



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS BIOMÓRFICAS

CARLOS RENATO RAMBO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:

Dr. José Roberto Martinelli

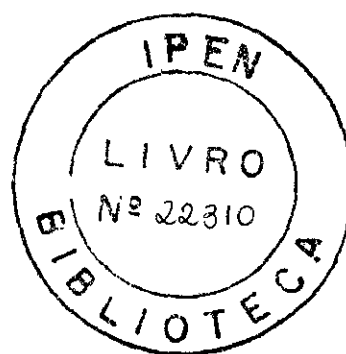
São Paulo
2001

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
BIOMÓRFICAS**

CARLOS RENATO RAMBO



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Dr. José Roberto Martinelli

SÃO PAULO

2001

Ao meu pai, Aloysio Renato Rambo.
À minha mãe, Ionne Therezinha Rambo.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela orientação, dedicação e colaboração no desenvolvimento e execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Peter Greil e ao Dr. Heino Sieber, pela orientação no Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade de Erlangen-Nürnberg / Alemanha.

Ao IPEN-CNEN/SP pelo suporte técnico e financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida no Brasil.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida na Alemanha.

Aos amigos Frank, Signo, Marcelo e José Mário pelas proveitosas discussões e colaborações durante as realizações experimentais.

Aos amigos Alexander Wällisch e aos integrantes do grupo de biomimética da Universidade de Erlangen-Nürnberg.

Aos amigos Felipe, Régis e Paulo, pelos momentos de descontração fora do ambiente de trabalho e cujas pontuações superam a minha.

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela direção e manutenção do espírito científico da Divisão de Materiais Cerâmicos.

Aos Drs. Reginaldo e Eliana Muccillo, pelo apoio e ajuda com a parte experimental realizada nos laboratórios da Divisão de Materiais Cerâmicos.

Ao Fernando Moreira, cujo apoio foi fundamental para a realização da etapa realizada na Alemanha.

Aos demais colegas que, de alguma forma, colaboraram para a finalização deste trabalho, em especial ao Valdir e o pessoal do Xerox da física.

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos que, ao longo destes quatro anos foram importantes para a realização deste trabalho.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS BIOMÓRFICAS

CARLOS R. RAMBO

RESUMO

Biomodelagem é uma tecnologia recentemente desenvolvida para a fabricação de cerâmicas a partir de estruturas naturais. Essa técnica consiste basicamente da conversão, em escala micrométrica, de bioestruturas em materiais cerâmicos. Após o processamento, o material resultante exibe uma estrutura celular similar a do material original. Fibras biomórficas de SiC foram produzidas a partir do bambu, através da redução carbotérmica da sílica naturalmente presente. Peças de bambu foram submetidas a pirólises a 1500°C em atmosfera de argônio para promover a reação entre sílica e carbono. Óxidos cerâmicos biomórficos foram obtidos através do processo sol-gel, após sucessivas infiltrações de suspensões coloidais de baixa viscosidade em ratam e pinheiro, resultando em alumina, mulita e zircônia, após tratamentos térmicos a 1550°C em ar. A microestrutura dos materiais obtidos, bem como suas propriedades físico-químicas, foram caracterizadas por difratometria de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria, picnometria e análises térmicas diferenciais. As propriedades mecânicas foram avaliadas através de testes de compressão. Em contraste com espumas cerâmicas produzidas convencionalmente, com porosidade similar, as cerâmicas biomórficas de alta porosidade são caracterizadas por uma morfologia uniaxial de poros. Cerâmicas biomórficas apresentam propriedades anisotrópicas favoráveis a aplicações tecnológicas, tais como: suporte para catalisadores, filtros, isolantes térmicos de baixa densidade, ou em biotecnologia.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMORPHIC CERAMICS

CARLOS R. RAMBO

ABSTRACT

Biotemplating represents a recently developed technology for manufacturing of biomorphous ceramics from naturally grown plant structures. This approach allows the production of ceramic materials with cellular structure, where the microstructural features of the ceramic product are similar to the native plant. After processing, the biomorphic ceramic exhibits directed pore morphology in the micrometer range. Biomorphous SiC fibers were produced from bamboo by carbothermal reduction of SiO₂ originally present in the bamboo structure. Bamboo pieces were heated up to 1500°C in argon to promote the reaction between carbon and silica. Biomorphous alumina, mullite and zirconia ceramics were manufactured via the sol-gel route by repeated infiltration of low viscous oxide precursors (sols) into rattan, pine and bamboo structures. The raw samples were pyrolyzed at 800°C in nitrogen for 1h and subsequently annealed at 1550°C in air. The microstructure and physical properties of the biomorphous ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) and high temperature-XRD, scanning electron microscopy (SEM), porosimetry and pycnometry. Thermal analysis (TGA/DTA) was performed on the infiltrated samples in order to evaluate the reactions and the total weight loss during the thermal process. The mechanical properties were evaluated by compressive strength tests. In contrast to conventional processed ceramic foam of similar porosity, the microstructure highly porous biomorphous ceramics shows uniaxial pore morphology with anisotropic properties. These properties are favorable for applications in catalyst support, filters or low-density heat insulation structures, or as biomaterials.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Compósitos e bioestruturas	2
1.2.1 Materiais Lignino-Celulósicos	3
1.2.2 O Bambu	8
1.2.3 O Pinheiro	10
1.2.4 O Ratam	10
1.3 Biomimetismo	12
1.3.1 Biomodelagem	13
1.4 Processo Sol-Gel	17
1.4.1 Alumina e Sol-Gel	18
1.4.2 Mulita e Sol-Gel	20
1.4.3 Zircônia e Sol-Gel	21
1.5 Propriedades Físicas de Materiais Celulares	24
1.5.1 Propriedades Mecânicas	24
1.5.2 Propriedades Térmicas	28
2. PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1 Síntese de SiC Biomórfico a Partir do Bambu	31
2.2 Síntese de Óxidos Cerâmicos Biomórficos	32
2.2.1 Síntese de Al ₂ O ₃ e Mulita a Partir do Ratam	32

2.2.2 Bambu Infiltrado com Precursores Óxidos	35
2.2.3 Síntese de ZrO_2 Biomórfica a Partir do Pinheiro e Ratam	36
2.3 Caracterização dos Materiais Cerâmicos Biomórficos	37
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1. Bambu Contendo Sílica	41
3.1.1 Síntese de SiC	46
3.1.2 Propriedades Mecânicas	51
3.2 Síntese de Óxidos Cerâmicos Biomórficos	57
3.2.1 Síntese de Mulita e Al_2O_3 Biomórficos	57
3.2.1.1 Propriedades Térmicas	77
3.2.1.2 Propriedades Mecânicas	77
3.2.2 Bambu Infiltrado com Precursores Óxidos	84
3.2.3 Síntese de ZrO_2 Biomórfica	89
3.2.3.1 Propriedades Térmicas	101
3.2.3.2 Propriedades Mecânicas	102
3.3 Considerações Finais	105
4 CONCLUSÕES	106
PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS	107
APÊNDICE A	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1. Introdução

A implementação de novas tecnologias muitas vezes depende da disponibilidade de materiais com características específicas, tais como: baixa densidade, alta porosidade, elevada resistência mecânica, alta tenacidade, entre outras. A adequação das propriedades dos materiais monolíticos restringe-se aos limites impostos pelo arranjo atômico-molecular e, no caso de materiais policristalinos, as características microestruturais, o que tem direcionado as pesquisas ao processo de “engenharia” dos materiais.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo utilizar a microestrutura de bambu, ratam e pinheiro como molde para obter carvão de silício, alumina, zircônia e mulita, que apresentem características microestruturais semelhantes a dos materiais naturais (materiais biomórficos). A escolha desses materiais como bioestruturas originais está relacionada a diversidade de estruturas presentes na natureza e a possibilidade de produzir materiais com diferentes propriedades, que possam ser utilizados em aplicações específicas. A escolha do bambu baseou-se na possibilidade de transformar suas fibras orgânicas em fibras cerâmicas. O ratam e o pinheiro foram selecionados por apresentarem diferentes distribuições de poros: multimodal e monomodal, respectivamente.

Não consta, na literatura pesquisada, referências sobre a síntese biomórfica dos materiais cerâmicos citados. Pretende-se, então, desenvolver uma nova metodologia de processamento, principalmente para a síntese de óxidos cerâmicos com alta porosidade.

As propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos biomórficos serão avaliadas visando uma otimização para aplicações tecnológicas.

1.2 Materiais Compósitos e Bioestruturas

A combinação de dois tipos de materiais de natureza distinta pode resultar num material com propriedades mais adequadas a uma aplicação específica. Esses materiais têm recebido a denominação de materiais compósitos [1].

Materiais compósitos são geralmente classificados pelo tipo de matriz utilizada, seja ela metálica, cerâmica ou polimérica. Os reforços, por sua vez, podem ser do tipo fibras contínuas ou descontínuas, partículas, plaquetas e *whiskers*. Algumas fibras cerâmicas, tais como fibras de sílica, nitreto de silício, alumina, zircônia, carbetos de silício ou carbono, têm sido utilizadas como reforço de diversos materiais, sintetizados por processos distintos de conformação e consolidação [2-7].

"In spite of the rapid introduction of wood substitutes, new uses are being constantly found for wood" (Apesar da rápida substituição da madeira por novos materiais, novas aplicações para a madeira estão sendo continuamente encontradas) [8]. Essa frase foi escrita em 1919 e reflete, atualmente de maneira plausível, a demanda por novas tecnologias. Na natureza encontram-se vários materiais com propriedades funcionais distintas, que evoluíram no decorrer do tempo e merecem ser observadas também do ponto de vista tecnológico. Dentre uma vasta diversidade de propriedades, destacam-se as propriedades mecânicas, como: resistência à flexão, dureza e resistência à compressão. A otimização de tais propriedades, durante o processo evolutivo natural, ocorreu de forma que os sistemas vivos utilizassem a combinação de dois ou mais componentes, na forma de compósitos, para fins estruturais, em detrimento da utilização de um único componente [9]. No reino vegetal, madeiras, bambus (ou gramíneas) e fibras naturais (coco, juta, sisal, etc...) exemplificam esse processo. No mundo animal, os tecidos de reforço (cartilagem e paredes arteriais), casca de ovo, osso e conchas marinhas são exemplos típicos [9]. Em princípio, todos os vegetais ou materiais que contêm celulose, lignina ou minerais, com a finalidade de proteger seres vivos contra efeitos danosos naturais, são considerados compósitos. O tipo e o número de componentes presentes nesses biocompósitos dependem de sua função.

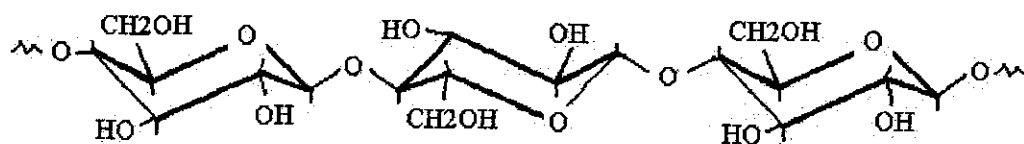
Dentre estas espécies, três famílias de bioestruturas, também chamadas de lignino-celulósicas, formam o conjunto de interesse do presente trabalho, por apresentarem características microestruturais distintas, que serão discutidas posteriormente: o bambu, o pinheiro e o ratam.

Antes de se promover a caracterização desses materiais, deve-se analisar, do ponto de vista microestrutural e molecular, os componentes básicos que formam essas bioestruturas: celulose e lignina.

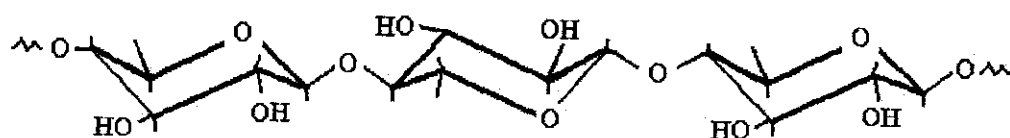
1.2.1 Materiais Lignino-Celulósicos

Materiais lignino-celulósicos representam uma classe de materiais orgânicos sintetizados por árvores, gramíneas ou plantas agrícolas [10]. Esses materiais formam, através da conversão catalítica de dióxido de carbono, uma massa orgânica que consiste basicamente dos elementos C-O(-N)-H.

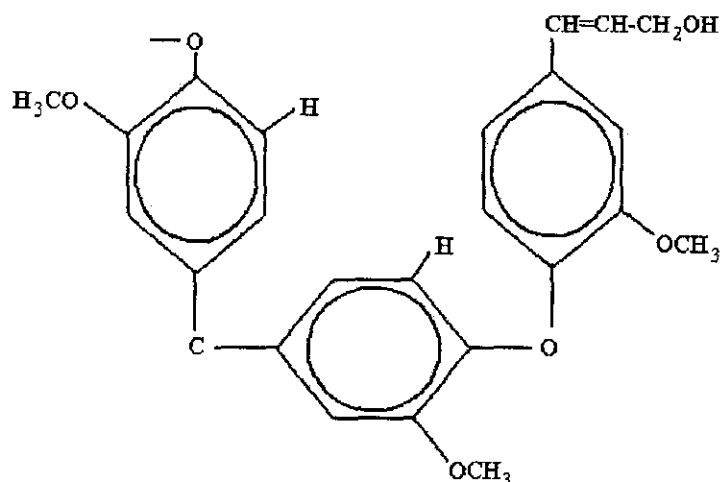
Bio-compósitos lignino-celulósicos são materiais com vasta biodiversidade, cujas composições químicas apresentam pequenas variações de dois grupos básicos de biomônmeros principais: monossacarídeos (pentoses e hexoses), que formam celulosas e hemicelulosas e *p*-OH fenilpropanol, presente na lignina [11]. A figura 1.1 ilustra as características das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina.



Celulose (Poliglicosano)



Hemicelulose (Polixilopiranosano)



Lignina (Fenilpropanol)

Fig. 1.1 – Estruturas moleculares das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina [10].

A celulose é o principal constituinte polimérico estrutural das paredes celulares de plantas. Ela é um polímero longo condensado, constituído de cadeias lineares de β -D-glucose, cujo comprimento chega a $1\mu\text{m}$, com três grupos hidroxílicos livres em cada monômero, resultando em fortes ligações inter e intra-moleculares de hidrogênio. Devido a essa rede de ligações de hidrogênio e a rotação limitada em torno do polímero $1,4\text{-}\beta$, a celulose é uma cadeia rígida que

promove estabilidade mecânica à parede celular [12]. A celulose pode ser encontrada com alto grau de cristalinidade, devido à ligação entre as cadeias. Em escala comercial, fibras ricas em celulose são processadas e purificadas através da dissolução aquosa da lignina. O principal produto gerado desse processo é o papel. Entretanto, somente uma pequena parte dessa celulose é empregada na produção de fibras e derivados celulósicos (Carboximetil-celulose ou acetatos celulósicos).

A hemicelulose é um termo genérico para os outros polissacarídeos encontrados em bioestruturas. A composição química da hemicelulose é muito semelhante a da celulose, porém, sua estrutura morfológica é completamente diferente. O grau de polimerização da hemicelulose é pelo menos uma ordem de magnitude menor do que o da celulose.

A lignina é uma substância polimérica amorfa com grande caráter aromático. A lignina consiste de grupos *p*-OH fenilpropanos ligados entre si. As ligações intermonômeras podem ser éteres, ésteres ou carbono-carbono. Tais ligações são suficientemente frágeis para permitir uma despolimerização da lignina em componentes fenólicos de baixo peso molecular. A estrutura da lignina define-se como um polímero tri-dimensional altamente ramificado de derivados insaturados de fenilpropano [10]. A lignina está presente entre as paredes celulares e regiões intercelulares, promovendo dureza e rigidez à planta. Ela atua como uma cola que mantém todas as células unidas.

A celulose, como já citado, está presente como material estrutural em madeiras. Essa classe de material possui uma complexa estrutura celular hierárquica [13,14]. As madeiras classificam-se, segundo critérios botânicos, em dois principais grupos: *angiospermas* (decíduas ou duras) e *gimnospermas* (coníferas ou moles). Madeiras de ambos grupos são constituídas de células tubulares alongadas, que formam o esclerênquima, alinhadas com o tronco.

A presença de vasos (traquéias), ou poros, é típica em madeiras “duras” e podem estar radialmente distribuídos em padrões de anéis ou semi-anéis porosos. Outros tipos de células estão também presentes, como as que formam o parênquima (células pequenas, de paredes

finas usadas para transporte de água e sais minerais) e o parênquima axial (células alongadas usadas no armazenamento de água e sais). O tamanho e distribuição dessas células variam de espécie para espécie, entre árvores da mesma espécie e ainda entre regiões de uma mesma árvore [12].

Anatomicamente, as madeiras “moles” ou coníferas são menos complexas, pois possuem um número menor de tipos distintos de células e uma variação menor de tamanho e distribuição em sua estrutura. Essas madeiras não possuem os vasos que formam traqueias e um único tipo de célula compõe 90% de toda a sua estrutura, as células traqueidais, que formam os traqueídeos longitudinais. Esses traqueídeos são conhecidos como fibras na indústria e comércio, e possuem comprimentos relativamente grandes, que variam na faixa de 3-5mm, mas diâmetros pequenos, na faixa de 30-45 μ m. Em contrapartida, as células análogas nas madeiras duras possuem comprimentos menores (0,1-0,8mm) e diâmetros maiores (10-400 μ m). Em escala micrométrica, os vasos traqueidais são tubos formados por diversas camadas concêntricas, cada uma formada por uma rede helicoidal de microfibrilas, cuja orientação em cada camada determina a resistência mecânica dessas células e conseqüentemente, a resistência mecânica da madeira [15]. As coníferas podem ser categorizadas pela presença ou ausência de canais resiníferos e pela mudança abrupta ou gradual do diâmetro do lúmen e da espessura da parede celular, observado nos anéis sazonais durante o crescimento da árvore [10].

A composição química elementar média (em massa) das madeiras é: C (50%), O (44%), H (5%) e elementos traços (1%). A composição molecular, como já descrito, varia de espécie para espécie, estando nas seguintes faixas: celulose (40-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (15-35%) [10].

A figura 1.2 mostra a anatomia básica da madeira do nível macroscópico ao nível nanométrico, identificando os principais constituintes.

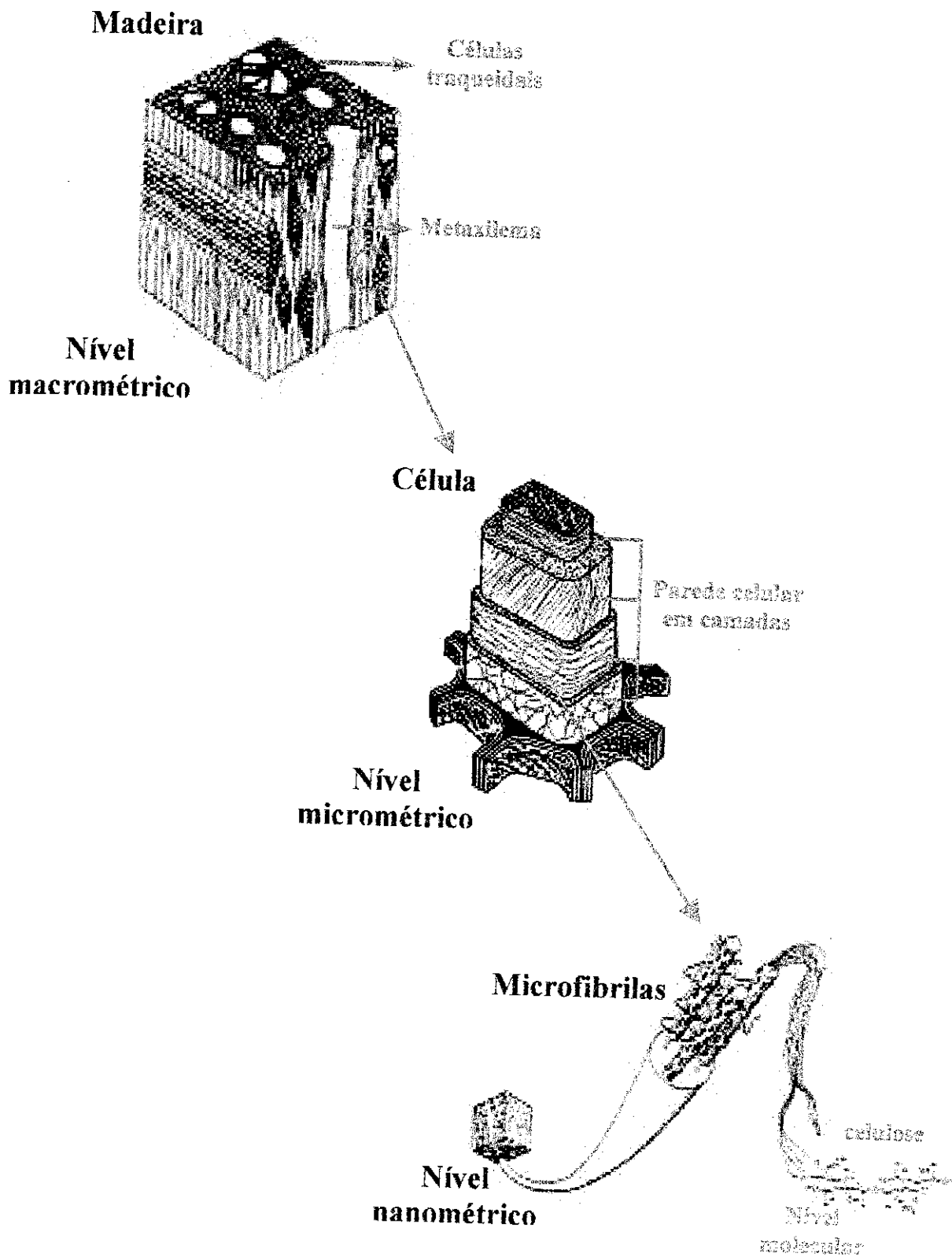


Fig. 1.2 – Anatomia básica típica da madeira em escalas macro a nanométrica [10].

Do ponto de vista de aplicações, as bioestruturas celulares podem ser categorizadas em estruturas homogêneas e heterogêneas, caracterizadas por distribuições unimodal e multimodal de tamanho de células, respectivamente.

1.2.2 O Bambu

O bambu é uma gramínea arborescente de origem oriental da família *bambusoideae* e possui mais de 500 espécies [16]. O nome bambu foi inicialmente introduzido por Linné em 1778 e originado da palavra indiana “bambu” ou “mambu”. Os bambus crescem naturalmente em todos os continentes, exceto a Europa.

O bambu é um composto natural cuja estrutura básica é uma matriz orgânica composta por lignina (32% em massa, tipicamente) e celulose (e hemicelulose) (61% em massa) com feixes vasculares dispersos no interior [16]. A casca verde apresenta uma concentração mais elevada de fibras, tornando-se gradualmente mais dispersa radialmente em direção ao centro. O colmo do bambu é oco (possui um lúmen central), sendo sólido (ou “macho”) em pouquíssimas espécies, e é composto por nós e internodos. Os internodos são formados por células de esclerênquima, nas quais qualquer fluxo radial de líquido é dificultado. As propriedades anatômicas do colmo são definidas pelas características dos feixes vasculares (forma, tamanho e distribuição). O tecido do colmo consiste basicamente de 50% de parênquima (disposto verticalmente), 40% de fibras (também verticais) e 10% de feixes vasculares. Os feixes vasculares são formados de metaxilema (vasos grandes, de 40-120µm) e floema, cercado por fibras. A figura 1.3 apresenta um corte radial da parte sólida de um colmo de bambu, obtida por microscopia óptica, evidenciando a anatomia de um feixe vascular.

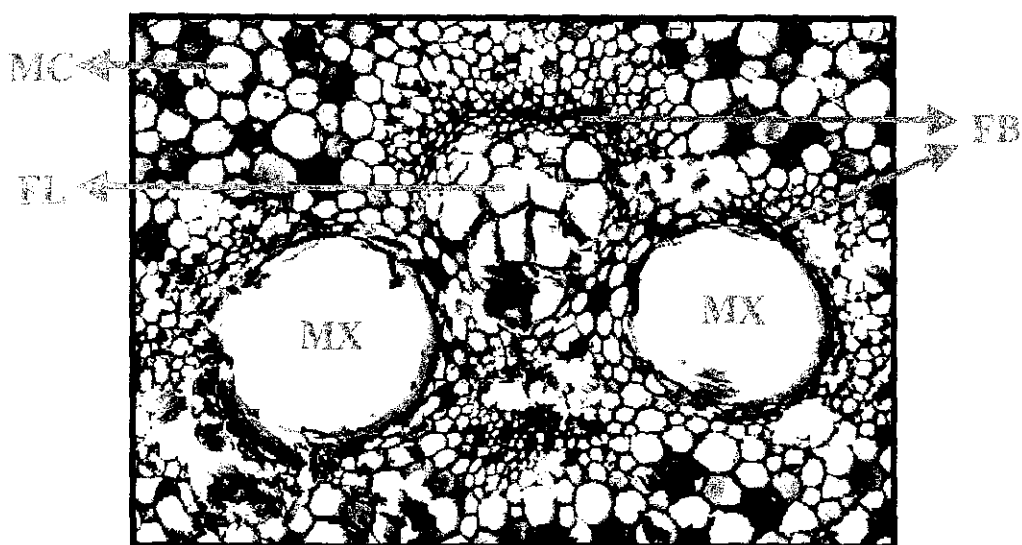


Fig. 1.3 – Micrografia óptica, evidenciando um feixe vascular típico de bambu. MC representa a matriz celulósica (células parenquimais), FB é o feixe de fibras, FL é o floema, MX é o metaxilema [16].

As fibras do bambu são pequenas, compostas de células espessas dispostas em feixes vasculares, chamados de microfibrilas, formando uma complexa estrutura em camadas hierárquicas denominada “estrutura de paredes polilamelares” (do inglês: *polylamellate wall structure*) [16]. As propriedades mecânicas do bambu são bem conhecidas. Elas são influenciadas, dentre outros fatores, pela quantidade de água no colmo. Essa umidade está relacionada com a quantidade de células parenquimais presentes (células de armazenamento de água). O bambu possui resistência máxima à tração ao longo das fibras e resistência mínima transversalmente a elas [17].

Algumas espécies de bambu podem ainda apresentar uma concentração relativamente alta de sílica distribuída na matriz celulósica [18]. A absorção desse composto pelas gramíneas chama-se silicificação, devido a incrustação das paredes celulares por sílica e possui, além de funções estruturais, a função de impedir sua digestão por espécies animais que delas alimentam-se na *forma in natura*.

Dentre as diversas aplicações do bambu, destacam-se sua utilização como planta ornamental e como material estrutural na construção civil. Seu broto também serve de alimento, quando cozido.

1.2.3 O Pinheiro

Os pinheiros (*Pinus*, subfamília *Pinoideae* da família *Pinaceae*) são plantas lenhosas, em geral arborescentes, podendo atingir grandes alturas. São, pela classificação botânica, madeiras coníferas (*gymnospermas*). Caracteristicamente, têm um tronco retilíneo que sustenta a copa. O lenho é secundário, apresentando traqueides e canais resiníferos. As folhas são aciculadas (em forma de agulhas) e espiraladas [19].

A microestrutura do pinheiro é caracterizada por uma distribuição monomodal e homogênea de vasos traqueidais com diâmetros na faixa de 5-10 μ m.

Há um número muito grande de espécies de *Pinus* e é muito difícil determinar as diferenças entre essas espécies mediante os caracteres botânicos. Essas diferenças são determinadas, levando-se em consideração: número, coloração e disposição das acículas nos ramos, tamanhos dos cones, coloração das sementes etc. Os pinheiros são bastante utilizados para a produção de celulose e na confecção de móveis.

1.2.4 O Ratam

Em contraste com as madeiras, o ratam (*Calamus*) é um tipo de palmeira tropical pertencente à subfamília *Calamioedeae* da família *Palmae*, que não exhibe ramificações ou anéis sazonais. Existem cerca de 658 espécies, pertencentes a 13 diferentes gêneros [20].

Os troncos de ratam são sólidos, ou seja, não possuem o lúmen central como os bambus, e possuem internodos e nós bem definidos, cujos diâmetros variam com a altura da planta e sua espécie. O córtex do tronco do ratam apresenta feixes de vasos vasculares embebidos em uma

matriz celulósica. A figura 1.4 mostra um corte radial do ratam, obtido por microscopia óptica, apresentando uma estrutura vascular típica.

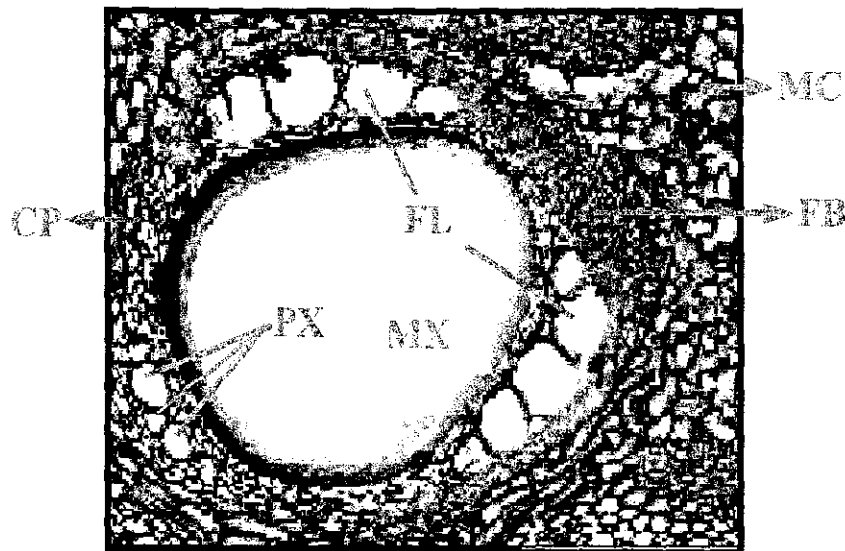


Fig. 1.4 – Micrografia óptica mostrando um feixe vascular típico de ratam e algumas palmeiras tropicais. MC representa a matriz celulósica, FB é o feixe de fibras, FL é o floema, MX é o metaxilema, PX é o protoxilema e CP são as células parenquimais [20].

Em muitas espécies de *Calamus* é possível ainda encontrar uma grande concentração de sílica em sua casca, derivada do processo de silicificação.

A microestrutura do ratam é caracterizada por uma distribuição multimodal e homogênea de vasos com diâmetros de até $300\mu\text{m}$ [20]. As células traqueidais e parenquimais do ratam não possuem anisotropia radial e tangencial, como as madeiras. Estudos sobre propriedades mecânicas do ratam foram realizados em algumas espécies. Goh [21] investigou as propriedades mecânicas de *Calamus Malan* e descobriu que, como nas madeiras, a resistência da planta *in natura* aumentava com a secagem. Essa espécie seca (umidade de aproximadamente 14%) possui densidade de $0,75\text{g/cm}^3$ e resistência à compressão na direção axial de 30MPa. Esse valor representa aproximadamente a metade da resistência de uma madeira com a mesma densidade.

O ratam é bastante utilizado na confecção de mobílias e utensílios domésticos, como cestas e vasos. A maior parte do ratam comercializado provém de florestas tropicais e o centro de sua distribuição natural encontra-se na Ásia. Na América tropical existe um grupo de palmeiras tropicais (do gênero *Desmoncus*), análogas ao ratam, mas que pertencem a uma subfamília bastante diferente (*Arecoideae*).

1.3 Biomimetismo

As estruturas dos materiais naturais, mais especificamente os compósitos lignino-celulósicos, têm sido investigadas, pois podem ser adotadas como modelo em processos de produção de materiais compósitos artificiais. Esses processos são chamados de biomimetismo [22-24]. *Li et al* [25] reproduziu as propriedades mecânicas de fibras de bambu, utilizando suas características microestruturais como modelo na produção de fibras de vidro/epóxi e fibras de vidro/poliéster. *Jennings et al* [26] demonstraram quantitativamente o motivo pelo qual a casca de um tipo de noz australiana (*Macadamia ternifolia*) é extremamente dura. Esse estudo gerou, inclusive, uma patente [27] em que se utiliza laser de CO₂ para a extração da noz em escala industrial. *Nienhius et al* [28] realizou estudos em superfícies anti-adesivas de plantas, causada por diferentes microestruturas cuticulares (tricomos, dobras cuticulares e cristais de cera) para a produção de superfícies repelentes de água auto-limpantes (efeito Lótus). *Sarykaya et al* [29] produziu compósitos do tipo B₄C-Al, imitando a estrutura de camadas de conchas de moluscos. Diversos estudos foram realizados visando caracterizar as paredes celulares de diversas plantas e madeiras, tanto do ponto de vista físico-químico, quanto mecânico [13,30]. Como principal componente desses materiais, a celulose foi extensivamente investigada, do ponto de vista químico, para aplicações tecnológicas [31,32].

Além da pesquisa em torno da caracterização das estruturas biológicas, durante a última década foram publicados trabalhos relacionados à utilização dessas bioestruturas na confecção de materiais compósitos. *Jain et al* [33] utilizou fibras de bambu na confecção de materiais compósitos com matriz polimérica. *Byrne et al* [34] utilizou fibras celulósicas e preformados de carbono derivados de madeira na confecção de compósitos do tipo carbono/polímero.

A síntese biomimética de materiais tem recebido atenção especial, devido a excelente resistência mecânica, baixas densidades, boa elasticidade e tolerância a efeitos danosos naturais causados por intempéries climáticas, tanto em micro escala (nível celular), quanto em macro escala das bioestruturas utilizadas como modelo (ou “*templates*”) [35]. Além disso, existe uma diversidade incalculável de combinações de componentes, que servem de modelo para a confecção de compósitos com diferentes funções.

Assim, o desenvolvimento de novos métodos de obtenção de materiais cerâmicos a partir de bioestruturas requer o controle do processo de transformação das microestruturas hierárquicas desses materiais em produtos cerâmicos com características equivalentes [36]. Esse mimetismo artificialmente produzido pela engenharia de materiais tem sido investigado com o intuito de gerar materiais sintéticos que reproduzam as formas dos compósitos naturais (materiais biomórficos) através de “biomodelagem” (*biotemplating*).

1.3.1 Biomodelagem

Exemplos de biomodelagem, chamados de biomineralização, são freqüentemente encontrados na própria natureza [37]. A fossilização é um processo conhecido em que a estrutura de um material orgânico é convertida em um mineral natural [38] Este processo, no entanto, leva milhares de anos e não se mostra viável para a engenharia de materiais. Busca-se, então novos métodos de biomodelagem, com baixos custos de processamento.

Biomodelagem é uma tecnologia recentemente desenvolvida para a fabricação de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais [39,40]. Essa técnica consiste basicamente da conversão, em escala micrométrica, das bioestruturas em materiais cerâmicos. Após o processamento, a cerâmica biomórfica exibe uma morfologia de fibras ou de poros unidirecionais (estrutura celular) similares a do material de partida. Essa técnica oferece a possibilidade de se produzir uma ampla variedade de materiais cerâmicos avançados, como

carbeto, nitreto, óxido, entre outros, com diferentes propriedades e, conseqüentemente, viáveis para diferentes aplicações.

A conversão das bioestruturas pode ser descrita sob duas abordagens distintas; a) transformação e b) substituição. A primeira consiste na transformação propriamente dita da microestrutura, através de reações entre precursores cerâmicos com carbono. A segunda trata-se de uma substituição dessa microestrutura por precursores cerâmicos. A principal classe de materiais sintetizados através de biomodelagem por transformação é a dos materiais cerâmicos covalentes, como os carbeto.

Trabalhos anteriores de biomodelagem por transformação foram realizados visando a obtenção de cerâmicas biomórficas de carbeto de silício partindo-se de estruturas lignocelulósicas, através de diferentes rotas de processamento, tais como: infiltração de silício no estado líquido em madeira pirolizada [41], infiltração de gases de SiO e Si [42] e infiltrações com polímeros e monômeros que contém silício [43,44]. Um aumento significativo na velocidade de transformação pode ser obtido quando as bioestruturas de partida com porosidade aberta, acessível a infiltrantes líquidos e gasosos, são submetidas a processos reativos a altas temperaturas (geralmente entre 1200°C e 1700°C).

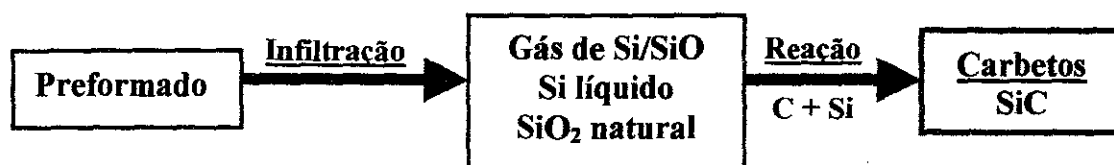
Bioestruturas que contém sílica, tais como palha de arroz ou casca de coco, foram pirolizadas em atmosfera inerte a fim de se obter partículas ou *whiskers* de SiC, através da redução carbotérmica da sílica [45-48]. *Rambo et al* [49] converteu palha de arroz em *whiskers* de SiC e cristobalita através de aquecimento por microondas.

Em geral, a síntese de materiais biomórficos através de biomodelagem por substituição resulta em materiais óxidos. A obtenção de óxidos cerâmicos biomórficos, através da infiltração de precursores na forma de óxidos, como suspensões coloidais e pós nanométricos em preformados de carbono derivados de bioestruturas, representa um recente avanço tecnológico. Após calcinações em ar, o carbono é liberado sob forma de CO/CO₂, restando uma estrutura composta de óxidos.

