [S. l.: s. n.], 2012.

Disponível em: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/SpecialPublications/NIST.SP.1200-2.pdf>.

TERHECI, M. Grain boundary and testing procedure, a new approach to the tribology of alumina materials. **Wear**, v. 211, p. 289–301. 1997.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 20, p. 79–83, 1987.

TILLER, F. M.; TSAI, C. Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting. **Journal American Ceramic Society**, [s. l.], v. 12, p. 882–87, 1986.

TRINDADE, W. *et al.* Processing and Properties of Niobia-Doped Alumina Sintered at 1400 °C. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 799, p. 665–670, 2014.

TSENG, W. J.; LIN, K. C. Rheology and colloidal structure of aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 355, n. 1–2, p. 186–192, 2003.

TSETSEKOU, A.; AGRAFIOTIS, C.; MILIAS, A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 21, p. 363–373, 2001. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc.

VENKATESAN, J.; IQBAL, M. A.; MADHU, V. Ballistic Performance of Bilayer Alumina/Aluminium and Silicon Carbide/Aluminium Armours. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 173, p. 671–678, 2017.

VICENT, M. *et al.* Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 1413–1419, 2011.

XIA, L. *et al.* The crystallization behavior and thermal expansion properties of β-eucryptite prepared by sol-gel route. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 119, n. 3, p. 495–498, 2010.

- WANG, W. *et al.* Additive manufacturing of fiber reinforced ceramic matrix composites: Advances, challenges, and prospects. **Ceramics International**. v. 48, p. 19542-19556, 2022.
- WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTHEWSON, J. M. **Mechanical properties of ceramics**. 2. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2009.
- WANG, C.; XU, W. Study of crystallization of the Li₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1-3, p. 237-242, 1986.
- WEBBER, J. *et al.* Understanding the electrosteric dispersion of α -alumina particles using a sulfonated tannin of natural origin. **Powder Technology**, [s. l.], v. 399, 2022.
- WOODWARD, R. L. *et al.* A study of fragmentation in the ballistic impact of ceramics. **International Journal of Impact Engineering**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 605–618, 1994.
- XIA, L. *et al.* The crystallization behavior and thermal expansion properties of β -eucryptite prepared by sol-gel route. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 119, n. 3, p. 495–498, 2010.
- XIANG, J. *et al.* Comparative investigation of oxidation behavior and hot corrosion behavior in NaCl–Na₂SO₄ mixture for a T₂AlNb based alloy at 1023 K. **Intermetallics** [s. l.], v. 132, 2021.
- YADA, M. *et al.* Ultra-reduction of drying and firing shrinkage on pottery slip casting by adding mullite fiber. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 2677–2684, 2024.
- YAMANE, V. K. T. **Estudo da funcionalidade e efetividade da blindagem do colete balístico usado no exército brasileiro**. 2020. – (Monografia). Graduação em Ciências Militares, Academia Militar das Agulhas Negras, Resende, [s. l.], 2020.
- YANG, L. *et al.* Preparation and stability of Al₂O₃ nano-particle suspension of ammonia e water solution. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 31, n. 17–18, p. 3643–3647, 2011.
- YUAN, Y. *et al.* Mechanical and ballistic properties of graphene platelets reinforced B₄C ceramics: Effect of TiB₂ addition. **Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 817, p. 141294, 2021.
- WU, Y.; ZHANG, Y.; CHOY, K. L.; GUO, J. Liquid-phase sintering of alumina with YSiAlON oxynitride glass. **Materials Letters**, v. 57, p. 3521-3525. 2003.
- ZACCARON, A.; NANDI, V. de S.; BERNARDIN, A. M. Fast drying for the manufacturing of clay ceramics using natural clays. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 33, 2021.
- ZHANG, X. F.; LI, Y. C. On the comparison of the ballistic performance of 10% zirconia toughened alumina and 95% alumina ceramic target. **Materials and Design**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 1945–1952, 2010.
- ZHU, X.; SAKKA, Y. Textured silicon nitride: Processing and anisotropic properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, [s. l.], v. 9, n. 3, 2008.