Diversos trabalhos visaram a obtenção de fibras biomórficas de Al_2O_3 e TiO_2 , através da infiltração de AlCl_3 e TiCl_4 , respectivamente em juta, sisal e algodão, e subsequente calcinação em ar [50,51]. *Ota et al* [52,53] converteu espécies de madeira japonesa em SiO_2 e TiO_2 , através da infiltração de TEOS (tetraetil-ortosilicato) e TTiP (tetra-isopropóxido de titânio), respectivamente, em preformados dessas madeiras.

A figura 1.5 mostra um diagrama esquemático que resume a conversão de bioestruturas em materiais cerâmicos, distinguindo os processos de transformação e substituição.

TRANSFORMAÇÃO



SUBSTITUIÇÃO

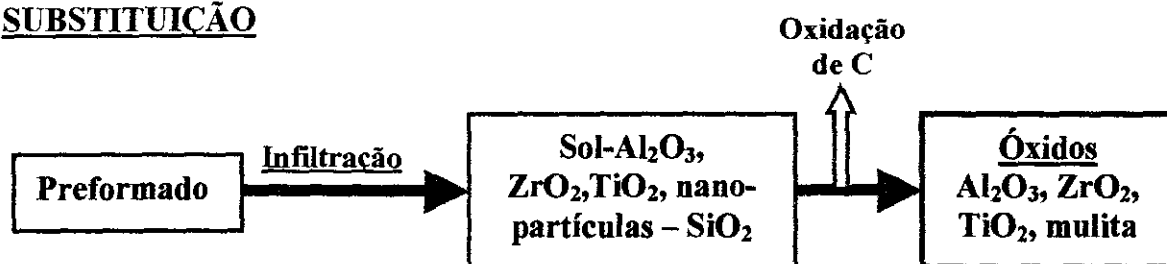


Fig. 1.5 – Biomodelagem por transformação e substituição.

Cerâmicas biomórficas produzidas por biomodelagem, ou seja, que contém a estrutura celular do precursor orgânico, mas consistem de compostos inorgânicos de alta resistência a corrosão e a altas temperaturas, são importantes devido a vários pontos peculiares relacionados aos bioprecursores, dentre os quais:

- Tecidos naturais apresentam-se supostamente em um estado de equilíbrio mecânico, otimizado durante seu crescimento sob tensões externas.
- Tecidos naturais exibem características estruturais únicas, como hierarquia, seletividade e anisotropia, combinadas em uma anatomia celular.
- Tecidos naturais são encontrados em uma diversidade quase infinita de estruturas.
- O crescimento de plantas pode ser manipulado através de métodos físicos e químicos, de modo a otimizar determinada característica funcional, por exemplo, a distribuição de tamanho de poros, espessura de parede celular, ou mesmo o tamanho final da planta.
- O pré-processamento de materiais lignino-celulósicos, através de tratamentos de superfície de fibras celulósicas e separação de lignina, oferece uma ampla variedade de macroestruturas de fibras celulósicas que podem ser convertidas em estruturas cerâmicas.

Algumas questões são ainda fundamentais para o desenvolvimento da técnica de biomodelagem. Pré-tratamentos físico-químicos ou térmicos podem ser feitos nas bioestruturas, de forma a reduzir efeitos gerados pela retração após a pirólise e garantir assim uma réplica microestrutural com o mínimo de defeitos. Limitações estruturais, com relação à estrutura de poros (tamanho e forma) e à estrutura das paredes celulares, devem ser previamente identificadas. As variações de propriedades, ou a sua anisotropia em função da não-uniformidade das estruturas celulares, deve ser cuidadosamente avaliada. O impacto ambiental deve ser previsto e avaliado, de forma a se estabelecer parâmetros de controle da bioprodução em qualquer escala.

Cerâmicas celulares com estrutura de poros homogênea (monomodal) ou heterogênea (multimodal, ou fractal), podem ser de grande interesse para aplicações em filtros de gases a altas temperaturas, catalisadores utilizados em tecnologia ambiental e energética, suportes

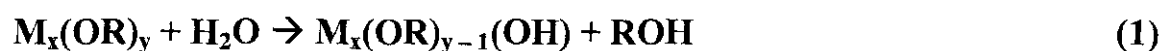
imobilizadores resistentes à corrosão para células vivas, enzimas e micróbios em medicina e biotecnologia.

1.4 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é uma rota química para a síntese de diversos materiais cerâmicos [54]. Entre os materiais cerâmicos, os óxidos são os compostos mais comuns preparados através desse processo, no qual os precursores são misturados para formar uma suspensão coloidal (sol), que precede um processo de polimerização. Quando um óxido alcalino ($M_x(OR)_y$) é utilizado como precursor, uma rede macromolecular, denominada gel, é sintetizada após a hidrólise e condensação do precursor [55,56].

Essas reações podem ser descritas com as seguintes equações [56]:

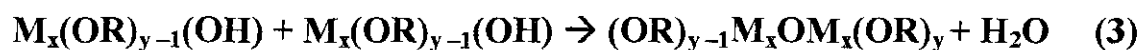
Hidrólise:



Condensação:



Ou:



As espécies químicas diluídas ($(OR)_{y-1}M_xOM_x(OR)_y + H_2O$) são posteriormente condensadas, durante tratamentos térmicos, resultando na formação de óxidos. A equação geral pode ser então descrita da seguinte forma:



1.4.1 Alumina e Sol-Gel

Um sol de alumina consiste de uma dispersão de partículas coloidais em um solvente, originadas da diluição aquosa (água e isopropanol) de um precursor organo-metálico de alumínio. A composição exata dessas partículas não está bem estabelecida, sendo que, de maneira geral, os aglomerados de partículas na suspensão coloidal possuem a seguinte composição: $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (também chamado de íon Al_{13}^{7+}) [55]. O estado das suspensões, sol ou gel, é determinado pelas variáveis do processo, tais como: o pH, a temperatura de hidrólise ou a concentração dos precursores.

Normalmente utiliza-se isopropóxido de alumínio ($Al(OC_3H_7)_3$) como precursor do sol de alumina. Nesse caso, ocorre a formação de hidróxido de alumínio $Al(OOH)$ parcialmente cristalizado (pseudo-boemita), em temperaturas de hidrólise em torno de $90^\circ C$ e tempos da ordem de 24h. Reduzindo-se essa temperatura (para tempos superiores a 24h), ocorre a formação de partículas esféricas de $Al(OOH)$ amorfo. O controle do pH é crítico quando se leva em conta a estabilidade das suspensões. Para valores baixos de pH, tipicamente em torno de 3, em baixas temperaturas de hidrólise, as partículas encontram-se dispersas e estáveis, resultante do aumento de carga superficial de mesmo sinal nessas partículas. As reações de hidrólise e condensação podem ser representadas pelo diagrama de gelação mostrado na figura 1.6.

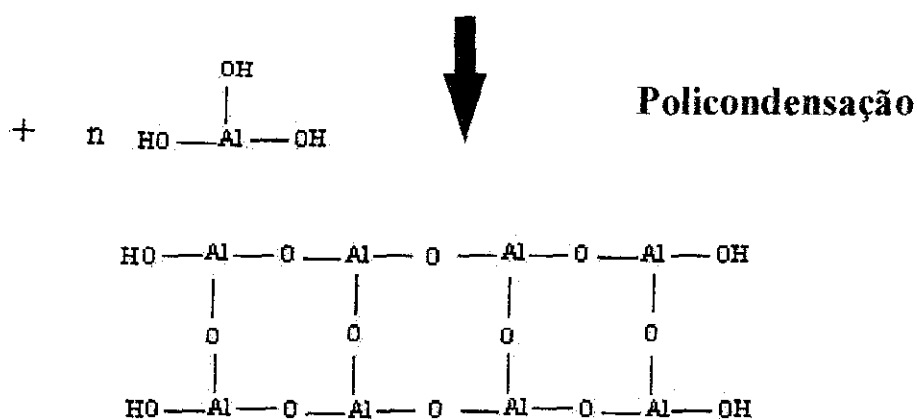
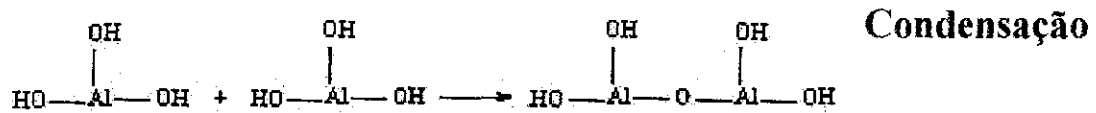
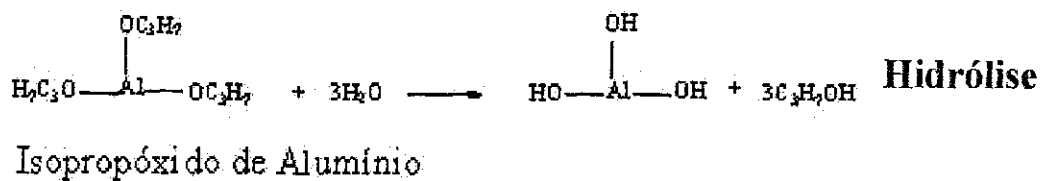
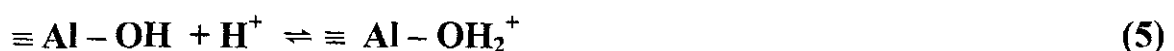


Fig. 1.6 – Diagrama esquemático das reações de gelação do isopropóxido de alumínio¹.

Os tipos de solventes (água ou isopropanol) utilizados para a dissolução do precursor (alquóxido) e o próprio tipo de precursor determinam a microestrutura final do gel, determinando assim a distribuição de tamanho de partículas da alumina após a calcinação até 900°C (temperatura de transformação de fase $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Para temperaturas de calcinação acima de 900°C, no entanto, o precursor deixa de ser relevante, enquanto o pH da suspensão inicial passa a ser determinante no controle da porosidade e da superfície específica do pó obtido¹. Quando dispersas em água, as partículas de boemita são envolvidas por grupos hidroxílicos (OH). Dependendo do pH da suspensão, esses grupos adquirem carga negativa ou positiva, como representado nas seguintes equações:



¹ <http://www.demet.ufmg.br/docentes/Rodrigo/solgel.htm> - último acesso em 27/09/2001.

ou,



O sinal elétrico das partículas em suspensão é determinado através de medições da mobilidade eletroforética [57]. Essa mobilidade é definida pelo pH e determina algumas propriedades da suspensão, como a viscosidade, cujo valor depende do estado de agregação das partículas suspensas.

Propriedades de pós de alumina obtidos via sol-gel, têm sido extensivamente investigadas ao longo da última década [58,59], especialmente para aplicações em membranas porosas para filtração de gases, recobrimento de camadas para proteção à corrosão, ou catalisadores [60].

1.4.2 Mulita e Sol-Gel

Existem diversas rotas e precursores para se obter uma suspensão coloidal (sol) com composição de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2$) [61]. Duas rotas são consideradas como principais: a) dispersão de pós de sílica em escala nanométrica em sol de boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) e b) mistura de dois alkóxidos: sol precursor de sílica tetraetilortosilicato (TEOS) e s-butóxido de alumínio. A primeira rota mostrou-se bastante eficaz, sendo a de menor custo e impacto ambiental [62].

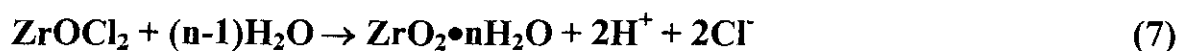
A sílica, na presença de umidade, é hidrolisada e forma espécies negativas $[\equiv\text{Si}(\text{OH})]^-$ [63]. Quando partículas nanométricas de SiO_2 são dispersas em um sol de alumina, elas absorvem o íon positivo Al_{13}^{7+} dos aglomerados do sol. Uma suspensão coloidal de mulita, estável, livre de aglomerados, pode então ser obtida.

As propriedades da mulita obtida pelo processo sol-gel são também muito pesquisadas, visto que esse é um processo para se obter o melhor controle da morfologia final do pó de mulita [64-66]. A sinterização dos pós de mulita obtidos pelo processo sol-gel está

condicionada a uma pré-compactação desses pós, que visa minimizar defeitos causados pela heterogeneidade de tamanho e forma de partículas durante a sinterização.

1.4.3 Zircônia e Sol-Gel

A síntese de ZrO_2 através do processo sol-gel é realizada principalmente para a produção de materiais compósitos, ou para a síntese de pós-finos estabilizados com MgO ou Y_2O_3 [67,68]. Para se obter o sol, geralmente um alkóxido de zircônio é utilizado como precursor (n-butóxido de zircônio). A utilização de cloreto de zircônio constitui também uma rota viável para a produção de suspensões coloidais estáveis de ZrO_2 . Neste caso, as partículas mantêm-se suspensas em meio ácido (HCl) com $pH \sim 1$, como mostra a reação de hidrólise:



Um dos principais compósitos produzidos pelo processo sol-gel é o do sistema $Al_2O_3 - ZrO_2$, onde a combinação de zircônia e alumina conduz a um material com resistência mecânica superior [69]. Esse tipo de compósito é utilizado como catalisador.

Compósitos do tipo $SiO_2 - ZrO_2$, fabricados pelo processo sol-gel, são amplamente empregados em diversas aplicações tecnológicas, tais como: recobrimentos para proteção à corrosão, recobrimento refletivo para aplicações ópticas, sensores e filmes catalíticos [70]

Estudos de sinterabilidade de géis de ZrO_2 mostraram que a microestrutura de amostras sinterizadas apresenta-se homogênea, com tamanhos de grão menores que $2\mu m$, para temperaturas de sinterização maiores que $1300^\circ C$ [71].

O processo sol-gel apresenta diversas vantagens em relação aos processamentos convencionais para a obtenção de óxidos cerâmicos, incluindo o controle estequiométrico preciso e a possibilidade de se obter materiais multicomponentes não disponíveis comercialmente. O processo sol-gel utilizado para a síntese de óxidos cerâmicos produz uma

distribuição homogênea de tamanho de partículas e uma boa sinterabilidade [72,73]. Óxidos cerâmicos como alumina, mulita e zircônia apresentam alta resistência química, estabilidade térmica e elevada resistência mecânica em altas temperaturas [74,75]. Tais características mostram uma vasta potencialidade de aplicações tecnológicas desses materiais.

Diversos materiais compósitos têm sido produzidos pelo processo sol-gel através da infiltração de suspensões coloidais em preformados porosos que formam uma matriz, ou fibras que compõe o reforço [76]. Durante a infiltração, dois fatores influenciam as propriedades finais do compósito: a molhabilidade do líquido em relação ao sólido infiltrado e as reações químicas na interface líquido-sólido [77,78]. A molhabilidade é definida pelo ângulo de contato entre o líquido, o sólido e o gás. A figura 1.7 ilustra esquematicamente a molhabilidade de um material em função do ângulo de contato.

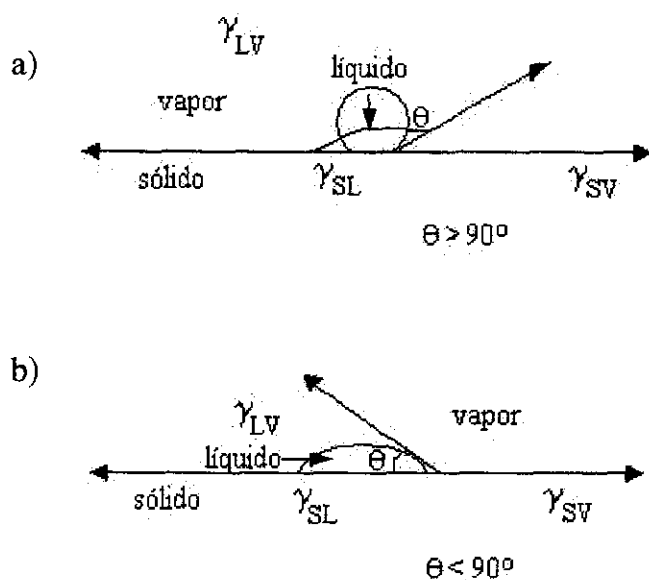


Fig. 1.7 – Desenho esquemático do ângulo de contacto entre um líquido e um sólido [79]. a) não molhado e b) molhado.

A equação de Young-Dupré relaciona esse ângulo com as respectivas tensões superficiais (γ) entre os meios:

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (8)$$

Diversas técnicas são empregadas para melhorar a molhabilidade dos substratos, destacando-se o recobrimento com metais [79,80].

Baseado na lei de Navier-Stokes em sistemas hidrodinâmicos capilares, o fluxo de um fluido incompressível com viscosidade constante η em sistemas capilares, pode ser expresso como:

$$\nabla^2 \dot{h} = 1/\eta \nabla p \quad (9)$$

onde h é a altura de infiltração, \dot{h} é a velocidade de infiltração (dh/dt) e ∇p é o gradiente de pressão ao longo do capilar.

No caso de infiltração de líquidos em preformados porosos, sem o uso de pressão externa, ocorre o fenômeno de capilaridade, em que uma força de infiltração resulta da tensão superficial, balanceada por forças inerciais e de atrito. Esse fenômeno é descrito pela equação de *Poiseuille*:

$$dV/dt = \pi r^3 \gamma \cos\theta / 4\eta h \quad (10)$$

onde dV/dt é o fluxo capilar de um fluido com viscosidade η em um poro de raio r . γ é a tensão superficial, θ é o ângulo de molhabilidade e h é a altura de infiltração.

Além da molhabilidade, outro fator crítico é a ocorrência de reações químicas na interface. A natureza da interface exerce grande influência sobre as propriedades finais dos compósitos. A resistência mecânica desses materiais depende da resistência das ligações interfaciais entre a matriz e o reforço. Além disso, a homogeneidade de infiltração também depende da molhabilidade.

O principal exemplo de reação de interface é a que ocorre entre alumínio e fibras de carbono durante a infiltração de Al, que resulta na formação de carбето de alumínio, como mostra a equação a seguir [79]:



Essa reação ocorre a partir de 650°C, portanto próxima da temperatura de fusão do alumínio. O carбето de alumínio é formado a partir da degradação das fibras de carbono, diminuindo sua resistência. Além disso, o Al_4C_3 possui baixa resistência química e mecânica, o que conseqüentemente influencia as características finais do compósito.

Portanto, a escolha correta do recobrimento dos reforços ou preformados impede as reações de interface e pode aumentar a sua molhabilidade.

1.5 Propriedades Físicas de Materiais com Estrutura Celular

1.5.1 Propriedades Mecânicas

Cerâmicas com grande volume de poros arranjados em estruturas tri-dimensionais, como espumas, ou com morfologia celular bi-dimensional, como favos-de-mel (do inglês: *honeycombs*) são materiais leves, resistentes a altas temperaturas, comumente utilizadas em dispositivos flutuantes, dissipadores de calor, materiais estruturais ou como biomateriais [81,82]. Dentre os óxidos utilizados na confecção de cerâmicas porosas, a alumina é o mais comum. Óxidos cerâmicos como aluminossilicatos normalmente apresentam alta resistência química e estabilidade térmica, alta resistência à tensão, compressão e módulo de elasticidade a temperaturas superiores a 1100°C [83]. Esferas porosas de alumina com dimensões milimétricas são utilizadas como suportes para catalisadores na indústria petroquímica [84]. Preformados de alumina altamente porosos são usados como matriz para a produção de compósitos por infiltração de metais no estado líquido [85].

Novas tecnologias relacionadas a materiais estruturais requerem cerâmicas porosas com determinadas propriedades físicas, tal como resistência mecânica em elevados níveis de porosidade (tipicamente maiores que 90%) [86]. Para entender o efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de materiais porosos, diversos modelos sobre a dependência do módulo de elasticidade relativo (E^*) em função da porosidade em materiais cerâmicos foram propostos a partir de 1950 por *Duckworth* [87], *Spriggs* [88] e *McKenzie* [89], representados pelas equações (12), (13) e (14), respectivamente:

$$E^* = E^*(p) = E'/E_o = \exp(-bp) \quad (12)$$

$$E^* = E^*(p) = E'/E_o = \{1 + Ap/[1 - (A + 1)p]\} \quad (13)$$

$$E^* = E^*(p) = E'/E_o = (1 - f_1p + f_2p^2) \quad (14)$$

onde E_o é o módulo de elasticidade do material que constitui a cerâmica, E' é uma grandeza associada ao módulo de elasticidade e à microestrutura da cerâmica² e p é a fração de porosidade; A , b e f_i são parâmetros de ajuste relacionados à distribuição dos poros. Esses modelos foram empiricamente verificados e utilizados no ajuste de dados experimentais para a determinação do módulo de elasticidade relativo. As características morfológicas dos poros (tamanho e forma de poros) não foram, no entanto, consideradas. *Ishai e Cohen* [90] propuseram a seguinte relação, baseada em uma geometria regular cúbica de poros:

$$E^* = E^*(p) = E'/E_o = (1 - p^{2/3}) \quad (15)$$

A hipótese de “geometria regular de poros”, entretanto, é aproximação do estado real e não explica a propagação de trincas e mecanismos de fratura observados experimentalmente.

² Diversos autores referem-se à inclinação da região linear da curva característica tensão/deformação de materiais porosos, como “módulo de elasticidade”. No entanto, o módulo de elasticidade independe da microestrutura do material, mas depende das ligações atômicas do material, ou seja, da sua natureza química. Consideraremos, aqui, o módulo E' como o módulo de elasticidade da cerâmica.

Wagh et al. [91] desenvolveu um modelo para a dependência do módulo de elasticidade da cerâmica (E') em função da porosidade, baseado no modelo anteriormente proposto por *Wong* [92]. Neste modelo, assume-se a estrutura de uma cerâmica porosa como uma rede contínua de material e canais porosos interconectados. O módulo de elasticidade da cerâmica é então expresso em função da porosidade de acordo com a seguinte equação:

$$E' = E'(p) = E_0 (1 - p)^m \quad (16)$$

onde m é um expoente que depende da porosidade, como uma medida da desordem microestrutural do material e está relacionado com a geometria e distribuição dos poros. A equação (16) relaciona o módulo de elasticidade da cerâmica com a porosidade em uma dimensão. Para materiais fabricados sem aditivos que auxiliem a sinterização, foram obtidos valores de m em torno de 2 [91]. Para α -alumina com porosidade na faixa de 0,22-0,43, m é 2,14 [91]. Esse modelo pode também ser aplicado em cerâmicas com baixa porosidade.

Gibson and Ashby [93] desenvolveram um modelo genérico para explicar os mecanismos de fratura em sólidos com estruturas celulares (*honeycombs* e espumas). No caso de espumas, formadas por cerâmicas e vidros, o colapso ocorre por esmagamento quebradiço. Três estágios básicos na curva de compressão-deformação de espumas cerâmicas são relevantes. Estes materiais exibem uma deformação elástica linear, caracterizada por um máximo de tensão (tensão crítica), seguida de um longo platô de colapso (deformação pseudo-plástica, ou escoamento), no qual as células se quebram sob uma força constante. Este platô é truncado por um processo de densificação (maior inclinação da curva), caracterizado pelo aumento na força de compressão, em que as paredes das células encostam-se umas nas outras. A figura 1.8 mostra ilustrativamente uma curva típica de compressão-deformação de materiais com estrutura celular, indicando os três principais estágios mencionados.

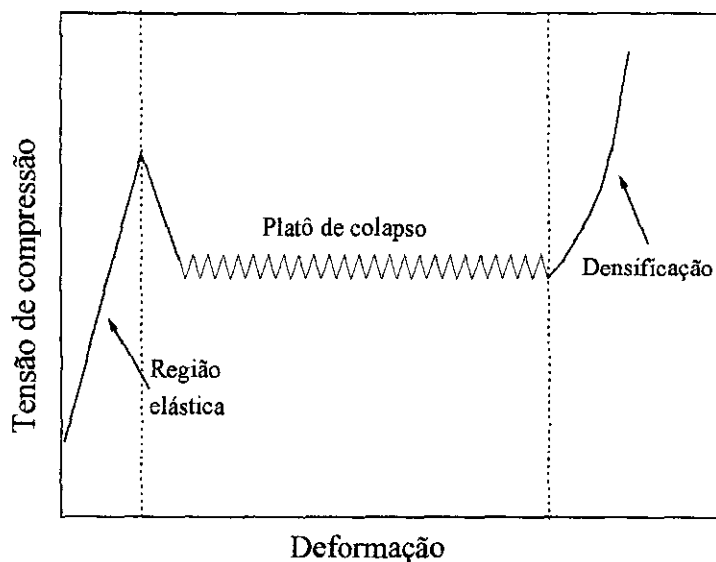


Fig. 1.8 – Curva típica de compressão-deformação de materiais com estrutura celular.

O mecanismo de fratura desses materiais é descrito em termos de duas abordagens distintas: espumas constituídas de células abertas e espumas constituídas de células fechadas (com paredes que as separam). As propriedades mecânicas podem ser expressas em termos da densidade relativa (ρ^*) do material:

$$E^* = C(\Phi\rho^*)^n + C'(1 - \Phi)\rho^* \quad (17)$$

onde E^* é o módulo de Young relativo e Φ é a fração de porosidade aberta em relação à fechada e define os limites de validade para células abertas e fechadas. C , C' e n são constantes que dependem da direção de aplicação da força no material, em relação à orientação dos poros. Esta equação descreve os efeitos combinados de dobramento das arestas celulares (células abertas) e estiramento das faces celulares (células fechadas), incluindo tensões de membrana.

1.5.2 Propriedades Térmicas

Materiais cerâmicos com estrutura celular, principalmente espumas, são conhecidos por sua excelente isolamento térmica. Materiais com estrutura celular com células fechadas apresentam condutividade térmica muito baixa, o que os torna viáveis para aplicações específicas, como na isolamento de oxigênio líquido dos tanques de foguetes [93].

Para entender o mecanismo de condução térmica de materiais com estrutura celular, deve-se primeiro compreender esse mecanismo em sólidos monolíticos. A condução térmica em um sólido é definida em termos de duas propriedades: a condutividade térmica desse sólido (λ) e sua difusividade térmica (a). A condução de calor pode ser descrita por uma equação diferencial, derivada da lei de Fourier, para o estado de condução de calor dinâmico, no qual a temperatura (T) varia com o tempo (t) ao longo do material (variação de x):

$$\frac{\delta T}{\delta t} = a \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \quad (18)$$

com:

$$a = \lambda / \rho C_p \quad (19)$$

onde ρ é a densidade do sólido e C_p é sua capacidade térmica.

A condutividade térmica de uma material com estrutura celular pode ser descrita como uma soma de quatro componentes: condução através da parte sólida (λ^*_s), condução pelo gás, nos poros (λ^*_g), convecção através das células (λ^*_c) e radiação através das paredes celulares (λ^*_r):

$$\lambda^* = \lambda^*_s + \lambda^*_g + \lambda^*_c + \lambda^*_r \quad (20)$$

λ^* é a condutividade térmica da fração sólida pela sua fração de volume (ρ^*/ρ_s), multiplicado por um fator de eficiência, que engloba a tortuosidade das paredes celulares.

A condutividade por convecção é definida por um fator (número de *Grashof*), que leva em conta o tamanho das células e pode ser desprezível para materiais com estrutura celular com tamanho de células menores que 10mm (limite em que essa condutividade passa a contribuir para a condutividade total).

A condutividade por radiação, entretanto, representa uma grande contribuição. Baseada na lei de fluxo de calor de *Stefan*, λ_r pode ser expressa na seguinte forma [93]:

$$\lambda_r^* = 4 \beta_1 \sigma T^3 t \exp - (K_s^* t^* \rho^*/\rho_s) \quad (21)$$

onde β_1 é uma constante que descreve a condutividade de superfícies, T é a temperatura, K_s^* é o coeficiente de extinção do sólido, t^* é a espessura do material, ρ_s é a densidade da fração sólida do material e σ é a constante de *Stefan* ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$). Assumindo-se as bordas das células como corpos negros, pode-se expressar K_s^* (K_b^* para bordas) como [ref]:

$$K_b^* = 4,1 [\phi (\rho^* / \rho_s)/l]^{1/2} \quad (22)$$

e para as faces celulares (K_f^* para faces):

$$K_f^* = \frac{3,46 [1 - \exp - (2K_s^* t_f)]}{l [1 + \exp - (2K_s^* t_f)]} \quad (23)$$

onde ϕ é a fração de sólido nas bordas, l é o tamanho da célula e t_f é a espessura da face

A baixa condutividade térmica dos materiais conduz a uma baixa resistência ao choque térmico, devido a tensões térmicas geradas pela diferença de temperatura, que causam a ruptura do material. A resistência ao choque térmico dos materiais com estrutura celular em função da resistência ao choque térmico do sólido denso pode ser expressa como:

$$\Delta T_c = 0,2 \Delta T_s / (\rho^*/\rho_s)^{1/2} \quad (24)$$

onde:

$$\Delta T_s = \sigma_s / E_s \alpha_s \quad (25)$$

e σ_s é a tensão causada pela dilatação térmica, caracterizada pelo coeficiente de dilatação térmica do sólido (α_s) e E_s representa o módulo de ruptura do sólido.

2. Parte Experimental

A parte experimental foi dividida em tópicos distintos relacionados ao processamento e caracterização dos materiais.

2.1 Síntese de SiC Biomórfico a Partir do Bambu

A preparação de amostras de bambu foi realizada de acordo com a seguinte metodologia:

- a) Seleção da espécie de bambu. A *Bambusa multiplex* foi escolhida por ser uma espécie que cresce naturalmente no Brasil.
- b) Seleção do colmo: internodos com diâmetros semelhantes e próximos à raiz, onde a concentração de SiO₂ é maior.
- c) Corte radial do colmo em pedaços cilíndricos, com 1cm de altura (o diâmetro externo variou de 1,5 a 2cm e o interno de 0,5 a 1cm para a espécie selecionada).

As pirólises do bambu foram realizadas em forno elétrico tubular, utilizando-se uma velocidade de aquecimento de 3°C/min para evitar danos no material causados pela liberação acelerada dos gases resultantes da degradação das cadeias orgânicas. Foi fixada uma temperatura de patamar de 700°C.

A síntese de SiC a partir do bambu foi realizada utilizando-se amostras de bambu pirolizado, na forma de preformados de carbono, objetivando a obtenção de SiC através da redução carbotérmica da sílica originalmente presente nas fibras. Para cada experimento com tempo de pirólise e temperatura de patamar fixos, foram utilizadas 5 amostras. Essas amostras foram submetidas a análises microestruturais e ensaios mecânicos de compressão.

A figura 2.1 mostra o diagrama esquemático das principais etapas de processamento e caracterização do bambu para a obtenção de SiC biomórfico.

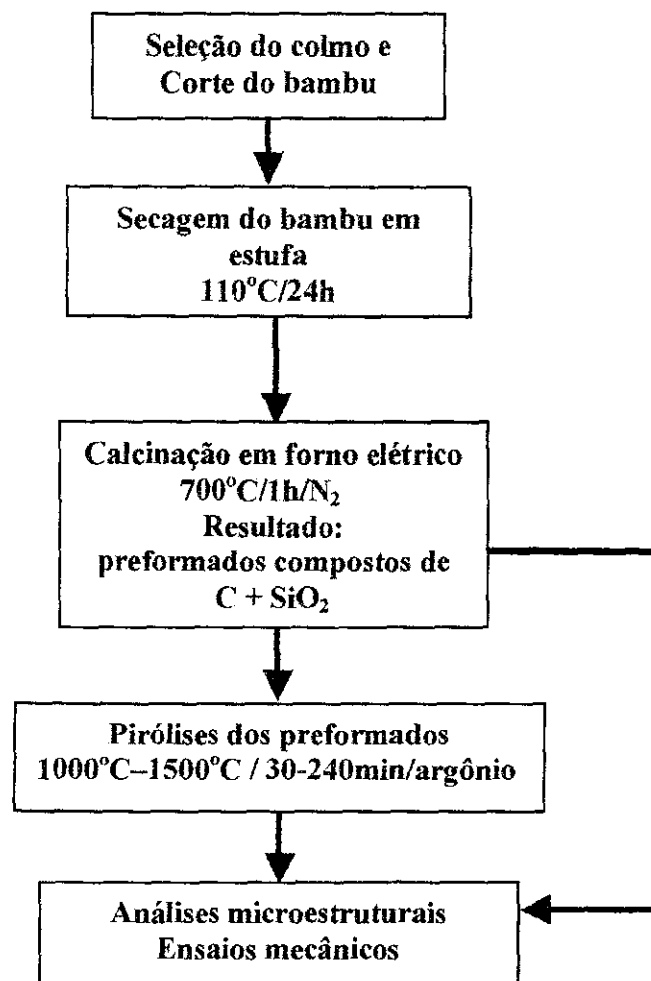


Fig. 2.1 – Fluxograma das principais etapas de processamento e caracterização do bambu.

2.2. Síntese de Óxidos Cerâmicos Biomórficos

2.2.1. Síntese de Al_2O_3 e Mulita a Partir do Ratam

Ratam, da espécie *Calamus Rotang*, foi utilizado como modelo de bioestrutura para a síntese dos óxidos cerâmicos biomórficos. As amostras foram cortadas em cilindros de 1-2cm de altura e aproximadamente 2,5cm de diâmetro, polidas em lixa d'água, para evidenciar os poros na direção radial, e secas em estufa a 105°C por 6 horas.

Para a conversão de ratam em alumina e mulita, foi utilizado isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) (98% Alfa Aesar, Karlsruhe / Alemanha) como precursor. Este composto foi diluído em água destilada para se obter uma suspensão coloidal de precursor de Al_2O_3 () com diferentes concentrações molares: 0,25M, 0,5M, 0,75M e 1,0M. Os precursores foram ainda hidrolisados em água destilada e peptizados com HNO_3 . As soluções foram continuamente agitadas a 80°C durante 1 hora e então aquecidas a 90°C durante 24 horas.

Uma suspensão coloidal de precursor de mulita, livre de aglomerados, foi obtida dispersando-se partículas nanométricas (20nm) de sílica (*Aerosil 90, Degussa-Hüls AG, Frankfurt/Main / Alemanha*) em sol de pseudo-boemita de 0,5M para se obter a composição estequiométrica da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Amostras de ratam foram infiltradas com auxílio de vácuo (com pressão de 10^{-3}Pa) com as suspensões coloidais. A figura 2.2 mostra um desenho ilustrativo do sistema utilizado para as infiltrações.

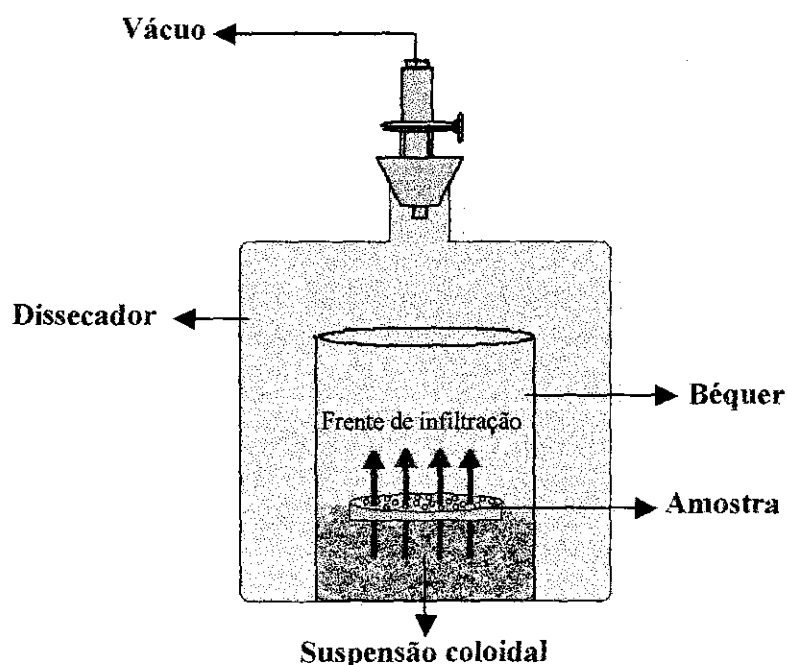


Fig. 2.2 – Desenho ilustrativo do sistema utilizado para as infiltrações em vácuo.

As amostras foram então secas em ar a 130°C durante 2 horas para a formação *in situ* de gel precursor de Al₂O₃ ou mulita. Este procedimento (primeira etapa de infiltração) foi repetido 3 vezes com o intuito de se aumentar a concentração dos precursores nas amostras *in natura*. Após a primeira etapa de infiltração, as amostras foram pirólisadas a 800°C durante 1 hora em atmosfera de nitrogênio para a decomposição dos biopolímeros presentes no ratam (celulose, hemicelulose e lignina), originando carbono. Durante a pirólise, assim como no bambu, utilizou-se uma velocidade de aquecimento relativamente baixa (1,5°C/min) para evitar danos nas paredes celulares do ratam, causados pela rápida liberação dos gases resultantes da degradação das cadeias orgânicas. Subseqüentemente foi efetuada uma segunda etapa de infiltração nos preformados de carbono. O processo de infiltração / secagem foi repetido até cinco vezes.

Após a segunda etapa de infiltração, vários lotes de 15 amostras foram submetidos a um tratamento térmico a 1550°C em ar durante 3 horas. A escolha desses parâmetros foi baseada em observações experimentais de resultados preliminares (tentativa e erro). O objetivo desse tratamento é promover a síntese de alumina e mulita e simultaneamente a densificação desses materiais. As amostras de ratam convertidas em óxidos cerâmicos foram então submetidas novamente a outras duas etapas de infiltração, a fim de se diminuir a porosidade aberta e aumentar a densidade aparente dessas amostras. Três amostras de cada lote de 15 amostras produzidas foram submetidas a análises microestruturais. As etapas de processamento do ratam que resultaram em Al₂O₃ e mulita biomórficos, são ilustradas no fluxograma da Fig. 2.3.

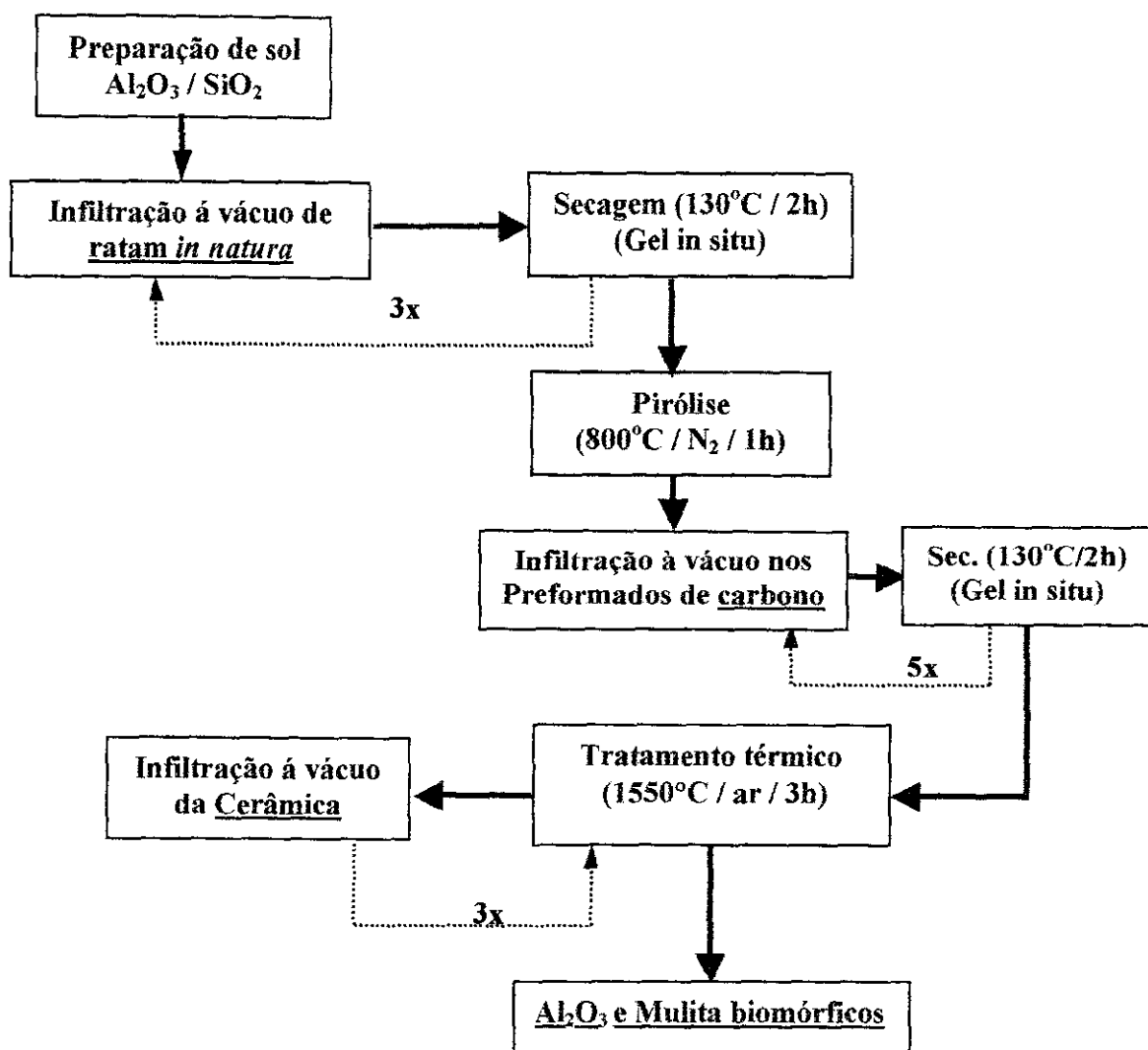


Fig. 2.3 – Fluxograma das principais etapas de síntese de Al_2O_3 e mulita biomórficos a partir do ratam.

2.2.2. Bambu Infiltrado com Precursores Óxidos

Para a conversão de bambu em óxidos cerâmicos foram utilizadas amostras de bambus das espécies *Bambusa multiplex* e *Sasa palmata f. nebulosa* em que o teor de sílica é bastante reduzido. Foram realizadas análises preliminares das cinzas de amostras dessas espécies, para comprovar o teor reduzido de SiO_2 .

A preparação das amostras seguiu a mesma metodologia descrita anteriormente para a obtenção de SiC, com a adição de uma etapa: polimento das superfícies radiais das peças, com lixa d'água para evidenciar os feixes vasculares. As dimensões das amostras da espécie *Sasa palmata f. nebulosa* são as mesmas adotadas para a outra espécie.

A síntese de materiais cerâmicos dos sistemas Si-C-O/Si-Al-O, alumina e mulita, a partir do bambu, foi realizada através da infiltração a vácuo de dispersões de precursores organometálicos, dispersões de pós em escala nanométrica (cerâmicos e metálicos). Os principais materiais utilizados como precursores foram:

- Polímero contendo silício - polimetilsiloxano - $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1,5}$ - (MK Wacker GmbH / Alemanha) – (precursor de SiC) dispersado em propanol.
- Pós de alumina e sílica com tamanho de partícula em escala nanométrica dispersados em propanol em proporções estequiométricas da mulita.
- Suspensões coloidais de precursores de alumina e mulita.

Após a etapa de infiltração, as amostras foram pirolizadas a 800°C em atmosfera de nitrogênio, durante intervalos de tempo na faixa de 1-4h. Esta etapa visa transformar as cadeias e fibras lignino-celulósicas em preformados de carbono. Após esta etapa, as amostras foram então pirolizadas a 1550°C, em atmosfera inerte ou ar, a fim de se obter, através das reações entre os precursores, um material cerâmico com microestrutura semelhante a do material natural.

2.2.3 Síntese de ZrO₂ Biomórfica a Partir de Pinheiro e Ratam

Pinheiro da espécie *Pinus silvestris* e ratam da espécie *Calamus Rotang* foram utilizados como modelos de bioestruturas para a síntese de ZrO₂ biomórfico.

Amostras de pinheiro e ratam *in natura* foram secas (105°C / 6h em ar) e submetidas à infiltração a vácuo com uma solução de ZrOCl₂•8H₂O (oxicloreto de zircônio, 99.9% Alfa

Aesar, Karlsruhe / Alemanha), 3-5%mol $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (nitrato de ítrio, *Merk, Darmstadt / Alemanha*), seguido de secagem para a formação de gel nas paredes celulares. Após esse processo de infiltração, as amostras foram pirolizadas a $800^\circ C$ durante 1 hora em atmosfera de nitrogênio. Após a pirólise, as amostras foram submetidas novamente a um processo de infiltração e subsequente tratamento térmico a $1550^\circ C$ durante 3 horas em ar, para a densificação de zircônia e oxidação do carbono remanescente. O processo de infiltração e densificação para a obtenção de zircônia biomórfica é similar ao processo utilizado para a síntese de alumina e mulita biomórficas, apresentado na seção anterior (ver fig. 2.3).

O processo de infiltração / tratamento térmico foi repetido até 3 vezes para aumentar a concentração de ZrO_2 e a densidade real dos materiais biomórficos.

2.3 Caracterização dos Materiais Cerâmicos Biomórficos

Análises com microscopia eletrônica de varredura (MEV) (*PHILLIPS XL30*) foram efetuadas a fim de se obter uma caracterização microestrutural dos materiais obtidos. Esta técnica é fundamentada na interação de um feixe eletrônico primário incidente (gerado por um canhão de elétrons) com a amostra. Cada análise depende do tipo de radiação detectada. Utilizam-se elétrons secundários para análises topográficas, retroespalhados para análises de composição química e raios X para microanálises químicas e mapeamento de elementos. A preparação das amostras para esta análise foi feita de acordo com a seguinte metodologia:

- a) Dispersão do pó em acetona pura.
- b) Agitação da solução em ultrassom, para desaglomeração das partículas.
- c) Deposição da gota da solução em substrato de Al.
- d) Recobrimento de Au por *sputtering* (1min) marca *BALZERS* modelo *SCD040*.

A principal técnica utilizada, além da imagem topográfica que caracterizou a morfologia das cerâmicas biomórficas, foi a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), que permitiu identificar a distribuição dos elementos químicos que compõem as amostras

analisadas. A técnica de microscopia óptica (MO) também foi utilizada para observações preliminares das amostras.

Análises através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (*JEOL JEM200C*) permitiram observar a morfologia e determinar as fases cristalinas presentes nos materiais obtidos. Esta técnica consiste na análise das imagens formadas pelos elétrons que atravessam a amostra. De acordo com o contraste na imagem, caracterizado pelas intensidades dos feixes transmitidos e incidentes na amostra, pode-se realizar uma análise morfológica da mesma. Através da análise do tipo de espalhamento (imagem de difração) é possível uma caracterização cristalográfica, através da identificação dos pontos de difração gerados (cada ponto representa um conjunto de planos de difração no espaço recíproco da rede cristalina). Para a preparação das amostras selecionadas para esta análise, utilizou-se a seguinte metodologia:

- a) Dispersão do pó em água destilada e deposição em substrato polimérico.
- b) Recobrimento com carbono.

Análises por difratometria de raios X (DRX) (*RIGAKU DMAX100 e D 500, Siemens, Karlsruhe / Alemanha*) permitiram a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais obtidos. Esta técnica utiliza a lei de Bragg de difração, na qual um feixe de raios X é difratado ao passar por uma amostra e, para cada ângulo de difração, o feixe difratado possui uma intensidade diferente. Essa intensidade depende, dentre outros fatores, do fator de estrutura ($F_{h,k,l}$) da rede cristalina e da multiplicidade do plano de difração ($m(h,k,l)$). Os ângulos de difração e respectivas intensidades são característicos de cada estrutura cristalina. As análises foram realizadas utilizando-se um tubo de cobre para geração de radiação $CuK\alpha$. O intervalo de ângulo analisado foi de 20° a 120° , com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Para a identificação das fases presentes, através dos difratogramas, foram utilizadas microfichas *JCPDS* catalogadas. Como complemento, análises por difração de raios X durante o aquecimento na faixa de $20 - 1500^\circ\text{C}$ foram realizadas para se determinar formações de fases. Nessa técnica, a amostra é colocada sob um substrato de platina em uma câmara, que permite o aumento da temperatura. A cada 100°C , ocorre a varredura do detector e um difratograma é gerado.

Análises termogravimétricas (TGA) (*NETZSCH STA409C*) foram efetuadas a fim de se determinar as principais etapas de perda de massa durante a calcinação do bambu em atmosfera inerte e em ar. Esta técnica consiste na determinação da variação de massa de uma amostra em função da variação da temperatura. A faixa de temperatura utilizada foi de 20 a 700°C, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. em fluxo de ar de 110 cm³/min. Após a completa identificação das curvas TG's, foram realizadas experiências mantendo-se a temperatura constante em 700° C durante 30min, a fim de se determinar a perda de massa em condições isotérmicas. Foram utilizadas amostras com massas entre 10 e 20 mg.

Análise térmica diferencial (DTA) (*Du Pont Instruments, 951 Termogr. Analyzer, Wilmington / Alemanha*) foi utilizada para avaliar as reações de decomposição e subsequente transformação das suspensões coloidais nas cerâmicas obtidas. Essa técnica consiste na determinação da variação de temperatura na amostra, em relação a uma amostra de referência.

A determinação da viscosidade das suspensões coloidais infiltradas nas bioestruturas originais foi realizada por viscosimetria dinâmica (*UNIVERSAL Dynamic Spectrometer, Physica UDS 20, Phys. Messtechnik GmbH, Stuttgart/Alemanha*).

Para a identificação dos principais elementos presentes nos precursores naturais, utilizaram-se análises semi-quantitativas por fluorescência de raios X (FRX) (*RIGAKU RIX 3000*). Esta técnica de análise consiste na detecção da radiação proveniente dos estados eletrônicos mais próximos ao núcleo do átomo. Quando um feixe de raios X incide sobre a amostra, há a excitação dos elétrons das camadas mais próximas ao núcleo. O decaimento dos elétrons desses estados, para o estado fundamental (emissões K α , K β , L α , etc.) é característico de cada elemento. As amostras foram preparadas na forma de pós com massa de aproximadamente 100mg.

Análises por picnometria ao hélio (*MICROMERITICS 1350 e Accu Pyk 1330, Micromeritics, Düsseldorf / Alemanha*) e método de Arquimedes possibilitaram a determinação da densidade de esqueleto dos biomateriais de partida e dos materiais obtidos

após seu processamento. A picnometria ao hélio consiste na determinação do volume real da amostra, através da variação de pressão no interior da câmara de análise. A densidade, então, é calculada pela razão da massa pré-determinada da amostra com o volume obtido. O método de Arquimedes consiste na relação entre massas imersa em água, massa úmida de uma amostra e a densidade da água. A densidade geométrica, ou real das amostras foi determinada através da razão entre a massa medida e o volume médio calculado da altura e diâmetros medidos.

A porosidade das amostras foi estimada por análise de imagem (porosimetria óptica) (*Image-C program, Imtronic GmbH, Berlin / Alemanha*) e porosimetria ao mercúrio (*Macropores UNIT 120, Carlo Erba Instruments*). A análise de imagens consiste de uma contagem de “pixels” escuros (poros) de uma área representativa de micrografias obtidas por MEV em preto e branco. O formato da seção radial dos poros é tomado como circular. A porosimetria ao mercúrio é baseada na infiltração de Hg sob pressão em uma amostra. A partir do volume de Hg infiltrado com pressões diferentes, é possível levantar um perfil de volume infiltrado, por unidade de massa, como função do diâmetro de poro (considerado cilíndrico). Com esta técnica foi possível estimar a superfície específica das amostras.

Análises de condutividade térmica (*Wärmlitmesser WLM 20/105, Messtechnik, Meltingen / Alemanha*) foram efetuadas nas amostras biomórficas porosas e os resultados comparados com os materiais densos com mesma composição. Essa técnica consiste na comparação de tensão entre as faces da amostra e uma referência à temperatura constante.

Além das técnicas de análises microestruturais, foram efetuados ensaios mecânicos de compressão (*INSTRON 440R*) nas amostras biomórficas. A velocidade de compressão utilizada nas análises foi de 0,5mm/min. O módulo de elasticidade das amostras foi determinado pelo coeficiente angular da reta ajustada nas curvas de compressão-deformação, do ponto de início de deformação ao de resistência máxima à compressão. Para todos os ensaios com amostras de óxidos cerâmicos foram utilizadas 6 amostras de cada lote de 15 produzidas.

3. Resultados e Discussão

3.1 Bambu Contendo Sílica

A Fig. 3.1 mostra uma curva termogravimétrica obtida em ar e no intervalo de temperatura de 25°C a 900°C de uma amostra de bambu (*bambusa multiplex*).

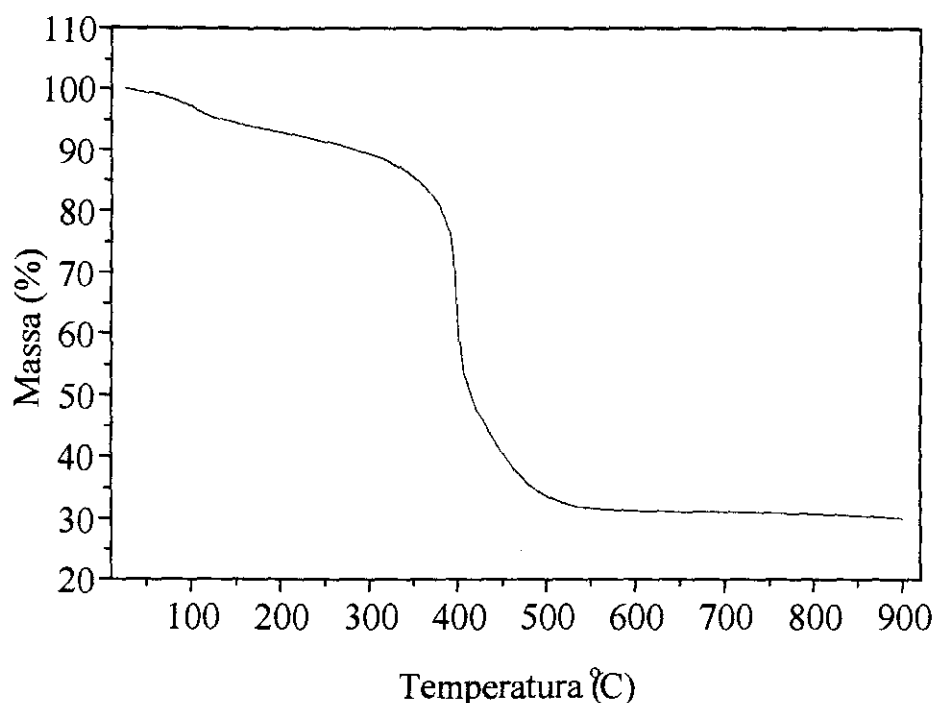


Fig. 3.1 – Curva termogravimétrica de uma amostra de bambu in natura. $T=25^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), em ar.

Observa-se que a curva apresenta dois estágios distintos de perda de massa. O primeiro estágio está relacionado à perda de umidade (100°C), o segundo estágio indica a degradação das cadeias orgânicas entre 350°C e 500°C . Resultados semelhantes foram obtidos com análises termogravimétricas de palha de arroz [49]. Pode-se ainda notar que a perda de massa total foi de aproximadamente 70%, que corresponde ao material orgânico presente inicialmente em forma de celulose e lignina.

A tabela 3.1 mostra os resultados de uma análise semi-quantitativa da composição química do resíduo obtido após a análise termogravimétrica. Não foi detectado carbono após a análise.

Tabela 3.1 – Análise semi-quantitativa da composição química do resíduo (cinzas) do bambu, obtida por fluorescência de raios X:

Elemento químico	Óxido formado	Quantidade (% em massa)
Si	SiO ₂	79,90
Ca	CaO	6,73
S	SO ₃	6,27
Mg	MgO	2,71
P	P ₂ O ₅	1,74
Al	Al ₂ O ₃	1,11
K	K ₂ O	0,68
Cl	Cl	0,39
Na	Na ₂ O	0,26
Fe	Fe ₂ O ₃	0,08
Mn	MnO	0,06
Ni	NiO	0,03

Observa-se nessa tabela que a maior parte do resíduo, aproximadamente 80%, é constituído de sílica. Desta forma, estima-se que aproximadamente 24% em massa da amostra *in natura* é sílica.

A figura 3.2 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de bambu *in natura*. As micrografias representam um corte axial (paralelo à direção das fibras).

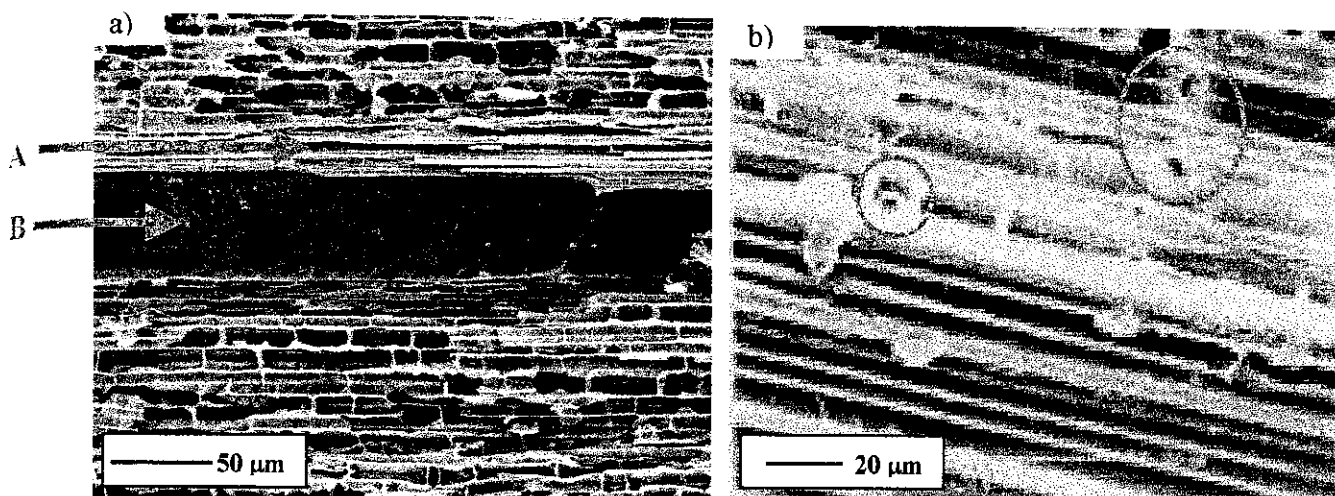


Fig. 3.2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de bambu in natura. As micrografias a) e b) representam regiões distintas da mesma amostra.

Observa-se nessas micrografias o caráter poroso do bambu, evidenciado pelo espaço entre as fibras (seta A) e pelos feixes vasculares que compõem o xilema (seta B). Os furos (do inglês: "pits") evidenciados pelos círculos amarelos na figura 3.2b) são responsáveis pelo transporte de água entre as células, na direção radial.

A figura 3.3 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de um pedaço de bambu calcinado em forno elétrico em nitrogênio a 700°C durante 1h, com velocidade de aquecimento de 3°C/min. A figura 3.3a) apresenta um corte transversal em relação às fibras e a figura 3.3b) apresenta um corte longitudinal em relação às fibras.

Observa-se na figura 3.3a) a presença de poros com diâmetros que variam de 5 µm a 15 µm. A figura 3.3b) evidencia a estrutura celular hierárquica do bambu, mostrando feixes vasculares formados por células com comprimentos de aproximadamente 30 µm.

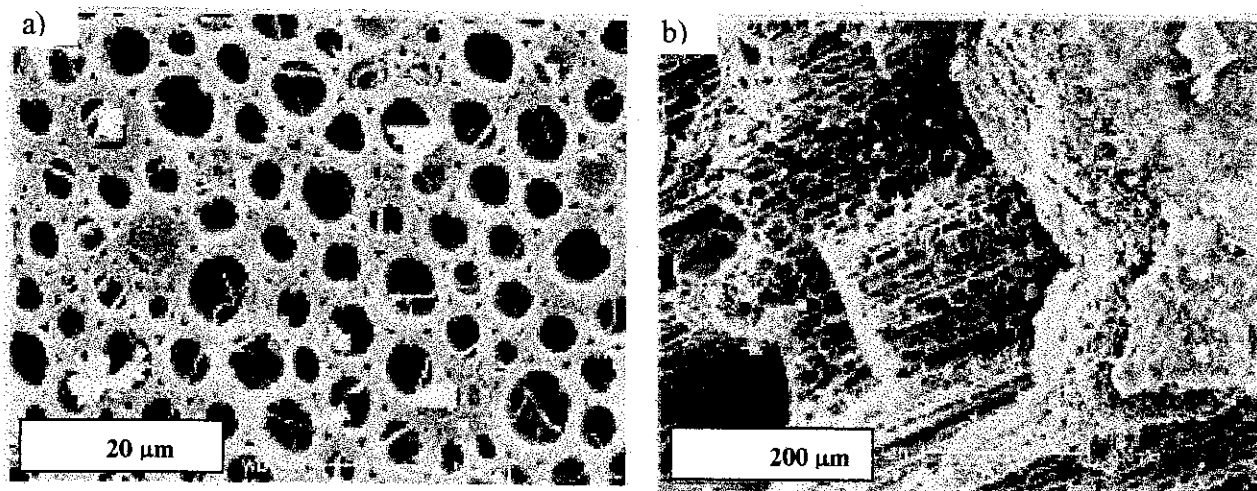


Fig. 3.3 – Micrografias obtidas por MEV de um pedaço de bambu calcinado em forno elétrico em nitrogênio a 700 °C durante 1 h: a) corte radial e b) corte axial.

Parte desta mesma amostra foi calcinada em ar a 450 °C durante 10 min, visando evidenciar a estrutura e a distribuição da sílica presente (confirmado pela análise de FRX). A figura 3.4 mostra micrografias obtidas por MEV dessa amostra após esse tratamento térmico.

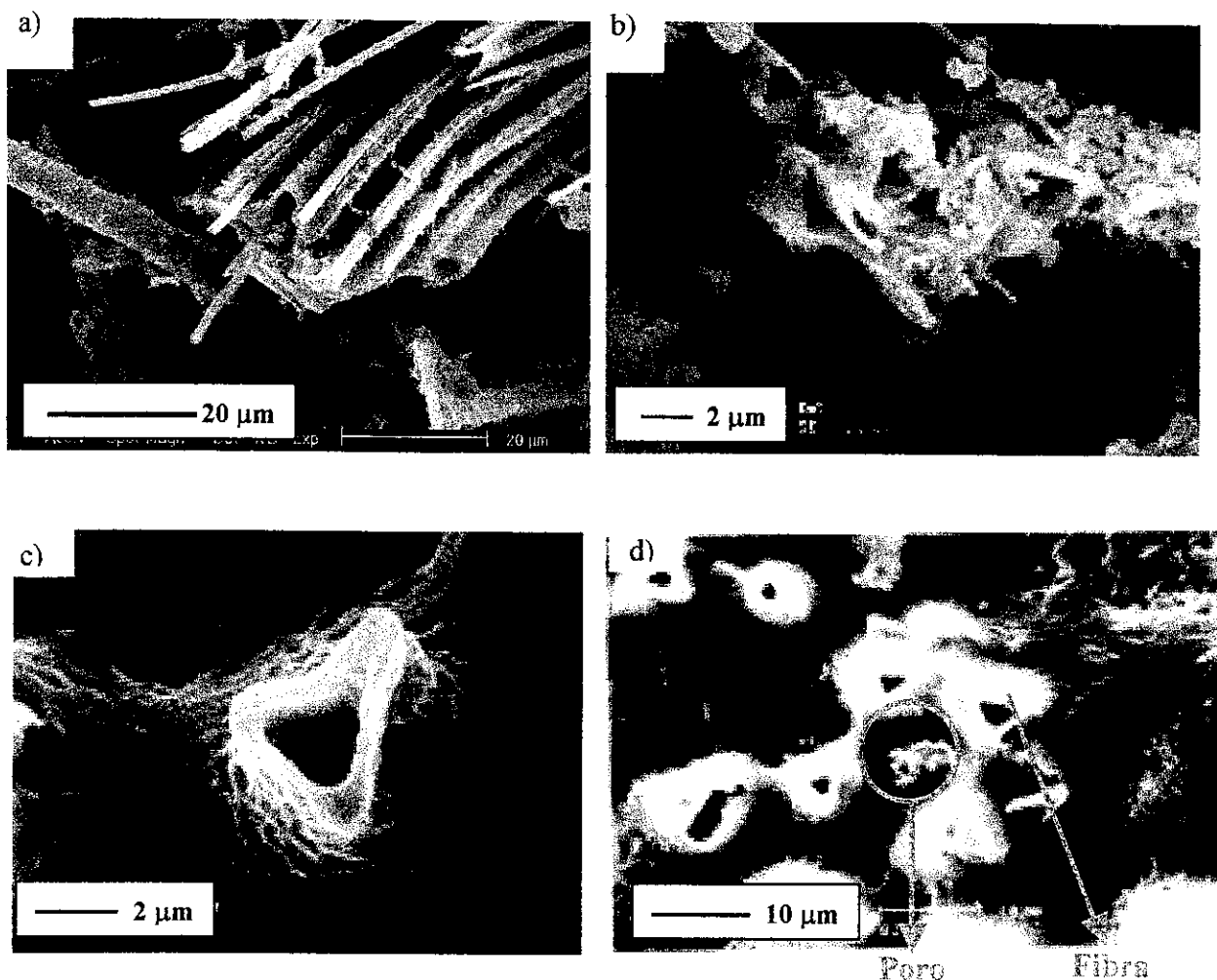


Fig. 3.4 – Micrografias obtidas por MEV, revelando a estrutura e a distribuição de sílica em preformado de carbono após tratamento térmico em ar a 450°C, durante 10 min. As figuras a) a d) representam diferentes regiões da mesma amostra.

Observa-se que a sílica está presente em forma de fibras (fig. 3.4a) com seção transversal em formato triangular (fig. 3.4b), com tamanho médio de aresta igual a 5 μm (fig. 3.4c e d). Estas fibras estão dispostas em volta dos poros e possuem comprimentos superiores a 20 μm, observado em análise de imagem de diferentes regiões dessa amostra.

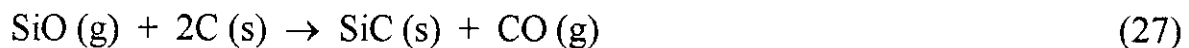
3.1.1 Síntese de SiC

O SiC pode ser sintetizado através da redução carbotérmica da sílica pelo carbono, resultante da decomposição de compostos orgânicos, que envolve as seguintes reações (a temperaturas superiores a 1100°C e atmosfera inerte):

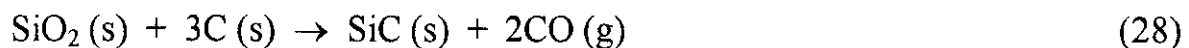
Formação de SiO:



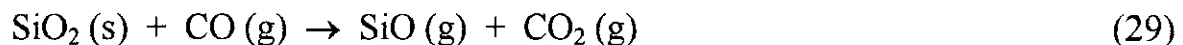
e reação de SiO com carbono:



Assim, a seguinte equação expressa a reação de redução carbotérmica da sílica:



Além disso, pode ocorrer a formação de SiO a partir da reação da sílica com CO liberado pela reação (28), de acordo com a seguinte reação:



O CO₂ formado pela reação (29) reage então com carbono, formando CO, de acordo com a reação:



Quando o crescimento de cristais de SiC é unidimensional, ou seja, preferencialmente numa determinada direção cristalográfica, e esses cristais apresentarem uma razão de aspecto relativamente alta, o material resultante denomina-se *whisker*. O principal mecanismo de crescimento de *whiskers* é o mecanismo **vapor-líquido-sólido** (VLS) [94]. Nesse mecanismo, a fase líquida, na qual o cristal é solúvel, está situada entre a fase vapor e o cristal em crescimento. Na superfície do líquido ocorre a dissolução da fase vapor, tornando o líquido supersaturado. O crescimento do cristal ocorre pela precipitação na interface sólido-líquido. O crescimento de *whiskers* ocorre a partir da reação (27), que gera uma quantidade relativamente elevada de CO(g). A reação desse gás com SiO(g) liberado pela reação (29) resulta em uma reação em que ocorre a supersaturação de fases gasosas, ocasionando o crescimento de *whiskers* de SiC, como mostrado na seguinte reação:



Geralmente os *whiskers* de SiC apresentam uma estrutura cúbica com crescimento na direção <111> [94].

A figura 3.5 apresenta micrografias obtidas por MEV de preformados de carbono pirolizados em forno elétrico a 1500°C durante intervalos de tempo entre 1h e 4h em argônio. Observa-se que após 1h a 1500°C (fig.3.5a e c) houve a formação de *whiskers* de SiC através da redução carbotérmica da sílica. Para tempos de pirólise maiores, entretanto (fig.3.5b), houve a formação de partículas de SiC, indicando uma possível coalescência do SiC, como previamente relatado [95]. Pode-se observar na figura 3.5d, que as partículas que recobrem as fibras estão separadas por vazios. Nesta figura a fibra possui diâmetro aproximado de 15µm. As linhas em amarelo foram adicionadas para auxiliar a visualização dos contornos da fibra.

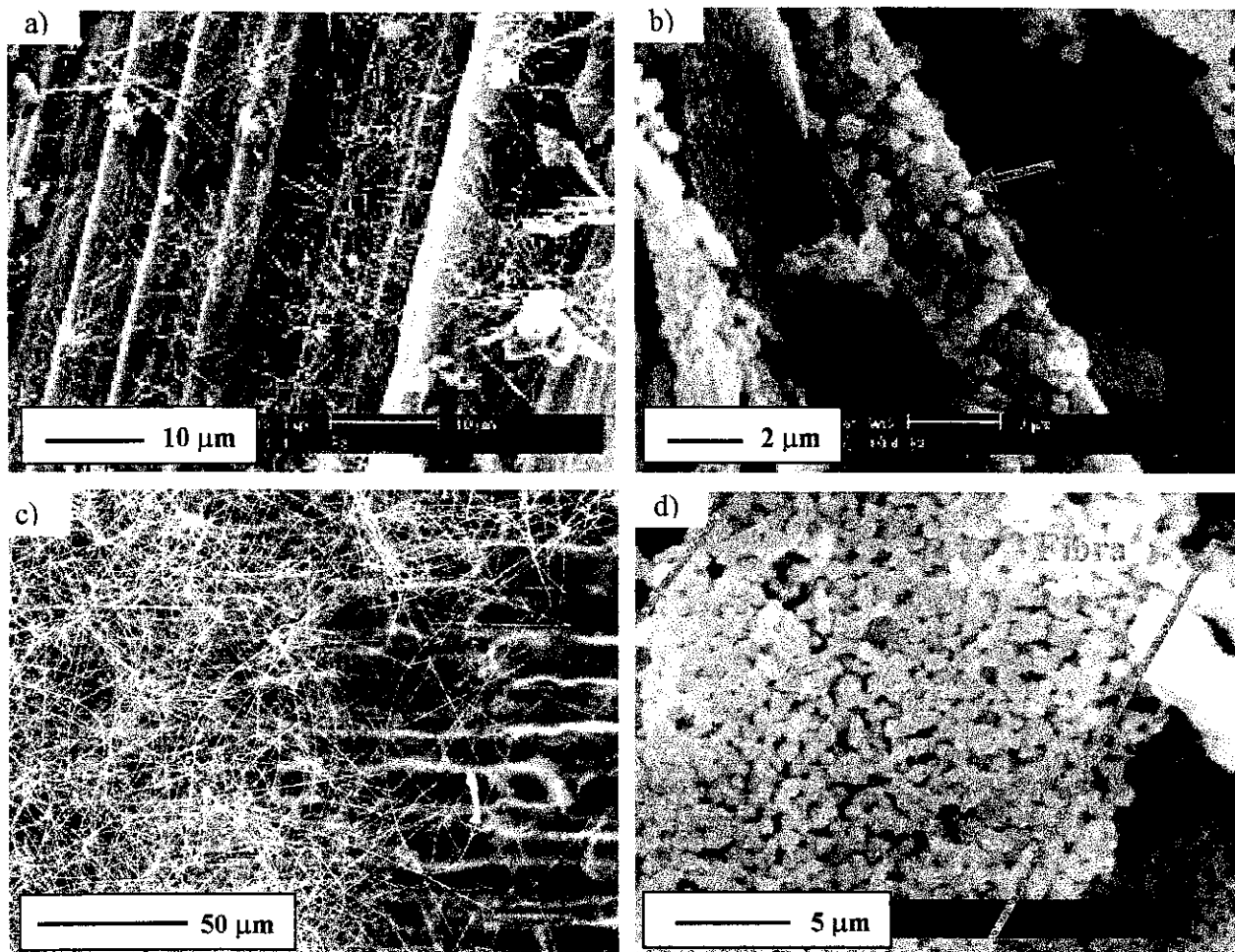


Fig. 3.5 – Micrografias obtidas por MEV de preformados de carbono pirolizados em argônio a 1500°C durante diferentes intervalos de tempo: a) e c) 1h; b) e d) 4h.

A figura 3.6 mostra um espectro de EDS da região indicada pela seta na figura 3.5b). Carbono e silício são os principais elementos encontrados nesta amostra. Pequenas concentrações de oxigênio e potássio também foram detectadas. As linhas $K\alpha$ e $K\beta$ do ouro foram removidas para auxiliar a visualização e interpretação.

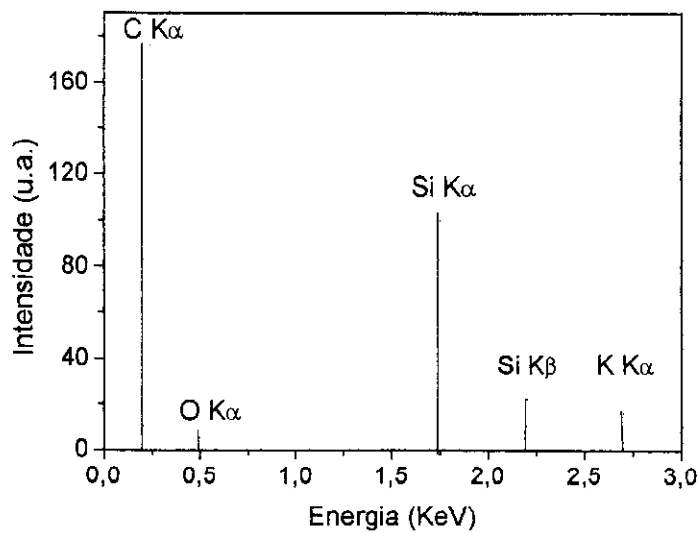


Fig. 3.6 - Espectro de dispersão de energia da região indicada pela seta na figura 3.5b). A linha do ouro foi omitida para melhor visualização dos resultados.

A figura 3.7 mostra uma micrografia obtida por MET e respectivo padrão de difração de um preformado de carbono pirolizado em forno elétrico a 1500°C durante 1h em argônio. Observa-se a presença de *whiskers* com espessura média de 0,5µm, e sua estrutura cristalina, determinado pelo padrão de difração, é β-SiC.

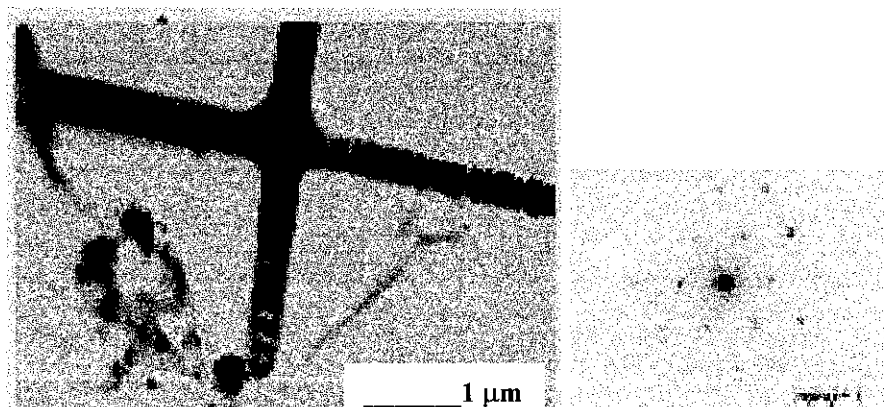


Fig. 3.7 - Micrografia obtida por MET e respectivo padrão de difração de um preformado de carbono pirolizado em forno elétrico a 1500 °C durante 1 h em argônio.

A figura 3.8 mostra um difratograma de raios X de um preformado de carbono/silica pirolizado a 1500°C durante 4h em argônio.

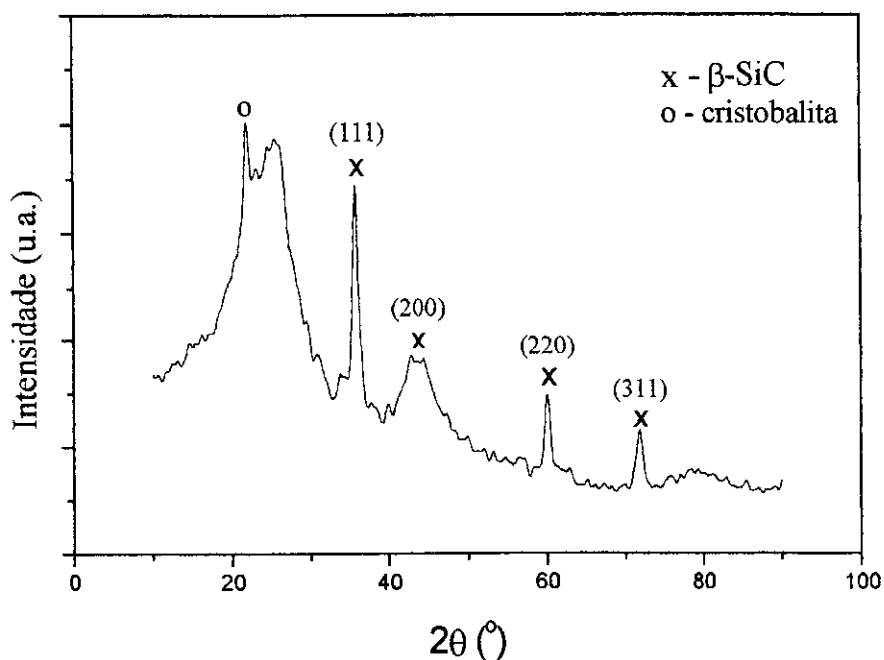


Fig. 3.8 - Difratograma de raios X de um preformado de carbono pirolizado a 1500°C durante 4h em argônio.

Nota-se a presença de picos de difração correspondentes à fase β -SiC, além de um halo em torno de 20°, característico da fase amorfa e um pico da fase α -cristobalita da sílica. Este resultado confirma a presença de SiC.

3.1.2 Propriedades Mecânicas

A figura 3.9 mostra curvas de compressão-deformação de uma amostra de bambu *in natura* (fig 3.9a) e de um preformado de C/SiO₂ pirolizado a 1500°C durante 1 h em atmosfera de argônio (fig.3.9b). Nota-se na figura 3.9a que, assim como as madeiras, o bambu apresenta um comportamento previsto para materiais com estrutura celular, apresentando uma região elástica até o ponto de máxima resistência á compressão, seguida de um platô de escoamento e posterior densificação [93]. Este tipo de comportamento, denominado pseudo-plástico, já foi anteriormente observado por *Li* [36] em amostras biomiméticas de fibras de bambu. Entretanto, para a amostra de bambu pirolizado, observa-se um comportamento característico de cerâmicas com estrutura celular [96], possuindo uma região de elasticidade linear e uma deformação após o ponto de máxima resistência, caracterizando o colapso das células. Neste caso o ensaio foi interrompido antes do processo de densificação.

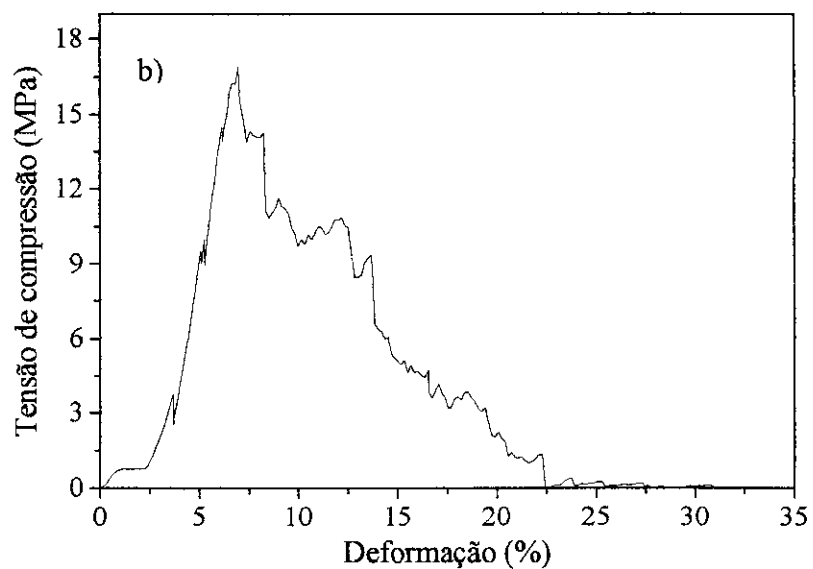
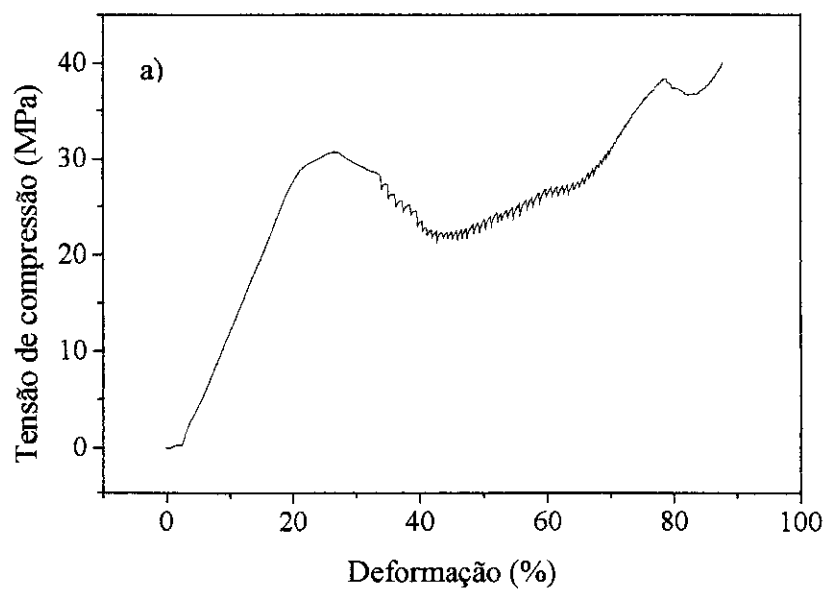


Fig. 3.9 - Curvas compressão-deformação de amostras de: a) bambu in natura e b) preformado de C/SiO₂ pirolizado a 1500°C / 1 h em Ar.

A figura 3.10 mostra um gráfico da resistência máxima à compressão em função da densidade real (obtida por picnometria) dos preformados de carbono/sílica pirolizados em forno elétrico a 1500°C durante intervalos de tempo entre 1h e 4h em argônio. Cada ponto

experimental representa uma média de densidades de três amostras pirolizadas em cada uma das condições acima descritas. Nota-se que, embora a densidade das amostras tenha variado 36%, a variação da resistência à compressão superou 400%. Isto se deve à variação microestrutural do material, relacionado à transformação morfológica do SiC.

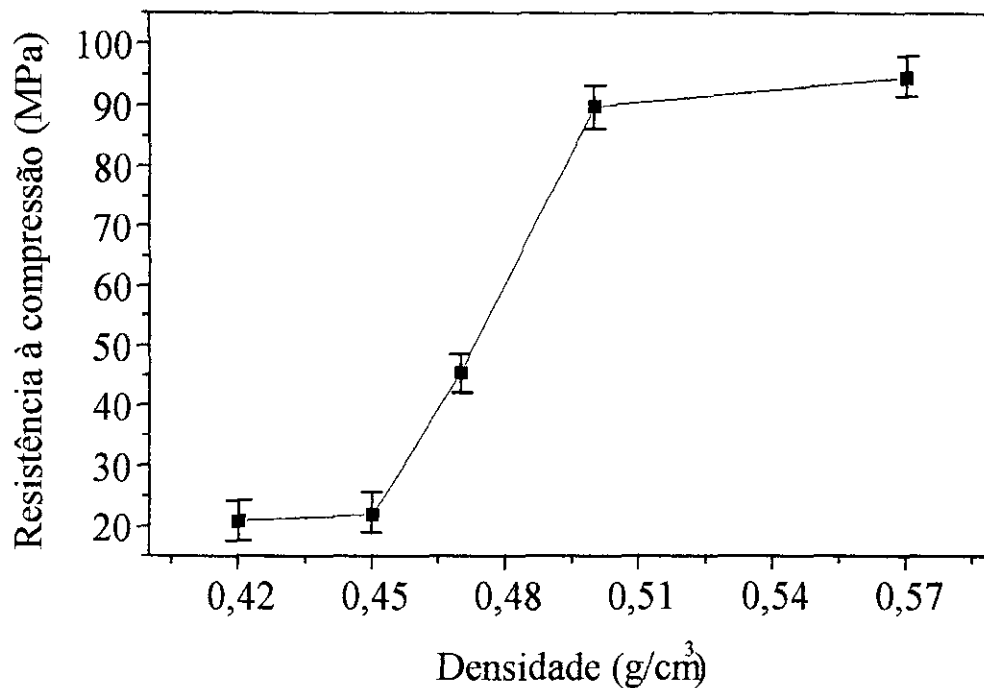


Fig. 3.10 - Resistência máxima à compressão em função da densidade de preformados de carbono pirolizados em forno elétrico a 1500°C durante intervalos de tempo entre 1h e 4h em argônio. A linha sólida foi adicionada apenas para facilitar a visualização.

Através das medidas de densidade em função do tempo de pirólise do bambu em forno elétrico e do gráfico mostrado na figura 3.10 pode-se estimar o tempo de início da transformação morfológica do SiC, bem como o tempo aproximado de duração desse processo. Esta estimativa permite o controle do processo de formação microestrutural do SiC.

A figura 3.11 mostra o gráfico de densidade em função do tempo de pirólise do bambu. A curva em vermelho representa um ajuste sobre os pontos experimentais. Esse ajuste foi

efetuado levando-se em conta apenas a função que apresenta o menor valor de *chi-quadrado* e não um modelo que representa o fenômeno descrito.

A função de melhor ajuste foi uma função polinomial simples de 3º grau, como mostrada a seguir:

$$\rho(t) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 \quad (32)$$

onde $\rho(t)$ é a densidade em função do tempo (t) de pirólise e a_0 , a_1 , a_2 e a_3 são parâmetros de ajuste a serem calculados.

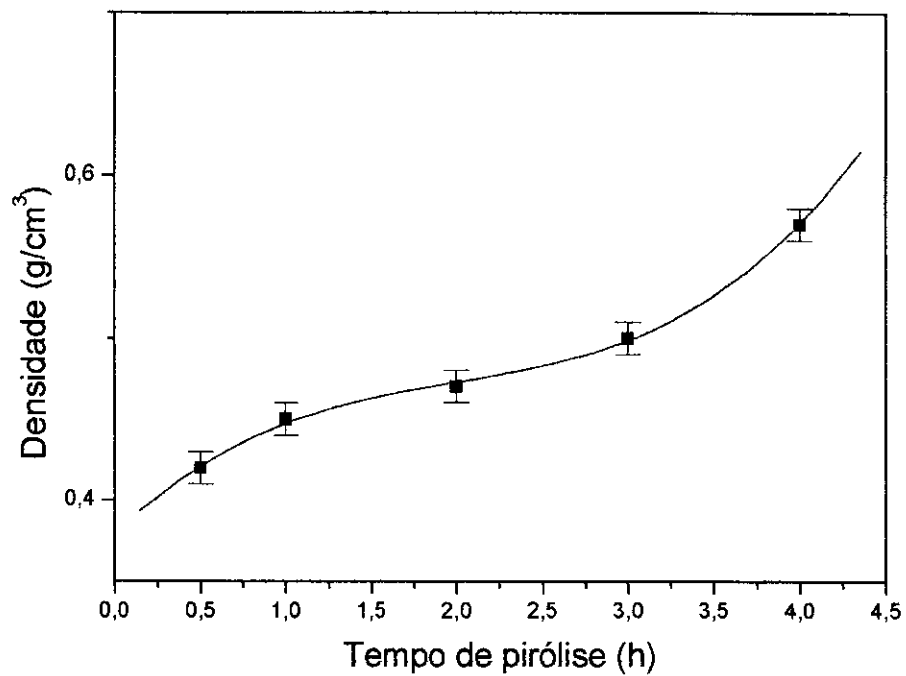


Fig. 3.11 – Densidade em função do tempo de pirólise do bambu.

A tabela 3.2 apresenta os parâmetros de ajuste calculados, utilizando a equação (32).

Tabela 3.2: parâmetros de ajuste calculados.

Parâmetro	Valor	Erro
a_0	0,3782	0,0117
a_1	0,1064	0,0231
a_2	-0,0446	0,0118
a_3	0,0075	0,0017

A figura 3.12 mostra um ajuste (curva azul) efetuado sobre os pontos experimentais mostrados na figura 3.10 (resistência à compressão em função da densidade), utilizando uma função sigmoidal. Foram testadas, por tentativa e erro, diversas funções para o ajuste (exponenciais, sigmoidais e polinomiais). A função que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi a função de Boltzman:

$$\sigma(\rho) = \frac{a}{1 + e^{(\rho - \rho_0)/\xi}} + b \quad (33)$$

onde $\sigma(\rho)$ é a resistência a compressão em função da densidade ($\rho = \rho(t)$), a , b e ξ são parâmetros de ajuste a serem calculados e ρ_0 é a densidade inicial.

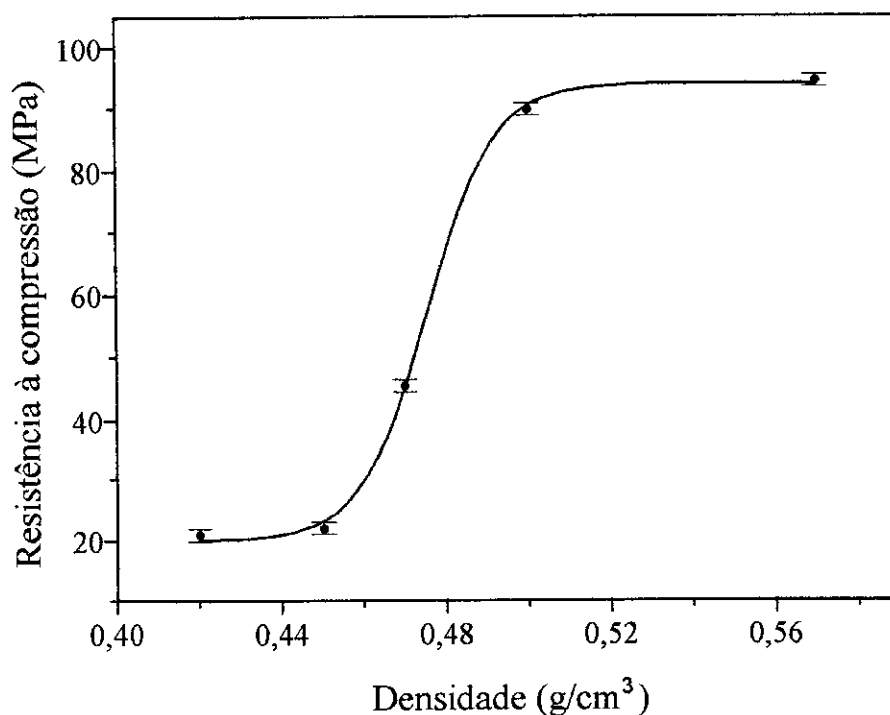


Fig. 3.12 – Resistência à compressão em função da densidade.

Os valores calculados para a ; b e ξ foram, respectivamente: 74,13; 94,03 e 0,008.

Através desta curva pode-se estimar a densidade mínima na qual ocorre uma variação brusca no aumento da resistência à compressão e a densidade máxima na qual ocorre a mesma variação na diminuição da resistência. Os valores obtidos foram respectivamente: $0,45\text{g/cm}^3$ e $0,50\text{g/cm}^3$.

Substituindo-se estes valores na equação (32) obtém-se dois valores de tempo de pirólise, que correspondem ao início e ao término do processo de transformação morfológica do SiC. Os valores calculados foram respectivamente: 1,1 h e 2,9h.

Através desse método é possível o controle morfológico dos materiais obtidos após a pirólise do bambu em forno elétrico. Deve-se ressaltar, porém, que as experiências foram

realizadas em condições isotérmicas (1500°C). Além disso, a quantidade de dados experimentais é pequena para se avaliar a eficiência desse método, embora os ajustes sobre os dados mostraram-se confiáveis (com menor valor de qui-quadrado).

A tabela 3.3 resume as propriedades físicas e as características microestruturais dos materiais obtidos através da pirólise a 1500°C de preformados previamente calcinados em forno elétrico. Foram utilizadas três amostras para cada tempo de pirólise. Os valores de densidade representam, assim, uma média aritmética de cada grupo de três amostras pirolizadas. A porosidade foi estimada através da diferença entre os volumes geométrico e picnométrico medidos.

Tabela 3.3: Resumo das propriedades físicas e microestruturais dos materiais obtidos através da pirólise de preformados de carbono em forno elétrico.

Tempo de pirólise (horas)	Densidade (g/cm³)	Porosidade (%vol.)	Morfologia (do SiC obtido)
0,5	0,42	68,8	<i>whisker</i>
1,0	0,45	66,5	<i>whisker</i>
2,0	0,48	66,4	<i>whisker/partícula</i>
3,0	0,50	65,0	partícula
4,0	0,57	54,0	partícula

Como observado, a densidade dos materiais aumenta em função do tempo de pirólise, reduzindo a porosidade aberta em aproximadamente 15%.

3.2 Síntese de Óxidos Cerâmicos Biomórficos

3.2.1 Síntese de Mulita e Al₂O₃ Biomórficos

A Fig.3.13 mostra uma curva termogravimétrica obtida em ar de uma amostra de ratam infiltrada com sol de precursor de mulita. A análise revelou uma perda de massa de 57,2%, referente à perda de água (a 100°C) e à oxidação do carbono, que ocorre entre 400°C e 550°C.

Essa perda de massa também está relacionada à decomposição dos grupos hidroxílicos (OH) presentes na composição inicial do sol [73], como evidenciado nas duas curvas DTA (em ar e em N₂) da mesma amostra (Fig.3.14). Observa-se um pico em comum para as duas curvas em 520°C. Como na análise feita em N₂ não há oxidação de carbono, supõe-se que a reação detectada nessa medida corresponda à decomposição dos grupos hidroxílicos.

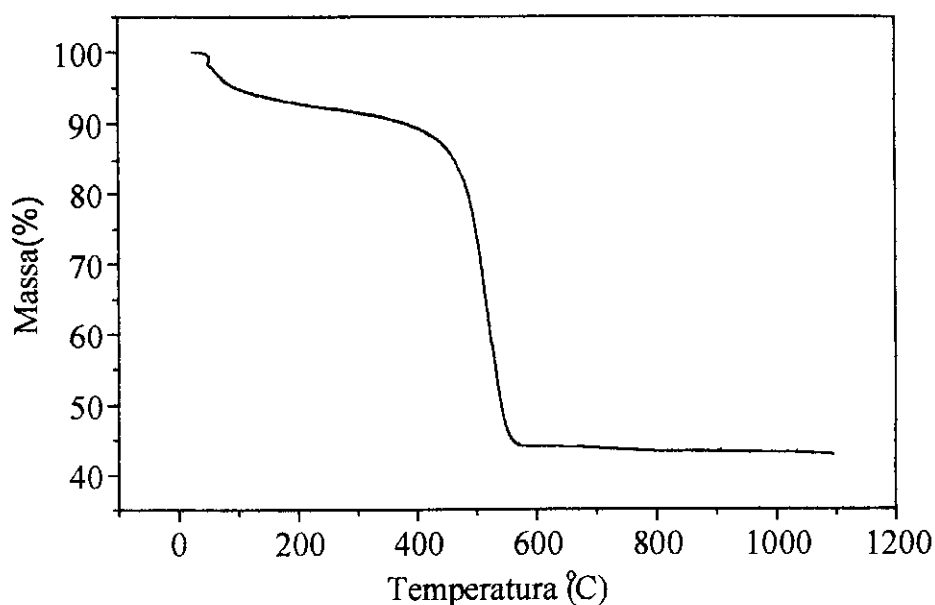


Fig. 3.13 – Curva termogravimétrica em ar com velocidade de aquecimento de 5°C /min, de um preformado de ratam infiltrado com sol precursor de mulita.

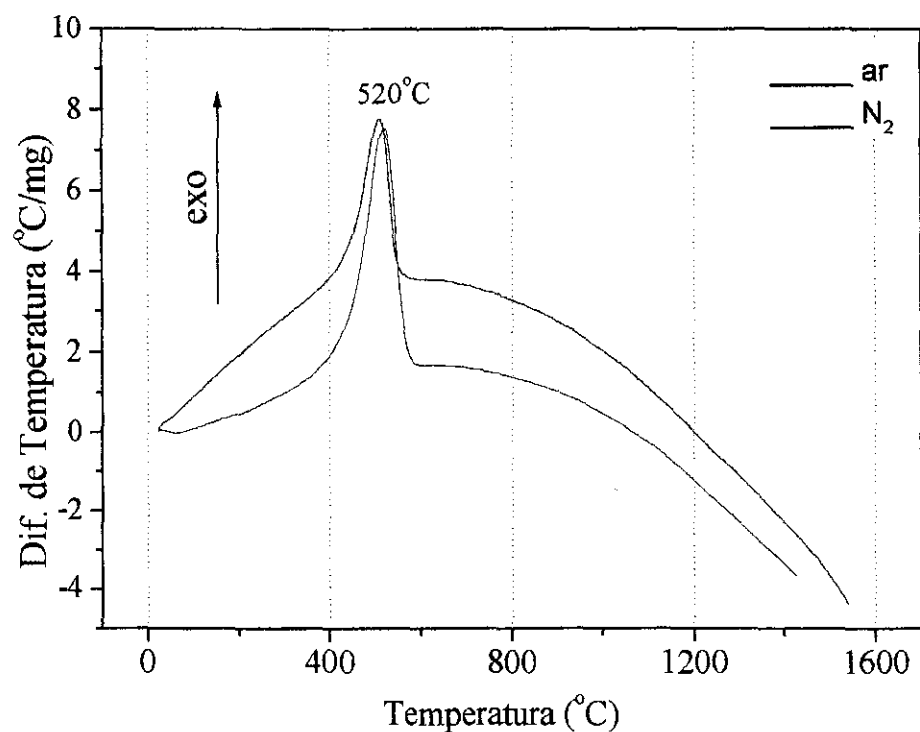


Fig. 3.14 – Curvas DTA em ar e N₂ de um preformado de ratam infiltrado com sol precursor de mulita.

A Fig. 3.15 mostra a variação de massa em função do número de infiltrações da suspensão coloidal de precursor de alumina, com diferentes concentrações, em um preformado de ratam previamente pirolizado a 800°C durante 1h em N₂.

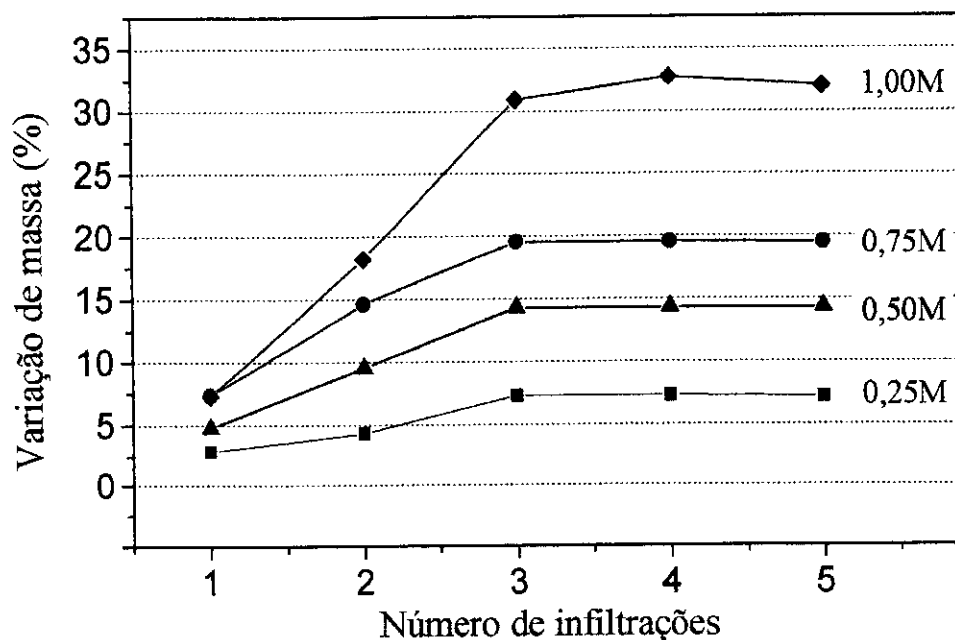


Fig. 3.15 – Variação de massa em função do número de infiltrações da suspensão coloidal de precursor de alumina em preformado de ratam pirolizado.

Observa-se que após 3 etapas de infiltração, a massa permaneceu constante para as diferentes concentrações das suspensões. Essa saturação ocorre provavelmente devido ao fechamento da porosidade entre as paredes celulares que compõe a matriz do ratam, impedindo a penetração da suspensão no interior das células, após o terceiro passo de infiltração. A grande diferença de aumento de massa entre as infiltrações com 0,25M e 1,00M, deve-se a mais alta concentração de precursor de Al_2O_3 (pseudo-boemita) no sol de 1,0M. Essa diferença pode estar também relacionada à morfologia de partículas da pseudo-boemita que compõem a suspensão coloidal.

A figura 3.16 mostra a variação da viscosidade das suspensões coloidais de precursores de Al_2O_3 e mulita (pseudo-boemita + SiO_2) com diferentes concentrações molares, em função da frequência de rotação do disco de prova em temperatura ambiente.

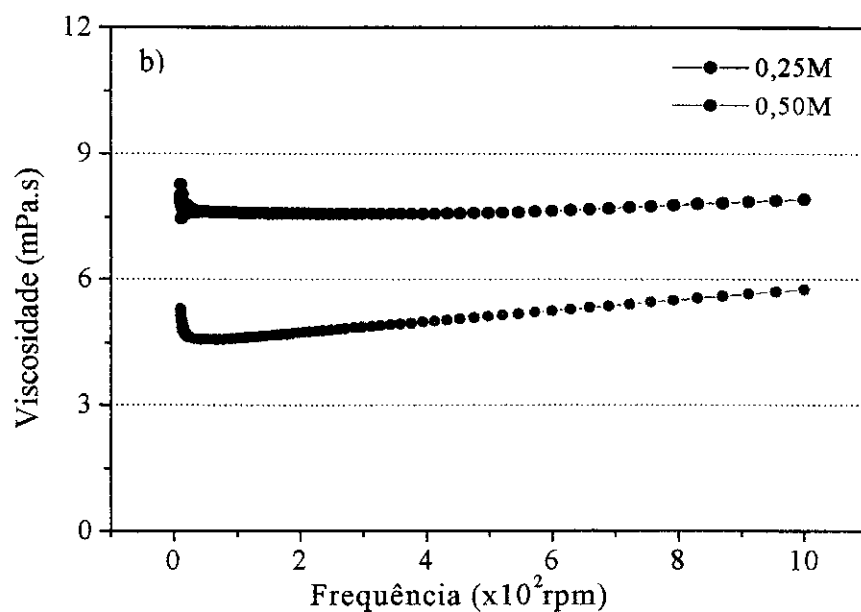
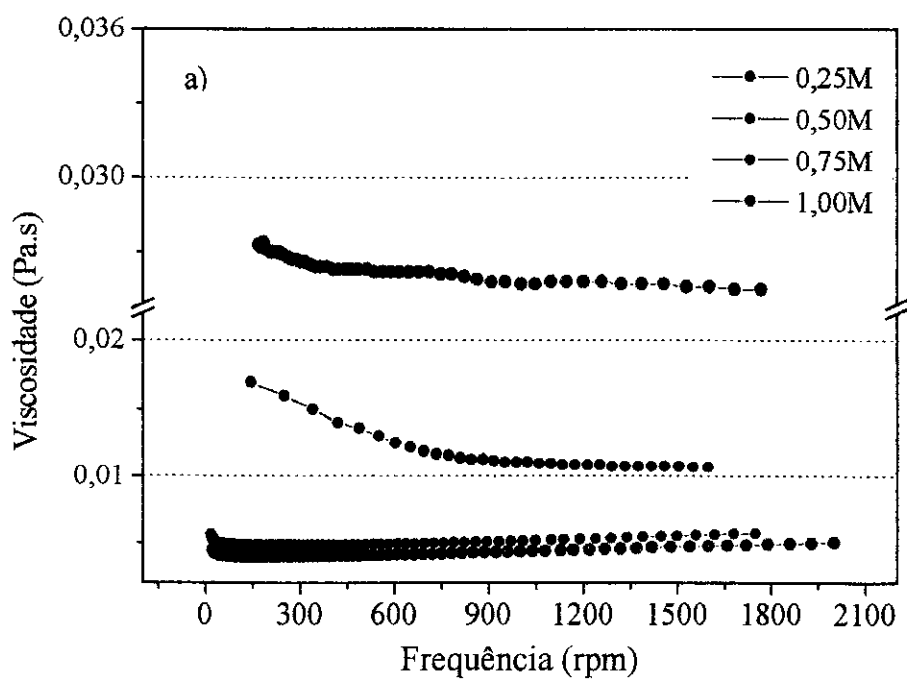


Fig 3.16 - Viscosidade em função da freqüência de rotação em temperatura ambiente das suspensões coloidais de: a) Al_2O_3 de diferentes concentrações. b) $Al_2O_3 + SiO_2$ de diferentes concentrações de sol de alumina.

Observa-se, para todas as suspensões, que as curvas de viscosidade tendem a um valor constante à temperatura ambiente, à medida que a frequência de rotação aumenta. Dessa forma, foi estimada essa média de viscosidade para cada suspensão.

A Tabela 3.4 apresenta a média dos valores de viscosidade em temperatura ambiente para diferentes concentrações das suspensões coloidais de alumina e mulita. O sol de 0,5M foi escolhido como o sol padrão para as infiltrações, pois este mostrou uma relação otimizada entre a homogeneidade de infiltração e a estabilidade mecânica do preformado cerâmico final.

Tabela 3.4: A) Média das viscosidades em temperatura ambiente das suspensões coloidais de Al_2O_3 com diferentes concentrações. B) Média das viscosidades em temperatura ambiente das suspensões coloidais de Al_2O_3/SiO_2 com diferentes concentrações de sol de alumina.

A)

Concentração molar (M)	Viscosidade (mPa.s)
0,25	$4,25 \pm 0,05$
0,50	$5,27 \pm 0,05$
0,75	$12,77 \pm 0,05$
1,00	$28,15 \pm 0,05$

B)

Concentração molar (M)	Viscosidade (mPa.s)
0,25	$4,85 \pm 0,05$
0,50	$7,66 \pm 0,05$

Apesar da adição de pó de sílica às suspensões coloidais de precursor de Al_2O_3 , a viscosidade das suspensões resultantes (sol de precursor de mulita) não variou substancialmente em relação às suspensões de precursor de Al_2O_3 . Por esse motivo, utilizou-se também a suspensão de 0,5M pseudo-boemita + SiO_2 como a suspensão padrão para as infiltrações e síntese de mulita.

Na Fig. 3.17, é mostrada a retração das amostras de ratam infiltrado após pirólise a $800^\circ C$ para dois tipos de suspensões coloidais de precursor de Al_2O_3 . Pode-se notar que, na direção radial (perpendicular à direção dos poros), a retração não foi substancialmente alterada com o aumento da concentração do sol. Entretanto, na direção axial a retração da amostra infiltrada

com sol de 0,5M foi reduzida em mais de 15% em comparação com a amostra não infiltrada. Essa retração anisotrópica pode ser explicada pela quantidade de partículas de pseudo-boemita que foram acumuladas ao longo dos vasos e paredes celulares do ratam, impedindo a retração na direção axial da amostra infiltrada, após a pirólise.

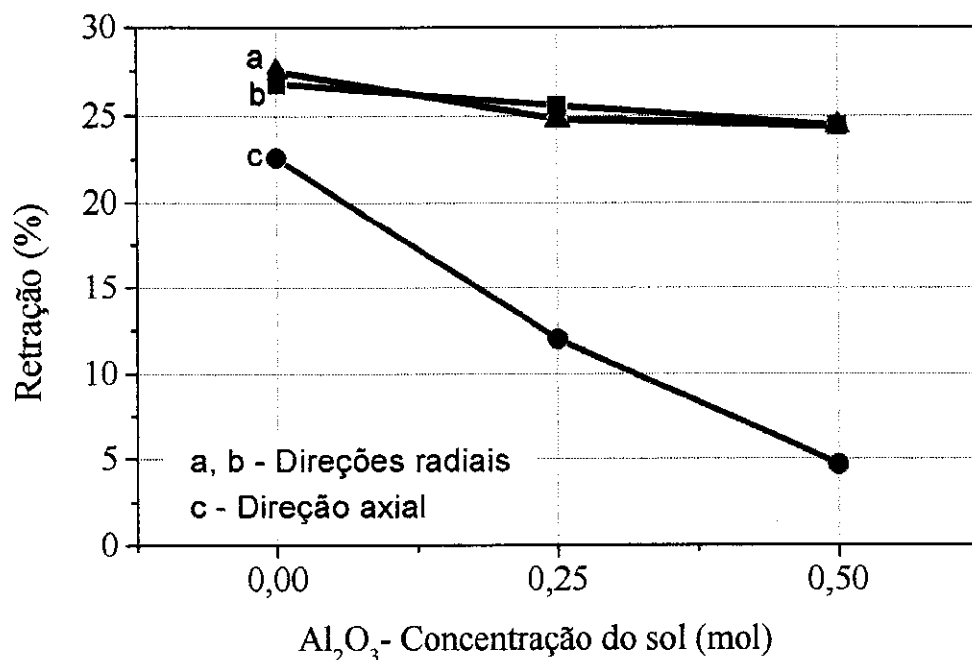


Fig. 3.17 – Retração das amostras de ratam infiltradas após pirólise a 800°C em nitrogênio por 1h.

A Fig. 3.18 mostra distribuições de tamanho de poro em ratam *in natura* e ratam infiltrado com sol de alumina de 0,5M. Observa-se que após a infiltração houve um estreitamento e deslocamento da distribuição do principal grupo de poros (em torno de 50nm) para tamanhos menores. Após a infiltração, o acúmulo das partículas de pseudo-boemita nas paredes celulares diminuiu o volume livre, reduzindo a porosidade total.

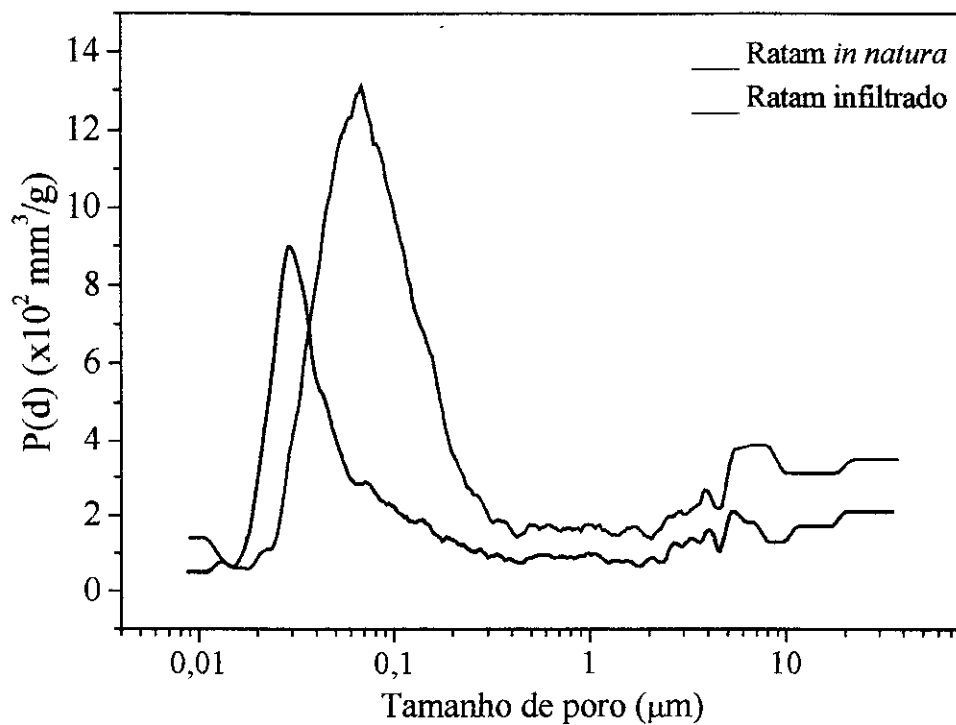


Fig. 3.18 - Distribuições de tamanho de poros, obtidas por porosimetria ao Hg, em ratam in natura e ratam infiltrado com sol de precursor de alumina de 0,5M. $P(d)$ representa o volume de Hg infiltrado por unidade de massa de amostra.

A figura 3.19 mostra a distribuição de tamanho de poro de uma amostra de ratam pirolizado a 800°C durante 1h em N₂.

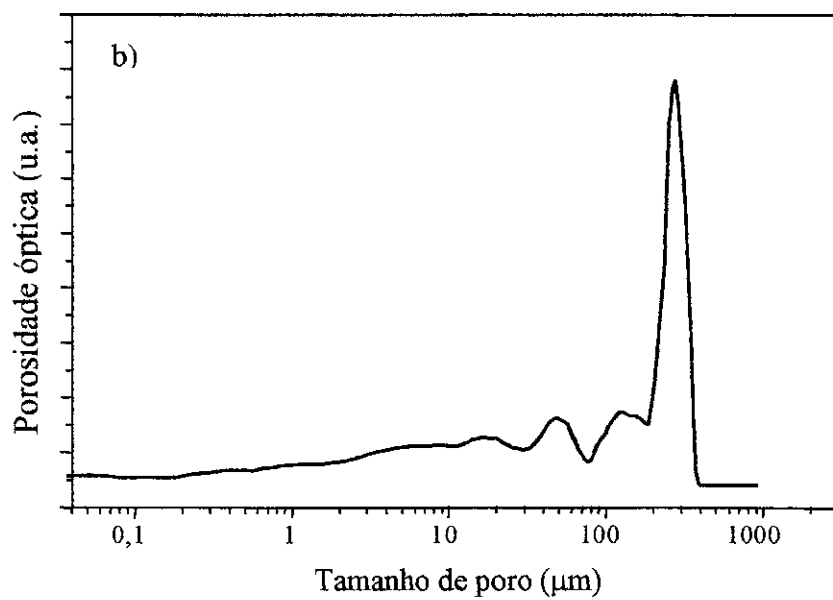
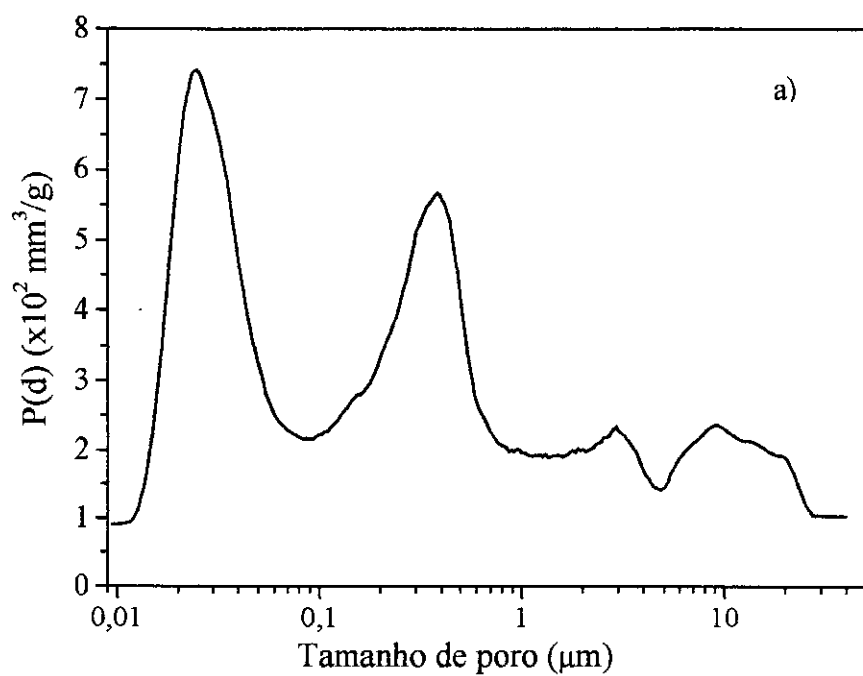


Fig. 3.19 - Distribuição de tamanho de poro de uma amostra de ratam pirolizado a 800°C durante 1h em N_2 . a) Porosimetria ao Hg. b) Porosimetria óptica.

Pode-se observar que para poros menores que $10\mu\text{m}$ há quatro grupos distintos centralizados em: $10\mu\text{m}$; $2,5\mu\text{m}$; $0,4\mu\text{m}$ e $0,025\mu\text{m}$. Esse resultado mostra que após a pirólise, surgiram poros com tamanhos de $0,4\mu\text{m}$, resultante da degradação dos bio-polímeros (celulose e lignina) que compõem o ratam. Além disso, a porosidade inicialmente fechada pode ter se tornado aberta após essa degradação. Para a faixa de tamanho de poros maiores que $10\mu\text{m}$ (Fig.3.19b), aqui chamada de “macroporosidade”, para efeito de distinção entre uma faixa e outra, percebe-se três grupos de tamanho de poros centralizados em: $50\mu\text{m}$; $100\mu\text{m}$ e $250\mu\text{m}$. Esse resultado está de acordo com as observações realizadas por MEV da mesma amostra, como mostrado na figura 3.20.

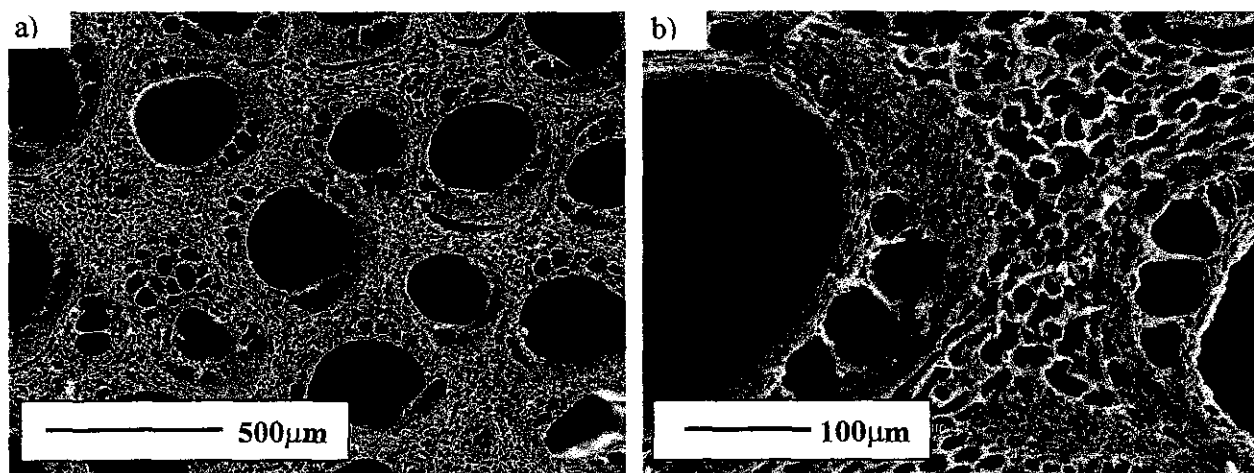


Fig. 3.20 – Micrografias obtidas por MEV de amostra de ratam não infiltrado pirolizado a 800°C em atmosfera de nitrogênio durante 1h. As figuras a) e b) representam diferentes magnitudes da mesma amostra.

Pode-se observar poros que pertencem às três principais faixas de tamanho maiores que $10\mu\text{m}$, que constituem a macroporosidade do ratam. Observa-se ainda, como já mencionado, que os poros estão distribuídos homogeneamente no material.

A tabela 3.5 mostra os valores de porosidade aberta, densidade de esqueleto e superfície específica de amostras de ratam in natura, ratam infiltrado com sol precursor de alumina de $0,5\text{M}$ e ratam pirolizado a 800°C em N_2 durante 1h. Pode-se notar que após a infiltração do

ratam *in natura* a porosidade total da amostra diminuiu, como esperado. Após a pirólise, no entanto, houve um aumento da porosidade, devido à grande perda de material orgânico proveniente da degradação dos bio-polímeros. Observa-se ainda, que os valores de superfície específica pouco variaram da amostra *in natura* para a amostra pirolizada. Após a pirólise do ratam *infiltrado*, a superfície específica aumentou. Isso pode ser explicado pelo aparecimento de poros com diâmetros entre 0,1 e 1 μ m (ver fig, 3.19a).

Tabela 3.5: Valores de porosidade aberta, densidade de esqueleto e superfície específica de amostras de ratam in natura, ratam infiltrado com sol precursor de alumina de 0,5M e ratam pirolizado a 800°C em N₂ durante 1h.

	Ratam <i>in natura</i>	Ratam infiltrado	Ratam pirolizado
Densidade (g/cm³)	0,48	0,69	0,57
Porosidade (%)	69	54	61
Sup. Específica (m²/g)	65,6	51,4	64,4

A figura 3.21 mostra as características microestruturais de uma amostra de ratam infiltrado com sol de precursor de alumina (0,5M) e pirolizado a 800°C em atmosfera de nitrogênio durante 1h. Após a infiltração do sol e a secagem (seguida de gelação), os poros foram parcialmente preenchidos por uma camada de gel de pseudo-boemita, como evidenciado pela seta na figura 3.21a. Os poros de tamanho médio (50 μ m) foram parcialmente preenchidos pelo gel (seta A) e os poro menores foram totalmente recobertos como indicado pela seta B na figura 3.21b. No corte axial (Fig. 3.21c – fratura após a impregnação) esses poros encontram-se dispostos entre os vasos maiores (250 μ m) recobertos pelo gel (seta C).

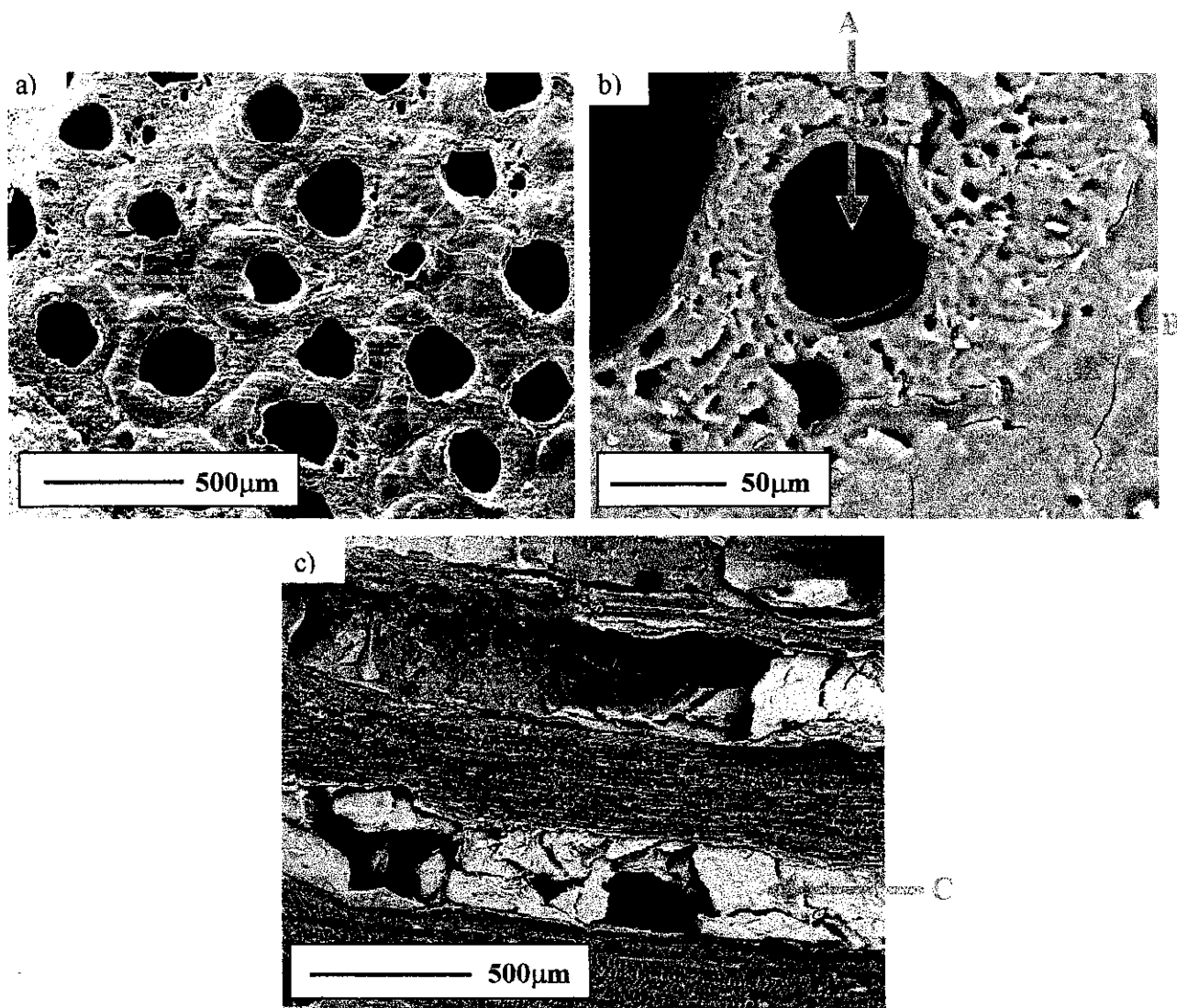


Fig. 3.21 – Micrografias obtidas por MEV de amostra de ratam infiltrado com sol de precursor de Al_2O_3 (0,5M) e pirolizado a $800^\circ C$ em atmosfera de nitrogênio durante 1h. a) e b) corte radial com magnitudes distintas e c) corte axial.

As fases cristalinas dos óxidos cerâmicos obtidos após a sinterização em ar a $1550^\circ C$ por 3h, são identificadas a partir dos difratogramas de raios X da Fig. 3.22. A principal fase cerâmica encontrada no ratam infiltrado com sol de precursor de Al_2O_3 (0,5M) é $\alpha-Al_2O_3$ (Fig. 3.22a). Para a amostra infiltrada com sol de precursor de mulita, a fase majoritária é mulita, mas também são observados picos correspondentes à fase $\alpha-Al_2O_3$. Os picos não indexados na figura 3.22b correspondem aos planos de menor intensidade de difração da fase ortorrômbica da mulita.

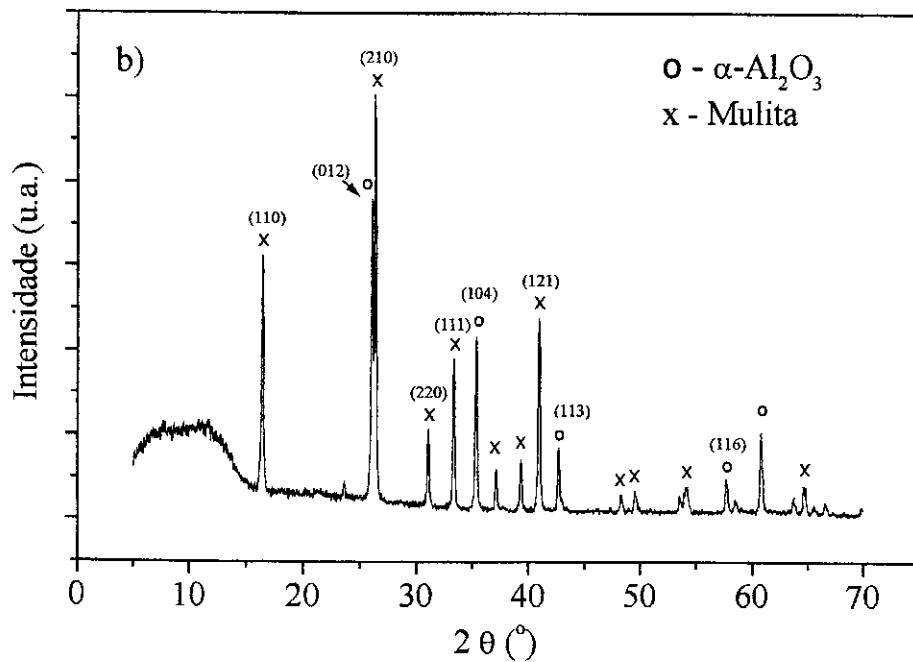
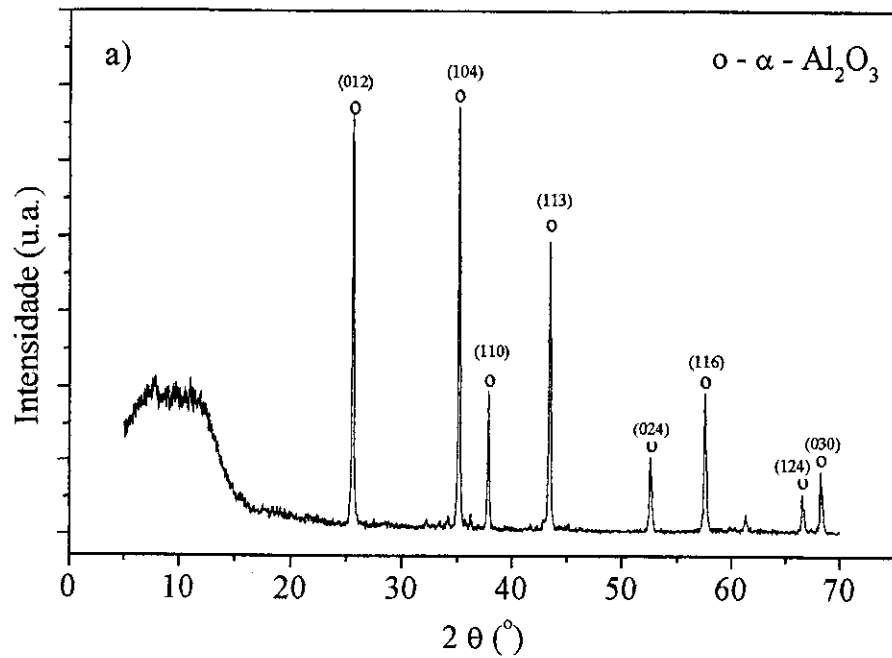


Fig. 3.22 – Difratoogramas de raios X de amostras de ratam, após tratamento térmico a 1550°C em ar durante 3h, infiltradas com: a) sol precursor de Al_2O_3 (0,5M); b) sol precursor de mulita.

A Fig.3.23 mostra a retração, com relação à amostra *in natura*, de uma amostra de ratam infiltrado com sol precursor de alumina de 0,5M, após pirólise a 800°C em N₂ durante 1h e após tratamento térmico em ar a 1550°C por 3h. Pode-se notar que na direção axial a retração não foi substancialmente alterada após o processo de síntese de Al₂O₃ biomórfica. No entanto, a retração na direção radial (perpendicular à direção dos poros), variou de aproximadamente 30% após a pirólise, para 45% após a densificação. Houve, dessa forma, uma anisotropia na retração, caracterizada por uma baixa retração na direção axial e uma alta retração na direção radial. Levando-se em conta um modelo para poros com formato cilíndrico, é possível explicar esse comportamento. Após a pirólise, a retração nas duas direções é devida à perda de matéria orgânica e à decomposição das cadeias em carbono. Após a densificação, a baixa porosidade entre as partículas de pseudo-boemita impediu uma grande retração ao longo dos vasos (eixo axial). Na direção radial, como os poros não foram totalmente preenchidos com o sol, houve espaço para o rearranjo das partículas, aumentando a retração nessa direção. Com esse resultado é possível estimar as dimensões finais das cerâmicas biomórficas, escolhendo as dimensões das amostras de precursor natural.

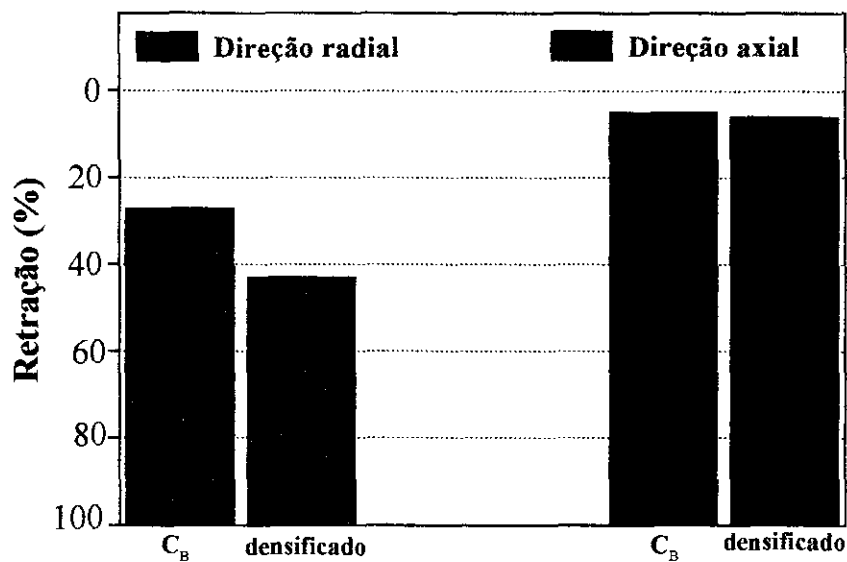


Fig. 3.23 – Retração em relação à amostra *in natura*, nas direções radial e axial de amostra de ratam infiltrada com sol precursor de alumina de 0,5M, após pirólise a 800°C em nitrogênio por 1h e após tratamento térmico a 1550°C durante 3h em ar.

As características microestruturais das amostras cerâmicas de alumina e mulita biomórficas obtidas são apresentadas na Fig. 3.24. e 3.25, respectivamente. A figura. 3.24 mostra um preformado pirolizado de ratam infiltrado com sol precursor de alumina de 0,5M e tratado termicamente a 1550°C por 3h em ar. A figura 3.25 mostra um preformado pirolizado de ratam infiltrado com sol precursor de mulita e tratado termicamente a 1550°C por 3h em ar.

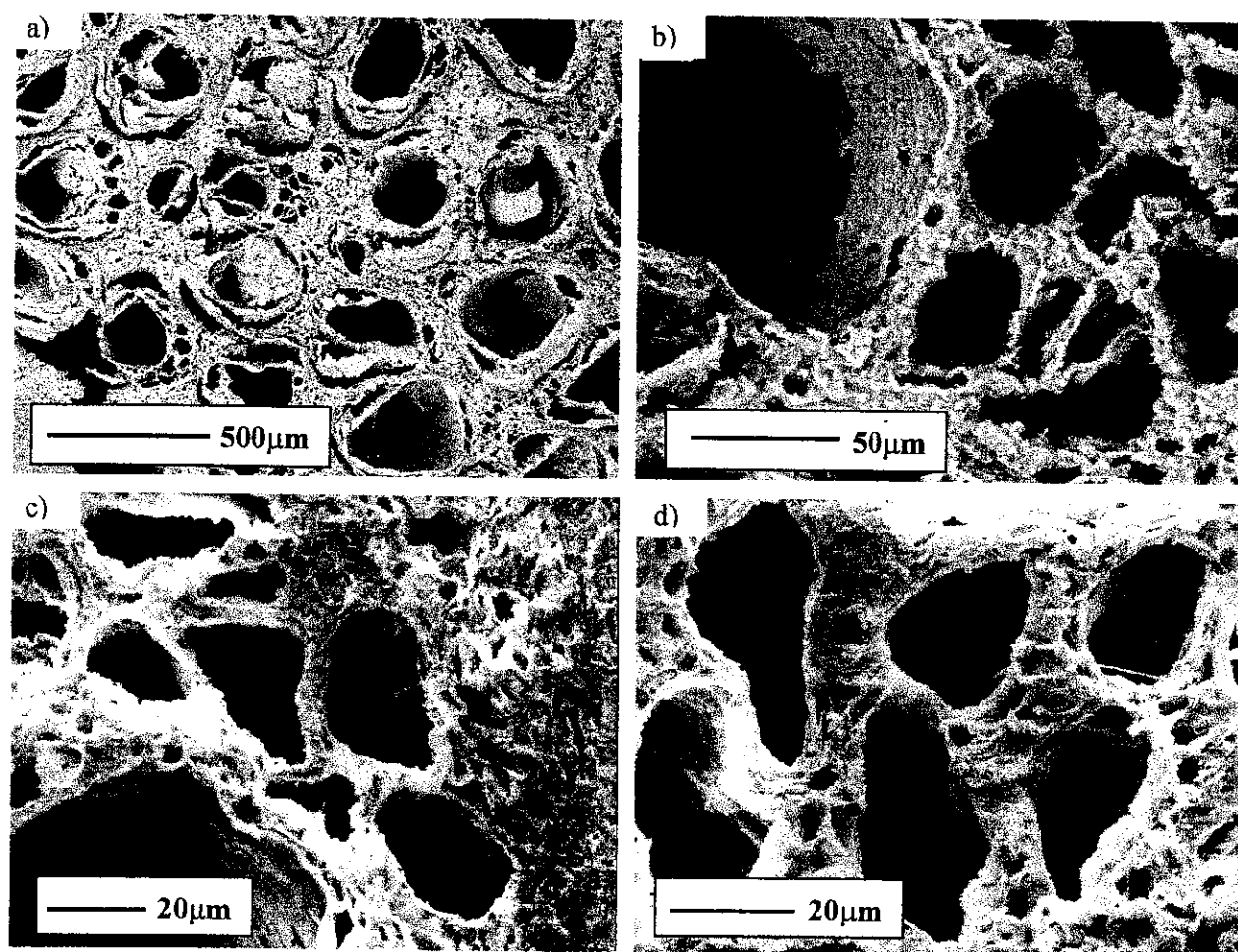


Fig. 3.24 (a a d) – Micrografias obtidas por MEV de ratam convertido em Al_2O_3 . Amostras: a) e c): infiltradas 1 vez e b) e d): infiltradas 3 vezes. Todas as amostras foram sinterizadas a 1550 °C por 3h em ar.

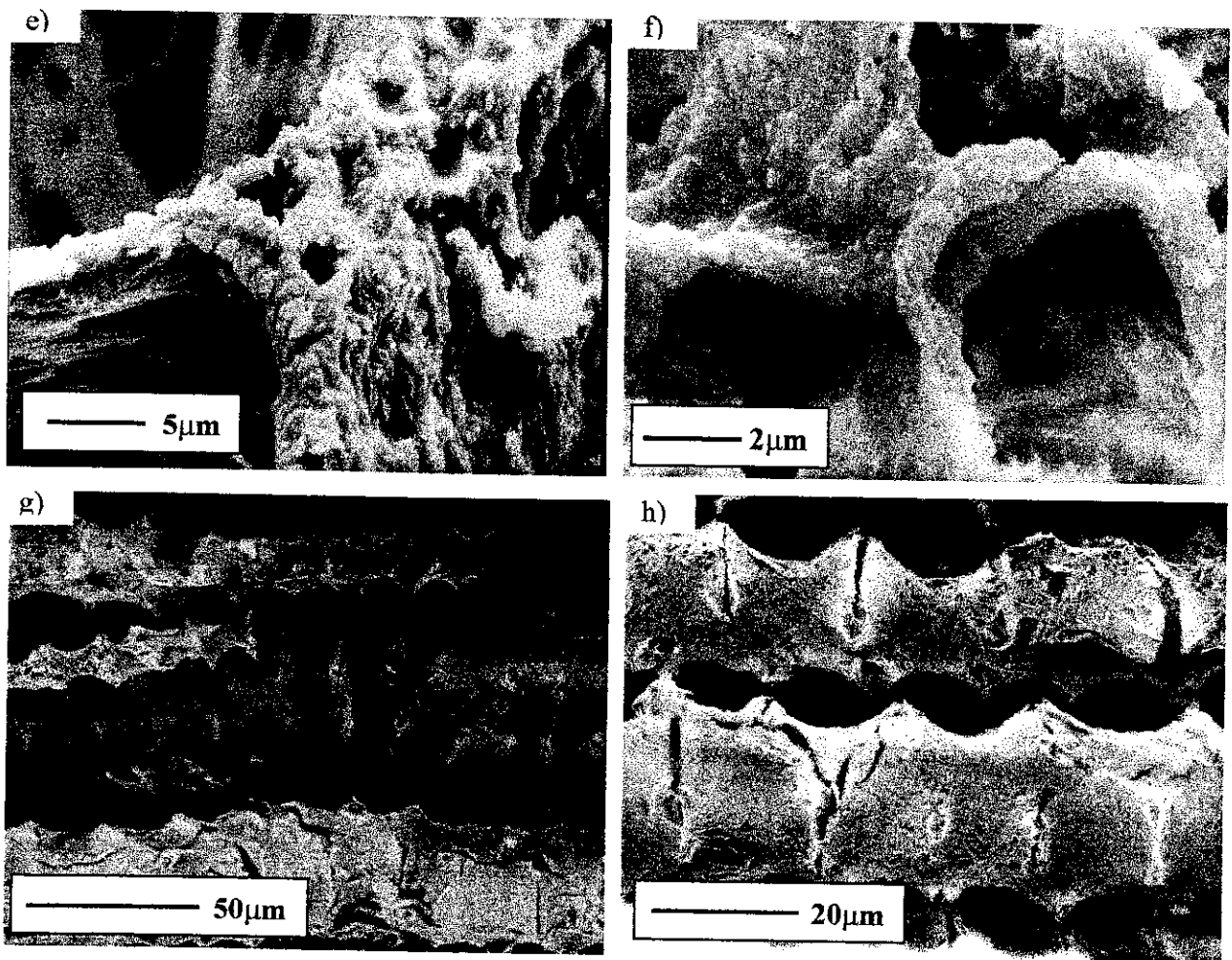


Fig. 3.24 (e a h) –Micrografias obtidas por MEV de ratam convertido em Al_2O_3 . Amostras: e): infiltrada 1 vez e f): infiltrada 3 vezes; g) e h): cortes axiais de amostra infiltrada 3 vezes. Todas as amostras foram sinterizadas a $1550^\circ C$ por 3h em ar.

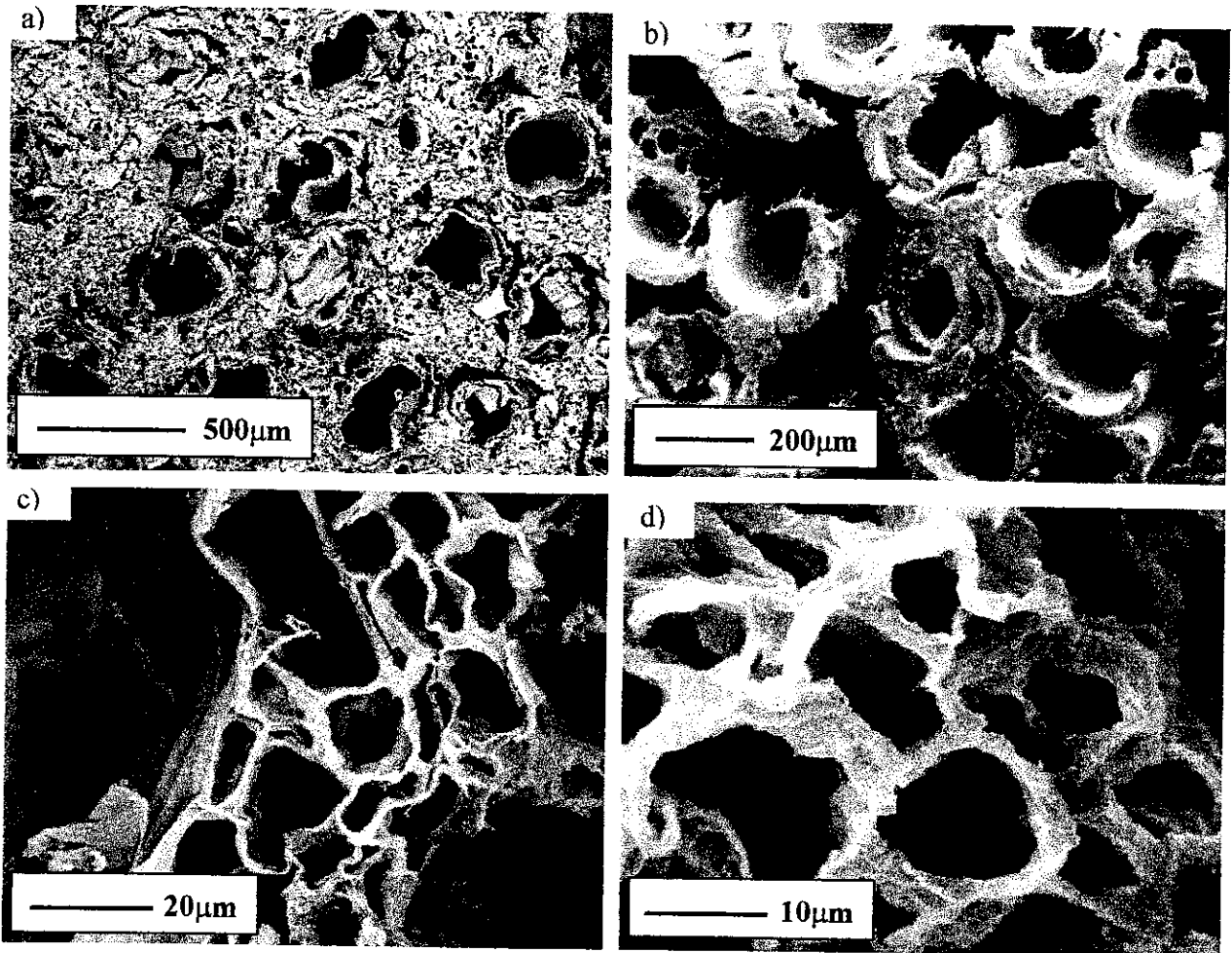


Fig. 3.25 (a a d) –Micrografias obtidas por MEV de ratam convertido mulita. Amostras: a), c) e d) infiltradas 3 vezes: b) infiltrada 1 vez. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 1550 °C por 3h em ar.

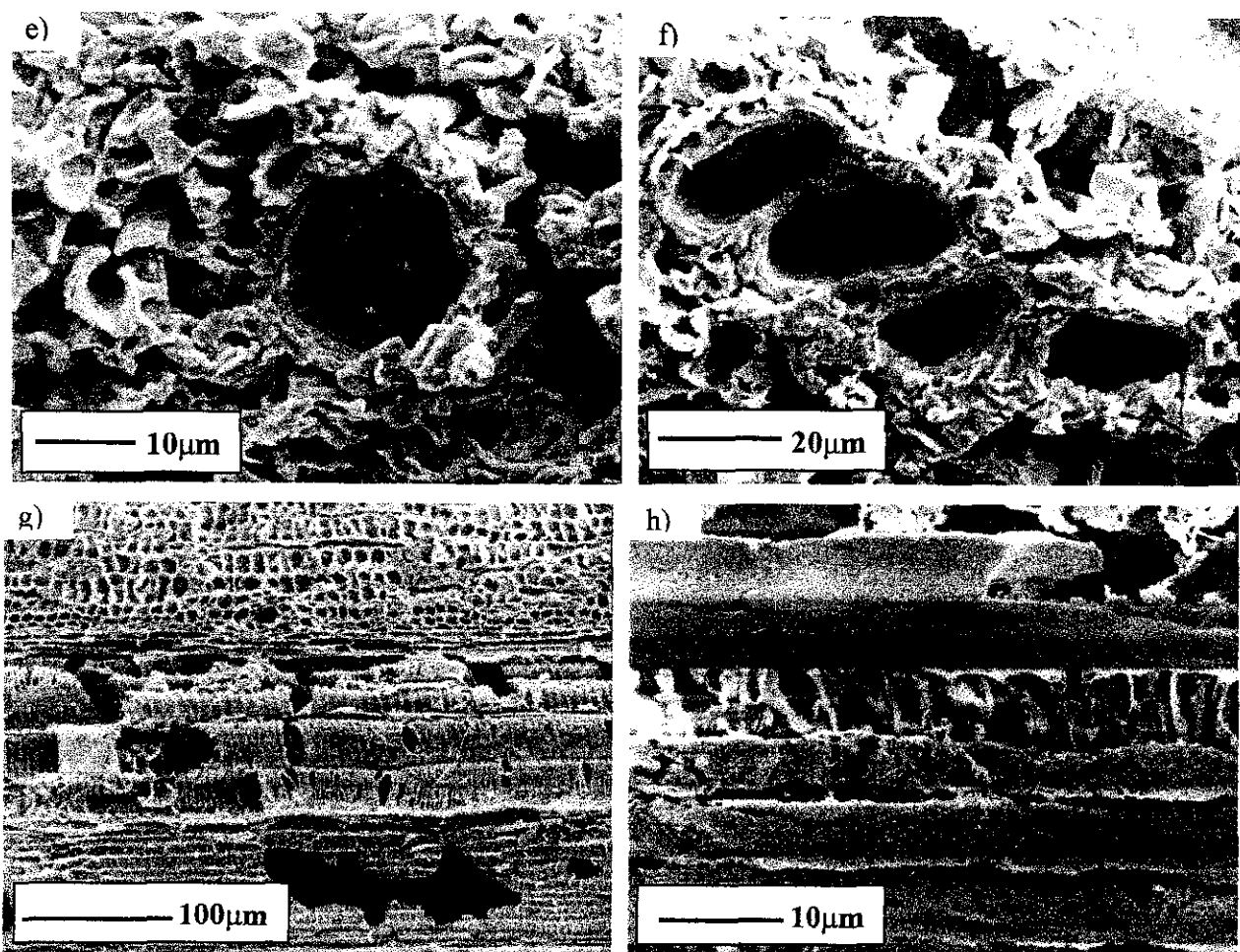


Fig. 3.25 (e a h) –Micrografias obtidas por MEV de ratam convertido mulita. Amostras: e) infiltrada 1 vez: f) infiltrada 3 vezes: g) e h) cortes axiais de amostra infiltrada 3 vezes. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 1550 °C por 3h em ar.

As características microestruturais das amostras cerâmicas obtidas, após a liberação do carbono, assemelham-se às do preformado de carbono derivado do ratam (ver Fig.3.20). Observa-se que, tanto os poros com tamanhos na faixa de 200-250µm (figs. 3.24a e b e 3.25a e b), quanto os poros na faixa de 15-20µm (figs. 3.24c e d e 3.25c e d) foram reproduzidos nas amostras cerâmicas.

Após a densificação não foi evidenciado crescimento de grãos. A espessura da camada de alumina nas paredes celulares da amostra infiltrada 3 vezes, permaneceu na faixa de 5-10µm (figs 3.24e e f). As células de tamanho médio são evidenciadas no corte axial (fig.3.24g e h).

Observam-se trincas nas paredes celulares, resultantes do processo de infiltração, pirólise e densificação.

Para todas as amostras infiltradas, observa-se a presença de porosidade, mais acentuada nas amostras de mulita biomórfica (figs. 3.25e e f). Essa característica, resultante da sinterização de partículas obtidas pelo processo sol-gel, foi observada anteriormente para pós que não foram previamente compactados, como ocorre na síntese de filmes finos de alumina [59].

Para a amostra de mulita biomórfica infiltrada 1 vez (fig. 3.25b), observa-se que apenas os vasos com diâmetros maiores foram reproduzidos da estrutura original do ratam. Esse resultado indica que através do controle do processo de infiltração pode-se controlar a microestrutura final da mulita biomórfica, como um processo de “engenharia microestrutural”. Embora estes materiais apresentem-se frágeis, eles podem ser utilizados como reforços para a síntese de materiais compósitos. Observa-se ainda, que a amostra de mulita infiltrada 1 vez apresenta estruturas fibrilares ao longo dos vasos traqueidais, além de uma distribuição heterogênea do material ao longo desses vasos (fig. 3.25g e h). O processo sol-gel para a síntese de corpos sinterizados de mulita requer um aumento da densidade a verde (através da confecção de pastilhas por compactação) do pó obtido após a calcinação do gel a 900°C [73], caso contrário, o próprio processo de síntese, através da reação entre os precursores, gera defeitos microestruturais, como porosidade descontínua ou fases remanescentes de material não reagido.

O tamanho de grão relativamente pequeno, aliado à porosidade intergranular inerente ao processo sol-gel e a presença de trincas após o processamento, afetam diretamente as propriedades mecânicas dessas amostras, por exemplo, diminuindo a resistência à compressão.

Após o tratamento térmico a 1550°C em ar, a densidade picnométrica média das amostras de mulita/ Al_2O_3 foi de 3,45 g/cm³. Esse valor é maior do que a densidade nominal da mulita (3,0 – 3,1g/cm³), devido a presença de uma fase remanescente de alumina (densidade de 3,98g/cm³) após o processamento. A porosidade geométrica das amostras de alumina (87%) é menor do que a porosidade geométrica das amostras de mulita (94%).

A figura 3.26 mostra a distribuição de tamanho de poros das amostras sinterizadas de alumina e mulita obtidas a partir do ratam. As amostras biomórficas apresentam distribuições similares de tamanhos de poros, caracterizadas por um grupo de poros grandes (em torno de 250 μm) e um grupo de poros com tamanho médio na faixa de 50-100 μm . Ambas distribuições são similares a distribuição de tamanho de poros do ratam pirolizado, para poros maiores que 10 μm , como mostrado na figura 3.20. Embora a alumina biomórfica apresente dois grupos de tamanhos para poros em torno de 250 μm , esses dois grupos de poros são oriundos dos vasos do metaxilema original do ratam. Como observado nas micrografias obtidas por MEV, a reprodução da microestrutura (formato e distribuição de poros) do ratam ocorreu para poros com tamanhos maiores que 1 μm .

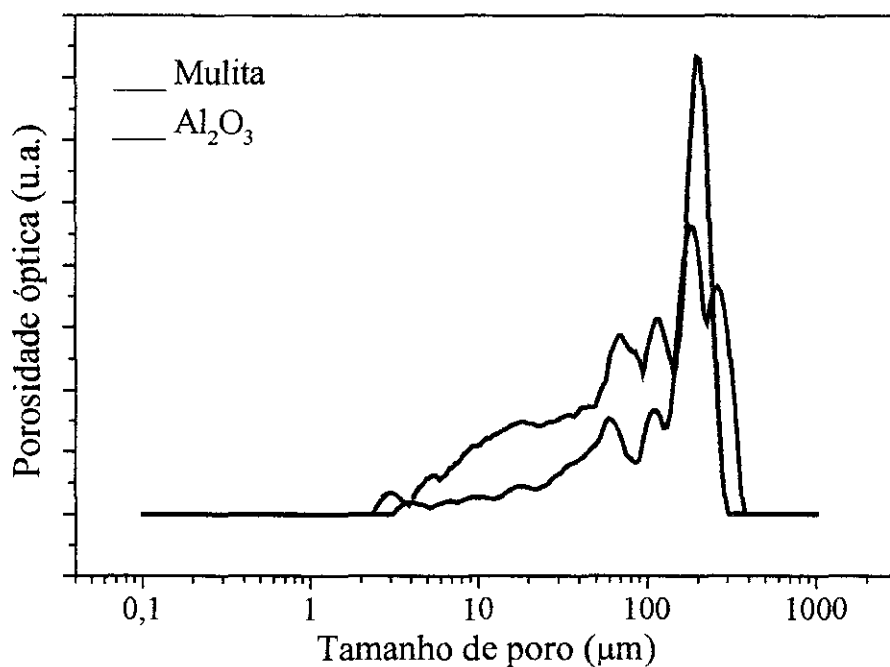


Fig. 3.26 – Porosidade óptica das amostras cerâmicas biomórficas de Al_2O_3 e mulita.

3.2.1.1 Propriedades Térmicas

Com o intuito de se utilizar cerâmicas biomórficas em aplicações que envolvem altas temperaturas (superiores a 1000°C), a determinação da condutividade térmica torna-se necessária. Para cerâmicas porosas, a condutividade térmica é descrita pela equação (20). Para as amostras de alumina biomórficas, a condutividade média obtida foi de $0,11\text{W/mK}$. Esse valor é cerca de 200 vezes menor, comparado à condutividade térmica da alumina sinterizada (densidade de $3,98\text{g/cm}^3$), em torno de 28W/mK (ver apêndice A). Esse resultado assegura a viabilidade do uso de alumina biomórfica como isolante térmico. Utilizando-se a equação (25) para o cálculo da resistência ao choque térmico de cerâmicas com estrutura celular (para materiais livres de defeitos), adotando-se o valor da resistência ao choque térmico da alumina apresentado no apêndice A (150°C), estima-se um valor relativamente baixo tanto para as amostras com 75% de porosidade (61°C), como para amostras com 81% de porosidade (69°C). Estas estimativas representam valores superiores aos reais, ou seja, a resistência ao choque térmico deve ser ainda menor. É interessante notar ainda que, apesar desses valores serem menores do que 150K (alumina densa), eles aumentam com o aumento da porosidade. Isto se deve à capacidade da malha celular acomodar as tensões térmicas através de deformações das paredes celulares, cada vez mais finas com o aumento da porosidade.

3.2.1.2 Propriedades Mecânicas

As figuras 3.27 e 3.28 mostram curvas de compressão-deformação das amostras porosas de Al_2O_3 biomórficas derivadas do ratam, para diferentes direções de carga, com relação à orientação dos poros.

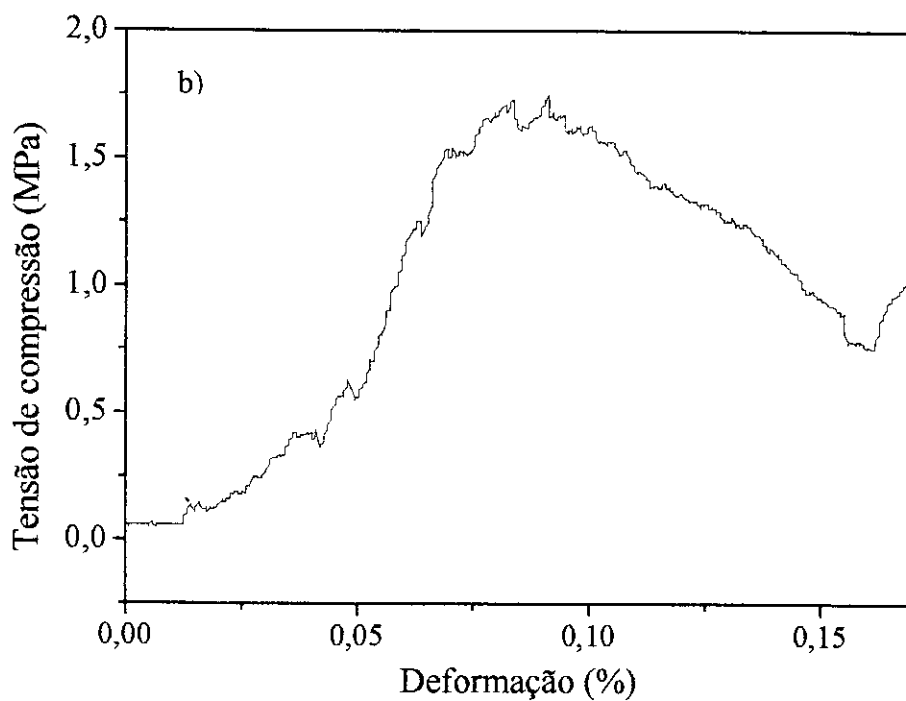
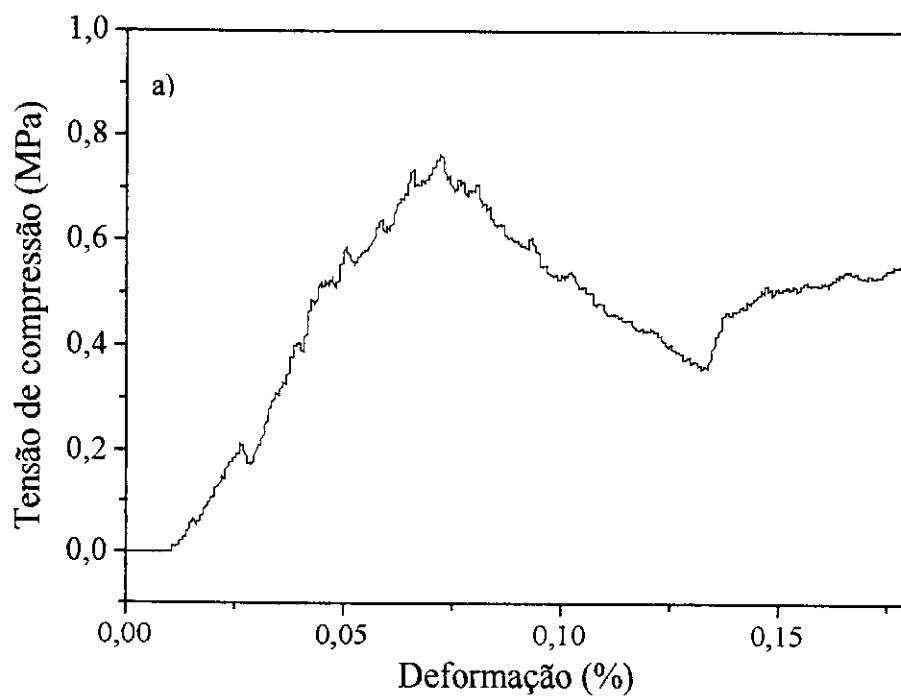


Fig. 3.27 – Curvas de compressão-deformação na direção axial de amostras de Al_2O_3 biomórficas derivadas de ratam, infiltradas: a) 1x e b) 3x.

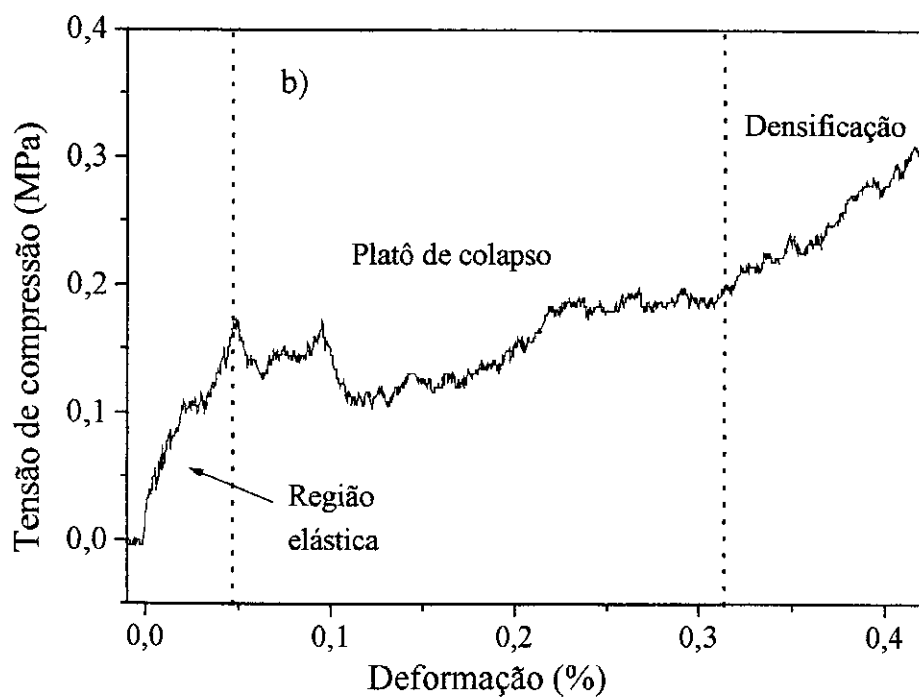
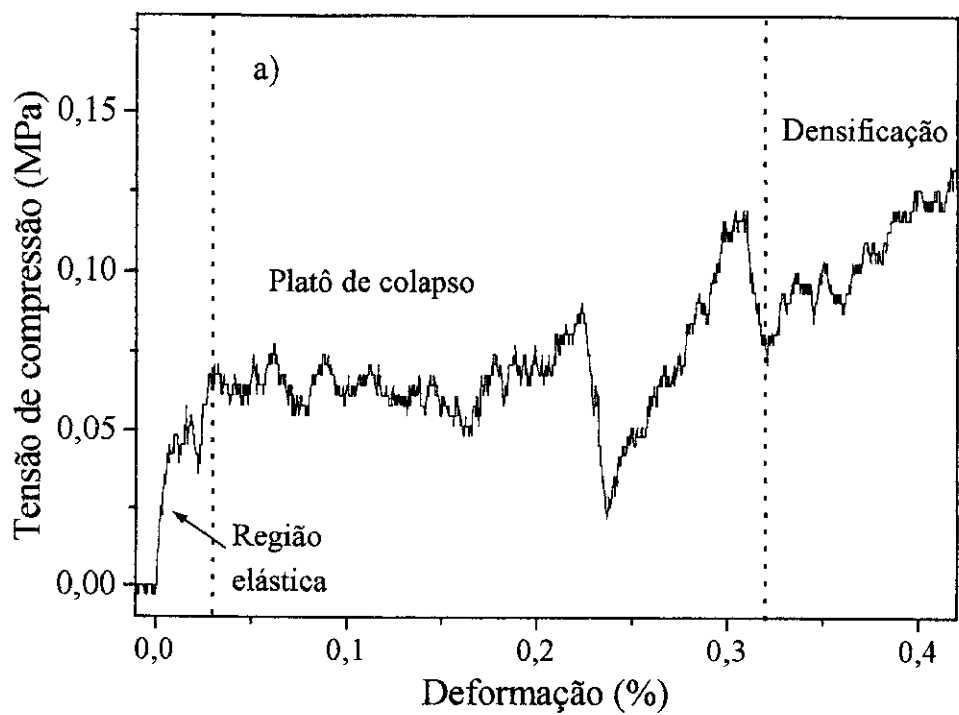


Fig. 3.28 – Curvas de compressão-deformação na direção radial de amostras de Al_2O_3 biomórficas derivadas de ratam, infiltradas: a) 1x e b) 3x.

Observa-se um comportamento anisotrópico, dependente da direção de aplicação da força em relação à orientação dos poros. Sob compressão na direção axial (Fig. 3.27), a alumina biomórfica aparentemente colapsa através da combinação de um processo cumulativo de defeitos, observado na parte inicial da curva (em ascensão) com um colapso catastrófico das células, caracterizado pela longa declividade (não acentuada), seguida de um aclave relacionado ao processo de densificação. A região de deformação entre 0 e 0,1% pode ser relacionada com a resistência à fratura dos vasos com diâmetro de $250\mu\text{m}$, oriundos do metaxilema do ratam, que atuam como paredes de reforço para as células menores, ou como uma barreira para a propagação de trincas na direção perpendicular à orientação dos poros. Desta forma, o pseudo-platô está diretamente relacionado com o colapso das células de tamanho médio ($50\mu\text{m}$), dispostas como uma matriz ao redor dos vasos grandes (ver Fig. 3.21c). O processo cumulativo de defeitos foi previamente observado por *Brezny et al* [97] em espumas cerâmicas do tipo mulita- Al_2O_3 . Essa abordagem, para o colapso do material celular, é baseada em trincas pré-existentes e defeitos nas paredes celulares, como resultado das etapas de processamento desse material.

Entretanto, na direção radial (fig. 3.28), as amostras de alumina biomórficas parecem colapsar somente através do colapso das células sob carga constante, como previsto pelo modelo de Gibson-Ashby, no qual os três estágios distintos podem ser observados. Neste caso, os vasos grandes não atuam como barreiras (ou tubos verticais) e as trincas podem propagar-se facilmente ao longo dos poros. Nesta direção, toda a amostra pode ser descrita como uma cerâmica com estrutura celular, com diferentes tamanhos de células (ver Fig. 3.20).

Para se avaliar a validade dos resultados obtidos, em relação aos modelos existentes, foi realizada uma comparação dos resultados experimentais com as curvas previstas pelos modelos. Foram utilizados os modelos de área efetiva, desenvolvido por *McKenzie* (eq.12), de *Wagh* (eq. 16) (por serem modelos que apresentam fatores de dependência com a morfologia e distribuição de poros) e o modelo de *Gibson-Ashby*, o mais recente e completo modelo para materiais com estrutura celular. Dada a limitação microestrutural dos materiais de partida,

apenas dois valores distintos de porosidade foram obtidos nas cerâmicas biomórficas. Dessa forma, apenas duas condições serão comparadas com as previsões dos modelos. Curvas geradas pelas equações que representam esses modelos foram traçadas, utilizando-se diferentes valores dos parâmetros que os caracterizam.

A figura 3.29 mostra o módulo de elasticidade (E') das cerâmicas de Al_2O_3 biomórficas em função da porosidade das amostras infiltrada 1 vez (porosidade média de 81,1%) e infiltradas 3 vezes (porosidade média de 75,5%) para forças aplicadas em duas direções distintas (E'_R para direção radial e E'_A para direção axial). Cada ponto experimental representa a média de 6 amostras com o mesmo valor de porosidade. As curvas em azul e lilás foram geradas utilizando-se a eq. (16) (modelo de *Wagh*) para diferentes valores de m (na literatura, $m=2,14$ foi obtido para α -alumina com porosidade na faixa de 0,22-0,43, sendo portanto, apenas um comparativo para as curvas). A anisotropia no módulo de elasticidade da cerâmica é evidente com respeito à direção de carga sobre as amostras com diferentes valores de porosidade. Os valores de E'_R deveriam estar próximos do valor esperado de E' para cerâmicas porosas (curva para $m=2$), já que esse modelo é baseado em cadeias de canais. Os altos valores do módulo na direção axial (E'_A) são devidos aos grandes vasos, oriundos do metaxilema original do ratam, que impedem a propagação de trincas através das células menores. Por outro lado, os baixos valores de E'_R , em relação à E'_A , podem ser atribuídos ao elevado grau de desordem dos poros, levando a um alto valor de m .

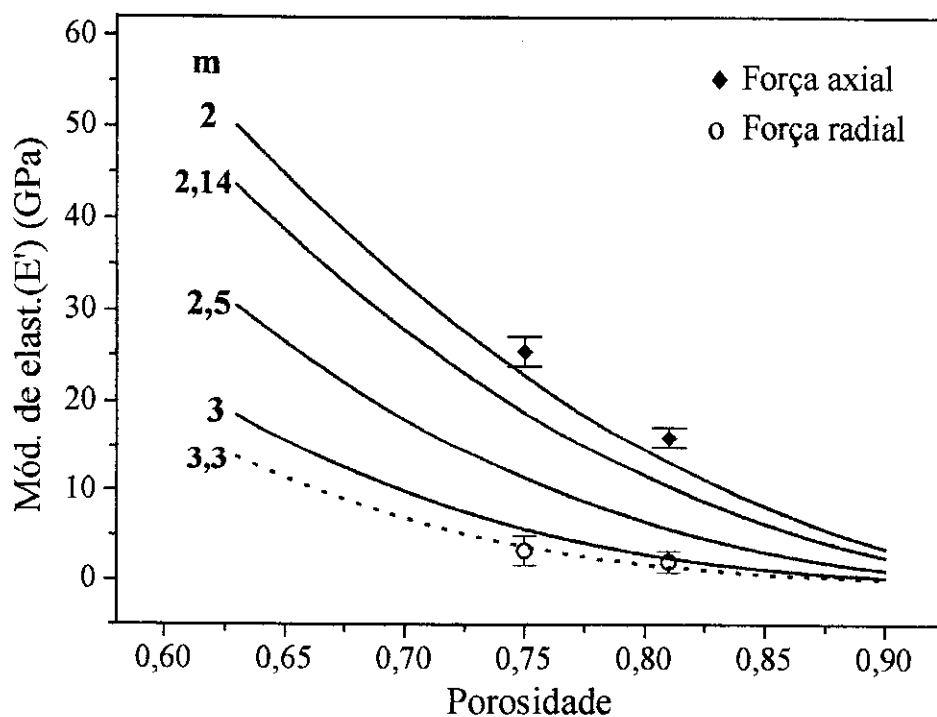


Fig. 3.29 – Módulo de elasticidade da cerâmica (E') em função da porosidade de amostras de Al_2O_3 biomórficas infiltradas 1x (porosidade de 81.1%) e infiltradas 3x (porosidade de 75.5%). As curvas em azul e lilás foram geradas utilizando-se a eq. (16) (modelo de Wagh) para diferentes valores de m .

Como as amostras de Al_2O_3 biomórficas derivadas de ratam são descritas de acordo com o modelo celular, como a madeira, um alto nível de porosidade resulta em um elevado grau de anisotropia. Assim, um grau relativamente alto de anisotropia do módulo de elasticidade é esperado. Foi observado por Greil *et al* [98] em compósitos Si-SiC biomórficos, derivados de diferentes espécies de madeira, que o módulo de elasticidade relativo (E^*) na direção axial de carga é superior ao da direção radial. Conseqüentemente, essas propriedades são mais sensíveis ao nível de porosidade na direção radial de carga. A figura 3.30 mostra a variação do módulo de elasticidade relativo (E^*) com a porosidade relativa (ρ^*) das mesmas amostras indicadas na figura 3.29.

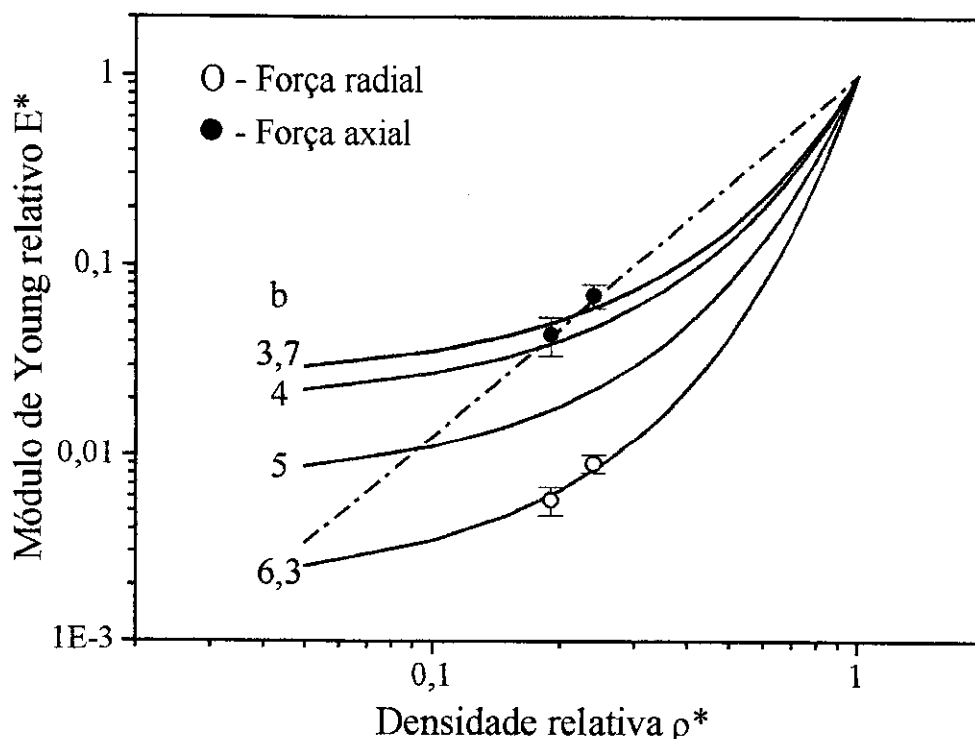


Fig. 3.30 – Módulo de elasticidade relativo em função da densidade relativa das amostras de Al_2O_3 biomórficas (infiltradas 1x e 3x). As curvas sólidas foram geradas utilizando a equação (12) e a curva tracejada, a equação (17) com $C=C'=θ=1$ e $n=2$.

Neste caso, E^* é a razão entre o módulo de elasticidade da cerâmica (E') e o módulo do material (E_s), assumindo o valor de 366 GPa para Al_2O_3 (ver apêndice A) e $ρ^* = ρ/ρ_s$ ($ρ_s$ é a densidade da parte sólida; 3,94 g/cm³, para as amostras infiltradas 3 vezes e 3,91 g/cm³ para as amostras infiltradas 1 vez). As curvas foram geradas utilizando-se a eq. (12) com diferentes valores de b (curvas sólidas); b é uma constante relacionada à forma do poro. Valores de b maiores que 5 foram observados na literatura para poros com formas alongadas. Assumindo-se $b = 6,3$, E^* para a alumina biomórfica pode ser previsto através desse modelo, na direção radial, como um limite para poros alongados com comprimentos muito maiores que seu diâmetro. Como observado por Greil, a anisotropia no módulo de elasticidade, entretanto, não foi evidente nos compósitos de Si-SiC biomórficos derivados de madeira, devido à baixa

porosidade aberta (na faixa de 20-40% nos preformados de carbono e 3-11% nos compósitos Si-SiC).

A curva tracejada representa o modelo de *Gibson-Ashby* (eq. (17)) com $C = C' = \theta = 1$ e $n = 2$. Como previsto por esse modelo, o valor de n é uma indicação do comportamento anisotrópico da resistência mecânica do material. Para madeira, na direção axial, o valor de n calculado é 1. Na direção radial esse valor é ≥ 2 [98].

Para o caso de materiais com estrutura celular, o grande decréscimo de E^* da direção axial em relação a direção radial, considerando a mesma porosidade, é resultado da grande heterogeneidade do formato dos poros e sua distribuição de tamanhos (desde células com tamanhos de $50\mu\text{m}$ a vasos de $250\mu\text{m}$ de diâmetros). Além disso, a resistência mecânica das amostras de Al_2O_3 biomórficas derivadas de ratam está estritamente relacionada com os defeitos microestruturais formados durante todo o processo de síntese desses materiais, causando uma heterogeneidade na distribuição de trincas, além da presença de porosidade fechada. Não foram observados, nas micrografias desses materiais, contornos de grãos que possam evitar a propagação de trincas ao longo dos vasos, como previamente discutido.

3.2.2 Bambu Infiltrado com Precursores Óxidos.

A figura 3.31 mostra micrografias, obtidas por MEV, de preformado de carbono originado de bambu (*Sasa palmata f. nebulosa*) e infiltrado com polimetilsiloxano disperso em isopropanol e submetido a um tratamento térmico a 1550°C em argônio, durante 3h.

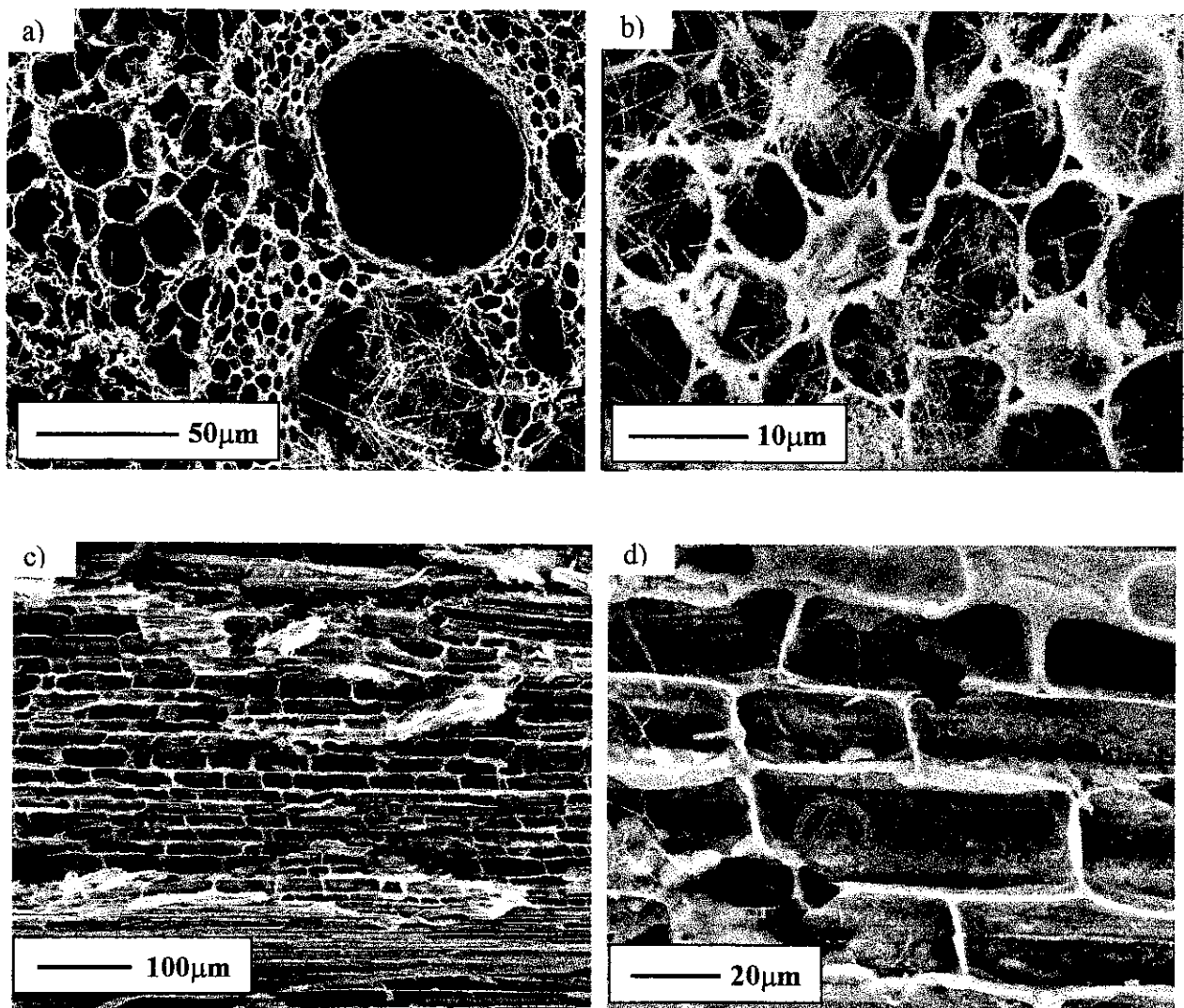


Fig. 3.31 – Micrografias obtidas por MEV de preformado de carbono, infiltrado com polimetilsiloxano e submetido a tratamento térmico a 1550°C em argônio, durante 3h. a) e b) corte radial; c) e d) corte axial.

Observa-se a formação de *whiskers* de SiC e que não houve infiltração do polímero no interior das células (fig 3.31b). Como a amostra *in natura* escolhida desta espécie possuía um teor de sílica muito baixo, a única fonte de sílica foi proveniente do polímero. A baixa concentração de silício proveniente do polimetilsiloxano (ver parte experimental) contribuiu para a formação de *whiskers* de SiC (pelo processo VLS), em detrimento á coalescência de partículas à 1550°C.

A figura 3.32 apresenta micrografias obtidas por MEV de amostras de bambu após infiltração com sol de alumina pirolizadas a 800°C em N₂, durante 1h.

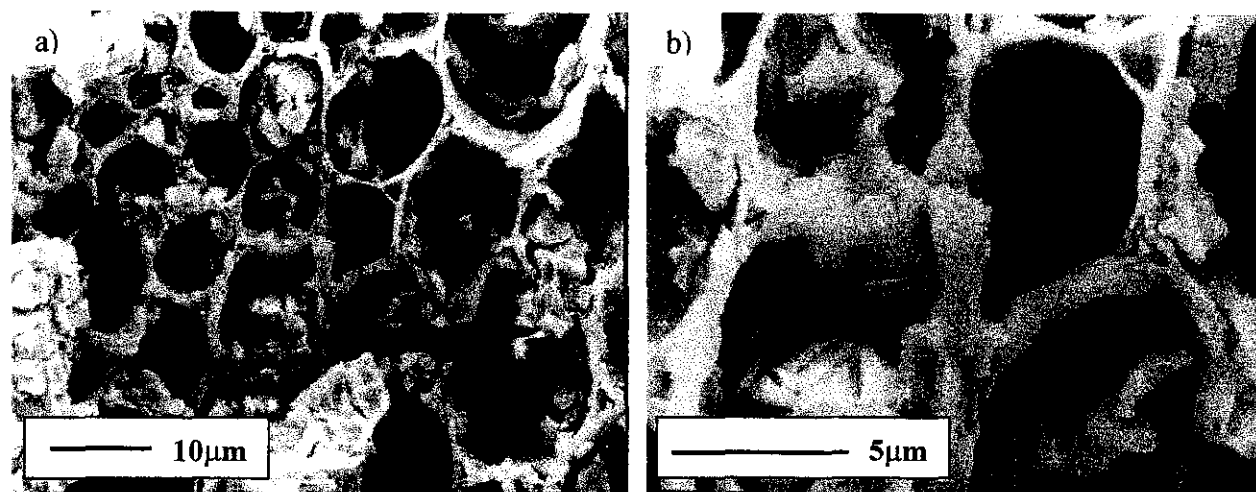


Fig. 3.32 – Micrografias obtidas por MEV de bambu infiltrado com sol de alumina após tratamento térmico a 1550°C durante 3h em ar; a) e b) representam cortes radiais.

Pode-se observar nestas micrografias, aglomerados de partículas ao redor dos poros e que não houve crescimento de grãos, como observado também nas amostras cerâmicas obtidas a partir do ratam. Embora as observações através de MEV indiquem que seja possível a infiltração de suspensões coloidais de alquóxidos no bambu previamente pirolizado, esses resultados não são totalmente representativos, já que para regiões distintas da mesma amostra não foi possível observar o mesmo efeito após tratamentos térmicos em ar a 1550°C, durante 3h.

A figura 3.33 apresenta micrografias obtidas por MEV de uma amostra de bambu após infiltração com sol precursor de mulita, pirolizada a 800°C em N₂, durante 1h e subsequentemente submetida a tratamento térmico a 1550°C durante 3h em ar.

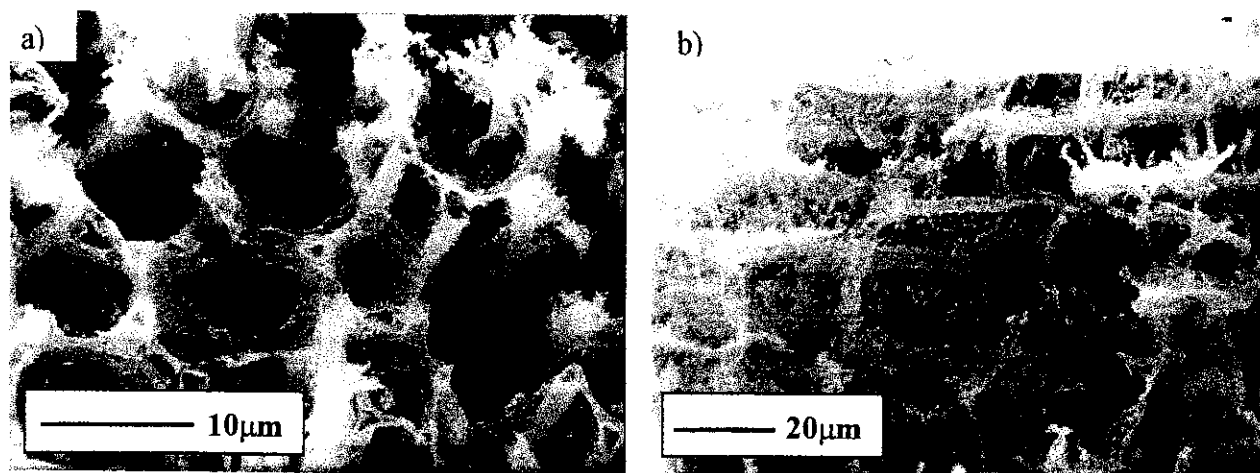


Fig. 3.33 – Micrografias obtidas por MEV de uma amostra de bambu após infiltração com sol de alumina e pó de sílica, pirolizada a 800°C em N₂, durante 1h e subsequente submetida à sinterização a 1550°C durante 3h em ar. a) corte radial e b) corte axial.

Após o processamento, as amostras cerâmicas obtidas a partir do bambu apresentaram uma alta fragilidade. A tentativa de se converter a microestrutura do bambu em material cerâmico biomórfico está limitada ao processo de infiltração, mais precisamente, ao acesso dos precursores líquidos às células que compõem a matriz do bambu (traqueidais). O acesso a essas células é, por sua vez, limitado a pequenos furos dispostos nas paredes celulares, como mostrado, por exemplo, pelo círculo amarelo na figura 3.31d. A figura 3.34 mostra dois gráficos comparativos da variação de massa com o número de infiltrações de suspensões coloidais de alumina de 0,25M e 0,5M em bambu e ratam. O pinheiro foi utilizado como referência.

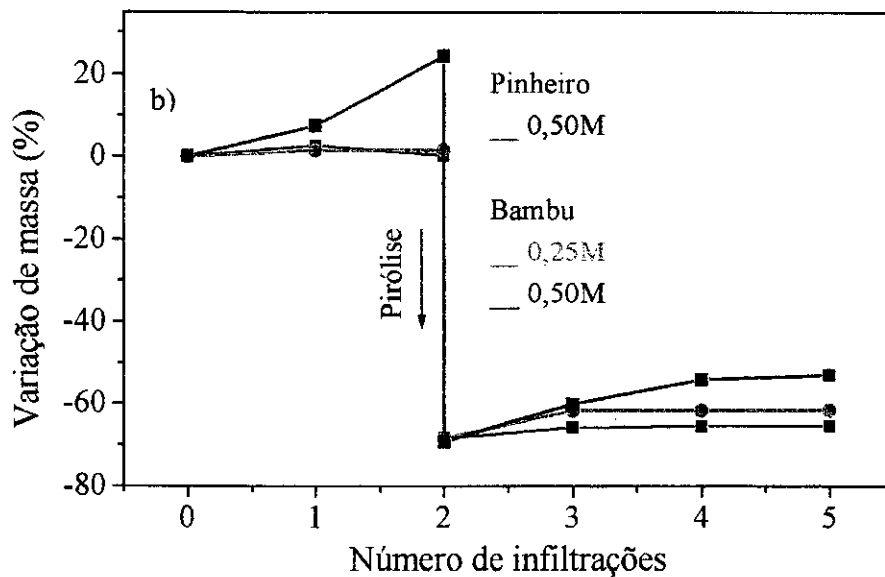
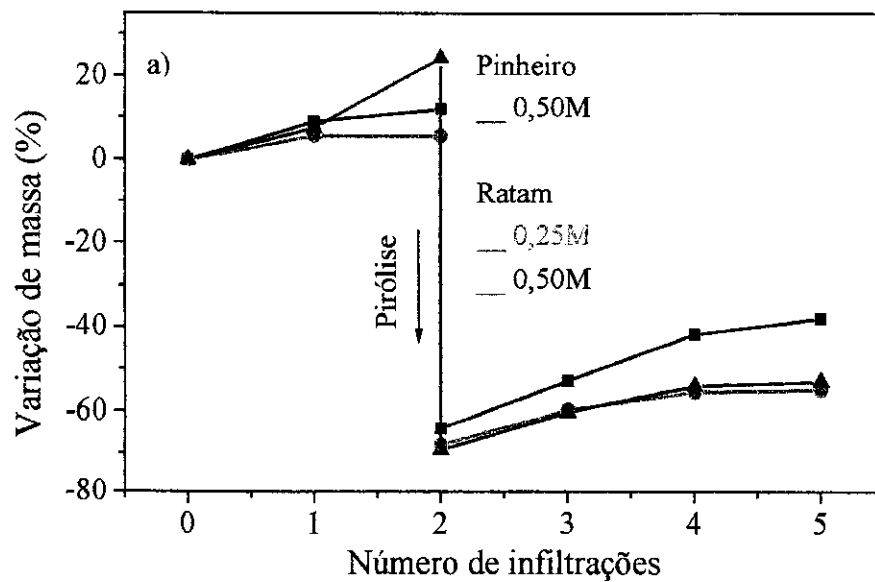


Fig. 3.34 - Variação de massa com o número de infiltrações de suspensões coloidais de alumina de 0,25M e 0,5M em: a) ratam e b) bambu. O pinheiro foi utilizado como referência nos dois gráficos. As linhas são apenas para auxiliar a visualização.

Pode-se notar que, após a pirólise, há uma redução da massa, seguida de um ganho de massa ocasionado pela infiltração das suspensões coloidais. No caso do bambu, a saturação no ganho de massa ocorre após a primeira infiltração para as duas concentrações de sol de

alumina. No ratam essa saturação ocorre após a terceira infiltração (como anteriormente mostrado na Fig. 3.15). Pode-se notar também que o comportamento das curvas de ganho de massa em relação às duas concentrações das suspensões coloidais no bambu ocorre de maneira inversa a do ratam. Esse resultado indica que a síntese de preformados biomórficos através do processo de infiltração de suspensões coloidais é mais eficaz no ratam do que no bambu, cujas células de parênquima (que formam a matriz) impedem esse processo.

3.2.3 Síntese de ZrO_2 Biomórfica

A Fig. 3.35 apresenta uma curva de DTA de um preformado pirolizado de pinheiro, infiltrado com $ZrOCl_2/3\% Y_2O_3$. Os picos a $487^\circ C$ e $482^\circ C$ indicam a oxidação do carbono e cristalização da zircônia na fase monoclinica [71]. A análise termogravimétrica mostrou que durante o aquecimento (até $1100^\circ C$) a perda de massa total foi de 64,9%. A maior parte dessa perda é devida à oxidação do carbono, bem como a evaporação de água e cloro (H_2O e Cl_2) provenientes da decomposição do $ZrOCl_2$.

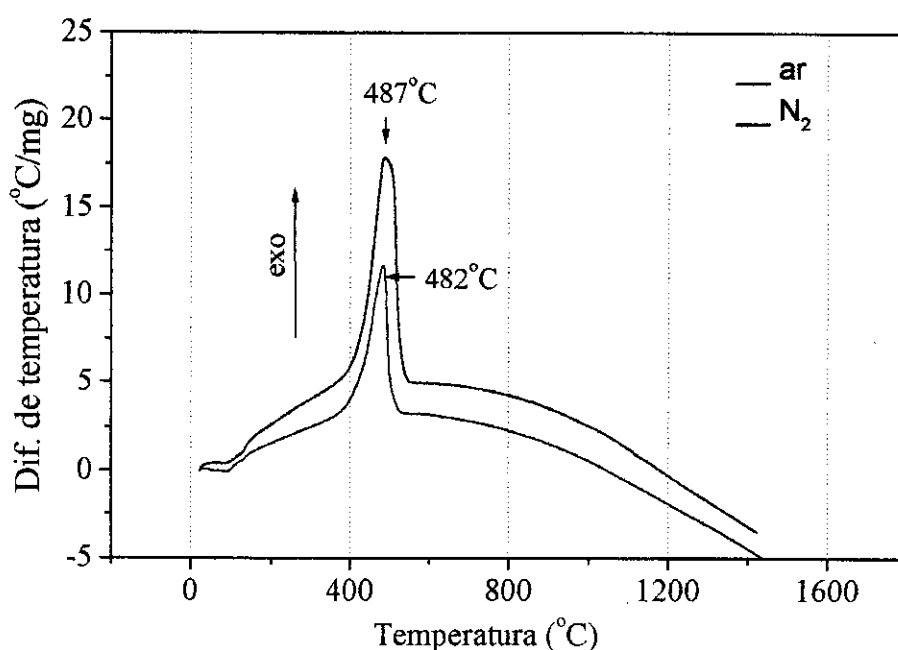


Fig. 3.35 – Análise térmica diferencial de um preformado de pinheiro pirolizado, infiltrado com sol de $ZrO_2/3\%Y_2O_3$ realizada em N_2 e ar. A velocidade de aquecimento foi de $5^\circ C/min$.

A Fig. 3.36 mostra distribuições de tamanho de poro de pinheiro *in natura* e pinheiro infiltrado com uma solução de $ZrOCl_2$. Pode-se observar que o pinheiro natural apresenta uma distribuição trimodal de poros. Após a infiltração e secagem, os poros com tamanhos menores que $1\mu m$ foram preenchidos pelas partículas de $ZrOCl_2$. Além disso, observou-se uma redução da porosidade total da amostra.

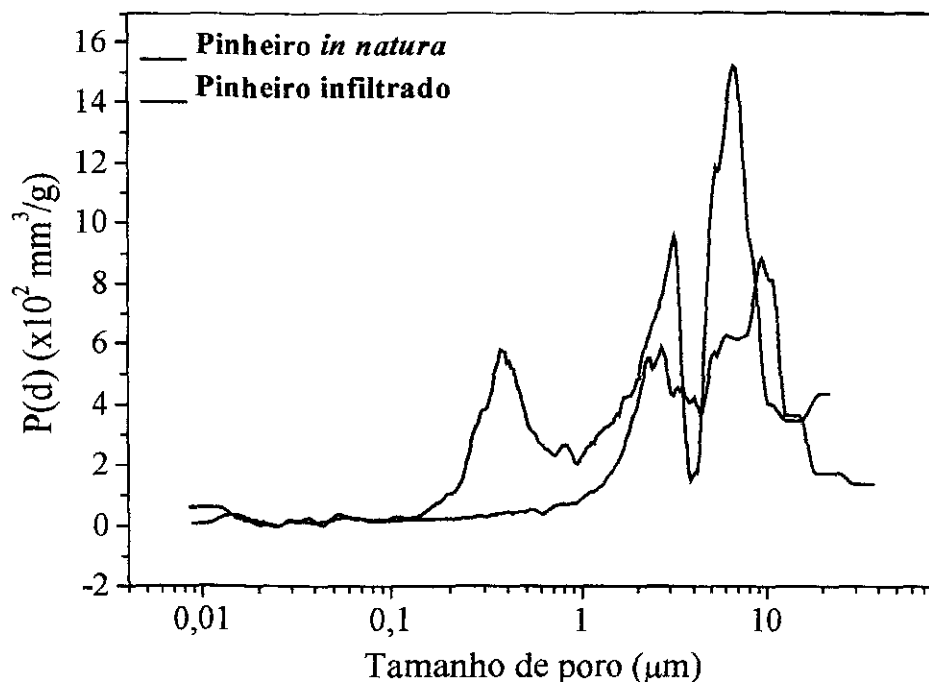


Fig. 3.36 - Distribuições de tamanho de poros, obtidas por porosimetria ao Hg, de pinheiro *in natura* e pinheiro infiltrado com solução de $ZrOCl_2$ 1,5M.

A figura 3.37 apresenta a distribuição do tamanho de poros (fig. 3.37a) e uma micrografia obtida por MEV (fig. 3.37b) de uma amostra de pinheiro após a pirólise a $800^\circ C$ em N_2 durante 1h. Nota-se, na figura 3.37a, que os 2 grupos de poros menores que $3\mu m$ de diâmetro, presentes no pinheiro *in natura*, foram eliminados, resultando em uma distribuição monomodal de poros com tamanhos centralizados em aproximadamente $9\mu m$. Os 2 grupos eliminados após a pirólise estão relacionados a vasos de floema entre as paredes celulares dos

vasos parenquimais. Assim, o preformado de pinheiro resulta, após a pirólise, em um molde para cerâmicas com distribuição de tamanhos de poro homogênea, como evidenciado pela figura 3.37b.

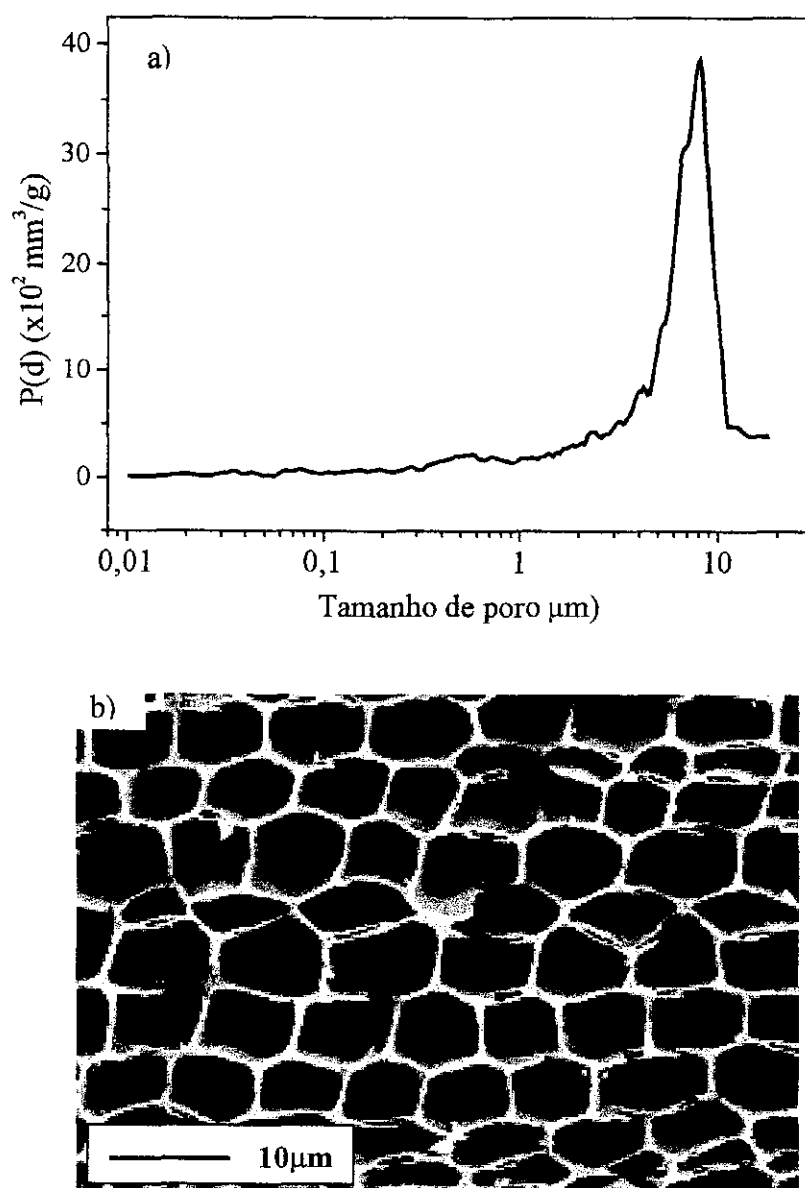


Fig. 3.37 – Análises de uma amostra de pinheiro pirolizado a 800°C durante 1h em N₂. a) Distribuição de tamanho de poros obtida por porosimetria ao Hg e b) Micrografia obtida por MEV.

A Fig. 3.38 mostra distribuições de tamanho de poro de ratam *in natura* e ratam infiltrado com solução de $ZrOCl_2$. Observa-se que após a infiltração houve uma diminuição da porosidade e um estreitamento da distribuição do principal grupo de tamanho de poros (em torno de 50nm). Não foi observado um deslocamento para tamanhos menores como ocorreu na amostra de ratam infiltrada com sol de alumina.

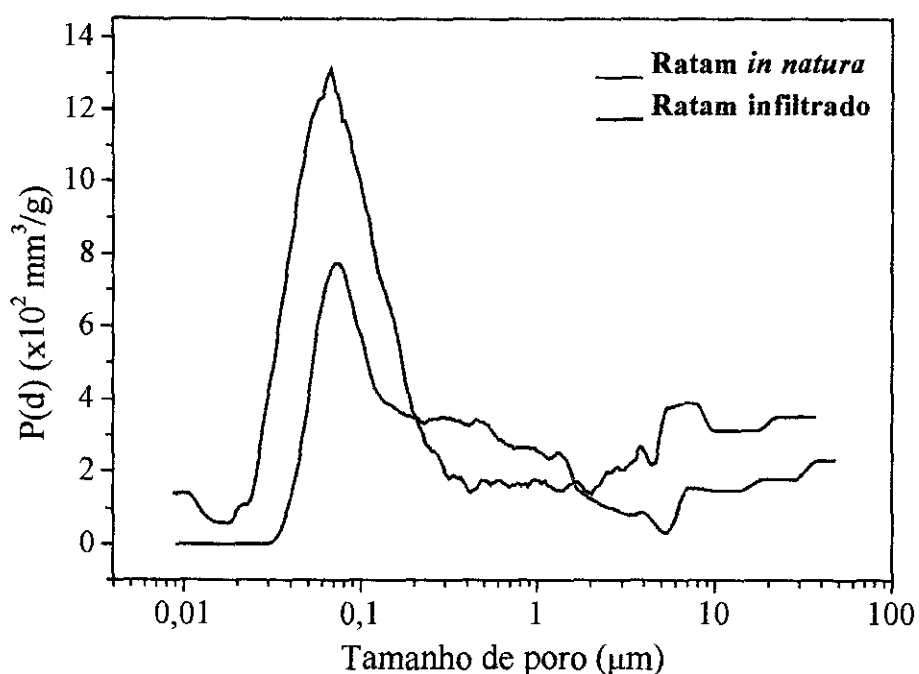


Fig. 3.38 - Distribuições de tamanho de poros, obtidas por porosimetria ao Hg, de ratam *in natura* e ratam infiltrado com solução de $ZrOCl_2$ 1,5M.

A formação de fases cristalinas de $ZrO_2 / 5\%Y_2O_3$ durante o aquecimento de ratam infiltrado com sol de $ZrOCl_2$ foi monitorada por difratometria de raios X em alta temperatura, como mostrado na Fig. 3.39.

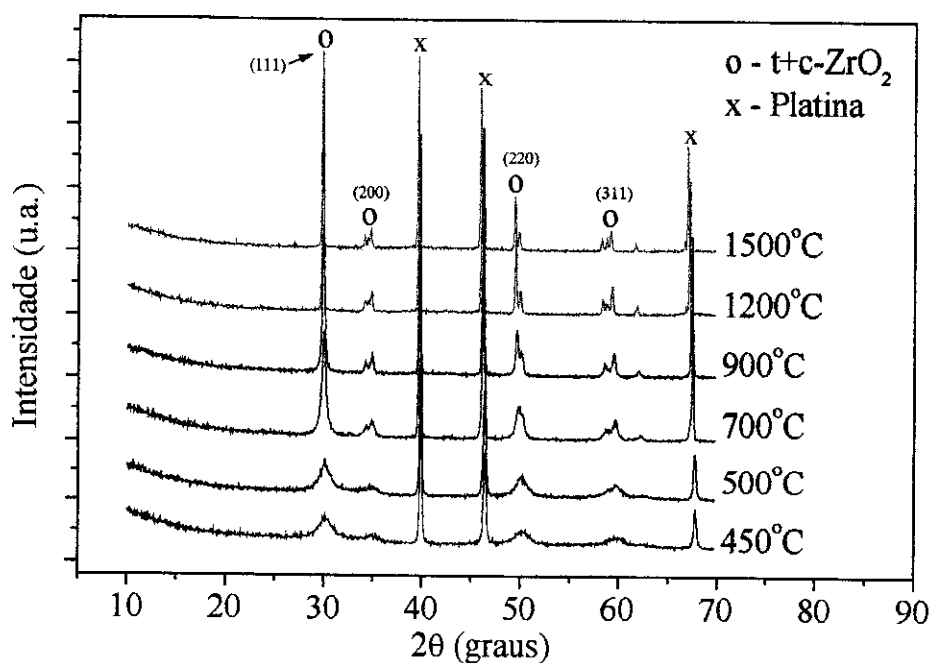


Fig. 3.39 – Difratomogramas de raios X em alta temperatura de uma amostra de ratam infiltrada com $ZrOCl_2 / 5\%Y_2O_3$. Os picos de platina são provenientes do substrato utilizado para análises em altas temperaturas.

Observam-se picos de difração correspondentes às fases cúbica (c) e tetragonal (t) de ZrO_2 .

A Fig. 3.40 mostra um difratograma de raios X de uma amostra de $ZrO_2 / 3\%mol Y_2O_3$ obtida a partir de ratam. O difratograma apresenta picos de difração correspondentes às fases monoclinica (m) e tetragonal (t) da zircônia. O tipo de fase da zircônia formado depende fortemente do estabilizador adicionado (Y_2O_3), bem como de sua concentração. Para concentrações menores que 3%mol de Y_2O_3 a fase estável é a tetragonal, ou a monoclinica (fase estável à temperatura ambiente). Entretanto, para concentrações maiores que 5%mol de Y_2O_3 (normalmente >8%) a fase cúbica se torna estável, com precipitados tetragonais [99].

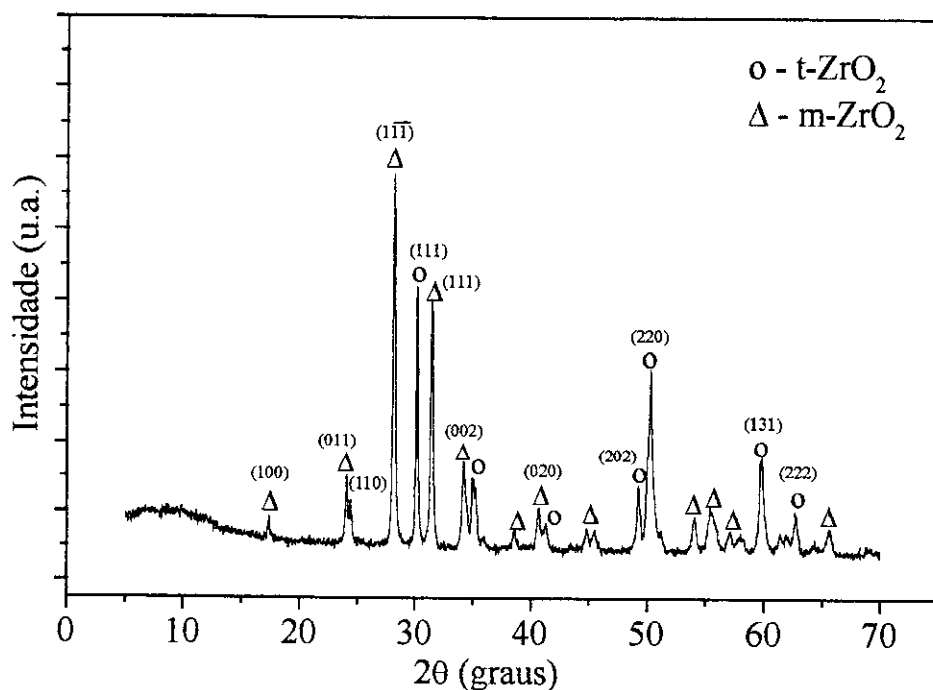


Fig. 3.40 – Difratogramas de raios-X de amostras de ratam, após a sinterização a 1550°C em ar durante 3h, infiltradas com $ZrOCl_2$ / 3% ítria.

A Fig.3.41 mostra o grau de retração, em relação à amostra *in natura*, de uma amostra de ratam infiltrada com sol de $ZrOCl_2$, após pirólise a 800°C em N_2 durante 1h e após tratamento térmico em ar a 1550°C por 3h. Pode-se notar que, na direção axial, diferentemente das amostras de alumina (Fig. 3.23) a retração, após as etapas de processamento foi de aproximadamente 20%, após a pirólise, e aproximadamente 40% após a densificação. Na direção radial a retração teve comportamento similar ao da alumina, sendo de aproximadamente 30% após a pirólise, e 58% após a densificação.

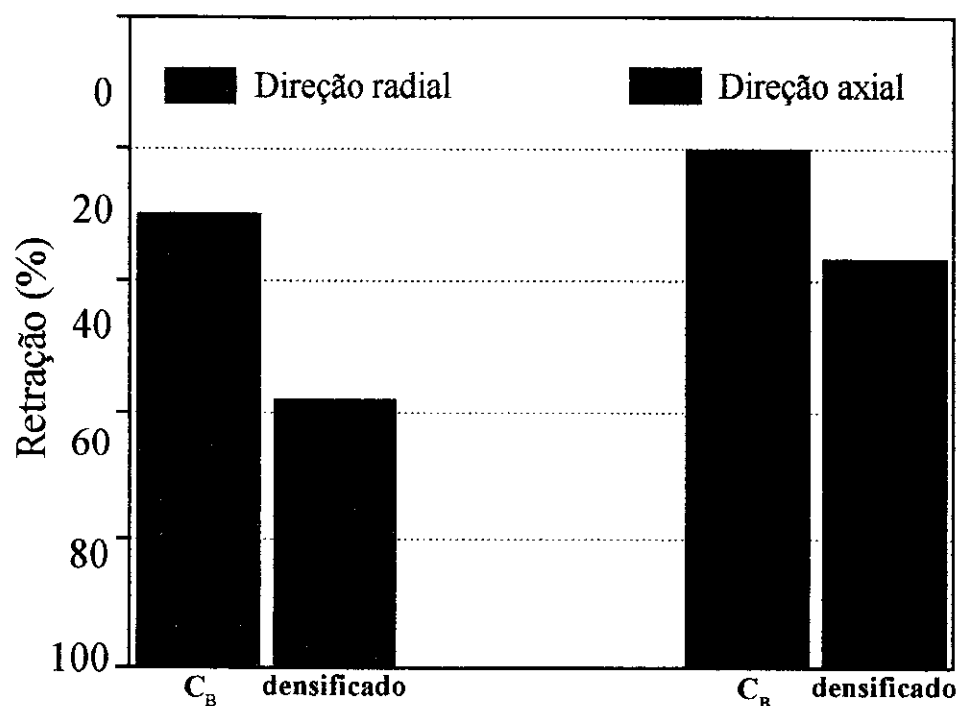


Fig. 3.41 – Retração, em relação à amostra in natura, nas direções radial e axial de amostra de ratam infiltrada com sol de $ZrOCl_2$, após pirólise a $800^\circ C$ em nitrogênio por 1h e após tratamento térmico a $1550^\circ C$, durante 3h em ar.

A Fig. 3.42 mostra micrografias de ZrO_2 biomórficas derivadas de ratam infiltrada uma vez (Fig. 3.42a) e infiltrada três vezes (Fig. 3.42b). Observa-se que após 3 ciclos de infiltração o diâmetro médio dos poros grandes diminuiu, enquanto que os poros de tamanhos médios ($<50\mu m$) praticamente desapareceram.

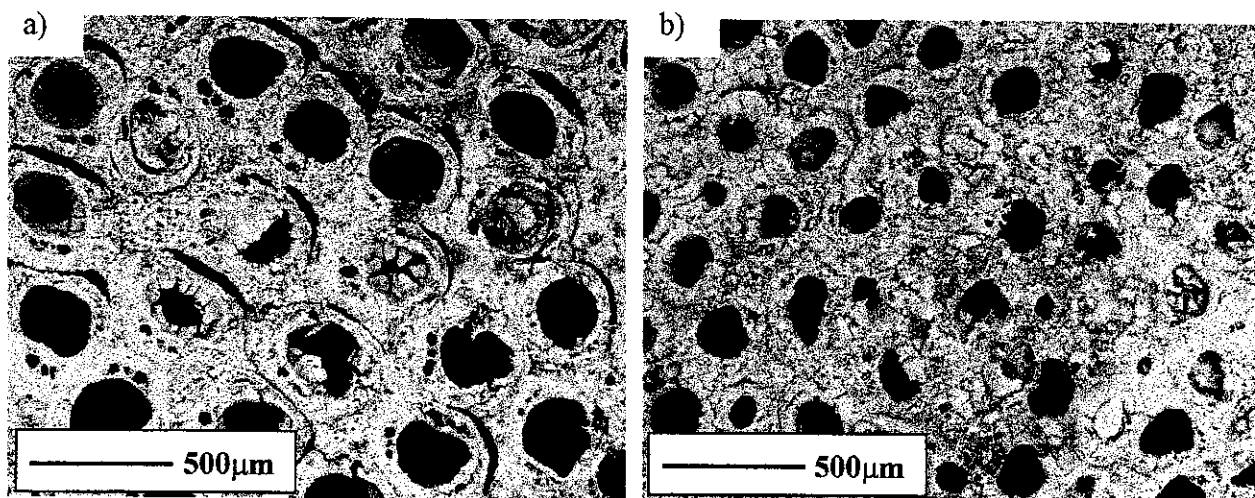


Fig. 3.42 – Micrografias obtidas por MEV de amostras sinterizadas de $ZrO_2 / 3\%mol Y_2O_3$ derivada de ratam. a) 1x sinterizada e b) 3x sinterizada.

Após a sinterização as amostras ZrO_2 biomórficas originadas do ratam e do pinheiro mantiveram características microestruturais similares as dos preformados orgânicos, como pode ser visto na Fig. 3.43.

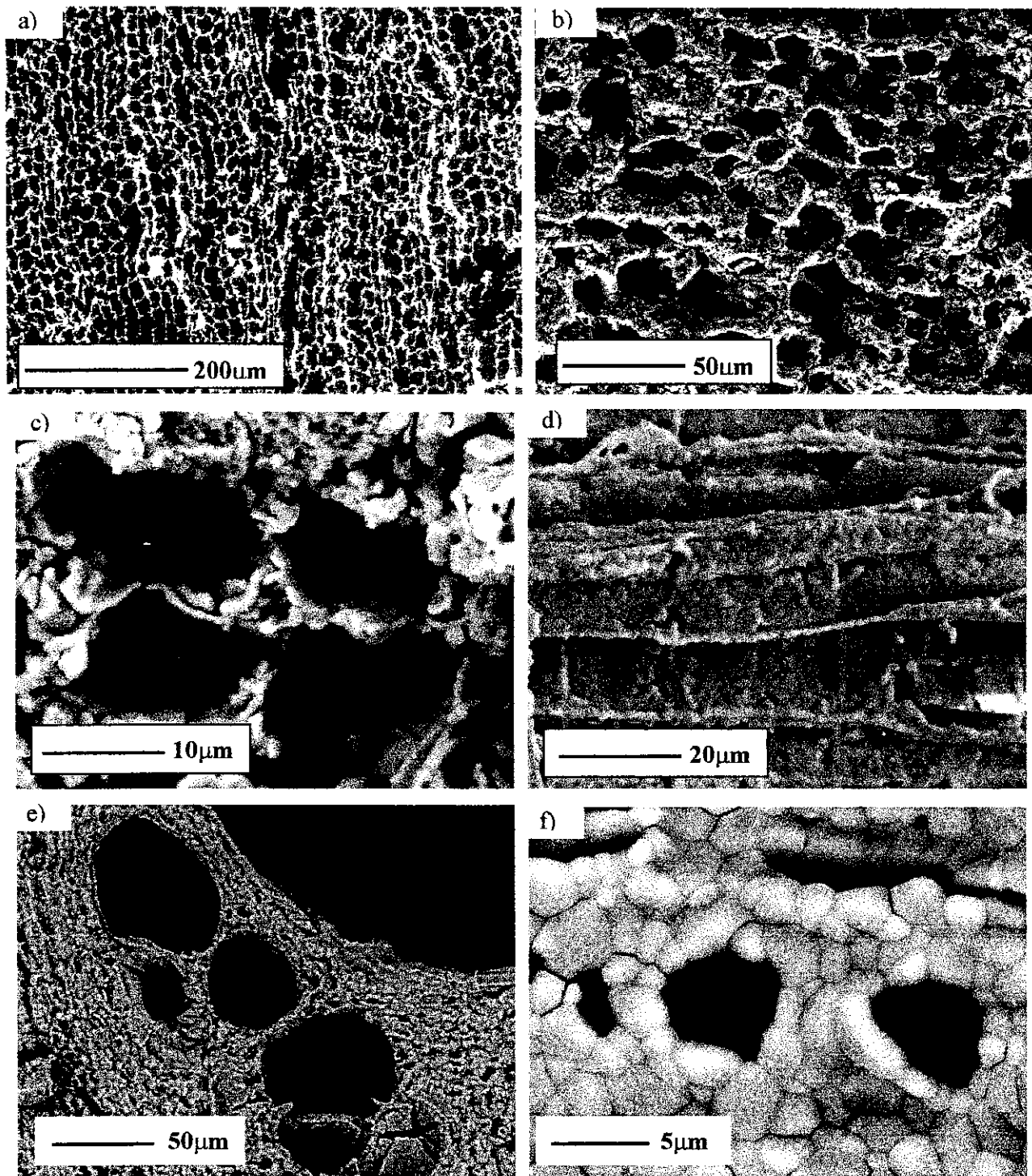


Fig. 3.43– Micrografias obtidas por MEV de amostras sinterizadas de ZrO_2 originadas do: a), b) e c) pinheiro (corte radial); d) pinheiro (corte axial); e) ratam (corte radial); f) ratam (corte axial). Todas as amostras foram infiltradas e sinterizadas 3 vezes a $1550^\circ C$ durante 3h em ar.

Pode-se notar que a sinterização de ZrO_2 ocorreu em ambas amostras, evidenciada pela coalescência de partículas ao longo dos vasos (Figs. 3.43b e d) e ao redor dos poros. O tamanho de grão observado nessas amostras está na faixa de 1 a $2\mu m$. Como verificado por *Xi et al* [71], a baixa sinterização de géis de $Y_2O_3 - ZrO_2$ está associada à baixa densidade a verde do gel seco. Neste caso, a retração das amostras após a pirólise auxilia no aumento dessa densidade inicial, melhorando a sinterização.

A distribuição do tamanho de poros das amostras sinterizadas de ZrO_2 originadas de ratam é apresentada na Fig. 3.44. A amostra infiltrada 3 vezes exibe uma porosidade menor do que a amostra infiltrada/sinterizada apenas 1 vez. Após 3 tratamentos térmicos, o tamanho dos poros grandes (distribuição centralizada em torno de $200\mu m$) observados na amostra sinterizada 1 vez diminuiu e se deslocou para uma distribuição centralizada em torno de $150\mu m$. Os poros menores que $50\mu m$, também presentes na amostra sinterizada 1 vez, praticamente desapareceram na amostra sinterizada 3 vezes. Para poros menores que $10\mu m$, pode-se observar as mesmas características: os poros com tamanhos na faixa de $10\mu m$ desapareceram da amostra infiltrada 1 vez após a terceira infiltração.

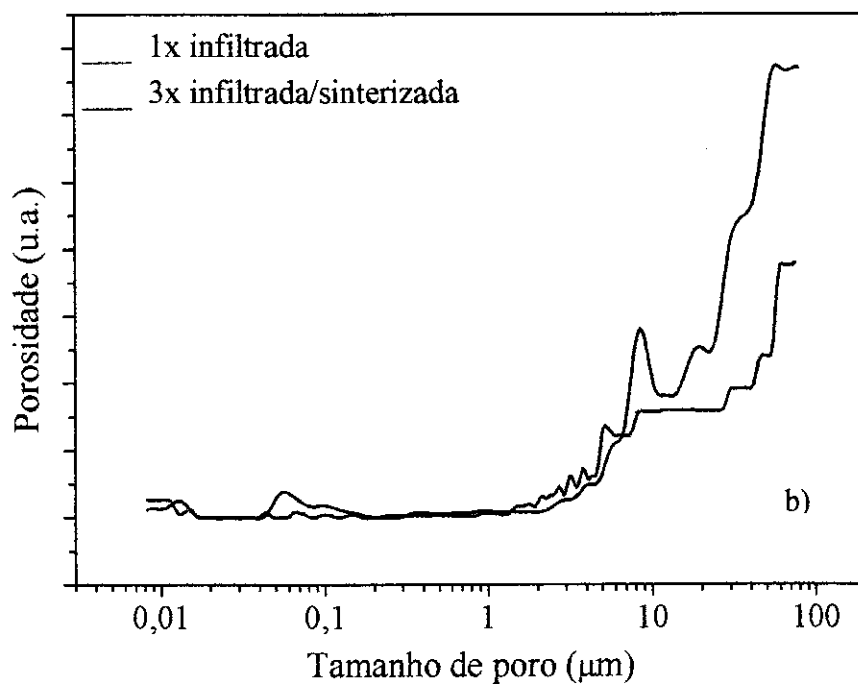
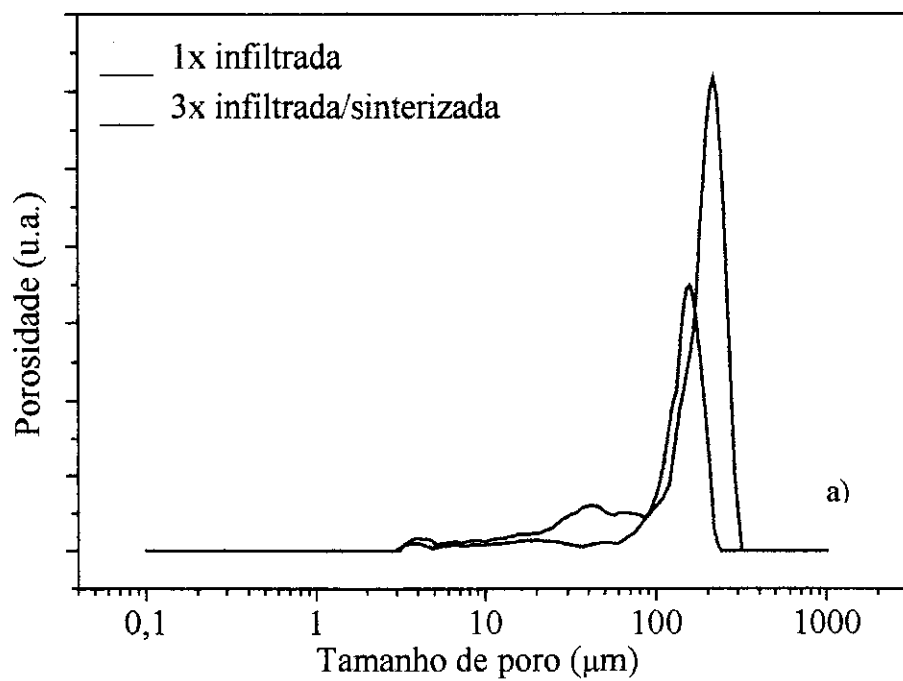


Fig. 3.44 – Distribuição de tamanho de poro de amostras de ZrO_2 derivadas de ratam. a) Porosimetria óptica, b) Porosimetria ao Hg.

A distribuição do tamanho de poros de uma amostra de ZrO_2 obtida do pinheiro é mostrada na figura 3.45. Observa-se que os poros com tamanhos na faixa de 5-10 μm presentes na amostra de pinheiro pirolizado (ver fig. 3.37) estão presentes em pequena quantidade e que a amostra é caracterizada pela presença de poros com tamanhos distribuídos em torno de 30 μm . A reprodução das características microestruturais do pinheiro é mais evidenciada nas micrografias obtidas por MEV. O resultado da porosimetria apenas indica o caráter homogêneo observado na distribuição de tamanhos de poros do pinheiro original.

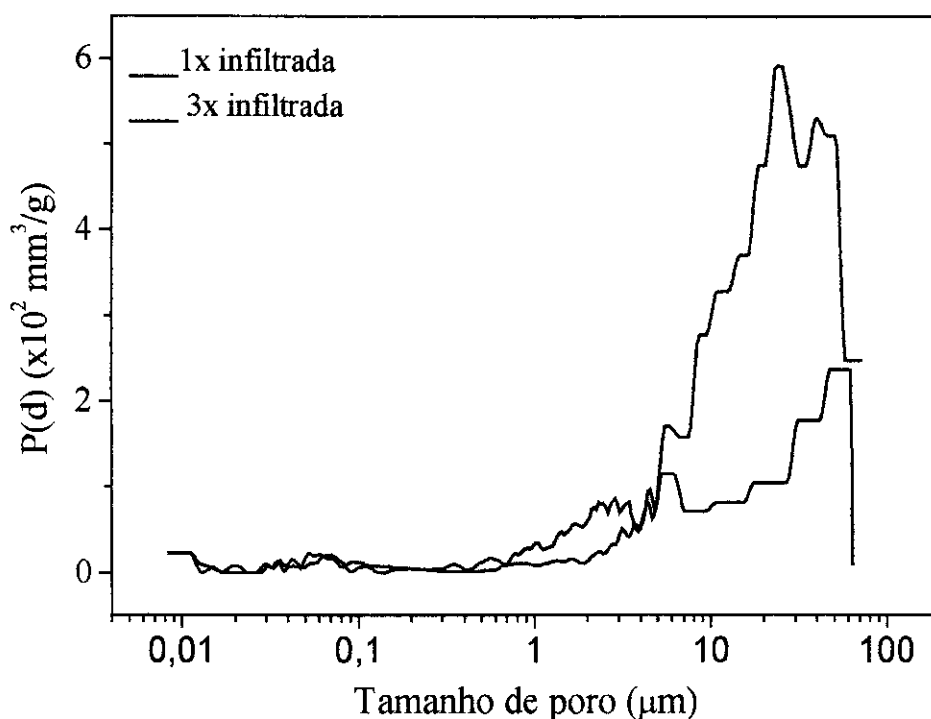


Fig. 3.45 – Distribuição de tamanho de poros, determinadas por porosimetria ao Hg, de uma amostra de ZrO_2 obtida a partir do pinheiro.

A Tabela 3.6 mostra a densidade e a porosidade das zircônias biomórficas obtidas a partir do pinheiro e do ratam.

Tabela 3.6: Densidade picnométrica e porosidade de $ZrO_2/5\% Y_2O_3$ biomórficas derivadas de pinheiro e ratam.

	Pinheiro		Ratam	
	1x infiltrado	3x infiltrado	1x infiltrado	3x infiltrado
Densidade (g/cm^3)				
Esqueleto	$5,81 \pm 0,04$	$5,93 \pm 0,03$	$5,88 \pm 0,03$	$6,03 \pm 0,03$
Aparente	$1,11 \pm 0,05$	$1,16 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,05$	$1,54 \pm 0,05$
Porosidade (%)				
Aberta	$85,4 \pm 0,5$	$81,6 \pm 0,5$	$78,1 \pm 0,5$	$75,5 \pm 0,5$
Fechada	$7,8 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,5$

As amostras apresentam baixa densidade aparente, contudo, alta densidade de esqueleto, especialmente para as amostras infiltradas 3 vezes: maiores que 94% da densidade teórica de c - ZrO_2 ($6,27g/cm^3$). Após a terceira infiltração, as amostras derivadas do pinheiro apresentaram porosidade fechada de 5,8% e as amostras originadas do ratam, 3,9%. A porosidade aberta foi estimada calculando-se a diferença de volume aparente e de esqueleto. A porosidade fechada foi calculada através da diferença entre o volume de esqueleto da amostra biomórfica e o volume teórico da zircônia monocristalina com mesma massa.

3.2.3.1 Propriedades Térmicas

A condutividade térmica determinada para zircônia biomórfica é de $0,04W/mK$. Comparando-se esse valor com o da zircônia sinterizada ($2,2W/mK$ - ver apêndice A), conclui-se que a zircônia biomórfica também pode ser utilizada como isolante térmico. Como no modelo de resistência ao choque térmico, discutido na seção anterior para as amostras de alumina biomórficas, calculou-se os valores de resistência ao choque térmico das amostras de zircônia biomórfica derivadas do ratam, infiltradas 1 vez e 3 vezes (considerando $\Delta T_c=500K$, para zircônia densa). Os valores obtidos foram: $214^\circ C$ para amostras com 78% de porosidade e $202^\circ C$, para as amostras com 75% de porosidade. Embora esses valores, como já discutido, são limites superiores para materiais livres de defeitos, eles são relativamente altos em relação

às amostras de alumina biomórfica, visto que a zircônia sinterizada é um material reconhecidamente de alta resistência ao choque térmico [100].

3.2.3.2 Propriedades Mecânicas

A Fig. 3.46 apresenta curvas de compressão-deformação, em duas direções de aplicação da força (axial e radial), para amostras de zircônia biomórficas, infiltradas 3 vezes com sol de $ZrClO_2$, estabilizado com 5%mol de Y_2O_3 . Observa-se que o comportamento dessas amostras, sob compressão, é bastante similar ao comportamento das amostras de Al_2O_3 biomórficas para as duas direções com relação à orientação dos poros. Verifica-se, na direção axial, o efeito de acúmulo de danos para o colapso de materiais celulares. Na direção radial, notam-se as três etapas descritas no modelo de *Gibson-Ashby* durante a compressão: região elástica até o ponto de máxima resistência à compressão, platô de deformação pseudo-plástica e densificação.

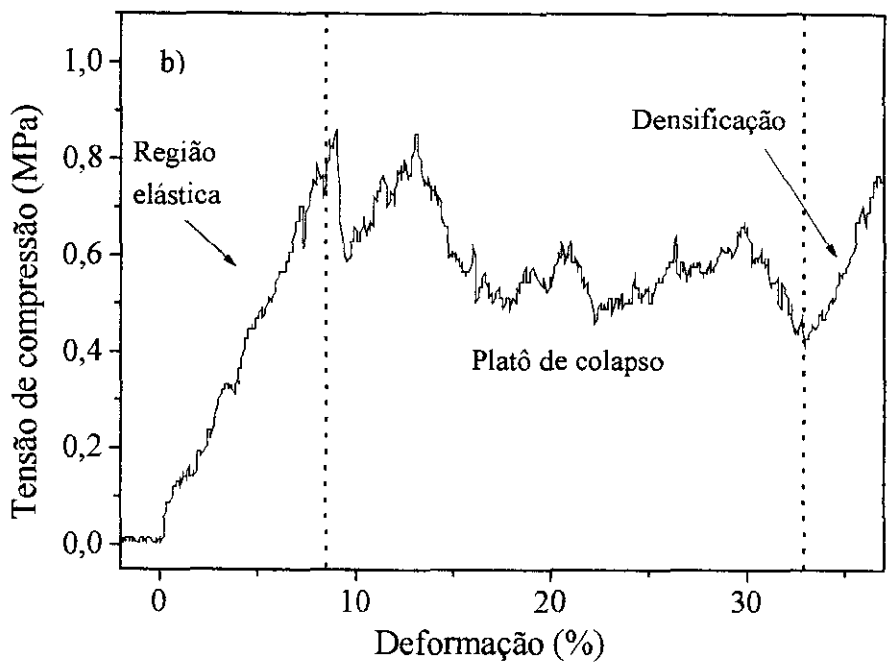
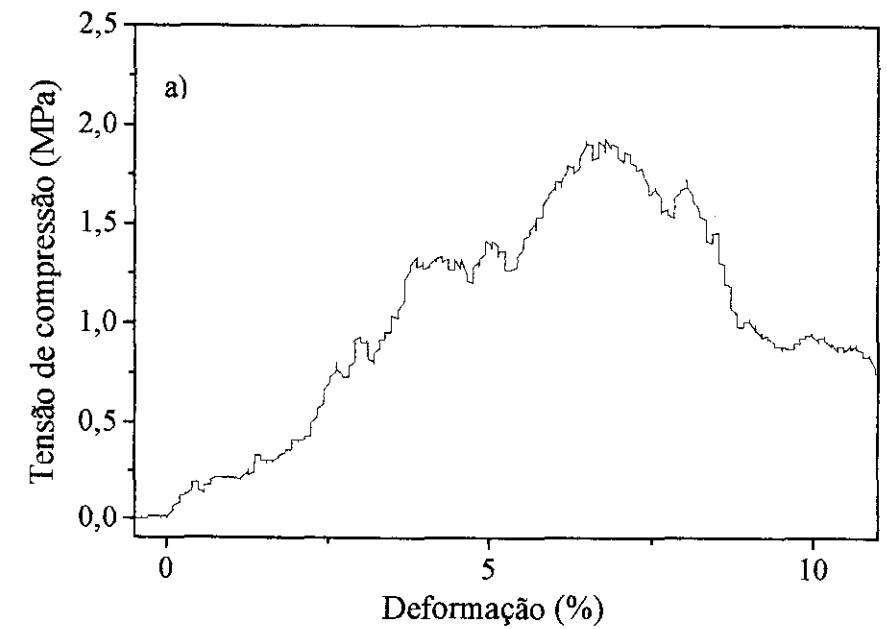


Fig 3.46 – Curvas compressão-deformação de amostras de zircônia biomórficas, infiltradas 3 vezes com solução de $ZrClO_2$, estabilizada com 5%mol de Y_2O_3 . a) Direção axial e b) Direção radial.

Da mesma forma realizada anteriormente para as amostras de alumina biomórficas, deve-se avaliar os valores dos módulos (E') das amostras de ZrO_2 biomórficas obtidas e compará-los aos valores que prevêm os modelos existentes que relacionam esse módulo a valores de porosidade.

A figura 3.47 mostra o módulo E' na direção axial, em função da porosidade em amostras de zircônia biomórficas, infiltradas 3 vezes com sol de $ZrClO_2$, estabilizada com 5%mol de Y_2O_3 . As curvas em azul representam o modelo proposto por *Wagh* (eq. (16)) para diferentes valores de m , com $E_0 = 205\text{GPa}$ para ZrO_2 parcialmente estabilizada (ver apêndice A). Cada ponto experimental representa a média de 6 amostras com o mesmo valor de porosidade.

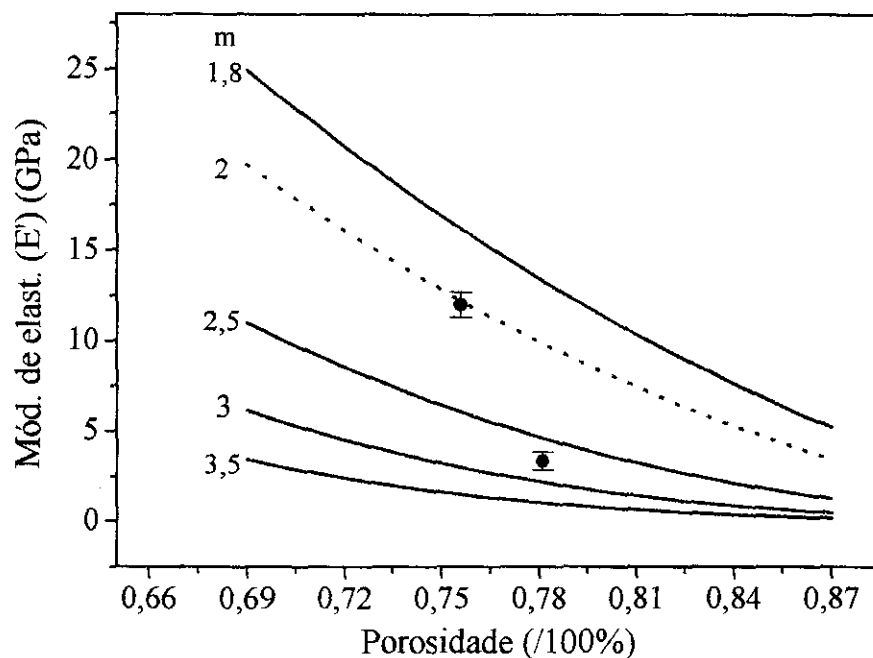


Fig. 3.47 – Módulo de elasticidade de amostras de ZrO_2 infiltradas 3 vezes (E') em função da porosidade (direção axial).

Como discutido anteriormente, o valor de m que melhor se ajusta para determinados materiais cerâmicos, está torno de 2 [97]. A curva tracejada não representa um ajuste sobre os

pontos experimentais, mas uma referência comparativa para os pontos experimentais. Verifica-se que para a amostra infiltrada 3 vezes, o valor de E' está próximo aos valores previstos pelo modelo. Observa-se, no entanto, que o valor de E' da amostra infiltrada 1 vez difere substancialmente dos valores previstos pelo modelo para $m=2$, sugerindo, a atuação de uma ação proveniente do acúmulo muito grande de defeitos durante o processamento.

3.3 Considerações finais

A biodiversidade de estruturas naturais oferece uma grande variedade de micro-morfologia e distribuição de poros, que pode ser utilizada para a síntese de cerâmicas avançadas. Óxidos cerâmicos porosos, com estrutura de poros uniaxial e propriedades mecânicas anisotrópicas, produzidos pela infiltração de suspensões coloidais em preformados biológicos, podem ser utilizados como estruturas isolantes de baixa densidade, filtros de partículas, ou catalisadores para altas temperaturas. Cerâmicas celulares com distribuição de poros homogênea ou heterogênea (multimodal, ou fractal), podem ser ainda de grande interesse para aplicações em catalisadores usados em tecnologia ambiental e energética, suportes imobilizadores resistentes à corrosão para células vivas, enzimas e micróbios em medicina e biotecnologia.

Os resultados deste trabalho sugerem ainda que as cerâmicas biomórficas com alto grau de porosidade aberta podem ser utilizadas para produzir materiais compósitos, com matriz metálica (CMM's) a partir da infiltração de metais no estado líquido, ou de precursores cerâmicos para formação de matriz cerâmica (CMC's)

4. Conclusões

Materiais cerâmicos foram produzidos com características microestruturais semelhantes às dos precursores naturais utilizados como modelos.

Fibras e materiais biomórficos compostos de C, SiO₂ e SiC foram obtidos a partir da estrutura do bambu. As fibras naturais contêm sílica, distribuída ao longo destas. *Whiskers* e partículas de SiC (ambos com estrutura cristalina cúbica) foram obtidos através da redução carbotérmica dessa sílica.

Alumina, mulita e zircônia biomórficas foram produzidas através da infiltração de suspensões coloidais em ratam e pinheiro. As densidades de esqueleto das cerâmicas obtidas são superiores a 94% da densidade teórica, sendo que a alumina biomórfica apresenta densidade de esqueleto de 99%. A porosidade das amostras variou com as etapas de processamento.

Cerâmicas biomórficas apresentam condutividade térmica inferior em relação aos materiais densos, indicando uma alta capacidade de isolamento térmica. Como consequência, a resistência ao choque térmico desses materiais, estimado pelo modelo de materiais com estrutura celular, também é baixa.

Óxidos cerâmicos biomórficos apresentaram uma grande anisotropia do módulo de elasticidade da cerâmica (E') com relação à orientação dos poros. Foi adotado o modelo de materiais com estrutura celular (*Gibson-Ashby*) para a análise das propriedades mecânicas dos materiais porosos. Verificou-se que os resultados experimentais mostraram-se compatíveis com os modelos propostos, levando-se em conta os valores de módulo de elasticidade (E_0) das cerâmicas que constituem as amostras.

PERPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Como perspectiva de futuros trabalhos, propõe-se a investigação de materiais cerâmicos biomórficos para aplicações em catalisadores, filtros e materiais compósitos. É necessário o aprimoramento da metodologia já desenvolvida de biomodelagem de forma a se produzir materiais com características específicas, que sejam viáveis para a produção de dispositivos que possam ser utilizados em escala comercial.

Dentro dessa perspectiva, propõe-se ainda a conversão de estruturas celulósicas sintéticas disponíveis comercialmente, como papelão e filtros de papel, em óxidos cerâmicos do tipo Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 através do processo sol-gel, também visando aplicações em filtros e catalisadores.

Propõe-se também a investigação de novos compostos a serem utilizados na síntese de materiais biomórficos através da técnica de biomodelagem. O principal composto que deve ser investigado é o NbC, que pode ser sintetizado a partir da decomposição de isopropóxido de nióbio e posterior reação com carbono. A principal motivação de se utilizar o nióbio como componente é o fato do Brasil possuir a maior reserva desse elemento do mundo.

Seleção de propriedades da alumina, mulita e zircônia.

Propriedade / Material	Al₂O₃	Mulita	ZrO₂
Densidade (g/cm³)	3.98	2.80	5.68 ^m 6.10 ^t 6.7 ^c
Módulo de Elasticidade (GPa)	366	150	160 ^{YSZ} 205 ^t
Resistência à Compressão (MPa)	3790 (a 25°C) 1929 (a 1000°C)	550	3900 ^t
Condutividade Térmica (W/m-K)	28	3.5	2.2 – 2.3
Coef. de Dilatação Térmica 25°C-800°C (10⁻⁶/°C)	8 – 9	5 - 6	4 - 10
Resist. ao Choque Térmico (K)	150	—	500
Temperatura de Fusão (°C)	2050	1840	2700

m – monoclinica; t – tetragonal; c – cubica; YSZ – Zircônia estabilizada com ítria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHAWLA, K.K., "Composite Materials – Science and Engineering", *Springer-Verlag*, 1987.
- [2] GEIGER, G., "Progress Continues in Composite Technology", *Ceramic Bull.*70 [2], p.212 (1991).
- [3] SCHIOLER, L.J. and STIGLICH, Jr. J.J., "Ceramic Matrix Composites: A Literature Review", *Ceramic Bull.*,65 [2], p.289 (1986).
- [4] MICHAUD, V.J.; COMPTON, L.M. and MORTENSEN, A., "Capillarity in isothermal infiltration of alumina fiber preforms with aluminum", *Metall. Mat. Trans. A*, Vol. 25A, p.2145 (1994).
- [5] WOLBACH, W.S.; BRIAN, S.R.; SHOEMAKER, G.L.; KRUCEK, T.W.; MAIER, R.D.; SONI, K.K.; CHABALA, J.M.; MOGILEVSKY, R. and LEVI-SETTI, R., "Optimization of chemical reactions between alumina/silica fibres and aluminium-magnesium alloys during composite processing", *J. Mat. Sci.*, 32, p.1953 (1997).
- [6] KOWBEL, W.; WITHERS, J.C.; LOUTFY, R.O.; BRUCE, C. and KYRIACOU, C., "Silicon Carbide fibers and composites from graphite precursors for fusion energy applications", *J. Nuc. Mat.*, 219, p. 15 (1995).
- [7] EINSET, E.O., "Capillary infiltration rates into porous media with applications to silcomp processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[2] p.333 (1996).
- [8] BYRNE C.E. and NAGLE D.C., "Cellulose derived composites-A new method for materials processing", *Mat. Res. Innovat.*. 1: p.137 (1997).
- [9] VINCENT J.F.V. and CURREY, J.D., "The mechanical Properties of Biological Materials", V.34, *Cambridge University Press*, 1980.

- [10] GLASSER, W.A., "Chemical products from lignocellulosics", *Mat. Res. Soc. Bull.*, N.19, p.46, (1994).
- [11] McCANN, M.C.; ROBERTS, K.; WILSON, R.H.; GIDLEY, M.J.; GIBEAUT, D.M.; KIM, J. and CARPITA, N.C., "Old and new ways to probe plant cell-wall architecture", *Can. J. Bot.*, V.73 (suppl. 1), p.S103, (1995).
- [12] HAIGLER, C.H., "The functions and biogenesis of native cellulose", *Cellulose chemistry and its applications*, p. 30, Ellis Horwood, England, 1985.
- [13] SCALLAN, A.M., "The Structure of the Cell Wall of Wood – A Consequence of Anisotropic Inter-Microfibrillar Bonding?", *Wood Science*, V.6, N.3, p.266, 1974.
- [14] LUCAS, P.W.; DARVELL, B.W.; LEE, P.K.D.; YUEN, T.D.B. and CHOONG, M.F., "The toughness of plant cell walls", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 348, p.363 (1995).
- [15] KERR, A.J. and GORING, D.A.I., "The ultrastructural arrangement of the wood cell wall", *Cellulose Chem. Technol.*, **9**, p.563 (1975).
- [16] LIESE, W., "Bamboos – Biology, Silvics, Properties, Utilization", *GTZ*, N.180, Germany 1985.
- [17] JAIN, S.; KUMAR, R. and JINDAL, U.C., "Mechanical Behaviour of Bamboo and Bamboo Composite", *J. Mat. Sci.* **27**, p.4598 (1992).
- [18] CARNELLI, A.L.; MADELLA, M. and THEURILLAT, J.-P., "Biogenic silica production in selected alpine plant species and plant communities", *Annals of Botany*, **87**, p.425 (2001).
- [19] SCHULTZ, A.R., "Botânica Sistemática", *Ed. Globo*, 3^a ed., p. 427. Porto Alegre, RS, 1968.

- [20] UHL, N. W. and DRANSFIELD, J., "General Palmarum, a classification of palms based on the work of H.E. Moore Jr. Bailei", *Hortorium and International Palm Society, Kansas* (1987).
- [21] GOH, S.C., "Testing of Rotan manau: strength and machining properties", *Malay. For.*, V.45, N.2, p.275 (1982).
- [22] MARK, J. E. and CALVERT, P.D., "Biomimetic, hybrid and in situ composites", *Mat. Sci. and Eng.*, C1 (1994) 159-73.
- [23] ZHOU, B.L., "The Biomimetic Study of Composite Materials", *JOM* 57 (1994).
- [24] OTA, T.; TAKAHASHI, M.; HIBI, T.; OZAWA, M.; SUZUKI, S.; HIKICHI Y. and SUZUKI, H., "Biomimetic process for producing SiC wood", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[12], p.3409 (1995).
- [25] LI, S.H.; DE WIJN, J.R.; DE GROOT, K.; ZENG, Q.Y. and ZHOU, B.L., "Reformed bamboo/glass fabric/aluminium composite as na ecomaterial", *J. Mat. Sci.*, **33** p.2147 (1998)
- [26] JENNINGS, J.S. and MACMILLAN, N.H., "A tough nut to crack", *J. Mat. Sci.*, **32**, p.1517 (1985).
- [27] PATEL, C.K.N., US Patent 4358467 (1982).
- [28] NIENHIUS, C. and BARTHLOTT, W., "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", *Annals of Botany*, **79**, p.667 (1997).
- [29] SHARIKAYA, M. and AKSAY. I.A., "An introduction to biomimeties: A structural viewpoint", *Microstructure of Materials*, Krihnan, K.M. ed., San Francisco Press Inc., 1993

- [30] BACON, R. and TANG, M.M., "Carbonization of cellulose fibers II – Physical property study", *Carbon*, V.2, p.221 (1964).
- [31] ANTAL, M.J., Jr. and VARHEGYI, G., "Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge", *Review, Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p.703 (1995).
- [32] BILBAO, R.; MURILLO, M.B.; MILLERA, A.; ARAUZO, J. And CALEYA, J.M., "Thermal decomposition of a wood particle. Temperature profiles on the solid surface", *Thermochim. Acta*, 197, p.431 (1992).
- [33] LI, S.H.; ZENG, Q.Y.; XIAO, Y.L.; FU, S.Y. and ZHOU, B.L., "Biomimicry of bamboo bast fiber with engineering composite materials", *Mat. Sci. Eng.*, C3, p.125 (1995).
- [34] BYRNE C.E. and NAGLE D.C., "Carbonization of wood for advanced materials applications", *Carbon*, V.35, N.2, p.259 (1997).
- [35] CALVERT, P., "Biomimetic ceramic and composites", *Mat. Res. Soc. Bull.*, **17**, p.36 (1992).
- [36] SHIN, Y.; LIU, J.; CHANG, J.H.; NIE, Z. and EXARHOS, G.J., "Hierarchically ordered ceramics through surfactant-templated sol-gel mineralization of biological cellular structures", *Adv. Mater.*, V.13, N.10, p.728 (2001).
- [37] MANN, S.; WEBB, J. and WILLIAMS, R.P., "Biomineralization – Chemical and biochemical perspectives", *VCH*, Weinheim, Germany, 1989.
- [38] LEO, R.F. and BARGHOON, E.S., "Silicification of wood", *Botanical Museum Leaflets*, Harvard University, **25**, p.1 (1976).

- [39] SIEBER, H.; HOFFMANN, C.; KAINDL, A. and GREIL, P., "Biomorphic cellular ceramics", *Advan. Eng. Mater.* **2**, p.105 (2000).
- [40] DUCHOW, K.J. and GRHARDT, R.A., "Dielectric characterization of wood and wood infiltrated with ceramic precursors", *Mat. Sci. Eng.*, C4, p.125 (1996).
- [41] GREIL, P.; LIFKA, T. and KAINDL, A., "*Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Micostructure*", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, **14**, p.1961 (1998).
- [42] VOGLI, E.; MUKERJI, J.; HOFFMANN, C.; KLADNY, R.; SIEBER, H. and GREIL, P., "Conversion of oak to silicon carbide ceramic by gas-phase reaction with silicon monoxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, N.6, p.1236 (2001).
- [43] OTA, T.; TAKAHASHI, M.; HIBI, T.; OZAWA, M.; SUZUKI, S.; HIKICHI, Y. and SUZUKI, H., "Biomimetic process for producing SiC "wood"", *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, p.3409 (1995).
- [44] ZOLLFRANK, C.; KLADNY, R.; MOTZ, G.; SIEBER, H. and GREIL, P., *submitted to Proc. of the 103rd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Symposium E2: Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites, Indianapolis, IN/USA, April 22-25. 2001.*
- [45] KRISHNARAO, R. V.; MAHAJAN, Y. R. and KUMAR, T.J., *J. Europ. Cer. Soc.* **18** p.147 (1998).
- [46] SELVAN, A.; NAIR, N.G. and SINGH, P. *J. Mat. Sci. Let.* **17** (1998) 57.
- [47] MARTINELLI, J.R. and RAMBO, C.R., "Determinação da razão atômica-molecular C/SiO₂ em função dos parâmetros de pirólise da palha de arroz", *Cerâmica*, **42**[275], p.237 (1996).

- [48] NUTT, S.R., "Microstructure and growth model for rice-hull-derived SiC whiskers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**[3], p.149 (1988).
- [49] RAMBO, C. R.; MARTINELLI, J. R. and BRESSIANI, A. H. A., "Synthesis of cristobalite and SiC from rice husk by microwave heating", *Mater. Sci. Forum* **299-3**, p.63 (1999).
- [50] PATEL, M. and PADHI, B.K., "Production of alumina fibre through jute fibre substrate", *J.Mat.Sci.* **25**, p.1335 (1990).
- [51] PATEL, M. and PADHI, B.K., "Titania fibres through jute substrates", *J.Mat.Sci.Lett.* **12**, p.1234 (1993).
- [52] OTA, T.; ICHIYAMA, H.; HIKICHI, Y. and AKAHANE, H., "Production of ceramic wood by mimicking fossil wood", *J. of Korean Cer. Soc.*, V.7, p.21 (1997).
- [53] OTA, T.; IMAEDA, M.; TAKASE, H.; KOBAYASHI, M.; KINOSHITA, N.; HIRASHITA, T.; MIYAZAKI, H. and HIKICHI, Y., "Porous titania ceramic prepared by mimicking silicified wood", *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 1521.
- [54] SANGEETA, D., "Inorganic Materials Chemistry Desk Reference", *CRC Press*, New York p. 2 (1997).
- [55] HARIDAS, M.M. and BELLARE, J.R., "Gellability zone for aluminium oxides", *Ceramics Int.*, **25**, p.613 (1999).
- [56] BRINKER, B. and G. SCHERER, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", *Academic Press*, San Diego(1990), p 2-11.

- [57] KAYA, C.; TRUSTY, A. and PONTON, C.B., "Preparation of heterocoagulated colloidal suspensions for fabrication of ceramic matrix composites by electrophoretic filtration deposition", *British Ceram. Trans.*, V.97, N.2, p.48 (1998).
- [58] ZENG, Q., "Aluminium based composites reinforced with alumina coated carbon fibers", *Mater. Sci. Tech.*, V.14, p.1266 (1998).
- [59] FELDE, B.; MEHNER, A.; HOFFMANN, F. and MAYR, P., "Microstructure of alumina coatings deposited by sol-gel process", *submitted to Proc. of the 6th European Conference on Advanced Materials and Processes*, München, Germany 20.10.1999
- [60] SIMON, C.; REDESEN, R.; GRØNDAL, H.; HUSTOFT, A.G. and TANGSTAD, E. J., "Synthesis and characterization of Al₂O₃ catalyst carriers by sol-gel", *J. Mater. Sci.* **30**, p.5554 (1995).
- [61] PARMENTIER, J and VILMINOT, S., "Influence of synthesis and composition on mullite crystallization", *Chem. Mater.*, V.9, p.1134 (1997).
- [62] KOMARNENI, S.; SUWA, Y. and ROY, R., *ibid.*, **69**, C155 (1986).
- [63] YANG, Q. and TROCZYNSKI, T., *J.Am.Ceram.Soc.* **82**, p.1928 (1999).
- [64] ALBANO, M.P. and SCIAN, A.N., "Mullite/SiAlON/alumina composites by infiltration process", *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, N.1, p.117 (1997).
- [65] ANILKUMAR, G.M.; MUKUNDAN, P. and WARRIER, K.G.K., "Low-temperature mullitization in boehmite-tetraethoxilane gel precursor containing γ -alumina and mullite nucleating seeds", *Chem. Mater.*, V.10, p.2217 (1998).

- [66] PADMAJA, P.; ANILKUMAR, G.M. and WARRIER, K.G.K., "Formation of mullite phase in diphasic gels consisting of TEOS and boehmite with and without dehydroxylation", *J. Europ. Cer. Soc.* **18**, p.1765 (1998).
- [67] MORÁN-PINEDA, M.; CASTILLO, S.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; BORBOA, C. and NOVARO, O., "Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides", *Appl. Catalysis B: Environmental*, V.21, p.79 (1999).
- [68] RAABE, J.; BOBRYK, E. and PETROVSKY, V., "Fabrication of mullite-zirconia composites by microwave sintering of corundum/amorphous silica particles and sol-gel substrates", *Ceramics Int.*, **27**, p.81 (2001).
- [69] JAYASEELAN, D.; NISHIKAWA, T.; AWAJI, H. and GNANAM, F.D., "Pressureless sintering of sol-gel derived alumina-zirconia composites", *Mat. Sci. Eng.*, A256, p.265 (1998).
- [70] ZHANG, Q.; SHEN, J.; WANG, J.; WU, G. and CHEN, L., "Sol-gel derived ZrO₂-SiO₂ highly reflective coatings", *Int. J. inorg. Mater.* **4**, p.319 (2000).
- [71] XI, X. M. and YANG, X. F. "Sintering behavior of (Y₂O₃-ZrO₂ gels)", *J.Mat.Sci.* **31**, p.2697 (1996).
- [72] CALIGARIS, M.G.; QUARANTA, N.E. and CALIGARIS, R.E., "Síntesis de mulita por el método sol-gel", *Ceramics News*, V.7, N.1, p.16 (2000).
- [73] JENG, D.Y. and RAHAMAN, M.N., "Sintering and crystallization of mullite powder prepared by sol-gel processing", *J. Mat. Sci.*, **28**, p.4904 (1993).
- [74] SAHA, S. K.; PRAMANIK, P., *J. Mater.Sci.* **29**, p.3425 (1994).

- [75] ANANTHAKUMAR, S. and WARRIER, K.G.K., "Extrusion characteristics of alumina-aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder", *J. Eur. Ceram.Soc.* **21**, p.71 (2001).
- [76] BOCCACCINI, A.R.; TRUSTY, P.A.; TAPLIN, D.M.R. and PONTON, C.B. "colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltrating woven fibre performs using electrophoretic deposition", *J. Eur. Ceram.Soc.* **16**, p.1319 (1996).
- [77] ALONSO, A.; C. GARCIA-CORDOVILLA, J. NARCISO and PAMIES, A., "Evaluation of the wettability of Al-Pb and Al-Sn alloys with SiC and Al₂O₃ particulates by means of pressure infiltration", *J. Mat. Sci.*, **29**, p.4729 (1994).
- [78] BENDER, B.A.; WALLACE, J.S. and SCHRODT, D.J., "Effect of thermochemical treatments on the strength and microstructure of SiC fibres", *J. Mat. Sci.*, **26**, p.970 (1991).
- [79] RAJAN, T.P.D.; PILLAI, R.M. and PAI, B.C., "Reinforcement coatings and interfaces in aluminum metal matrix composites", *J. Mat. Sci.*, **33**, p.3491 (1998).
- [80] BANSAL, N.P. and CHEN, Y.L., "Chemical, mechanical and microstructural characterization of low-oxygen containing silicon carbide fibers with ceramic coatings", *J. Mat. Sci.*, **33**, p.5277 (1998).
- [81] ASHBY, M. F., *Metall. Trans.*, **14A**, p.1755 (1983).
- [82] PENG, H.X.; FAN, Z.; EVANS, J.R.G. and BUSFIELD, J.J.C., "Microstructure of ceramic foams", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, p.807 (2000).
- [83] AKSAY, I.A. and J. PASK, A. *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, p.507 (1975).

- [84] COUROYER, C.; NING, Z.; GHADIRI, M.; BRUNARD, N.; KOLENDA, F.; BORTZMEYER, D. and LAVAL, P., "Breakage of macroporous alumina beads under compressive loading: simulation and experimental validation", *Powder Tech.*, **105**, p.57 (1999).
- [85] HILLIG, W.B., "Making ceramic composites by melt infiltration", *Am. Cer. Soc. Bull.*, V.73, N.4, p.56 (1994).
- [86] GIBSON, L. J. and ASHBY, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", *Pergamon Press*, New York, 1988.
- [87] DUCKWORTH, W., "Strength testing of ceramics", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **45**, N.8, p.763 (1966).
- [88] SPRIGGS, R. M., "Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminium oxide", *J. Am. Cer. Soc.*, **44** p.628 (1961).
- [89] MCKENZIE, J. K., *Proc. Phys. Soc.*, (Lond.) **63 B** p.2 (1950).
- [90] ISHAI, O. and COHEN, L. J., "effect of fillers and voids on compressive yield of epoxy composites", *Int. J. Mech. Sci.* **9** p.539 (1968).
- [91] WAGH, A.S.; POEPPPEL, R. B. and SINGH, J. P. J., "Open pore description of mechanical properties of ceramics", *Mater.Sci.* **26**, p.3862 (1991).
- [92] WONG, P.; KOPLIK, J. and TOMANIC, J.P., "Conductivity and permeability of rocks", *Phys. Rev. B* **30** p.6606 (1984).
- [93] GIBSON, L. J. and ASHBY, M. F., "Cellular Solids: Structure and Properties", *2ed. Cambridge University Press*, 1999.

- [94] McMAHON, G.; CARPENTER, G.J.C. and MALIS, T.F., "On the growth mechanism of silicon carbide whiskers", *J. Mat. Sci.*, **26**, p.5655 (1991).
- [95] KRISHNARAO, R.V.; GODKHINDI, M.M. and CHAKRABORTY, M. "Maximization of SiC whisker yield during the pyrolysis of burnt rice husks", *J. Mat. Sci.*, **27**, p.1227 (1992).
- [96] CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D. and KINGERY, W.D., "Physical Ceramics- Principles for ceramic science and engineering", *MIT series, John Wiley & Sons, Inc.* (1997).
- [97] BREZNY, R. and GREEN, D.J., "Uniaxial strength behavior of brittle cellular materials", *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, p.2185 (1995).
- [98] GREIL, P.; LIFKA T. and KAINDL, A., "Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, **14**, p.1975 (1998).
- [99] SCHÄFER, U.; SCHUBERT, H.; CARLE, V.; TÄFFNER, U.; PREDEL F. and PETZOW, G., "Ceramography of high performance ceramics - Description of materials, preparation, etching techniques and description of microstructures - Part III: Zirconium dioxide (ZrO_2)", *Pract. Met.* **28**, p.468 (1991).
- [100] SCHLICHTING, K.W.; PADTURE, N.P. and KLEMENS, P.G., "Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia", *J. Mat. Sci.*, **36**, p.3003 (2001).



M22310



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone (0XX11) 3816-9000 - Fax (0XX11) 3812-3546
SÃO PAULO - São Paulo
[Http://www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.