**ANEXO A - IMAGENS RETIRADAS DO REFINAMENTOS DE *RIETVELD* FEITO
PELO SOFTWARE *X'PERT HIGHSCORE PLUS*®.**

Figura 1 – Amostra de niobato de alumínio após tratamento térmico 950 °C:

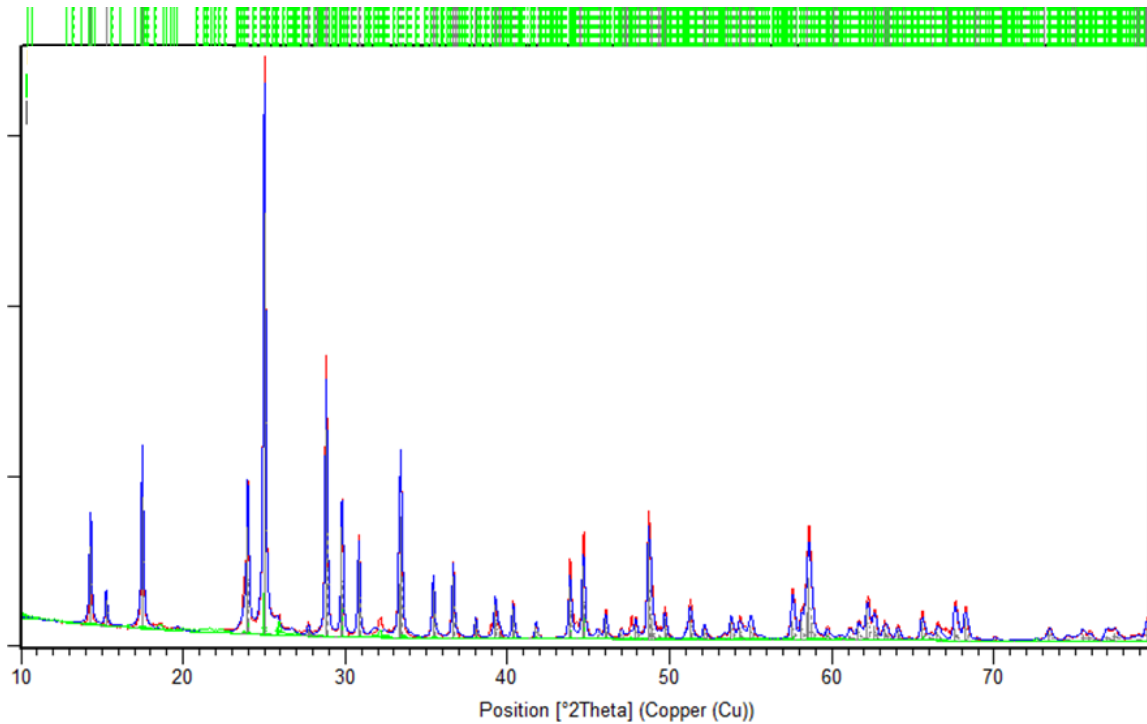


Figura 2 – Amostra de niobato de alumínio após tratamento térmico 1100 °C:

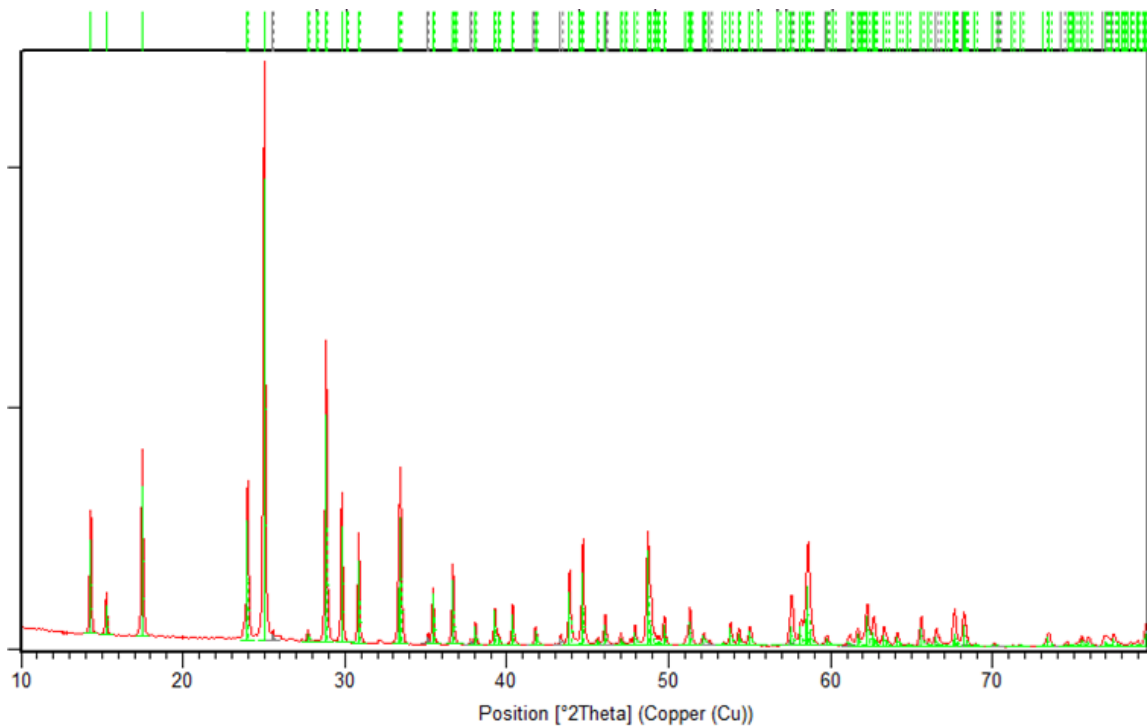


Figura 3 – Amostra de Espodumênio- β após tratamento térmico 700 °C:

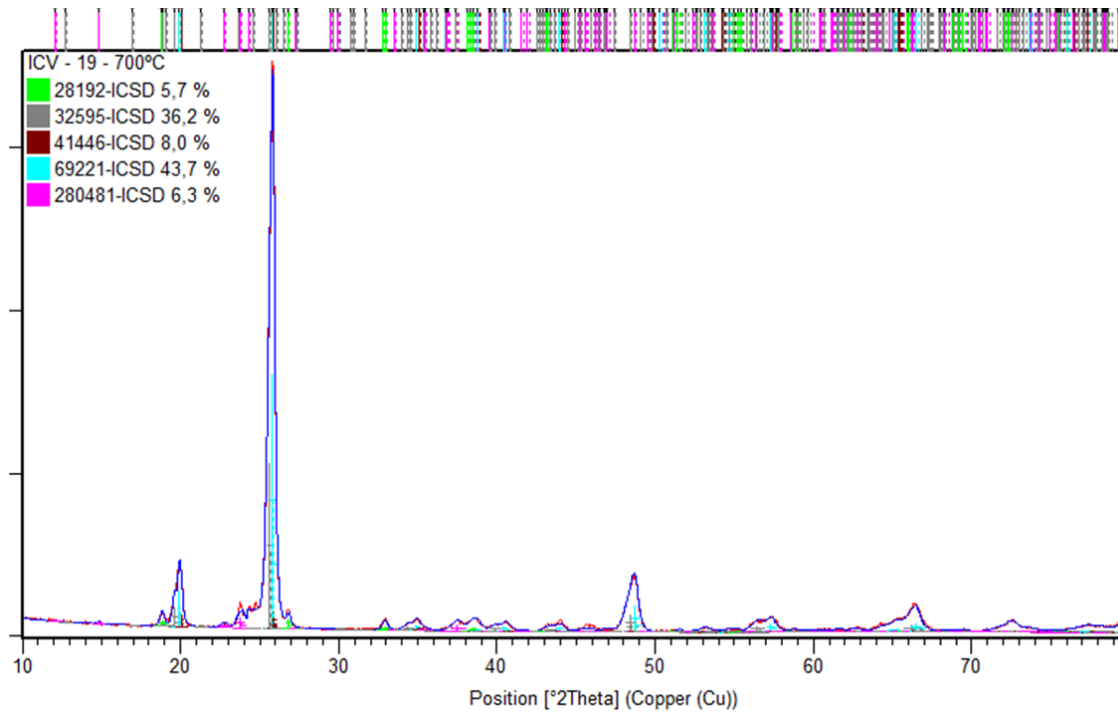


Figura 4 – Amostra de Espodumênio- β após tratamento térmico 750 °C:

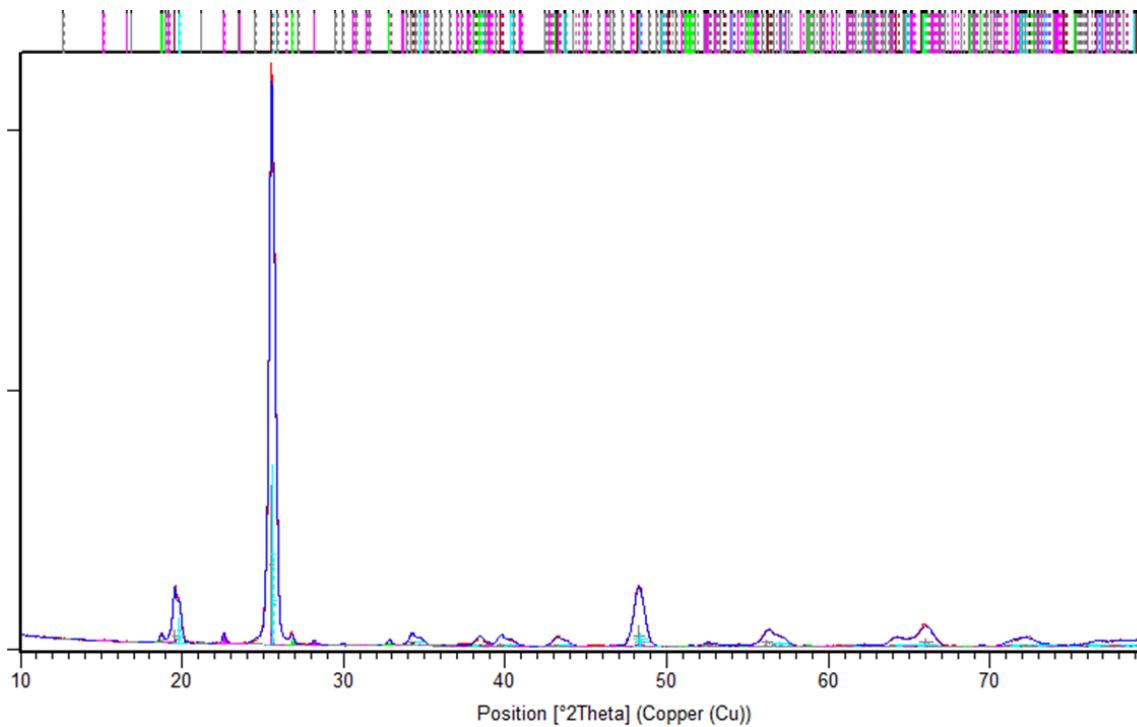


Figura 5 – Amostra de Espodumênio- β após tratamento térmico 800 °C:

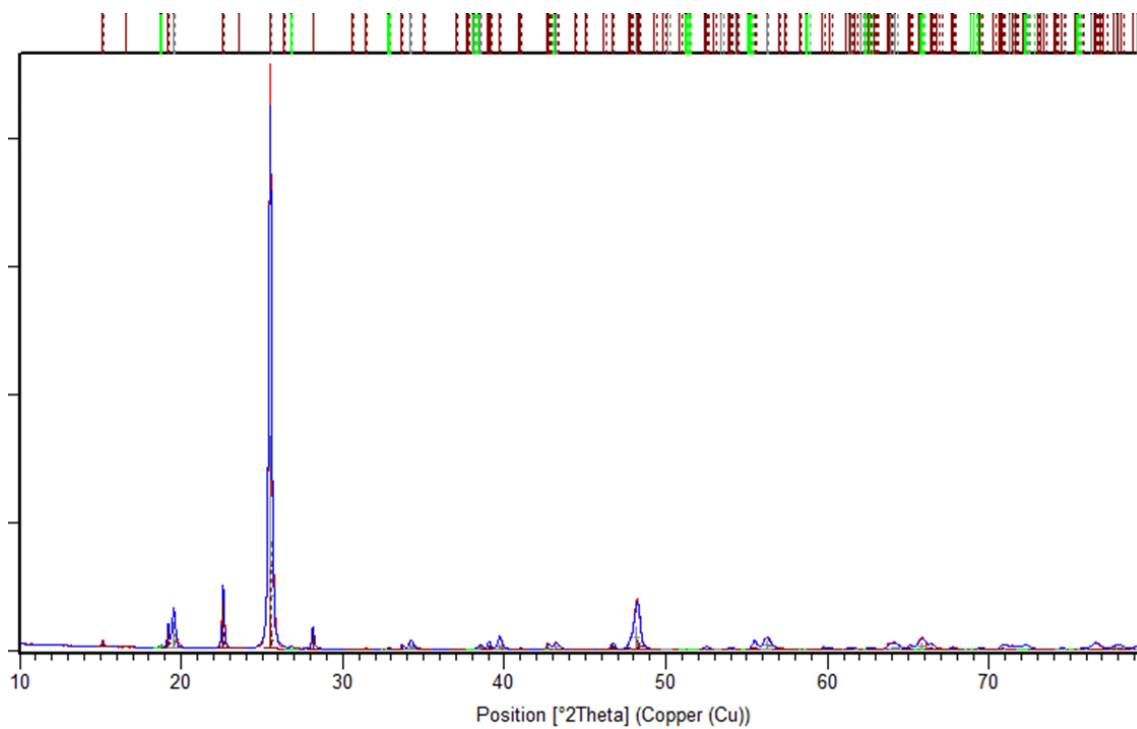


Figura 6 – Amostra de Espodumênio- β após tratamento térmico 850 °C:

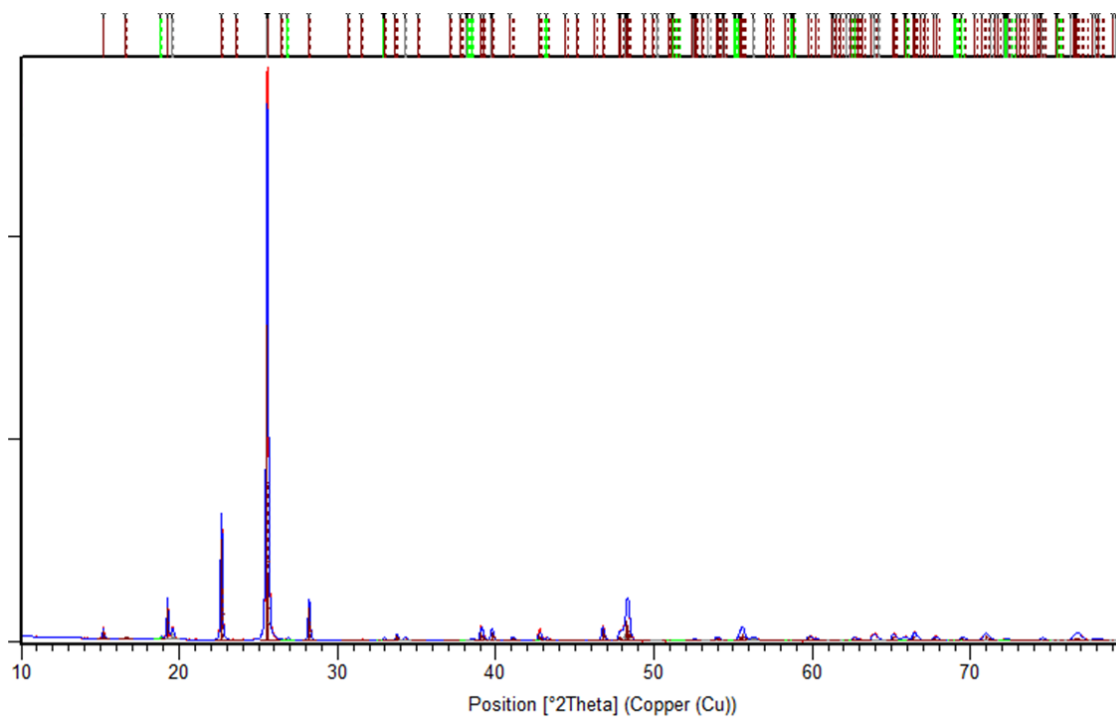


Figura 7 – Amostra de Espodumênio- β após tratamento térmico 900 °C:

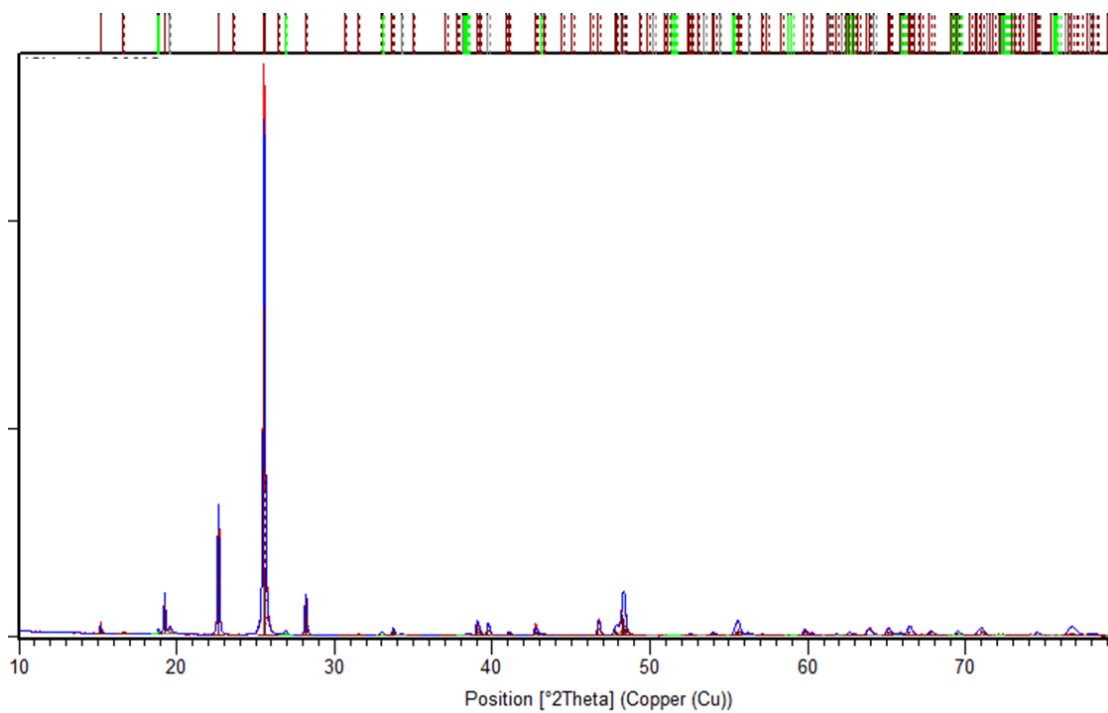


Figura 8 – Amostra de eucryptita após tratamento térmico 700 °C:

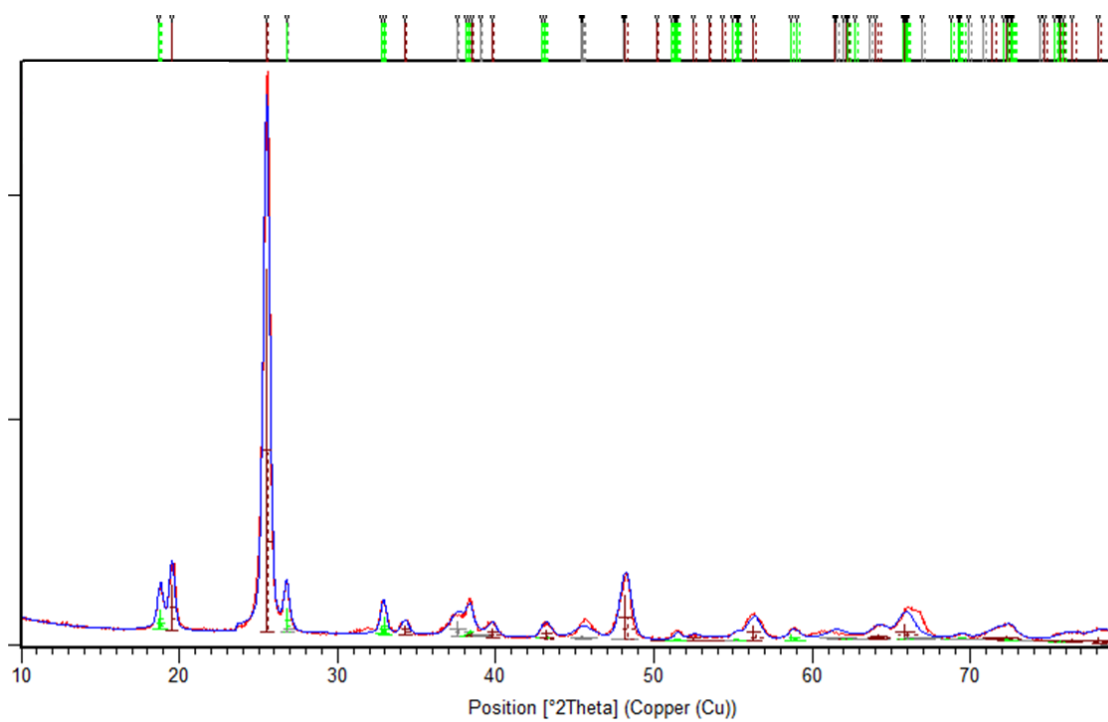


Figura 9 – Amostra de eucryptita após tratamento térmico 750 °C:

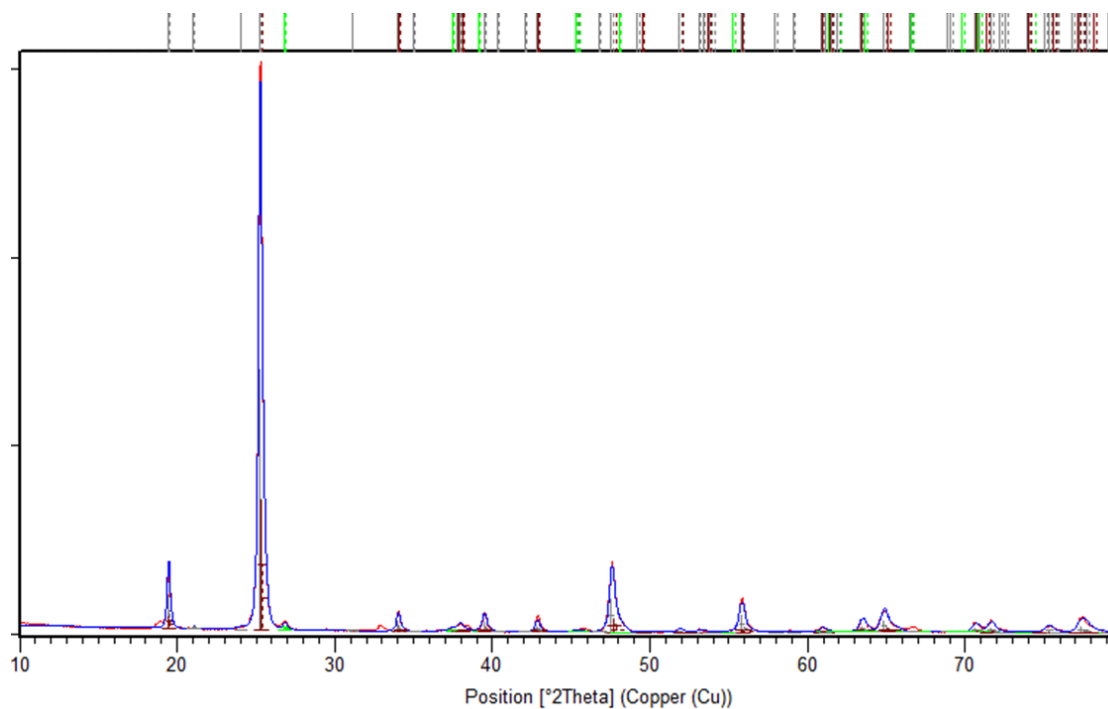


Figura 10 – Amostra de eucryptita após tratamento térmico 800 °C:

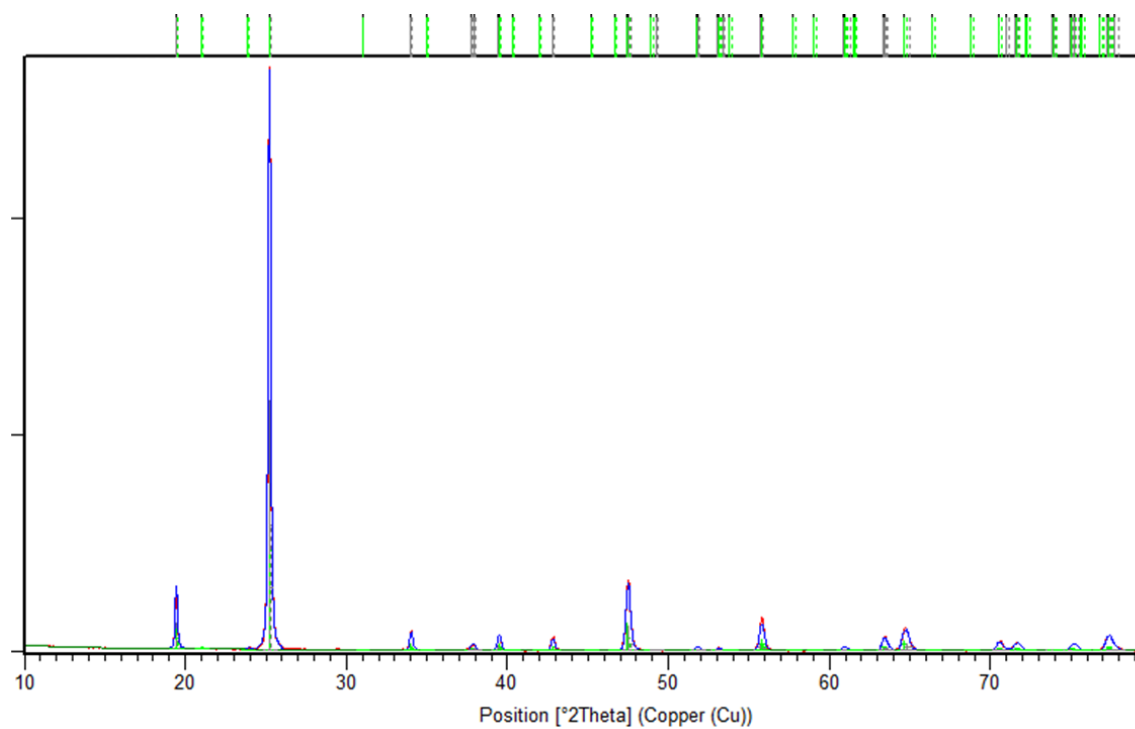


Figura 11 – Amostra de eucryptita após tratamento térmico 850 °C:

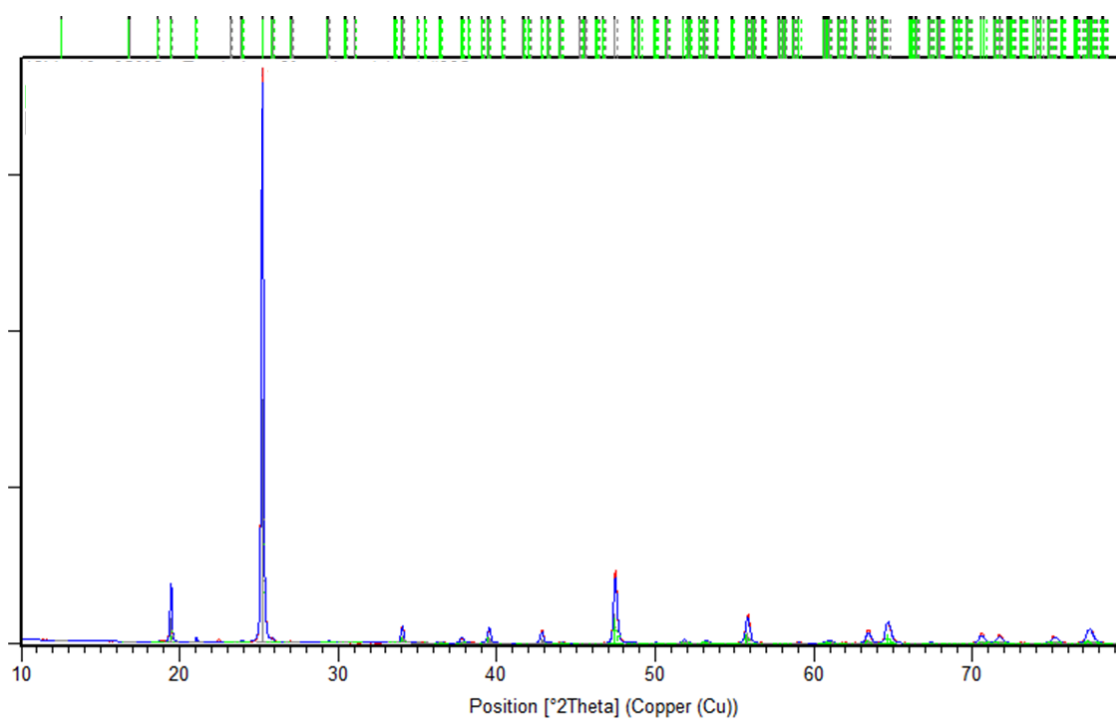


Figura 12 – Amostra de eucryptita após tratamento térmico 900 °C:

